

PARTE TEORICA

CAPÍTULO 1. Introducción, Fundamentos teóricos y Objetivos del presente trabajo.

Nanomateriales basados en carbono: estructura, propiedades y aplicaciones.

- 1.1. Los Materiales 15
- 1.2. Nanotecnología 15
 - 1.2.1. Algunas definiciones 15
 - 1.2.2. Aplicaciones de la nanotecnología 16
- 1.3. El carbono, su hibridación y sus formas alotrópicas 17
 - 1.3.1. Nanomateriales basados en carbono 19
 - 1.3.2. Nanotubos de carbono 21
 - 1.3.3. Propiedades de los nanotubos 28
 - 1.3.4. Los nanotubos y la radiación electromagnética 29
- 1.4. Nanopartículas de diamante 32
 - 1.4.1. Preparación de nanopartículas de diamante 33
 - 1.4.2. Estructura de las nanopartículas de diamante 34
 - 1.4.3. Implicaciones medioambientales de las nanopartículas de diamante 37
- 1.5. Funcionalización de nanomateriales con base de carbono 38
 - 1.5.1. Funcionalización de SWCNT 38
 - 1.5.2. Funcionalización de npD 43
- 1.6. Aplicaciones de los nanotubos de carbono 47
- 1.7. Aplicaciones y perspectivas de las nanopartículas de diamante 52
- 1.8. Referencias bibliográficas 55
- 1.9. Objetivos de la presente Tesis Doctoral 61

PARTE I. NANOTUBOS DE CARBONO

CAPÍTULO 2.- Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos: Síntesis y propiedades fotofísicas de SWCNT cortos funcionalizados con 9,10-difenilantraceno.

- 2.1. Introducción 67
- 2.2. Síntesis del material DPA-SWCNT cortos 68
 - 2.2.1. Síntesis y caracterización del derivado estirénico de DPA 68
 - 2.2.2. Síntesis y caracterización del material DPA-SWCNT cortos 69
- 2.3. Propiedades fotofísicas de DPA-SWCNT 75
 - 2.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de DPA-SWCNT 75
 - 2.3.2. Fluorescencia de DPA-SWCNT 76
 - 2.3.3. Fotólisis de destello laser de DPA-SWCNT 81
 - 2.3.4. Emisión NIR de DPA-SWCNT 85
- 2.4. Conclusiones 86
- 2.5. Referencias bibliográficas 87

CAPÍTULO 3. Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos: Separación de cargas fotoinducida y caracterización de pares Electrón-Hueco en SWCNT funcionalizados con unidades Azaxantilo.

- 3.1. Introducción 95
- 3.2. Síntesis y caracterización del derivado AZX-SWCNT 96
 - 3.2.1. Síntesis del material AZX-SWCNT cortos 96
- 3.3. Propiedades fotofísicas de AZX-SWCNT 103
 - 3.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis de AZX-SWCNT 103

- 3.3.2. Fotólisis de destello laser de AZX-SWCNT 104
- 3.3.3. Generación de oxígeno-singlete por excitación de AZX-SWCNT 113
- 3.4. Conclusiones 115
- 3.5. Referencias bibliográficas 116

CAPÍTULO 4. Funcionalización de nanotubos de carbono en puntas y defectos: Fotofísica de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados con unidades del complejo Ru(bpy)₃²⁺.

- 4.1. Introducción 123
- 4.2. Síntesis del material Ru-SWCNT cortos 125
 - 4.2.1. Síntesis y caracterización del derivado Ru-SWCNT cortos 125
 - 4.2.2. Caracterización del derivado Ru-SWCNT cortos 126
- 4.3. Propiedades fotofísicas de Ru-SWCNT 132
 - 4.3.1. Estudios de fotoluminiscencia de Ru-SWCNT 132
 - 4.3.2. Espectroscopía de absorción de especies transitorias. Fotólisis de destello laser de Ru-SWCNT 134
 - 4.3.3. Propuesta mecanística de la generación demorada de Ru(bpy)₃⁺ 140
- 4.4. Conclusiones 142
- 4.5. Referencias bibliográficas 144

PARTE II.

NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE

CAPÍTULO 5. Nanopartículas de diamante: Estrategia general basada en la reacción de Fenton para la funcionalización covalente de nanopartículas de diamante con una alta densidad de grupos.

- 5.1. Introducción 151
- 5.2. Tratamiento de Fenton 152
- 5.3. Funcionalización covalente de npD 159
 - 5.3.1. Funcionalización de HO-npD con grupos alquilo 159
 - 5.3.2. Bromación de HO-npD 163
 - 5.3.3. Arilación de HO-npD 165
 - 5.3.4. Funcionalización de HO-npD con compuestos aromáticos heterocíclicos 168
- 5.4. Conclusiones 172
- 5.5. Referencias bibliográficas 173

CAPÍTULO 6. Nanopartículas de diamante: Nanopartículas de oro soportadas sobre nanopartículas de diamante como catalizador eficiente de procesos tipo Fenton.

- 6.1. Introducción 181
- 6.2. El proceso Fenton heterogéneo 182
- 6.3. El proceso Fenton heterogéneo catalizado por nanopartículas de oro 183
- 6.4. Materiales fotocatalíticos basados en nanopartículas de oro 198
- 6.5. Evidencias espectroscópicas de la emisión fotoinducida de electrones, en catalizadores basados en nanopartículas de oro 201
- 6.6. Reacción catalítica heterogénea de tipo Fenton fotoasistida 205
- 6.7. Conclusiones 213
- 6.8. Referencias bibliográficas 215

CAPÍTULO 7. Aplicaciones biomédicas de nanopartículas de diamante: Uso de metales nobles soportados en nanopartículas de diamante como sistema contra el estrés oxidativo celular.

- 7.1. Introducción 223
- 7.2. Internalización de nanopartículas de diamante en células vivas 224
 - 7.2.1. Tratamiento de Fenton 224
 - 7.2.2. Funcionalización covalente de nanopartículas de diamante con tiónina 224
 - 7.2.3. Incubación en células 228
- 7.3. Preparación y caracterización de Au/HO-npD y Pt/HO-npD 231
- 7.4. Actividad catalítica para descomponer especies de oxígeno reactivas 234
- 7.5. Biocompatibilidad celular de Au/HO-npD y Pt/HO-npD 236
 - 7.5.1. Viabilidad celular y proliferación 237
 - 7.5.2. Apoptosis 238
- 7.6. Actividad intracelular de nanopartículas metálicas soportadas sobre diamante contra el estrés oxidativo celular 244
- 7.7. Conclusiones 246
- 7.8. Referencias bibliográficas 248

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 8. Procedimiento experimental: Síntesis de compuestos y técnicas utilizadas en la preparación y caracterización de los mismos.

- 8.1. Técnicas de caracterización 255
- 8.2. Procedimientos experimentales generales 261
- 8.3. Preparación de DPA-SWCNT 264
- 8.4. Preparación de AZX-SWCNT 268
- 8.5. Preparación de Ru-SWCNT 276
- 8.6. Funcionalización de nanopartículas de diamante (HO-npD) 284
- 8.7. Preparación de catalizadores 287
- 8.8. Pruebas catalíticas 289
- 8.9. Medidas de potencial Zeta 290
- 8.10. Resonancia paramagnética electrónica (EPR) 290
- 8.11. Experimentos EPR con la sonda PBN 291
- 8.12. Preparación de los catalizadores bioactivos de oro y platino Au/HO-DNP y Pt/HO-DNP 292
- 8.13. Test de descomposición de agua oxigenada 293
- 8.14. Experimentos en células 293

CONCLUSIONES GENERALES 297

RESÚMENES 299

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS 303

PUBLICACIONES 309

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS 313