

UCH - FC  
Doc - Q  
B275  
C.1



**DISEÑO Y OBTENCIÓN DE  
NANOARQUITECTURAS QUÍMICAS: SÍNTESIS Y  
CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS SOPORTADAS EN COMPUESTOS DE  
INCLUSIÓN DE CICLODEXTRINA**

**Tesis**

**Entregada A La  
Universidad De Chile  
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos  
Para Optar Al Grado De  
Doctora en Química**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**LORENA J. BARRIENTOS POBLETE**

**Julio, 2009**

**Director de Tesis Dr:**

**Nicolás Yutronic Sáez**

**Co-Director de Tesis Dr:**

**Paul Jara Vergara**



**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**INFORME DE APROBACION**  
**TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.


**LORENA J. BARRIENTOS POBLETE**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctora en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 1 de Julio de 2009.

**Director de Tesis**  
**Dr. Nicolás Yutronic Sáez**

  
.....

**Co-Director de Tesis**  
**Dr. Paul Jara Vergara**

  
.....

**Comisión de Evaluación de la Tesis**

**Dr. Víctor Manríquez (Presidente)**

  
.....

**Dr. Juan Manuel Manríquez**

  
.....

**Dr. Gerald Zapata**

  
.....

**Dr. Marcelo Kogan**

  
.....





**A mis padres y a la memoria de mi  
“opa” *Jacobus* por su infinita bondad...**



Lorena Barrientos Poblete nació en Santiago de Chile en el año 1980. Estudió su enseñanza básica y media en el Colegio Santa Cecilia, donde presidió el Centro de Alumnas y el cuarto año medio. Además fue capitana de la selección de *Basketball* desde el año 1995 al 1997, donde obtuvo un galardón por su desempeño en dicha selección.

En el año 2005 obtuvo el título de Profesora de Química y Ciencias Naturales de la Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación (UMCE) donde se graduó con la distinción del primer lugar de su promoción. Realizó su tesis de pregrado bajo la supervisión de la Profesora Dra. Irma Crivelli, trabajando sobre tinturas sensibilizadoras para celdas fotoelectroquímicas regenerativas en el área de la fisico-química inorgánica.

Ese mismo año fue aceptada en el Programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile, adjudicándose una de las becas doctorales de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT). Su trabajo de tesis doctoral (bajo la dirección de los Profesores Dr. Nicolás Yutronic y Dr. Paul Jara) se desarrolló en las áreas de la Química Supramolecular y Nanotecnología, mediante la utilización de complejos de inclusión como estabilizantes de ordenamientos hexagonales de materiales nanoparticulados.

Desde fines del año 2006 ha sido Profesora (jerarquía ayudante) del Departamento de Química de la UMCE en el área de la Química Inorgánica, otorgándosele una beca MECESUP para completar sus estudios de Postgrado.

Sus intereses en investigación involucran el diseño, síntesis y caracterización de materiales inorgánicos nanoestructurados.



---

## AGRADECIMIENTOS

---



Al concluir esta etapa tan enriquecedora en el ámbito académico y humano, la cual me ha permitido conocer personas tan especiales como mi querido Director de Tesis y amigo Dr. Nicolás Yutronic. A quien agradezco infinitamente su manera de ver la vida, contagiando su alegría y carisma que lo caracteriza, “marcando” a quienes hemos tenido el honor de compartir momentos de trabajo, y por supuesto momentos de ocio y recreación.

Agradezco a mi co-director de tesis Dr. Paul Jara por darme la oportunidad de realizar mi trabajo de investigación doctoral en el grupo de Supra-Nanoquímica del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica de la Universidad de Chile. Lugar que me ha permitido vivir y compartir momentos que los recordaré por siempre, junto a personas tan auténticas e incondicionales como Erika, Zoraya, Gerald, Vladimir y Harold. *Gracias amigos por estar siempre ahí!!!*

Quisiera agradecer a los miembros de mi comisión de evaluación de tesis señores profesores: Dr. Victor Manríquez, Dr. Marcelo Kogan, Dr. Juan Manuel Manríquez y Dr. Gerald Zapata, por estar siempre dispuestos a llevar a buen término esta tesis y por ser personas que aportan con opiniones constructivas, incentivando a mejorar cada día este trabajo de investigación.

No puedo dejar de mencionar a la Universidad de Chile, institución que me dio la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos. Dicha institución se caracteriza por ser un lugar que alberga conocimiento, pluralismo y libertad, aspectos fundamentales que engloban el concepto de “universo”. Un especial agradecimiento a la Sra. Inés Saavedra por su infructuosa dedicación al programa de Doctorado en Química de la Facultad de Ciencias, quién siempre ha estado dispuesta a brindar una ayuda cuando se necesita. *Gracias Sra. Inés, por su buena voluntad!!!*

Agradezco a los profesores y estudiantes del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica de la Facultad de Ciencias por su constante apoyo y colaboración durante el desarrollo de mi tesis, en especial a los profesores Angélica Santana, Eglantina Benavente, Carlos Díaz, Juan Merchán y Guillermo González. *Gracias profes Guillermo y Angélica por estar siempre dispuestos a mis inquietudes!!!*

Mi especial agradecimiento a la Profesora Irma Crivelli, en quien he encontrado una amiga incondicional, la cual admiro profundamente, no sólo por sus

enriquecedores consejos y contribución a mis conocimientos, sino por su gran calidad humana. *Gracias mi querida profe Irma!!!*

Quisiera agradecer a mi familia (Oma Clara, mi hermanita linda, tía Carolina, Marcelito, Pía, y mi tío Marcelo) especialmente a mis padres M<sup>a</sup> Julieta y Jorge, que con su incansable apoyo y esfuerzo, supieron mostrarme el mejor camino, el cual me llena de orgullo y satisfacción. *Gracias mamá y papá!!!!*

Doy gracias a la persona que me llena de felicidad y que ilumina mi vida con su mirada y sonrisa, por estar siempre alentándome y apoyándome. *Gracias mi amor!!!*

Sin duda una persona que ha sido un pilar fundamental en mi vida profesional, ayudándome a descubrir esta enorme vocación es la señora Paulina Larenas, quién fue mi profesora de química en el colegio. *Gracias tía poly por motivarme a desarrollar una carrera científica!!!*

Por cierto no puede quedar ausente de estos agradecimientos, el grupo de Materiales Bio-inspirados del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, quienes me hicieron sentir en “casa” durante mis estadias de investigación, siempre dispuestos a colaborar con mi trabajo y por enseñarme que España es un País único, con gente tan especial como Conchi, Zaira, Marina, Chus, Wagner, Marilo, Giovanni, Ana, Inma, Yoli, Héctor y por supuesto mis “jefes” Paco y Marisa. *Gracias chicas por las marchas, el jamón, la tortilla de patatas y el pan con tomate!!!*

Por último y no menos importante, quisiera agradecer a las instituciones que han permitido realizar mis estudios de postgrado, a través de su contribución económica. A CONICYT por otorgarme una de las becas doctorales, de asistencia a congresos en el extranjero y de apoyo de tesis. A la UMCE por la contratación como académico del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Básicas, la cual me ha brindado la oportunidad de poder concretar mis estudios, mediante el proyecto MECESUP UMC-0204, en especial a los profesores Germán Mena, Teresa Izamit y al Sr. Decano Profesor Juan Vargas. *Gracias por confiar en mí!!!*

....**GRACIAS A TODOS!!!!!!**







<b>TERCER CAPÍTULO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN; COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE <math>\alpha</math>-CICLODEXTRINA</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Síntesis</b>	<b>41</b>
<b>3.2 Caracterización</b>	<b>41</b>
3.2.1 Espectroscopía de $^1\text{H}$ -RMN para $\alpha$ -CD/Alquiltioles y Octilamina	41
3.2.2 Difracción de Rayos-X de Muestras Policristalinas (PXRD)	48
3.2.3 Difracción de Rayos X de Monocristal de la Estructura $\alpha$ -CD/Octilamina	53
3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis por Energía Dispersiva De Rayos X (EDS)	57
<b>CUARTO CAPÍTULO; RESULTADOS Y DISCUSIÓN: NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE COBRE, PLATA, ORO Y PALADIO</b>	<b>59</b>
<b>4.1 Síntesis de Nanopartículas</b>	<b>60</b>
<b>4.2 Caracterización de Nanopartículas</b>	<b>60</b>
4.2.1 Propiedades Ópticas	60
4.2.1.1 Resonancia de Plasmón Superficial (RPS)	61
4.2.2 Microscopías Electrónicas: de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)	66
4.2.3 Difracción de Rayos-X de Muestras Policristalinas de $\alpha$ -CD con NPs	71
<b>4.3 Formación de Estrellas de Oro Mediante Sistemas Supra-Nanomoleculares</b>	<b>73</b>
<b>4.4 La Interacción Oro-Tiol es ¿Un Enlace Químico O una Interacción Intermolecular?</b>	<b>76</b>
<b>QUINTO CAPÍTULO; RESULTADOS Y DISCUSIÓN: NANOESTRUCTURAS DE UNA Y DOS DIMENSIONES</b>	<b>85</b>
<b>5.1 Síntesis de Nanoestructuras</b>	<b>86</b>
<b>5.2 Caracterización de Nanoestructuras</b>	<b>86</b>
<b>SEXTO CAPÍTULO; CONCLUSIONES</b>	<b>91</b>
<b>6.1 Complejos de Inclusión de <math>\alpha</math>-Ciclodextrina</b>	<b>94</b>
<b>6.2 Nanopartículas Metálicas</b>	<b>95</b>
<b>6.3 Nanoestructuras de 1D y 2D</b>	<b>96</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>97</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b>	Asignación de bandas $^1\text{H}$ - RMN para los complejos de $\alpha$ -CD	<b>43</b>
<b>Tabla 3.2.</b>	Parámetros de red para la estructura hexagonal de la matriz $\alpha$ ciclodextrina en los compuestos de inclusión con alquiltioles a temperatura ambiente.	<b>50</b>
<b>Tabla 3.3.</b>	Patrones de DRXP calculados y observados de los complejos.	<b>51</b>
<b>Tabla 3.4.</b>	Datos cristalográficos y refinamiento estructural de $2\alpha$ -CD/ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	<b>55</b>
<b>Tabla 4.1.</b>	Datos tiempo de exposición a PVD	<b>65</b>
<b>Tabla 4.2.</b>	Planos cristalinos de las distintas fases estudiadas	<b>67</b>
<b>Tabla 4.3.</b>	Parámetros estadísticos del tamaño de partícula.	<b>70</b>
<b>Tabla 4.4.</b>	Planos cristalinos fcc de nanopartículas sobre compuestos de inclusión	<b>71</b>
<b>Tabla 4.5.</b>	Distancia Intermolecular (Au-SH), energía de interacción entre el cluster de oro y el tiol ( $V(R_e)$ ) con corrección de superposición de base y energía de dispersión $\Delta E(\text{corr})$ .	<b>82</b>





## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Richard Feynman (1918-1988).	<b>2</b>
<b>Figura 1.2.</b>	Jean-Marie Lehn (1939- ).	<b>3</b>
<b>Figura 1.3.</b>	Estructuras de bandas electrónicas en (a) sólido metálico con electrones $d$ y $s$ cuasi-deslocalizados. (b) nanopartículas metálicas con electrones que comienzan a formar niveles discretos de energía. (c) Estado molecular con niveles discretos de energía.	<b>7</b>
<b>Figura 1.4.</b>	Representación del número de átomos totales y superficiales en función del número de capas.	<b>8</b>
<b>Figura 1.5.</b>	Mecanismo de formación de nanopartículas obtenidas por síntesis química.	<b>10</b>
<b>Figura 1.6.</b>	Representación esquemática del proceso físico de desintegración catódica.	<b>14</b>
<b>Figura 1.7.</b>	Ilustración esquemática de la transferencia de $Fe_2O_3$ NPs de un medio hidrofóbico a una fase acuosa, mediante la formación de un complejo de inclusión de CD con el surfactante de la NP.	<b>15</b>
<b>Figura 1.8.</b>	Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas bimetálicas.	<b>16</b>
<b>Figura 1.9.</b>	Generación progresiva de nanoestructuras rectangulares.	<b>17</b>
<b>Figura 1.10.</b>	Ilustración esquemática de los dos enfoques.	<b>17</b>
<b>Figura 1.11.</b>	Representación esquemática de la formación de un nanowire mediante el proceso de reducción electroquímica.	<b>19</b>
<b>Figura 1.12.</b>	(A) Esquema de la síntesis química de nanoscrolls de carbono. (B) imagen TEM del proceso de enrollamiento. (C) un nanoscroll de carbono y (D) el bulk de los materiales de carbono.	<b>20</b>
<b>Figura 1.13.</b>	Representación esquemática de la deposición selectiva de NPs sobre el plano (001) del cristal de un compuesto de inclusión.	<b>22</b>
<b>Figura 2.1.</b>	Reacción química del proceso de inclusión del huésped en la matriz de $\alpha$ -CD. ( $n = 8, 10, 12$ ; R: -SH, -NH <sub>2</sub> )	<b>31</b>

<b>Figura 2.2.</b>	Ruta de síntesis de nanopartículas metálicas sobre microcristales de compuesto de inclusión mediante el método de desintegración catódica	31
<b>Figura 2.3.</b>	Mecanismo de formación de estructuras metálicas de una y dos dimensiones.	32
<b>Figura 3.1.</b>	(A) Estructura química de la $\alpha$ -CD y (B) representación de la $\alpha$ -CD.	42
<b>Figura 3.2.</b>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN para $\alpha$ -CD/ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ en DMSO- $d_6$ . El cuadro de color verde indica las señales de los protones de la $\alpha$ -CD y el cuadro de color rojo indica las señales de los protones del huésped	43
<b>Figura 3.3.</b>	Espectro $^1\text{H}$ -RMN del proceso de inclusión de la molécula 1-octanotiol en el macrociclo de CD.	45
<b>Figura 3.4.</b>	Grafico del cambio del corrimiento químico para $\text{H}_3$ y $\text{H}_5$ de la $\alpha$ -CD en función de la titulación con octanotiol. Representación de los protones $\text{H}_3$ y $\text{H}_5$ .	46
<b>Figura 3.5.</b>	Tres posibles orientaciones para los dímeros de $\alpha$ -CD.	46
<b>Figura 3.6.</b>	Conformación más estable de los complejos calculada por modelación molecular.	47
<b>Figura 3.7</b>	Representación de las estructuras cristalinas de los complejos de inclusión de ciclodextrina. (A) tipo caja, (B) tipo capa y (C) tipo canal.	48
<b>Figura 3.8.</b>	Difractograma de $\alpha$ -CD nativa.	50
<b>Figura 3.9.</b>	Difractogramas de las estructuras hexagonales de los complejos de $\alpha$ -CD.	52
<b>Figura 3.10.</b>	Diagrama ORTEP de la estructura $\alpha$ -CD/octilamina. Por simplicidad se han omitido las moléculas de agua.	54
<b>Figura 3.11.</b>	Empaquetamiento del complejo $\alpha$ -CD/ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ .	54
<b>Figura 3.12.</b>	Vista frontal al eje c del empaquetamiento del complejo $\alpha$ -CD/ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ .	56
<b>Figura 3.13.</b>	(A) Cambio de morfología desde la $\alpha$ -CD a complejos y (B) EDS de complejos de $\alpha$ -CD.	57
<b>Figura 4.1.</b>	Esquema energético de un semiconductor.	61
<b>Figura 4.2.</b>	Espectro óptico de las nanopartículas obtenidas (medido por Reflectancia difusa).	64

<b>Figura 4.3.</b>	Micrografía SEM de la deposición selectiva de NPs sobre el plano (001) de los compuestos de inclusión de $\alpha$ -CD.	67
<b>Figura 4.4.</b>	Micrografía TEM de NPs.	68
<b>Figura 4.5.</b>	Histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas estudiadas.	69
<b>Figura 4.6.</b>	Difractograma de AuNPs sobre compuestos de inclusión de $\alpha$ CD/alquiltioles.	72
<b>Figura 4.7.</b>	Difractograma del proceso de oxidación de las CuNPs. El tiempo mencionado en el difractograma es el transcurrido después de la síntesis.	73
<b>Figura 4.8.</b>	Micrografías TEM del proceso de nucleación de barras y ciclodextrina hexagonal.	74
<b>Figura 4.9.</b>	Banda de plasmón superficial de AuNPs sobre CD's.	74
<b>Figura 4.10.</b>	Nanoestructuras sobre $\alpha$ -CD pura. (A) AuNPs agregadas, (B) nanobarra solitaria y (C) microestrella.	75
<b>Figura 4.11.</b>	Representación del mecanismo de formación de estrellas de oro.	76
<b>Figura 4.12.</b>	Ordenamiento hexagonal compacto de moléculas de alcanotiol adsorbidas (círculos pequeños) que ocupan un sexto de los sitios triples en la red de átomos de oro con empaquetamiento compacto (círculos grandes).	77
<b>Figura 4.13.</b>	Espectro Raman de los compuestos (A) $\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH y (B) $\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH/AuNPs.	79
<b>Figura 4.14.</b>	Estructuras de equilibrio obtenidas de los seis sistemas estudiados.	81
<b>Figura 5.1.</b>	(A) Micrografía TEM de nanohilo de oro. (B) Dirección de crecimiento del nanohilo, (C) simulación de nanohilos de oro con un eje de orientación [110] y (D) dirección de crecimiento de la dislocación.	87
<b>Figura 5.2.</b>	Micrografía TEM de lámina hexagonal de Pd y complejo supramolecular residual.	88
<b>Figura 5.3.</b>	Micrografías TEM de nanomateriales de cobre de 1D (hilos) con dislocaciones de 45° y 2D (lámina hexagonal).	89

---

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS O NOMENCLATURA

---

Nanopartículas metálicas	NPs
Nanometro	nm
Energía térmica	$K_B T$
Sólido metálico	<i>bulk</i>
Nivel de Fermi	$E_f$
Constante de Boltzmann	$K_B$
Temperatura absoluta	T
Nanopartículas de oro	AuNPs
Brecha energética	gap
Nanopartículas de plata	AgNPs
Nanopartículas de paladio	PdNPs
Nanopartículas de cobre	CuNPs
Ácido tetracloroaúrico	$\text{HAuCl}_4$
Octanotiol	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$
Decanotiol	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$
Dodecanotiol	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$
Octadecanotiol	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$
Octilamina	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$
Oro	Au
Plata	Ag

Cobre	Cu
Paladio	Pd
Iridio	Ir
Platino	Pt
Grados Kelvin (unidad de temperatura absoluta)	K
Agua	H <sub>2</sub> O
Grados celsius (unidad de temperatura)	°C
Ultravioleta	UV
Infrarrojo	IR
Deposición física de vapor	DFV
Corriente directa	DC
Ciclodextrina	CD
Nanofibras	NFs
Nanoalambres o nanohilos	ñNWs
Nanobarras	NRs
Nanotubos	NTs
Nanoscrolls	NSs
Nanoscrolls de carbono	CNSs
Etanol	EtOH
Nanotubos de una pared	SWNTs
Nanotubos de pared múltiple	MWNTs
Grupo tiol	-SH
Grupo amina	-NH <sub>2</sub>
Microscopía Electrónica de Transmisión	TEM
Difracción de Rayos-X	DRX



Resonancia Magnética Nuclear	RMN
Microscopía Electrónica de Barrido	SEM
Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis	ERD
Difracción de Electrones de Área Selecta	SAED
Tetrametilsilano	TMS
Dimetilsulfoxido deuterado	DMSO-d <sub>6</sub>
Resonancia de plasmón superficial	RPS
Sulfato de bario	BaSO <sub>4</sub>
Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X	EDS
Complejo de inclusión	CI
Microestrellas	μSts

## RESUMEN

Los prodigiosos descubrimientos e invenciones de la Nanotecnología, especialmente en el área de materiales nanoestructurados que marcan el progreso realizado desde fines del siglo pasado a esta parte en todas las áreas de la actividad humana, han generado un inmenso interés en la comunidad científica y el público en general. Este gran interés se basa en los estados cuánticos de estos materiales, que son tamaño-dependientes, conduciendo a nuevas propiedades físicas y químicas, que difieren considerablemente del estado sólido y molecular.

En especial, su ordenamiento estructural ha sido una motivación principal de estudio, debido a sus potenciales aplicaciones, como lo son la formación de películas delgadas auto-ensambladas y nanoestructuras de una y dos dimensiones (*wires, scrolls, tubes, etc*).

El propósito de la presente Tesis, la cual ya conjugado dos áreas de investigación científica, "Química Supramolecular y Nanotecnología" ha sido el diseño, síntesis física y caracterización estructural de ordenamientos hexagonales de nanopartículas metálicas estables de cobre, plata, oro y paladio soportadas en complejos de inclusión de  $\alpha$ -ciclodextrina. El método físico utilizado, denominado "*Magnetron Sputter Deposition DC*" consiste en depositar átomos metálicos provenientes de un cátodo sobre un sustrato o blanco (complejo de inclusión). Mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que genera un gas altamente ionizado, se desprenden átomos metálicos, los cuales son depositados selectivamente sobre el complejo, permitiendo obtener nanopartículas metálicas ordenadas hexagonalmente sobre planos cristalinos del sistema macromolecular. Estos nuevos sistemas los hemos denominado "Sistemas Supra-Nanomoleculares". Finalmente, dichos sistemas se sometieron a un tratamiento térmico de alta temperatura (1000 °C), generando materiales metálicos de una- y dos

dimensiones, los cuales fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se sintetizaron y caracterizaron los siguientes complejos matriz-huésped:  $\alpha$ -ciclodextrina/1-octanotiol,  $\alpha$ -ciclodextrina/1-decanotiol,  $\alpha$ -ciclodextrina/1-dodecanotiol y  $\alpha$ -ciclodextrina/1-octilamina. Los complejos estudiados se caracterizaron por presentar columnas infinitas de la matriz (estructuras tipo canal), dentro de las cuales se albergan linealmente los huéspedes, quedando expuestos fuera del plano (001) los grupos funcionales tiol y amina. Estos grupos han permitido modular selectivamente la depositación de las nanopartículas. Por otra parte, estudios de Microscopía Electrónica de Barrido, han evidenciado el cambio de morfología de la  $\alpha$ -ciclodextrina, cuando interacciona con cadenas alifáticas para formar cristales hexagonales de complejos de inclusión.

Una vez caracterizados los complejos, se procedió a su funcionalización, mediante la depositación selectiva de nanopartículas: oro, plata y paladio para el caso de  $\alpha$ -ciclodextrina/alquiltioles y cobre para  $\alpha$ -ciclodextrina/1-octilamina. A través de la caracterización de la Banda de Plasmón Superficial de cada nanopartícula metálica (10 nm de diámetro aproximadamente), fue posible determinar el tiempo óptimo de exposición de los microcristales supramoleculares al método físico utilizado en esta tesis. Los tiempos óptimos son 15 s, 40 s, 55 s y 60 s para oro, plata, paladio y cobre respectivamente. Los diámetros, distribuciones de tamaño, distancia inter-partícula, morfología, naturaleza y selectividad de adhesión, fueron determinadas por medio de estudios de Microscopías electrónicas. Dichos estudios revelan el crecimiento epitaxial de las nanopartículas en el plano (001) del cristal, con tamaños promedios de 5 nm aproximadamente.

Una investigación realizada a la  $\alpha$ -ciclodextrina pura interaccionando con oro muestra la obtención de estrellas de oro, las cuales se generan presumiblemente, por la cohesión del

material metálico depositado sobre el sustrato, el cual se agrupa en un cierto porcentaje con estructuras canales hexagonales. Dicho ordenamiento es propicio para la nucleación del metal, generando así, las microestrellas.

El método utilizado permitió la síntesis de una variedad de nanopartículas metálicas, depositadas hexagonalmente sobre un cristal supramolecular. Siendo precursores de materiales metálicos de una- y dos dimensiones, con potenciales aplicaciones en nanoelectrónica.

## **ABSTRACT**

The prodigious discoveries and inventions in nanotechnology, especially in the area of nanostructured materials that marks the progress made since the end of last century to this part in all areas of human activity, have generated an immense interest in the scientific community and the general public. This great interest is based on the quantum states of these materials, which are size-dependent, leading to new physical and chemical properties that differ considerably from the solid state and molecules.

In particular, the structural arrangement has been a primary motivation for study, because of potential applications, such as the formation of thin films and nanostructures self-assembled one-and two-dimensional (wires, scrolls, tubes, etc).

The purpose of this thesis, which combined two areas of scientific research, "Supramolecular Chemistry and Nanotechnology" has been the design, physical synthesis and structural characterization of hexagonal systems of stable metal nanoparticles of copper, silver, gold and palladium supported on  $\alpha$ -cyclodextrin inclusion complexes. The physical method used, called "DC Magnetron Sputter Deposition" is to deposit metal atoms from a cathode on a substrate or target (inclusion complex). By applying a potential difference, which generates a highly ionized gas, flow metallic atoms, which are selectively deposited on the complex, allowing obtaining metal nanoparticles ordered hexagonal crystal planes of the macromolecular system. These new systems we call the "Supra-Nanomolecular Systems". Finally, these systems were subjected to heat treatment at higher temperature (1000 ° C), generating metallic materials of one and two dimensions, which were characterized by transmission electron microscopy.



The following host-guest complexes were synthesized and characterized:  $\alpha$ -cyclodextrin/1-octanethiol,  $\alpha$ -cyclodextrin/1-decanethiol,  $\alpha$ -cyclodextrin/1-dodecanethiol and  $\alpha$ -cyclodextrin/1-octylamine. The complexes studied are characterized by infinite columns of the host (channel-like structures) within which are housed guests linearly, being exposed outside the plane (001) the thiol and amine functional groups. These groups have allowed selectively modulate the deposition of nanoparticles. Moreover, studies of scanning electron microscopy, revealed the change of morphology of the cyclodextrin, when interacts with aliphatic chains to form hexagonal crystals of inclusion complexes.

Once characterized complexes, we proceeded to their functionalization through the selective deposition of nanoparticles: gold, silver and palladium in the case of  $\alpha$ -cyclodextrin/alkylthiols and copper  $\alpha$ -cyclodextrin/1-octylamine. Through the characterization of the surface plasmon band of metal nanoparticles (10 nm in diameter), it was possible to determine the optimum time of exposure of the microcrystals supramolecular physical method used in this thesis. The optimum time is 15 s, 40 s, 55 s and 60 s for gold, silver, palladium and copper respectively. Diameters, size distributions, distance inter-particle, morphology, nature and selectivity of accession, were determined through studies of electron microscopy. These studies reveal the epitaxial growth of nanoparticles at (001) crystal with average size of about 5 nm.

An investigation of the pure  $\alpha$ -cyclodextrin interacting with gold, shows the obtaining of gold stars, which are generated presumably by the cohesion of the metallic material deposited on the substrate, which is grouped in a certain percentage of hexagonal channel structures. This arrangement is conducive to the nucleation of the metal, thus generating the microstars.

The used method allowed the synthesis of a variety of metal nanoparticles deposited on a hexagonal crystal supramolecular. As precursor of metallic materials of one and two dimensions, with potential applications in nanoelectronic devices.

---

**1**

---

**INTRODUCCIÓN**

“Una de las cosas que distingue a nuestra generación de todas las anteriores es esto, que nosotros hemos visto nuestros átomos”.

**Kart K. Darrow, The Renaissance of Physics**

## 1.1

## PREFACIO

Recientemente, la Nanotecnología se ha convertido en uno de los más importantes y excitantes campos de vanguardia en ciencia, siendo promisoría, ya que en un futuro cercano nos proporcionará infinitos avances que cambiarán el rumbo de nuestro planeta. Esta área se basa en que las partículas con tamaños inferiores a los 100 nm confieren nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las nanoestructuras que con ellas se construyan.

No está claro en que momento la raza humana comenzó a aprovechar las ventajas de los materiales con dimensiones nanométricas. Se sabe que en el siglo IV (a.C) los artesanos romanos fabricaban cristales que contenían nanopartículas metálicas. En el museo Británico de Londres se encuentra un utensilio de ese período, llamado la *copa de Licurgo*. La copa, que representa la muerte del Rey Licurgo, está fabricada con vidrio que contiene nanopartículas de oro y plata. El color de la copa varía de verde a fucsia cuando se le introduce una luz en el interior.<sup>1</sup>

El químico irlandés Robert Boyle, reconoció la potencial importancia de las partículas nanométricas en su libro “El Químico Escéptico”, publicado en 1661. En esta obra, Boyle critica la creencia de Aristóteles de que la materia está compuesta por cuatro



Figura 1.1 Richard Feynman (1918-1988).  
Ref. imagen: nobelprize.org

elementos. En su lugar, él sugiere que pequeñas partículas de materia se combinan de varios modos para formar lo que denominó “corpúsculos”.<sup>1</sup>

Richard Feynman, premio Nobel de Física en 1965 y “Padre de la Nanotecnología”, presentó una conferencia visionaria y profética en la década de los 60’s, titulada “*There is Plenty of Room at the Bottom*” (“hay bastante espacio en el fondo”), donde especuló sobre la posibilidad de obtener materiales nanométricos y sus potencialidades. Él pensó la creación de líneas a relieve de unos pocos átomos con un haz de electrones, prediciendo así la nanolitografía, utilizada hoy en día para la fabricación de *chips* de silicio. Reconoció la existencia de nanoestructuras en sistemas biológicos y la manipulación de los átomos para la construcción de pequeñas estructuras. Esta conferencia, ya es legendaria, entre quienes investigan sobre Nanotecnología.



Figura 1.2. Jean-Marie Lehn (1939- ).  
Ref. imagen: nobelprize.org

Jean-Marie Lehn tuvo una visión de la química supramolecular, dándola a conocer como un mundo mucho más allá de la molécula, originando entidades organizadas de alta complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas que se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares a través de ensambles espontáneos. Introdujo en la química como el fenómeno de reconocimiento molecular puede conducir al auto-ensamblaje de los materiales supramoleculares.



Las especies supramoleculares se caracterizan principalmente por el ordenamiento espacial de sus componentes, de su arquitectura, propiedades conformacionales, termodinámicas, cinéticas y dinámicas totalmente diferentes a la de sus componentes individuales, así como por la naturaleza de los enlaces intermoleculares que mantienen unidos esos componentes.

En esta Tesis Doctoral se han desarrollado varios estudios, los cuales han permitido contestar varias interrogantes, por ejemplo, ¿será posible obtener nanoarquitecturas químicas donde estén presentes ordenamientos hexagonales de nanopartículas metálicas, estabilizadas por moléculas huéspedes en matrices supramoleculares?; dicho ordenamiento ¿podrá ser a través de un auto-ensamble de los átomos metálicos, formando así nanopartículas con crecimiento heteroepitaxial?, el método físico ¿permitirá este auto-ensamble?. Otro aspecto a responder se refiere a si es posible obtener nanoestructuras metálicas de 1D y 2D utilizando como precursores a las nanoarquitecturas obtenidas.

Este trabajo de investigación constituye un aporte al ordenamiento estructural auto-ensamblado, reto que enfrenta en la actualidad la Nanotecnología, y que se encuentra en la frontera de la investigación científica.

## **1.2**

## **ESTADO DEL ARTE**

### **1.2.1 NANO, EL MUNDO DE LA DIMENSIÓN OLVIDADA**

Ostwald en el año 1915 tituló su famoso libro sobre química coloidal como “*The world of Neglected Dimensions*”, aduciendo que es una ciencia por derecho propio.<sup>2</sup> Esta opinión está ciertamente correcta, debido a que las características físicas y químicas de los coloides dependen en gran parte de su tamaño y forma, dos parámetros que son sólo de importancia secundaria en química clásica. A pesar del enorme desarrollo de la química coloidal en décadas subsecuentes, el mundo de partículas extremadamente pequeñas con tamaños del orden de los nanómetros, fue olvidado durante mucho tiempo.<sup>2</sup>

### **1.2.2 NANOPARTÍCULAS**

En los últimos años las nanopartículas metálicas (NPs), han sido objeto de numerosas investigaciones científicas debido a sus atrayentes propiedades por ejemplo, efecto de confinamiento cuántico,<sup>3</sup> propiedades ópticas,<sup>4</sup> electrónicas<sup>5</sup> y magnéticas.<sup>6</sup> En especial, su ordenamiento estructural ha sido una motivación principal de estudio, debido a su aplicación en la formación de películas delgadas auto-ensambladas o en materiales de una o dos dimensiones.<sup>7</sup> Debido a que las nanopartículas contienen  $10^6$  átomos o menos, sus propiedades difieren de aquellas que tienen los mismos átomos enlazados entre sí, pero para formar materiales voluminosos.

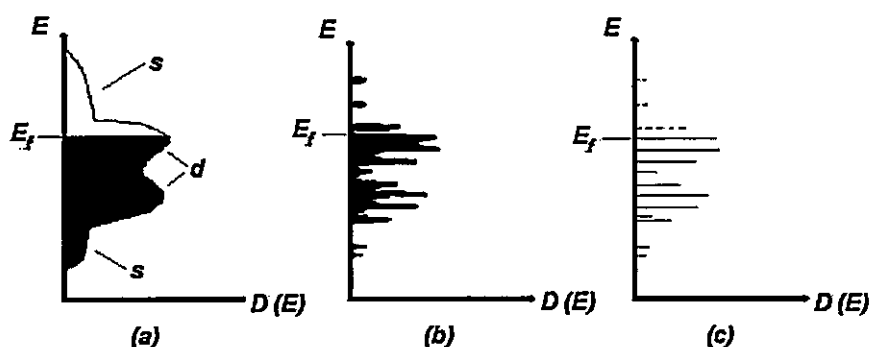
En primer lugar es necesario definir lo que entendemos por *nanopartícula*. Generalmente se considera que las nanopartículas son cierto número de átomos

enlazados entre sí de una manera ordenada, con una dimensión inferior a los 100 nm. Lo que hace a las nanopartículas muy interesantes y las dota de propiedades únicas es su tamaño, el cual es menor que las longitudes críticas que caracterizan muchos fenómenos físicos. Normalmente, las propiedades físicas de los materiales se caracterizan por cierta longitud crítica o por una longitud de dispersión por ejemplo. La conductividad eléctrica está fuertemente determinada por la distancia que los electrones recorren entre colisiones con átomos vecinos o con impurezas en el sólido. Esta distancia se llama *paso libre promedio o longitud de dispersión*. Si los tamaños de las partículas son menores que esas longitudes críticas es posible que surja una nueva Física o Química. Por lo tanto una definición más adecuada sería que las nanopartículas son un agregado ordenado de átomos de tamaño entre 1 y 100 nm, visto como una subdivisión de un material voluminoso o como un ensamble de átomos individuales y de dimensiones menores que la longitud crítica de cierto fenómeno.<sup>1</sup>

Los materiales de estas dimensiones, sólo diez veces la del átomo de hidrógeno, presentan propiedades que pueden ser drásticamente diferentes respecto de los materiales macro-cristalinos, aún cuando la composición sea esencialmente la misma. Por lo tanto los materiales en nanoescala constituyen un terreno fértil para grandes descubrimientos y exploraciones científicas. Las propiedades de las nanopartículas dependen no solamente de su tamaño sino también de la morfología y ordenamiento espacial.<sup>2</sup> Como estos materiales son reducidos a la escala de los nanómetros, los átomos estarán más expuestos a la superficie lo cual conduce a propiedades únicas. Por ejemplo, las propiedades ópticas tienen potencial aplicación en óptica no lineal, luminiscencia y catálisis, entre otras.<sup>8</sup>

Si una partícula metálica que inicialmente posee determinadas propiedades de masa, es reducida en tamaño a unos pocos cientos o docenas de átomos, la

densidad de estados en las bandas de valencia y de conducción decrecen a tal punto que las propiedades electrónicas cambian sustancialmente. La densidad de estados continua es reemplazada por una estructura de niveles energéticos discretos, que pueden poseer espaciamientos a niveles de energía mayores que la energía térmica  $K_B T$ , y el *gap* se ensancha. En la figura 1.3 se ilustran los cambios en la estructura electrónica durante la transición de un sólido metálico (*bulk*) a un cúmulo pequeño y el caso intermedio de una nanopartícula.<sup>9</sup>



**Figura 1.3.** Estructuras de bandas electrónicas en (a) sólido metálico con electrones d y s cuasi-deslocalizados. (b) nanopartículas metálicas con electrones que comienzan a formar niveles discretos de energía. (c) Estado molecular con niveles discretos de energía.

$E_f$  es el nivel de Fermi, un parámetro constante de la distribución de Fermi-Dirac y tiene la siguiente forma:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{K_B T}}} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde  $K_B$  corresponde a la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. El nivel de Fermi tiene la propiedad de que para  $E = E_f$ ,  $f(E_f) = 0.5$ , entonces en este nivel, la mitad de los estados disponibles están ocupados y la otra mitad están vacíos.

En ocasiones se alcanza un tamaño en el que las superficies de las nanopartículas se encuentran separadas por distancias del orden de las longitudes de onda de los electrones, las cuales actúan como barreras de potencial entre las cuales los electrones están localizados.<sup>10</sup> En esta situación se pueden modelar los niveles de energía mediante un tratamiento mecánico cuántico de una partícula en una caja. Este efecto se denomina como *Efecto de confinamiento cuántico*.

La importancia de la superficie de las nanopartículas radica en las propiedades únicas de éstas, que son el resultado de la gran fracción de átomos que residen en la superficie.<sup>11</sup> Al hacer representaciones del número de átomos totales y superficiales en función del número de capas, se puede observar que a bajos números de capas la cantidad de átomos superficiales es muy similar a los átomos totales y a medida que se incrementa el número de capa esta diferencia se acrecienta como se muestra en la figura 1.4.



**Figura 1.4.** Representación del número de átomos totales y superficiales en función del número de capas.

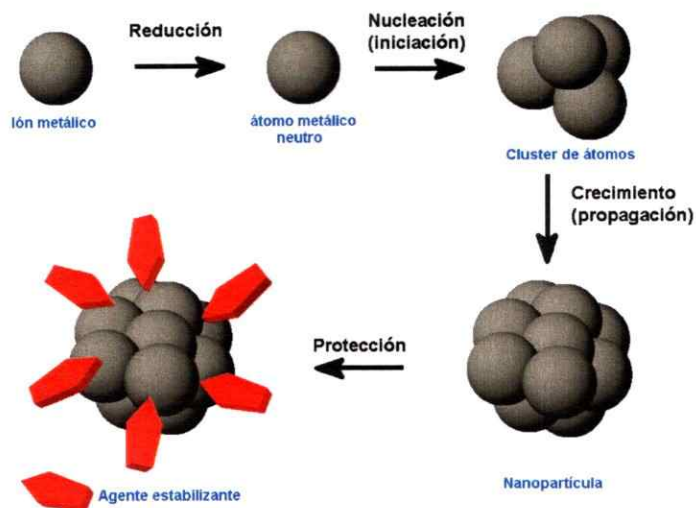
Este efecto trae consecuencias directas sobre las propiedades superficiales y la reactividad química de los sistemas nanoestructurados, a medida que aumenta el tamaño de un cristal los fenómenos superficiales se vuelven menos importantes. Estos efectos son de gran relevancia sobre todo desde un punto de vista de la aplicación en catálisis.<sup>12</sup>

### 1.2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS

La obtención de NPs puede realizarse mediante métodos químicos que suelen ser específicos dependiendo de las NPs deseadas. Estos métodos implican generalmente la reducción o precipitación de metales en presencia de agentes estabilizantes.<sup>13</sup> Por ejemplo, las nanopartículas de oro (AuNPs) pueden obtenerse por la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con citrato de sodio.<sup>1</sup> El mecanismo de formación de las NPs (figura 1.5) se basa en primer lugar en la reducción de la sal metálica a los correspondientes átomos metálicos. A continuación estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos cuyo crecimiento continuará en la medida que se mantenga el suministro de átomos, formándose así, partículas de unos pocos nanómetros de diámetro ( $1 \times 10^{-9}$  m). Inmediatamente estas partículas se envuelven de moléculas estabilizantes que se adsorben en la superficie de la partícula, previniendo la aglomeración. Los métodos químicos han sido ampliamente utilizados debido a la reproducibilidad, monodispersión de tamaño, disponibilidad de reactivos y los bajos costos de preparación. Sin embargo, estos métodos requieren de tiempos largos y condiciones experimentales especiales que han sido descritas extensamente en varias publicaciones.<sup>14</sup>

Otra forma de preparación de NPs corresponde a la utilización de métodos físicos<sup>15,16</sup> tales como: Termólisis, Fotoquímica (UV-rojo cercano), Sonoquímica y Radiólisis.

Un método de tratamiento térmico en estado sólido ha sido informado por Miyake y colaboradores,<sup>17</sup> este método ha permitido manipular y controlar el tamaño de AuNPs protegidas con alcanotioles.



**Figura 1.5.** Mecanismo de formación de nanopartículas obtenidas por síntesis química.

Ellos sintetizan NPs protegidas con dodecanotiol ( $C_{12}H_{25}SH$ ) y octadecanotiol ( $C_{18}H_{37}SH$ ), utilizando el método de Brust-Schiffrin.<sup>14</sup> Las NPs obtenidas son sometidas a tratamiento térmico, calentando a temperaturas entre 150 y 200 °C con una tasa de calentamiento de 2 °C por minuto, para luego mantenerla por 30 minutos en atmósfera de aire. Posterior al tratamiento térmico, las NPs muestran un incremento de tamaño relacionado con el aumento de la temperatura. Este comportamiento se debe a la eliminación de las moléculas estabilizantes, lo que genera una mayor agregación de las partículas al aumentar la  $T^\circ$ . Además se pudo observar que las partículas forman redes de 2D con un empaquetamiento hexagonal, atribuyéndose éste a la existencia de una hidrofobicidad muy parecida entre  $C_{12}H_{26}S$  y la superficie de las rejillas de Cu utilizadas en TEM. Estos autores concluyen en su trabajo que este método es útil para la preparación de AuNPs en redes.

La síntesis de NPs mediante fotoquímica se realiza por medio de la reducción de sales de metales de transición por agentes reductores producidos radiolíticamente

(método químico) o por la degradación de un complejo organometálico por radiólisis<sup>18</sup> (método físico). Las radiaciones de ionización son producidas por generadores de rayos X. Un amplio rango de partículas de metales de transición (Ag, Au, Ir, Pt, Pd y Cu) han sido sintetizadas por este método. Así por ejemplo, la radiólisis de suspensiones acuosas de sales de metales de transición producen electrones solvatados de  $H\cdot$  y  $OH\cdot$  originados a partir de la radiólisis del agua.

El método sonoquímico es debido a la formación y crecimiento de burbujas en un medio líquido. La reducción sonoquímica de sales de metales de transición ocurre en tres pasos:

1. Generación de especies activas
2. Reducción del metal
3. Crecimiento de los coloides

Estos tres pasos ocurren en diferentes compartimientos; el primero ocurre en el ambiente interno (fase gaseosa), el colapso de las burbujas produce elevadas temperaturas ( $>5000$  K) y presiones cercanas a los 20 MPa, causando la pirólisis del agua y generación de radicales  $H\cdot$  y  $OH\cdot$ . En la región interfacial donde la temperatura es más baja que en la región de fase gaseosa, pero aún bastante elevada, se induce una reacción sonoquímica, generando la reducción del metal. El último paso ocurre en el seno de la solución que se encuentra a temperatura ambiente.<sup>18</sup>

Gedanken y colaboradores<sup>19</sup> describieron la síntesis de AuNPs depositadas sobre una superficie de sílice por medio de ultrasonido. Una cantidad de masa en miligramos de microesferas de sílice, obtenidas a altas temperaturas, fueron sumergidas en un volumen de ácido tetracloroaúrico ( $HAuCl_4$ ) y  $H_2O$  en una celda de sonicación, la celda fue colocada en un horno de sonicación bajo flujo de



argón. La sonicación de la muestra con una alta intensidad de radiación ultrasónica, fue llevada a cabo por inmersión directa de la celda en un horno de titanio a 25 °C. El producto obtenido es lavado con agua desoxigenada, centrifugado y secado al vacío.

El diámetro promedio de estas partículas es de 5 nm. Las ventajas de este proceso son su simplicidad, eficiencia, tiempo de sonicación (sólo 45 min) y es en sólo un paso; sin embargo, no hay una deposición uniforme de las AuNPs sobre las microesferas de sílice. Este método sintético ha sido empleado para la síntesis de coloides en un amplio rango de NPs de metales de transición como Ag, Au, Pt y Pd. La radiación UV es otro parámetro que puede mejorar la calidad de las NPs.<sup>20,21,22</sup> La radiación láser cercana al IR provoca enormes crecimientos en el tamaño de las partículas estabilizadas por grupos tioles, debido a que el campo ultrasónico (2 MHz) permite el control de la velocidad de reducción de la sal precursora de la partícula metálica.<sup>23</sup>

**Un método físico de preparación es aquel que comúnmente se emplea para la obtención de láminas metálicas delgadas y que consiste en la desintegración de un cátodo metálico de alta pureza mediante gases ionizados; esta técnica también se puede emplear para la obtención de nanopartículas debido a que los átomos metálicos desprendidos se pueden estabilizar depositándose luego sobre la superficie del material de apoyo para crear una dispersión uniforme.<sup>24,25</sup> Esta técnica tiene varias ventajas respecto de los métodos de preparación existentes. Por ejemplo, no hay contaminación de solvente o moléculas de precursor en la superficie. El proceso es económico y no causa daño ambiental, ya que el metal en exceso es recuperable de la cámara sin producir residuos sólidos y/o líquidos. El método descrito anteriormente se utilizó en este trabajo de investigación, por lo que se detalla a continuación.**

### 1.2.2.1.1 «*MAGNETRON SPUTTER DEPOSITION*» (DEPOSITACIÓN FÍSICA DE VAPOR)

La Depositación física de vapor (DFV) es un proceso de transferencia de crecimiento entre una especie de origen y su depósito en un sustrato para formar una película delgada.<sup>26</sup>

El *sputtering* con magnetrón es la técnica de pulverización catódica que permite una mayor eficacia y control de los parámetros de depósito.<sup>27</sup> Entre las distintas geometrías de magnetrón, el más utilizado hoy en día es el magnetrón planar, ya que es la geometría más efectiva para cubrir sustratos planos de forma uniforme, permitiendo además trabajar a presiones más bajas ( $10^{-3}$  mbar) y voltajes menos elevados (~200-500 V). Los magnetrones utilizados en este trabajo son de forma circular, y constan de un cátodo circular conectado a una fuente de corriente directa (DC) sobre el que se sitúa el blanco del material que se desea pulverizar. Bajo el cátodo existen unos imanes permanentes que confinan magnéticamente a las cargas.

Cuando se produce la descarga, debido a la aplicación de una diferencia de potencial, el anillo definido por el campo magnético concentra un gran número de electrones, provenientes tanto del gas ionizado como del blanco, debido al impacto que efectúan los iones sobre éste (electrones secundarios). Estos electrones se ven sometidos a la fuerza ejercida por el campo eléctrico entre los electrodos y por los imanes permanentes. Los electrones describen trayectorias helicoidales a lo largo de las líneas de campo hacia el centro del blanco, y son repelidos por el potencial negativo y por la alta densidad de líneas de campo en esa región. Cuando los electrones se desvían de la trayectoria de depositación,

pueden rebasar el perímetro del blanco, evitando que lleguen al sustrato. Para evitar este fenómeno existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de todos estos movimientos es dotar a los electrones de un largo recorrido de forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esa zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de pulverización mayor.

La elección de los gases es importante a la hora de determinar el tipo de crecimiento. Para que el gas no reaccione con el blanco, es necesaria la utilización de gases nobles, como el argón.<sup>28</sup> El mecanismo de pulverización de un blanco mediante magnetrón viene representado en la figura 1.6.

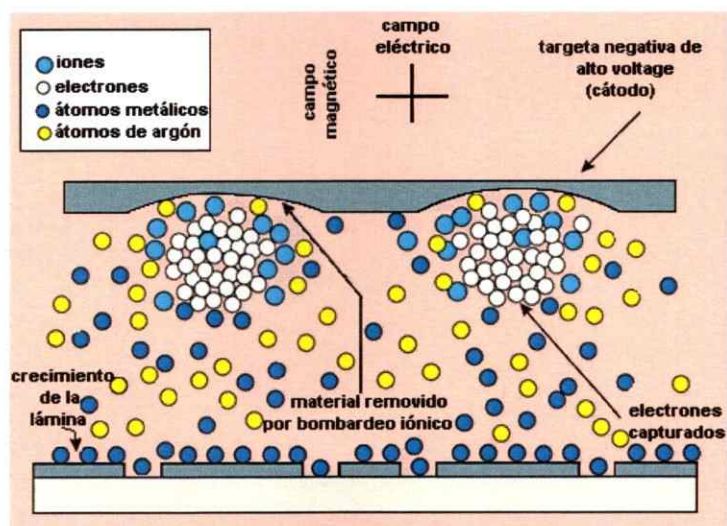


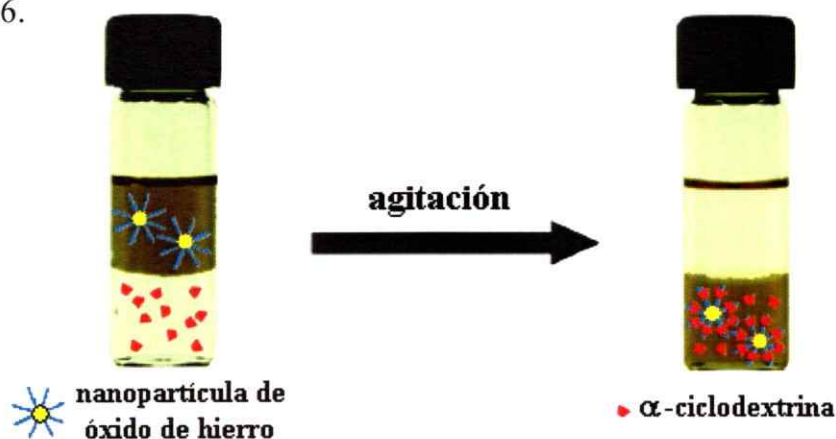
Figura 1.6. Representación esquemática del proceso físico de desintegración catódica.  
(Ref. Imagen: [www.thermovacgen.com](http://www.thermovacgen.com))

Las NPs generalmente pueden depositarse sobre diferentes superficies como sustratos inorgánicos y polímeros.<sup>14</sup> Sin embargo, recientemente Fujiki y colaboradores lograron depositar AuNPs por métodos químicos sobre una cara preferencial de un cristal orgánico de L- cisteína.<sup>7</sup>

Por otra parte se ha obtenido el primer ordenamiento hexagonal de AuNPs sobre grupos funcionales de moléculas huéspedes insertas en una estructura supramolecular y que actúan además, como estabilizadores de esas nanopartículas.<sup>29</sup>

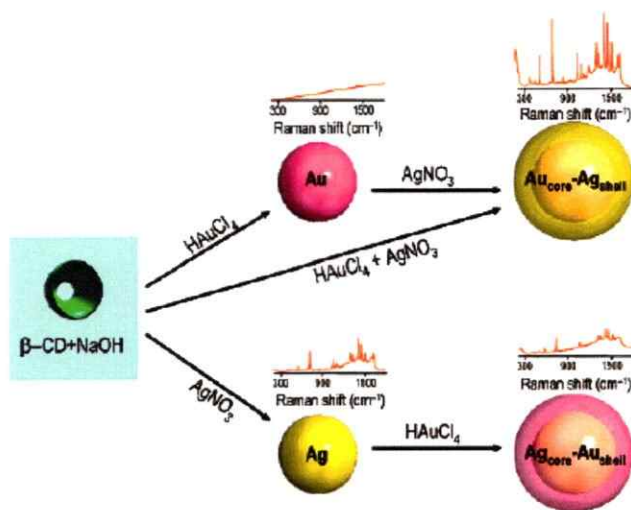
### 1.2.3 CICLODEXTRINAS Y SU CONTRIBUCIÓN A LA NANOTECNOLOGÍA

En el campo de la nanociencia, las ciclodextrinas (CD's) se han utilizado para modificar *in-situ* la superficie hidrofóbica de nanoesferas de oro<sup>27-29</sup> y de óxido de hierro,<sup>30</sup> a través de la agitación de soluciones que contienen al coloide metálico y las  $\alpha$ -CD's disueltas en agua. Dicho sistema se transfiere de fase simultáneamente desde ácido oleico a un medio acuoso como se muestra en la figura 1.6.



**Figura 1.7.** Ilustración esquemática de la transferencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ NPs de un medio hidrofóbico a una fase acuosa, mediante la formación de un complejo de inclusión de CD con el surfactante de la NP (imagen ref.Nº 30).

La formación de sistemas bimetalicos nanoestructurados ha sido posible utilizando ciclodextrinas. Por medio de la adición de una solución alcalina de  $\beta$ -CD, la que actúa como agente reductor y estabilizante de dichas nanoestructuras (figura 1.7).<sup>31</sup>



**Figura 1.8.** Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas bimetálicas (imagen ref. N°26).

Los complejos de inclusión de CD's particularmente los que conducen a auto-ensambles moleculares continúan siendo un tópico fascinante en química supramolecular, debido a que son utilizados como modelos para entender fenómenos de reconocimiento molecular<sup>32,33</sup> y como precursores para diseñar nuevas nanoarquitecturas químicas.<sup>14</sup>

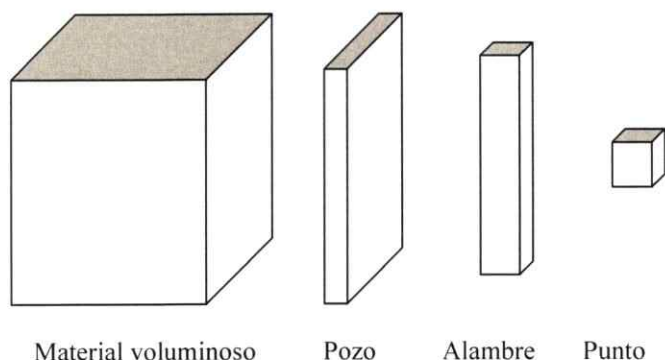
#### 1.2.4 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DE 1D Y 2D

Como se ha mencionado anteriormente, cuando el tamaño cae por debajo de los 100 nm, en al menos una dimensión, aparecen fuertes variaciones en las propiedades de los materiales con respecto a las dimensiones macroscópicas.

Si se reduce una dimensión a un orden nanométrico, mientras que las otras dos dimensiones se mantienen inalteradas, obtenemos la estructura que se conoce como *pozo cuántico*. Si son dos las dimensiones que se reducen, mientras la tercera se mantiene macroscópica, la estructura resultante se llama *alambre cuántico*. El caso extremo de este proceso de reducción de tamaños, en el que las tres dimensiones llegan a ser nanométricas, se conoce como *punto cuántico*



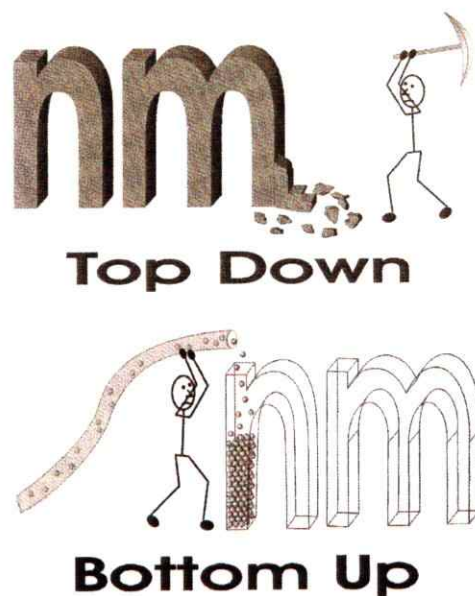
(*quantum dot*). La palabra cuántico está asociada a estos tres tipos de nanoestructuras, ya que los cambios en las propiedades son explicados mediante la “teoría mecánico-cuántica”.<sup>1</sup> La figura 1.8 ilustra los diferentes tipos de nanoestructuras para el caso de una geometría rectilínea.



**Figura 1.9.** Generación progresiva de nanoestructuras rectangulares.

#### 1.2.4.1 SÍNTESIS Y FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS UNIDIMENSIONALES Y BIDIMENSIONALES

Un enfoque en la preparación de una nanoestructura, llamado *aproximación de abajo hacia arriba* (*Bottom-up approach*), consiste en coleccionar, consolidar y formar átomos individuales y moléculas en una estructura. El enfoque contrario se llama *aproximación de arriba hacia abajo* (*top-down approach*), que parte de un objeto a gran escala al que se le reducen gradualmente las dimensiones.<sup>1, 38</sup>

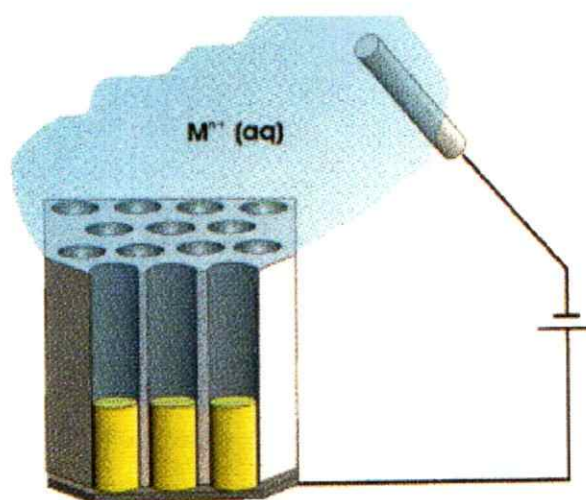


**Figura 1.10.** Ilustración esquemática de los dos enfoques. (imagen Ref. N° 38)

Las nanoestructuras unidimensionales han sido llamadas por una variedad de nombres incluyendo *nanofibras* (NF), *nanoalambres* (NW) y *nanobarras* (NR). En muchos casos los *nanotubos* (NTs) y los *nanocables* también se consideran estructuras unidimensionales. Muchas técnicas se han desarrollado para la síntesis y formación de materiales nanoestructurados unidimensionales. Estas técnicas se pueden agrupar generalmente en cuatro categorías: *Crecimiento espontáneo*, *Síntesis basadas en moldes*, *“Electrospinning”* y *Litografía*. Las tres primeras síntesis mencionadas anteriormente son consideradas como una aproximación *bottom-up*, mientras que la síntesis mediante litografía es una técnica *top-down*.

El crecimiento espontáneo comúnmente da lugar a la formación de nanoalambres o nanobarras a lo largo de una dirección preferencial de crecimiento del cristal. Este crecimiento depende de la estructura cristalina y las propiedades de la superficie del material con el cual se obtienen estas nanoestructuras. Mientras que la síntesis basada en moldes en su mayoría producen materiales policristalinos e incluso amorfos.<sup>39</sup> Sin embargo es un método muy utilizado, debido a la versatilidad de productos, como por ejemplo NRs, NWs, NTs de polímeros, metales, semiconductores y óxidos.

La electrodeposición (síntesis basada en moldes) consiste en el llenado de agujeros cilíndricos mediante la reducción electroquímica de una sal metálica. Si los agujeros son totalmente llenados resultan los nanoalambres y nanobarras, mientras que un relleno parcial con una capa continua da lugar a un nanotubo.<sup>38</sup>



**Figura 1.11.** Representación esquemática de la formación de un nanocable mediante el proceso de reducción electroquímica. (imagen Ref. N° 38)

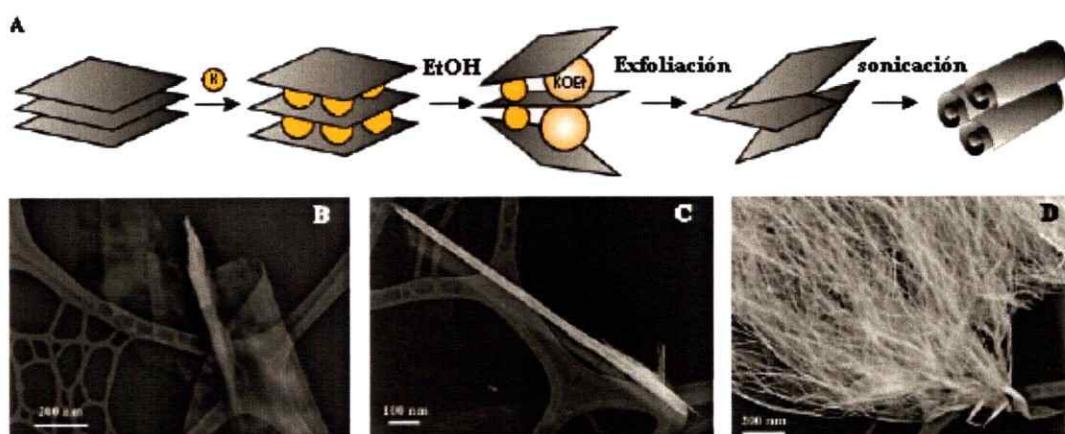
La técnica de *electrospinning* ha sido originalmente desarrollada para generar fibras poliméricas ultra-delgadas a partir de fuerzas eléctricas de la superficie de una solución que contiene un polímero determinado. Esta técnica se produce cuando dichas fuerzas eléctricas superan la tensión superficial del líquido causando una reacción con carga eléctrica que se expulsa fuera de la solución para luego secarla y recolectarla como fibra nanoestructurada.<sup>39</sup>

La última técnica mencionada es la litografía, que consiste en irradiar la muestra con un haz de electrones, a través de una plantilla, una superficie recubierta con un material protector sensible a la radiación. Una vez irradiada esta sustancia se retira y entonces se trata químicamente la superficie para producir la estructura en dimensiones nanométricas.

En literatura se han reportado materiales unidimensionales obtenidos por síntesis físicas, sin embargo la obtención de dichos materiales por procesos químicos utilizando precursores supramoleculares no ha sido descrita aún.<sup>40</sup>



Investigaciones en materiales bidimensionales, específicamente *nanoscrolls* (NSs) de carbono (análogos a nanotubos de pared múltiple), sólo han sido reportadas por primera vez en el año 2003 por Lisa Viculis y colaboradores.<sup>41</sup> Donde por medio de procesos químicos los metales alcalinos intercalados en láminas de grafeno generan un enrollamiento de las láminas bidimensionales de grafeno y la posterior formación de *nanoscrolls* de carbono (CNSs) como lo muestra la figura 1.12:



**Figura 1.12.** (A) Esquema de la síntesis química de nanoscrolls de carbono. (B) imagen TEM del proceso de enrollamiento. (C) un nanoscroll de carbono y (D) el bulk de los materiales de carbono. (Imagen ref. N° 41)

La nueva forma y estructura de estos materiales bidimensionales han generado interés en la comunidad científica, debido a las propiedades diferentes, en comparación con nanotubos de una pared (SWNTs) o de pared múltiple (MWNTs). Por ejemplo en contraste con SWNTs y MWNTs, los NSs proveen galerías inter- laminares, las cuales pueden albergar moléculas, expandiendo su diámetro para acomodar al material intercalado. Este aspecto es de potencial importancia para una variedad de aplicaciones, desde almacenamiento de

hidrógeno, celdas solares, liberación de drogas a almacenamiento de energía en supercapacitores y baterías.<sup>42</sup>

Un estudio teórico realizado en el año 2006 por Tielens y Andrés, ha demostrado que es posible obtener nanotubos metálicos a partir de la fusión de pequeños *clusters* de oro.<sup>43</sup>

En la actualidad aún no se reporta la obtención de NSs metálicos, por lo que ha generado interés el diseñar y fabricar nuevos materiales uni- y bidimensionales por auto-ensambles de arquitecturas supramoleculares.

**El siguiente trabajo de Tesis Doctoral presenta un método sencillo de preparación de nanopartículas metálicas utilizando la técnica de depositación física de vapor. Las partículas crecerán en forma ordenada sobre la superficie de un cristal de un complejo de inclusión de  $\alpha$ -ciclodextrina.**

**El huésped del complejo supramolecular estabilizará de una manera hexagonal a las nanopartículas metálicas obtenidas, formando una red hexagonal bidimensional, la cual se utiliza como material precursor de nanoestructuras 1D y 2D.**

## 1.3

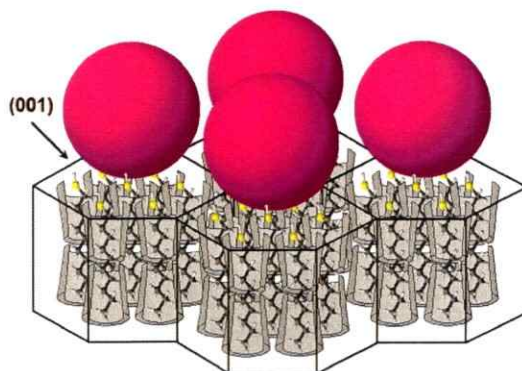
## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 1.3.1 HIPÓTESIS

La obtención de nanopartículas metálicas soportadas en complejos de inclusión de  $\alpha$ -ciclodextrina se sustenta en las siguientes hipótesis:

*“Los grupos  $-SH$ ,  $-NH_2$  de los huéspedes incluidos en los canales de las ciclodextrinas se ubican hacia el exterior de la estructura sólida de la matriz en el plano (001) del cristal con una disposición hexagonal”.*

Los complejos de inclusión generados ofrecen ambientes adecuados para estabilizar las NPs formadas. Esos grupos funcionales pueden interactuar con nanopartículas metálicas, debido al conocido efecto estabilizador en solución o incluidos en ciclodextrinas. Las NPs se depositarán sobre un plano preferencial de un cristal de tamaño adecuado, generando una capa hexagonal bidimensional



**Figura 1.13.** Representación esquemática de la deposición selectiva de NPs sobre el plano (001) del cristal de un compuesto de inclusión.

*“La formación de las nanopartículas sobre los cristales supramoleculares se producirá mediante un crecimiento Heteroepitaxial”*

Este tipo de auto-ensamblaje consiste en la ubicación de átomos o moléculas sobre una sustancia soporte, llamada sustrato. Este tipo de formación es debida al método de síntesis empleado, *Magnetron sputtering DC*, que permite depositar átomo a átomo del metal sobre los grupos funcionales tioles y aminas.

La síntesis de nanomateriales bidimensionales responde a la siguiente hipótesis:

*“Los nanoscrolls, nanohilos y nanoláminas se forman por calentamiento sobre la temperatura de fusión del metal depositado en el plano (001) de los complejos, dependiendo en cada caso del tamaño de las nanopartículas metálicas”*

### 1.3.1 OBJETIVOS (Generales y Específicos)

Con este trabajo de investigación se pretende contribuir al conocimiento de la nanociencia, considerando la relevancia que reviste actualmente tanto en el ámbito de la Ciencia Básica como Aplicada, a través del diseño y obtención de nanoarquitecturas químicas, tales como una red hexagonal bidimensional de nanopartículas metálicas sobre complejos de inclusión de  $\alpha$ -ciclodextrinas. Mediante un tratamiento térmico de estas nanoarquitecturas se obtendrán finalmente nanomateriales bidimensionales.

Específicamente:

1. **Diseño y Síntesis de Sistemas Supramoleculares:** auto-ensamble de ciclodextrinas (CD's) vía formación de complejos de inclusión con alquil-tioles, -aminas de diferente longitud como huéspedes, capaces de formar estructuras supramoleculares.
2. **Síntesis de Nuevos Sistemas Supra-Nanomoleculares:** formación de capas monodispersas de NPs de Cu, Ag, Au y Pd mediante la interacción del surfactante incluido como huésped en una estructura supramolecular. Para el logro de este objetivo las NPs se depositarán sobre planos preferenciales de cristales de compuestos de inclusión de ciclodextrinas con huéspedes apropiados en orden a obtener materiales con láminas bidimensionales de NPs metálicas. La deposición preferencial de NPs se realizará mediante la técnica de desintegración catódica.
3. **Obtención de Nanoestructuras Bidimensionales:** El calentamiento a una temperatura más alta que el punto de fusión de las nanopartículas

alineadas, genera la descomposición de los compuestos de la inclusión de  $\alpha$ -CD y conduce a la formación de nanoestructuras de dos dimensiones.

- 4. Caracterización y Propiedades de los Nuevos Nanomateriales:** La caracterización estructural de estos sistemas se realizará principalmente por Difracción de Rayos-X, Resonancia Magnética Nuclear en solución, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y modelación molecular de los compuestos de inclusión. Los estudios de las propiedades ópticas se realizarán mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis, obteniéndose así información de la banda de plasmón superficial que da cuenta del diámetro aproximado de las nanopartículas.

**REFERENCIAS PRIMER CAPÍTULO**

1. Poole Jr. C y Owens. F. *Introduction of Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2003.
2. Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 41.
3. Chen, S. y col. *Science*, 1998, 280, 2098.
4. (a) Okamoto, T.; Yamaguchi, I. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107, 10321.; (b) Sosa, I. y col. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107, 6269.; (c) Novak, J. y col. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 12029.
5. Andres, R. y col. *Science*, 1996, 272, 1323.
6. Gambardella, P. y col. *Science*, 2003, 300, 1130. Sung-Jin Cho y col. *Chem. Mater.*, 2006, 18, 960-967
7. Fujiki, Y. y col. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 1-4.
8. M. Brust and C.J. Kiely, *Colloids Surf.*, 2002, 202, 175. A.A. Lazarides, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem., B*. 2000, 104, 460.
9. Schmid, G. *Chem Rev.*, 1989, 89, 1861.
10. Marquardt, P. y col. *J. Phys. Lett.* 1986, 39, 114. Nimtz, G. y col. *J. Cryst. Growth.*, 1988, 86, 66.
11. Lewis, L. *Chem Rev.*, 1993, 93, 2693. Frenkel, A. y col. *J. Phys Chem. B*. 2001, 105, 12689.
12. Lopez, N. y col.. *Journal of Catalysis*, 2004, 223, 232. Lewis. L. *Chem. Rev.*, 1993, 93. 2693.
13. Youk, J. y col. *Langmuir*, 2001, 17, 4681. Nikkobakht, A and El-Sayed, M. *Chem. Mater.*, 2003, 15, 1957. Kim, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14316. Viau, G. *Chem. Comm.*, 2003, 17, 2216.
14. Daniel, M.; Astruc, D. *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293-346.
15. Chen, S.; Kimura, K. *Chemisty Letters*, 1999, 3, 233; Watson, K. y col. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 462-463.

16. Valden, M. y col. *Science*, **1998**, 281, 1647.
17. Miyake, M. y col. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 2719.
18. Heinglein, A. Y col. *Langmuir*, **1998**, 14, 7392.; Dawson, A.; et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 11842.
19. Gedanken, A. y col. *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1111.
20. Mössmer, S. y col. *Macromolecules*, **2000**, 33, 4791.
21. Sau, T. y col. *J. Nanopart. Res.*, **2001**, 3, 257
22. Meltzer, S. *Langmuir*, **2001**, 17, 1713.
23. Zhou, Y. y col. *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2310.; Niidone, Y. y col. *Chem. Lett.*, **2000**, 310.
24. Anders, A. *Thin Solid Films*, **2006**, 502, 22.; Manual equipo PELCO SC-6 Sputter Coater.
25. Veith, G. y col. *Journal of Catalysis*, **2005**, 231, 151-158. Liu, J. y col. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11148.
26. Cao. G. *Nanostructures and Nanomateriales*, Imperial College Press, **2004**.
27. Jimenez, F. *Sistemas Magnéticos Granulares En Láminas Delgadas De Hierro Preparadas Por Sputtering*. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas, UAM-ICMM, **2007**.
28. Westwood, W. *Physics of thin films*, New York Academic, **1989**.
29. Barrientos, L. y col. *New J. Chem.*, **2007**, 31, 1400.
30. Wang, Y. y col. *Nano letters*, **2003**, 3, 1555.
31. Liu, Y. y col. *J. Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4172.
32. Liu, J; Xu, R; Kaifer, A. *Langmuir*, **1998**, 14, 7337.
33. Kabashin, A. y col. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4527..34. Pande, S. y col. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111. 10806.
35. Wenz, G. y col. *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 782. ; Harata, K. *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1803.



36. Jara, P. y col. *J. Incl. Phenom.*, **1998**, 32, 1-8.; Jara, P. y col. N. J. Chil. Chem. Soc., **2004**, 49, 107.; Yutronic, N. y col. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, 417, 193.
37. Senger, O. y col. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, 196807.
38. Ozin, G. y Arsenault, A. *Nanochemistry*, Royal Society of Chemistry, **2005**.
39. Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials*. Imperial College Press, **2004**.
40. Chai, J. y Buriak. *J. ACS Nano*, **2008**, 2 (3), 489.; Lian, J. y col. *Nano Lett.*, **2006**, 6 (5), 1047.; Vazquez-Mena, O y col. *Nano Lett.*, **2008**, 8 (11), 3675. ; Chen, Y. y col. *Nano Lett.*, **2008**, 8 (2), 737.; Hernandez, R. y col. *Chem. Mater.*, **2004**, 16 (18), 3431.; Hassenkam, T. y col. *Nano Lett.*, **2004**, 4 (1), 19.; Coura, P. Y col. *Nano Lett.*, **2004**, 4 (7), 1187.
41. Viculis, L. y col. *Science*, **2003**, 299, 1361.
42. Tenne, R. *nature nanotechnology*, **2006**, 1, 103.; Braga, S. y col. *Nano Lett.*, **2004**, 4, 881.
43. Tielens, F. y Andrés, J. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111 (28), 10342.

---

# 2

---

## MATERIALES Y MÉTODOS

“Soy de aquellos que piensan que la ciencia encierra una gran belleza.  
Un sabio en su laboratorio no sólo es un técnico, es también un niño colocado ante  
fenómenos naturales que lo impresionan como un cuento de hadas”.

**Marie Curie**

---

## 2.1 MATERIALES

---

### 2.1.1 REACTIVOS Y SOLVENTES

Los reactivos y solventes utilizados en el trabajo experimental están disponibles comercialmente (Sigma-Aldrich Chemical Company, Inc.). La  $\alpha$ -ciclodextrina se utilizó tal como fue recibida. Los alquiltioles y octilamina fueron destilados antes de su utilización. Las láminas metálicas utilizadas para la obtención de nanopartículas metálicas mediante la técnica de desintegración catódica son de grado electrolítico (99.99 % de pureza). Se utilizaron n-hexano y acetona como solventes (Aldrich p.a)

---

## 2.2 SÍNTESIS DE NANOARQUITECTURAS Y NANOESTRUCTURAS

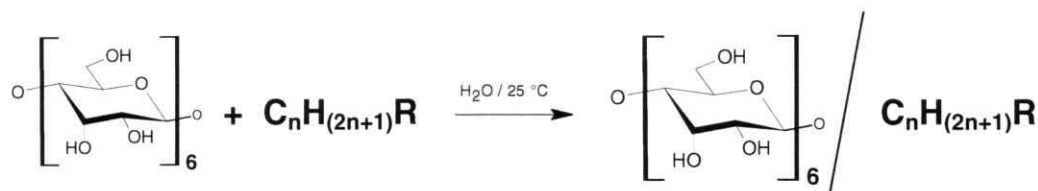
---

### 2.2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE $\alpha$ -CICLODEXTRINA

Los complejos supramoleculares fueron obtenidos por medio de la reacción de los alquiltioles correspondientes mezclando 0.27 mL de  $C_8H_{17}SH$  (1.53 mmol), 0.32 mL de  $C_{10}H_{21}SH$  (1.53 mmol), 0.37 mL de  $C_{12}H_{25}SH$  (1.53 mmol) y 0.25 mL de alquilamina  $C_8H_{17}NH_2$  (1.53 mmol) con una solución acuosa saturada de  $\alpha$ -ciclodextrina (0.51 mmol). La suspensión blanca resultante se deja reaccionar durante 24 h. Los microcristales obtenidos fueron filtrados y lavados con

pequeñas cantidades de acetona caliente para el caso de alquiltioles y metanol caliente para la octilamina.

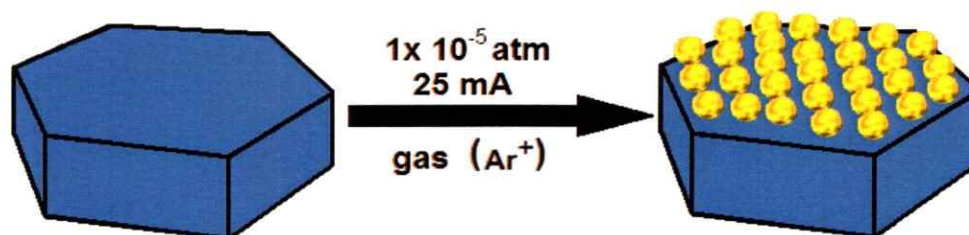
Los rendimientos obtenidos fueron:  $\alpha$ -CD/  $C_8H_{17}SH$  (97.2 %);  $\alpha$ -CD/  $C_{10}H_{21}SH$  (96.3 %);  $\alpha$ -CD/  $C_{12}H_{25}SH$  (84.9 %);  $\alpha$ -CD/  $C_8H_{17}NH_2$  (85.6%).



**Figura 2.1.** Reacción química del proceso de inclusión del huésped en la matriz de  $\alpha$ -CD.  
( $n = 8, 10, 12$ ; R: -SH, -NH<sub>2</sub>)

## 2.2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MEDIANTE MAGNETRON SPUTTERING POR CORRIENTE DIRECTA (DC)

En la cámara del equipo de desintegración catódica se dispone una capa dispersa (disgregada manualmente) del complejo de inclusión sólido. Después de hacer vacío ( $1 \times 10^{-5}$  atm), se hace pasar una corriente eléctrica de 25mA produciendo un flujo de gas de argón ionizado que impacta sobre la lámina metálica (Au, Cu, Ag o Pd), arrancando parte del material para luego depositarse sobre los microcristales de compuesto de inclusión. El tiempo óptimo de exposición determinado por Espectroscopía UV-Vis es: AuNPs 25s; CuNPs 55s; AgNPs 40s y PdNPs 40s.



**Figura 2.2.** Ruta de síntesis de nanopartículas metálicas sobre microcristales de compuesto de inclusión mediante el método de desintegración catódica.

### 2.2.3 SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS DE UNA Y DOS DIMENSIONES

Se dispone en la cámara del horno el compuesto de inclusión con AuNPs, realizando un barrido de temperatura desde 25 °C hasta 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con atmósfera de aire dejándose enfriar en las mismas condiciones. Una vez realizado el tratamiento térmico se procede a estabilizar las nanoestructuras obtenidas agregando una mezcla de n-hexano/decanotiol.

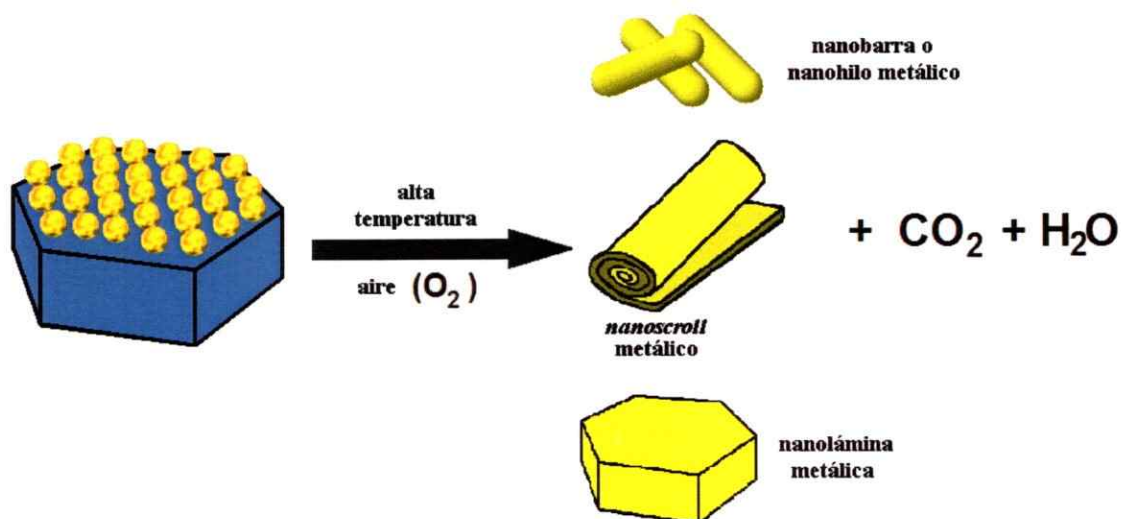


Figura 2.3. Mecanismo de formación de estructuras metálicas de una y dos dimensiones.

## 2.3

# CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS SISTEMAS

### 2.3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES ( $^1\text{H}$ -RMN)

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN se realizaron en un equipo Bruker AC/200 Mhz, utilizando TMS como referencia interna. El solvente utilizado para disolver las muestras fue DMSO- $d_6$ .

### 2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

Los difractogramas de rayos- X de polvos fueron registrados en un difractorómetro Bruker D8 TT Termo con radiación  $\text{CuK}_\alpha$  (40 KV y 30mA), provisto de un monocromador de grafito ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) a temperatura ambiente, disponible en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC, España. El rango de medida fue de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  para los complejos y cuando estos interaccionan con las NPs el rango fue de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Todas las muestras fueron molidas hasta un polvo fino en orden a reducir la probabilidad que los microcristales presentasen una orientación preferencial. Para el refinamiento de los parámetros de red se utilizó el programa Powder X. Este programa utiliza como base teórica para calcular los planos cristalinos y parámetros de red el método de ITO (este método permite iterar el mejor factor  $q$  de la red recíproca).

Todos las líneas de difracción fueron indexadas sobre una red teórica hexagonal ( $6/mmm$ ) con parámetros de:  $a = b \approx 23.7 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 15.9 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ , y  $\gamma = 120^\circ$  para  $\alpha$ -CD.

### **2.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)**

Las micrografías SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido LEO Electron Microscopy modelo LEO 1420 VP operado a una diferencia de potencial de 25 KV unido a una microsonda EDS de Oxford Instruments EDS 7424 para realizar análisis elemental. Los microcristales del compuesto de inclusión son depositados sobre un porta muestra para luego cubrirlos con una película delgada de oro (40 nm de grosor), evitando así, la acumulación de carga dentro del equipo. Cuando los cristales están interaccionando con el metal, se trabaja con un voltaje de aceleración de 5 KV, debido a que al no depositarse una película delgada debe evitarse la acumulación de carga y a un voltaje mayor el cristal orgánico se funde.

### **2.3.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV- VISIBLE**

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV- 3101 PC, utilizando BaSO<sub>4</sub> como línea base. Los resultados obtenidos, se transformaron en absorbancia a través de la ecuación de Kubelka-Munk.

### **2.3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)**

Para las mediciones de microscopía electrónica se depositó una gota de la suspensión etanol/CI-NPs o n-hexano/decanotiol con nanoestructuras 1D y 2D sobre una grilla de cobre cubierta con carbón. Las muestras se analizaron a campo claro en un microscopio JEOL 2000FX operado con un voltaje de aceleración de 200 keV, disponible en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC,

España. Con este equipo se alcanza una resolución puntual de  $\sim 2.5 \text{ \AA}$ . Las imágenes se digitalizaron en un Scanner con una resolución de 600 dpi.

### 2.3.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO EN MICROGRAFÍAS TEM

Un análisis estadístico se realizó en las micrografías TEM con el propósito de determinar el tamaño de una población representativa de nanopartículas en los sistemas estudiados. El tamaño obtenido se representa gráficamente en la forma de un histograma. En este se grafica el número de partículas en función del tamaño. Además se calcula el diámetro promedio de partícula  $D$  mediante la ecuación 2.1 y la desviación estándar  $\sigma$  mediante la ecuación 2.2, donde  $n_i$  es el número de partículas con diámetro  $d_i$  y  $N$  es el número total de partículas.

$$D = \frac{\sum n_i d_i}{N} \quad (2.1)$$

$$\sigma = \left\{ \frac{\sum [n_i (d_i - D)^2]}{N - 1} \right\}^{1/2} \quad (2.2)$$

### 2.3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman fueron obtenidos usando un microscopio Renishaw Raman (sistema RN 1000) utilizando para la excitación la línea 514 nm del láser de ión argón, provisto de un microscopio Leica DMLM y de una cámara eléctricamente refrigerada CCD. La energía de salida del láser fue de un rango 1.0-3.0 mW.



## **2.4 CÁLCULOS TEÓRICOS DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS**

### **2.4.1 MODELACIÓN MOLECULAR DEL COMPLEJO DE INCLUSIÓN $\alpha$ -CD/ OCTANOTIOL**

La **conformación** de una molécula se especifica dando los valores de todos los ángulos diedros en torno a los enlaces simples. Una conformación que corresponde a un mínimo de energía (local o global) se llama **confórmero**.

Las moléculas grandes pueden tener un número desorbitado de conformaciones que son mínimos de energía. Usualmente se está interesado en obtener no solo la conformación de más baja energía (mínimo global de la Superficie de Energía Potencial (PES)), sino también los mínimos cuyas energías son lo suficientemente bajas como para que estas conformaciones tengan poblaciones significativas a temperatura ambiente.<sup>1</sup>

Para la construcción *in silico* del complejo  $\alpha$ -CD/ C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH se utilizó el programa InsightII. La molécula C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH fue construida usando el programa Gaussian98, cuya geometría fue optimizada utilizando la metodología semi-empírica **paramétrico tres (PM3)**.

Para la obtención de un complejo que represente la energía de interacción huésped-matriz se utilizó el Programa Autodock 3.0.5. Este programa cuenta con diferentes métodos de búsqueda, siendo el de elección en este trabajo el algoritmo genético Lamarkiano. El algoritmo genético Lamarkiano es un método híbrido que consta de una búsqueda global de soluciones (algoritmo genético "GA"), de

las cuales algunas, de acuerdo a la probabilidad definida por el usuario, son refinadas por un método de búsqueda local (*pseudo Solis and Wets* "PSW").

Autodock con el fin de definir el espacio de búsqueda, cuenta con un método de grillas, las cuales determinan el espacio conformacional de posibles soluciones. Para testear la capacidad de Autodock de converger en soluciones que se encuentren dentro del dímero de ciclodextrina, la grilla fue seteada de tal manera que cubra la cara interna y externa de la superficie con un tamaño de grilla de 80 Å por lado.

#### **2.4.2 CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS (*AB INITIO*) DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN ORO-TIOL**

Para el cálculo de la energía de interacción Au-SH-R se utilizó el **programa Gaussian 03**.<sup>2</sup> Fueron utilizados los siguientes conjuntos de bases y pseudopotenciales:

Para los átomos de oro<sup>3</sup> fueron empleados los **pseudopotenciales de 19-electrones de valencia (EV)**, utilizándose dos funciones de polarización del tipo *f*. Dichos orbitales son necesarios para describir adecuadamente las interacciones débiles, como han sido demostrados previamente para varios metales.<sup>4,5</sup> Los átomos de azufre y carbono fueron también tratados por **pseudopotenciales de Stuttgart**<sup>6</sup>, incluyendo sólo electrones de valencia para cada átomo y un conjunto de doble zeta, aumentados por funciones de polarización del tipo *d*; mientras que para el átomo de hidrógeno, fue usada una doble zeta mas una función de polarización del tipo *p*.<sup>7</sup>

Los modelos propuestos han sido los compuestos experimentales  $[\text{Au}]_m\text{-}(\text{SH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)$  ( $m$ : nanopartícula;  $n$ : 7-9,11) obtenidos en esta tesis, a través de modelos reducidos  $[\text{Au}]_x[\text{SHCH}_3]$ ,  $[\text{Au}]_x[\text{SCH}_3^-]$ ,  $[\text{Au}]_x[\text{SH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]$  y  $[\text{Au}]_x[\text{S}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3^-]$  ( $x=1,4,7$ ).

La optimización de las moléculas alifáticas que contienen el grupo  $-\text{SH}$ , el cual interacciona con los *clusters* de Au fue a nivel de la teorías *Hartree-Fock* (HF) y de perturbaciones *Møller-Plesset de segundo orden* (MP2). Debido al hecho que el tamaño de los sistemas experimentales es grande, se han propuesto sistemas reducidos considerando el átomo de oro del plano (200) del empaquetamiento fcc el que interacciona con el grupo  $-\text{SH}$  y a los átomos de oro restantes del plano (111). Dicha consideración simula la punta de la NP. Esto permitirá el estudio de interacciones locales entre los átomos del metal y azufre.

Las interacciones intermoleculares se han estudiado comparando las distancias Au-S a los niveles HF y MP2. Se ha incluido el error de superposición de base (BSSE) para la estimación de las energías de interacción. Aunque es conocido que la aproximación MP2 exagera la interacción atractiva, este método da un buen indicio de la existencia de algún tipo de interacción.<sup>8,9</sup>

**REFERENCIAS SEGUNDO CAPÍTULO**

1. Levine, I. *Química Cuántica*, Pearson Education, **2001**.
2. Frisch, M. y col. *Gaussian*, Inc., Pittsburgh PA (USA), **2003**.
3. Andrae, D. Y col. *Theor Chim Acta*, **1990**, 77, 12.
4. Mendizabal, F. Y col. *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1451.
5. Fernández, E. y col. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 456.
6. Bergner, A. y col. *Mol. Phys.*, **1993**, 80 1431.
7. Huzinaga, S. J. *Chem. Phys.*, **1965**, 42, 1293.
8. Runeberg, N. J. *Chem. Phys.*, **1990**, 110, 7210.
9. Pyykkö, P. Y col. *Chem. Commun.*, **1997**, 1111.

---

# 3

---

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN: COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE $\alpha$ -CICLODEXTRINA**

“Si cada herramienta, cuando se le ordenase o incluso por propia iniciativa, pudiese hacer el trabajo que le es conveniente...entonces no habría necesidad de aprendices para los maestros ni de esclavos para los señores”.

**Aristóteles**

---

## 3.1 SÍNTESIS

---

Los complejos fueron preparados a partir de una solución acuosa saturada de  $\alpha$ -CD, y un exceso en moles de tres veces con respecto a la cantidad agregada de CD de los huéspedes alquiltioles y 1-octilamina. Este exceso se determinó mediante estudios de Resonancia Magnética Nuclear, la cual demuestra que a mayor cantidad de huésped agregado, mayor es el proceso de inclusión de éste y por consiguiente una estequiometría de 2:1 para 1-decanotiol, 1-dodecanotiol y 1-octilamina y 1:1 para 1-octanotiol. Una vez adicionado el huésped se observa que la solución gradualmente adquiere turbidez, lo cual constituye la primera evidencia empírica de la formación de los compuestos de inclusión de  $\alpha$ -CD.

---

## 3.2 CARACTERIZACIÓN

---

### 3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE $^1\text{H}$ - RMN PARA $\alpha$ -CD/ALQUILTIOLES Y OCTILAMINA

La  $\alpha$ -CD está conformada por seis unidades de D-glucosa enlazadas entre sí por uniones del tipo  $\alpha$ -1, 4 y es generalmente descrita como un cono truncado. La estructura química de estas moléculas presenta una cavidad hidrofóbica debido a la presencia de átomos de hidrógeno y oxígeno que se encuentran hacia el interior de la cavidad.<sup>1</sup> Los grupos  $-\text{OH}$  primarios están localizados en la parte estrecha del cono (*tail*), mientras que los grupos  $-\text{OH}$  secundarios se encuentran alineados en la parte ancha del cono (*head*) como se muestra en la figura 2.1.

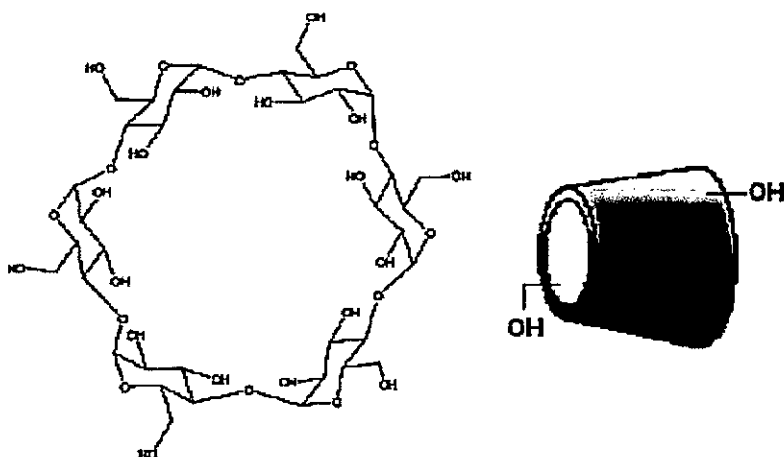


Figura 3.1. (A) Estructura química de la  $\alpha$ -CD y (B) representación de la  $\alpha$ -CD. (Imagen ref. N° 1).

La Espectroscopía de RMN es una de las técnicas experimentales más eficientes para la investigación de interacciones moleculares.<sup>2</sup> Esta técnica provee la evidencia de la formación del complejo de inclusión de CD en fase líquida y la estequiometría del complejo ya que permite observar simultáneamente cambios en los corrimientos químicos tanto del anfitrión [H], como del huésped [G] cuando no hay superposición de las señales en el proceso de inclusión y posterior formación del complejo intermolecular.

El cálculo de la relación estequiométrica se realizó tomando como referencia la integral de la señal de los protones  $-\text{CH}_3$  (0.8 ppm) de los distintos huéspedes. De los espectros se desprende que a campos altos (0.8- 2.5 ppm) aparecen las señales características de los distintos huéspedes que se encuentran incluidos dentro de la matriz de  $\alpha$ -CD, lo que genera corrimientos químicos y desdoblamiento con respecto a los compuestos puros. La figura 3.2 muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN para el compuesto  $\alpha$ -CD/ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ . En la zona de 3 ppm a 5.5 ppm se aprecian las señales características de la matriz  $\alpha$ -CD, obteniéndose la cantidad de protones

correspondientes a dos baldes de  $\alpha$ -CD. Las asignaciones de las señales se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Asignación de bandas  $^1\text{H}$ -RMN para los complejos de  $\alpha$ -CD

Huésped	$-\text{CH}_3$ (ppm)	$-(\text{CH}_2)_n-$ (ppm)	$-\text{CH}_2-$ (ppm)	$-\text{CH}_2-$ (ppm)	$-\text{CH}_2-$ (ppm)	$-\text{SH}$ (ppm)	$-\text{NH}_2$ (ppm)	
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	0.86	1.25	1.33	1.53	2.45	2.17		
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	0.84	1.23	1.31	1.51	2.43	2.19		
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	0.84	1.23	1.31	1.51	2.43	2.18		
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	0.86	1.25	1.36	*	*	*	2.56	
<b>Matriz</b>	<b>H<sub>1</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>5</sub></b>	<b><math>-\text{OH}_{(2)}</math></b>	<b><math>-\text{OH}_{(3)}</math></b>	<b><math>-\text{OH}_{(6)}</math></b>
<b><math>\alpha</math>-CD</b>	4.78	3.37	3.76	3.55	3.58	5.49	5.41	4.44

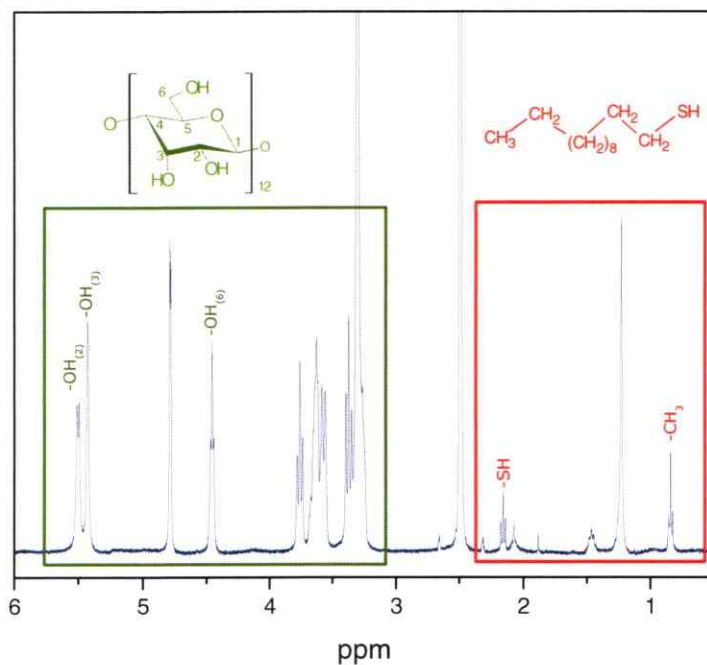


Figura 3.2. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para  $\alpha$ -CD/ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  en  $\text{DMSO-d}_6$ . El cuadro de color verde indica las señales de los protones de la  $\alpha$ -CD y el cuadro de color rojo indica las señales de los protones del huésped

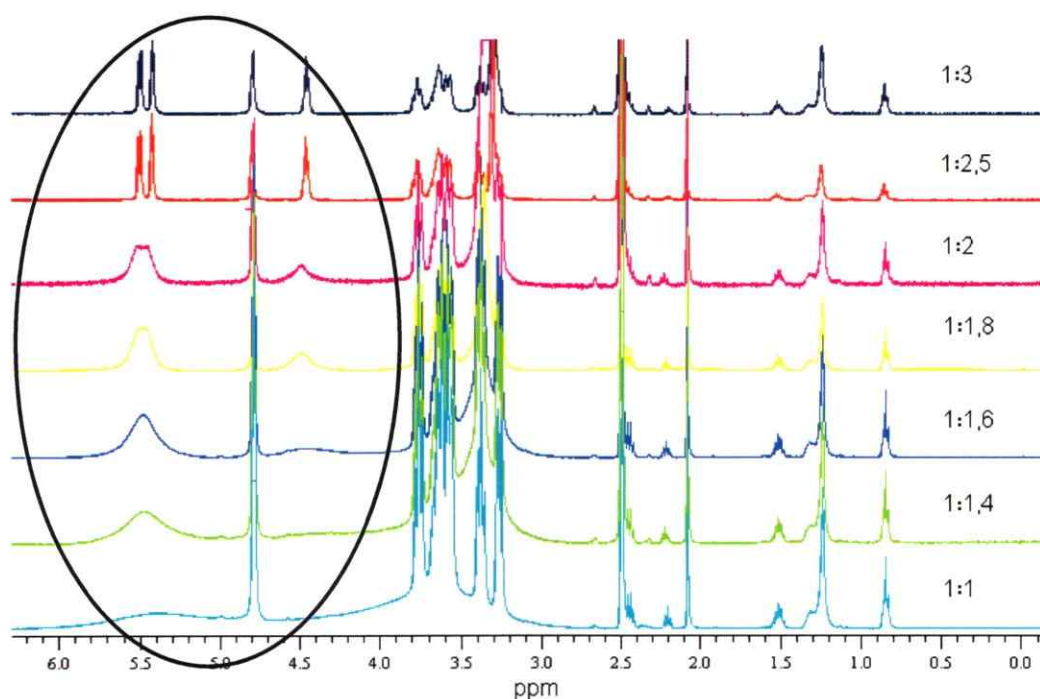


La relación anfitrión-huésped en los complejos de  $\alpha$ -CD obtenidos fue de 2:1, excepto para el complejo  $\alpha$ -CD/C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH. Este complejo presentó la mayor dispersión en los resultados obtenidos por análisis de RMN. Esto podría deberse al carácter hidrofílico de este grupo funcional (-SH), la molécula huésped se ve "obligada" a desplazarse hacia fuera de la cavidad, con mayor libertad que el grupo -NH<sub>2</sub> que presenta un menor carácter hidrofílico y por tanto una mayor interacción con la matriz de  $\alpha$ -CD quedando gran parte de su cadena alifática dentro de la cavidad y formando complejos 2:1.

Para poder resolver el problema de la estequiometría del complejo antes mencionado se realizó un estudio del proceso de inclusión del huésped 1-octanotiol, utilizando el método de la razón molar.<sup>3</sup>

El espectro <sup>1</sup>H-RMN de  $\alpha$ -CD en presencia del 1-octanotiol muestra significativos cambios químicos hacia alto campo en las señales H<sub>3</sub> y H<sub>5</sub> (protones internos de la matriz), mientras que las señales para los otros protones muestran despreciables cambios químicos. Por otra parte a medida que aumenta la concentración del huésped en esta titulación, la matriz se ordena debido al completo proceso de inclusión. Esto se observa en la resolución de las señales en el espectro de los grupos -OH de la matriz  $\alpha$ -CD (elipsoide color negro).

Para obtener la estequiometría se realiza un seguimiento de los corrimientos químicos de los protones de la matriz que son sensibles a la formación del complejo. Estos son los protones H<sub>3</sub> y H<sub>5</sub>.



**Figura 3.3.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del proceso de inclusión de la molécula 1-octanotiol en la  $\alpha$ -CD.

El estudio del proceso de titulación permite inferir que al iniciarse dicho proceso el protón  $\text{H}_3$  se mantiene inalterado, esto es atribuido a que la inclusión comienza por la parte más estrecha del cono, que es donde se encuentra el protón  $\text{H}_5$ , debido a que su micro entorno cambia por la presencia del huésped. Posteriormente a medida que el 1-octanotiol se desplaza al interior de la cavidad de la  $\alpha$ -CD, ésta empieza a cambiar el entorno químico del protón  $\text{H}_3$  y a mantenerse el del  $\text{H}_5$ . Finalmente a partir de una razón molar de 0.4 la tendencia de titulación por parte de los desplazamientos de los protones  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_5$  permanece constante, lo que sugiere una estequiometría de 1:1 para el complejo estudiado y que el grupo funcional  $-\text{SH}$  se encuentra interaccionando con los  $-\text{OH}$  primarios de la CD.

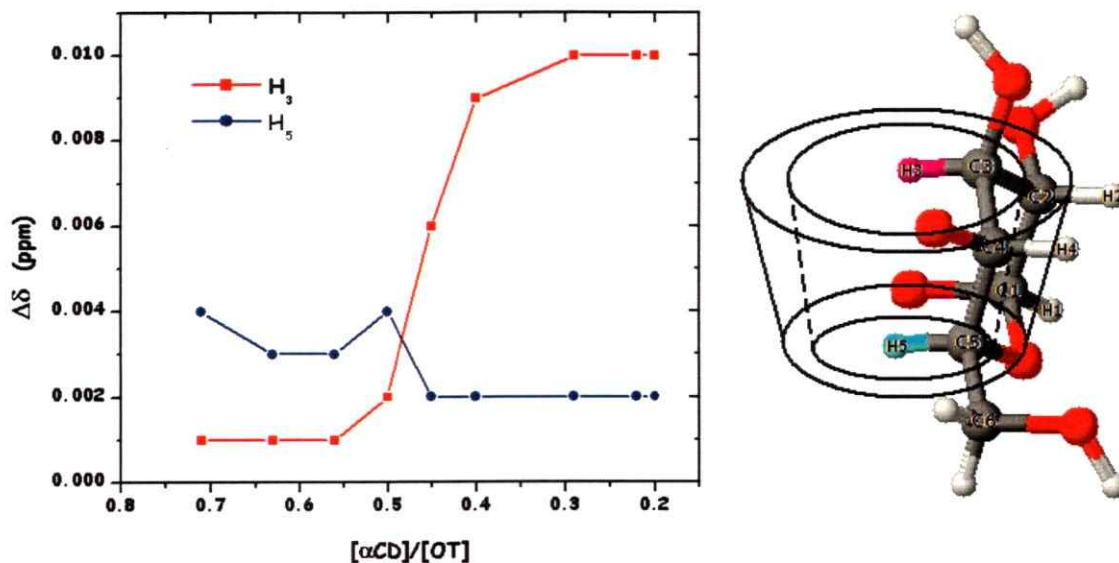


Figura 3.4. Grafico del cambio del corrimiento químico para H<sub>3</sub> y H<sub>5</sub> de la α-CD en función de la titulación con octanotiol. Representación de los protones H<sub>3</sub> y H<sub>5</sub>.

Dado que para el caso del complejo estudiado existe suficiente evidencia estructural, se procedió a racionalizar los datos estructurales con estudios de modelación molecular. Para la obtención de un complejo que represente al conformero que da cuenta de la interacción huésped-matriz se utilizó el programa Autodock 3.0.5 (descrito en la sección 2.4.1), disponiéndose los dímeros de CD's como lo reportado por el grupo de Nascimento.<sup>1</sup> Siendo el dímero más estable el HH (*head to head*), donde interaccionan los -OH secundarios entre sí, a través de enlaces de hidrógeno tipo puente. Siendo estos enlaces importantes en la estabilización del dímero.

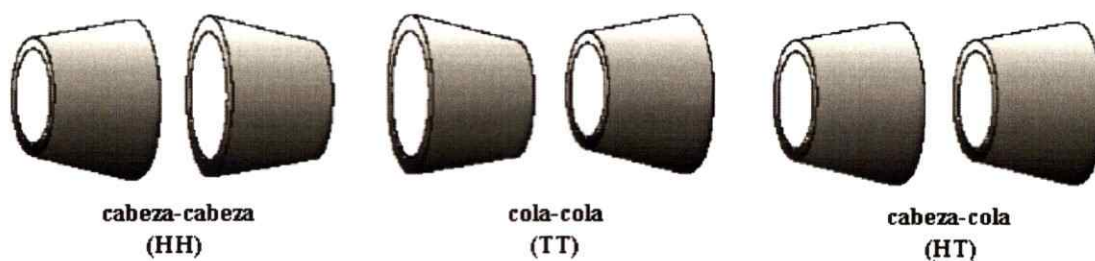
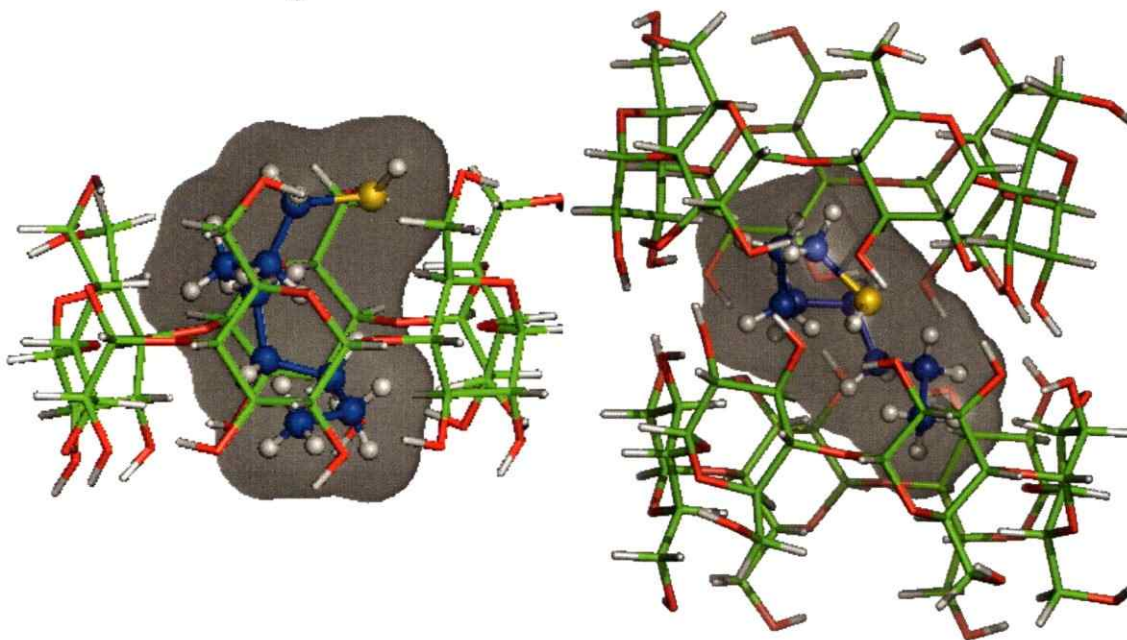


Figura 3.5. Tres posibles orientaciones para los dímeros de α-CD.

Estos estudios revelan para la búsqueda conformacional del complejo analizado una orientación preferencial final independiente de la configuración inicial.

Los complejos con energía de interacción más favorable fueron seleccionados y se muestran en la Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Conformación más estable de los complejos calculada por modelación molecular.

Los estudios de *Docking* indican que el complejo con estequiometría 1:1, el cual presenta el grupo  $-SH$  al exterior de la cavidad interactuando con los  $-OH$  primarios es más probable energéticamente que el dímero interactuando con el octanotiol, ya que este último se encuentra “atrapado” entre las cavidades del dímero.

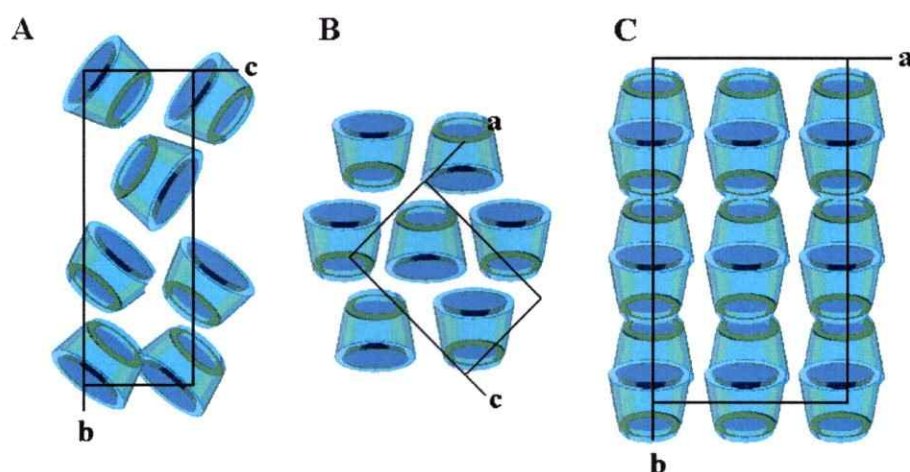
Los resultados teóricos muestran concordancia con los resultados experimentales obtenidos por RMN de acuerdo a que la inclusión del huésped ocurre fundamentalmente vía interacciones hidrofóbicas, debido a que la energía de interacción más favorable de *docking* deja al huésped interactuando al interior



de la cavidad con los protones  $H_3$  y  $H_5$  y los grupos funcionales interaccionando fundamentalmente vía enlaces de hidrógeno tipo puente con los  $-OH$  primarios, obteniéndose un complejo termodinámicamente estable con estequiometría 1:1, como lo predicho por RMN.

### 3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS (PXRD)

Los estudios realizados a las estructuras de los compuestos de inclusión de  $\alpha$ -CD han permitido caracterizar tres tipos: tipo caja, tipo capa y tipo canal.<sup>4</sup>



**Figura 3.7** Representación de las estructuras cristalinas de los complejos de inclusión de ciclodextrina. (A) tipo caja, (B) tipo capa y (C) tipo canal.

Cuando el huésped es lo suficientemente pequeño para incluirse completamente en la cavidad de la matriz, los extremos de ésta son bloqueados por moléculas adyacentes, debido a que la molécula huésped queda aislada dentro de la cavidad, este tipo de empaquetamiento se conoce como “tipo caja”.

En la estructura “tipo capa”, se generan capas formadas por los baldes de CD’s, los cuales se desplazan alternadamente en media unidad de CD. Como resultado

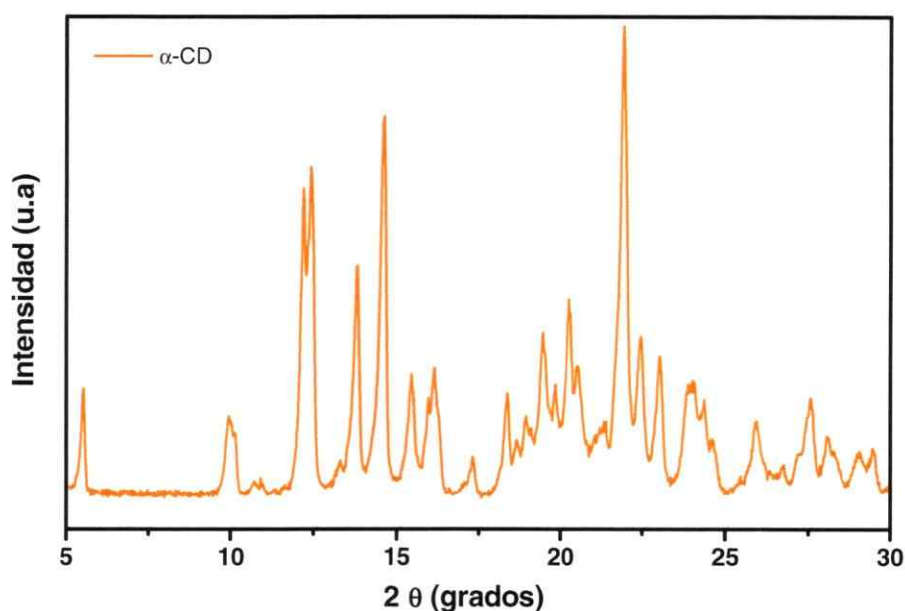
de ello, se generan en las cavidades espacios intramoleculares de las capas adyacentes. La molécula huésped es lo suficientemente larga para estar completamente dentro de la cavidad, por lo que se expande en el espacio disponible.

Cuando los baldes de CD's se apilan para formar infinitas columnas y ordenándose el huésped linealmente, nos encontramos frente a la estructura "tipo canal". Esta estructura es característica de los complejos de  $\alpha$ -CD's con huéspedes iónicos, anillos bencénicos o lineales con más de cinco miembros en la cadena.<sup>4,5</sup> Este tipo de estructura es fácilmente distinguible por DRX de polvo por presentar la reflexión de mayor intensidad a  $2\theta$  alrededor de los  $20^\circ$ .

El análisis por difracción de rayos-X en polvo confirma el proceso de inclusión de los alquiltioles y octilamina en los macrociclos de  $\alpha$ -ciclodextrinas. La estructura básica de la matriz es similar a los complejos de CD's típicos de tipo canal, evidenciándose en la línea de difracción de mayor intensidad de  $2\theta$  que aparece a  $20^\circ$ . Para los cuatro productos obtenidos los difractogramas indican la ausencia de cualquier otra fase cristalina, mostrando que todos las líneas pueden ser indexadas, independientemente de los huéspedes, sobre la base de una red teórica hexagonal para la matriz, con parámetros para  $\alpha$ -ciclodextrina de  $a = b \approx 23.7 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 15.9 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .<sup>6</sup> Como se ilustra en la tabla 3.3. (Los difractogramas y parámetros indexados se muestran en el anexo).

**Tabla 3.2.** Parámetros de red para la estructura hexagonal de la matriz  $\alpha$ ciclodextrina en los compuestos de inclusión con alquiltioles a temperatura ambiente.

Fase	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH	23.78(14)	23.78(14)	15.93(11)	7804.31
2 $\alpha$ -CD/C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH	23.68(11)	23.68(11)	16.01(9)	7782.74
2 $\alpha$ -CD/C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	23.55 (8)	23.55 (8)	15.95(6)	7665.86
2 $\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>2</sub>	23.78(21)	23.78(21)	16.00(16)	7838.35



**Figura 3.8.** Difractograma de  $\alpha$ -CD nativa.

Al comparar los patrones de difracción de los complejos de  $\alpha$ -CD, se observó que no todos tienen igual grado de cristalinidad, además de ligeras variaciones de las líneas de difracción hacia valores de  $2\theta$  mayores. Esto último se evidencia en el plano (001), ya que la posición de esta línea hacia valores mayores implica una disminución en el parámetro de red  $C$  de la estructura hexagonal de los diferentes complejos de  $\alpha$ -CD estudiados como lo presenta la tabla 3.3 donde los parámetros de red aumentan a medida que aumenta el largo de la cadena del huésped y por consiguiente la matriz se dispone en un espacio mayor generando leves incrementos en el parámetro de red  $C$ .

Tabla 3.3. Patrones de DRXP calculados y observados de los complejos.

$\alpha$ -CD/ $C_8H_{17}SH$				$2\alpha$ -CD/ $C_{10}H_{21}SH$			
<i>hkl</i>	$I_{obsd}/I_{max}$ (%)	$d_{cal}$ (Å)	$d_{obsd}$ (Å)	<i>hkl</i>	$I_{obsd}/I_{max}$ (%)	$d_{cal}$ (Å)	$d_{obsd}$ (Å)
410	100	4.495	4.490	410	100	4.476	4.460
001	29	15.929	15.824	001	8	16.020	15.924
110	43	11.892	12.039	110	28	11.842	11.905
111	2	9.503	9.530	111	2	9.523	9.446
210	53	7.785	7.740	210	10	7.753	7.874
102	57	7.429	7.372	102	26	7.461	7.409
300	56	6.866	6.882	300	30	6.837	6.847
112	4	6.618	6.570	301	1	6.288	6.188
202	1	6.300	6.359	220	2	5.921	5.911
220	3	5.946	5.942	221	8	5.554	5.517
310	2	5.713	5.815	302	2	5.200	5.248
221	10	5.571	5.493	400	4	5.128	5.091
302	5	5.200	5.242	320	4	4.706	4.689
400	2	5.149	5.096	104	12	3.931	3.932
113	2	4.848	4.868	331	5	3.833	3.859
312	30	4.642	4.603				
500	6	4.120	4.150				
322	11	4.064	4.036				
330	13	3.964	3.949				

$2\alpha$ -CD/ $C_{12}H_{25}SH$				$2\alpha$ -CD/ $C_8H_{17}NH_2$			
<i>hkl</i>	$I_{obsd}/I_{max}$ (%)	$d_{cal}$ (Å)	$d_{obsd}$ (Å)	<i>hkl</i>	$I_{obsd}/I_{max}$ (%)	$d_{cal}$ (Å)	$d_{obsd}$ (Å)
410	100	4.451	4.449	213	100	4.400	4.428
001	4	15.954	15.607	001	11	16.004	15.436
110	23	11.777	11.777	110	20	11.891	11.638
111	1	9.475	9.488	111	4	9.544	9.342
002	3	7.977	8.102	210	10	7.784	7.836
210	7	7.710	7.817	102	30	7.459	7.307
102	17	7.429	7.322	112	31	6.639	6.750
300	27	6.800	6.789	310	4	5.712	5.841
220	2	5.889	5.879	311	12	5.380	5.465
221	6	5.524	5.510	400	3	5.149	5.069
400	2	5.100	5.077	312	3	4.649	4.659
104	14	3.914	3.918	321	5	4.531	4.562
331	3	3.812	3.831	411	5	4.327	4.321
				303	7	4.212	4.256
				420	15	3.892	3.902
				331	5	3.847	3.834



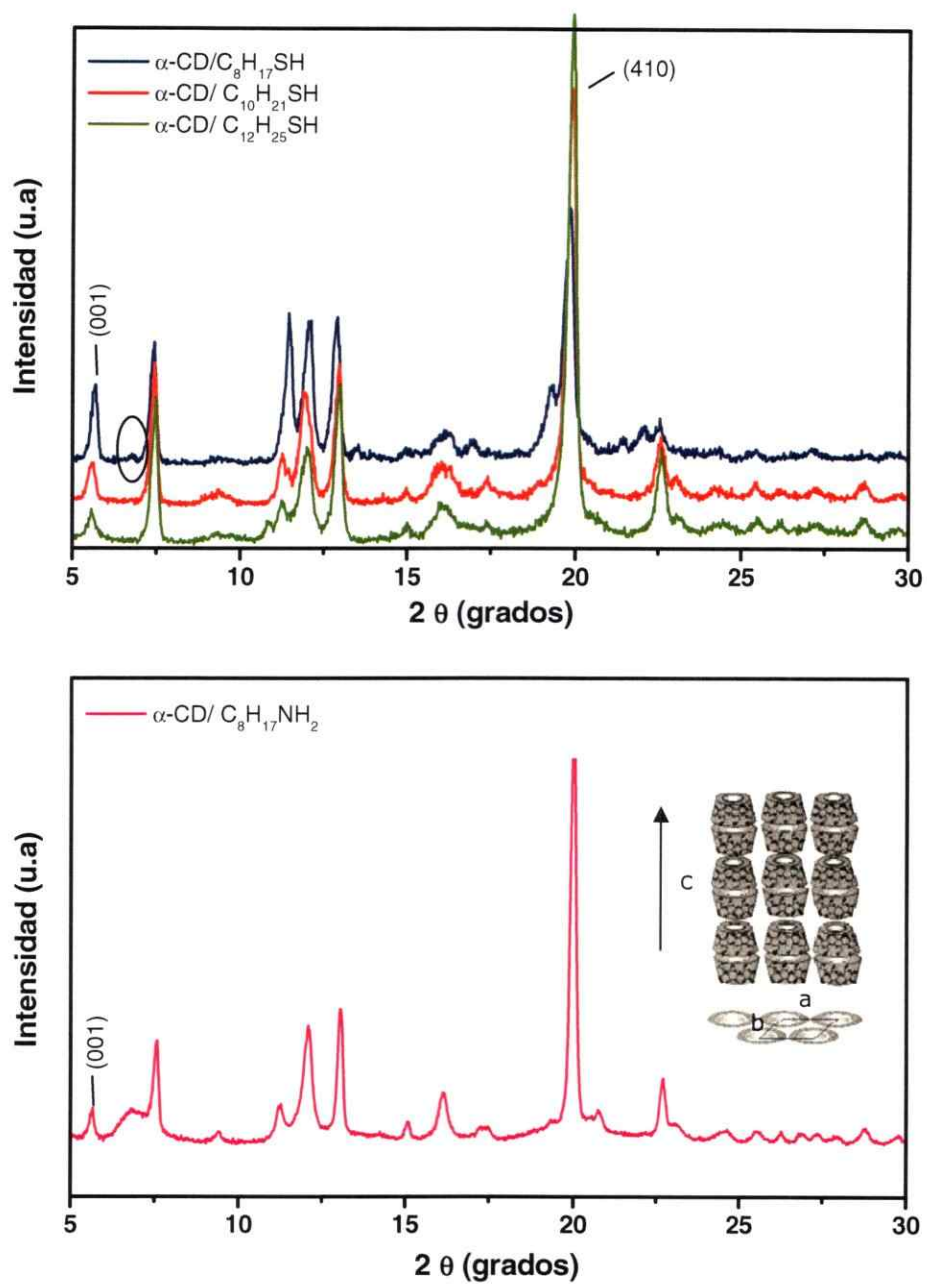
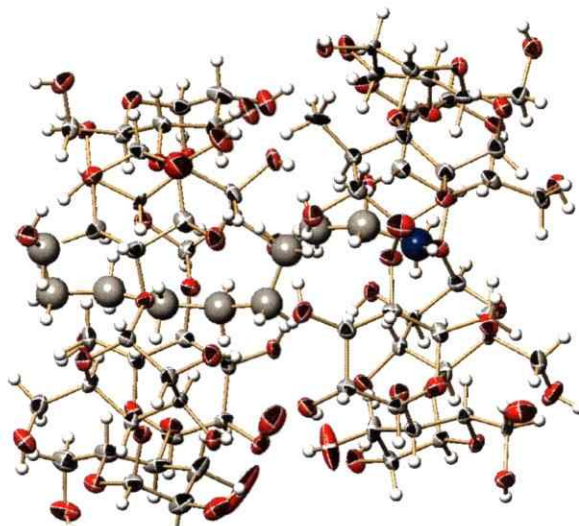


Figura 3.9. Difractogramas de las estructuras hexagonales de los complejos de  $\alpha$ -CD.

### 3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL DE LA ESTRUCTURA $\alpha$ CD/OCTILAMINA

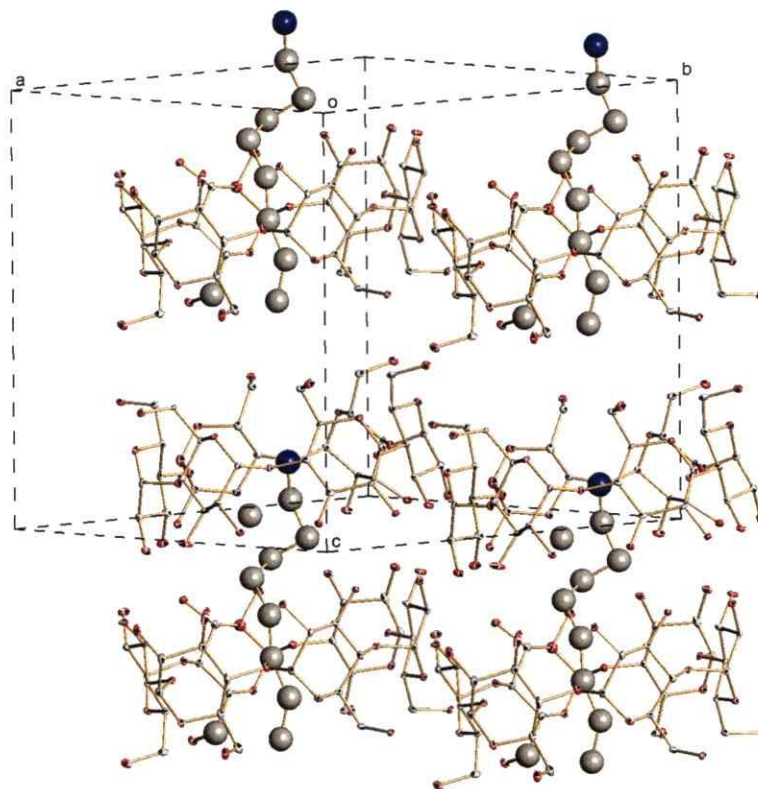
De los compuestos de inclusión estudiados se pudo obtener monocristales sólo del complejo  $\alpha$ -CD/C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>, siendo posible determinar la estructura cristalina. Se encuentra un alto contenido de agua ocluida en la estructura (24 moléculas aproximadamente), lo cual es el reflejo de la ultra sensibilidad del cristal con respecto a la posibilidad de desolvatación. Los datos cristalográficos se compilan en la Tabla 3.4. Debido a la complejidad de la estructura no puede ser considerada como la de un compuesto de moléculas pequeñas convencionales,<sup>7</sup> por lo que la resolución de los datos de difracción y la exactitud de los parámetros geométricos fueron limitadas. **Sin embargo, la orientación *Head-to-Head* fue inequívocamente determinada.**

Entre los oxígenos glucosídicos de la molécula de  $\alpha$ -CD se forman ángulos cercanos a los 120°, al igual que en un hexágono regular, por lo que la molécula de  $\alpha$ -CD posee un eje de simetría 6. La  $\alpha$ -CD forma dímeros HH cuando constituye el complejo de inclusión a través de 6 enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos secundarios de los dos monómeros con una distancia intermolecular promedio de 2.8 Å (rango 2.7-2.9Å).



**Figura 3.10.** Diagrama ORTEP de la estructura  $\alpha$ -CD/octilamina. Por simplicidad se han omitido las moléculas de agua.

Los dímeros se alinean a lo largo del eje cristalográfico  $c$ , formando canales infinitos. La Figura 3.11 representa el empaquetamiento de los complejos.



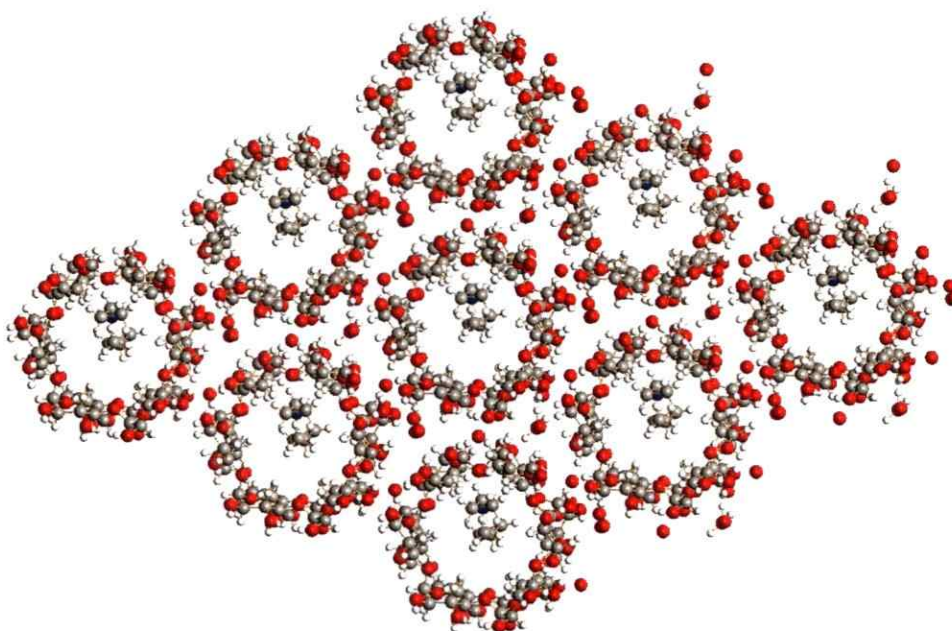
**Figura 3.11.** Empaquetamiento del complejo  $\alpha$ -CD/C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>.

La dimensión del eje *c* es tres veces superior a la dimensión del dímero, debido a que las  $\alpha$ -CD's se apilan unas con otras para formar columnas infinitas, en las cuales la molécula huésped se ordena linealmente en la estructura cristalina. La conformación del monómero de  $\alpha$ -CD se estabiliza por puentes de hidrógeno intramoleculares entre los grupos hidroxilos secundarios unidos al carbono 3 con los grupos hidroxilos secundarios unidos al carbono 2 de la molécula de glucosa vecina.

Tabla 3.4. Datos cristalográficos y refinamiento estructural de  $2\alpha$ -CD/ $C_8H_{17}NH_2$

<b>Fórmula empírica</b>	C72 H120 N2 O60
<b>Peso molecular</b>	1973.70
<b>Temperatura</b>	120(2)
<b><math>\lambda</math> (Å)</b>	0.71073
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P1
<b>Cristal: color, forma</b>	Incoloro, hexagonal
<b><i>a</i> (Å)</b>	13.8265(8)
<b><i>b</i> (Å)</b>	13.8511(8)
<b><i>c</i> (Å)</b>	54.550(7)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	92.974(4)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	91.836(4)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	119.577(3)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	2604.5(3)
<b>Z</b>	1
<b><i>D</i> (mg.m<sup>-3</sup>)</b>	1.258
<b><math>\mu</math> (Mo K<math>\alpha</math>) (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.965
<b><i>F</i> (000)</b>	1046
<b>Rango <math>\theta</math> para la colección de datos (°)</b>	2.83 a 66.50
<b>Rango hkl</b>	-16 < h < 15 -15 < k < 15 -18 < l < 18
<b>Reflexiones (collectadas, <math>R_{int}</math>)</b>	15227, $R_{int} = 0.102$
<b>Datos/parámetros/ restricciones</b>	10918/1362/11
<b>R final, índices [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b>	$R_1 = 0.0888,$ $wR_1 = 0.2272$
<b>R índices (todos los datos)</b>	$R_2 = 0.0962,$ $wR_2 = 0.2341$
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.002
<b>Diferencia de picos y huecos / e. Å<sup>-3</sup></b>	1.311 y -0.498

Además, entre las columnas de dímeros de  $\alpha$ -CD hay aproximadamente 10 a 12 moléculas de agua, que se encuentran en la zona de los hidroxilos primarios y que actúan agrupando las columnas (Figura 3.12). Un aspecto importante es que dentro de las cavidades de la matriz no hay presencia de moléculas de agua, cuando se encuentra el huésped presente, permitiéndole a éste disponerse de una manera helicoidal dentro de la cavidad hidrofóbica, sin presencia de otra conformación. El grupo amino se localiza en uno de los extremos correspondientes a los hidroxilos primarios. La cadena alifática presenta una conformación de zig-zag con un doblez en el medio de la misma (Figura 3.11). El ancho de la  $\alpha$ -CD en la parte de los hidroxilos secundarios, permite este doblez. Esta misma distorsión del huésped en el medio del dímero se reportó en la estructura cristalina del complejo  $\alpha$ -CD/1,14-ácido tetradecanoico.<sup>8</sup> No existen interacciones entre las moléculas huéspedes de dos dímeros vecinos.



**Figura 3.12.** Vista frontal al eje c del empaquetamiento del complejo  $\alpha$ -CD/ $C_8H_{17}NH_2$ .



### 3.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

El estudio realizado por SEM a la  $\alpha$ -CD nativa y a los compuestos de inclusión de  $\alpha$ -CD demostró el cambio de morfología de la  $\alpha$ -CD nativa cuando ésta interacciona con un alquiltiol u octilamina para formar un microcristal del complejo supramolecular. Las micrografías muestran que la  $\alpha$ -CD presenta una morfología amorfa mientras que los cristales del complejo de inclusión de  $\alpha$ -CD permiten formar estructuras hexagonales. El análisis por EDS muestra la composición cualitativa de los complejos estudiados.

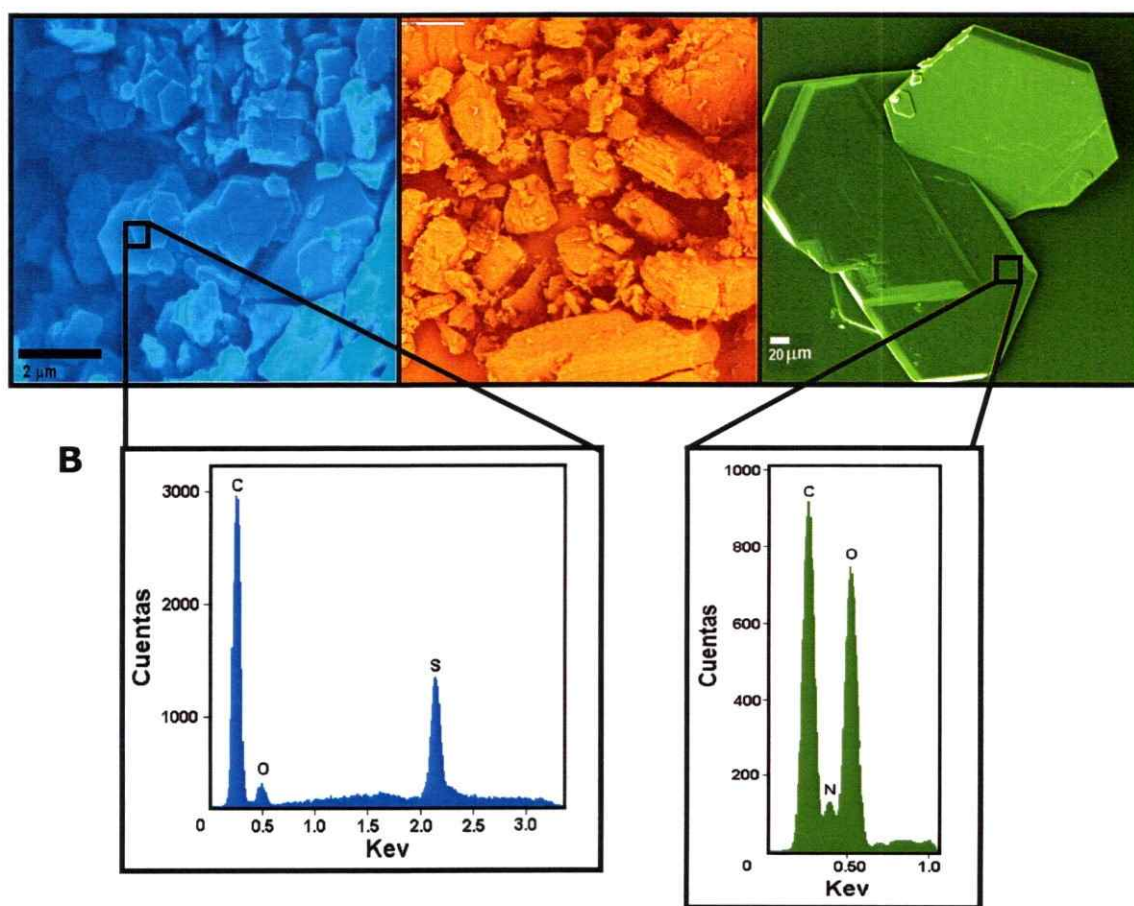


Figura 3.13. (A) Cambio de morfología desde la  $\alpha$ -CD a complejos y (B) EDS de complejos de  $\alpha$ -CD.

**REFERENCIAS TERCER CAPÍTULO**

1. Nascimento, C. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 3209.
2. Chanketadze y col. *J. Chromatogr. A*, **1998**, *798*, 315.
3. Fielding, L. *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 6151.
4. Valerian, T. y col. *Chem. Rev.*, **1998**, *8*, 1741.
5. Harada, A. y col. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5698.; Huang, L. Y col. *Polimer*, **1998**, *39*, 4857.
6. Jara, P. y col. *J. Incl. Phenom.*, **1998**, *32*, 1.
8. Benner, K. y col. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 743.
9. Makedonopoulouand, S. y col. *Carbohydrate Research*, **2001**, *335*, 213.

---

**4**

---

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN:  
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS  
DE COBRE, PLATA, ORO Y  
PALADIO**

“Pienso, luego existo”.

**René Descartes**



---

## 4.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

---

Para la formación del auto-ensamble dirigido de nanopartículas Cu, Ag, Au y Pd sobre los microcristales de los compuestos de inclusión de  $\alpha$ -CD/alquiltioles se utilizó la técnica de desintegración catódica. Esta técnica permitió depositar una fina capa de NPs sobre las caras de los microcristales supramoleculares. El complejo consistente en un polvo blanco dispuesto como una capa homogénea se torna superficialmente de color rosado-gris lo que es indicativo de la interacción de nanopartículas en la superficie del sustrato. Un mayor tiempo de exposición de la muestra al *sputtering* produce una capa dorada en la superficie del sustrato y el posterior análisis permite evidenciar partículas de mayor diámetro (200 nm).

---

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

---

### 4.2.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

La reducción de las dimensiones del material, genera efectos en las propiedades ópticas. La dependencia puede ser clasificada en dos grupos. Uno es debido al incremento del *gap* generado por el confinamiento y el otro es concerniente a la Resonancia de Plasmón Superficial.<sup>1</sup>

#### 4.2.1.1 RESONANCIA DE PLASMÓN SUPERFICIAL (RPS)

La RPS es la excitación colectiva de todos los electrones libres que se encuentran dentro de la banda de conducción, conduciendo a una oscilación en fase, cuando el tamaño de la nanopartícula metálica es inferior a la longitud de onda de la radiación incidente. El campo eléctrico de la radiación incidente induce a una polarización de los electrones libres concernientes a la red catiónica (generada por la transición electrónica de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, formando pares agujero-electrón denominados *excitones de Wannier*).<sup>2</sup> La diferencia neta de la carga ocurre en la superficie de las NPs, que alternadamente actúan como fuerzas de restauración. De esta manera se crea una oscilación dipolar de los electrones con una frecuencia exacta. La RPS es por lo tanto una excitación dipolar de toda la partícula entre los electrones libres (cargados negativamente) y esta red cargada positivamente.<sup>1</sup>

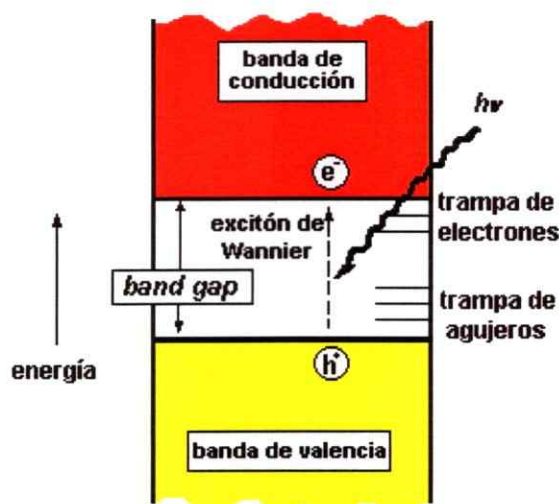


Figura 4.1. Esquema energético de un semiconductor.

En el año 1908 el físico alemán *Gustav Mie* (1868 - 1957) fue el primero en explicar el color rojo de los coloides de oro mediante la resolución analítica de las

ecuaciones de Maxwell para una onda electromagnética que interactúa con una esfera metálica pequeña.<sup>3</sup> La solución de este cálculo conduce a una serie de oscilaciones multi-polares de la sección transversal de la nanopartícula:

$$\sigma_{ext} = \left[ \frac{2\pi}{|\kappa|^2} \right] \Sigma(2L+1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad (4.1)$$

$$\sigma_{sca} = \left[ \frac{2\pi}{|\kappa|^2} \right] \Sigma(2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (4.2)$$

Con  $\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}$  y

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (4.3)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (4.4)$$

Donde  $m = n/n_m$ , siendo  $n$  el índice de refracción complejo y  $n_m$  el índice de refracción real del medio que rodea la nanopartícula.  $k$  es el vector de onda y  $x = kr$ , donde  $r$  es el radio de la partícula metálica.  $\psi_L$  y  $\eta_L$  son las funciones cilíndricas Ricatti-Bessel.  $L$  es el índice de las sumas parciales de las ondas.

Las ecuaciones (4.3) y (4.4) indican claramente que la resonancia de plasmón depende explícitamente del tamaño de la partícula,  $r$ . Cuando la partícula incrementa su tamaño, los términos de orden superior (ej: luz) se vuelven importantes, no pudiendo polarizar homogéneamente a la partícula y por tanto se produce un ensanchamiento que desplaza a la RPS a mayores valores de longitudes de onda.

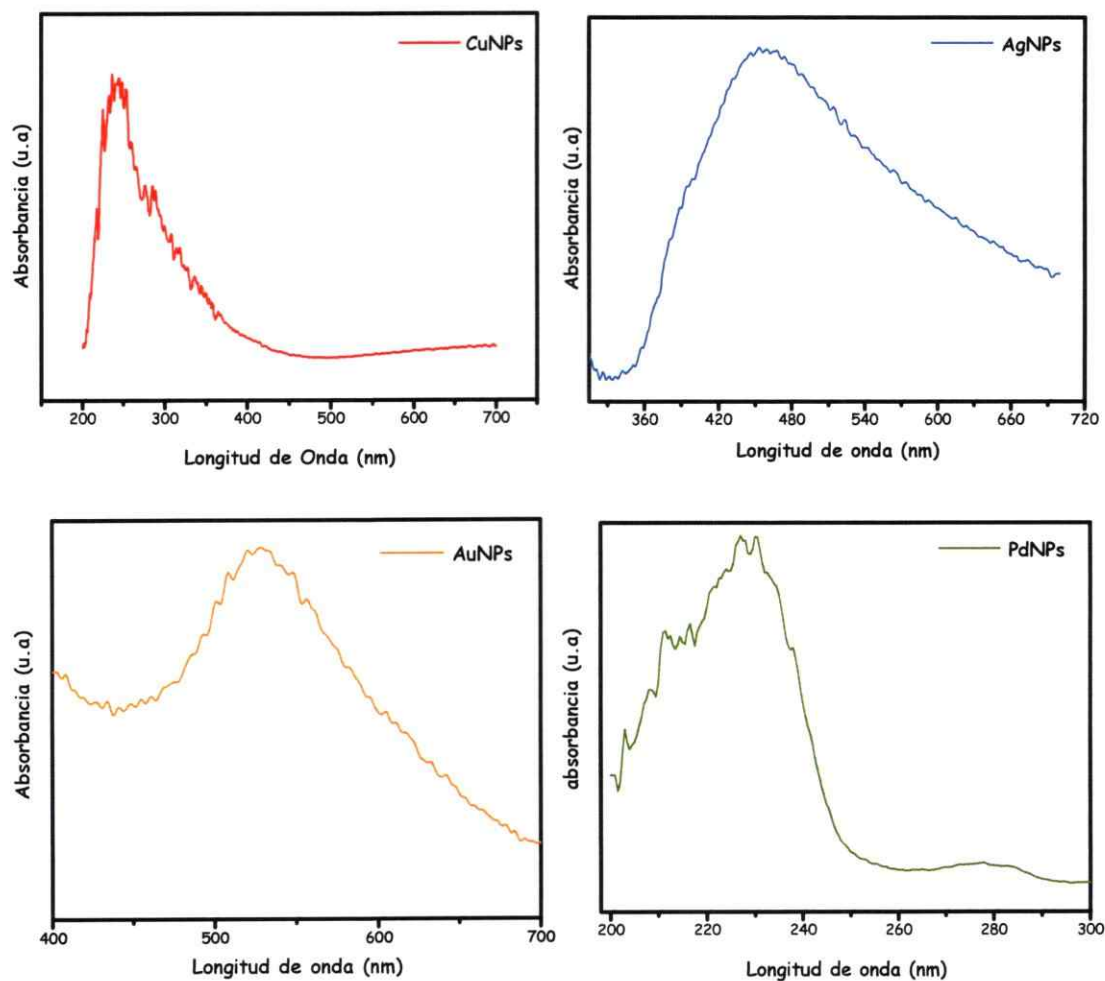
La dependencia de tamaño del espectro de absorción óptica es más complicada para partículas pequeñas (diámetros menores a la longitud de onda incidente), donde sólo es importante el término dipolar. La teoría de *Mie* puede simplificarse a la siguiente ecuación (aproximación dipolar):

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{9\omega\epsilon_m^{\frac{3}{2}} V \epsilon_2(\omega)}{c \{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2\}} \quad (4.5)$$

Donde  $V$  es el volumen de la partícula,  $\omega$  es la frecuencia angular de la luz incidente,  $c$  es la velocidad de la luz, y  $\epsilon_m$  y  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  son las constantes dieléctricas de la nanopartícula y del material que la rodea, respectivamente.<sup>1</sup>

La ecuación (4.5) muestra que el coeficiente de extinción no depende del tamaño de la partícula; sin embargo, dicha dependencia se observa experimentalmente.<sup>4-6</sup> Obviamente, esta discrepancia se plantea en el supuesto de la teoría de *Mie*, que la estructura electrónica y la constante dieléctrica de nanopartículas son las mismas que las de su forma macroscópica, que han dejado de tener validez cuando el tamaño de las partículas se vuelve muy pequeño. Por lo tanto, la teoría de *Mie* necesita ser modificada mediante la introducción de los efectos cuánticos de tamaño en partículas más pequeñas.

La figura 4.2 muestra que las NPs depositadas sobre la superficie de los microcristales de los compuestos de inclusión exhiben un máximo de absorción característico de la Resonancia de Plasmón Superficial, lo que es indicativo de nanopartículas esféricas de diámetro de 10 nm.



**Figura 4.2.** Espectro óptico de las nanopartículas obtenidas (medido por Reflectancia difusa).

Estos resultados están en concordancia con los espectros teóricos calculados por *Creighton e Eidon*,<sup>6</sup> empleando la Teoría de *Mie*. Los cálculos de *Creighton* se llevaron a cabo considerando partículas esféricas con diámetros de 10 nm. Estos cálculos predicen una absorción continua en la región UV-Visible, la cual se incrementa hasta la formación de una banda descrita en términos de la resonancia de plasma característica de cada metal.

El leve corrimiento y ensanchamiento de la banda de resonancia hacia el rojo se puede asignar al acoplamiento dipolar entre las NPs cercanas y al cambio del medio dieléctrico.<sup>5</sup>

Los estudios ópticos permiten determinar el tiempo óptimo de exposición del sustrato supramolecular a la acción del método físico de obtención de NPs (anexos), donde se aprecia claramente la dependencia del tamaño de las NPs con el aumento del tiempo de exposición, determinándose además que una exposición azarosa de las caras de los microcristales al *sputtering* da mejores resultados que una sola exposición con mayor tiempo. Dicho tiempo se resume en la siguiente tabla, junto a energías de enlace metal-metal y sus radios atómicos reportados en literatura:

Tabla 4.1. Datos tiempo de exposición a PVD

Metal	Tiempo de exposición (s)	Radios Atómicos (pm)	Energías de Enlace (kJ/mol)
Cobre	55	127.8	338.9
Plata	40	144.5	288.7
Oro	25	144.2	343.1
Paladio	40	137.6	389.1

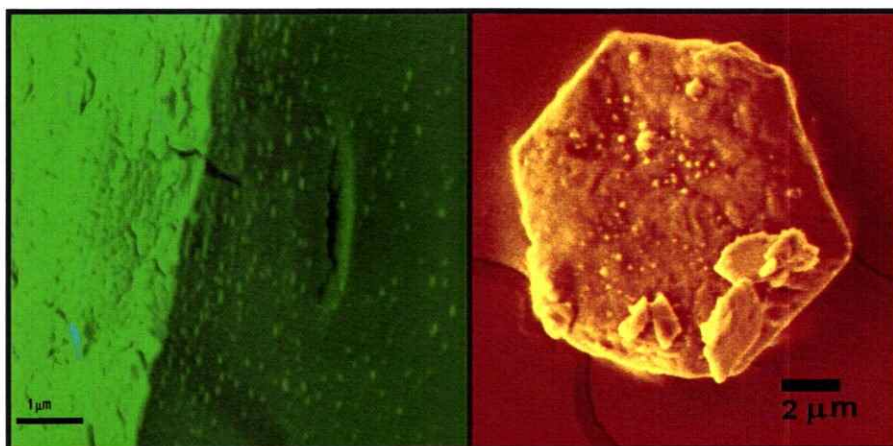
Para poder correlacionar el tiempo de exposición con la naturaleza metálica, se analizaron los radios atómicos y las energías de enlace metal-metal. Dicho análisis permite inferir que mayores volúmenes (mayor blandura), implican menor tiempo de exposición. Esto debido a que los electrones de valencia se encuentran interaccionando en menor grado con el núcleo, por lo tanto, confiere un carácter blando al sistema metálico estudiado y un menor tiempo de exposición para formar partículas de tamaño nanométrico. Por otra parte, desde un punto de vista energético a valores de energías mayores, se espera un mayor

tiempo para “arrancar” un átomo del sustrato metálico y por lo tanto mayor tiempo para formar las nanopartículas. En base a lo anteriormente planteado se esperaría el siguiente orden (creciente de izquierda a derecha) de tiempo de exposición; Ag < Au < Pd < Cu, Sin embargo se observa que; Au < Ag  $\equiv$  Pd < Cu, por lo que no concuerda con lo planteado. Esto puede deberse a que para el caso de Ag y Pd, necesitarían un mayor tiempo, debido a que la lámina metálica estaría cubierta por una fase oxidada, impidiendo formar NPs en el orden esperado.

#### **4.2.2 MICROSCOPIAS ELECTRÓNICAS: DE BARRIDO (SEM) Y DE TRANSMISIÓN (TEM)**

La Microscopía Electrónica de Barrido muestra el depósito selectivo de NPs sobre el plano (001) del cristal con respecto al plano (100) del compuesto de inclusión de  $\alpha$ -CD. Teniendo en cuenta que los complejos presentan una estructura hexagonal y que el huésped se ordena a lo largo del eje *c* con el grupo -SH y -NH<sub>2</sub> saliendo del plano, pudiendo interactuar con los átomos metálicos para formar a través de un crecimiento epitaxial las NPs metálicas correspondientes. Por lo tanto se puede asumir que el plano (001) es el plano preferencial para la deposición de estas nanopartículas. Una imagen SEM representativa es mostrada en la figura 4.3 donde se ve claramente la adhesión selectiva de AuNPs y PdNPs sobre el plano (001) del cristal de  $\alpha$ -CD/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH y  $\alpha$ -CD/C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH respectivamente. Este estudio confirma la hipótesis relacionada con que el huésped estabiliza a las NPs de una manera dirigida, generando láminas bidimensionales sobre una cara del cristal supramolecular. Por otra parte se han intentado obtener imágenes SEM de NPs de Cu y Ag y aún no ha sido posible observar la selectividad de depositación de dichos metales.





**Figura 4.3.** Micrografía SEM de la deposición selectiva de NPs sobre el plano (001) de los compuestos de inclusión de  $\alpha$ -CD.

El ordenamiento hexagonal y diámetro de las NPs estudiadas sobre la superficie de los microcristales son observados por Microscopía de Transmisión Electrónica. El ordenamiento hexagonal es de un orden del 40 a 50% del total de la población de NPs formadas, independiente del metal utilizado. Los patrones de difracción de electrones mostrados en la tabla 4.2 demuestran la naturaleza metálica de las NPs obtenidas y la formación de fases oxidadas, con los planos correspondientes para una fase cúbica centrada en las caras.

**Tabla 4.2.** Planos cristalinos de las distintas fases estudiadas.

<b>Fases metálicas</b>	<b>Planos cristalinos</b>
<b>oro</b>	(111), (200), (220) y (311)
<b>Plata /óxido de plata (I)</b>	(110), (200), (211) y / (111)
<b>Cobre/ óxido de cobre (II)</b>	(200),(220)/ (220) (200) y (111)



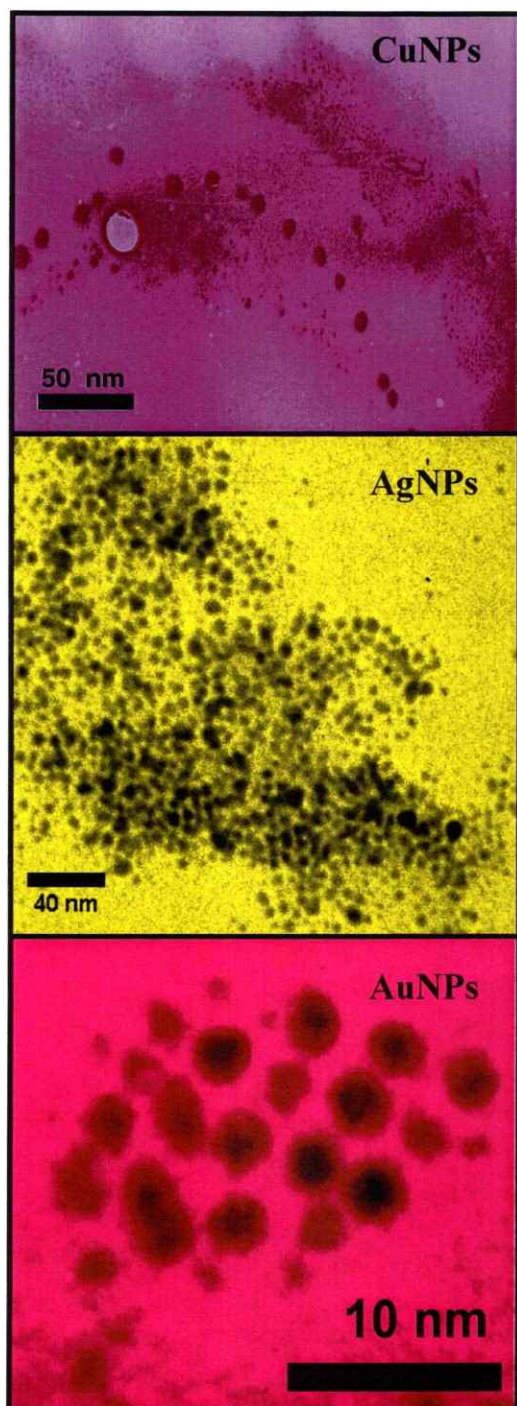


Figura 4.4. Micrografía TEM de NPs.

La hipótesis acerca del crecimiento epitaxial de las nanopartículas es confirmada por estudios de TEM, debido a que ellas se distribuyen de una manera hexagonal sobre la cara (001) del cristal. Dicho ordenamiento se encuentra gobernado por los grupos funcionales  $-SH$  y  $-NH_2$  que estabilizan a las nanopartículas, generándose así, su nucleación y posterior crecimiento.

A través de un estudio estadístico se determinó además el tamaño de partícula para cada sistema.

Este consistió en medir el diámetro de 200 a 700 partículas en diferentes micrografías TEM para cada compuesto mediante lo descrito en la sección 2.3.6. Los histogramas de distribución de tamaño obtenidos de este análisis pueden visualizarse en la figura 4.5 y un resumen de los resultados encontrados en la tabla 4.3.

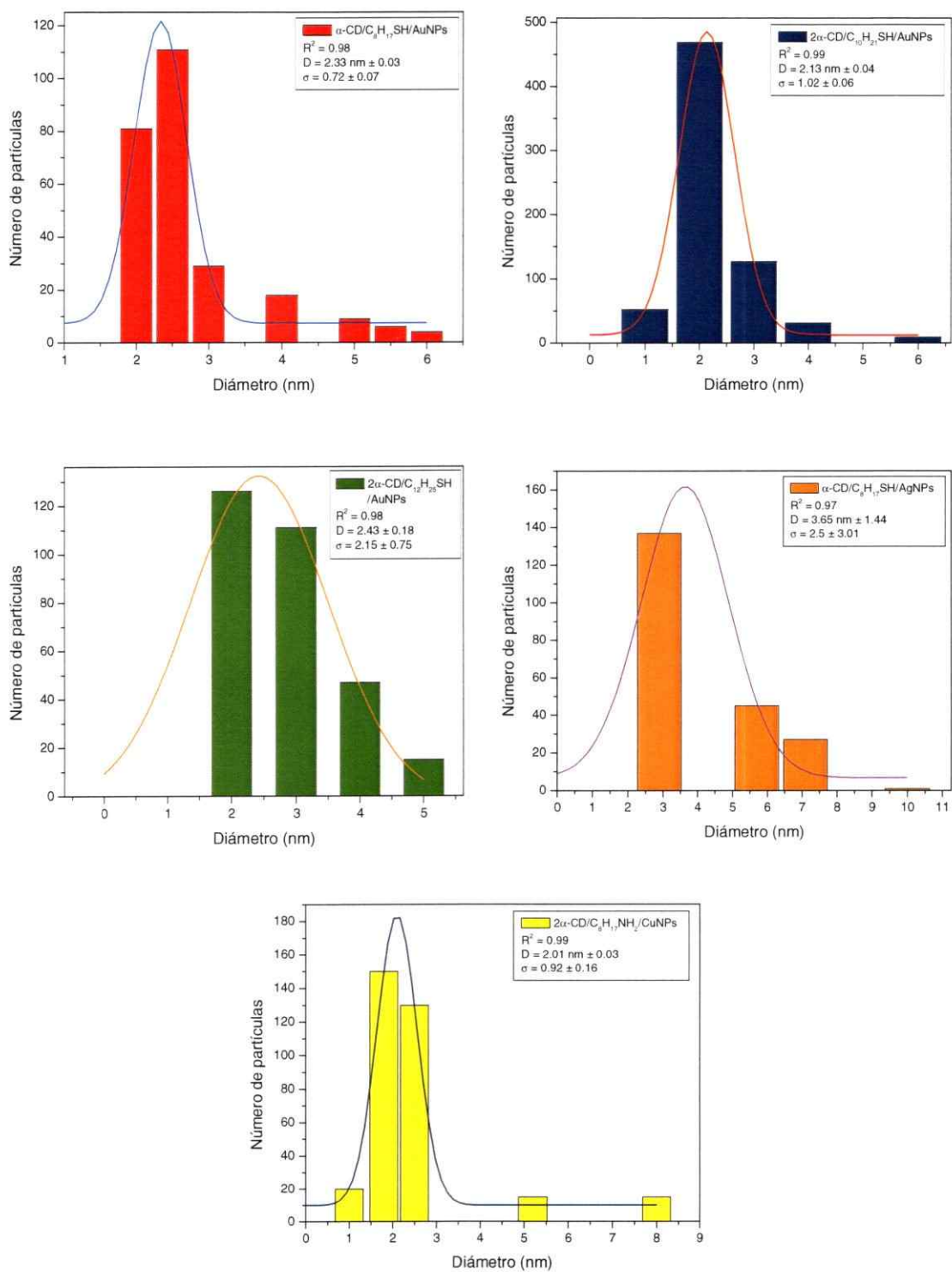


Figura 4.5. Histogramas de distribución de tamaño de las nanopartículas estudiadas.

De los histogramas se infiere que los tamaños promedios para los sistemas estudiados son semejantes, presentando un leve incremento para el compuesto  $2\alpha$ -CD/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH/AuNPs (considerando el tiempo de exposición). Por lo tanto de los tres complejos estudiados con el grupo funcional -SH, el que estabiliza en menos proporción y con una mayor dispersión a las partículas es el de cadena más larga. Este fenómeno puede ser atribuido a que la molécula dodecanotiol se encuentra enrollada en el interior de la cavidad de CD, por lo que impediría al grupo estabilizador (-SH) salir del plano para interactuar con el metal. Por otra parte, este incremento es insignificante si se considera la resolución del microscopio. Sin embargo, los tamaños obtenidos son pequeños considerando el método físico de obtención de NPs propuesto en este trabajo, contradiciendo lo reportado en literatura, en que se menciona como una de las desventajas de los métodos físicos existentes.<sup>7</sup>

Tabla 4.3. Parámetros estadísticos del tamaño de partícula.

nanoarquitecturas	D (nm)	$\sigma$ (nm)	Nº de NPs
$\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH/AuNPs	2.33	0.72	258
$2\alpha$ -CD/C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH/AuNPs	2.13	1.02	688
$2\alpha$ -CD/C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH/AuNPs	2.43	2.15	299
$2\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>2</sub> /CuNPs	2.01	0.92	320
$\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH/AgNPs	3.65	2.5	210

### 4.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS DE $\alpha$ -CD CON NPS

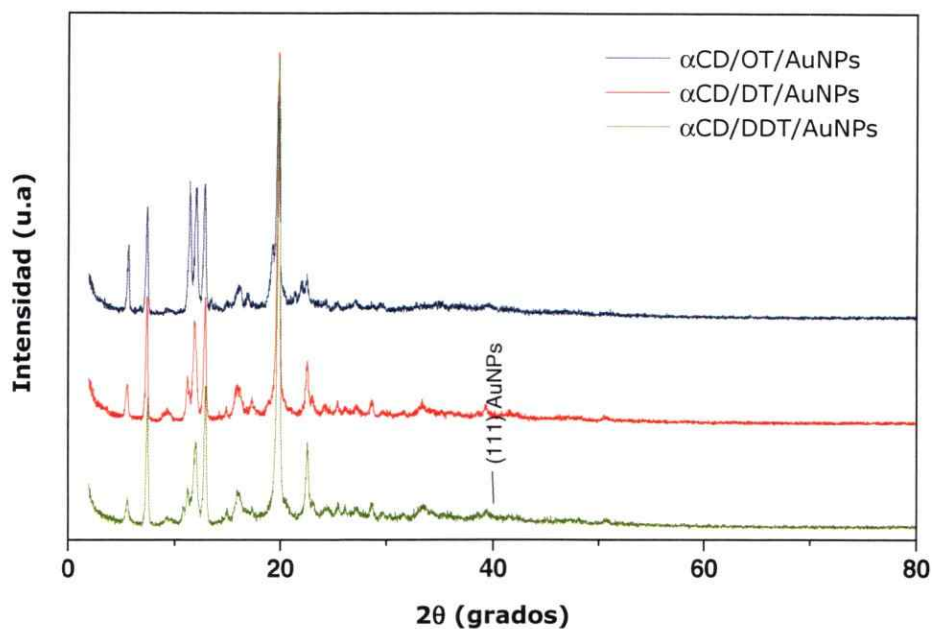
El análisis por Difracción de Rayos-X de polvo confirma que la estructura base de la matriz se mantiene inalterada. Los difractogramas muestran líneas de difracción adicionales, características de las fases cristalinas de las nanopartículas,<sup>8</sup> las que son presentadas en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Planos cristalinos FCC de nanopartículas sobre compuestos de inclusión

<i>Nanoarquitecturas químicas</i>	(hkl)
$\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH/AuNPs 2 $\alpha$ -CD/C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SH/AuNPs 2 $\alpha$ -CD/C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH/AuNPs	(111), (200), (220), (331)
2 $\alpha$ -CD/C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>2</sub> / CuNPs; Cu <sub>2</sub> ONPs; CuONPs	(111), (200); (110), (200); (-110), (-111), (111), (202)

Para confirmar que la estructura se mantiene inalterada se indexaron los difractogramas para las tres estructuras cristalinas de oro. Estos difractogramas con sus respectivos parámetros se adjuntan en el anexo. Para evidenciar las líneas de difracción de las AuNPs se les realizó un mayor tiempo de exposición al sustrato supramolecular, obteniendo partículas metálicas de mayor tamaño. Los parámetros de red en especial el parámetro *c*, se incrementa levemente con respecto a los compuestos de inclusión puros. Este incremento se atribuye a la migración de la molécula incluida dentro de la estructura supramolecular cuando interacciona con la NP, ya que ocurre un desplazamiento hacia fuera del plano de la  $\alpha$ -CD, obligándola a aumentar la distancia entre los monómeros que constituyen la matriz.

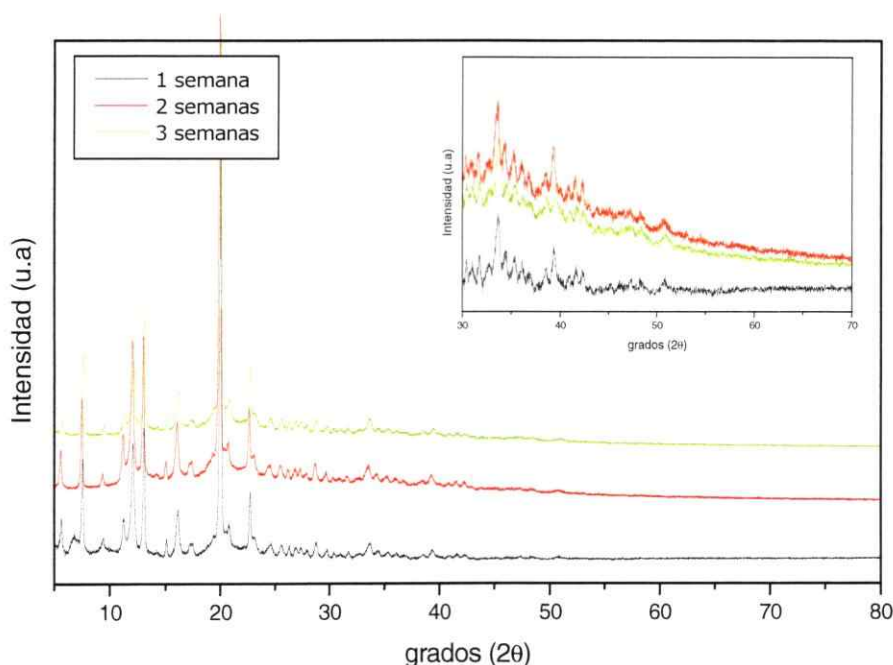
Este desplazamiento lo hemos denominado “**Tropismo Metálico**”.<sup>8</sup>



**Figura 4.6.** Difractograma de AuNPs sobre compuestos de inclusión de  $\alpha$ CD/alquiltioles.

Estudios realizados a las nanopartículas de cobre muestran diferentes fases cristalinas, debidas al estado de oxidación del metal (Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ ). Para confirmar que las nanopartículas que se forman del proceso sintético son óxidos metálicos y no cobre cero, se realizaron difractogramas a través del tiempo. Estos demuestran que las fases permanecen invariables y no son producto de un proceso de oxidación debida a la exposición del sistema nanosupramolecular al aire, sino que se forman NPs de fases cristalinas de Cu (I) y Cu (II) mediante la síntesis física, que utiliza una lámina oxidada de dicho metal.





**Figura 4.7.** Difractograma del proceso de oxidación de las CuNPs. El tiempo mencionado en el difractograma es el transcurrido después de la síntesis.

## 4.3

# FORMACIÓN DE ESTRELLAS DE ORO MEDIANTE SISTEMAS SUPRA-NANOMOLECULARES

Para confirmar la hipótesis de que la estabilización de NPs será hetero-epitaxial y hexagonal debido a la estabilización por los complejos de inclusión se realizó, un estudio de la interacción de la  $\alpha$ -CD nativa con Au que demostró que la ausencia del grupo-SH del huésped impide la formación de NPs de tamaño inferior a los 20 nm y un ordenamiento hexagonal dirigido, sino que se obtienen NPs agregadas y la formación de nanobarras que posteriormente se aglomeran generando microestrellas ( $\mu$ Sts) como se aprecia en la figura 4.10. Esto se debe a que hay un

porcentaje de las CD's ordenadas en canales hexagonales que cristalizan con una estructura cristalina tipo canal (como lo confirma la micrografía TEM).

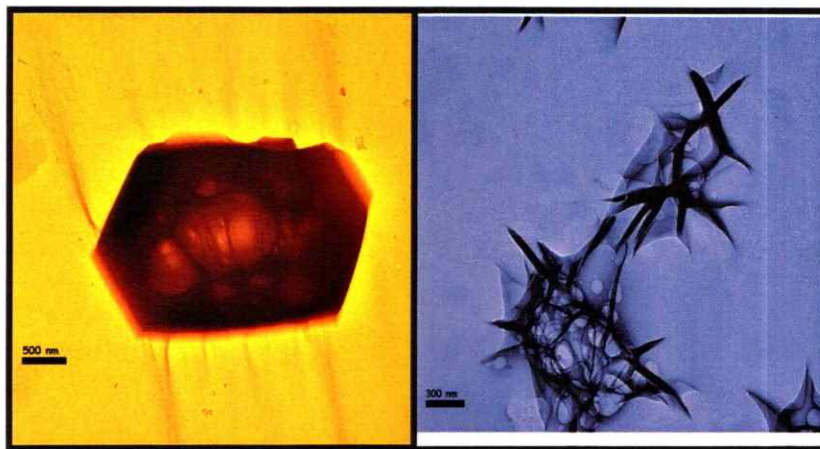


Figura 4.8. Micrografías TEM del proceso de nucleación de barras y ciclodextrina hexagonal.

El estudio de las propiedades ópticas de las AuNPs concuerda con la BPS característica del metal,<sup>6</sup> aunque ligeramente desplazada hacia longitudes de onda mayores (549 nm), debido al incremento de tamaño de éstas.<sup>9</sup>

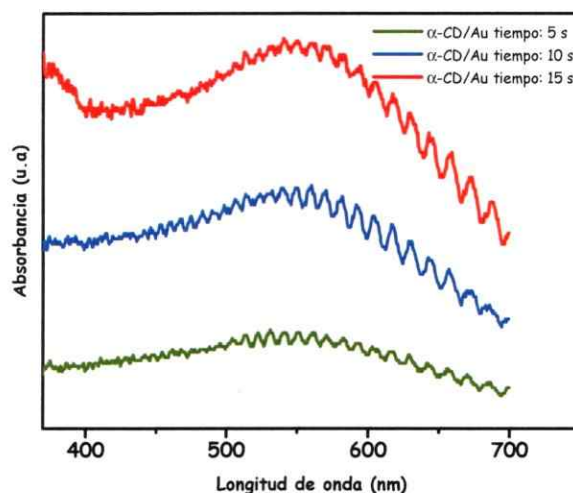
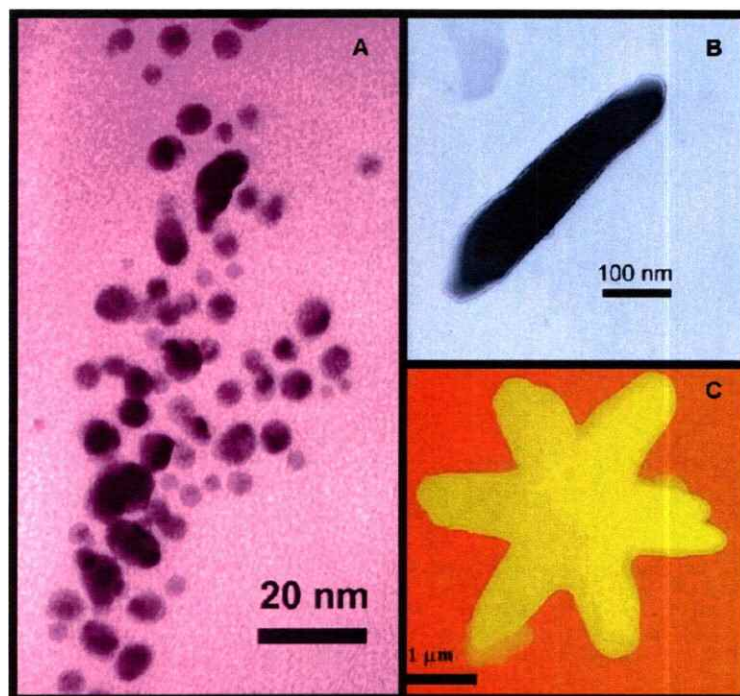


Figura 4.9. Banda de plasmón superficial de AuNPs sobre CD's.

Posterior a la formación de las AuNPs, comienza espontáneamente el proceso de nucleación de estas NPs y que están depositadas en cierto porcentaje de una manera hexagonal, permitiendo la formación de Au $\mu$ ST. Este proceso se ilustra en la figura 4.11.



**Figura 4.10.** Nanoestructuras sobre  $\alpha$ -CD pura. (A) AuNPs agregadas, (B) nanobarra solitaria y (C) microestrella.

Este proceso de agregación de las AuNPs se debe, presumiblemente a que los grupos hidroxilos que se encuentran al exterior de la macromolécula de  $\alpha$ -CD, interaccionan débilmente con el metal (interacción blando-duro), estabilizando a las NPs momentáneamente e induciendo una aglomeración de éstas, para producir estructuras en forma de estrellas.



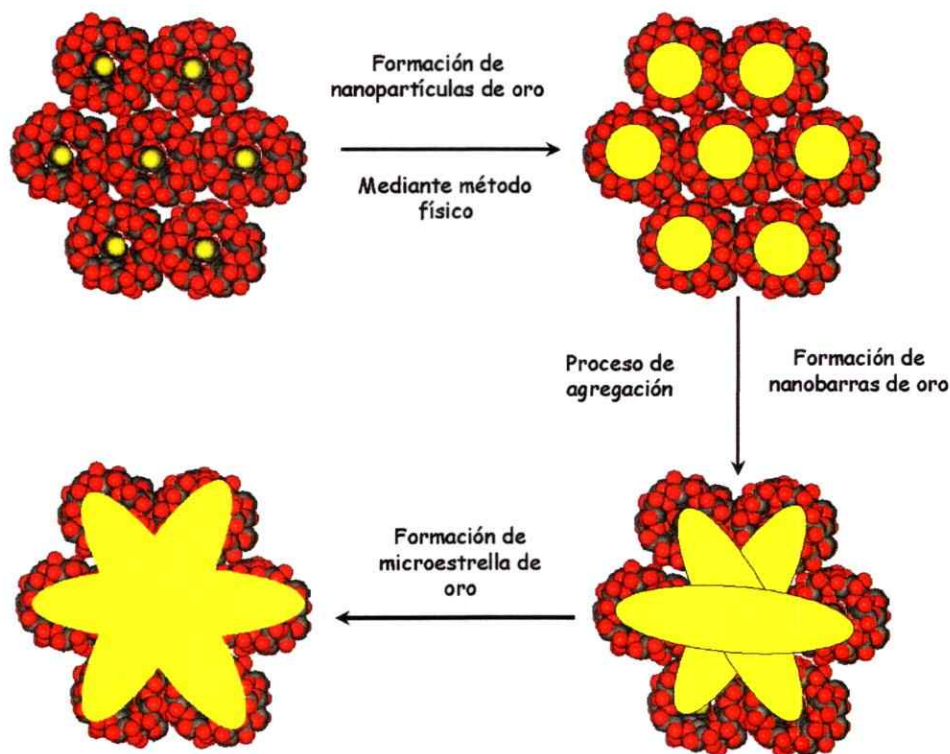


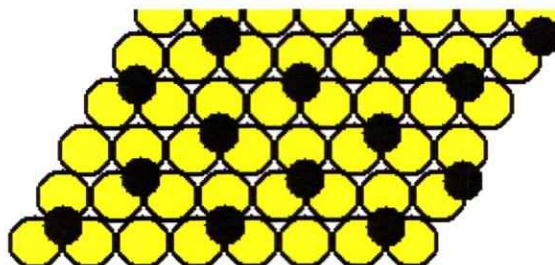
Figura 4.11. Representación del mecanismo de formación de estrellas de oro.

## 4.4

### LA INTERACCIÓN ORO-TIOL ES ¿UN ENLACE QUÍMICO O UNA INTERACCIÓN INTERMOLECULAR?

La química superficial de alcanotioles (RSH) adsorbidos en láminas de oro con empaquetamiento compacto que actúan como sustratos (*soft lithography*) es formalmente **un proceso de adición oxidativa**.<sup>10</sup> La capa externa, aunque policristalina, expone regiones de un ordenamiento hexagonal compacto de planos de átomos de oro, como se ilustra en la figura 4.12. Los sitios de adsorción se encuentran en las depresiones formadas por tres átomos de oro en la superficie.<sup>11</sup> El número de depresiones es igual al número de átomos de oro

superficiales. Cuando las moléculas de RSH hacen contacto con el sustrato son adsorbidas espontáneamente hacia la superficie limpia de oro de una forma ordenada, o sea, **se auto-ensamblan**.<sup>11</sup>



**Figura 4.12.** Ordenamiento hexagonal compacto de moléculas de alcanotiol adsorbidas (círculos pequeños) que ocupan un sexto de los sitios triples en la red de átomos de oro con empaquetamiento compacto (círculos grandes). Imagen ref.Nº 11

El mecanismo mediante el cual se produce la adsorción, hace que por cada molécula de alcanotiol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$  que pierde el átomo de hidrógeno del grupo sulfhidrilo  $-\text{SH}$ , se adquiera una carga negativa adhiriéndose a la superficie como un tiolato al orientar el átomo terminal  $-\text{S}^-$  hacia la depresión entre un trio de átomos de oro, tal y como se indicó previamente. La reacción en la superficie se podría escribir de la forma siguiente:



Donde  $\text{Au}_m$  representa la capa externa de la película de oro que contiene  $m$  átomos. La expresión  $(\text{Au}_3^+)$  corresponde al trío de átomos de oro cargado positivamente que forma la depresión en la superficie donde el ión tiolato terminal forma un enlace con el ión  $\text{Au}_3^+$ . El enlace azufre-oro que retiene al alcanotiol en el lugar es bastante fuerte ( $\sim 184$  kJ/mol) por lo que la adhesión

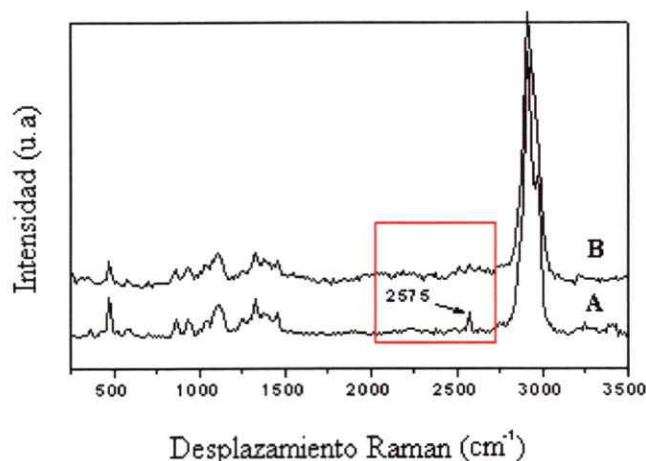
representa formalmente un enlace covalente.<sup>11</sup> El enlace ocurre en una sexta parte de los sitios del plano (111), y estos sitios están ocupados de modo regular para poder formar una capa con empaquetamiento hexagonal compacto, con un parámetro de red igual a  $\sqrt{3} a_0 = 0.865$  nm, donde  $a_0 = 0.4995$  nm es la distancia entre los átomos de oro en la superficie.<sup>11</sup>

Por otra parte los sistemas propuestos en esta tesis son totalmente diferentes a los sistemas mencionados anteriormente, debido a que los sustratos son alcanotioles ordenados hexagonalmente, los cuales se encuentran incluidos en las macromoléculas de CD, actuando como moléculas estabilizantes de NPs. El crecimiento de las NPs se realiza mediante un proceso hetero-epitaxial, por lo que la interacción del grupo tiol será solamente con un átomo de oro, correspondiente al plano (111) de la NP con empaquetamiento fcc. **Entonces la interrogante que surge es ¿cómo es el tipo de unión entre estos sistemas propuestos?; ¿será un enlace covalente? o ¿una interacción intermolecular?** Para responder a ésta interrogante se han realizado cálculos teóricos a nivel *ab initio* considerando solamente la molécula huésped 1-octanotiol y comparándola con una cadena de un átomo de carbono unido a un grupo tiol (CH<sub>3</sub>SH) para analizar como influye el largo del grupo huésped en la interacción estudiada y un modelo reducido de cúmulos de átomos de [Au]<sub>x</sub>, donde x es el número de átomos que constituyen el cúmulo (x = 1,4,7). Por lo tanto los sistemas son: CH<sub>3</sub>SH(Au)<sub>x</sub> y CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SH(Au)<sub>x</sub>.

Un aspecto fundamental que fue considerado para descartar la existencia de grupos tiolatos en la interacción, fue el estudio del desplazamiento Raman de los complejos supramoleculares y estos interactuando con AuNPs. Principalmente el estudio se ha centrado en el modo S-H y no en el modo S-Au, debido a que la

frecuencia de éste último se observa en un rango de 200 a 250  $\text{cm}^{-1}$ , siendo imposible su registro con los equipos a disposición.

La figura 4.13 muestra el espectro Raman del complejo  $\alpha\text{-CD}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$  y  $\alpha\text{-CD}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}/\text{AuNPs}$ , que presenta una línea de absorción de  $\approx 3$  a 6  $\text{cm}^{-1}$  de ancho, que surge del modo vibracional de estiramiento del grupo S-H a la frecuencia de 2575  $\text{cm}^{-1}$  cuando se encuentra formando parte del complejo puro, desdoblándose y disminuyendo la señal cuando interacciona con AuNPs. Por lo cual se puede inferir que al permanecer el modo vibracional, no hay implicado un rompimiento del enlace S-H, por lo que la interacción es mediante fuerzas intermoleculares.



**Figura 4.13.** Espectro Raman de los compuestos (A)  $\alpha\text{-CD}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$  y (B)  $\alpha\text{-CD}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}/\text{AuNPs}$ .

Para poder dilucidar el tipo de unión que existe entre azufre-oro a nivel de química computacional, es necesario incluir el término dispersivo, el cual da cuenta de la existencia de fuerzas intermoleculares que aportan a dicha unión. Sin embargo en la literatura sólo se han reportado cálculos a nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT) en superficies (111) de oro, plata, cobre con

grupos tiolatos, por lo tanto no da cuenta apropiadamente del tipo de interacción o enlace involucrado en sistemas nanoparticulados.<sup>12</sup>

Las fuerzas de dispersión que son esenciales en la estabilización de sistemas obtenidos en esta tesis no se incluyen en la metodología *Hartree-Fock* (HF). Por lo tanto, es necesario utilizar para los cálculos la metodología de la teoría de perturbaciones *Møller-Plesset* de segundo orden (MP2) para la descripción completa de las fuerzas de dispersión, las cuales incluyen los efectos de correlación electrónica.<sup>13</sup> **A este nivel, se puede describir la energía de interacción como:**

$$\Delta E = \Delta E(\text{HF}) + \Delta E(\text{corr}) \quad (4.7)$$

Donde  $\Delta E(\text{HF})$  es la energía de interacción evaluada mediante el método del campo auto consistente (SCF) de las ecuaciones de HF. El segundo término,  $\Delta E(\text{corr})$ , es la energía de correlación electrónica, la cual es una aproximación útil para la energía de dispersión en el nivel MP2.<sup>14</sup>

Por otra parte, el potencial intermolecular ( $V_{\text{int}}$ ) puede ser la suma de las contribuciones de largo y corto alcance (ecuación 4.8).<sup>13</sup> Los cuatro términos que contribuyen son; el de corto alcance ( $V_{\text{short}}$ ), electrostático ( $V_{\text{elect}}$ ), inducción ( $V_{\text{ind}}$ ) y la contribución de dispersión ( $V_{\text{disp}}$ ).

$$V_{\text{int}} = V_{\text{short}} + V_{\text{elect}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}} \quad (4.8)$$

El término  $\Delta E(\text{HF})$  es asociado con las primeras tres contribuciones al potencial total ( $V_{\text{short}}$ ,  $V_{\text{elect}}$ ,  $V_{\text{ind}}$ ), mientras que el  $\Delta E(\text{corr})$  es asociado con la dispersión ( $V_{\text{disp}}$ ). En base a lo anteriormente planteado los resultados obtenidos



corresponden a las energías de interacción calculadas (HF y MP2) para la unión Au-SH y la diferencia entre ellas representa la contribución dispersiva:

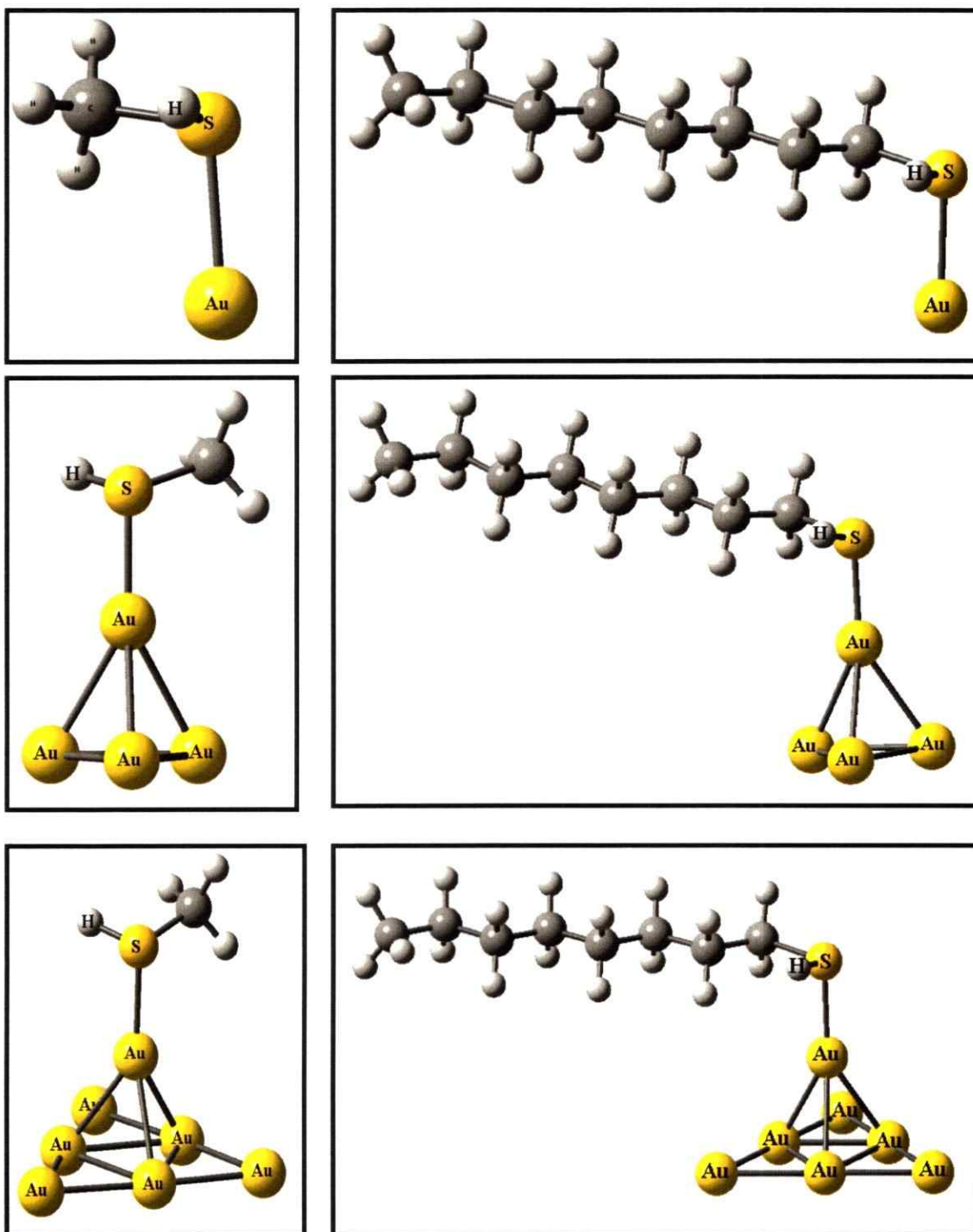


Figura 4.14. Estructuras de equilibrio obtenidas de los seis sistemas estudiados.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la metodología MP2 produce una mayor energía de interacción en comparación a HF. Tal diferencia se debe a la energía de correlación descrita a nivel MP2 y que tiene su interpretación como energía de dispersión. Por lo tanto, se espera encontrar con estos resultados una aproximación a los efectos que operan en el sistema real.

Tabla 4.5. Distancia Intermolecular (Au-SH), energía de interacción entre el cluster de oro y el tiol ( $V(R_c)$ ) con corrección de superposición de base y energía de dispersión  $\Delta E(\text{corr})$ .

Sistemas	Metodología	Au-SH (pm)	$V(R_c)$ (kJ/mol)	$\Delta E(\text{corr})$ (kJ/mol)
CH <sub>3</sub> SH(Au)	HF	485.6	+0.013	-36.97
	MP2	245.7	-36.96	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH(Au)	HF	497.5	-0.525	-41.76
	MP2	245.9	-42.28	
CH <sub>3</sub> SH(Au) <sub>4</sub>	HF	247.6	-46.04	-57.88
	MP2	228.4	-103.92	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH(Au) <sub>4</sub>	HF	246.9	-51.31	-62.54
	MP2	228.5	-113.85	
CH <sub>3</sub> SH(Au) <sub>7</sub>	HF	266.2	-4.69	-68.65
	MP2	235.3	-73.34	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH(Au) <sub>7</sub>	HF	263.7	-5.17	-82.71
	MP2	234.7	-87.88	

Estos resultados se encuentran en el orden de magnitud de las fuerzas intermoleculares, siendo la mayor contribución el término dispersivo, que tiene un aporte importante al potencial intermolecular. Con lo cual se puede inferir que la unión Au-SH es una interacción intermolecular. Dicha interacción concuerda con lo observado por Espectroscopía Raman.

De la tabla, se pueden deducir dos tendencias. La primera, que a medida que aumenta el tamaño del cúmulo de oro, aumenta la energía de interacción debido a un incremento en la polarizabilidad del cúmulo. Esto se manifiesta en la mayor magnitud del término de energía de correlación. En segundo lugar, el largo de la

cadena de alcanotiol influye notoriamente, un mayor largo implica un aumento de la energía de correlación. Todos los valores se encuentran en la magnitud de las fuerzas intermoleculares.



**REFERENCIAS CUARTO CAPÍTULO**

1. Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials*. Imperial College Press, **2004**.
2. Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41.
3. Mie, G. *Annalen der physik*, **1908**, 25, 3, 377.
4. Mulvaney, P. *Langmuir*, **1996**, 12, 788.
5. Link, S. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 8410.
6. Creighton, J.; Eadon, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1991**, 87, 3881.
7. Daniel, M.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-346. Barrientos, L. y col. *New J. Chem.* **2007**, 31, 1400.
8. Barrientos, L. y col. *Supramolecular Chemistry*, **2009**, 21, 264.
9. Nehl, C. y col. *Nano Lett.* **2006**, 6, 683.
10. Ozin, G y Arsenault, A. *Nanochemistry*, RSC Publishing, **2005**.
11. Poole Jr, C y Owens, F. *Introduction of Nanotechnology*. John Wiley & Sons, **2003**.
12. Huang, W. y col. *ACS Nano.* **2008**, 2, 897; Rodríguez, J. y col. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 276; Cui, X. y col. *Science*, **2001**, 294, 571; Seminario, J., Yan, L. *Internacional Journal of Quantum Chemistry*, **2005**, 102, 711; Cometto, F. y col. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 217237.
13. Mendizábal, F. *Organometallics*, **2001**, 20, 261; Chalasinski, G. Gutowski, M. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 943; Buckingham, A. y col. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 963.
14. Møller, C. Plesset, M. *Phys. Rev.* **1934**, 4, 618.

---

# 5

---

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN: NANOESTRUCTURAS DE UNA Y DOS DIMENSIONES**

“Los grandes espíritus siempre han encontrado una violenta oposición de parte de mentes mediocres”.

“Hay dos cosas infinitas: el Universo y la estupidez humana. y del Universo no estoy seguro.”

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”.

**Albert Einstein**

---

## 5.1

---

## SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS

Para la obtención de los nanomateriales se utilizaron como precursores los sistemas Supra-nanomoleculares, caracterizados previamente. El calentamiento en atmósfera de aire a una temperatura más alta que el punto de fusión (1000 °C) de las nanopartículas distribuidas de una manera hexagonal, genera la descomposición de los compuestos de la inclusión de  $\alpha$ -CD, conduciendo a la formación de materiales metálicos de 1D y 2D. Estas estructuras se observaron por estudios de TEM y confirmando su naturaleza metálica mediante difracción de electrones. Sin embargo, aún no ha sido posible obtener *nanoscrolls* metálicos, como se planteó en las hipótesis y objetivos de esta tesis.

Lo mencionado anteriormente, puede deberse a que las nanopartículas obtenidas son de un tamaño mayor al necesario para formar una lámina delgada, capaz de “enrollarse” para formar el nanotubo bidimensional. Este tamaño de partícula, por lo tanto, genera nanomateriales de una dimensión como nanohilos metálicos y nanomateriales de dos dimensiones como láminas bidimensionales, incapaces de plegarse en forma cilíndrica, para generar uno de los materiales propuestos en esta investigación.

---

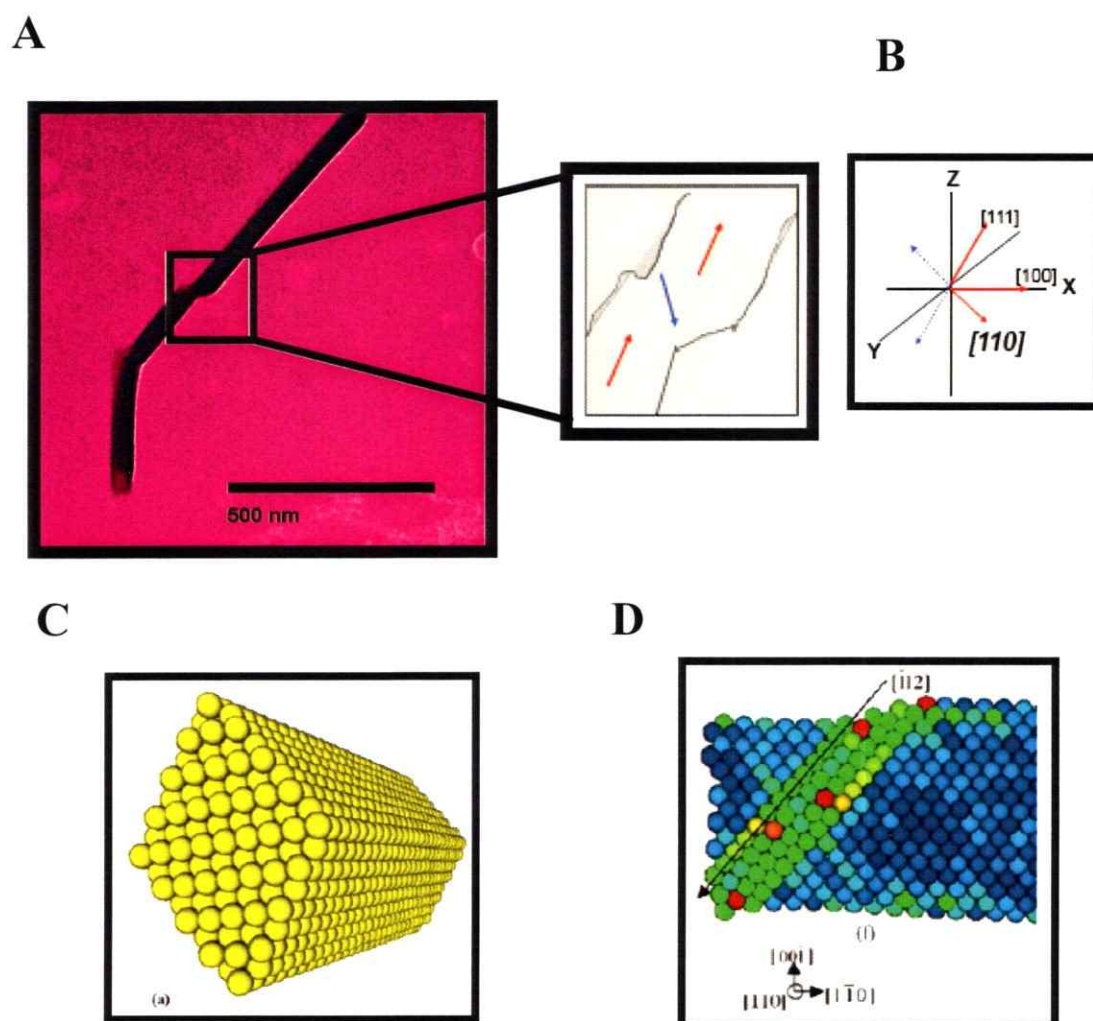
## 5.2

---

## CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

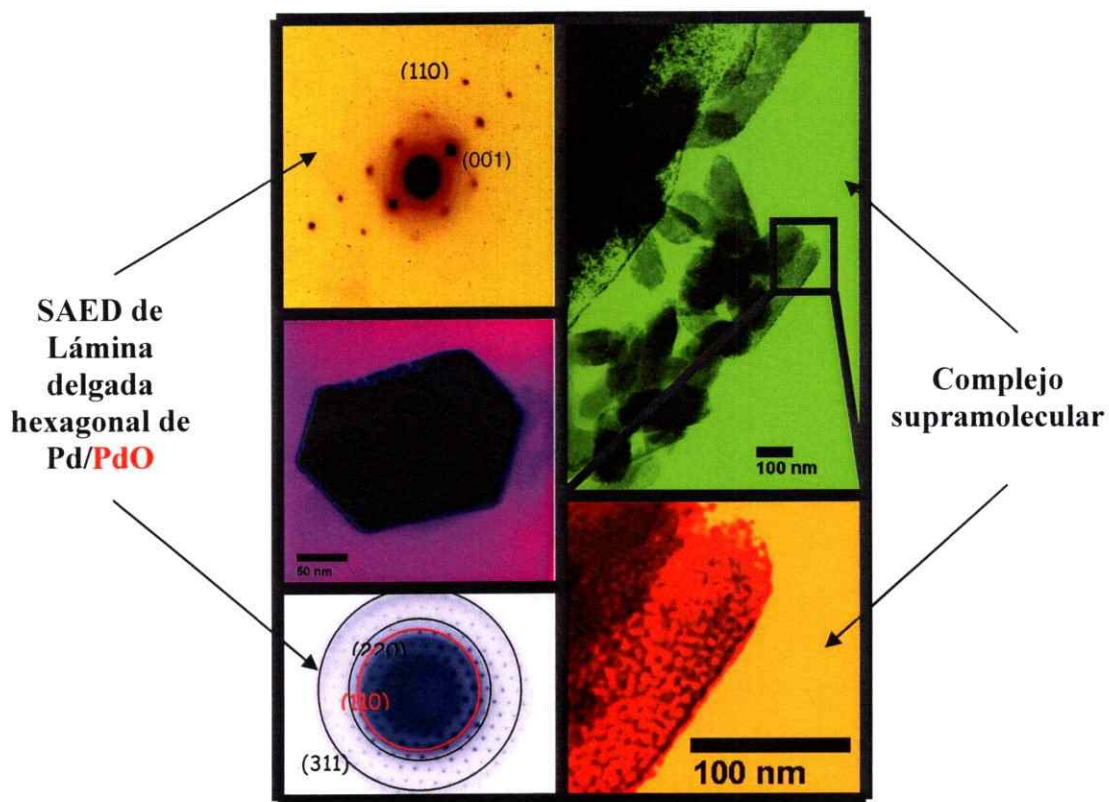
El estudio de TEM de los sistemas con oro permite confirmar la formación de nanohilos de oro. La micrografía muestra un nanohilo, el cual presenta dos

dislocaciones en  $45^\circ$ . Gall y colaboradores<sup>1</sup> atribuyen este fenómeno a la dirección de crecimiento  $[110]$  de la fase fcc del metal. Este crecimiento es controlado por la nucleación y propagación de dislocaciones parciales de la nanoestructura metálica y por la influencia de fuerzas aplicadas y el estrés intrínseco de la superficie.



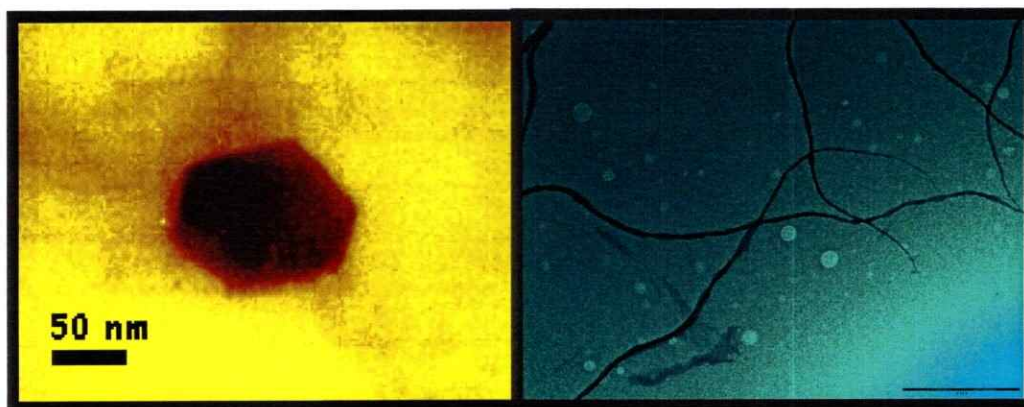
**Figura 5.1.** (A) Micrografía TEM de nanohilo de oro. (B) Dirección de crecimiento del nanohilo, (C) simulación de nanohilos de oro con un eje de orientación  $[110]$  y (D) dirección de crecimiento de la dislocación.

La Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) realizada a la lámina hexagonal obtenida del tratamiento térmico de PdNPs se muestra en la figura 5.2. evidenciando la presencia de Pd, con los correspondientes planos (220) y (311) para una fase metálica fcc y el plano (110) para una fase oxidada (PdO). Además el estudio TEM revela la estructura de residuos orgánicos, que presumiblemente se generan por la combustión incompleta del sustrato supramolecular. Este proceso incompleto puede deberse a que la interacción huésped-metal es fuerte, impidiendo a la fase orgánica combustionarse completamente y obtener una estructura residual en proceso de grafitación.



**Figura 5.2.** Micrografía TEM de lámina hexagonal de Pd y complejo supramolecular residual.

Finalmente los sistemas supra-nanomoleculares de cobre se trataron térmicamente para obtener nanohilos con dislocaciones similares a las de oro y láminas hexagonales de cobre, similares a las de paladio. Estos hilos se obtuvieron, posiblemente por la fusión de las CuNPs alineadas que se evidencian en la figura 4.4 del capítulo anterior.



**Figura 5.3.** Micrografías TEM de nanomateriales de cobre de 1D (hilos) con dislocaciones de  $45^\circ$  y 2D (lámina hexagonal).

**REFERENCIAS QUINTO CAPÍTULO**

1. Gall, K. y col. *Nano Lett.*, **2004**, 4 (12), 2431.

---

# 6

---

## CONCLUSIONES

“Para las personas creyentes, Dios esta al principio.  
Para los científicos está al final de todas sus reflexiones”.

**Max Planck**

“En el fondo, los científicos somos gente con suerte:  
podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida”.

**Lee Smolin**



**La relevancia de esta tesis doctoral está avalada por los logros obtenidos en relación a los siguientes aspectos:**

Se ha conjugado dos áreas de investigación tan diversas (nanotecnología y química supramolecular), las cuales pueden complementarse, como se ha demostrado a través de este trabajo de investigación, utilizando complejos supramoleculares como sustratos que estabilizan a nanopartículas metálicas hetero-epitaxialmente, es decir, se han obtenido los primeros ordenamientos hexagonales de NPs sobre un plano preferencial de estructuras supramoleculares. Estos sistemas se han denominado “sistemas supra-nanomoleculares”, los cuales son precursores de nanomateriales de una y dos dimensiones. A diferencia del trabajo de tesis doctoral de la Dra. Saddys Rodriguez realizado en el grupo de investigación anteriormente. Donde el método químico de síntesis utilizado no permite obtener ordenamientos hexagonales de NPs en porcentajes considerables, debido a que no se genera un crecimiento hetero-epitaxial. En nanotecnología el ordenamiento estructural ha sido una de las motivaciones principales de estudio por sus potenciales aplicaciones en la formación de películas delgadas auto-ensambladas o en materiales de una o dos dimensiones.

La estabilización de las NPs, se debe a una interacción por medio de fuerzas intermoleculares, generadas por la gran polarizabilidad que presentan los grupos funcionales  $-SH$  y las nanopartículas de Au y Ag. Por otra parte las CuNPs y PdNPs manifiestan un carácter menos polarizable, por lo que es adecuado utilizar otro grupo funcional que permita una interacción mayor, como lo es el grupo  $-NH_2$  que presenta una mayor dureza, implicando una mayor interacción con partículas que presentan un carácter semejante. Por consiguiente se han diseñado sistemas supramoleculares que incluyen moléculas huéspedes lineales

que contienen grupos funcionales de carácter blando o duro para estabilizar a las NPs de una manera ordenada.

Un fenómeno observado, mediante DRX de muestras policristalinas, es el desplazamiento a lo largo del eje  $c$ , del huésped 1-octanotiol, cuando interacciona con nanopartículas metálicas para estabilizarlas, generando un aumento del parámetro  $c$  con respecto al complejo puro. Dicho desplazamiento se ha denominado “tropismo metálico”, constituyendo la primera evidencia experimental de la naturaleza de este fenómeno reportada en literatura.

Por otra parte en nanotecnología se han reportado varios métodos de formación de nanopartículas, siendo los más utilizados los métodos químicos, debido a su gran versatilidad y ventajas que presentan con respecto a los métodos físicos existentes. Sin embargo, el método propuesto en esta tesis resulta de gran interés, ya que se generan NPs ordenadas con diámetros inferiores a los 5 nm, bajas dispersiones de tamaño y sin residuos. Esto permite la utilización inmediata de estos sistemas como precursores de materiales uni- y bidimensionales.

Las proyecciones de lo anteriormente expuesto pueden derivar hacia la utilización de los nanomateriales obtenidos como dispositivos nanoelectrónicos, debido a las propiedades intrínsecas de éstos o la obtención de nuevos materiales magnéticos con aplicaciones en biomedicina, constituyendo un aporte en la investigación científica de frontera.

---

## 6.1

---

### COMPLEJOS DE INCLUSIÓN DE $\alpha$ - CICLODEXTRINA

Se obtuvieron complejos de inclusión de  $\alpha$ -CD utilizando alquiltioles y octilamina como moléculas huéspedes. El diagrama de Difracción de Rayos-X muestra que la estructura básica de la matriz es similar a los compuestos de inclusión de ciclodextrinas típicos de tipo canal. La estructura tipo canal permite al huésped un ordenamiento hexagonal, el cual es fundamental para el proceso de interacción con el metal, ordenándolo de una manera dirigida. El ordenamiento permite al huésped estabilizar a la nanopartícula sobre un plano preferencial. Esto es confirmado mediante microscopía electrónica de barrido, donde se evidencia el cambio de morfología desde la CD nativa hacia la CD formando complejos.

Un aspecto fundamental de la tesis fue el diseño de sistemas supramoleculares que permitieron estabilizar a las partículas en dimensiones nanométricas. Esto es debido al carácter blando-duro de los sistemas propuestos, mediante la incorporación de grupos funcionales que presentan una polarizabilidad semejante a las NPs formadas.

Por otra parte el proceso de inclusión se ve favorecido cuando la relación estequiométrica de síntesis es superior a 3:1 (huésped: matriz), permitiendo obtener una estequiometría real. Ésta fue de 2 moléculas huéspedes y una molécula de CD para los siguientes complejos:  $2\alpha$ -CD/ $C_8H_{17}NH_2$ ;  $2\alpha$ -CD/ $C_{10}H_{21}SH$ ;  $2\alpha$ -CD/ $C_{12}H_{25}SH$ . Dicha estequiometría es proporcional a la cantidad de átomos de carbono que constituyen el huésped (por cada balde de CD le corresponde aproximadamente 6 át. de C, debido a que el largo de la cadena no

debe ser superior al largo de la CD equivalente a 8 Å). Sin embargo para el complejo  $\alpha$ -CD/C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH se obtuvo una estequiométrica de 1:1 mediante estudios de <sup>1</sup>H-RMN, debido a la mayor hidrofobicidad de éste grupo funcional, generando un desplazamiento fuera de la matriz que impide la formación del complejo esperado (2:1).

---

## 6.2

---

## NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

El auto-ensamble de las nanopartículas sobre las caras (001) de los microcristales de los complejos de inclusión de  $\alpha$ -CD ha sido obtenido mediante un crecimiento hetero-epitaxial. La microscopía electrónica de transmisión permitió confirmar esta hipótesis, ya que se observan claramente las nanopartículas ordenadas de una manera hexagonal y con distancias inter-partículas equivalentes a la separación de los grupos funcionales de los huéspedes.

Esta técnica presenta una serie de ventajas con respecto a los métodos de obtención de NPs existentes. Por ejemplo, no hay contaminación de solvente o de moléculas precursoras sobre la superficie. El proceso es ambientalmente favorable, recuperando todo el exceso de metal desde la cámara sin presentar residuos líquidos. Además los tamaños y dispersiones se asemejan a los métodos químicos.

Las propiedades ópticas en las nanopartículas dependen del metal utilizado, del largo de las cadenas alquílicas del huésped y del tiempo de exposición del sustrato supramolecular al método de síntesis utilizado en esta tesis. Lo

anteriormente mencionado fue confirmado por la banda de plasmón superficial obtenida para cada metal, propuesto en esta investigación.

---

## 6.3

---

### NANOESTRUCTURAS DE 1D Y 2D

Para la obtención de los materiales uni- y bidimensionales, se utilizó una red hexagonal bidimensional de NPs metálicas o NPs de diferentes fases (metálicas/óxidos metálicos) ordenadas sobre el plano (001) del complejo supramolecular. El calentamiento a una temperatura más alta que el punto de fusión de las NPs formadas, produjo residuos en proceso de grafitación del sustrato anfitrión-huésped y la formación simultánea de nanohilos y láminas hexagonales de naturaleza metálica y fases metálicas oxidadas. Por lo que no fue posible obtener *nanoscrolls* metálicos.

---

**ANEXOS**

---

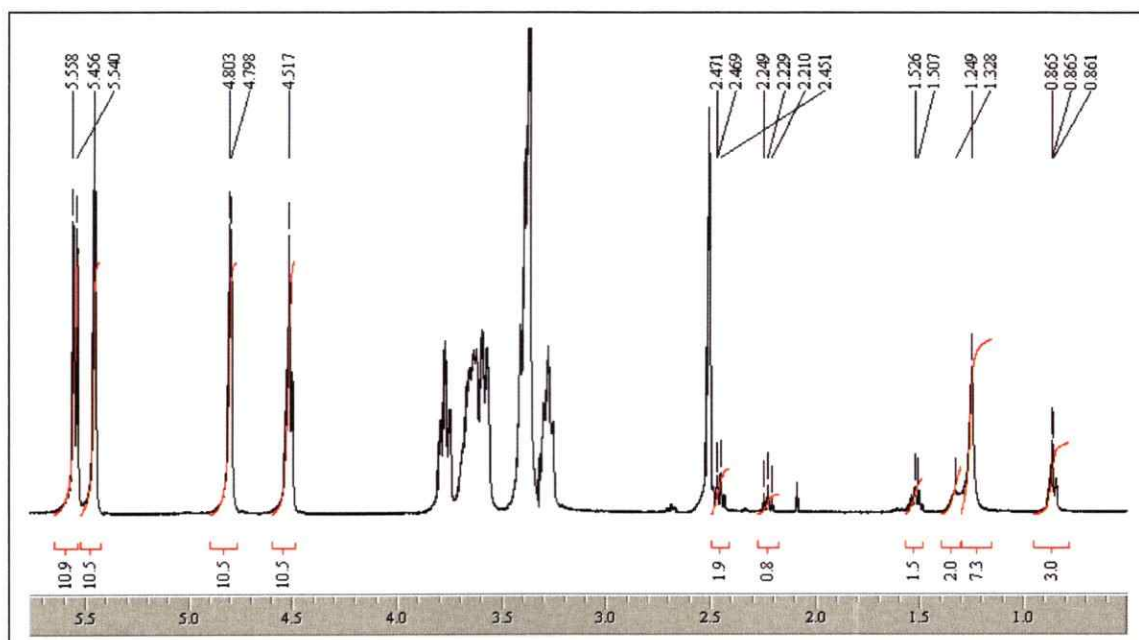


Figura 1. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $\alpha\text{-CD}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .

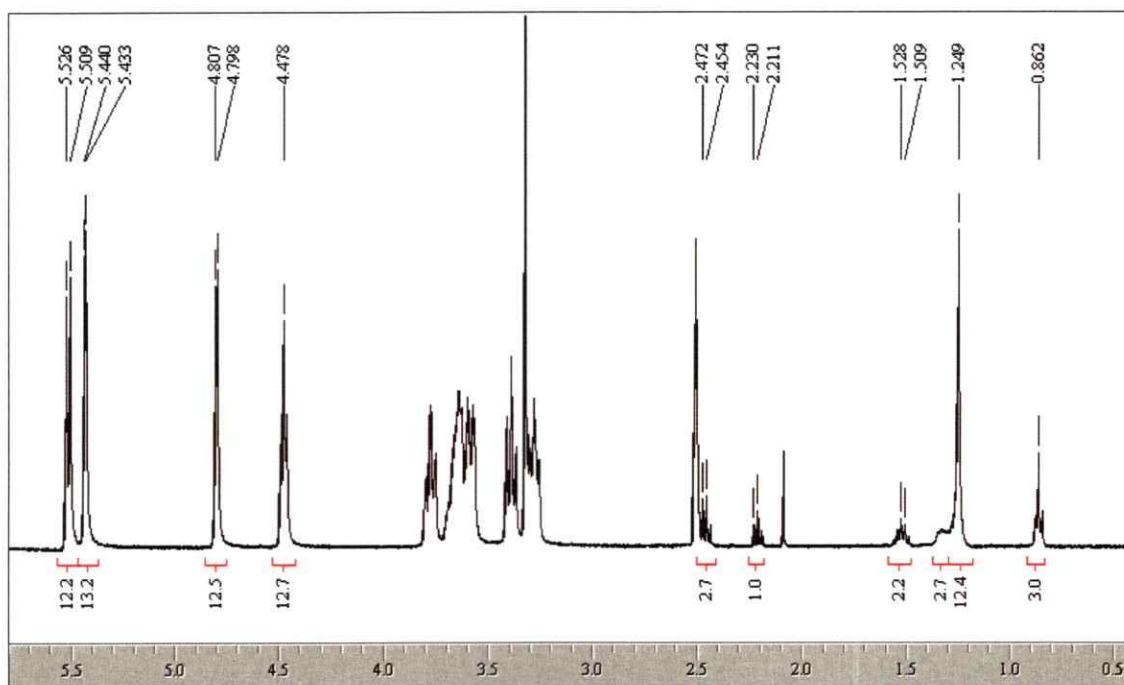


Figura 2. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $2\alpha\text{-CD}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .

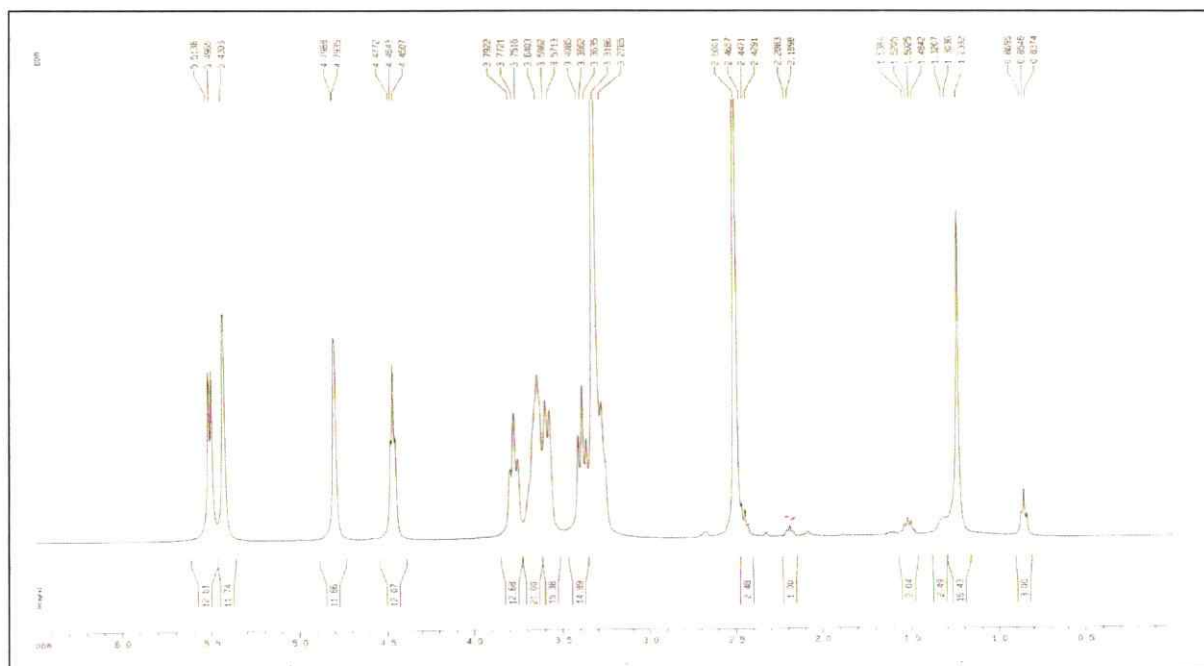


Figura 3. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $2\alpha\text{-CD}/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .

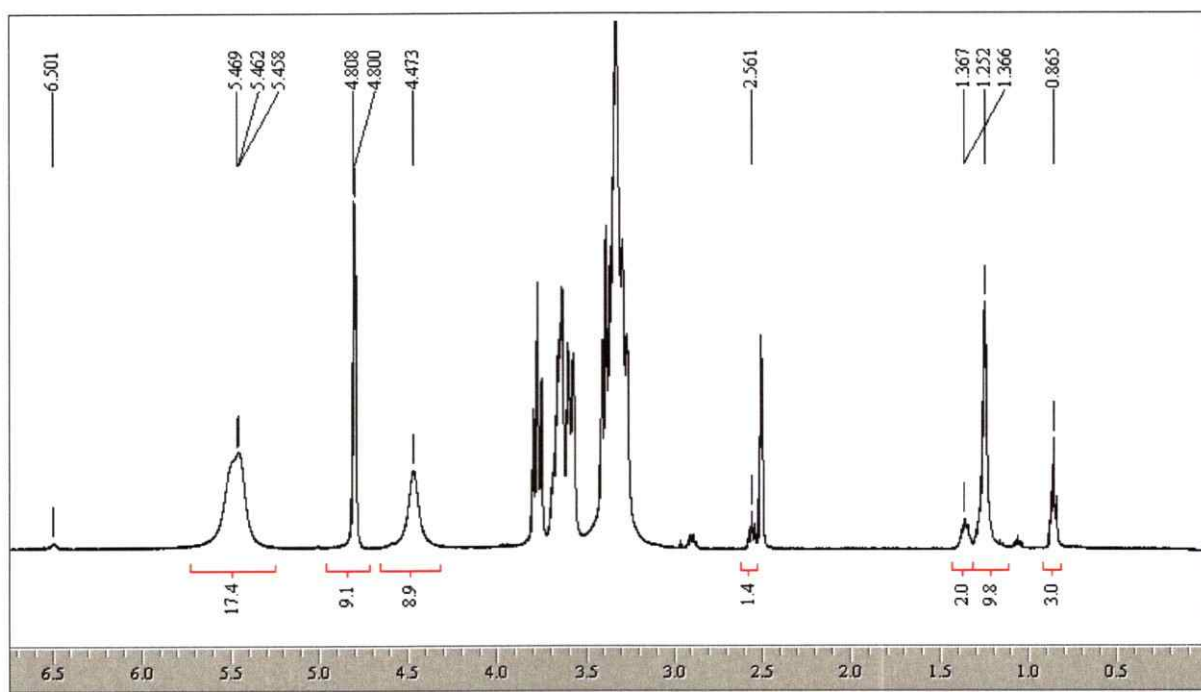


Figura 4. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $2\alpha\text{-CD}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$  en  $\text{DMSO-d}_6$ .



Sample Name  $\alpha$ -CD/ C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH

Crystal system: Hexagonal Lattice Type: P

Radiation: Cu WaveLength: 1.540598

Lattice Parameter (Å): a= 23.7 b= 23.7 c= 15.9

Lattice Parameter:  $\lambda= 90$   $\beta= 90$   $\delta= 120$

2Theta Start= 2 2Theta End= 30

Total 21 Experimental Peaks!

Total 21 matching Lines are found!

H	K	L	2Theta (Exp.)	2Theta (Calc.)	2Theta (Diff.)	d (Exp.)	d (Calc.)	Intensity (Exp.)
0	0	1	5.663	5.554	0.110	15.59223	15.89999	255.65
1	0	1	6.807	7.027	-0.219	12.97419	12.56959	24.16
1	1	0	7.420	7.454	-0.034	11.90391	11.85000	378.05
1	1	1	9.382	9.300	0.081	9.41934	9.50147	16.18
2	1	0	11.506	11.397	0.109	7.68436	7.75764	473.83
1	0	2	12.078	11.928	0.150	7.32169	7.41332	503.10
3	0	0	12.936	12.929	0.007	6.83792	6.84160	495.12
1	1	2	13.549	13.401	0.148	6.52996	6.60191	37.47
2	0	2	13.999	14.080	-0.082	6.32130	6.28479	13.52
2	2	0	14.979	14.940	0.039	5.90961	5.92500	29.48
3	1	0	15.306	15.554	-0.248	5.78414	5.69255	21.50
2	2	1	16.001	15.950	0.051	5.53457	5.55204	77.38
2	2	1	16.205	15.950	0.255	5.46526	5.55204	88.02
3	0	2	16.981	17.085	-0.104	5.21711	5.18571	48.11
4	0	0	17.472	17.268	0.204	5.07180	5.13120	16.18
1	1	3	18.289	18.323	-0.034	4.84698	4.83813	18.84
3	1	2	19.351	19.161	0.191	4.58322	4.62837	260.97
4	1	0	19.841	19.806	0.035	4.47106	4.47888	886.25
5	0	0	21.476	21.631	-0.156	4.13435	4.10496	50.77
3	2	2	22.089	21.921	0.168	4.02100	4.05140	98.66
3	3	0	22.579	22.491	0.088	3.93478	3.95000	111.97

NUMBER OF OBSERVATIONS : 21

MAX. NUMBER OF ITERATIONS : 10

CONSTRAINTS OF REFINEMENT : A=B

INITIAL VALUES :

ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA

1. 0. 1. 0. 1. 0. 0. 0.

0.000 1.54060 23.70000 23.70000 15.90000 90.000 90.000 120.000

RECIP. LATTICE: 0.04872 0.04872 0.06289 90.000 90.000 60.000

VOLUME (A\*\*2) : 7734.36148

NUMBER OF INDEPEDNET PARAMETERS : 3

0.0000000E00 4.8721540E-02 6.2893083E-02  
 5.5170521E-04 4.8573832E-02 6.2860891E-02  
 6.9952517E-04 4.8551700E-02 6.2789312E-02  
 7.2184245E-04 4.8548325E-02 6.2778432E-02  
 7.2524635E-04 4.8547810E-02 6.2776773E-02  
 7.2576546E-04 4.8547731E-02 6.2776520E-02  
 7.2584462E-04 4.8547719E-02 6.2776482E-02  
 7.2585669E-04 4.8547718E-02 6.2776476E-02  
 7.2585853E-04 4.8547717E-02 6.2776475E-02  
 7.2585881E-04 4.8547717E-02 6.2776475E-02

END VALUES : (STANDARD DEVIATIONS:2ND LINE)

PLEASE NOTE THAT THE CONSTRAINTS OF REFINEMENT ACT ON  
 RECIPROCAL PARAMETERS AND NOT ON THE DIRECT PPARAMETRES.

ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA  
 0.042 1.54060 23.78486 23.78486 15.92953 90.000 90.000 120.000  
 0.021 0.00000 0.01462 0.01462 0.01130 0.035 0.035 0.041  
 RECIP. LATTICE: 0.04855 0.04855 0.06278 90.000 90.000 60.000  
 VOLUME (A\*\*2) : 7804.31546

H	K	L	TH(OBS)	TH-ZERO	TH(CALC)	DIFF.
0	0	1	2.83172	2.79013	2.77171	0.01842
1	0	1	3.40375	3.36216	3.50466	-0.14250
1	1	0	3.71019	3.66860	3.71377	-0.04518
1	1	1	4.69080	4.64921	4.63639	0.01282
2	1	0	5.75313	5.71154	5.67820	0.03334
1	0	2	6.03914	5.99755	5.95179	0.04577
3	0	0	6.46816	6.42657	6.44150	-0.01493
1	1	2	6.77460	6.73301	6.68437	0.04865
2	0	2	6.99933	6.95774	7.02252	-0.06478
2	2	0	7.48963	7.44804	7.44327	0.00478
3	1	0	7.65307	7.61148	7.74903	-0.13755
2	2	1	8.00037	7.95878	7.94807	0.01071
2	2	1	8.10252	8.06093	7.94807	0.11286
3	0	2	8.49068	8.44909	8.51804	-0.06896
4	0	0	8.73583	8.69424	8.60288	0.09136
1	1	3	9.14442	9.10283	9.14151	-0.03868
3	1	2	9.67558	9.63399	9.55143	0.08256
4	1	0	9.92074	9.87915	9.86755	0.01160
5	0	0	10.73791	10.69633	10.77667	-0.08034
3	2	2	11.04436	11.00277	10.92581	0.07695
3	3	0	11.28951	11.24792	11.20481	0.04311

\*\*\*\*\* 15 LINES WITH DIFF. >0.02, PLEASE CHECK!!!

\*\*\*\*\* 5 LINES WITH DIFF. >0.01, PLEASE CHECK!

$\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{TH O-C})^{**2})/(\text{NREF-NPAR})*1000 = 0.61454$

R FACTOR : 0.00881

H	K	L	D(OBS)	D(CALC)
0	0	1	15.82445	15.92953
1	0	1	13.13449	12.60105
1	1	0	12.03867	11.89243
1	1	1	9.50341	9.52963
2	1	0	7.74013	7.78542
1	0	2	7.37227	7.42875
3	0	0	6.88198	6.86610
1	1	2	6.57011	6.61770
2	0	2	6.35890	6.30052
2	2	0	5.94242	5.94621
3	1	0	5.81555	5.71294
2	2	1	5.56331	5.57075
2	2	1	5.49327	5.57075
3	0	2	5.24261	5.20048
4	0	0	5.09587	5.14957
1	1	3	4.86894	4.84851
3	1	2	4.60282	4.64223
4	1	0	4.48969	4.49492
5	0	0	4.15024	4.11966
3	2	2	4.03601	4.06409
3	3	0	3.94914	3.96414

Sample Name  $2\alpha$ -CD/C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>SH

Crystal system: Hexagonal Lattice Type: P

Radiation: Cu WaveLength: 1.540598

Lattice Parameter: a= 23.7 b= 23.7 c= 15.9

Lattice Parameter: Alpha= 90 Beta= 90 Gama=120

2Theta Start= 2 2Theta End= 30

Total 16 Experimental Peaks!

Total 16 matching Lines are found!

H	K	L	2Theta (Exp.)	2Theta (Calc.)	2Theta (Diff.)	d (Exp.)	d (Calc.)	Intensity (Exp.)
0	0	1	5.585	5.554	0.031	15.81088	15.89999	128.50
1	1	0	7.459	7.454	0.005	11.84243	11.85000	437.91
1	1	1	9.394	9.300	0.094	9.40665	9.50147	36.00
2	1	0	11.268	11.397	-0.129	7.84619	7.75764	163.59
1	0	2	11.975	11.928	0.046	7.38477	7.41332	402.82
3	0	0	12.958	12.929	0.028	6.82666	6.84160	469.80
3	0	1	14.340	14.081	0.259	6.17153	6.28451	16.86
2	2	0	15.016	14.940	0.076	5.89526	5.92500	32.81
2	2	1	16.091	15.950	0.141	5.50368	5.55204	125.31
3	0	2	16.921	17.085	-0.164	5.23572	5.18571	29.62
4	0	0	17.443	17.268	0.175	5.08012	5.13120	67.89
3	2	0	18.948	18.831	0.117	4.67981	4.70871	67.89
4	1	0	19.931	19.806	0.125	4.45116	4.47888	1563.90
1	0	4	22.634	22.768	-0.134	3.92528	3.90249	192.29
3	3	1	23.064	23.184	-0.119	3.85305	3.83348	74.27

VB VEISION CELREF BY CHENG DONG BASED ON

CELREF.FOR WRITTEN BY J. LAUGIER AND A. FILHOL., OCT. 1978

-----  
Input data file for aCDDT  
-----

aCDDT

2 10

1.540598 0.

0 1

23.7 23.70000 15.90000 90. 90. 120.

1 1 1 0 0 0

0 0 1 5.585

1 1 0 7.459

1 1 1 9.394

2 1 0 11.268

1 0 2 11.975

```

3 0 0 12.958
3 0 1 14.340
2 2 0 15.016
2 2 1 16.091
3 1 1 16.306
3 0 2 16.921
4 0 0 17.443
3 2 0 18.948
4 1 0 19.931
1 0 4 22.634
3 3 1 23.064
0 0 0

```

---

NUMBER OF OBSERVATIONS : 16  
MAX. NUMBER OF ITERATIONS : 10  
CONSTRAINTS OF REFINEMENT : A=B  
INITIAL VALUES :

```

ZERO LAMBDA  A  B  C  ALPHA  BETA  GAMMA
1.  0.  1.  0.  1.  0.  0.  0.
0.000 1.54060 23.70000 23.70000 15.90000 90.000 90.000 120.000
RECIP. LATTICE: 0.04872 0.04872 0.06289 90.000 90.000 60.000
VOLUME (A**2) : 7734.36148

```

NUMBER OF INDEPEDNET PARAMETERS : 3

```

0.0000000E00 4.8721540E-02 6.2893083E-02
3.7362229E-04 4.8748896E-02 6.2410737E-02
3.4853604E-04 4.8751925E-02 6.2421767E-02
3.4574646E-04 4.8752292E-02 6.2422979E-02
3.4540821E-04 4.8752336E-02 6.2423126E-02
3.4536724E-04 4.8752342E-02 6.2423144E-02
3.4536227E-04 4.8752343E-02 6.2423146E-02
3.4536167E-04 4.8752343E-02 6.2423146E-02
3.4536160E-04 4.8752343E-02 6.2423146E-02
3.4536159E-04 4.8752343E-02 6.2423146E-02

```

END VALUES : (STANDARD DEVIATIONS:2ND LINE)

PLEASE NOTE THAT THE CONSTRAINTS OF REFINEMENT ACT ON  
RECIPROCAL PARAMETERS AND NOT ON THE DIRECT PAPARAMETRES.

```

ZERO LAMBDA  A  B  C  ALPHA  BETA  GAMMA
0.020 1.54060 23.68503 23.68503 16.01970 90.000 90.000 120.000
0.019 0.00000 0.01154 0.01154 0.00901 0.028 0.028 0.032
RECIP. LATTICE: 0.04875 0.04875 0.06242 90.000 90.000 60.000
VOLUME (A**2) : 7782.74386

```

H	K	L	TH(OBS)	TH-ZERO	TH(CALC)	DIFF.
---	---	---	---------	---------	----------	-------

0	0	1	2.79253	2.77274	2.75610	0.01664
1	1	0	3.72948	3.70969	3.72945	-0.01976
1	1	1	4.69714	4.67735	4.63966	0.03770
2	1	0	5.63409	5.61430	5.70222	-0.08792
1	0	2	5.98736	5.96757	5.92585	0.04172
3	0	0	6.47887	6.45909	6.46877	-0.00969
3	0	1	7.17006	7.15028	7.03606	0.11422
2	2	0	7.50798	7.48819	7.47482	0.01337
2	2	1	8.04557	8.02578	7.97220	0.05358
3	0	2	8.46028	8.44049	8.51830	-0.07781
4	0	0	8.72140	8.70161	8.63942	0.06219
3	2	0	9.47403	9.45424	9.42135	0.03289
4	1	0	9.96554	9.94575	9.90956	0.03619
1	0	4	11.31720	11.29741	11.30139	-0.00398
3	3	1	11.53223	11.51245	11.59385	-0.08140

\*\*\*\*\* 11 LINES WITH DIFF. >0.02, PLEASE CHECK!!!

\*\*\*\*\* 3 LINES WITH DIFF. >0.01, PLEASE CHECK!

SQRT(SUM(TH O-C)\*\*2)/(NREF-NPAR))\*1000 = 0.48704

R FACTOR : 0.00798

H	K	L	D(OBS)	D(CALC)
---	---	---	--------	---------

0	0	1	15.92362	16.01970
1	1	0	11.90551	11.84251
1	1	1	9.44636	9.52294
2	1	0	7.87375	7.75274
1	0	2	7.40917	7.46115
3	0	0	6.84749	6.83728
3	0	1	6.18852	6.28847
2	2	0	5.91074	5.92126
2	2	1	5.51716	5.55400
3	0	2	5.24791	5.20032
4	0	0	5.09159	5.12796
3	2	0	4.68952	4.70574
4	1	0	4.45993	4.47605
1	0	4	3.93207	3.93070
3	3	1	3.85958	3.83285

Sample Name **2 $\alpha$ -CD/ C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SH/Au**

Crystal system: Hexagonal Lattice Type: P

Radiation: Cu WaveLength: 1.540598

Lattice Parameter: a= 23.7 b= 23.7 c= 15.9

Lattice Parameter: Alpha= 90 Beta= 90 Gama=120

2Theta Start= 2 2Theta End= 80

Total 17 Experimental Peaks!

Total 17 matching Lines are found!

H	K	L	2Theta (Exp.)	2Theta (Calc.)	2Theta (Diff.)	d (Exp.)	d (Calc.)	Intensity (Exp.)
0	0	1	5.592	5.554	0.038	15.79176	15.89999	80.64
1	1	0	7.446	7.454	-0.008	11.86313	11.85000	312.95
1	1	1	9.366	9.300	0.066	9.43476	9.50147	28.19
0	0	2	11.220	11.121	0.100	7.87954	7.95000	75.65
1	0	2	11.982	11.928	0.053	7.38041	7.41332	225.52
3	0	0	12.942	12.929	0.013	6.83494	6.84160	345.42
2	2	0	15.028	14.940	0.088	5.89062	5.92500	30.69
2	1	2	15.822	15.949	-0.127	5.59653	5.55224	73.15
2	2	1	16.054	15.950	0.104	5.51626	5.55204	88.14
4	0	0	17.379	17.268	0.111	5.09875	5.13120	50.67
3	1	2	19.001	19.161	-0.160	4.66691	4.62837	55.66
4	1	0	19.928	19.806	0.121	4.45185	4.47888	1324.59
4	0	2	20.458	20.585	-0.127	4.33775	4.31119	50.67
3	0	3	21.120	21.188	-0.068	4.20322	4.18986	20.69
3	3	0	22.610	22.491	0.119	3.92950	3.95000	170.57
3	3	1	23.073	23.184	-0.111	3.85160	3.83348	50.67
3	2	3	25.391	25.280	0.111	3.50504	3.52012	40.68

NUMBER OF OBSERVATIONS : 17

MAX. NUMBER OF ITERATIONS : 10

CONSTRAINTS OF REFINEMENT : A=B

INITIAL VALUES :

ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA

1. 0. 1. 0. 1. 0. 0. 0.

0.000 1.54060 23.70000 23.70000 15.90000 90.000 90.000 120.000

RECIP. LATTICE: 0.04872 0.04872 0.06289 90.000 90.000 60.000

VOLUME (A\*\*2) : 7734.36148

NUMBER OF INDEPEDNET PARAMETERS : 3

0.0000000E00 4.8721540E-02 6.2893083E-02

7.1773678E-04 4.8539054E-02 6.2456493E-02

8.9824938E-04 4.8529980E-02 6.2366228E-02  
 9.0726269E-04 4.8529459E-02 6.2361832E-02  
 9.0777962E-04 4.8529430E-02 6.2361580E-02  
 9.0780819E-04 4.8529429E-02 6.2361566E-02  
 9.0780978E-04 4.8529428E-02 6.2361565E-02  
 9.0780987E-04 4.8529428E-02 6.2361565E-02  
 9.0780987E-04 4.8529428E-02 6.2361565E-02  
 9.0780987E-04 4.8529428E-02 6.2361565E-02

END VALUES : (STANDARD DEVIATIONS:2ND LINE )

PLEASE NOTE THAT THE CONSTRAINTS OF REFINEMENT ACT ON  
 RECIPROCAL PARAMETERS AND NOT ON THE DIRECT PAPARAMETRES.

ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA  
 0.052 1.54060 23.79382 23.79382 16.03552 90.000 90.000 120.000  
 0.004 0.00000 0.00256 0.00256 0.00199 0.006 0.006 0.007  
 RECIP. LATTICE: 0.04853 0.04853 0.06236 90.000 90.000 60.000  
 VOLUME (A\*\*2) : 7862.16241

H K L TH(OBS) TH-ZERO TH(CALC) DIFF.

0	0	1	2.79591	2.74390	2.75338	-0.00948
1	1	0	3.72296	3.67095	3.71237	-0.04143
1	1	1	4.68312	4.63110	4.62429	0.00681
0	0	2	5.61016	5.55815	5.51314	0.04500
1	0	2	5.99091	5.93890	5.91717	0.02173
3	0	0	6.47099	6.41898	6.43907	-0.02009
2	2	0	7.51392	7.46191	7.44045	0.02146
2	1	2	7.91123	7.85921	7.92547	-0.06626
2	2	1	8.02711	7.97509	7.93898	0.03611
4	0	0	8.68928	8.63727	8.59961	0.03765
3	1	2	9.50045	9.44843	9.52743	-0.07899
4	1	0	9.96397	9.91196	9.86380	0.04816
4	0	2	10.22884	10.17683	10.23775	-0.06092
3	0	3	10.55993	10.50792	10.52158	-0.01366
3	3	0	11.30488	11.25286	11.20053	0.05233
3	3	1	11.53664	11.48463	11.54252	-0.05790
3	2	3	12.69545	12.64343	12.56398	0.07946

\*\*\*\*\* 14 LINES WITH DIFF. >0.02, PLEASE CHECK!!!

\*\*\*\*\* 1 LINES WITH DIFF. >0.01, PLEASE CHECK!

SQRT(SUM(TH O-C)\*\*2)/(NREF-NPAR))\*1000 = 0.10762  
 R FACTOR : 0.00548

H K L D(OBS) D(CALC)

0	0	1	16.09088	16.03552
1	1	0	12.03098	11.89691



1	1	1	9.54049	9.55450
0	0	2	7.95304	8.01776
1	0	2	7.44481	7.47206
3	0	0	6.89009	6.86868
2	2	0	5.93145	5.94846
2	1	2	5.63334	5.58654
2	2	1	5.55200	5.57709
4	0	0	5.12922	5.15151
3	1	2	4.69237	4.65382
4	1	0	4.47498	4.49661
4	0	2	4.35969	4.33402
3	0	3	4.22379	4.21837
3	3	0	3.94743	3.96564
3	3	1	3.86881	3.84966
3	2	3	3.51923	3.54112

Sample Name  $2\alpha$ -CD/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH

Crystal system: Hexagonal Lattice Type: P

Radiation: Cu WaveLength: 1.540598

Lattice Parameter: a= 23.7 b= 23.7 c= 15.9

Lattice Parameter: Alpha= 90 Beta= 90 Gama=120

2Theta Start= 2 2Theta End= 30

Total 14 Experimental Peaks!

Total 13 matching Lines are found!

H	K	L	2Theta (Exp.)	2Theta (Calc.)	2Theta (Diff.)	d (Exp.)	d (Calc.)	Intensity (Exp.)
0	0	1	5.611	5.554	0.058	15.73654	15.89999	78.05
1	1	0	7.455	7.454	0.000	11.84928	11.85000	466.58
1	1	1	9.267	9.300	-0.033	9.53547	9.50147	29.48
			9.759			9.05627		21.39
0	0	2	10.865	11.121	-0.256	8.13679	7.95000	69.95
2	1	0	11.264	11.397	-0.133	7.84918	7.75764	138.76
1	0	2	12.032	11.928	0.103	7.34984	7.41332	333.02
3	0	0	12.984	12.929	0.055	6.81284	6.84160	543.48
2	2	0	15.012	14.940	0.071	5.89694	5.92500	49.72
2	2	1	16.025	15.950	0.075	5.52612	5.55204	126.61
4	0	0	17.408	17.268	0.140	5.09027	5.13120	49.72
4	1	0	19.896	19.806	0.090	4.45892	4.47888	1984.28
1	0	4	22.630	22.768	-0.138	3.92602	3.90249	280.41
3	3	1	23.152	23.184	-0.032	3.83863	3.83348	69.95

VB VEISION CELREF BY CHENG DONG BASED ON  
CELREF.FOR WRITTEN BY J. LAUGIER AND A. FILHOL., OCT. 1978

-----  
Input data file for aCDDDT  
-----

aCDDDT

2 10

1.540598 0.

0 1

23.7 23.70000 15.90000 90. 90. 120.

1 1 1 0 0 0

0 0 1 5.611

1 1 0 7.455

1 1 1 9.267

0 0 2 10.865

2 1 0 11.264

1 0 2 12.032

3 0 0 12.984

```

2 2 0 15.012
2 2 1 16.025
4 0 0 17.408
4 1 0 19.896
1 0 4 22.630
3 3 1 23.152
0 0 0

```

---

```

NUMBER OF OBSERVATIONS : 13
MAX. NUMBER OF ITERATIONS : 10
CONSTRAINTS OF REFINEMENT : A=B
INITIAL VALUES :
ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA
1. 0. 1. 0. 1. 0. 0. 0.
0.000 1.54060 23.70000 23.70000 15.90000 90.000 90.000 120.000
RECIP. LATTICE: 0.04872 0.04872 0.06289 90.000 90.000 60.000
VOLUME (A**2) : 7734.36148

```

```

NUMBER OF INDEPEDNET PARAMETERS : 3

```

```

0.0000000E00 4.8721540E-02 6.2893083E-02
-1.6162572E-04 4.9004380E-02 6.2574078E-02
-3.9197173E-04 4.9021014E-02 6.2673420E-02
-4.0546919E-04 4.9021955E-02 6.2679268E-02
-4.0623268E-04 4.9022008E-02 6.2679599E-02
-4.0627579E-04 4.9022011E-02 6.2679617E-02
-4.0627823E-04 4.9022011E-02 6.2679618E-02
-4.0627837E-04 4.9022011E-02 6.2679618E-02
-4.0627837E-04 4.9022011E-02 6.2679618E-02
-4.0627837E-04 4.9022011E-02 6.2679618E-02
END VALUES : (STANDARD DEVIATIONS:2ND LINE )
PLEASE NOTE THAT THE CONSTRAINTS OF REFINEMENT ACT ON
RECIPROCAL PARAMETERS AND NOT ON THE DIRECT PPARAMETRES.
ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA
-0.023 1.54060 23.55474 23.55474 15.95415 90.000 90.000 120.000
0.013 0.00000 0.00803 0.00803 0.00628 0.020 0.020 0.023
RECIP. LATTICE: 0.04902 0.04902 0.06268 90.000 90.000 60.000
VOLUME (A**2) : 7665.85805

```

```

H K L TH(OBS) TH-ZERO TH(CALC) DIFF.
0 0 1 2.80573 2.82901 2.76743 0.06158
1 1 0 3.72732 3.75060 3.75011 0.00049
1 1 1 4.63354 4.65682 4.66304 -0.00622

```

0	0	2	5.43225	5.45553	5.54135	-0.08582
2	1	0	5.63193	5.65521	5.73386	-0.07866
1	0	2	6.01592	6.03920	5.95140	0.08780
3	0	0	6.49207	6.51535	6.50471	0.01065
2	2	0	7.50582	7.52910	7.51640	0.01269
2	2	1	8.01269	8.03597	8.01522	0.02075
4	0	0	8.70388	8.72716	8.68757	0.03958
4	1	0	9.94802	9.97130	9.96493	0.00637
1	0	4	11.31504	11.33832	11.34903	-0.01071
3	3	1	11.57615	11.59943	11.65792	-0.05849

\*\*\*\*\* 7 LINES WITH DIFF. >0.02, PLEASE CHECK!!!  
 \*\*\*\*\* 3 LINES WITH DIFF. >0.01, PLEASE CHECK!  
 $\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{TH O-C})^2)/(\text{NREF-NPAR}) * 1000 = 0.34110$   
 R FACTOR : 0.00647

H	K	L	D(OBS)	D(CALC)
---	---	---	--------	---------

0	0	1	15.60716	15.95415
1	1	0	11.77584	11.77737
1	1	1	9.48791	9.47529
0	0	2	8.10217	7.97707
2	1	0	7.81698	7.71010
1	0	2	7.32162	7.42923
3	0	0	6.78860	6.79967
2	2	0	5.87881	5.88868
2	2	1	5.51021	5.52439
4	0	0	5.07680	5.09975
4	1	0	4.44861	4.45143
1	0	4	3.91806	3.91441
3	3	1	3.83103	3.81208

Sample Name  $2\alpha$ -CD/C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH/AuNPs

Crystal system: Hexagonal Lattice Type: P

Radiation: Cu WaveLength: 1.540598

Lattice Parameter: a= 23.7 b= 23.7 c= 15.9

Lattice Parameter: Alpha= 90 Beta= 90 Gama=120

2Theta Start= 2 2Theta End= 30

Total 10 Experimental Peaks!

Total 10 matching Lines are found!

H	K	L	2Theta (Exp.)	2Theta (Calc.)	2Theta (Diff.)	d (Exp.)	d (Calc.)	Intensity (Exp.)
0	0	1	5.695	5.554	0.142	15.50524	15.89999	35.14
1	1	0	7.472	7.454	0.018	11.82104	11.85000	166.03
1	0	2	11.954	11.928	0.026	7.39743	7.41332	142.76
3	0	0	12.997	12.929	0.068	6.80597	6.84160	247.47
2	2	0	15.006	14.940	0.066	5.89901	5.92500	32.23
2	2	1	16.088	15.950	0.138	5.50471	5.55204	84.59
4	0	0	17.440	17.268	0.173	5.08083	5.13120	23.51
4	1	0	19.913	19.806	0.107	4.45515	4.47888	983.34
3	3	0	22.617	22.491	0.127	3.92818	3.95000	154.39
3	3	1	23.197	23.184	0.013	3.83133	3.83348	32.23

VB VEISION CELREF BY CHENG DONG BASED ON

CELREF.FOR WRITTEN BY J. LAUGIER AND A. FILHOL., OCT. 1978

-----  
Input data file for aCDDDTAuNPs  
-----

aCDDDTAuNPs

2 10

1.540598 0.

0 1

23.7 23.70000 15.90000 90. 90. 120.

1 1 1 0 0 0

0 0 1 5.695

1 1 0 7.472

1 0 2 11.954

3 0 0 12.997

2 2 0 15.006

2 2 1 16.088

4 0 0 17.440

4 1 0 19.913

3 3 0 22.617

3 3 1 23.197

0 0 0

-----

NUMBER OF OBSERVATIONS : 10  
 MAX. NUMBER OF ITERATIONS : 10  
 CONSTRAINTS OF REFINEMENT : A=B  
 INITIAL VALUES :  
 ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA  
 1. 0. 1. 0. 1. 0. 0. 0.  
 0.000 1.54060 23.70000 23.70000 15.90000 90.000 90.000 120.000  
 RECIP. LATTICE: 0.04872 0.04872 0.06289 90.000 90.000 60.000  
 VOLUME (A\*\*2) : 7734.36148

NUMBER OF INDEPEDNET PARAMETERS : 3

0.0000000E00 4.8721540E-02 6.2893083E-02  
 4.9894714E-04 4.8880165E-02 6.2933119E-02  
 2.8266093E-04 4.8911952E-02 6.3087050E-02  
 2.3941898E-04 4.8918289E-02 6.3117686E-02  
 2.3080104E-04 4.8919552E-02 6.3123792E-02  
 2.2908393E-04 4.8919803E-02 6.3125008E-02  
 2.2874181E-04 4.8919854E-02 6.3125251E-02  
 2.2867365E-04 4.8919864E-02 6.3125299E-02  
 2.2866007E-04 4.8919866E-02 6.3125309E-02  
 2.2865737E-04 4.8919866E-02 6.3125310E-02  
 END VALUES : (STANDARD DEVIATIONS:2ND LINE )  
 PLEASE NOTE THAT THE CONSTRAINTS OF REFINEMENT ACT ON  
 RECIPROCAL PARAMETERS AND NOT ON THE DIRECT PAPARAMETRES.  
 ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA  
 0.013 1.54060 23.60392 23.60392 15.84151 90.000 90.000 120.000  
 0.009 0.00000 0.00414 0.00414 0.00321 0.010 0.010 0.012  
 RECIP. LATTICE: 0.04892 0.04892 0.06313 90.000 90.000 60.000  
 VOLUME (A\*\*2) : 7643.55376

H K L TH(OBS) TH-ZERO TH(CALC) DIFF.

0	0	1	2.84762	2.83452	2.78713	0.04739
1	1	0	3.73623	3.72313	3.74228	-0.01915
1	0	2	5.97708	5.96398	5.98662	-0.02264
3	0	0	6.49865	6.48555	6.49109	-0.00554
2	2	0	7.50317	7.49007	7.50065	-0.01058
2	2	1	8.04406	8.03096	8.00734	0.02363
4	0	0	8.72018	8.70708	8.66933	0.03775
4	1	0	9.95651	9.94341	9.94396	-0.00055
3	3	0	11.30874	11.29564	11.29182	0.00382
3	3	1	11.59851	11.58541	11.63952	-0.05411

\*\*\*\*\* 5 LINES WITH DIFF. >0.02, PLEASE CHECK!!!

\*\*\*\*\* 2 LINES WITH DIFF. >0.01, PLEASE CHECK!

SQRT(SUM(TH O-C)\*\*2)/(NREF-NPAR)\*1000 = 0.17555

R FACTOR : 0.00353

H	K	L	D(OBS)	D(CALC)
0	0	1	15.57684	15.84151
1	1	0	11.86258	11.80196
1	0	2	7.41362	7.38568
3	0	0	6.81966	6.81386
2	2	0	5.90927	5.90098
2	2	1	5.51363	5.52979
4	0	0	5.08841	5.11040
4	1	0	4.46097	4.46072
3	3	0	3.93267	3.93399
3	3	1	3.83561	3.81802

Sample Name  $2\alpha$ -CD/C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>

Crystal system: Hexagonal Lattice Type: P

Radiation: Cu WaveLength: 1.540598

Lattice Parameter: a= 23.7 b= 23.7 c= 15.9

Lattice Parameter: Alpha= 90 Beta= 90 Gama=120

2Theta Start= 2 2Theta End= 30

H	K	L	2Theta (Exp.)	2Theta (Calc.)	2Theta (Diff.)	d (Exp.)	d (Calc.)	Intensity (Exp.)
0	0	1	5.875	5.554	0.321	15.03164	15.89999	2110.45
1	1	0	7.744	7.454	0.290	11.40747	11.85000	3722.10
1	1	1	9.613	9.300	0.312	9.19337	9.50147	721.10
2	1	0	11.436	11.397	0.039	7.73135	7.75764	1999.31
1	0	2	12.257	11.928	0.328	7.21556	7.41332	5611.61
1	1	2	13.259	13.401	-0.141	6.67200	6.60191	5722.76
3	1	0	15.311	15.554	-0.243	5.78241	5.69255	665.53
3	1	1	16.359	16.527	-0.168	5.41411	5.35942	2277.17
4	0	0	17.636	17.268	0.368	5.02504	5.13120	609.96
3	1	2	19.185	19.161	0.025	4.62245	4.62837	498.81
3	2	1	19.596	19.647	-0.051	4.52659	4.51489	998.97
2	1	3	20.188	20.276	-0.088	4.39504	4.37619	18560.33
4	1	1	20.690	20.586	0.104	4.28964	4.31110	998.97
3	0	3	21.009	21.188	-0.179	4.22520	4.18986	1276.84
4	2	0	22.923	22.909	0.014	3.87646	3.87882	2721.77
3	3	1	23.334	23.184	0.150	3.80923	3.83348	887.83
5	1	1	24.792	24.773	0.020	3.58831	3.59111	498.81
3	0	4	25.841	25.902	-0.062	3.44505	3.43700	554.38
4	3	0	26.433	26.392	0.041	3.36915	3.37426	443.24
5	2	0	27.071	27.110	-0.038	3.29115	3.28660	554.38
5	0	3	27.573	27.461	0.112	3.23243	3.24537	443.24
3	3	3	28.165	28.153	0.013	3.16575	3.16716	387.66
1	1	5	28.986	29.050	-0.064	3.07798	3.07133	554.38
5	1	3	29.989	29.492	0.497	2.97729	3.02631	443.24

VB VEISION CELREF BY CHENG DONG BASED ON  
CELREF.FOR WRITTEN BY J. LAUGIER AND A. FILHOL., OCT. 1978

-----  
Input data file for SiO2 (Quartz)  
-----

SiO2 (Quartz)

2 10



1.540598 0.  
 0 1  
 23.7 23.70000 15.90000 90. 90. 120.  
 1 1 1 0 0 0  
 0 0 1 5.875  
 1 1 0 7.744  
 1 1 1 9.613  
 2 1 0 11.436  
 1 0 2 12.257  
 1 1 2 13.259  
 3 1 0 15.311  
 3 1 1 16.359  
 4 0 0 17.636  
 3 1 2 19.185  
 3 2 1 19.596  
 2 1 3 20.188  
 4 1 1 20.690  
 3 0 3 21.009  
 4 2 0 22.923  
 3 3 1 23.334  
 5 1 1 24.792  
 3 0 4 25.841  
 4 3 0 26.433  
 5 2 0 27.071  
 5 0 3 27.573  
 3 3 3 28.165  
 1 1 5 28.986  
 5 1 3 29.989  
 0 0 0

---

NUMBER OF OBSERVATIONS : 24

MAX. NUMBER OF ITERATIONS : 10

CONSTRAINTS OF REFINEMENT : A=B

INITIAL VALUES :

ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA

1. 0. 1. 0. 1. 0. 0. 0.

0.000 1.54060 23.70000 23.70000 15.90000 90.000 90.000 120.000

RECIP. LATTICE: 0.04872 0.04872 0.06289 90.000 90.000 60.000

VOLUME (A\*\*2) : 7734.36148

NUMBER OF INDEPEDNET PARAMETERS : 3

0.0000000E00 4.8721540E-02 6.2893083E-02

1.2263874E-03 4.8544905E-02 6.2524397E-02

1.3498702E-03 4.8555401E-02 6.2483264E-02  
 1.3424904E-03 4.8554810E-02 6.2485669E-02  
 1.3429062E-03 4.8554843E-02 6.2485533E-02  
 1.3428829E-03 4.8554841E-02 6.2485541E-02  
 1.3428842E-03 4.8554841E-02 6.2485541E-02  
 1.3428842E-03 4.8554841E-02 6.2485541E-02  
 1.3428842E-03 4.8554841E-02 6.2485541E-02  
 1.3428842E-03 4.8554841E-02 6.2485541E-02

END VALUES : (STANDARD DEVIATIONS:2ND LINE )

PLEASE NOTE THAT THE CONSTRAINTS OF REFINEMENT ACT ON  
 RECIPROCAL PARAMETERS AND NOT ON THE DIRECT PAPARAMETRES.

ZERO LAMBDA A B C ALPHA BETA GAMMA  
 0.077 1.54060 23.78137 23.78137 16.00370 90.000 90.000 120.000  
 0.028 0.00000 0.02113 0.02113 0.01642 0.051 0.051 0.059  
 RECIP.LATTICE: 0.04855 0.04855 0.06249 90.000 90.000 60.000  
 VOLUME (A\*\*2) : 7838.35205

H K L TH(OBS) TH-ZERO TH(CALC) DIFF.

0	0	1	2.93742	2.86048	2.75886	0.10162
1	1	0	3.87189	3.79495	3.71432	0.08063
1	1	1	4.80636	4.72942	4.62913	0.10029
2	1	0	5.71805	5.64110	5.67904	-0.03794
1	0	2	6.12830	6.05136	5.92783	0.12353
1	1	2	6.62973	6.55278	6.66321	-0.11042
3	1	0	7.65537	7.57843	7.75017	-0.17175
3	1	1	8.17958	8.10264	8.23227	-0.12962
4	0	0	8.81776	8.74082	8.60415	0.13667
3	1	2	9.59269	9.51575	9.53721	-0.02146
3	2	1	9.79782	9.72088	9.78708	-0.06620
2	1	3	10.09411	10.01717	10.08164	-0.06446
4	1	1	10.34483	10.26788	10.25483	0.01305
3	0	3	10.50437	10.42743	10.53686	-0.10943
4	2	0	11.46164	11.38469	11.41485	-0.03016
3	3	1	11.66676	11.58982	11.54964	0.04018
5	1	1	12.39611	12.31917	12.34128	-0.02212
3	0	4	12.92032	12.84338	12.87592	-0.03254
4	3	0	13.21662	13.13968	13.15028	-0.01060
5	2	0	13.53571	13.45877	13.50757	-0.04880
5	0	3	13.78642	13.70948	13.66643	0.04305
3	3	3	14.08272	14.00578	14.01153	-0.00576
1	1	5	14.49297	14.41603	14.43191	-0.01588
5	1	3	14.99440	14.91746	14.67935	0.23811

\*\*\*\*\* 20 LINES WITH DIFF. >0.02, PLEASE CHECK!!!

\*\*\*\*\* 3 LINES WITH DIFF. >0.01, PLEASE CHECK!

$\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{TH O-C})^{**2})/(\text{NREF-NPAR})*1000 = 0.88844$

R FACTOR : 0.00886

H	K	L	D(OBS)	D(CALC)
0	0	1	15.43561	16.00370
1	1	0	11.63841	11.89068
1	1	1	9.34259	9.54454
2	1	0	7.83646	7.78428
1	0	2	7.30696	7.45867
1	1	2	6.74999	6.63862
3	1	0	5.84077	5.71210
3	1	1	5.46517	5.37970
4	0	0	5.06892	5.14882
3	1	2	4.65948	4.64909
3	2	1	4.56207	4.53151
2	1	3	4.42845	4.40042
4	1	1	4.32144	4.32688
3	0	3	4.25603	4.21232
4	2	0	3.90231	3.89214
3	3	1	3.83417	3.84732
5	1	1	3.61037	3.60400
3	0	4	3.46534	3.45673
4	3	0	3.38852	3.38584
5	2	0	3.30962	3.29788
5	0	3	3.25022	3.26027
3	3	3	3.18279	3.18151
1	1	5	3.09406	3.09072
5	1	3	2.99230	3.03974

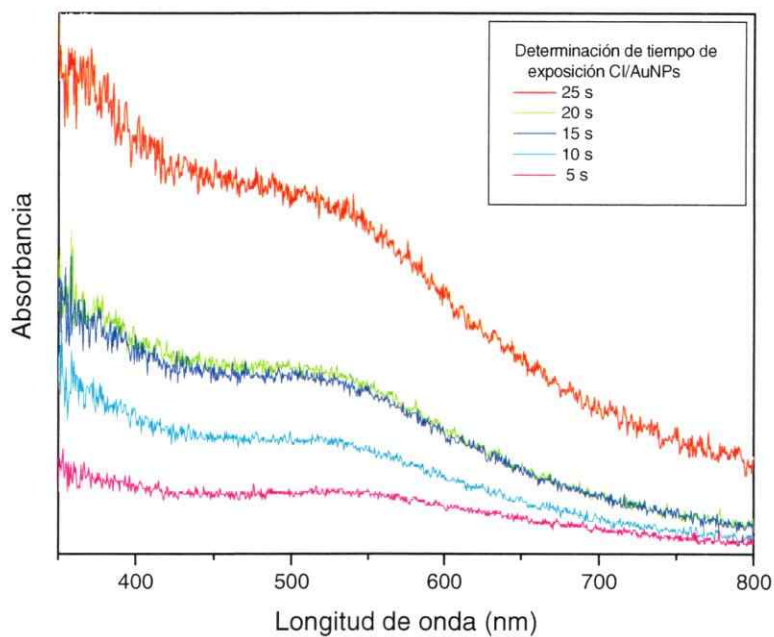


Figura 5. Espectro de absorción de AuNPs a diferentes tiempos.

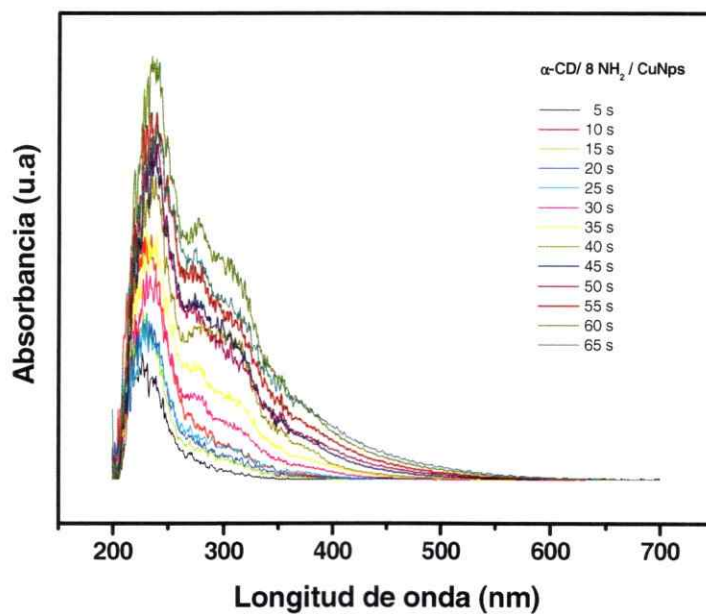


Figura 6. Espectro de absorción de CuNPs a diferentes tiempos.

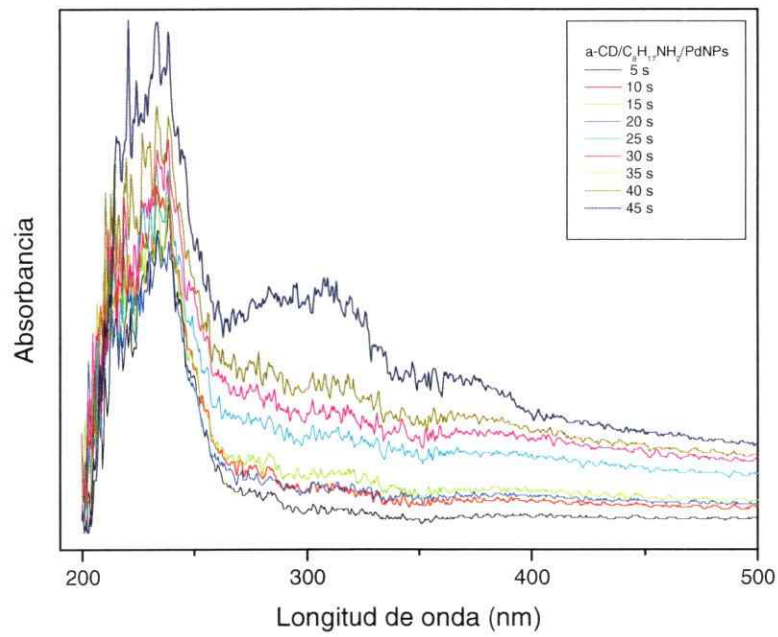


Figura 7. Espectro de absorción de PdNPs a diferentes tiempos.