
“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE SUPERFICIES DE ORO MODIFICADAS ELECTROSTÁTICAMENTE CON MATERIALES DENDRÍTICOS”

PRESENTADO POR:

Q. JUAN MANRÍQUEZ ROCHA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Mayo 2002.

*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en Electroquímica*

REALIZADO POR:

Q. JUAN MANRÍQUEZ ROCHA

DIRIGIDA POR

Dr. LUIS A. GODÍNEZ MORA-TOVAR.

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong
Presidente

Firma

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar
Secretario

Firma

Dr. Eusebio Juaristi Cosío
Vocal

Firma



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar

A Jesucristo

...por ser mi amigo y mi guía en todo momento...

A mis padres (Heladia y J. Isabel)

...por haberme dado la vida...

A mis hermanos (Ely y Willy)

...por darme tanto cariño y apoyo...

A Erika

...por compartir conmigo su $r = 2(1 + \cos\theta)$, comprensión y paciencia...

A Luis Godínez

...por su sincera amistad y por ser mi maestro en el arte de la investigación...Eres único!!!...

A mis compañeros de Grupo de Investigación

...por compartir su tiempo y experiencia conmigo...

A mis amigos

...aquellos seres que están conmigo en las buenas y en las malas...

Al Dr. Gabriel Trejo, y al Departamento de Análisis Químico del CIDETEQ

...por las grandes facilidades prestadas para la realización de esta tesis...

A mi Jurado, Dr. Yunny Meas, Dr. Eusebio Juaristi y Dr. Luis Godínez

...por compartir y ser parte de mi formación profesional....

A mis maestros

...por compartir sus conocimientos y experiencias, los cuales han construido el profesionista que soy...

A Tí

...que lees esta tesis o que contribuiste a mi formación de cualquier manera...

“El conocimiento le llega a quien siempre está con los ojos abiertos y las manos siempre trabajando. Todo conocimiento es importante; actúe valiente, tenga fe y sea paciente”

J. TAYLOR

CONTENIDO

Contenido	Página
Resumen	1
Abstract	2
Introducción general	3
Capítulo 1 : Química Supramolecular en interfases	
1. Introducción : el diseño de nuevos materiales de electrodo y su relación con la química supramolecular	6
2. Química supramolecular : una aproximación a sus fundamentos y su relación con la electroquímica	8
2.1 Fuerzas intermoleculares participantes en Química Supramolecular	10
2.1.1 Fuerzas electrostáticas	11
2.1.2 Interacciones de Van der Waals	11
2.1.3 Puentes de Hidrógeno	12
2.1.4. Interacciones controladas por efectos solvofóbicos	13
2.1.5 Interacciones π - π	13
2.1.6 Interacciones catión- π	14
2.2 Importancia de los receptores moleculares en electroquímica	15
2.2.1 Las ciclodextrinas	15
2.2.2 Los éteres corona y los criptandos	18
2.2.3 Los viológenos	19
2.2.4 Los calixarenos	19
2.2.5 Los dendrímeros	20
3. Electrodo modificado químicamente y el diseño de la estructura y propiedades de las interfases electroquímicas	21
3.1 Electrodo modificado químicamente: Clasificación, Métodos de Preparación y de Caracterización	22
3.1.1 Clasificación	22
3.1.2 Métodos de preparación	22
3.1.2.1 Fisiadsorción	24
3.1.2.2 Quimiadsorción	24
3.1.2.3 Modificación de la matriz de electrodo	24
3.1.3 Caracterización	24

3.2 Monocapas autoensambladas: la elegancia en el control de la agregación interfacial de moléculas orgánicas	29
3.2.1 Monocapas de ácidos grasos	31
3.2.2 Monocapas de derivados orgánicos silanizados	32
3.2.3 Monocapas de alcanotioles sobre oro	34
3.2.3.1 Procedimiento de formación	34
3.2.3.2 Cinética de formación	35
3.2.3.3 Efecto del disolvente durante la formación	37
3.2.3.4 Caracterización y estructura química	38
3.2.3.5 Estabilidad química y térmica	39
3.2.3.6 Aplicaciones tecnológicas de las MAEs de alcanotioles	40
3.2.4 Las monocapas autoensambladas como promotores de la agregación interfacial ordenada de modificadores químicos	44
4. Los materiales dendríticos: síntesis, propiedades y aplicaciones en fase homogénea y heterogénea	47
4.1 Introducción	47
4.1.1 Rutas sintéticas	48
4.2 Fisicoquímica de dendrímeros en fase homogénea	51
4.2.1 Propiedades fotoquímicas	51
4.2.2 Propiedades como encapsuladores de especies iónicas y metálicas	56
4.2.3 Aplicaciones en catálisis homogénea	59
4.3 Fisicoquímica de dendrímeros en fase heterogénea	65
4.3.1 Electroquímica de dendrímeros no confinados en superficies	65
4.3.2 Confinación de materiales dendríticos en superficies	70
4.3.3 Electroquímica de dendrímeros confinados en superficies: diseño y construcción de sensores electroquímicos y electrocatalizadores	82
Anexo I. Fundamentos de la técnica de microbalanza de cuarzo como herramienta electroquímica empleada <i>in situ</i>	88
Anexo II. Fundamentos de la microscopía de fuerza atómica	92

Capítulo 2 : Modificación Química de Superficies de Oro con Alcanotioles

1. Introducción	99
2. Síntesis de los electrodos modificados con tioles	99
3. Caracterización de las monocapas autoensambladas	100

4. Conclusiones	105
Anexo I. Preparación de electrodos modificados de trabajo	106
Anexo II. Obtención de la relación matemática para el cálculo del factor de rugosidad en electrodos de oro policristalino	110
Anexo III. Cálculo de la masa asociada a la desorción de tioles inmovilizados sobre oro	112
Anexo IV. Cálculo experimental y teórico de las moléculas de agua que solvatan interfacialmente a cada tiol inmovilizado sobre superficies de oro	114
Anexo V. Estimación de la fracción de recubrimiento superficial de tioles sobre superficies de oro	124

Capítulo 3 : Agregación electrostática de dendrímeros de poli(amidoamina) sobre superficies de oro desnudas y modificadas con tioles

1. Introducción	127
2. Estudio conductimétrico de los dendrímeros	128
3. Estudio de la agregación de dendrímeros sobre oro desnudo y modificado con tioles, con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo	131
3.1 Modelado con isotermas de BET	135
3.2 Normalización de isotermas de adsorción	138
3.3 Adsorción de dendrímeros sobre oro desnudo	139
3.4 Adsorción de dendrímeros sobre oro modificado con tioles	141
3.5 Modelado con isotermas de Frumkin	144
4. Estimación de la energía libre de Gibbs estándar realmente asociada a la interacción oro-tiol-dendrímero	149
4.1 Adsorción sobre oro desnudo	149
4.2 Adsorción sobre oro modificado con tioles	150
5. Estudio de las interfases sintetizadas mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	153
5.1 Imágenes obtenidas para oro desnudo	155
5.2 Imágenes obtenidas para oro modificado con tioles	156
5.3 Imágenes obtenidas para oro modificado con dendrímeros en buffer de fosfatos a pH 7	158
5.4 Imágenes obtenidas para oro tiolado modificado con dendrímeros en buffer de fosfatos a pH 7	159

6. Modelos de la estructura interfacial de los dendrímeros confinados sobre oro desnudo y modificado con tioles	162
6.1 Interfase Au-3	162
6.2 Interfase Au-4	162
6.3 Interfase Au-1-3	163
6.4 Interfase Au-2-4	163
7. Conclusiones	164
Anexo I. Tratamiento matemático de los datos de conductimetría	165
Anexo II. Desarrollo de la relación matemática del cambio de frecuencia del resonador de MECC con el recubrimiento de dendrímeros	172
Anexo III. Fundamento matemático del ajuste de curvas por mínimos cuadrados	175
Anexo IV. Descripción de los modelos de isotermas de adsorción	177
Anexo V. Determinación de las constantes de formación de pares iónicos interfaciales y sus correspondientes cambios de energía libre de Gibbs estándar	186

Capítulo 4 : Comportamiento electroquímico de los electrodos modificados con materiales dendríticos

1. Introducción	190
2. Efecto del barrido de potencial sobre la estabilidad de materiales dendríticos confinados en oro desnudo y oro tiolado	190
3. Estudio de la agregación de los dendrímeros sobre oro desnudo y modificado con tioles, monitoreando el proceso con pares redox reversibles	194
3.1 Monitoreo con el ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	195
3.2 Monitoreo con el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	198
3.3 Monitoreo con FeCp_2	200
4. Evaluación de la formación de complejos dendrímero-moléculas sonda en medio acuoso con fuerza iónica casi nula	202
4.1 Interacción $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ con dendrímero 3 en medio acuoso pH 7	202
4.2 Interacción $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ con dendrímero 4 en medio acuoso pH 7	203
4.3 Interacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ con dendrímero 3 en medio acuoso pH 5.3	204
4.4 Interacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ con dendrímero 4 en medio acuoso pH 5.3	205
4. Conclusiones	206

Conclusiones generales y perspectivas a futuro	208
Materiales, equipo, modificadores y reactivos empleados	211
Referencias	216

ABREVIATURAS EMPLEADAS

ADN	ácido desoxirribonucleico (DNA, en inglés)
2-AET	ácido 2-aminoetanotiol
AFM-TM	véase MFA-MI
4AF	4-aminofenol
AMU	ácido mercaptoundecenoico (MUA, en inglés)
3-AMP	ácido 3-mercaptopropiónico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CC	Cronocoulombimetría
CV	véase CV
DNA	véase ADN
DZP	Diagrama de Zonas de Predominio
EEA	Espectroscopía de Electrones Auger (SAM, en inglés)
EFA	Espectroscopía Fotoacústica (PAS, en inglés)
EFL	Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PLS, en inglés)
EFT	Espectroscopía Fototérmica (PTS, en inglés)
EFEUV	Espectroscopía de Fotoemisión de Electrones con Rayos UV (UVPS, en inglés)
EFEX	Espectroscopía de Fotoemisión de Electrones con Rayos X (XPS, en inglés)
EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, en inglés)
EITF	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IRS, en inglés)
EMQ	Electrodos Modificados Químicamente (EMQs, en plural)
EQCM	véase MECC

ER	Espectroscopía Raman (SERS, en inglés)
ERR	Espectroscopia de Resonancia Raman (RRS, en inglés)
ERSE inglés)	Espectroscopía de Resonancia del Spin del Electrón (ESRS, en
GC	abreviatura en inglés del carbono vitrificado (Glassy Carbon)
ITO	abreviatura en inglés del óxido de estaño e indio (Indium Tin Oxide)
LB	Langmuir-Blodgett
MAE	Monocapa Autoensamblada (MAEs, en plural)
MBE	Microscopía de Barrido Electrónico (SEM, en inglés)
MBM	Microscopía de Barrido de Muestra (SPM, en inglés)
MCC	Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM, en inglés)
MECC	Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM, en inglés)
MET	Microscopía de Efecto Túnel (STM, en inglés)
ME-UAV	Métodos Espectroscópicos en Condiciones de Ultra-Alto Vacío (UHV, en inglés)
MFA-MI	Microscopía de Fuerza Atómica en Modo Intermitente (AFM-TM, en inglés)
MFE	Microscopía de Fuerza Electrostática (EFM, en inglés)
MFM	Microscopía de Fuerza Magnética (MFM, en inglés)
MT	Microscopía de Transmisión de Electrones (STEM, en inglés)
PAH	abreviatura en inglés del clorhidrato de poli(alilamina)
PAMAM	poli(amidoamina)
PCC	Potencial de cero carga (PZC, en inglés)
PEH	Plano externo de Helmholtz (OHP, en inglés)
PI	par iónico
POBET	poli(benziléter)
POPAM	poli(propilenimina)
QCM	véase MCC

SAE	sub-monocapa autoensamblada (SAEs, en plural)
SCE	abreviatura en inglés de Electrodo de Calomel Saturado con KCl
SSCE	abreviatura en inglés de Electrodo de Calomel Saturado con NaCl
UV	ultravioleta
VC	Voltamperometría Cíclica (CV en inglés)
VDW	Van der Waals
Vis	visible
VPD	Voltamperometría de Pulsos Diferenciales (DPV, en inglés)

La nomenclatura para denominar figuras, esquemas y tablas en este texto es la siguiente :

FIGURAS

Por ejemplo, Figura 3-I	Léase <i>figura 3 del capítulo 1</i>
Figura 3-AI-II	Léase <i>figura 3 en el anexo I del capítulo 2</i>
Figura 3A-AII-III	Léase <i>figura 3A en el anexo II del capítulo 3</i>

ESQUEMAS

Por ejemplo, Esquema 6-IV	Léase <i>esquema 6 del capítulo 4</i>
----------------------------------	---------------------------------------

TABLAS

Por ejemplo, Tabla 1-II	Léase <i>tabla 1 del capítulo 2</i>
Tabla 2-AII-III	Léase <i>tabla 2 en el anexo II del capítulo 3</i>

CONTENIDO Y ABREVIATURAS EMPLEADAS

“El hombre es el intérprete de la naturaleza...La ciencia es la interpretación correcta”

WHEWELL

ABSTRACT

A very attractive option to solve electrode passivity problems in catalytic and electrocatalytical applications is, with no doubt, the chemical modification of substrates with a wide variety of organic compounds.

In the context of this approach, chapter one contains an extensive bibliographic review about **Supramolecular Chemistry** basics, and its applications to the design and construction of new electrode materials modified by organic compounds that can transfer its outstanding physical chemical characteristics to typical surfaces. These compounds are known as **molecular receptors** because of their physical chemical behavior, in that their response to a further signal of perturbation is a function of the **molecular recognition events**. Dendritic molecules are a type of these receptors that has been used in several fields, for example in homogeneous and/or heterogeneous chemistry, where we can find the electrochemical applications.

In the context of this approach, this study deals with the preparation and characterization of a novel type of surfaces in which the aggregation of Starburst™ PAMAM dendrimers (which contain either 64 COOH or NH₂ peripheral groups) on bare and thiol (HS(CH₂)₂COOH or HS(CH₂)₂NH₃Cl) modified gold electrodes (chapter 2), has been promoted from dilute dendrimer aqueous solutions (chapter 3). As expected, the electrostatic interaction between the ionic NH₃⁺ and COO⁻ functional groups was found to be the driving force of the adsorption process. Atomic Force Microscopy images in Tapping Mode coupled to Cyclic Voltammetry and Quartz Crystal Microbalance measurements, suggests that whereas dendrimer adsorption from neutral aqueous solutions results in monolayer films on clean bare gold electrodes, bilayer structures are readily formed on the surface of previously thiol-modified gold electrodes. Computer fitting of the Quartz Crystal Microbalance titration curves in the monolayer zone using a Frumkin Isotherm, suggests that the main effect of the underlying thiol is an increased adsorption energy. Additional Cyclic Voltammetry experiments (chapter 4) using electroactive cations, anions and neutral species during dendrimer aggregation, suggest that preconcentration and blocking effects open the possibility for to explore new electrocatalytical and electroanalytical devices.

RESUMEN
(ABSTRACT)

*“Por el camino de la duda llegamos a la investigación
y a través de ésta a la verdad”*

ABELARDO

RESUMEN

Una opción muy atractiva para resolver los problemas de pasivación en aplicaciones catalíticas y electrocatalíticas es la modificación química de los sustratos con una gran variedad de compuestos orgánicos.

En el contexto de estos problemas, el capítulo 1 presenta una revisión bibliográfica extensa acerca de los fundamentos de la **Química Supramolecular**, y sus aplicaciones al diseño y construcción de nuevos materiales de electrodo, modificados por compuestos orgánicos que puedan transferir sus características fisicoquímicas sobresalientes a los sustratos típicos. Estos compuestos son llamados **receptores moleculares** porque su comportamiento fisicoquímico, frente a cualquier señal de perturbación, es función de un evento de **reconocimiento molecular**. Las moléculas dendríticas son un tipo de receptor molecular que ha sido usado en diferentes campos de investigación, por ejemplo en química homogénea y/o heterogénea, donde nosotros pretendemos encontrar aplicaciones electroquímicas.

En el contexto de esta aproximación, en este trabajo de investigación se desarrolló la preparación y caracterización de un tipo novedoso de superficies en las cuales, la agregación de dendrímeros Starburst[®] PAMAM (los cuales contienen 64 COOH o NH₂ grupos periféricos) sobre electrodos de oro desnudo y modificado con tioles, HS(CH₂)₂COOH o HS(CH₂)₂NH₃Cl (capítulo 2), fue promovida a partir de disoluciones acuosas diluídas de estos compuestos (capítulo 3). Tal como especulamos, las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales iónicos NH₃⁺ ó COO⁻, fueron confirmadas como las fuerzas directrices dominantes en los procesos de adsorción. Imágenes obtenidas con Microscopía de Fuerza Atómica en modo intermitente, acoplada con mediciones de Voltamperometría Cíclica y Microbalanza de Cristal de Cuarzo, sugieren que mientras la adsorción de dendrímeros a partir de disoluciones acuosas neutras resulta en aproximadamente una monocapa sobre electrodos de oro limpio y desnudo, una bicapa dendrítica se forma en promedio sobre superficies previamente modificadas con tioles. El ajuste computacional de las curvas de adsorción en la zona de monocapa usando una isoterma de Frumkin, sugiere que el efecto principal de los tioles interfaciales es un incremento en la energía de adsorción. Experimentos adicionales (capítulo 4) usando cationes, aniones y especies neutras electroactivas como moléculas sonda para monitorear el proceso de agregación, sugieren que efectos de preconcentración y bloqueo abren la posibilidad de explorar nuevos electrocatalizadores y dispositivos electroanalíticos.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Dos de las líneas de investigación que el *Departamento de Electroquímica del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. (CIDETEQ S.C.)* desarrolla actualmente son *Diseño y Optimización de Superficies de Electrodo Modificadas*, así como *Diseño y Optimización de Métodos para el Tratamiento de Aguas*. En este contexto, los procesos electroquímicos han demostrado ser eficientes durante su aplicación al tratamiento de aguas contaminadas con especies inorgánicas. Desafortunadamente, durante el tratamiento electroquímico de efluentes con una alta carga de materiales orgánicos, se ha observado que la superficie de los electrodos convencionales se “pasiva” o “envenena” como comúnmente se denomina a este fenómeno². Esta pasivación o bloqueo de los sitios activos de una superficie es provocada por la adsorción irreversible de productos secundarios provenientes de la óxido-reducción de dichos compuestos orgánicos. Por ello, es imperativo encontrar nuevos materiales de electrodo que puedan ser utilizados en la óxido-reducción de compuestos orgánicos presentes en medios acuosos. Una solución viable para este problema consiste en modificar las superficies de electrodos convencionales, con especies orgánicas que confieran a los substratos las características fisicoquímicas que se desean.

La **hipótesis** general de este trabajo de investigación plantea establecer el protocolo de síntesis y caracterización de nuevos materiales de electrodo, que a su vez, puedan ser los precursores del diseño y construcción de interfases con propiedades fisicoquímicas novedosas. De esta forma se pretende que el CIDETEQ comience a generar una tecnología propia que le permita atacar problemas prácticos de corte ambiental. Por supuesto, los sensores electroquímicos y/o electrocatalizadores son los materiales a desarrollarse posteriormente, para aplicarlos en el monitoreo y/o destrucción de contaminantes orgánicos contenidos en aguas residuales.

La estrategia seguida para atacar el problema de la modificación superficial consistió de los siguientes pasos :

- En el **capítulo 1**, se muestra una revisión bibliográfica de los conceptos fundamentales que conforman el estudio de la química supramolecular, los receptores moleculares y sus aplicaciones en el diseño de metodologías empleadas para efectuar la modificación

² K. Rajeshwar and J.G. Ibanez, “*Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*”, Academic Press, 1997, U.S.A., 2.

superficial de electrodos con compuestos orgánicos. Así, se encontró que la adsorción química de alcanotioles sobre superficies de oro es una metodología de modificación relativamente simple de desarrollar, y que genera superficies modificadas muy reproducibles y bien estructuradas. Por otro lado, se observó que los materiales dendríticos son compuestos que poseen propiedades fisicoquímicas bien definidas, siendo la más importante su capacidad de actuar como receptores de otras moléculas presentes en el medio que los rodea. Entonces, nosotros pensamos que la combinación interfacial de las propiedades fisicoquímicas de alcanotioles y de los materiales dendríticos permitirá la creación de superficies modificadas con una buena arquitectura, y con cualidades aplicables al campo de la electrocatálisis y de los sensores electroquímicos, entre los más notables.

- El paso inicial para la construcción de superficies de oro modificadas, consiste en la quimiadsorción de alcanotioles sobre el electrodo. En el **capítulo 2**, se describe el protocolo empleado para confinar químicamente dos tipos de tioles, el **ácido 3-mercaptopropiónico** y el **clorhidrato del 2-aminoetanotiol**. Posteriormente, se explica la metodología empleada para la caracterización de las películas orgánicas así generadas, empleando voltamperometría cíclica y microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (anexo I, capítulo 1). Adicionalmente, los resultados experimentales son comparados con un modelo teórico de agregación interfacial de tioles, que se ajuste satisfactoriamente a los fenómenos físicamente observados.
- Como segundo paso durante la modificación, en el **capítulo 3** se explican los resultados obtenidos durante la adsorción electrostática de dos tipos de dendrímeros de **poli(amidoamina)** ó **PAMAM**. Uno de ellos contiene 64 grupos amino primario periféricos, o sea, 4 generaciones de dendrones (**G4.0-NH₂**), y el otro contiene 64 grupos ácido carboxílico periféricos, es decir, 3.5 generaciones de dendrones (**G3.5-COOH**). Esta confinación se efectuó sobre oro pre-modificado con tioles y sobre oro desnudo (como control), que a su vez fue monitoreada con microbalanza de cuarzo. Además, se espera que el grado de adsorción de los dendrímeros cambie en función del pH (2, 7, 12) que predomine en un medio electrolítico de buffer de fosfatos con fuerza iónica fija. En virtud de esta premisa, se obtuvieron las isothermas de adsorción correspondientes a 25°C, las cuales fueron ajustadas computacionalmente a modelos de adsorción de tipo BET (que describe la formación de multicapas) y Frumkin (que describe la formación de monocapas). De los ajustes efectuados, se obtuvo información termodinámica muy valiosa, que permite determinar cuales son las

condiciones de adsorción de dendrímeros más favorables. Finalmente, se presentan imágenes de los electrodos modificados, obtenidas por microscopía de fuerza atómica (anexo II, capítulo 1), para demostrar que la superficie de los electrodos ha sido recubierta por una película de materiales dendríticos.

- Complementariamente, en el **capítulo 4** se explican los resultados concernientes al monitoreo de la agregación dendrítica, pero ahora, siguiendo los cambios en la respuesta voltamperométrica de tres tipos de moléculas sonda : ión hexaamin rutenio (III), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, ión ferricianuro, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, y ferroceno, FeCp_2 , cuando se efectúan adiciones sucesivas de dendrímeros en buffer de fosfatos acuoso que a su vez contiene sumergido un electrodo de oro desnudo o pre-tratado con tioles.
- Adicionalmente, en este trabajo **los anexos** son secciones del texto donde se describen cálculos teóricos que impactan fuertemente en la interpretación de los datos experimentales obtenidos pero que, por ser un poco laboriosa su deducción, se decidió colocarlos en estas secciones para hacer más fluida la explicación de los resultados a lo largo del escrito. Es por ello que se recomienda atentamente al lector no pasarlos por alto, analizarlos y dar incluso una crítica constructiva de los mismos.

En virtud de esta estrategia, nuestro trabajo experimental se sustenta en base a que *la agregación de materiales dendríticos cargados eléctricamente sobre superficies de oro modificadas con compuestos tiolados de carga opuesta, es un proceso termodinámicamente favorable*. Consecuentemente, el **objetivo particular** de este trabajo es que las interfases así sintetizadas resulten dotadas de una arquitectura y morfología bien definidas.

INTRODUCCIÓN GENERAL

“A fin de alcanzar la verdad, es necesario, alguna vez en la vida, poner todo en duda... hasta donde sea posible”

R. DESCARTES

CAPÍTULO 1

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR EN INTERFASES

1. INTRODUCCIÓN : EL DISEÑO DE NUEVOS MATERIALES DE ELECTRODO Y SU RELACIÓN CON LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.

En los últimos años, el diseño y construcción de materiales con superficies dotadas de un **arreglo ordenado y compacto** de grupos funcionales orgánicos, ha sido uno de los objetivos primordiales de varios grupos de investigación alrededor del mundo^{1,2}. La importancia en el desarrollo de nuevas metodologías para la preparación de este tipo de superficies se pone en evidencia al considerar las numerosas aplicaciones que, tanto a nivel tecnológico como fundamental, ya han comenzado a ser explotadas³⁻⁵. En este contexto, destacan las investigaciones sobre reacciones electro-orgánicas⁶⁻¹⁰, estudios de transferencia electrónica interfacial¹¹⁻¹⁵, así como el diseño y elaboración de sensores electroquímicos basados en fenómenos de **reconocimiento molecular**^{16,17} y dispositivos opto-electrónicos en dimensiones nanométricas^{18,19}.

La preparación de sustratos modificados no es particularmente sencilla. Los protocolos comunes de corte, pulido y limpieza en condiciones de alto vacío, que se utilizan en superficies metálicas y de óxidos, no son viables en el caso de modificadores orgánicos, ya que si se comparan con sus contrapartes inorgánicas (metales puros y sus óxidos), los compuestos orgánicos pueden sublimarse en tales condiciones como consecuencia de una estabilidad térmica y mecánica más limitada²⁰.

Una forma apropiada para diseñar superficies con grupos funcionales específicos, consiste en la adsorción de **mono o multicapas** de compuestos orgánicos en la superficie de un sustrato adecuado, cuya función es generalmente la de soporte²¹⁻²³. De esta manera, en la literatura química pueden encontrarse metodologías detalladas para la modificación superficial de un gran número de sustratos²⁴⁻²⁹, mismas que han dado lugar a diversas aplicaciones particulares de estos materiales, destacando su uso como **catalizadores** y **electrocatalizadores**³⁰⁻⁴⁹. Es oportuno mencionar que, aunque la mayoría de estas superficies modificadas no sufren de problemas de estabilidad térmica o mecánica, la falta de **control sintético** en la **distribución, orientación** y **reactividad** de grupos funcionales limita

el valor potencial de este tipo de superficies para su uso como dispositivos opto-electrónicos y electroquímicos⁵⁰⁻⁵². Como puede verse, es evidente la necesidad de **perfeccionar** las metodologías clásicas de modificación química, con la finalidad de obtener superficies que posean propiedades fisicoquímicas novedosas y que aporten nuevas cualidades.

En este contexto, diversas investigaciones se han orientado a controlar las **fuerzas directrices** de interacción adsorbato-superficie. De acuerdo con nuestro conocimiento de las leyes que gobiernan la *química molecular* (o del *enlace covalente*), las superficies de reacción o **catalizadores** funcionan como el sitio de reunión de las especies reaccionantes que, al estar confinadas y más cercanas unas de otras provocan una velocidad de reacción mayor entre los adsorbatos que cuando están presentes en disolución. Dicha reactividad o “reunión” de moléculas está regida por la **quimiadsorción**, como paso determinante del proceso, y la posterior **desorción** de los productos secundarios de reacción. Desafortunadamente, en la mayoría de los casos, la quimiadsorción es más favorable que la desorción, ocasionando que las superficies de reacción se “envenenen” con los productos secundarios de reacción.

Una forma viable de vencer esta limitante consiste en modificar químicamente las superficies de substratos clásicos, con moléculas que les confieran un comportamiento “**dinámico**” a las interacciones adsorbato-superficie, de tal manera que la adsorción y desorción de adsorbatos pueda efectuarse con mayor eficiencia y así minimizar la posibilidad de contaminación de las superficies. Las fuerzas que pueden conferir la dinámica necesaria a los procesos de adsorción-desorción son conocidas como **no covalentes** o “**débiles**” (menores a 30 kcal.mol^{-1}), las cuales incluyen las de **Van der Waals**, **Puentes de Hidrógeno** y las **Interacciones Electroestáticas**, entre otras. El estudio sistemático de estos sistemas es efectuado por la **Química Supramolecular**, que la convierte en una de las áreas más nuevas y atractivas de la ciencia contemporánea y que, por sus características de *ingeniería a nivel molecular*⁵³, incide directamente en la fisicoquímica del diseño de nuevas superficies y, más aún, se convierte en el fundamento teórico de este trabajo de investigación.

2. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR : UNA APROXIMACIÓN A SUS FUNDAMENTOS Y SU RELACIÓN CON LA ELECTROQUÍMICA.

Como ciencia, la **Química** ha ido formalizando su existencia a través del tiempo. Durante el *siglo XVIII*, los experimentos de científicos como *Lavoisier* y *Avogadro*, permitieron elucidar las leyes básicas que rigen la **combinación de los átomos**. Posteriormente, en el *siglo XIX* los trabajos de *Kossel* y *Lewis* sobre la naturaleza del enlace iónico y del enlace covalente, respectivamente, sentaron las bases para el entendimiento de la **formación de cristales iónicos y moléculas**. Tarea que fue complementada en el *siglo XX* por los estudios de *Pauling* en la explicación cuántica del enlace covalente, y por los resultados de *Watson-Crick* y *Pauling* en la elucidación de la **estructura de bio-macromoléculas** (ácido desoxirribonucleico ó ADN y la hemoglobina, respectivamente) que tienen una gran importancia en la química de los seres vivos⁵⁴. Así, hoy podemos asegurar que, en una buena medida, se entienden las leyes fundamentales que dirigen la formación de moléculas (**Química Molecular o del Enlace Covalente**, el cual tiene magnitudes de 30-230 kcal.mol⁻¹).

Sin embargo, históricamente los químicos hemos reconocido la existencia de interacciones de tipo *no covalente*, las cuales no habían sido objeto de un estudio sistemático. Las **interacciones no covalentes** consisten en *enlaces débiles*, y por esta razón son *dinámicos*. Las interacciones intermoleculares operan en una gran variedad de fenómenos naturales, y son las fuerzas responsables de la *estructura y actividad* de muchos complejos y agregados moleculares de interés químico y biológico. Ejemplos típicos se encuentran reflejados en la estructura del agua líquida, de las membranas celulares, la conformación de las proteínas en disolución, e incluso las interacciones que definen la arquitectura y los mecanismos de replicación y transcripción del ADN⁵³.

La asociación de una o más especies químicas, ya sean átomos simples o moléculas complejas, mediante interacciones de tipo no covalente, da lugar a la formación de “**supermoléculas**”, las cuales presentan propiedades distintas a las de las moléculas comunes. Estas interacciones no covalentes pueden clasificarse como : **Intramoleculares** : aquéllas que rigen la estabilidad de la conformación de macromoléculas como las proteínas (Figura 1A-I), e **intermoleculares** : aquéllas que rigen la formación de agregados moleculares como las micelas (Figura 1B-I).

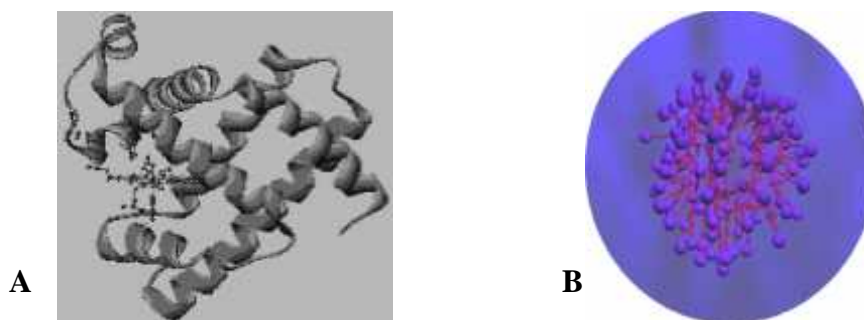


Figura 1-I. Tipos de interacciones no covalentes presentes en la conformación de macromoléculas: (A) Intramoleculares (estabilidad en la conformación de proteínas), y (B) Intermoleculares (formación de micelas).

Debido a la complejidad de estas “supermoléculas”, el premio Nóbel *J.M. Lehn* propuso la creación de la **Química Supramolecular**, como la disciplina que intenta describir formalmente las leyes de combinación o asociación que rigen a estas entidades. Debido a su amplio rango de acción, este campo de estudio se visualiza frecuentemente como una área que tiende puentes entre terrenos que con anterioridad eran exclusivos de la física, la química o la biología (Figura 2-I).

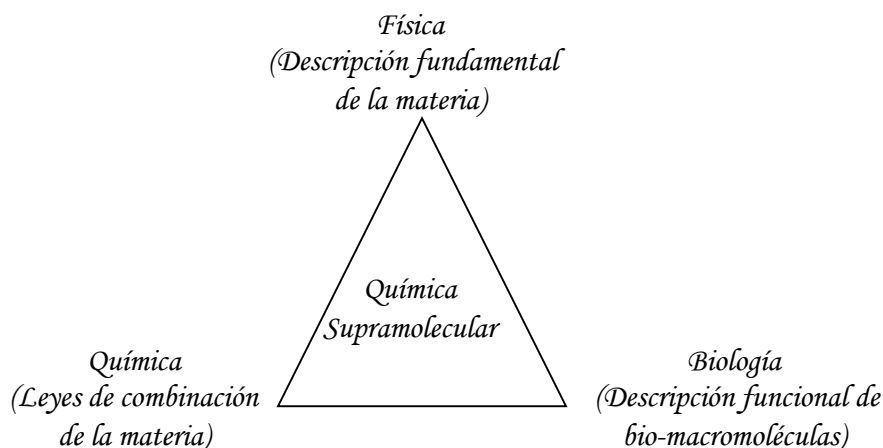


Figura 2-I. La Química Supramolecular es interdisciplinaria y agrupa el conocimiento de la Física, la Química y la Biología.

Más aún, el cimiento que soporta el peso del edificio denominado química supramolecular, es el concepto de **Reconocimiento Molecular**, el cual puntualiza que la asociación no covalente verificada entre dos o más especies químicas es, en general, el producto de la acción cooperativa de varias **fuerzas intermoleculares débiles** y de la

conformación estereoquímica del sitio de reconocimiento. El enlace intermolecular puede explicarse como la introducción de una llave en una cerradura (*evento de reconocimiento molecular*), y por esta razón la asociación supramolecular suele ser *altamente específica* (Figura 3-1).

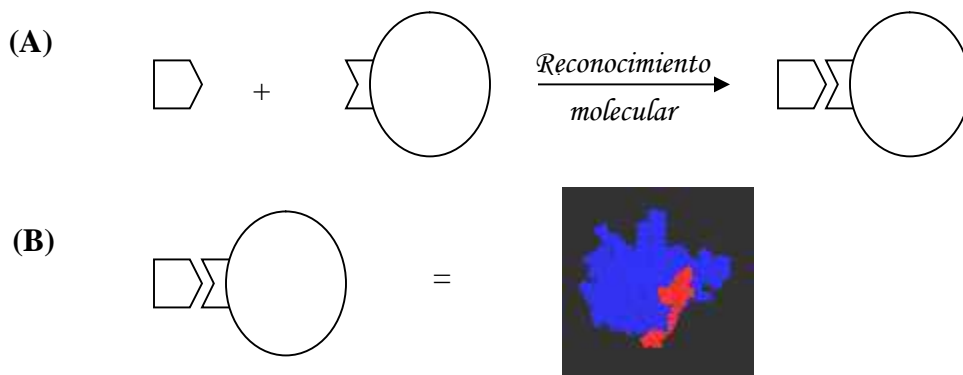


Figura 3-1. (A) Representación esquemática del evento de reconocimiento molecular. (B) Un ejemplo de este fenómeno es la formación del complejo enzima-substrato en catálisis enzimática.

No obstante, es necesario describir dos conceptos relacionados : (a) los tipos de *fuerzas débiles* y, (b) los tipos de *sitios de reconocimiento molecular* (o *receptores*), que dan sentido a la existencia de la **Electroquímica Supramolecular**.

2.1 Fuerzas intermoleculares participantes en Química Supramolecular.

Por ser las de mayor magnitud, las **interacciones intermoleculares** tienen más importancia durante el estudio de procesos electroquímicos relacionados con las propiedades de macromoléculas electroactivas o electroinactivas, así como en el diseño de superficies con moléculas orgánicas que se autoensamblan.

Las interacciones intermoleculares que comprenden las bases de la asociación **anfitrión-huésped** y la formación de **sistemas autoensamblados** son : las fuerzas **electrostáticas**, que se consideran como las de mayor magnitud, superando a las interacciones de tipo **Van der Waals**, los **puentes de hidrógeno**, **efectos solvofóbicos**, **interacciones $f-f$** y **catión- f^{55}** .

2.1.1. Fuerzas electrostáticas.

Son aquéllas que se manifiestan entre especies cargadas con una fuerza F_e , que es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa⁵⁴ (r^2). Por ello se les denomina **interacciones de largo alcance** (Figura 4-I) y tienen una magnitud cercana a 8 kcal.mol⁻¹.



$$F_e \propto \frac{1}{r^2}$$

Figura 4-I. Representación esquemática de las fuerzas de interacción electrostáticas.

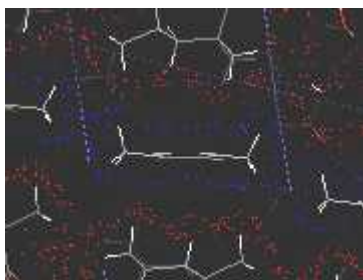
Estas fuerzas inciden dramáticamente en la electroquímica de las moléculas, ya que un *cambio en el estado de oxidación* de una especie electroactiva puede resultar en cambios de la energía de interacción electrostática (ΔE) entre tales especies y sus posibles huéspedes o anfitriones. Más aún, la *constante dieléctrica del disolvente* es de obvia importancia en la variación de estas interacciones, tal como se considera en la ecuación coulombiana siguiente

$\Delta E \propto \frac{1}{\epsilon \cdot r}$, donde ϵ es la constante dieléctrica del disolvente, y r es la distancia de separación de las especies cargadas⁵⁵.

2.1.2 Interacciones de Van der Waals.

Son una forma de **interacción atractiva de corto alcance** (F_{vdw}) y tienen una magnitud promedio de 0.5 kcal.mol⁻¹. Están definidas por la combinación lineal de tres fuerzas distintas, *dipolo-dipolo* (F_{d-d}), *dipolo-dipolo inducido* (F_{d-di}), y de *dispersion o de London* (F_{dis}). Cada una de éstas contribuciones es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia que los separa (r^6), por lo que las interacciones de Van der Waals también lo son⁵⁶.

En general, las asociaciones de Van der Waals tienen su origen en la combinación de movimientos de las nubes electrónicas y sus núcleos ocasionados por vibraciones térmicas. En sólidos o líquidos inorgánicos, estas vibraciones crean un sistema de dipolos fluctuantes que interactúan entre sí. En el caso de cristales orgánicos, las moléculas permanecen reunidas en fase sólida por la interacción de dipolos permanentes⁵⁴ (Figura 5-I).



$$F_{vdw} \propto \frac{1}{r^6}$$

Figura 5-I. Representación esquemática de las Fuerzas de Van der Waals en un cristal orgánico.

En electroquímica supramolecular, estas fuerzas han sido usadas con éxito en el *autoensamblado* de un número grande de moléculas orgánicas (como los tioles) sobre substratos metálicos y óxidos, para generar interfases bien organizadas^{52,55}.

2.1.3 Puentes de Hidrógeno.

Es una *clase particular de interacción electrostática* que se genera entre un átomo electronegativo de una molécula y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo de una segunda molécula⁵⁶. Los átomos electronegativos implicados son, con frecuencia F, O, N, y en menor extensión Cl y S. Su magnitud es de 2 kcal.mol⁻¹ en promedio y se presentan en disposiciones lineales de moléculas diversas como HF, H₂O, NH₃, CH₃OH, CH₃NH₂ y HCOOH, entre otras (Figura 6-I).

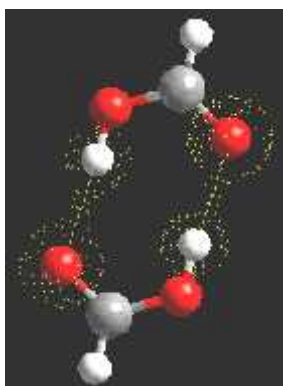


Figura 6-I. Disposición de los enlaces de hidrógeno entre dos moléculas de HCOOH en fase gaseosa.

Es obvio que tales interacciones son altamente influenciadas por las características fisicoquímicas del disolvente, e inciden directamente en sistemas supramoleculares controlados por eventos de reconocimiento molecular, como es el caso de la catálisis enzimática y su estrecha relación con la conformación del sitio activo contenido en estas biomoléculas.

2.1.4 Interacciones controladas por Efectos Solvofóbicos.

Son un *tipo especial de fuerzas de dispersión* que están controladas por **cambios entrópicos**. Estas fuerzas se presentan de acuerdo a la afinidad de las moléculas de un soluto por las del disolvente que las rodea, siendo entonces función de la estructura y composición química de las moléculas del disolvente en cuestión. Existen dos tipos de *propiedades solvofóbicas*: (a) **Solvofobicidad** (no afinidad por el disolvente) y, (b) **Solvofilicidad** (afinidad por el disolvente). Por ejemplo, si el disolvente es agua, una molécula en particular puede ser *hidrofóbica* o *hidrofílica*, como es el caso de los ácidos grasos de cadena alifática larga.

En electroquímica supramolecular, estas interacciones afectan el curso de los eventos de reconocimiento molecular⁵⁵. Por ejemplo, las moléculas de un surfactante pueden formar micelas (Figura 1B-I) en un disolvente polar, en el que las cadenas alifáticas no interactúan con el medio y la zona cargada si lo hace. Este fenómeno explica la baja solubilidad de moléculas saturadas (como los hidrocarburos) en medios polares (Figura 7-I).

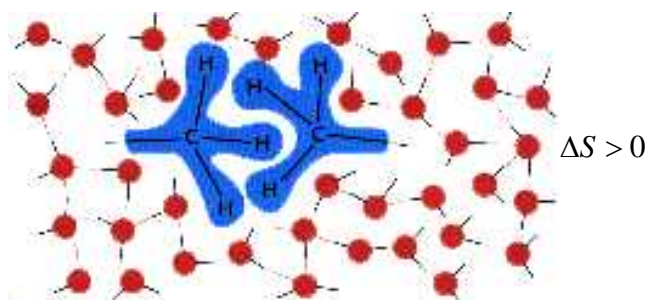


Figura 7-I. Representación esquemática de la asociación de moléculas apolares en un medio polar como consecuencia del efecto solvofóbico.

2.1.5 Interacciones *f-f*.

Este tipo de asociación se genera entre moléculas *ricas en electrones que ocupan orbitales moleculares f*. Se ha observado que este tipo de interacciones no tiene mucha influencia dentro de la electroquímica supramolecular, a excepción de sistemas a base de fullerenos y compuestos relacionados, que con frecuencia son estudiados en disolventes aromáticos como benceno, tolueno, benzonitrilo o mezclas binarias de éstos⁵⁵. Un ejemplo particular en el que se aplican este tipo de asociaciones, se presenta en el diseño de *moléculas intercaladoras de ADN* (Figura 8-I).

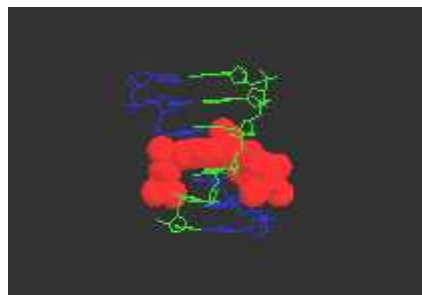
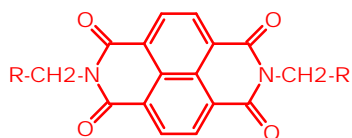


Figura 8-I. Aplicación de las interacciones $f-f$: diseño de intercaladores de ADN.

2.1.6 Interacciones Cation- f .

Estas interacciones se han explicado en base a un *modelo de tipo electrostático*, en el que se supone que tales fuerzas son generadas por **asociaciones ión-cuadrupolo**, con contribuciones adicionales generados por la *polarizabilidad* y *fuerzas de dispersión* propias de sus componentes⁵⁵. Los resultados teóricos indican que la magnitud de estas fuerzas se halla próxima a 9 kcal.mol^{-1} , que las hacen semejantes a su contraparte electrostática. La Figura 9-I, ejemplifica la formación de un complejo entre benceno y un catión monovalente, como consecuencia de interacciones catión- π .



B

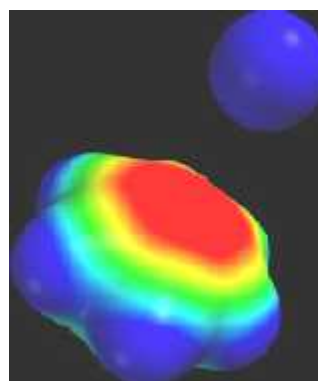


Figura 9-I. (A) Representación esquemática de las interacciones catión- f entre benceno y un catión monovalente. (B) Superficies de densidad electrónica del benceno y el catión, donde se observa un aumento de la densidad de carga en el centro de la molécula de benceno, mientras que en el catión es baja.

De esta manera, la necesidad de estudiar sistemáticamente la causalidad de cada uno de los tipos de interacciones arriba mencionadas se vuelve imperativa. Para ello, los científicos han sintetizado nuevas macromoléculas, que permitan modelar las reglas de los eventos de Reconocimiento Molecular para entenderlas y dominarlas, así como lo hemos hecho con aquéllas que rigen la Química Molecular.

2.2. Importancia de los receptores moleculares en electroquímica .

Las macromoléculas sintéticas llamadas **Receptores Moleculares** o **Receptores de Inclusión**, reciben su nombre por las propiedades de reconocimiento molecular del tipo *Anfitrión-Huésped*. En electroquímica supramolecular los receptores más comunes son las **ciclodextrinas**, los **éteres corona**, los **criptandos**, los **viológenos**, **calixarenos** y **dendrimeros**.

2.2.1 Las Ciclodextrinas.

Los representantes más importantes de este conjunto de moléculas, lo constituyen la ***r*-ciclodextrina** (*r-CD*), la ***s*-ciclodextrina** (*s-CD*) y la ***x*-ciclodextrina** (*x-CD*). Como se aprecia en la Figura 10-I, tales entidades pueden clasificarse como receptores cíclicos, formados por la unión de moléculas de glucosa que conforman una *zona receptora primaria* de diámetro inferior a otra *secundaria*, de tal manera que se forma una “canasta hueca” de dimensiones moleculares (Figura 11-I). Además, puede apreciarse en el mismo esquema que las ciclodextrinas tienen propiedades *amfifílicas*, siendo *solvofóbica* la cavidad y *solvofílicas* la zona externa.

Las propiedades selectivas de las ciclodextrinas han permitido avanzar en el entendimiento de la catálisis en fase homogénea y la electrocatálisis. Como ejemplo de catálisis en fase homogénea, Breslow y colaboradores^{57,58} han reportado experimentos de catálisis en donde, la velocidad de saponificación en medio alcalino de un éster ferrocenílico, se ve incrementada en un factor de 100 000 veces al usar como catalizador una β -CD (Figura 12-I). Por otro lado, dentro de los fenómenos de electrocatálisis, Almirall y colaboradores⁵⁹ han reportado el uso de sensores electroquímicos a base de electrodos de plata modificados con derivados poli-ditiocarbamados de la β -CD, los cuales son capaces de distinguir entre los tres isómeros posicionales del ión nitrobenzoato y nitrofenol, todo esto en función de eventos de reconocimiento molecular promovidos por la cavidad de la ciclodextrina (Figura 13-I).

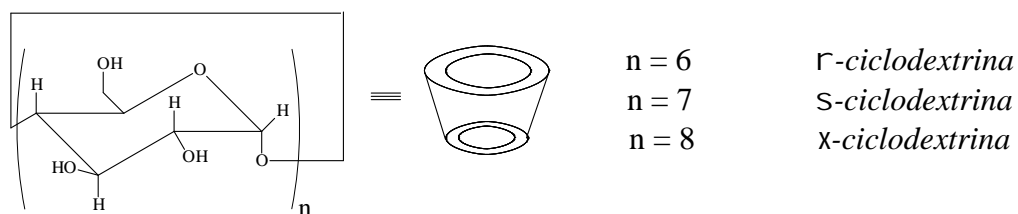


Figura 10-I. Representación esquemática de la constitución química y conformación estereoquímica de las ciclodextrinas más comunes.

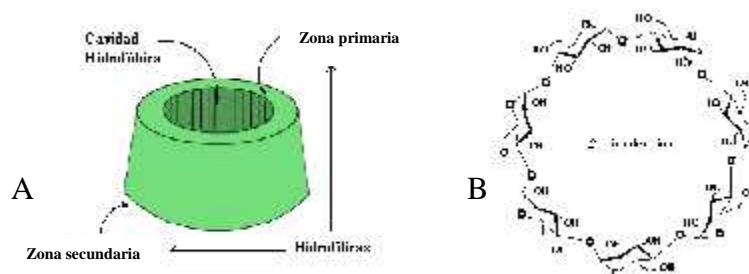


Figura 11-I. (A) Descripción conformacional de una ciclodextrina y, (B) Estructura química de la cadena de monómeros de glucosa que conforman una β -ciclodextrina.

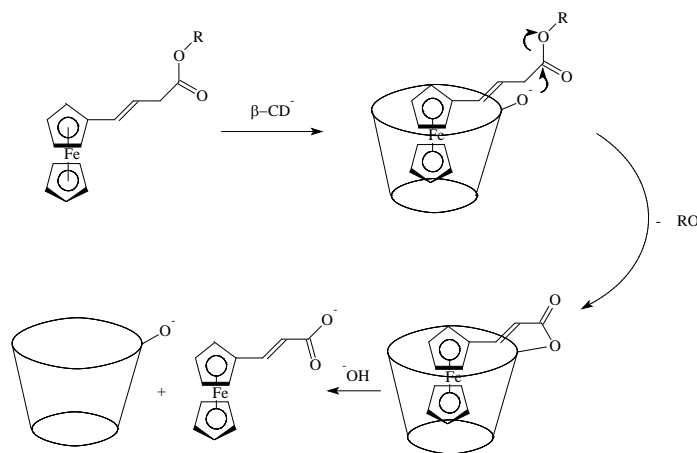


Figura 12-I. Aplicación de los eventos de Reconocimiento Molecular. Uso de β -CD como catalizador en la reacción de saponificación de un éster ferrocénico en medio alcalino⁵⁷⁻⁵⁸.

En trabajos más recientes, Buston y colaboradores⁶⁰ (Figura 14-I), y por otro lado, Tamura y colaboradores⁶¹ (Figura 15-I), han usado la α -CD para sintetizar moléculas más complejas llamadas **rotaxanos**. Estas supramoléculas funcionan como una especie de *rotor en escala molecular*.

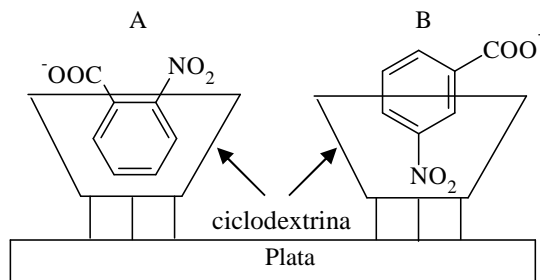


Figura 13-I. Modos de inclusión de: (A) orto-isómeros y, (B) meta-isómeros del anión nitrobenzoato en la cavidad de ciclodextrinas inmovilizadas sobre un electrodo de plata⁵⁹.

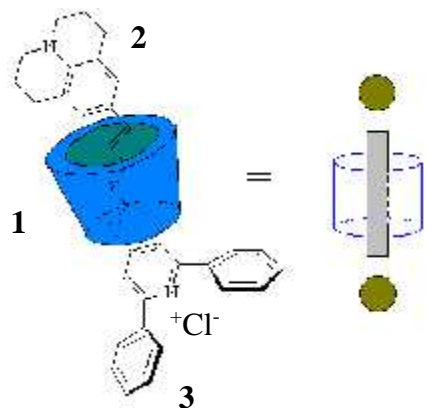


Figura 14-I. Rotaxano sintetizado a base de γ -CD (1), intercalada en un eje formado por una reacción de adición en medio alcalino entre el aldehído de la julolidina (2) y el cloruro de difenilpiridinio (3)⁶⁰.

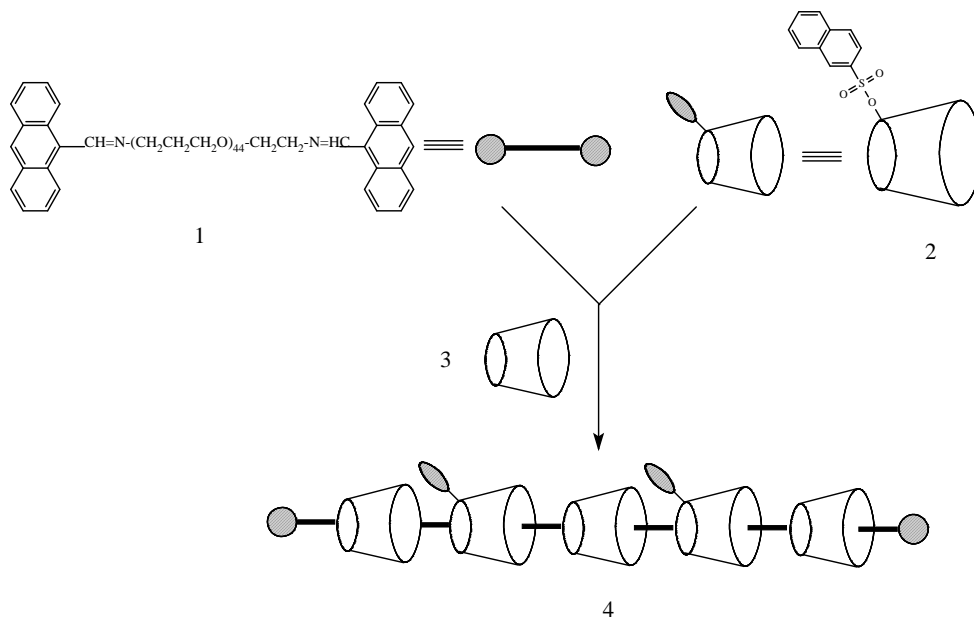


Figura 15-I. Esquema de la construcción de Poli-rotaxanos (4) a base de polietilenglicol modificado con grupos antraceno (1), γ -CD modificada con un grupo naftaleno (2) y, γ -CD sin modificar (3)⁶¹.

2.2.2 Los Éteres Corona y Los Criptandos.

Son los receptores más sencillos, y se han usado exitosamente en electroquímica supramolecular cuando son unidos covalentemente a grupos electroactivos como nitrofenilos, antraquinonas y ferrocenos, entre otros (Figura 16-I).

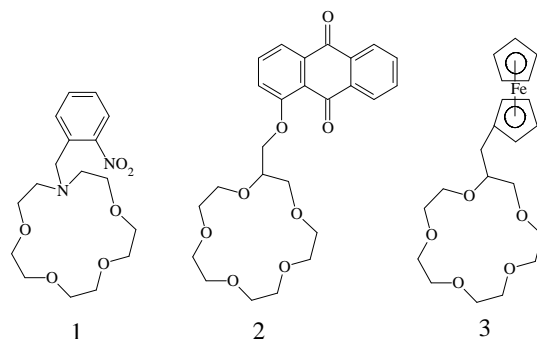


Figura 16-I. Tres tipos de éter 15-corona-5 modificados : (1) con un grupo *o*-nitrofenil, (2) con un grupo antraquinónico y, (3) con un grupo ferrocenil⁵⁵.

Una variación de los éteres corona electroactivos son los criptandos (Figura 17-I) que, al igual que los primeros, se han usado ampliamente como *sitios de reconocimiento de cationes*, en donde la electroquímica del grupo electroactivo en el complejo éter-catión, cambia con respecto a la del éter neutro^{62,63}.

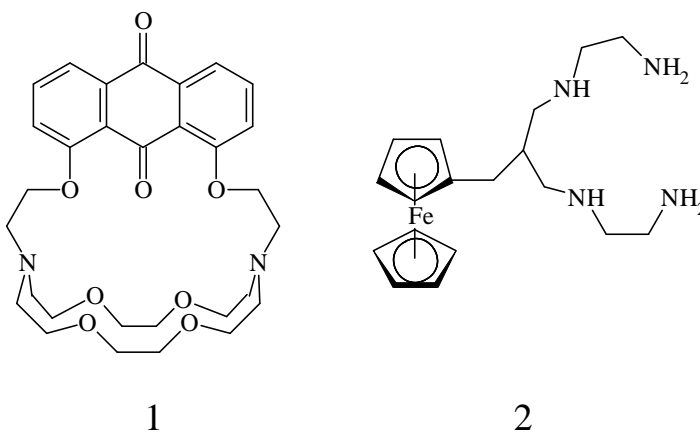


Figura 17-I. Dos tipos de criptandos, (1) modificado con un grupo *p*-quinónico y, (2) modificado con un grupo ferrocenil⁵⁵.

2.2.3 Los Viológenos.

Estas moléculas representan el caso inverso a los éteres corona, ya que son macromoléculas cíclicas con carga positiva que los convierte en *receptores de aniones*. El bis-viológeno del ciclofano es la molécula más representativa de este grupo (Figura 18-I).

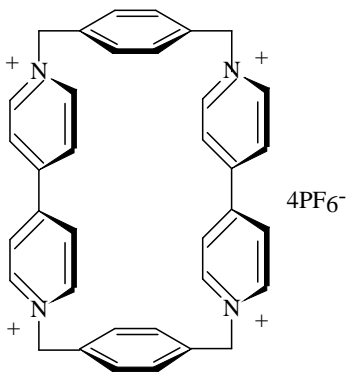


Figura 18-I. El bis-viológeno del ciclofano es considerado como un aceptor de aniones ideal⁵⁵.

La electroquímica de este compuesto ha sido descrita en diferentes publicaciones, la primera apareció en 1989 con los trabajos de Ashton y colaboradores⁶⁴, y a partir de este acontecimiento ha sido utilizada como molécula modelo por Bernardo y colaboradores⁶⁵ para modelar algunos fenómenos de neurotransmisión.

2.2.4 Los Calixarenos.

Estas macromoléculas son atractivas para su uso como ligandos de iones⁶⁶. La síntesis de las macromoléculas más importantes es sencilla, por ejemplo las familias del calix[4]areno y calix[6]areno son construidas a base de compuestos quinónicos y nitroaromáticos. Aunque una limitación del uso de nitrocalixarenos es su pobre solubilidad en disolventes compatibles con estudios de enlace ión-ligando, Kaifer y colaboradores⁶⁶ han demostrado que varias calix[4]quinonas (Figura 19-I) tienen una alta afinidad por iones Na⁺ y Ag⁺.



Figura 19-I. Dos calixarenos típicos, (1) *syn-calix[4]areno* y, (2) *anti-calix[4]areno*⁵⁵.

2.2.5 Los dendrímeros.

El término *dendrímtero* describe un tipo especial de macromoléculas que son construidas a partir de un núcleo central y expandidas en tres dimensiones formando estructuras globulares con regiones interiores y periféricas bien definidas^{67,68}. Por ejemplo, comercialmente ya existen los dendrímeros a base de **poli(amidoamida)** o **PAMAM**, de diferentes tamaños y con diferentes grupos funcionales terminales, particularmente se pueden obtener comercialmente aquellos con grupos periféricos carboxilo, amino e hidroxilo (Figura 20-I).

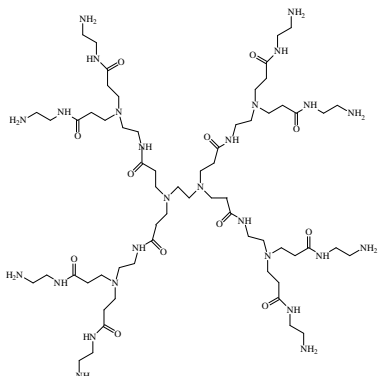


Figura 20-I. Estructura de un dendrímtero de poli(amidoamida) o PAMAM, conteniendo un núcleo central de etilendiamina y 8 grupos amino terminales.

Los *dendrímteros electroactivos* pueden ser clasificados en dos clases principales : (a) **dendrímteros con grupos electroactivos periféricos** (Figura 21A-I) y, (b) **dendrímteros con grupos electroactivos internos** (Figura 21B-I). En cuanto al segundo grupo, generalmente sólo contienen un núcleo central electroactivo, aunque existen reportes en la literatura de dendrímeros con múltiples grupos electroactivos internos.

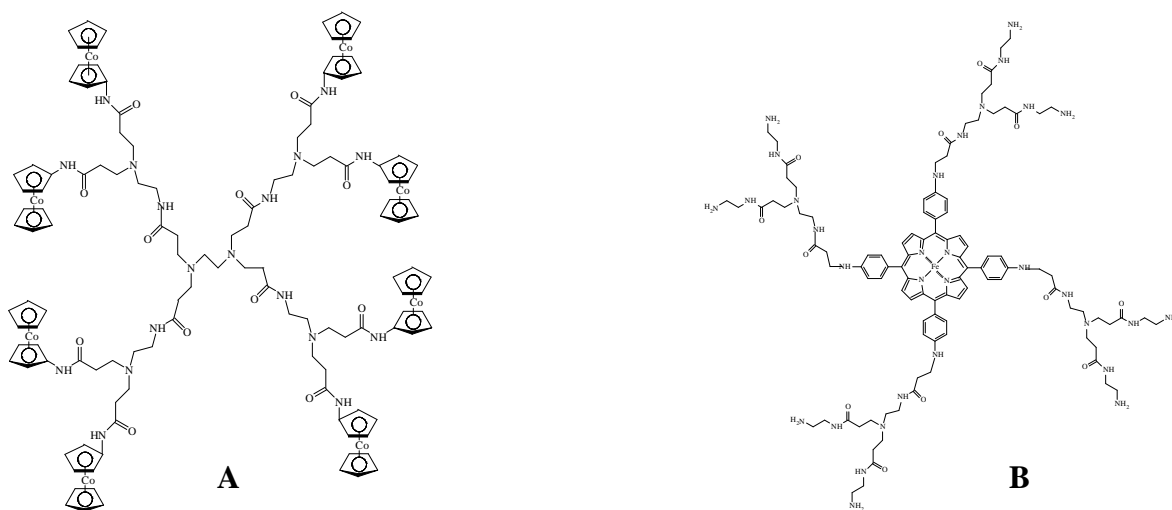


Figura 21-I. Dos tipos de dendrímeros PAMAM electroactivos: (A) con núcleo de etilendiamina y grupos cobaltocinio periféricos y, (B) con núcleo a base de meso-tetrakis-(4-aminofenil)-porfirina de Fe(II).

Los dendrímeros son receptores moleculares muy versátiles, y por ello han sido extensamente evaluadas sus propiedades de reconocimiento molecular. Por ejemplo, Miura y colaboradores⁶⁹ han encontrado que los dendrímeros funcionalizados con grupos carboxilato periféricos pueden interaccionar con polielectrolitos cargados (Figura 22-I). Además, Lee y colaboradores⁷⁰ reportaron que algunos dendrímeros PAMAM modificados periféricamente con anticuerpos pueden ser utilizados en técnicas cotidianas de inmunoensayos. Por otro lado, Ledesma-García y colaboradores en nuestro grupo de investigación⁷¹, han demostrado que dos tipos de dendrímeros PAMAM (uno con 64 grupos carboxilo y otro con 64 amino periféricos) pueden ser adsorbidos sobre electrodos de oro, para ser utilizados como sensores electroquímicos de varios ácidos carboxílicos iodados en muestras acuosas sintéticas. Dichos sensores resultaron ser 4 veces más sensibles a la detección electroquímica de los compuestos orgánicos que las superficies de oro desnudas, ésto se explica en base a la inclusión de dichas especies orgánicas en la cavidad hidrofóbica de los dendrímeros confinados.

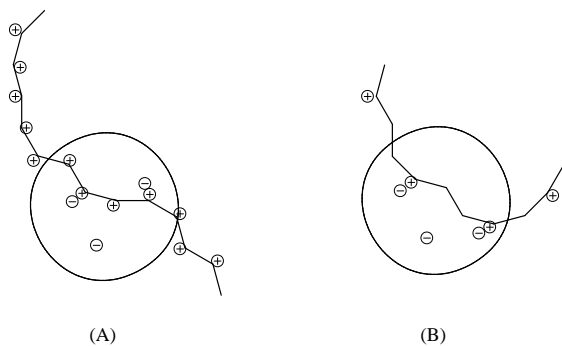


Figura 22-I. Esquema de la formación de agregados de dendrímeros cargados periféricamente (círculos) con polielectrolitos (líneas en zig-zag) conteniendo : (A) carga alta y, (B) carga baja⁶⁹.

Evidentemente, muchas macromoléculas han sido usadas como receptores sintéticos pero, debido a sus propiedades químicas y fisicoquímicas, luce atractiva la idea de adsorberlos en la superficie de un electrodo convencional con la finalidad de que dicho sustrato adquiera las cualidades de estos modificadores.

3. ELECTRODOS MODIFICADOS QUÍMICAMENTE Y EL DISEÑO DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS INTERFASES ELECTROQUÍMICAS.

Los *métodos electroquímicos* ofrecen múltiples posibilidades y aplicaciones que han permitido tratar y resolver una gran variedad de problemas en **química básica y aplicada**. Con el fin de mejorar la *reactividad* y *selectividad* de las reacciones de electrodo, los investigadores han propuesto en los últimos años, *modificar químicamente la superficie de los*

electrodos clásicos, inmovilizando en su superficie especies que posean propiedades fisicoquímicas específicas, ya sean *químicas, electroquímicas, catalíticas, fotoquímicas u ópticas*, que a su vez permitan controlar la velocidad y la dirección de la reacción electroquímica que se lleva a cabo^{23,35,72,73}. El diseño intencional de una nueva superficie de electrodo puede ser la vía de acceso hacia las aplicaciones mencionadas, porque se logra controlar la estructura de la interfase disolución-electrodo de tal manera que se pueden eliminar posibles interferencias o reacciones indeseables.

3.1 Electrodo Modificado Químicamente : Clasificación, Métodos de Preparación y de Caracterización.

Los **Electrodos Modificados Químicamente (EMQ)** han sido definidos como aquellos que presentan un diseño intencional de la estructura molecular de su superficie, para mejorar su desempeño en la búsqueda de nuevas aplicaciones²¹. La preparación de estos nuevos materiales envuelve una amplia gama de modificadores y técnicas.

3.1.1 Clasificación.

Un electrodo modificado está constituido de dos partes inseparables : el **material de electrodo o substrato**, como platino, oro, grafito, carbono vitrificado (llamado GC, por sus siglas en inglés Glassy Carbon), óxido de estaño e indio (llamado ITO, por sus siglas en inglés Indium Tin Oxide), y una **capa de modificador químico**. De acuerdo a la *naturaleza química del modificador* y al *espesor del recubrimiento*, las superficies modificadas pueden ser clasificadas³⁵ en cuatro **categorías** (Figura 23-I) : (A) *capas finas de modificador orgánico*, (B) *películas de polímeros orgánicos*, (C) *capas finas de modificador inorgánico*, y (D) *multicapas de modificador inorgánico*.

3.1.2 Métodos de preparación.

Las superficies modificadas pueden obtenerse mediante la aplicación de varios **métodos de inmovilización de modificadores**²¹ : (A) *Fisiadsorción*, (B) *Quimiadsorción* y, (C) *Modificación de la matriz de electrodo o electrodos compósitos*. La Figura 24-I muestra un esquema para cada uno de los tipos de inmovilización mencionados.

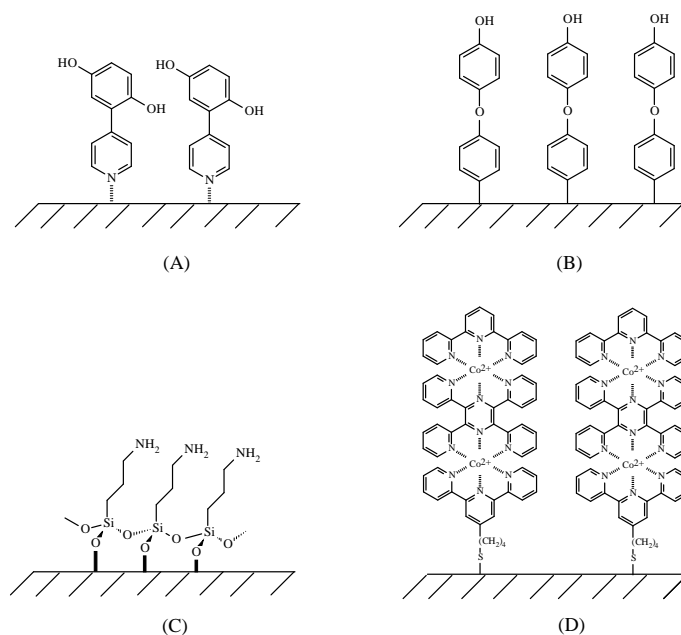


Figura 23-I. Categorías de superficies modificadas: (A) capas finas de compuestos orgánicos (4-piridil-hidroquinona), (B) polímeros orgánicos (polifenol), (C) capas finas de compuestos inorgánicos (alquilaminas silanizadas) y, (D) multicapas de compuestos inorgánicos²².

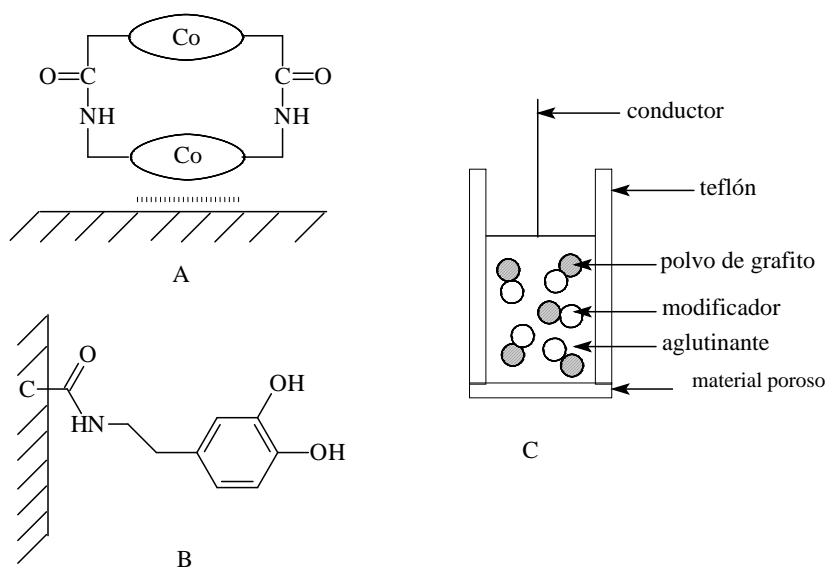


Figura 24-I. Esquemas de los métodos de modificación de electrodos: (A) fisiadsorción, (B) Quimiadsorción y, (C) Modificación de la matriz de electrodo²².

3.1.2.1 Fisiadsorción.

Es el procedimiento más común (Figura 24A-I), que generalmente produce EMQ con un recubrimiento (Γ , en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) menor o igual a $5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, es decir, mono o multimonocapas de modificador. La inmovilización se realiza por adsorción espontánea del modificador a partir de una disolución, o bien, mediante la colocación en la superficie del sustrato de un pequeño volumen de la mezcla para que luego se evapore el disolvente⁷⁴.

3.1.2.2 Quimiadsorción.

Este procedimiento (Figura 24B-I) produce monocapas o submonocapas de modificador con un recubrimiento similar al anterior. Esta inmovilización⁷⁵ se realiza vía reacción química del modificador con la superficie del sustrato. En este contexto, cabe mencionar que las monocapas sintetizadas a base de alcanotioles, ácidos grasos y alquilclorosilanos gozan de una gran aceptación entre los grupos de investigación que, como el nuestro, dedican sus esfuerzos a la modificación superficial de electrodos. Por ello, se ha reservado la sección 3.2 como un espacio donde se trata con mayor profundidad este tema.

3.1.2.3 Modificación de la matriz del electrodo.

Esta metodología (Figura 24C-I) consiste en introducir el modificador en la matriz del electrodo, generando un material compuesto. Los materiales de electrodo a usar son pasta de carbono^{76,77}, resinas epóxicas⁷⁸ y otros. Luego, éstos son combinados con el modificador premezclado con un aglutinante (nujol, grasa, etc.), para finalmente empacarlos en un cilindro de teflón u otro material similar e inocuo.

3.1.3 Caracterización.

La caracterización de las superficies así modificadas se realiza generalmente mediante tres tipos de metodologías: *Técnicas electroquímicas*, *Técnicas Espectroscópicas* y *Técnicas de Imagen*. La aplicación de cada una de ellas está limitada a las características propias de cada película modificadora y del sustrato sobre el que se inmovilizan, como composición, grosor y conductividad eléctrica, entre otras.

Las *Técnicas Electroquímicas* comprenden principalmente⁷⁹ la **Voltamperometría Cíclica (VC)**, **Cronocoulombimetría (CC)**, y **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)**. Una comparación de los principales métodos electroquímicos se muestran en la Tabla 1-I. La aplicación directa de estos métodos es relativamente sencilla cuando se estudian películas a base de modificadores electroactivos, no siendo así cuando

los electrodos están modificados con materiales no conductores. Pero si se cuenta con un par redox reversible que actúe como molécula sonda, cualquier cambio en su electroactividad será relacionado con un cambio en la arquitectura de la interfase electrodo-disolución⁵⁵.

Tabla 1-I. Comparación de los métodos electroquímicos típicos para el análisis de superficies modificadas⁸⁰.

Nombre del Método	Señal de excitación	Señal de respuesta	Información obtenida	Comentarios
Pulsos de potencial : Cronoamperometría Cronocoulombimetría	Pulso de potencial vs tiempo	Corriente o carga vs tiempo	Concentración, D, E°, cinética	Usado en mediciones de transferencia de masa y carga
Voltamperometría Lineal y Cíclica	Rampa de potencial vs tiempo	Corriente vs potencial	Concentración, D, E°, cinética	Usado en estudios de especies superficiales; alta sensibilidad cuando se usa onda cuadrada o pulsos de potencial
Voltamperometría de corriente alterna, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	Potencial a.c. + Potencial d.c.	Corriente a.c.	Concentración, D, E°, cinética	Usada en el modelado de películas o interfases en términos de circuitos eléctricos equivalentes

Una técnica usualmente complementaria a las anteriores, la constituye la **Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo**²⁰⁷ (MECC), la cual puede ser acoplada simultáneamente con cualquier técnica electroquímica tradicional de monitoreo de la interfase, e incluso puede trabajar en condiciones de circuito abierto. Esto la convierte en una técnica versátil porque puede evaluar el crecimiento de películas modificadoras conductoras o no conductoras. Por ser una de las técnicas empleadas en este trabajo de investigación, los fundamentos de MECC se abordarán en el anexo I.

Las *Técnicas Espectroscópicas* pueden ser agrupadas, en dos clases de metodologías⁸⁰, a saber, *Métodos Espectroscópicos Ex Situ bajo Condiciones de Ultra Alto Vacío (ME-UAV)*, y los *Métodos Espectroscópicos In Situ*. Como su nombre lo indica, el primer tipo de técnicas consisten principalmente en analizar *ex situ* y en condiciones de ultra alto vacío las superficies modificadas, midiendo los flujos de electrones o iones que resultan desprendidos luego de la irradiación (o bombardeo) de la muestra con protones, electrones o iones. Los principios generales de estas metodologías son ilustrados en la Figura 25-I, y a continuación se desarrolla una breve explicación del fundamento de las técnicas espectroscópicas *ex situ* más comunes.

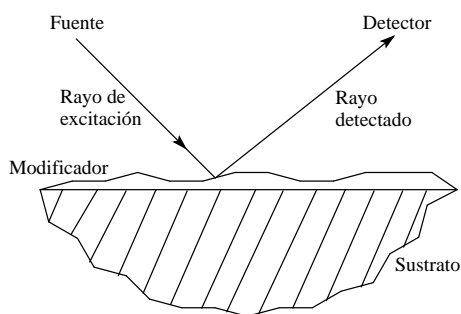


Figura 25-I. Principio General de las Técnicas de Espectroscopía de Superficie al Ultra Alto Vacío más comunes⁸⁰.

Espectroscopías de Foto-emisión de Electrones con Rayos X (EFEX) y con Rayos UV (EFEUV). EFEX es una de las técnicas más usadas para estudiar el curso de la modificación superficial²¹, debido a que puede proveer información sobre la composición elemental, o el estado de oxidación de los elementos⁸⁰, e incluso puede llegar a generar datos sobre el grosor de una película modificadora. Cuando un fotón de rayos X, con energía $h\nu$, choca con un átomo en la muestra, un electrón es emitido. Dicho electrón es foto-emitido por los átomos situados a una profundidad de 10-30 Å desde la superficie. Este electrón es colectado y su energía (E_{cin}) es medida. La energía del electrón cuando está en el átomo E_B puede ser determinada (previa corrección de la función trabajo del espectrofotómetro) como $E_B = h\nu - E_{cin}$. La energía de enlace de un electrón emitido es característica del elemento en particular y es por tanto sensible al estado de oxidación del elemento y su ambiente. EFEUV es un método similar, pero con excitación mediante fotones UV.

Espectroscopía de Electrones Auger (EEA). Luego de la excitación de la muestra con rayos de electrones, los electrones internos de los átomos de la muestra se relajan y pierden energía por emisión de electrones secundarios (llamados Auger). Al igual que en EFEX, las energías de estos electrones proporcionan un diagnóstico de los átomos que emiten a una profundidad de 10-30 Å de la superficie. EEA es utilizada frecuentemente para observar la distribución de la composición del modificador⁸⁰, porque puede remover en capas dicha película mediante la incidencia de iones de un gas inerte.

Las técnicas de espectroscopía *in situ* permiten analizar directamente la interfase electrodo-disolución. Los fundamentos de las metodologías más comunes son las siguientes.

Espectroscopía UV-Vis. El espectro de absorción en la región ultravioleta (UV) o visible (Vis) de películas inmovilizadas sobre sustratos transparentes (como el ITO), ha sido empleado para detectar la presencia de un modificador⁸¹, así como los cambios interfaciales con respecto al tiempo⁸²⁻⁸⁴ durante su transformación redox.

Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (EITF) y Espectroscopía Raman (ER). El espectro de absorción en la región de infrarrojo puede ser usado para examinar adsorbatos que formen monocapas o submonocapas sobre algún sustrato. EITF ha sido empleada en sus modos de *transmisión* y/o *refracción* para estudiar cambios en las superficies de electrodo durante procesos electroquímicos. Cuando se inmovilizan capas finas de modificadores orgánicos¹ se emplean con frecuencia los métodos de EITF con *ángulo de reflectancia rasante* o *reflectancia totalmente atenuada*. Por ejemplo, las monocapas a base de alquiltioles, autoensambladas espontáneamente sobre oro, han sido estudiadas por EITF en ángulo rasante⁸⁵. Así, mediante el estudio de los cambios en los modos de vibración de los enlaces, se puede obtener información a cerca de la conformación de las monocapas sobre la superficie.

Adicionalmente, la técnica de ER en su modalidad de Resonancia Raman (ERR), también puede ser empleada en el estudio de capas adsorbidas. Las diferencias entre el espectro Raman de una sustancia en disolución contra las de aquella en la superficie, pueden generar información a cerca de la naturaleza del sustrato y del ambiente que lo rodea⁸⁶.

Métodos Elipsométricos. La refracción de un rayo de luz linealmente polarizada a partir de una superficie produce luz elípticamente polarizada, debido a que las componentes paralelas y perpendiculares del rayo incidente son reflejadas con diferentes intensidades y desplazamientos de fase⁸⁷. Estos cambios pueden ser medidos y expresados en términos de dos parámetros denominados Ψ y Δ . Para una película delgada sobre una superficie, las magnitudes de estos parámetros dependen de los índices de refracción (sustrato, película, y el líquido o gas en contacto con la película). Finalmente, mediante mediciones independientes en el sustrato y medio de contacto se pueden obtener, a diversos ángulos de incidencia y longitudes de onda, el grosor e índice de refracción de la película¹.

Otros métodos espectroscópicos. Un número importante de métodos adicionales pueden ser empleados para analizar la interfase electrodo-disolución. Arriba se mencionan sólo algunas, pero existen otras metodologías de gran utilidad. Por ejemplo, las **Técnicas de Reflectancia**, como la **Espectroscopía Fotoacústica (EFA)** y la **Espectroscopía Fototérmica (EFT)**, la **Espectroscopía de Fotoluminiscencia (EFL)**, y la **Espectroscopía**

de Resonancia de Spin del Electrón (ERSE), entre otras. Una revisión extensa de las técnicas modernas de análisis de interfases, puede encontrarse en la literatura⁸⁸.

Las *Técnicas de Análisis de Imagen* contemplan las diferentes *Microscopías de Alta Resolución*, que permiten estudiar la estructura de las películas modificadoras. La resolución alta se consigue empleando longitudes de onda pequeñas, por ejemplo rayos X o bombardeo de electrones. En particular, las **Microscopías de Barrido Electrónico (MBE)** y **de Transmisión (MT)** involucran rayos de electrones con un contenido energético de 100-300 keV, los cuales pueden ser enfocados empleando lentes electromagnéticas para luego hacerlos pasar a través del espécimen⁸⁹⁻⁹¹. Estas técnicas generan información valiosa a cerca de las características y topografía de las superficies modificadas que, en los casos más favorables, alcanzan resoluciones de algunos angstroms.

Las *Microscopías de Barrido de la Muestra (MBM)*⁸⁸, involucran el empleo de puntas muy finas que monitorean una superficie, y la respuesta es utilizada para obtener información topográfica y/o estructural de los modificadores con capacidad de resolución atómica (anexo II). La **Microscopía de Efecto Túnel (MET)**⁹², es probablemente la microscopía más empleada, y su limitación más fuerte es la de requerir modificadores que sean conductores o semiconductores de electricidad para poder ser analizados. En esta técnica, una punta metálica (usualmente hecha de un alambre de tungsteno o platino, cuya punta termina en un solo átomo) monitorea la superficie bajo estudio. Entonces, cuando una diferencia de potencial es impuesta entre el substrato y la punta (a sólo unos angstroms de la superficie), una corriente de “tuneleo” de algunos nanoamperes puede fluir, ser detectada y convertida en una imagen con ayuda de un ordenador. Una técnica relacionada y que involucra la medición de las fuerzas entre la punta y la muestra, es llamada **Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)** y puede ser empleada para analizar muestras aislantes. Finalmente, podemos comentar que aunque MET y MFA generan una gran cantidad de información a cerca de la topología superficial, no pueden dar información de la composición química de ésta. Sin embargo, MET puede generar densidades de estados electrónicos y funciones de trabajo de las moléculas adsorbidas, además de que esta técnica puede ser acoplada en una microcelda electroquímica para analizar procesos de crecimiento superficial, tanto de materiales inorgánicos como orgánicos. Los fundamentos de la técnica MFA son tratados con mayor profundidad en el anexo II por ser empleada en este trabajo de investigación.

De acuerdo a la revisión anterior, es evidente que la preparación de superficies modificadas con materiales orgánicos, caracterizados por un arreglo molecular bien definido no es particularmente simple. Los métodos tradicionales de modificación química de

electrodos generan películas con relativa estabilidad térmica y mecánica, pero desafortunadamente no tienen un control adecuado de la arquitectura molecular, por lo que los fenómenos de transferencia de masa y carga a través del modificador se ven seriamente afectados cuando el grosor de la película es relativamente grande.

3.2 Monocapas Autoensambladas: La elegancia en el control de la agregación interfacial de moléculas orgánicas.

Una técnica que supera elegantemente el problema de la falta de control en la orientación de las moléculas orgánicas que constituyen películas delgadas, proviene del trabajo combinado de Langmuir en la preparación de monocapas en interfases aire-agua, y el de Blodgett en la transferencia de estas películas a soportes sólidos^{1,93}. La **Técnica de Langmuir-Blodgett (LB)** se basa en la alineación espontánea de moléculas anfifílicas en la interfase aire-agua, permitiendo la incorporación de monocapas (o multicapas mediante transferencias sucesivas) de estos adsorbatos en una gran variedad de substratos⁹⁴ (Figura 26-I). A diferencia de los recubrimientos con materiales poliméricos, las películas preparadas mediante la técnica de LB se caracterizan por una disposición y densidad de las moléculas anfifílicas bien definidas. Sin embargo, el problema fundamental en el uso generalizado de esta metodología consiste en la ausencia de estabilidad mecánica, producto del carácter débil de la interacción física de los adsorbatos con el substrato. Por esta razón, el ordenamiento estructural de estas películas, que es una de sus virtudes principales, resulta ser sumamente sensible a cambios moderados de temperatura o presión y al eventual contacto de la película con disolventes que pudieran estabilizar la forma disuelta del compuesto anfifílico.

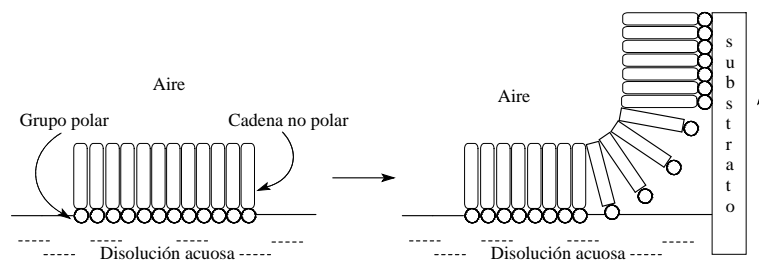


Figura 26-I. Esquema de la preparación y estructura de las películas de Langmuir-Blodgett⁵².

Las **monocapas autoensambladas (MAEs)** son por otro lado^{1,95,96}, ensambles de moléculas formadas espontáneamente por la inmersión de un substrato apropiado dentro de la disolución de un surfactante activo en un disolvente orgánico. Existen diversos tipos de monocapas autoensambladas^{1,3} que incluyen : organosilicones sobre superficies previamente hidroxiladas (SiO₂ sobre Si, Al₂O₃ sobre Al, vidrio, etc.); alcanotioles sobre oro, plata, y cobre; dialquilsulfuros sobre oro; alcoholes y aminas sobre platino; y ácidos carboxílicos sobre óxido de aluminio y plata.

Desde el punto de vista **energético**, una molécula surfactante que se autoensambla puede ser dividida en tres partes (Figura 27-I). La primera parte es denominada **grupo de anclaje**, que sufre el proceso de quimiadsorción en la superficie del substrato. Las energías asociadas con la quimiadsorción son del orden de 40-45 kcal.mol⁻¹ para el caso de tioles sobre oro. En pocas palabras, el grupo de anclaje contribuye a la estabilidad mecánica de la película orgánica. La segunda parte de la molécula es la cadena alquílica (llamada **grupo espaciador**) que, una vez que las moléculas de surfactante son adsorbidas y empaçadas promueven interacciones de asociación laterales de tipo van der Waals (<10 kcal.mol⁻¹). Es claro entonces, que el autoensamblado de moléculas anfifílicas no es posible sin ambas interacciones. La tercera parte de la molécula es el **grupo funcional terminal**, el cual puede variar desde una cadena alquílica sencilla y apolar (como el grupo metilo, -CH₃), hasta cualquier grupo polar, cuya carga depende del pH interfacial (como los grupos carboxilato, COO⁻, y amino protonado, NH₃⁺). De esta manera, la presencia de este grupo funcional determina la reactividad química de la MAE, y a su vez, es de vital importancia en el diseño de nuevos materiales de electrodo porque permite seguir adicionando modificadores al substrato original y conferirle las propiedades fisicoquímicas deseadas a la superficie original.

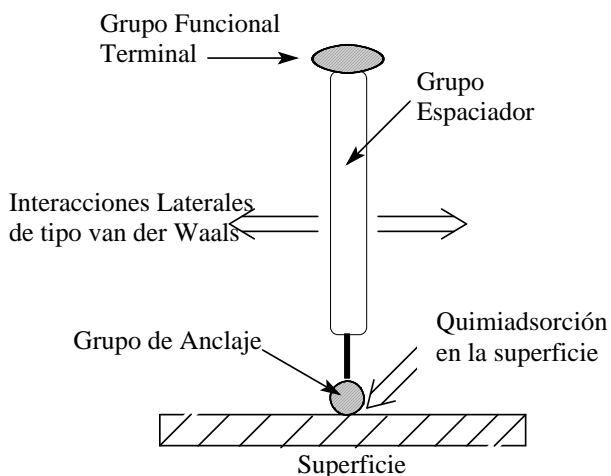


Figura 27-I. Una visión esquemática de las fuerzas presentes en una monocapa autoensamblada^{1,3}.

El procedimiento general de **preparación** de las MAEs (Figura 28-I), consiste en la exposición por 12 horas del sustrato, pulido y limpio, a una disolución diluída, por lo general 1 mM, del compuesto activo en un disolvente orgánico adecuado.



Figura 28-I. Esquema de preparación y estructura final de las Monocapas Autoensambladas (MAEs).⁹⁷

Evidentemente, el panorama de acción que las MAEs exponen es fascinante y muy extenso, por ello se desglosarán en detalle las características de los principales tipos de estructuras a base de MAEs^{1,3}.

3.2.1 Monocapas de Ácidos Grasos.

La adsorción espontánea de ácidos n-alcanoicos de cadena larga ha sido estudiada desde hace varios años. Allara y Nuzzo^{98,99}, y Ogawa con colaboradores¹⁰⁰ estudiaron la adsorción de ácidos n-alcanoicos sobre óxido de aluminio, mientras Schlotter y colaboradores¹⁰¹ lo hicieron sobre plata. Por otro lado, Huang y colaboradores¹⁰² estudiaron la formación de MAEs anfifílicas de cadenas diacetiladas largas, encontrando que las interacciones de tipo van der Waals ($0.5-0.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) presentes entre las cadenas alifáticas, promovían el empaquetamiento de estas estructuras.

Los estudios sistemáticos más completos a cerca de la dinámica de adsorción de ácidos grasos se efectuaron con dos MAEs. Primero, se prepararon monocapas de ácidos grasos sobre superficies de vidrio (preparadas con rigurosa limpieza), cuya composición fue 72.6% de SiO_2 , 14.1% de Na_2O , 7.1% de CaO , 3.6% de MgO y 1.8% de Al_2O_3 . Los cationes del sustrato promueven el anclaje de los adsorbatos mediante interacciones con el grupo carboxilo (que funciona como grupo de anclaje), probablemente vía la formación de una sal

superficial (Figura 29-I). En segundo lugar, Allara y Nuzzo^{98,99} reportaron la formación de monocapas de ácidos grasos con C_n (n = 14, 16, 18, 20 y 22) sobre Al₂O₃, encontrando que la estabilidad de éstas es mayor con respecto a las formadas sobre vidrio.

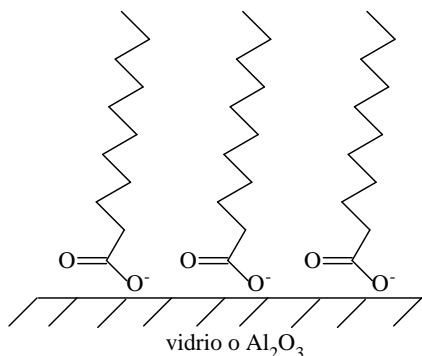


Figura 29-I. Esquema de la adsorción de ácidos grasos de cadena alifática larga sobre superficies de vidrio o de Al₂O₃.⁵²

Los estudios de la cinética de adsorción de ácido esteárico (C₁₇H₃₅COOH) en las mismas superficies, revelaron dos importantes eventos : (a) El tiempo máximo requerido para tener una monocapa bien empacada se incrementa cuando decrece la concentración en disolución del adsorbato y, (b) a concentraciones altas de adsorbato en disolución (x 100), se producen mejores monocapas sobre vidrio que sobre Al₂O₃ (10⁻² vs 10⁻⁴ M). Esta concentración depende de la afinidad de los grupos COOH por la superficie de Al₂O₃ o sobre la de vidrio. Las isothermas de adsorción experimentales fueron modeladas utilizando

ecuaciones cinéticas de tipo Langmuir, o sea, $n_{eq} = \frac{k_a c}{k_a c + k_d} = \frac{c}{c + K}$, donde ΔG°_{ads} es la

energía libre de adsorción y esta relacionada con K_{eq} mediante la relación $\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{eq}$, y finalmente c es la concentración molar en el seno de la disolución. Finalmente, a partir del ajuste computacional de la isoterma se determinó que $\Delta G^{\circ}_{ads} = -7.3 \pm 0.1$ kcal.mol⁻¹ para la adsorción de C₁₈/vidrio, y $\Delta G^{\circ}_{ads} = -9.2 \pm 0.1$ kcal.mol⁻¹ para C₁₈/Al₂O₃, indicando que estas últimas monocapas poseen interacciones substrato-adsorbato semejantes a las de LB.

3.2.2 Monocapas de derivados orgánicos silanizados.

La reacción de derivados orgánicos alquilsilanizados (por ejemplo, RSiX₃, R₂SiX₂ o R₃SiX, donde X=cloruro o alcoxi y R=cadena hidrocarbonada de diferente longitud y funcionalizada con diferentes grupos como amino o piridil) con superficies hidroxiladas (por ejemplo, SiO₂, SnO₂, TiO₂) no es nueva. No obstante, la primera monocapa autoensamblada a base de estos compuestos fue reportada por Sagiv¹⁰³.

En el **procedimiento** típico para sintetizar estas monocapas, una superficie hidroxilada es introducida en una disolución 5x10⁻³ M de un alquiltriclorosilano en medio orgánico por 2-3

minutos. Después de la inmersión, el sustrato es enjuagado con metanol, agua destilada, y finalmente secada en atmósfera de nitrógeno. Durante la adsorción, los enlaces Si-Cl reaccionan con los grupos OH superficiales¹⁰³ y con trazas de agua para formar una red de enlaces Si-O-Si¹⁰⁴. El resultado es una monocapa en la cual las moléculas están conectadas, entre sí y a la superficie, mediante enlaces químicos, formando un verdadero polímero *polisiloxano* superficial (Figura 30-I).

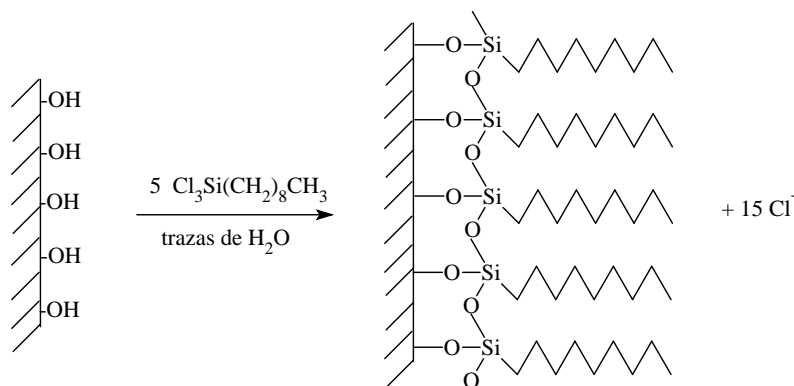


Figura 30-I. Esquema del procedimiento típico para la síntesis de una monocapa autoensamblada de trialquilclorosilano de *n*-nonano sobre una superficie hidroxilada^{1,3}.

La **cinética de formación** de estos materiales indica que la presencia exacta de trazas de agua en el disolvente orgánico (30% de humedad relativa^{1,3}) es una variable crítica en el mecanismo de reacción, ya que una cantidad escasa o excesiva de agua provoca que la capa modificadora no se forme.

La **estabilidad química** y **térmica** de estas superficies ha sido estudiada. *Químicamente*, se ha demostrado que las superficies así modificadas pueden ser enjuagadas primero con una disolución de detergente al 1% y luego con agua tibia sin que se destruyan. Los enjuagues con disolventes orgánicos tampoco parecen afectar la estructura química de las monocapas^{105,106}. Más adelante, Wasserman y colaboradores¹⁰⁷, probaron la estabilidad química de estos materiales frente a su inmersión en HCl 0.1N y NaOH 0.1N a temperatura ambiente, y en hexano a 75 °C. Como era predecible¹⁰⁷, las monocapas fueron estables en medio ácido (44 horas de inmersión) y en medio orgánico. Sin embargo, en medio alcalino las monocapas fueron parcialmente degradadas en un tiempo muy corto (5 minutos) y removidas en 50% a los 80 minutos de inmersión. A tiempos de contacto más prolongados el medio alcalino comienza a atacar el sustrato. En conclusión, estas monocapas son químicamente estables en comparación con las de LB. Por otro lado, la *estabilidad térmica* de las películas

de compuestos orgánicos silanizados sobre aluminio fueron estudiados por Cohen y sus colaboradores¹⁰⁸. Ellos calentaron las películas hasta 125 °C y luego las enfriaron hasta temperatura ambiente. Observaron que la estabilidad térmica de dichos materiales depende de la naturaleza química del modificador y del sustrato.

Finalmente, La **estructura** de monocapas a base de trialquilclorosilanos tiene implicaciones muy interesantes desde el punto de vista estereoquímico. La polimerización superficial de los grupos Si-O-Si genera trímeros cíclicos con dos conformaciones espaciales de tipo “silla” : **(A)** las cadenas alquílicas están conectadas en posición axial (Figura 31A-I) y, **(B)** las cadenas alquílicas están unidas en posición ecuatorial (Figura 31B-I).

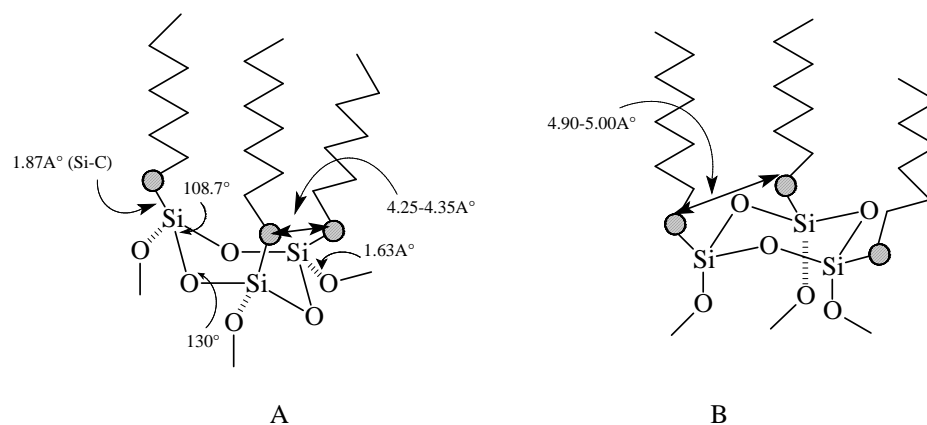


Figura 31-I. Conformémeros de un trímero siloxano: **(A)** con cadenas alquílicas en posiciones axiales y, **(B)** con cadenas alquílicas en posiciones ecuatoriales¹.

3.2.3 Monocapas de Alcanotioles sobre Oro.

En 1983, Nuzzo y Allara¹⁰⁹ publicaron el primer trabajo en esta área, mostrando que los dialquildisulfuros (RS-SR) pueden formar monocapas orientadas sobre superficies de oro. Más tarde, se encontró que los compuestos de azufre se coordinan fuertemente con superficies de oro¹¹⁰⁻¹²⁰, plata¹²¹, cobre¹²²⁻¹²⁴, y platino¹¹⁹. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones se han hecho sobre oro porque este metal no forma óxidos superficiales estables bajo condiciones ambientales.

3.2.3.1 Procedimiento de formación.

El **procedimiento** general para preparar monocapas de este tipo consiste en sumergir un sustrato de oro, fresco y limpio, en una disolución diluida (10^{-3} M) que contenga el compuesto orgánico tiolado en un medio orgánico (normalmente EtOH o MeOH). La inmersión se efectúa por 12 horas en el caso de alcanotioles, mientras que para los sulfuros y disulfuros

se necesitan hasta varios días de inmersión. El resultado es una monocapa orientada y empacada (Figuras 28-I y 32-I) .

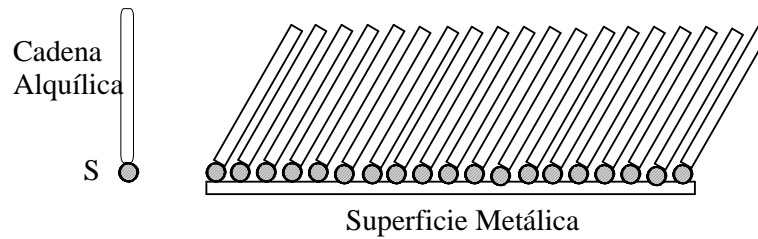


Figura 32-I. Monocapa Autoensamblada de alcanotioles sobre oro¹.

3.2.3.2 Cinética de formación.

La **cinética de formación** de monocapas de este tipo fue estudiado por Bain y sus colaboradores¹¹⁰. En disoluciones cercanas a 10^{-3} M, se observan dos pasos distintivos (Figura 33-I): una *zona de cinética muy rápida* (de algunos minutos), y una *zona de cinética muy lenta* (de algunas horas). La zona de cinética rápida se atribuye a la reacción de quimiadsorción entre el grupo de anclaje del alcanotiol (el grupo -SH) y la superficie de oro, mientras que la zona de cinética lenta es atribuida a la formación de interacciones laterales entre los tioles (de tipo Van der Waals). En la misma figura se observa claramente que la concentración óptima para la formación de monocapas es de 1 mM y, aunque Ulman¹²¹ usa concentraciones de 10 mM, el paso limitante de la cinética es el paso lento (*organización de la arquitectura* de la monocapa). Un esquema general de los pasos en el mecanismo de formación de las MAEs a base de alcanotioles se muestra en la Figura 34-I.

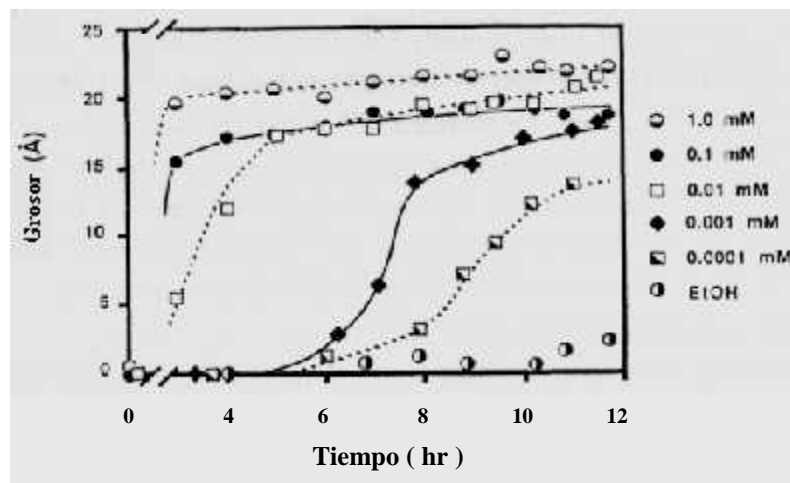


Figura 33-I. Cinética de adsorción de octadecanotiol a partir de etanol con varias concentraciones. Grosor de la película como función del tiempo¹.

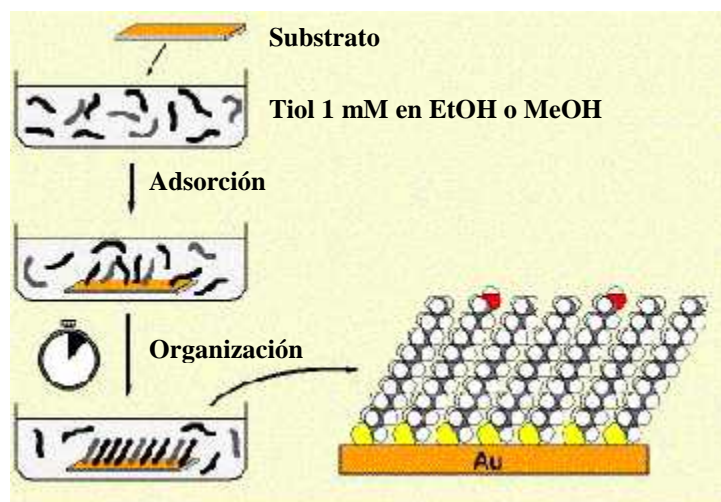


Figura 34-I. Esquema de la preparación de MAEs, donde se observan los dos pasos del mecanismo de formación : Adsorción (paso rápido), y Organización (paso lento)¹²⁵.

El efecto de la longitud de la cadena alquílica sobre la cinética de formación de las MAEs fue estudiado por primera vez por Porter y colaboradores¹¹¹, y más tarde por Bain y colaboradores¹¹⁰ empleando dos tipos de alcanotioles (con C₁₀ y C₁₈). Ellos encontraron que la cinética es más rápida cuando la cadena alquílica es larga. Este es un hecho más, que solidifica la afirmación de que las interacciones laterales de Van der Waals se maximizan con cadenas alifáticas largas. Particularmente, en los trabajos de Bain¹¹⁰ se midió el grosor de las monocapas en función de la longitud del número de grupos CH₂, n (Figura 35-I), encontrándose dos regiones : la primera cuando $1 \leq n < 9$, y la segunda $9 \leq n \leq 21$. En la segunda región se observa que el grosor es linealmente dependiente con el número de grupos metileno, indicando que al empacarse bien la monocapa los tioles se mantienen extendidos y orientados hacia la disolución. En caso contrario (primera región), cuando el número n es pequeño, la monocapa no se empaqueta bien y los tioles presentan una altura menor que la que deberían observar si estuvieran extendidos. Es oportuno mencionar que para efectuar el ajuste de los datos experimentales de la Figura 35-I (---) fue necesario emplear 25° como ángulo de inclinación del tiol con respecto a la normal de la superficie metálica¹¹⁰. Posteriormente, esta aproximación fue validada cuando experiencias de FTIR demostraron que el ángulo real varía entre 25°-30°.¹

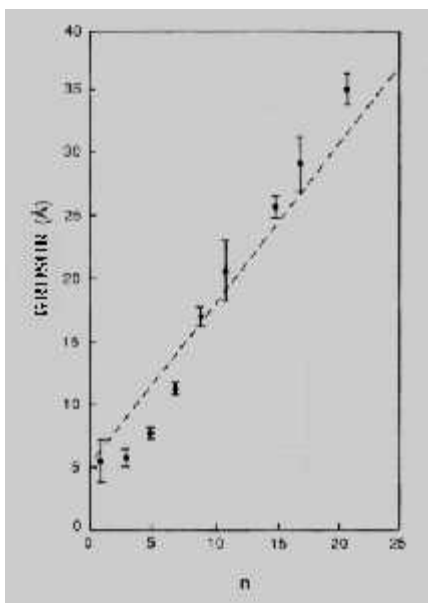


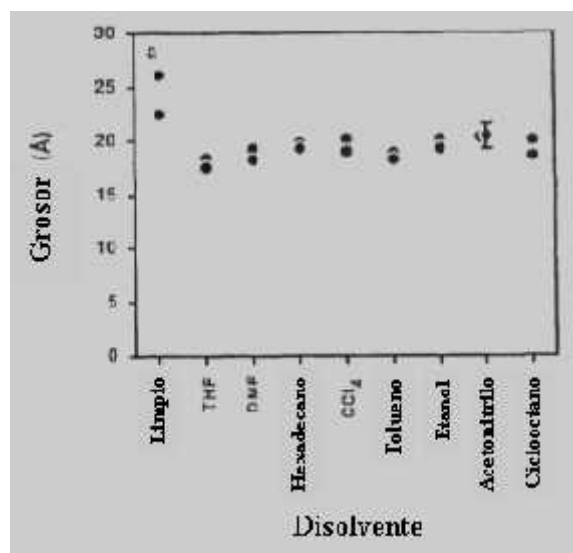
Figura 35-I. Grosor experimental (\bar{N}) y calculado (---) para MAEs en función del número de grupos metileno (n) por molécula de tiol¹.

Experimentos posteriores, que tratan de explicar *el efecto de los contaminantes* sobre la cinética de adsorción, demuestran que la presencia de CO, O₂, H₂O, e hidrocarburos¹²⁶⁻¹²⁸ en el disolvente, compiten con el tiol por sitios activos en el substrato, disminuyendo la velocidad de adsorción e incluso anulándola.

3.2.3.3 Efecto del disolvente durante la formación.

El *efecto del disolvente* sobre la formación de MAEs fue estudiado para la adsorción de hexadecanotiol sobre oro. Bain y colaboradores¹¹⁰ (Figura 36-I), encontraron que aparentemente no hay ningún efecto considerable del disolvente sobre la cinética de formación de dichas películas, y que de manera práctica, las propiedades de solubilidad de los tioles determinan la elección del disolvente.

Figura 36-I. Efecto del disolvente sobre la formación de MAEs a base de hexadecanotiol sobre oro¹.



3.2.3.4 Caracterización y estructura química.

La quimiadsorción de alcanotioles o dialquildisulfuros^{1,129} sobre superficies de Au⁰ produce especies tiolato (RS⁻) sobre Au⁺. La reacción de dialquildisulfuros con Au⁰ se efectúa mediante una adición oxidativa,



mientras que la adsorción de alcanotioles implica la posible formación del ión H⁺, o H₂ como productos secundarios importantes,



Es interesante mencionar que, investigaciones recientes de Zhong y colaboradores¹²⁹ muestran que la formación simultánea de H⁺ y de H₂ durante la adsorción de alcanotioles es posible, pero la generación de H₂ es del 90% en comparación con la del H⁺ (10%). Además, en esta publicación se reporta también, la factibilidad de *caracterizar* estas MAEs mediante el monitoreo de la **reacción de desorción electroquímica** de dichos tioles,



Por otro lado, la **estructura de las MAEs** pudo ser interpretada combinando los resultados de diversas técnicas como Espectroscopía de Infrarrojo, Elipsometría, Electroquímica, Espectroscopía de Foto-emisión de Electrones con Rayos-X, y otras más^{1,125}. Ha quedado claro que las MAEs mejor empacadas son aquellas que tienen cadena alifática larga (> C₉) sobre superficies de Au(111), y que los tioles son inmovilizados sobre el substrato mediante la pérdida de H₂ principalmente, formando una monocapa con estructura hexagonal compacta donde los adsorbatos tienen un ángulo de inclinación promedio de 30° con respecto a la normal de la superficie, y la distancia entre los sitios de anclaje es próxima a 5 Å, originando un área de recubrimiento de 21.4 (Å)² por molécula de adsorbato. Finalmente, con la confrontación de los diámetros experimentales y teóricos de Van der Waals entre cadenas alquílicas (4.6 Å) se comprueba que las MAEs está bien empacadas (Figura 37-I).

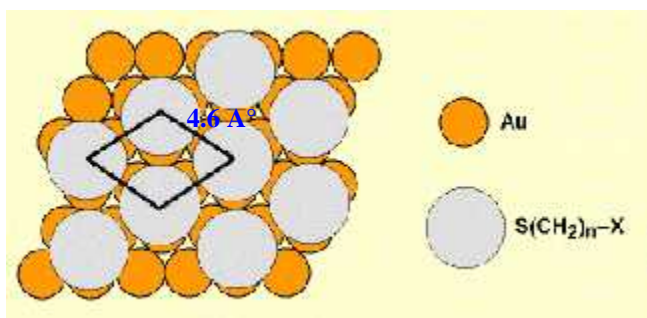


Figura 37-I. Esquema del modelo de estructura de una MAE a base de alcanotioles sobre oro (111).¹²⁵

3.2.3.5 Estabilidad química y térmica.

Desde su aparición, las MAEs han estado sujetas al estudio de su **estabilidad química** en diferentes ambientes. De hecho, se ha encontrado que las MAEs a base de alcanotioles son extraordinariamente inertes bajo condiciones ambientales^{3,130}. Sin embargo, cuando estas monocapas son expuestas en aire por tiempo prolongado se oxidan a sulfitos y sulfonatos, indicando una estabilidad finita¹³⁰. De acuerdo con ésto, Schoenfisch y colaboradores¹³¹ evaluaron estabilidad al aire en ausencia de luz de MAEs a base de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ ($n=2,11,17$) sobre superficies de oro y plata. Se decidió exponer las películas a una atmósfera cerrada con O_3 como posible oxidante primario en una atmósfera real. Sus resultados indican que la oxidación de estas monocapas depende de la *longitud de la cadena alquílica*, *calidad inicial de la película*, la *naturaleza del substrato metálico* y de los *niveles de O_3* . Una cadena alquílica corta favorece la oxidación de la monocapa, debido a que la penetración de los oxidantes es mayor, así como el aumento de defectos de red cristalina en la estructura superficial del substrato. Finalmente, el aumento de O_3 en el ambiente que rodea las superficies, provoca una rápida oxidación de éstas, pero se observó que las MAEs formadas sobre superficies de Ag son más resistentes que aquéllas formadas sobre superficies de Au¹³¹.

En cuanto a la **estabilidad térmica** de las MAEs, ésta es limitada bajo condiciones de temperatura alta, mientras que en condiciones de temperatura ambiental son estables¹³². Debido a sus aplicaciones tecnológicas, la estabilidad térmica de las MAEs a base de dodecanotiol quimiadsorbido sobre Au(111) han sido evaluadas por los grupos de investigación de la IBM® Corporation¹³². El efecto de altas temperaturas sobre la estructura de las MAEs es muy agresivo, ya que los tioles adsorbidos son evaporados o descompuestos hasta CO_2 y H_2O o bien, desaparecen varios dominios estructurales en la superficie del substrato (Figura 38-I).

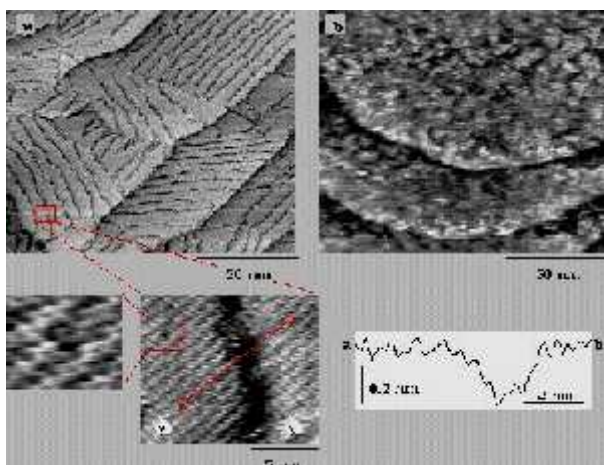


Figura 38-I. Imágenes obtenidas con MET (140x140 nm) de MAEs a base de dodecanotiol sobre Au(111) luego de un tratamiento térmico en aire : (a) 50 °C por 48 h, donde se observa que la película es estable y con varios dominios estructurales, además, la altura de la película es homogénea mientras no exista algún defecto superficial y, (b) 100 °C por 2h, donde se observa que la monocapa ha sido destruida parcialmente y los dominios iniciales han cambiado¹³².

Es verdaderamente notable que la preparación de MAEs sea relativamente sencilla, además de que gozan de una arquitectura molecular bien organizada y poco reactiva bajo condiciones ambientales habituales. Esto ha conferido a las MAEs un lugar privilegiado en el conjunto de los modificadores químicos, ya que son empleados para construir nuevos materiales con propiedades fisicoquímicas novedosas. Es por ello que estos materiales han tenido gran aplicación en la creación de tecnologías nuevas y eficientes¹³¹. Algunos ejemplos de las aplicaciones tecnológicas de las MAEs a base de alcanotioles se mencionan a continuación.

3.2.3.6 Aplicaciones tecnológicas de las MAEs de alcanotioles.

Las aplicaciones tecnológicas de las MAEs involucran una gran diversidad de disciplinas de investigación, como la **litografía**, la **electrónica**, la **síntesis química**, el diseño de **MAEs con especies electroactivas**, entre otros.

Empresas como la IBM® Corporation¹³², han utilizado las MAEs como una *técnica litográfica* en el control de calidad y autenticidad de los artículos que produce. En la Figura 39-I se muestra el patrón litográfico de la marca IBM® creada con una MAE.

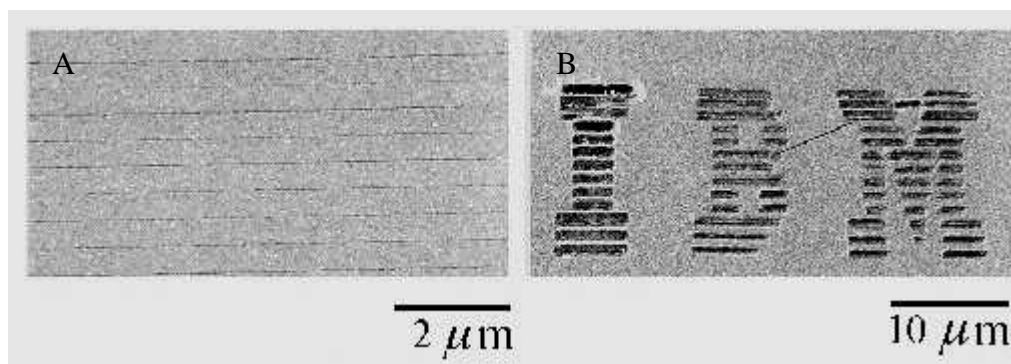
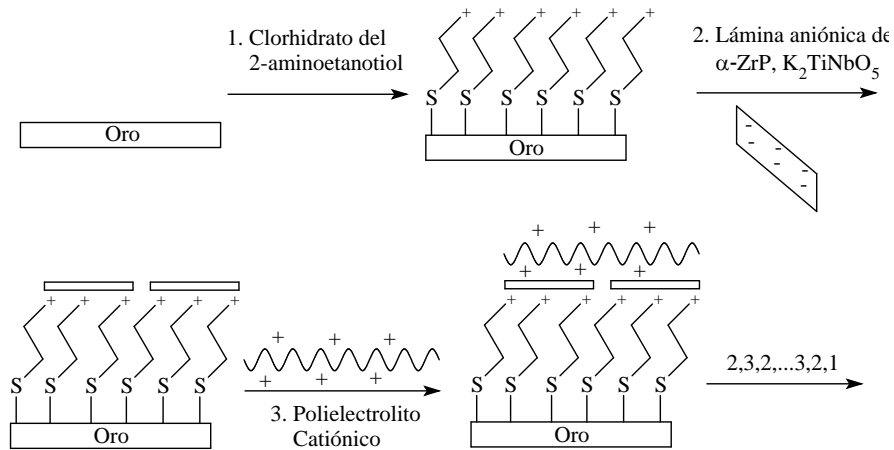


Figura 39-I. Imágenes obtenidas con MBE de patrones producidos por litografía-MET utilizando MAEs a base de alcanotioles: (A) Líneas individuales de tioles con 20 nm de ancho y 400 nm de separación. (B) El patrón complejo, demuestra que la escritura con MAEs es posible¹³².

Las *aplicaciones de las MAEs de alcanotioles en electrónica* son muchas¹³³, siendo una de las más importantes el diseño y construcción de capacitores en dimensiones moleculares¹³⁴. En este aspecto, existen reportes como el de Feldheim y colaboradores¹³⁵, quienes construyeron capacitores en serie con dimensiones moleculares, partiendo de una superficie de oro modificada con MAEs a base del clorhidrato del 2-aminoetanotiol. En la Figura 40-I se observa la construcción de uno de estos dispositivos. El paso inicial consiste en

la formación de la MAE, la cual puede cargarse positivamente al ionizarse los tioles superficiales. Luego, sobre estos tioles cargados se colocan láminas de sólidos inorgánicos como K_2TiNbO_5 , $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O = \alpha-ZrP$, que están cargados negativamente. Posteriormente, una fina película de un polielectrolito catiónico como el clorhidrato de polialilamina (PAH) es depositada sobre dicha lámina. Sucesivamente se repiten los pasos 2 y 3, de tal manera que se genera un dispositivo electrónico con dimensiones moleculares.



Un caso particular es...

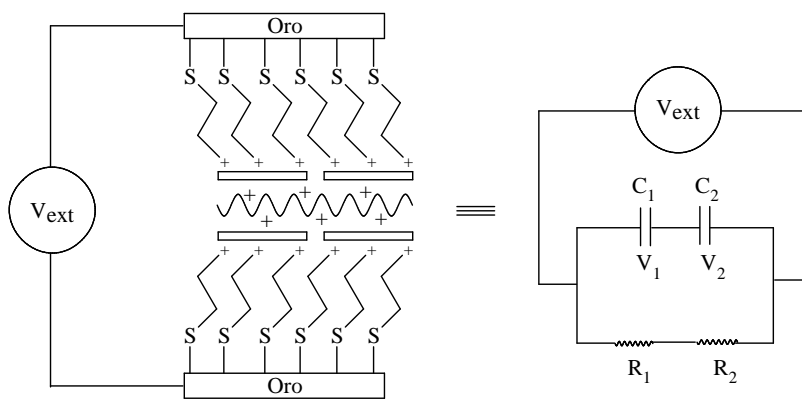


Figura 40-I. Secuencia de adsorción de los componentes para construir dispositivos electrónicos en dimensiones moleculares, así como el circuito equivalente que lo modela¹³⁵.

Son recientes las aplicaciones de las MAEs como “moldes” para la síntesis de macromoléculas que, por métodos tradicionales, serían difíciles de construir o de purificar. Es así como Sun y colaboradores¹³⁶ lograron preparar elegantemente una poli β -ciclodextrina. En la Figura 41-I se esquematiza la secuencia de síntesis : el primer paso consiste en mezclar $HAuCl_4$, $NaBH_4$ como reductor energético, y un derivado tiolado de la β -ciclodextrina, $(\beta-CD)-(SH)_7$. Las reacciones que ocurren son las siguientes: primero, el $NaBH_4$ reduce los iones de

Au(III) presentes en el medio para formar nanopartículas de Au⁰ las cuales reaccionan instantáneamente con las moléculas de (β-CD)-(SH)₇, formando una nanopartícula metálica modificada con una MAE. Luego se adiciona I₂ al medio, el cual promueve la formación de enlaces disulfuro laterales (S-S) entre las moléculas de (β-CD)-(SH)₇ que forman la MAE. Finalmente, un exceso de I₂ en KI acuoso redissuelve el resto de las partículas de Au⁰ formando complejos AuI₄⁻ y dejando libre la correspondiente poli-(β-CD)-(SH)₇.

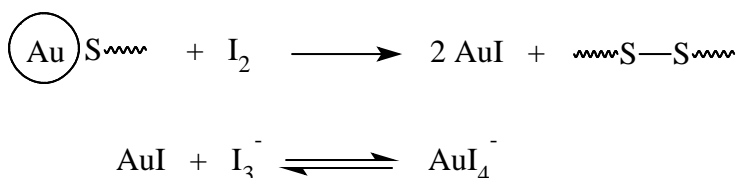
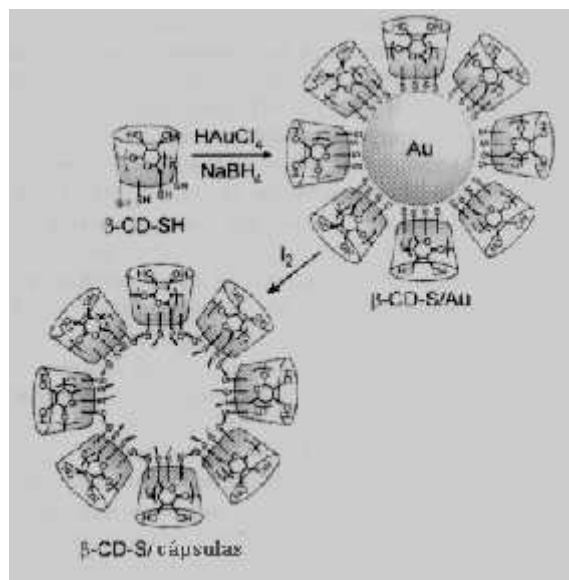


Figura 41-I. Esquema simplificado de la preparación de poli [S-CD-(S)₇].¹³⁶

Además, la síntesis, caracterización y aplicaciones de *monocapas autoensambladas a base de especies electroactivas* ha sido ampliamente estudiada en base a los principios de la Físicoquímica Supramolecular¹³⁷. Un ejemplo interesante, es el trabajo de Lu y colaboradores¹³⁸ quienes reportan la constante de asociación en MeCN a 25°C de una unidad de ciclofano con la de un derivado del bis-(tiol) hidroquinol, así como su posterior agregación en una superficie de oro (Figura 42-I). La función del bis-(tilo)hidroquinol es la actuar como una verdadera “grapa molecular” que inmoviliza al ciclofano, pudiéndose usar el electrodo así modificado como un sensor de aniones electroinactivos en medio acuoso.

De manera análoga, Flink y colaboradores¹³⁹ reportaron la construcción de una MAE a base de dos tipos de éter corona (Figura 43-I), el 2-[(6-mercaptohexil)oxi]metil-12-corona-4, y 2-[(6-mercaptohexil)oxi]metil-15-corona-5, sobre superficies de oro y que fueron usados para detectar cationes electroinactivos en medio acuoso. Los cationes estudiados fueron Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺.

Por otro lado, Boal y colaboradores¹⁴⁰ reportaron la construcción de partículas coloidales de oro, modificadas con MAEs compuestas por octadecanotiol + octadecanotiol funcionalizado con un grupo diacildiaminopiridina (Figura 44-I), y que presentaron eventos de

reconocimiento molecular frente a la molécula flavin. Tal descubrimiento permite especular el diseño de bio-sensores electroquímicos de flavin.

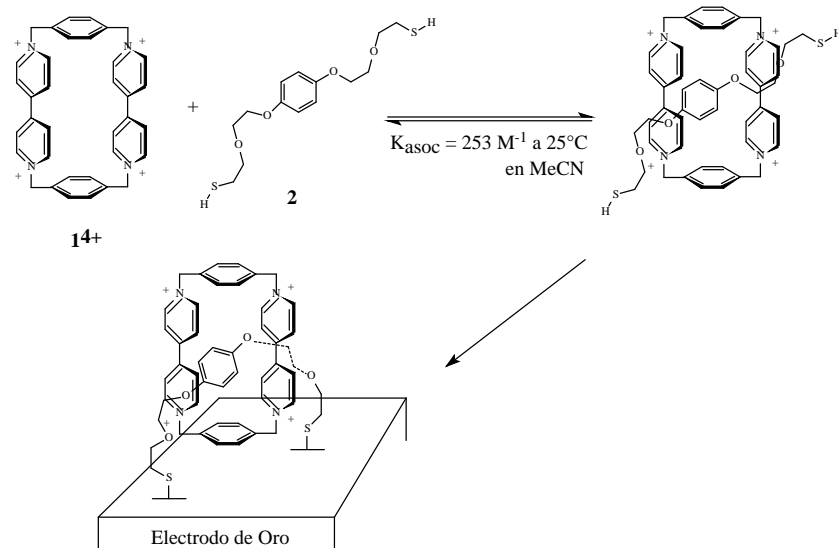


Figura 42-I. Esquema de la formación de una MAE a base de ciclofano (14^+) y un derivado del bis-(tiol) hidroquinol (**2**) sobre oro¹³⁸.

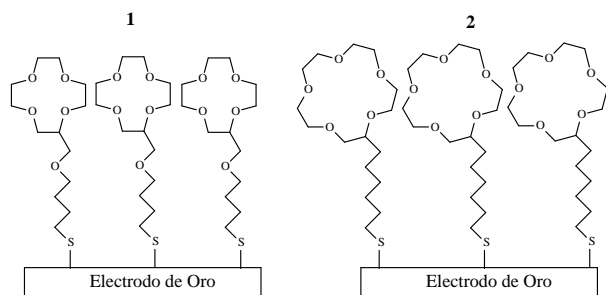


Figura 43-I. Esquema de MAEs a base de 2-[(6-mercaptohexil)oxi]metil-12-corona-4 (**1**) y, 2-[(6-mercaptohexil)oxi]metil-15-corona-5 (**2**), sobre superficies de oro¹³⁹.

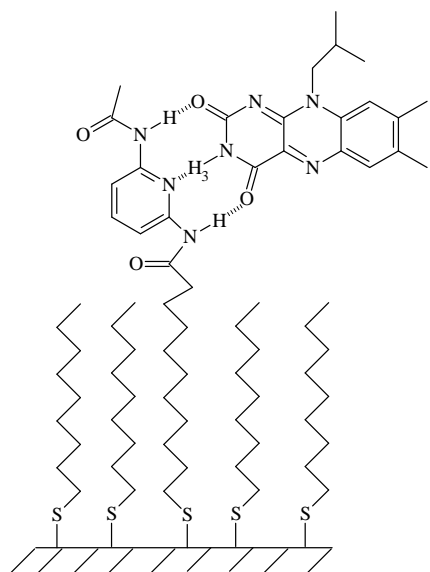


Figura 44-I. Reconocimiento molecular de flavin por una MAE funcionalizada con un grupo diacildiaminopiridina sobre partículas coloidales de oro¹⁴⁰.

Es evidente que la arquitectura bien definida de las MAEs ha permitido diseñar y construir materiales con cualidades novedosas pero, la historia no termina aquí, la funcionalización de estas películas orgánicas permite adsorber de manera organizada otros modificadores, para formar compósitos interfaciales que promuevan una serie nueva de fenómenos fisicoquímicos en dos dimensiones.

3.2.4 Las monocapas autoensambladas como promotores de la agregación interfacial ordenada de modificadores químicos.

Por su importancia biológica, los primeros modificadores que fueron adsorbidos sobre una MAE fueron enzimas. Por ejemplo, Collinson y colaboradores¹⁴¹ fueron capaces de inmovilizar covalentemente Citocromo C sobre una MAEs a base de ácido 11-mercaptoundecenoico, vía la promoción de enlaces peptídicos entre los grupos carboxilo de la película y los grupos amino contenidos en las moléculas de Citocromo C, provenientes de la disolución. El catalizador de esta reacción es el clorhidrato de la 1-etil-3-(3-(dimetilamino)propil) carbodiimida (**EDC**).

Siguiendo una metodología similar, Willner y colaboradores¹⁴² lograron construir un electrodo modificado con una MAE foto-isomerizable (**MRH**)⁺, que por tanto, es capaz de transducir señales luminosas (Figura 45-I). Este evento fue comprobado excitando la superficie modificada con radiación a una longitud de onda de 320-380 nm (Figura 46-I), que provocan la isomerización de la monocapa volviéndola neutra (**MRH**)⁰, y de manera complementaria monitoreando el bloqueo de la electroactividad del Citocromo C (empleado como molécula sonda).

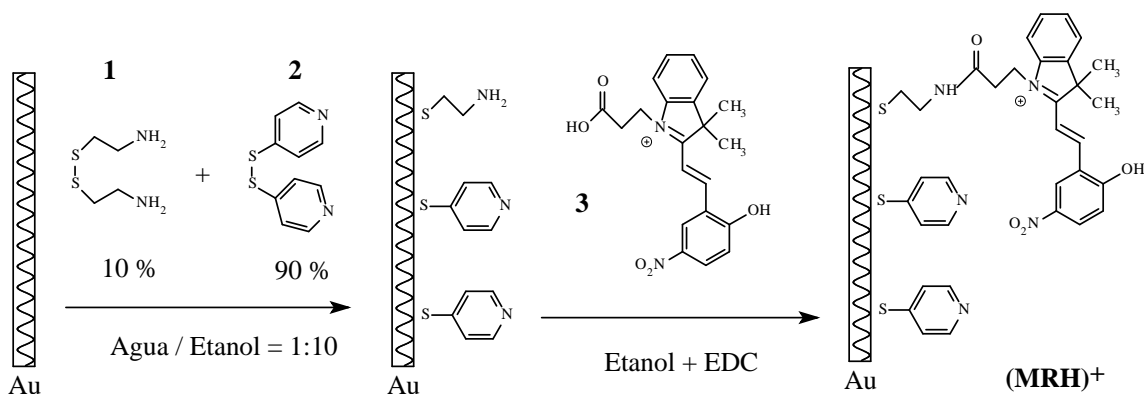


Figura 45-I. Organización de la monocapa autoensamblada fotoisomerizable mixta (**MRH**)⁺, a base de 2,2'-diaminoetil disulfuro (**1**), 4,4'-dipiridildisulfuro (**2**) y, 1-(S-carboxietil)-3,3-dimetil-6'-nitroespiro[indol-2,2'-2H-benzopirano] (**3**).¹⁴²

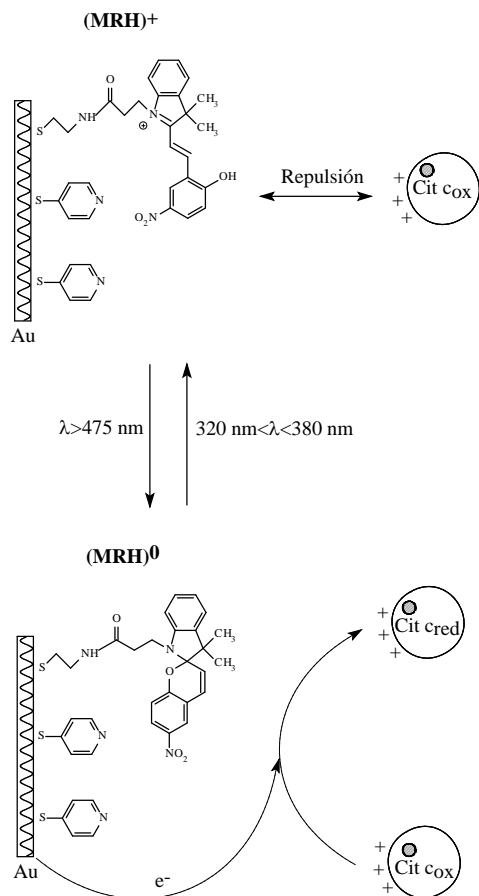


Figura 46-I. Comunicación por transferencia electrónica fotoinducida entre citocromo c (Cit c) y la monocapa fotoisomerizable¹⁴².

El empleo de *interacciones electrostáticas* entre una MAE de $\text{Cl}^- \text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_2 \text{SS}(\text{CH}_2)_2 \text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ y un éter corona modificado con un derivado del fullereno C_{60} , ha funcionado en el diseño de nuevos electrodos modificados (Figura 47-I), tal como lo reportan Arias y colaboradores¹⁴³.

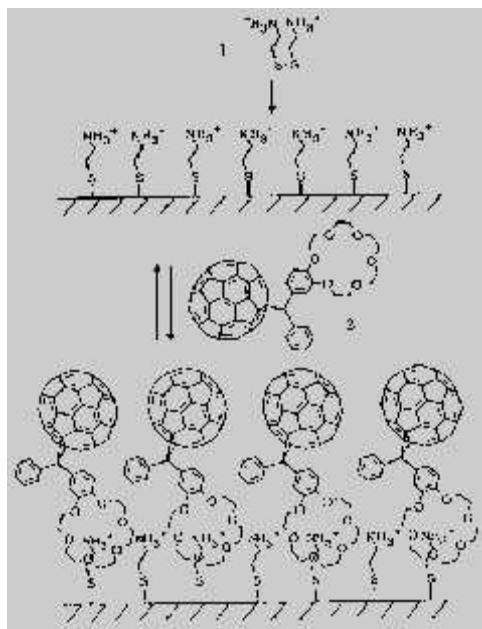


Figura 47-I. Esquema general de modificación de una MAE a base de $\text{Cl}^- \text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_2 \text{SS}(\text{CH}_2)_2 \text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ (1) con un éter corona funcionalizado con un derivado del fullereno C_{60} .(2).¹⁴³

Asimismo, Godínez y colaboradores¹⁴⁴ emplearon un método similar para construir MAEs de ciclodextrinas anfifílicas sobre oro desnudo y modificado con una MAE de ácido 3-mercaptopropiónico parcialmente deprotonado (Figura 48-I). Ellos encontraron que la agregación de las ciclodextrinas sobre oro desnudo se efectúa al azar (Figura 48a-I), en contraste con la agregación del mismo compuesto sobre la MAE, cuya interfase resultaba ser bien organizada (Figura 48b-I) vía interacción electrostática generada entre la MAE y el modificador cíclico.

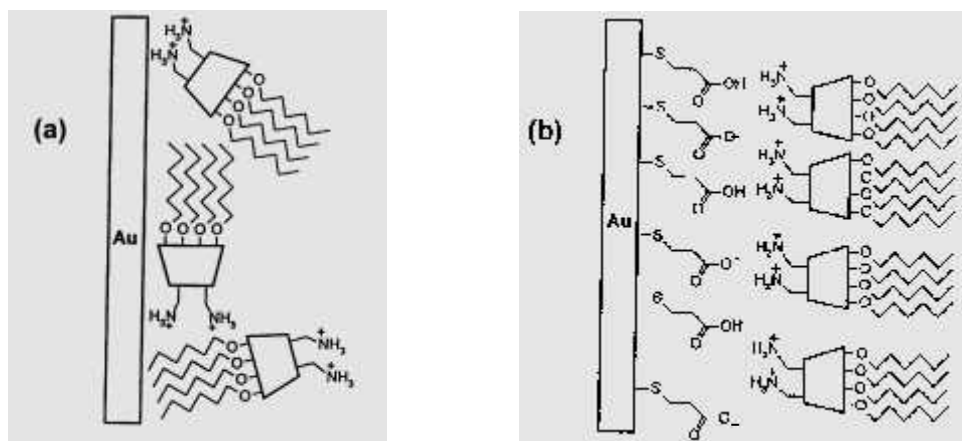


Figura 48-I. Modelo esquemático para la agregación interfacial de ciclodextrinas anfifílicas sobre (a) oro desnudo y, (b) oro modificado con ácido 3-mercaptopropiónico¹⁴⁴.

Otros ejemplos importantes son, en primera instancia, la investigación de Offord y colaboradores¹⁴⁵ quienes lograron formar multicapas de metaloporfirinas sobre oro modificado con una MAE a base de una mezcla de *n*-nonanotiol y 11-pirazinil-nonanotiol. En segunda instancia, Jordan y colaboradores¹⁴⁶ lograron iniciar la polimerización aniónica de estireno a partir de una MAE que contiene grupos bifenil litio.

Uno de los eventos históricos más relevantes en la síntesis de materiales orgánicos es la invención de los materiales dendríticos que, al igual que su estructura química, tuvo ramificaciones que tocaron puntos críticos en el campo del diseño de nuevos materiales interfaciales. Tal es el trabajo reportado por Chechik y Crooks¹⁴⁷, en el cual lograron inmovilizar covalentemente materiales dendríticos sobre superficies de oro a partir de una MAE que modifica tales partículas (Figura 49-I). En primer lugar, se modifican químicamente los grupos amino periféricos de moléculas de dendrímero PAMAM (**G4-NH₂**) mediante la reacción de éste con N-(carboxilato mercaptopropiónico)-succinimida, produciendo un dendrímero con grupos tiolados periféricos. El nuevo compuesto, es capaz de adsorberse químicamente en superficies de oro desnudo para formar MAEs.

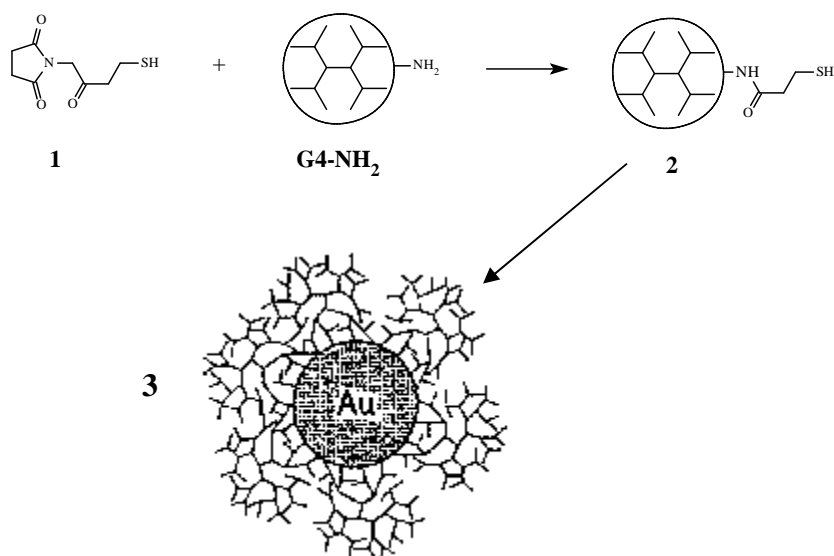


Figura 49-I. Esquema de modificación covalente de superficies de oro desnudas con dendrímeros tiolados periféricamente¹⁴⁷.

De esta manera, la electroquímica no queda exenta de renovar día con día el número, tipo y cualidades de los modificadores orgánicos de electrodos. No obstante, actualmente los materiales dendríticos son macromoléculas idóneas para usarse como modificadores químicos de una gran cantidad de substratos, no solo por su belleza geométrica, sino también por sus propiedades fisicoquímicas que a continuación se explican.

4. LOS MATERIALES DENDRÍTICOS: SÍNTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES EN FASE HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA.

Esta sección está dedicada a describir la creación y utilización de las **macromoléculas cascada** mejor conocidas como **dendrímeros**, los cuales fueron originalmente conocidos (1985) en términos de **micelas unimoleculares**.

4.1 Introducción.

Las propiedades macromoleculares de los dendrímeros pueden ser variadas manipulando sistemáticamente la estructura (Figura 50-I) del *núcleo* y de las *cadena hiper-ramificadas* (dendrones). Estas variaciones pueden determinar : (1) la forma final o topología del polímero dendrítico; (2) el tamaño y localización de cavidades y componentes específicos

en la estructura del dendrímtero; y (3) la porosidad superficial del ensamble cascada. La modificación periférica permite que el dendrímtero pueda ajustarse a un ambiente específico, mientras que las cavidades del dendrímtero pueden alojar covalentemente o no a varios tipos de especies huéspedes. La progresión exponencial del crecimiento molecular y su acoplamiento con las variaciones estructurales, permite comparar a los dendrímteros con **bloques de construcción** de materiales con propiedades fisicoquímicas novedosas, las cuales podemos aprovechar en fase homogénea y heterogénea.

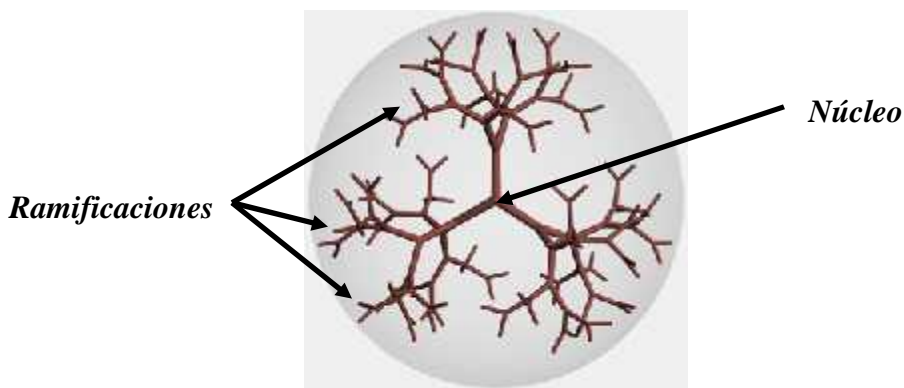


Figura 50-I. Partes principales que constituyen la estructura de un dendrímtero. Referencia <http://grimace.ucsd.edu/dendrimer/dendrimer.html>

4.1.1 Rutas sintéticas.

La síntesis de materiales dendríticos^{67,148} requiere de métodos que promuevan la construcción de estructuras perfectamente regulares. Esta característica difiere de las reacciones de polimerización convencional, las cuales están basadas en la adición repetida de monómeros para ir creciendo la cadena con un grupo terminal activado, o bien, una combinación de monómeros y oligómeros en reacciones de condensación.

En síntesis de dendrímteros son usualmente empleadas dos estrategias : la **ruta divergente** o la **ruta convergente** (Figura 51-I). En la *ruta divergente*¹⁴⁹, los dendrímteros son construidos a partir de un núcleo central polifuncional. Las reacciones de adición sucesivas permiten la construcción de la estructura, capa por capa. A cada una de las capas adicionadas (G0, G1, G2,...) se le conoce como **generación** del dendrímtero (Figura 52-I). En la ruta convergente¹⁵⁰, primero se preparan las ramificaciones o dendrones, los cuales son consecuentemente acopladas al núcleo central. Una ventaja importante de este método es la posibilidad de separar y purificar productos de adición intermedios.

La síntesis divergente es especialmente usada para el escalamiento a nivel industrial, y hoy en día es la base de la producción comercial de dendrímteros a base de polímeros de

poli(propilenimina) = POPAM, de **poli(amidoamina)¹⁴⁹ = PAMAM**, y de **poli(benziléter)=POBET¹⁵⁰**, de varios tamaños. La vía convergente es más usual a nivel laboratorio. Sin embargo, el resultado final de ambos métodos es una colección de macromoléculas de estructura y peso molecular similar a una proteína o ácido nucleico.

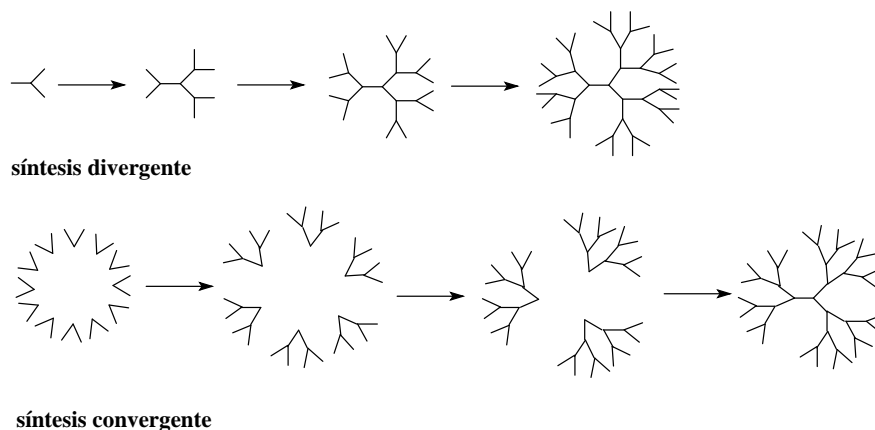


Figura 51-I. Los dos tipos de rutas sintéticas para construir dendrímeros: convergente y divergente¹⁴⁹.

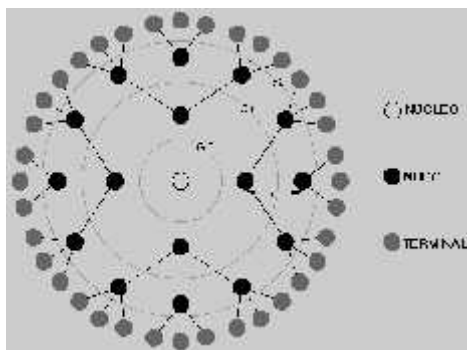


Figura 52-I. Esquema general que representa los grupos funcionales principales que constituyen un dendrímero, así como la formación de generaciones de crecimiento monomérico (G_0, G_1, G_2), donde l =distancia de separación entre nodos. Referencia www.alcala.es

La literatura química presenta actualmente más de 2000 referencias a cerca de materiales dendríticos^{151,152}, mostrando una gran variedad de estructuras químicas. Por ejemplo, Leduc y colaboradores¹⁵³ (Figura 53-I) fueron capaces de sintetizar un copolímero, formado por la reacción entre un dendrímero de POBET y una cadena de poliestireno, catalizada por una bipyridina de Cu(I). Por otro lado, Trollsas y Hedrick¹⁵⁴, sintetizaron una serie de dendrímeros interesantes llamados *Polímeros Estrella*, a base de poli(ϵ -caprolactona). Estos compuestos tienen la cualidad de poseer 6 grupos -OH (G_1 -OH), 12 grupos -OH (G_2 -OH), o bien 24 grupos -OH (G_3 -OH) periféricos. Más adelante, Chechik y colaboradores¹⁵⁵ (Figura 54-I) descubrieron que los dendrímeros PAMAM (G_4 -NH₂) pueden

disolverse en una disolución al 1% de ácido dodecanoico en tolueno, bajo una relación de un dendrímtero por cada 70-80 moléculas de ácido, lo que sugiere que existe 1 molécula de ácido graso por cada grupo funcional periférico en 1 molécula dendrímica.

Así mismo, pueden ser preparados dendrímteros con núcleos centrales inorgánicos. En este contexto, Plevoets y sus colaboradores¹⁵⁶ (Figura 55-I) sintetizaron dendrímteros supramoleculares (estabilizados por enlaces no covalentes) con núcleos de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Estos dendrímteros resultaron ser electroquímicamente activos y son candidatos para funcionar como modificadores superficiales. Finalmente, Kleij y colaboradores¹⁵⁷ (Figura 56-I) lograron construir dendrímteros policatiónicos, los cuales pueden alojar especies iónicas en su interior.

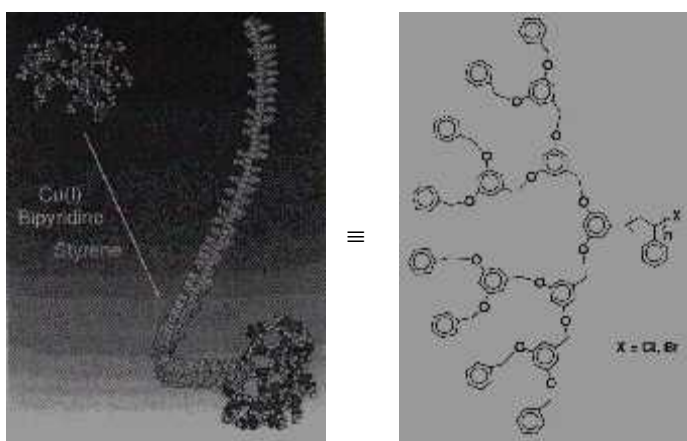


Figura 53-I. Esquema de la estructura del copolímero dendrítico-lineal reportado en la referencia 153.

Figura 54-I. Dendrímtero catiónico, PAMAM (G4-NH₂) interaccionando con ácido dodecanoico en una disolución al 1% de este ácido graso en tolueno¹⁵⁵.

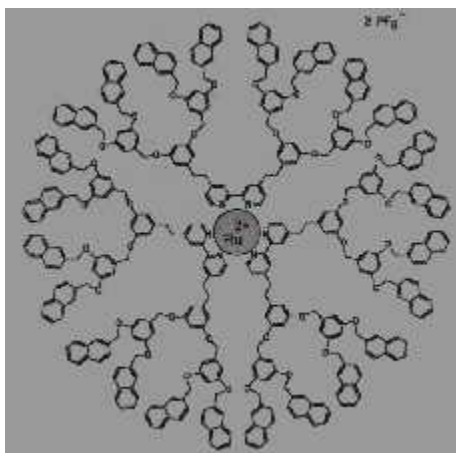
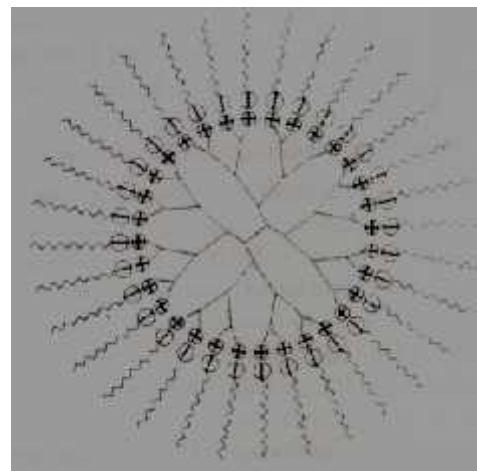


Figura 55-I. Dendrímtero con un núcleo central de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ y unidades periféricas de naftil¹⁵⁶.

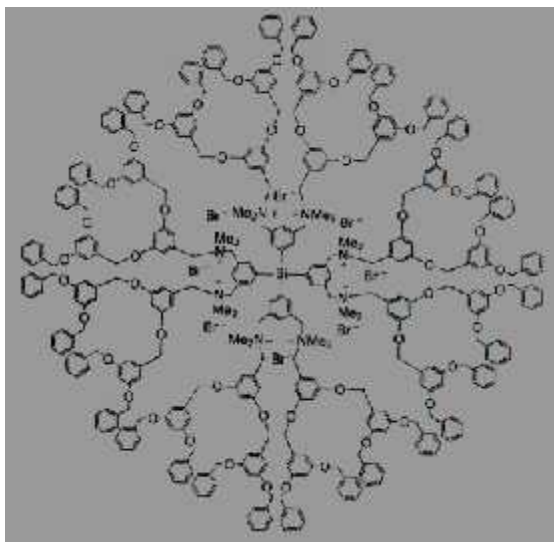


Figura 56-I. Esquema de un dendrímico catiónico con núcleo de tetrafenilsilicio y ramificaciones de un derivado de poli(benziléter).¹⁵⁷

Como puede constatarse, el campo de investigación con dendrímeros está creciendo rápidamente. Con aplicaciones en *medicina*, *ciencia de materiales*, *ingeniería molecular*, *catálisis*, y *síntesis de polímeros*, entre otras más, el número de disciplinas a los cuales se ha extendido el dominio de los dendrímeros es grande y diverso. No obstante, desde el punto de vista de la química supramolecular, son de interés particular todas aquéllas aplicaciones que estén relacionadas con el uso de los dendrímeros como receptores moleculares o como bloques de construcción de supermoléculas.

Las **aplicaciones de los dendrímeros** se entenderán desde dos ángulos de apreciación. Por un lado, hablaremos de la **fisicoquímica de dendrímeros en fase homogénea**: que incluye *aplicaciones en fotoquímica*, *propiedades como ligandos*, así como *catálisis química*. Por otro lado, hablaremos de la **fisicoquímica de dendrímeros en fase heterogénea**: que incluye *confinación en superficies*, *electroquímica supramolecular*, *sensores electroquímicos*, *electrocatalisis*, entre otros.

4.2 Fisicoquímica de dendrímeros en fase homogénea.

4.2.1 Propiedades fotoquímicas.

Estudios sistemáticos relativos a las propiedades fotoquímicas de los dendrímeros han sido efectuados por Balzani y Juris¹⁵⁸, quienes publicaron una revisión a cerca de los estudios que en dicho grupo se han efectuado sobre las propiedades fotoquímicas de los complejos de polipiridina-Ru(II), dentro de los cuales se pueden hallar materiales dendríticos por supuesto. Por otro lado, Balzani y sus colaboradores¹⁵⁹ encontraron que un tipo especial de

dendrimeros, a base de POPAM con 32 grupos dansil periféricos (Figura 57a-I), puede ser usado como un sensor fluorescente y que además amplifica la señal luminiscente. En la Figura 57b-I puede observarse el funcionamiento de una especie fotoactiva conectada con un sitio de reconocimiento molecular (para un ión metálico por ejemplo). Aquí, la especie fotoactiva puede excitarse mediante la absorción de un fotón con energía $h\nu$, y posteriormente relajarse emitiendo otro fotón con energía $h\nu'$ (fluorescencia). En cambio, cuando el ión metálico ocupa el sitio de reconocimiento molecular, y la especie fotoactiva es excitada, ya no se relaja fotoemitiendo luz, sino efectuando una transferencia electrónica hacia el ión metálico. Así, la fluorescencia disminuye en función de la concentración del ión presente en el disolvente donde se encuentre el receptor molecular (Figura 57d-I). Este fenómeno puede amplificarse si el sitio de reconocimiento para iones se conecta a una mayor cantidad de zonas fotoactivas (Figura 57c-I).

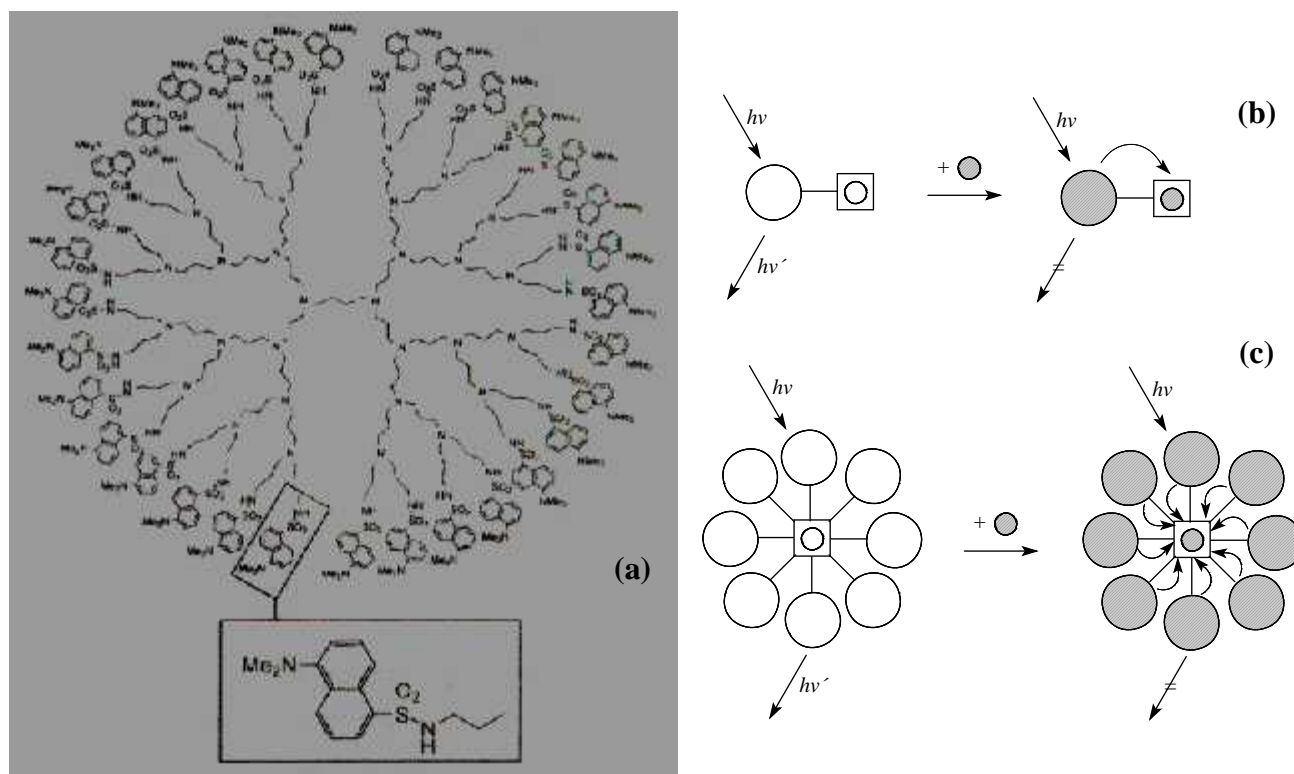


Figura 57-I. (a) *Formula estructural del dendrímero de POPAM (G4-Dansil) con 32 grupos dansil periféricos. Representación esquemática de (b) un sensor fluorescente convencional y, (c) un sensor fluorescente con amplificación de señal. La recta bloqueada indica anulación de la fluorescencia. Los círculos blancos: grandes, son sitios fotoactivos en estado basal y, pequeños, son sitios de reconocimiento molecular no ocupados. Los círculos oscuros: grandes, son sitios fotoactivos en estado excitado y, pequeños, son sitios de reconocimiento molecular ocupados¹⁵⁹.*

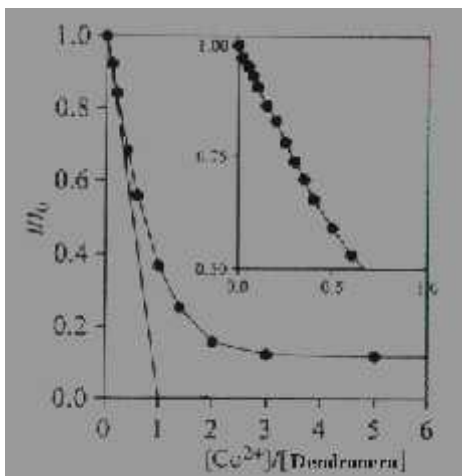
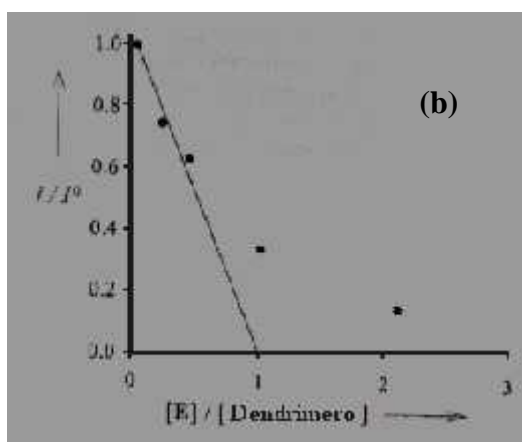
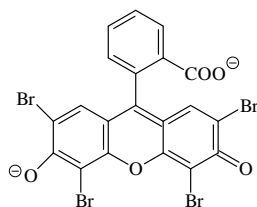


Figura 57-I. (d) Efecto de la adición de iones Co^{2+} sobre la intensidad de fluorescencia del dendrímero POPAM (G4-dansil). La concentración del dendrímero es de $4.6 \times 10^{-6} \text{ M}$.¹⁵⁹

Este mismo dendrímero también resultó ser útil como sensor fluorescente de moléculas de eosina (Figura 59a-I). En este contexto, Balzani y colaboradores¹⁶⁰, observaron que si adicionaban sucesivamente eosina a una disolución de dendrímero POPAM (G4-dansil), la intensidad de fluorescencia del dendrímero descendía (Figura 59b-I).

(a)



(b)

Figura 58-I. (a) Estructura molecular de la eosina y, **(b)** Efecto de la adición de eosina (E) sobre la intensidad de fluorescencia del dendrímero POPAM (G4-dansil) en disolución. La concentración del dendrímero era de $4.7 \times 10^{-6} \text{ M}$.¹⁶⁰

Es oportuno mencionar que las propiedades fotoquímicas de los dendrímeros de tipo POPAM (G1-dansil a G5-dansil) han sido tan atractivas que, grupos como el de Vögtle¹⁶¹ han revisado ampliamente sus propiedades.

Con la finalidad de mejorar las propiedades fotoquímicas observadas por los dendrímeros modificados con grupos dansil, Archut y colaboradores¹⁶² lograron la síntesis de POPAM (G4-azobenceno) que está modificado periféricamente con 32 grupos *E*-azobenceno fotoisomerizables (Figura 59-I). Cuando los grupos fotoactivos de este dendrímero absorben

fotones con energía $h\nu$ se excitan convirtiéndose en grupos *Z*-azobenceno. Posteriormente, se relajan dichos grupos fotoactivos emitiendo fotones con energía $h\nu'$ (Figura 60a-I). El proceso de fotoemisión puede ser anulado cuando el dendrímero hospeda moléculas de eosina en su cavidad interna. En la Figura 60b-I se esquematiza este bello fenómeno. Cuando el dendrímero se encuentra excitado, los grupos *E*-azobenceno permiten la entrada de especies huésped a la cavidad del receptor dendrítico, pero cuando se relajan, los grupos periféricos se convierten en *Z*-azobenceno, cerrando consecuentemente la salida de la cavidad. En este momento la fluorescencia se abate porque, en lugar de efectuarse la fotoemisión, se observa una transferencia electrónica hacia las moléculas de eosina atrapadas. En virtud de esta propiedad, dichos materiales pueden ser también empleados como sensores fluorescentes.

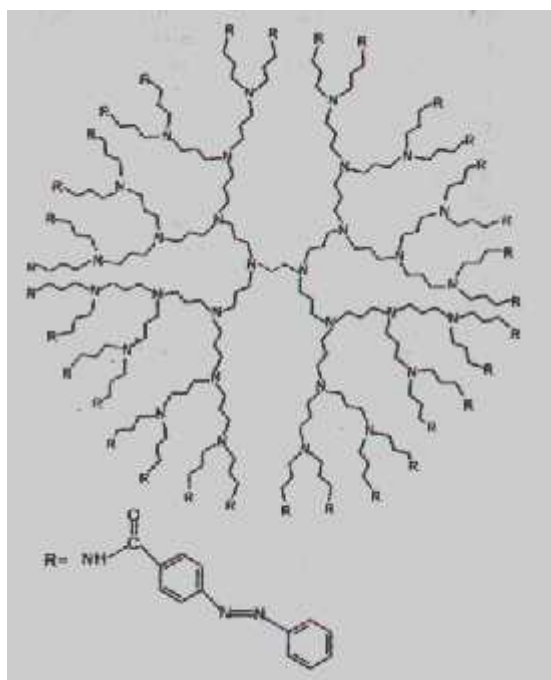


Figura 59-I. Estructura química de los dendrímeros POPAM (*G4-E*-azobenceno), los cuales contienen 32 grupos funcionales periféricos a base de para-azobenceno¹⁶².

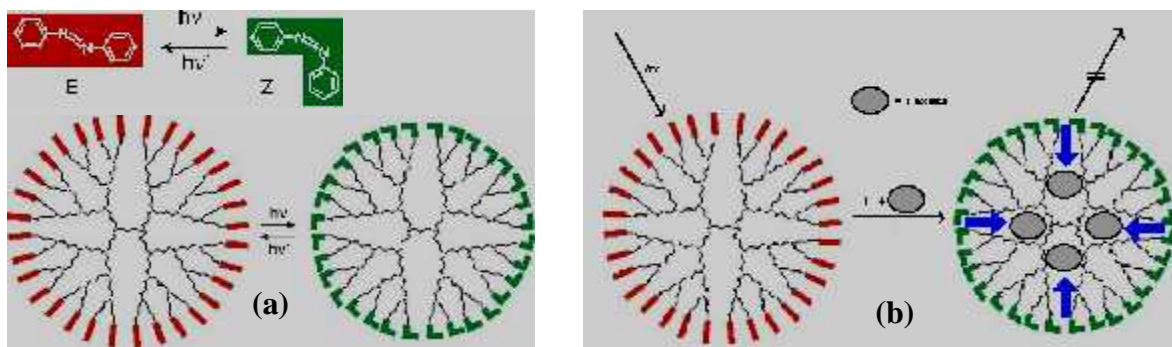
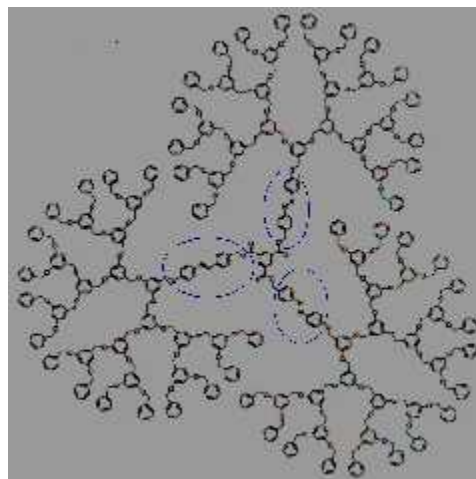


Figura 60-I. (a) Fotoisomerización de los grupos para-azobenceno periféricos de un dendrímero POPAM (*G4-E*-azobenceno). (b) Esquematización de la anulación de la fluorescencia del mismo dendrímero cuando se hospeda eosina en su cavidad. Las flechas azules indican transferencia electrónica, y la línea bloqueada indica abatimiento de fluorescencia¹⁶².

Este descubrimiento abrió las puertas para que otros investigadores como Junge y McGrath¹⁶³, efectuaran la síntesis de otros dendrímeros fotosensitivos a base de POBET, pero esta vez, conteniendo grupos azobenceno internos (Figura 61-I) y poderlos emplear también como sensores fotoactivos.

Figura 61-I. Estructura química de los dendrímeros POBET conteniendo 3 grupos azobenceno internos, los cuales son fotoisomerizables (encerrados en óvalos)¹⁶³.



La gama existente de modificadores periféricos en los dendrímeros genera una gran variedad de propiedades fotoquímicas. Sakamoto y colaboradores¹⁶⁴ reportan la construcción de un dendrímero PAMAM (G4-NH₂) modificado con 64 grupos periféricos conformados por oligómeros de 20 residuos peptídicos (X-HLY), donde X= arginina (Arg) o ácido glutámico (Glu) y Y= leucina (Leu) o fenilalanina (Phe), y una metalo-mesoporfirina IX (M-MP) donde M= Fe²⁺, Zn²⁺. En la Figura 62-I se esquematiza la construcción de estos materiales que pueden ser empleados como *antena molecular* (transductor de energía luminosa a eléctrica).

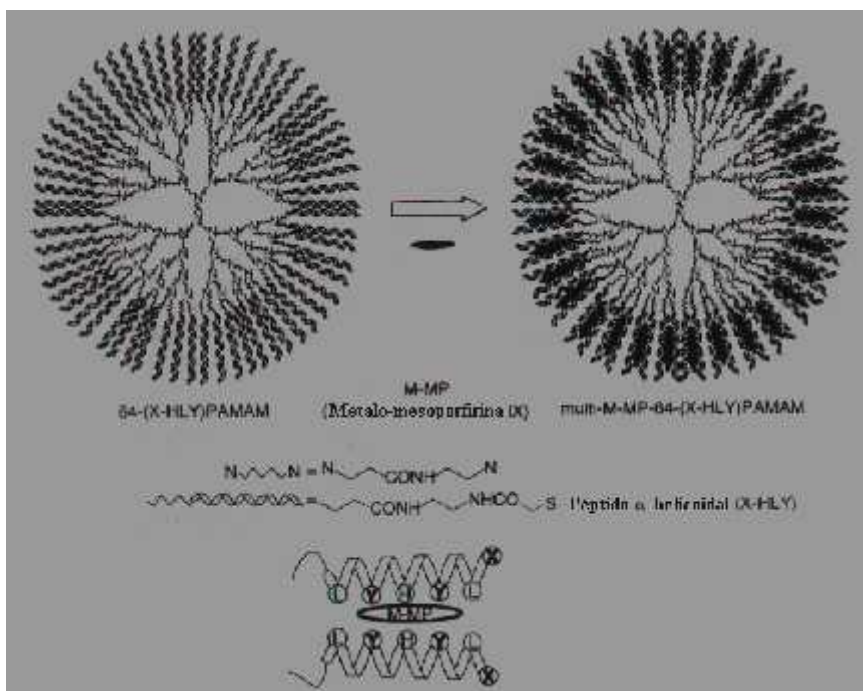


Figura 62-I. Estructura de los dendrímeros PAMAM G4, modificados con 64 grupos periféricos conformados por oligómeros peptídicos y metalo-mesoporfirinas¹⁶⁴.

De esta manera, Sakamoto y colaboradores¹⁶⁵ también emplearon exitosamente las propiedades transductoras de sus dendrímeros modificados con Zn-MP (Figura 62-I) para fotoinducir la evolución de hidrógeno, en cooperación con un viológeno (MV^{2+} o PVS) e hidrogenasa como catalizador (Figura 63-I).

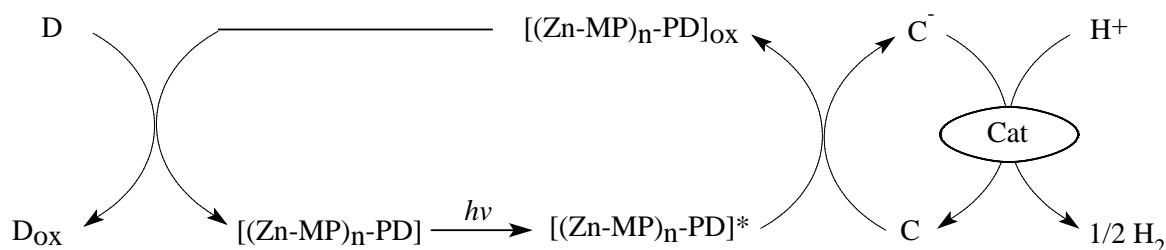


Figura 63-I. Sistema de fotoinducción de evolución de hidrógeno usando el dendrímero peptídico-multi-Zn-MP = $[(Zn-MP)_n-PD]$. D = trietanolamina como donador de electrones, P = fotosensibilizado, C = acarreador electrónico (MV^{2+} = metil-viológeno catiónico, PVS = sulfonato de poli(viológeno) zwitteriónico). Cat. = hidrogenasa como catalizador de la evolución de hidrógeno¹⁶⁵.

Como puede verse, las aplicaciones que los materiales dendríticos han tenido dentro de la fotoquímica son amplias. Pero, de estas investigaciones surgen otras aplicaciones importantes, siendo una de ellas el empleo de dendrímeros como ligandos de iones inorgánicos en virtud de su carácter como receptores moleculares.

4.2.2 Propiedades como encapsuladores de especies iónicas y metálicas.

Por sus características estructurales, los dendrímeros han sido utilizados para la síntesis de nanocompósitos cuando se complejan con iones inorgánicos. Tales nanocompósitos pueden ser empleados más adelante como extractantes de iones, o bien, como verdaderos *nanoreactores*¹⁶⁶. En este contexto, Kawa y Fréchet¹⁶⁷ emplearon carboxilatos de dendrímeros asimétricos a base de POBET con la finalidad de utilizarlos como extractantes de algunos iones de la serie de los Lantánidos (Er^{3+} , Tb^{3+} , y Eu^{3+}). La extracción se logra cuando varias moléculas dendríticas envuelven al ión en relación aproximada de 3:1, generando un nuevo dendrímero simétrico con un 85% de rendimiento promedio, cuyo núcleo central es el ión metálico en cuestión y los dendrones están constituidos por carboxilatos de POBET (Figura 64-I). Además, estos complejos presentaron propiedades fotoluminiscentes, por lo que pueden ser utilizados también como *antenas moleculares*.

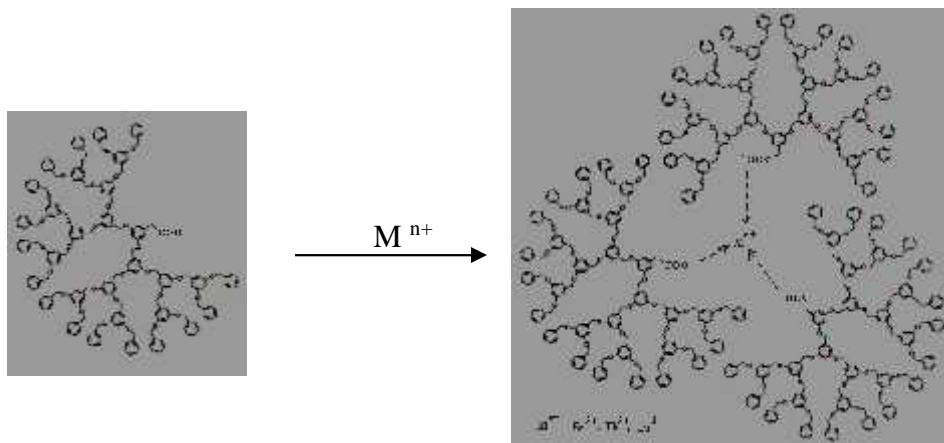
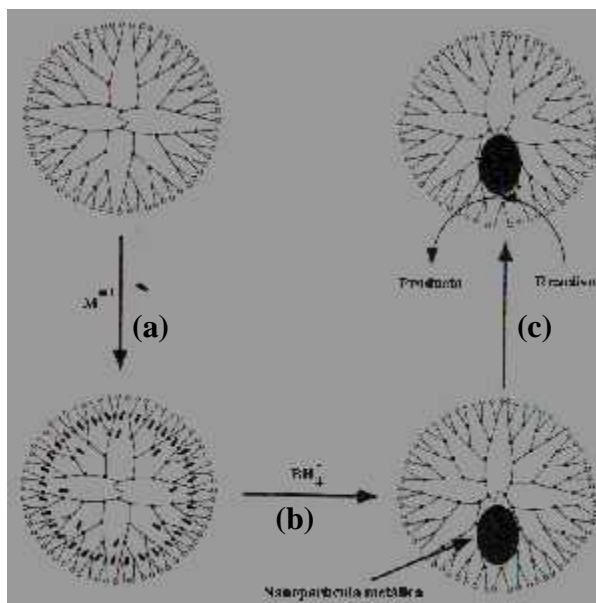


Figura 64-I. Esquema de la formación de un complejo entre dendrímeros POBET (G4) e iones inorgánicos de la serie de los Lantánidos $M^{n+} = Er^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$.¹⁶⁷

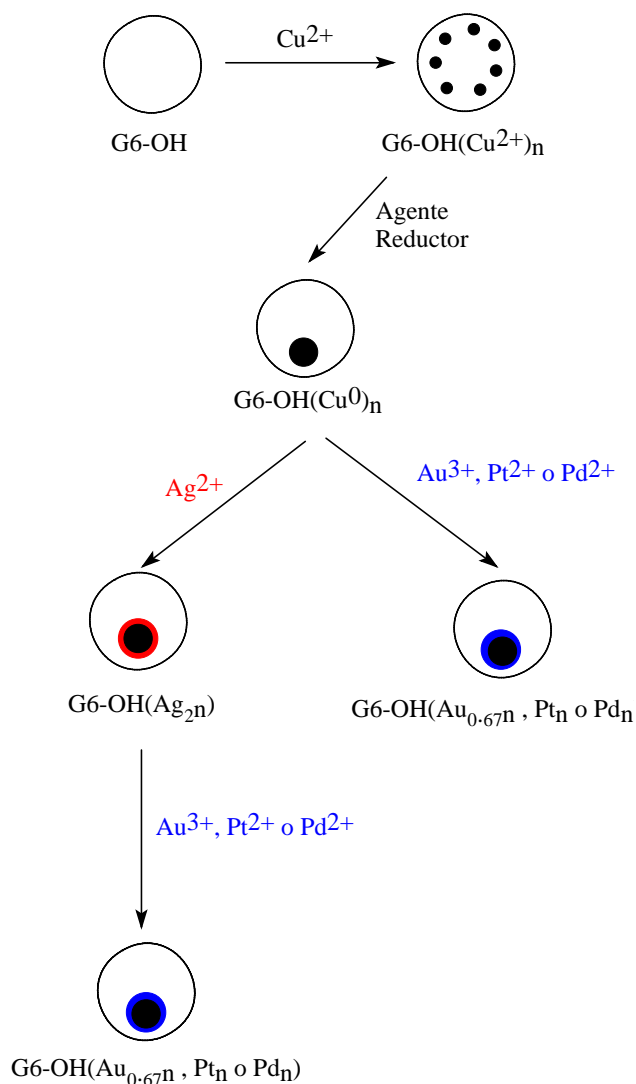
Más recientemente, Balogh y Tomalia¹⁶⁸, y por otro lado Zhao, Sun y Crooks¹⁶⁶ demostraron casi simultáneamente que los dendrímeros de tipo PAMAM (G4-OH) pueden funcionar como *encapsuladores de iones metálicos* como el ión Cu^{2+} . Los estudios de Balogh y Tomalia son tan completos que lograron explicar el papel que la estructura de los dendrímeros juega cuando se les emplea como ligandos¹⁶⁹: (a) Los grupos amino terciario (●) y amido (—) del dendrímero son los responsables de la formación de los complejos (Figura 65a-I); (b) los grupos complejantes pueden ser clasificados como *endo-receptores* (si se encuentran en la cavidad de la macromolécula), y *exo-receptores* (si se hallan en la periferia de la macromolécula). Luego, ambos grupos de investigación efectuaron la reducción *in situ* de los iones encapsulados, con $NaBH_4$ (Figura 65b-I). Con ésto generaron una serie de *nanopartículas metálicas encapsuladas*, las cuales son muy atractivas para su empleo en electrocatálisis¹⁶⁶ (Figura 65c-I).

Figura 65-I. Ilustración esquemática de la síntesis de nanopartículas metálicas (c) encapsuladas en materiales dendríticos. Los compósitos son preparados mezclando los dendrímeros con los iones metálicos (a), y luego reducidos químicamente *in situ* (b).¹⁵²



Las propiedades de los dendrímeros como encapsuladores de iones y partículas metálicas ha generado diversas publicaciones de gran importancia¹⁵², ya que reúnen los avances más recientes a cerca de este tema. Incluso se menciona¹⁵², que los dendrímeros también pueden encapsular materiales semiconductores que los convierte en materiales muy atractivos para su empleo en fotoelectroquímica¹⁷⁰.

Zhao y Crooks¹⁷¹ continuaron construyendo nanocompuestos más novedosos a partir de aquellos sintetizados a base de PAMAM y Cu^{2+} . En este contexto, estos investigadores se percataron de que los potenciales termodinámicos estándar de reducción de los iones Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{2+} y Pd^{2+} son más positivos que el del ión Cu^{2+} . En virtud de esta información, lograron desplazar las nanopartículas de Cu^0 encapsuladas en PAMAM(G6-OH), con nanopartículas metálicas de aquellos iones, vía la reacción espontánea entre Cu^0 y cada uno de los iones mencionados (Figura 66-I).



Reacción	E° , V vs ENH
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.780
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.830
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.200 aprox.
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.500

Figura 66-I. Esquema de la modificación de nanopartículas de Cu^0 encapsuladas en dendrímeros PAMAM (G6-OH) con recubrimientos metálicos a base de Ag^+ , Au^{3+} y Pd^{2+} .¹⁷¹

A la vista resalta que estos materiales pueden ser inmovilizados sobre una superficie de electrodo, donde pueden ser empleados como electrocatalizadores (sección 4.3.2) o solubilizarse en un disolvente apropiado para emplearse como catalizador en fase homogénea (sección 4.2.3). En la siguiente sección hablaremos sólo de sus propiedades como catalizadores homogéneos.

4.2.3 Aplicaciones en catálisis homogénea.

Las nanopartículas encapsuladas dentro de materiales dendríticos también han tenido gran aplicación en este campo. Por ejemplo, Chechik y Crooks¹⁷² demostraron que nanopartículas de Pd encapsuladas en dendrímeros PAMAM son capaces de efectuar reacciones de hidrogenación de alquenos y dienos conjugados en medio orgánico apolar (por ejemplo, tolueno), además este catalizador se puede recuperar fácilmente y llevar a cabo la reacción varias veces. En la Figura 67-I se esquematiza el funcionamiento de este sistema. Primero, el catalizador (nanocompósito) se disuelve preferencialmente en ácidos carboxílicos perfluorinados. A esta mezcla se le adiciona el sustrato (alqueno o dieno conjugado) disuelto en medio orgánico, formándose dos fases bien definidas (Figura 67A-I). El catalizador y el sustrato reaccionan cuando las fases se agitan y forman una emulsión (Figura 67B-I). Finalmente, cuando el sistema regresa al equilibrio termodinámico y se obtienen las dos fases nuevamente, el producto de reacción queda disuelto en el disolvente orgánico y el catalizador se recupera a partir del disolvente perfluorinado (Figura 67C-I). La belleza y elegancia de esta reacción la coloca dentro de aquéllas que conforman el concepto de una “química verde”, porque los desechos de reacción se obtienen en pequeñas o nulas cantidades, además de que no se desperdicia catalizador y los productos de reacción son aislados directamente del disolvente orgánico¹⁵².

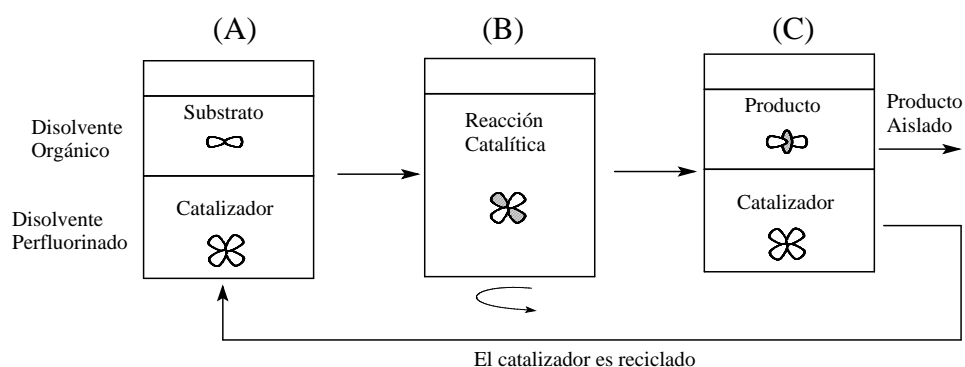


Figura 67-I. Ilustración esquemática del uso de un nanocompuesto como catalizador de la reacción de hidrogenación de alquenos y dienos conjugados¹⁵².

Experimentos relacionados fueron efectuados por Zhao y Crooks¹⁷³ para la hidrogenación catalítica de alquenos. Aquí, se emplearon las mismas nanopartículas de Pd encapsuladas, pero mezcladas homogéneamente en agua.

Los resultados demuestran que la velocidad de reacción fue controlada empleando dendrímeros de diferente generación. De esta forma, un dendrímero relativamente grande impide la interacción nanopartícula-especie orgánica, no siendo así cuando se emplea un dendrímero de tamaño relativamente pequeño (Figura 68-I).

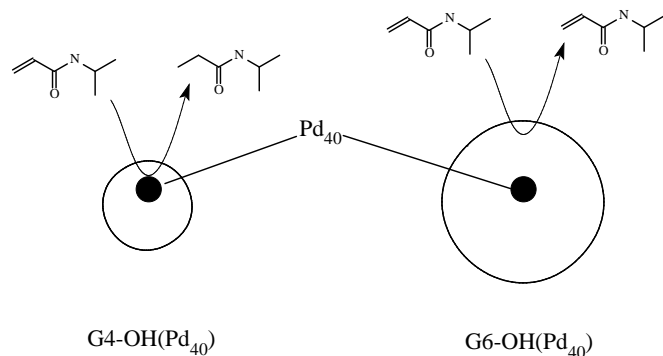


Figura 68-I. La velocidad de hidrogenación puede ser controlada empleando dendrímeros de diferente generación¹⁷³.

El conocimiento anterior dió lugar a proponer una forma novedosa para aplicar estos nanocompósitos dentro de un sistema que utilizara menores cantidades de compuestos perfluorinados. Así, Yeung y Crooks¹⁷⁴ propusieron modificar periféricamente a un dendrímero de tipo POPAM con residuos alquilperfluorinados. Posteriormente, los dendrímeros así modificados se emplean para obtener nanocompósitos metálicos de Pd (Figura 69-I). De esta manera, dicho catalizador se adiciona a un recipiente que contenga un substrato (alqueno o dieno conjugado) en medio orgánico apolar para que la reacción de hidrogenación sea llevada a cabo.

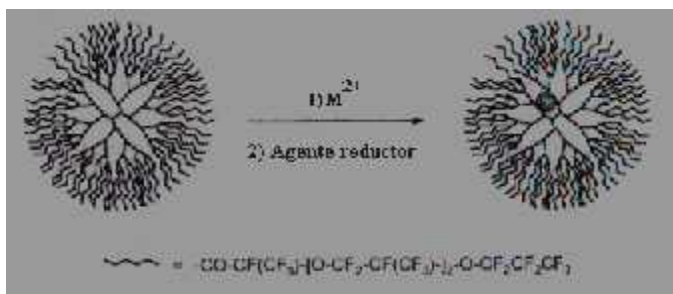
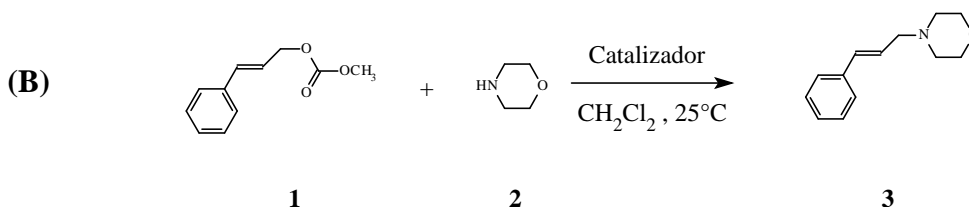
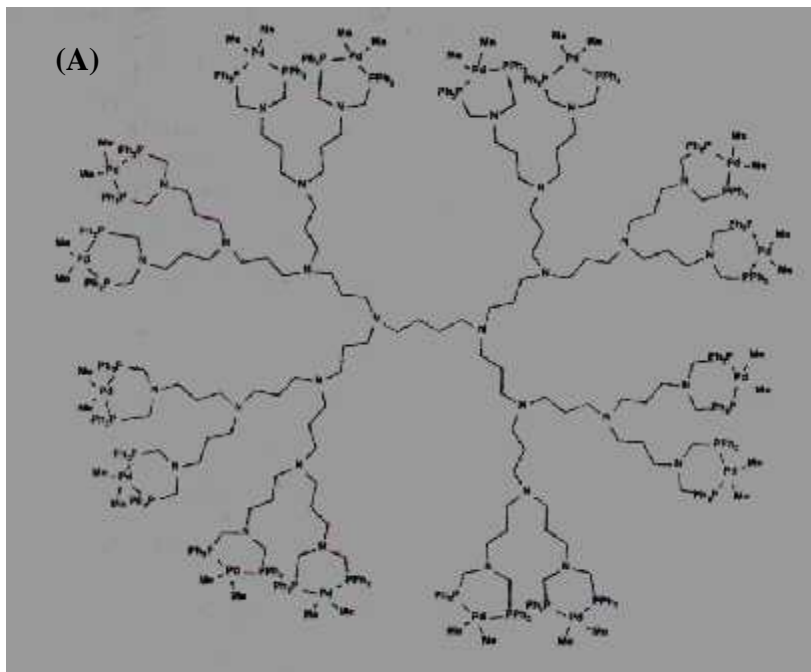


Figura 69-I. Esquema del proceso de construcción de nanocompósitos metálicos a base de POPAM (modificado con residuos alquilperfluorinados) y Pd.¹⁷⁴

De esta manera, una gran cantidad de dendrímeros modificados con átomos de Pd y otros metales, han surgido para buscar tecnologías emergentes que sustituyan a los catalizadores clásicos empleados en la hidrogenación u oxidación de compuestos orgánicos.

Por ejemplo, Brinkmann y colaboradores¹⁷⁵ emplearon un dendrímero de POPAM modificado con Pd (Figura 70A-I) como catalizador de la reacción de síntesis (Figura 70B-I) de *N*-[3-fenil-2-propenil]-morfolina (**3**) a partir del éster metílico del ácido 3-fenil-2-propenil-carbónico (**1**) y morfolina (**2**), en un reactor de flujo continuo con membrana que permite obtener porcentajes de eficiencia >99%.

Figura 70-I: (A) Catalizador dendrítico utilizado y, (B) Reacción en la cual se emplea dicho material dendrítico como catalizador¹⁷⁵.



Bajo la misma perspectiva se han sintetizado otros tipos de dendrímeros complejados con Pd. Por ejemplo, de Groot y Eggeling¹⁷⁶ emplearon dendrímeros silanizados funcionalizados periféricamente con grupos fosfina acomplejados con átomos de Pd (Figura 71-I), como catalizadores en la reacción de alquilación alílica de trifluoroacetato alílico y dietil-metil malonato de sodio en reactores tipo batch y flujo continuo. En un reactor batch encontraron que usando una relación sustrato/Pd = 2000 el rendimiento es >80% luego de 30 minutos de operación. Posteriormente, empleando otro dendrímero silanizado funcionalizado periféricamente con grupos éster (derivados del ácido 3-fosfina butírico) complejados con átomos de Pd (Figura 72-I), el mismo grupo de investigación¹⁷⁷ logró catalizar la hidroviniación de estireno en un reactor de membrana.

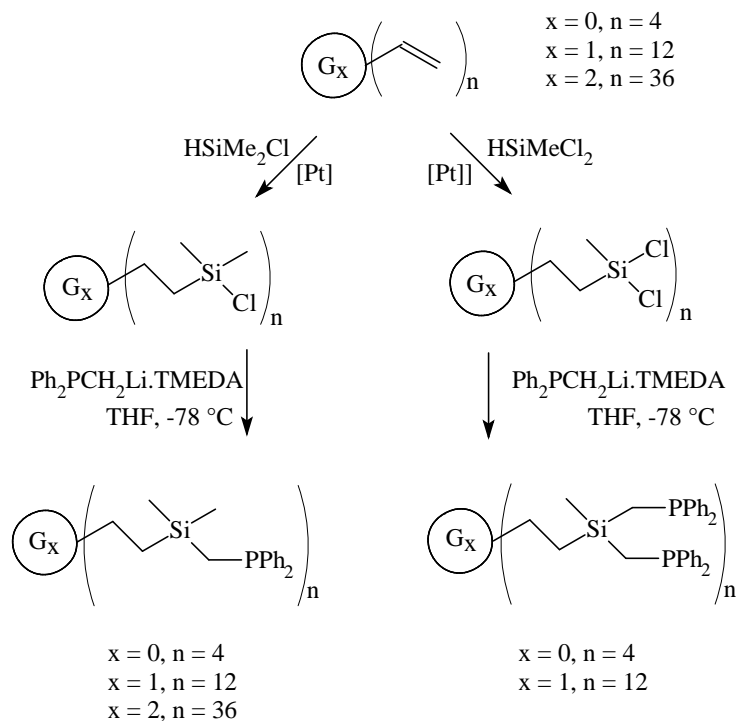


Figura 71-I. Síntesis de dendrímeros carbosilanzados funcionalizados con grupos fosfino¹⁷⁶.

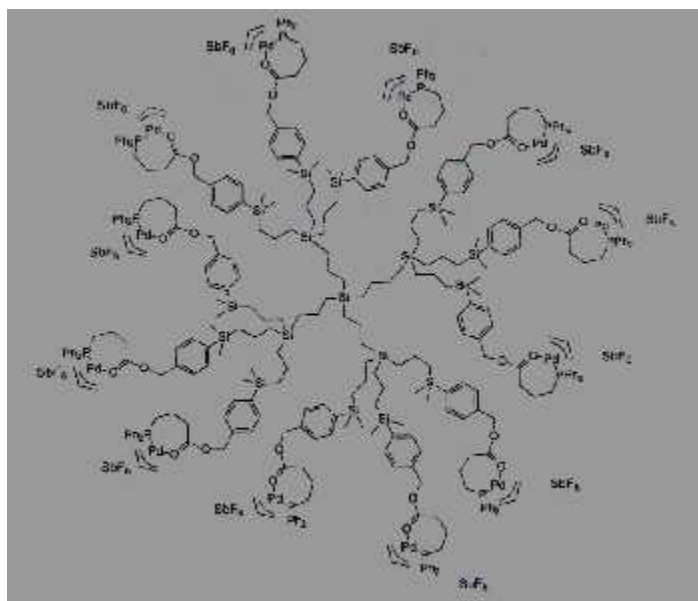


Figura 72-I. Complejo dendrítico-catalítico con ligandos $G_1 = (\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_{12}$.¹⁷⁷

Otros ejemplos importantes son el uso de complejos de dendrímeros PAMAM ($G_3\text{-NH}_2$) con Rh, los cuales fueron empleados por Gong y colaboradores¹⁷⁸ como catalizadores de la reacción de hidroformilación de estireno y de 1-octeno (Figura 73-I). Estos investigadores observaron que la reacción tiene un rendimiento promedio de 75-78% (16-20 hr de reacción) cuando se adiciona al medio de reacción sólo los ligandos (Figura 74-I), pero cuando los

ligandos eran complejados con Rh, el rendimiento aumenta de 78-100% (16-20 hr de reacción).

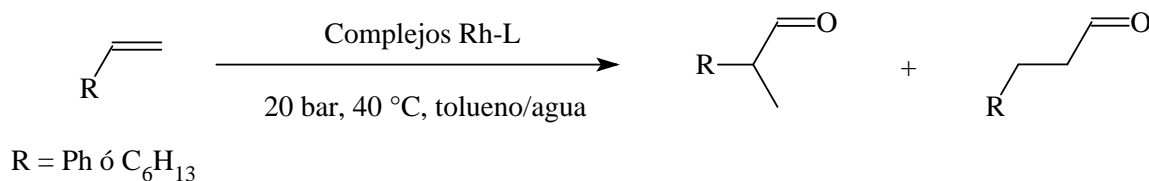


Figura 73-I. Esquema de la reacción de hidroformilación de estireno y 1-octeno.¹⁷⁸

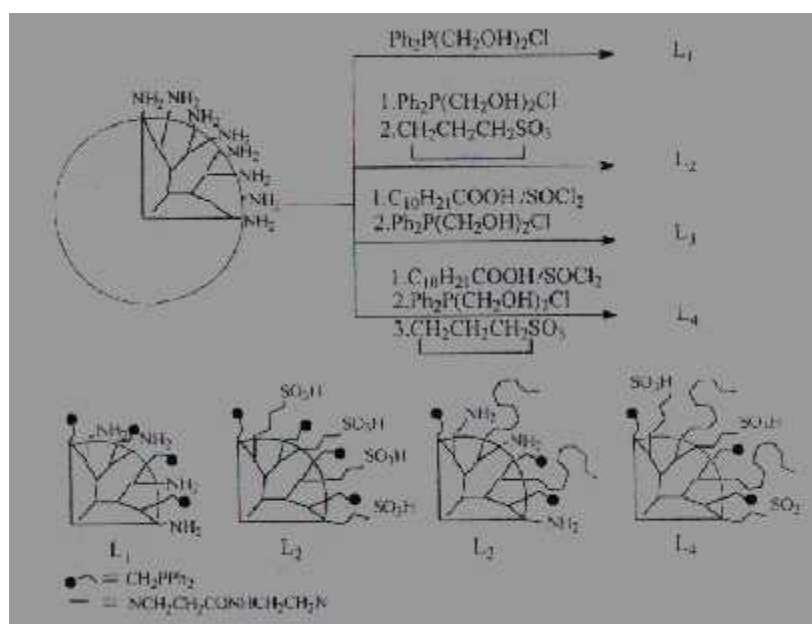


Figura 74-I. Segmento de la estructura globular de los ligandos dendríticos L₁-L₄ solubles en agua¹⁷⁸.

Por supuesto, los casos mencionados anteriormente no son los únicos. Actualmente se encuentran reportados en la literatura una buena cantidad de nuevos complejos metal-dendrimeros que pretenden ser, o son empleados, en catálisis homogénea. Encontramos por ejemplo, complejos de PAMAM (G0-NH₂) con Co³⁺ y Cr³⁺ reportados por Jendrusch-Borkowoski y colaboradores¹⁷⁹ (Figura 75-I). Por otro lado, se pueden encontrar revisiones e investigaciones completas sobre dendrimeros organometálicos funcionalizados periféricamente, como la realizada por van Koten y Jastrzebski¹⁸⁰, o bien por Albrecht y colaboradores¹⁸¹ (Figura 76-I).

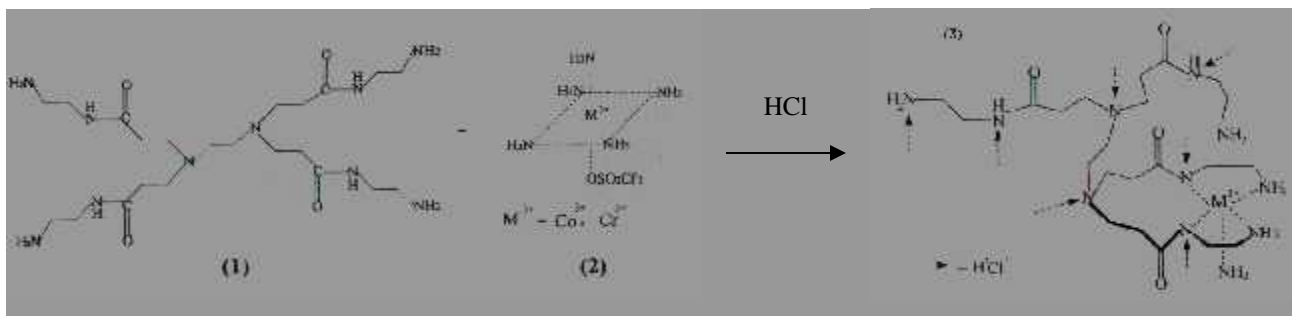


Figura 75-I. Ruta sintética para complejos (3) a base de PAMAM (G0-NH₂) (1) y [M(III)(NH₃)₅OSO₂CF₃](OSO₂CF₃)₂ (2), donde M(III) = Co³⁺, Cr³⁺.¹⁷⁹

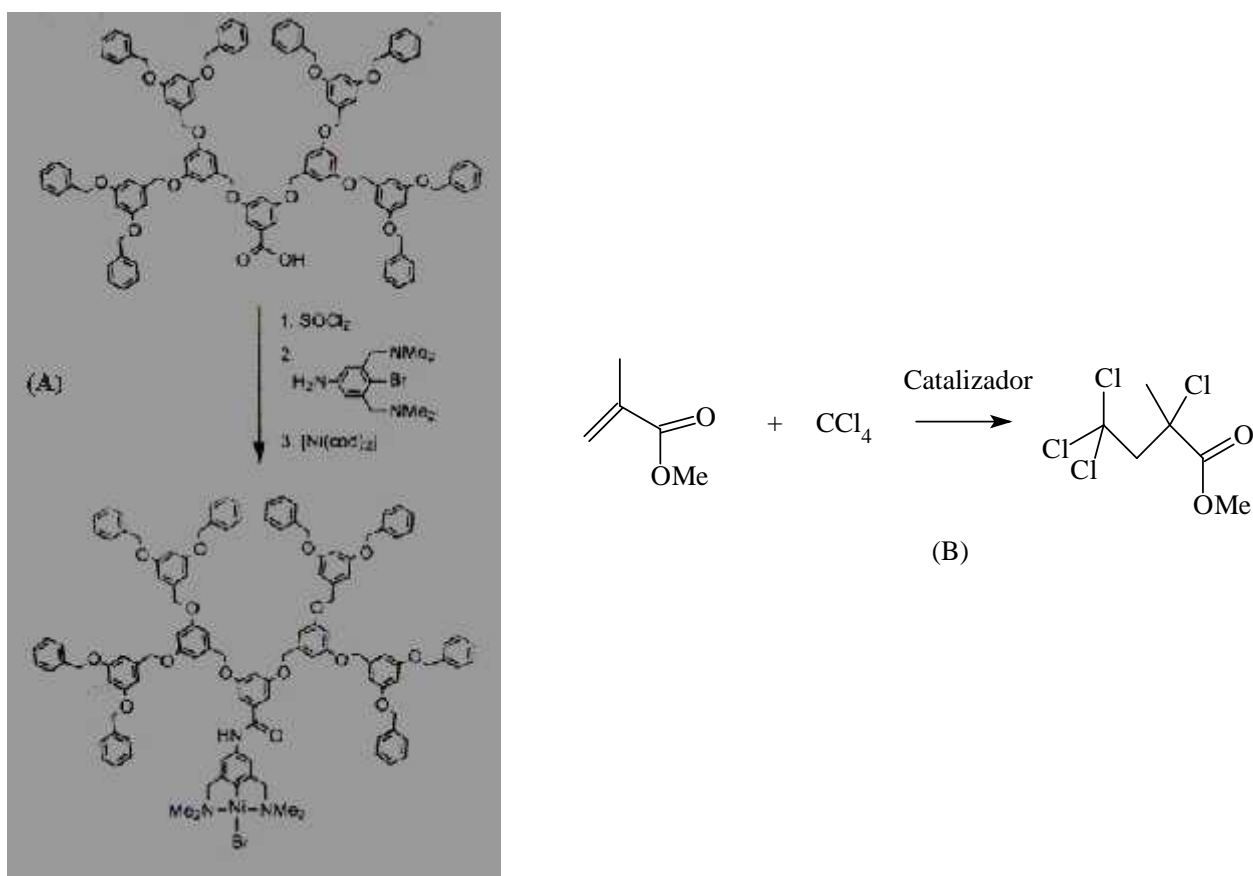


Figura 76-I. (a) Protocolo sintético para la preparación de un complejo dendrímico-Ni(III) que, (b) se emplea como catalizador de la reacción de halogenación de chalconas¹⁸¹.

Hasta el momento, sólo hemos abarcado las publicaciones que versan sobre las propiedades fisicoquímicas de los dendrímeros en fase homogénea. No obstante, por relacionarse con la fisicoquímica de superficies, la electroquímica no es un área exenta del uso de materiales dendríticos, ya que la búsqueda de nuevos materiales de electrodo

demanda el aprovechamiento de las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos, confinados o no, sobre los sustratos tradicionales de electrodo.

4.3 Fisicoquímica de dendrímeros en fase heterogénea.

4.3.1 Electroquímica de dendrímeros no confinados en superficies.

Las macromoléculas dendríticas se caracterizan por poseer una geometría molecular precisa y porque pueden exhibir propiedades interesantes como la absorción de luz o luminiscencia (sección 4.2.1), así como procesos redox a valores de potencial accesibles. Así pues, usando macrocomplejos dendríticos, es posible incorporar en una estructura supramolecular muchas “piezas de información” que pueden ser usadas con funciones variables. En décadas pasadas, una gran variedad de especies supramoleculares muy interesantes han sido preparadas y estudiadas¹⁸². En esta sección nos enfocaremos en las propiedades electroquímicas de dendrímeros electroactivos.

Balzani y colaboradores¹⁸³ sintetizaron complejos metálicos del tipo $[\text{Ru}'(\mu\text{-}2,3\text{-dpp})\text{Ru}(\mu\text{-}2,3\text{-dpp})\text{Ru}(\mu\text{-}2,3\text{-bpy})_2]_3^{+3}[\text{PF}_6]_{20}$ (Figura 77B-I). En la Figura 77A-I se muestran los componentes para la síntesis de dichos dendrímeros, y su caracterización electroquímica fue realizada empleando voltamperometría de pulsos diferenciales (VPD). El voltamperograma de pulsos diferenciales (Figura 78-I) demuestra que los iones metálicos periféricos (M_P) del dendrímero son los únicos oxidables en la zona de potencial empleada, no así los iones metálicos intermedios (M_I) o centrales (M_C), que al estar más protegidos por el ligando necesitarían una potencial más anódico para oxidarse. Los iones metálicos periféricos se oxidan donando 1 mol de electrones/1 mol de iones (par redox $\text{Ru}^{2+} | \text{Ru}^{3+}$), sumando un total de 6 mol de electrones/1 mol de dendrímero. En el sentido de reducción, se observan dos dominios de potencial, que se atribuyen a la reducción de los grupos $\mu\text{-}2,3\text{-dpp}$, interiores (L_I) y exteriores (L_E). Obviamente, en la región de potencial empleado los ligandos L_I presentan el potencial de reducción más catódico. De esta manera la reducción involucra, por un lado, la transferencia de 1 mol de electrones/1 mol de L_E , o sea 6 mol de electrones/1 mol de dendrímero; y 1 mol de electrones/1 mol de L_I , es decir 3 mol de electrones/1 mol de dendrímero.

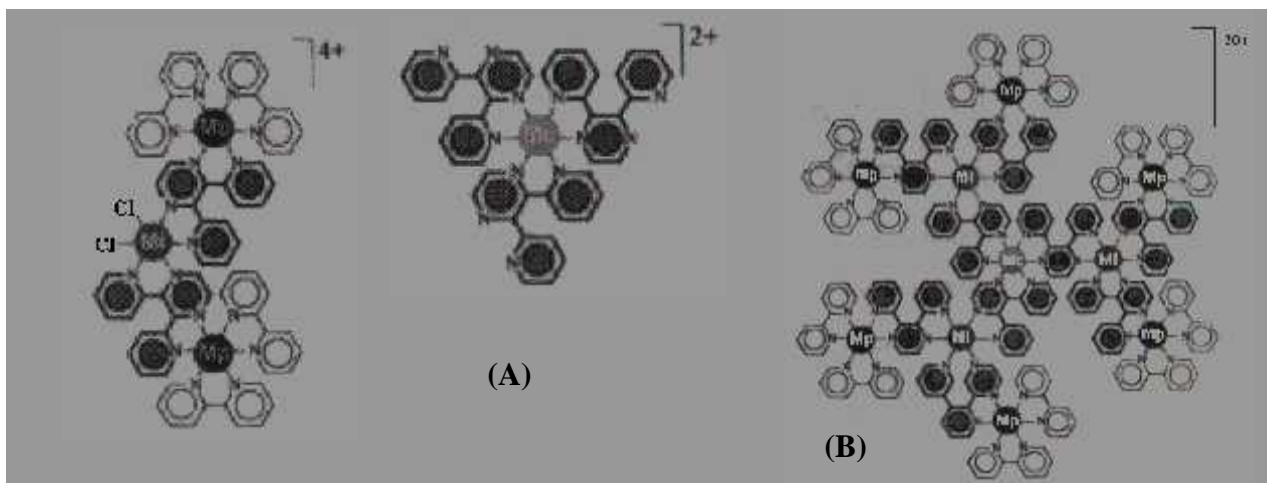


Figura 77-I. (A) Ligandos de construcción empleados para sintetizar un dendrímero del tipo $[Ru'(\sim\sim 2,3\text{-dpp})Ru(\sim\sim 2,3\text{-dpp})Ru(\sim\sim 2,3\text{-bpy})_2]_2^+ \text{PF}_6^-$ (B). Donde M_c =metal central, M_l =metal intermedio, y M_p =metal periférico¹⁸³.

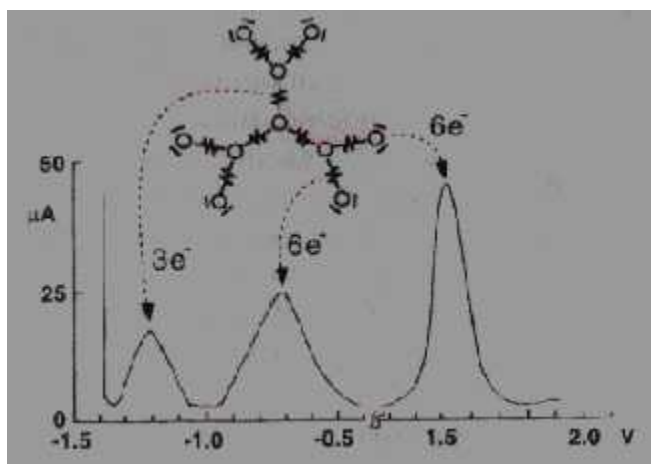


Figura 78-I. Voltamperograma de pulsos diferenciales para la oxidación y reducción del dendrímero $[Ru'(\sim\sim 2,3\text{-dpp})Ru(\sim\sim 2,3\text{-dpp})Ru(\sim\sim 2,3\text{-bpy})_2]_2^+ \text{PF}_6^-$, en acetonitrilo¹⁸³.

Bajo la misma perspectiva, Zhou y Roovers¹⁸⁴ sintetizaron 2 nuevos dendrímeros carbosilanzados complejados con Ru(II), denotados como **(Den-1Ru-7[bpy])(PF₆)₂** y **(Den-8Ru)(PF₆)₁₆**, los cuales fueron caracterizados por voltamperometría cíclica teniendo como molécula de referencia a la molécula denotada como **(Ref-Ru)(PF₆)₂** (Figura 79-I). El voltamperograma de **(Ref-Ru)(PF₆)₂** (Figura 80A-I) muestra 4 transferencias electrónicas reversibles : hacia 1.25V el par $[RuL]^{2+} | [RuL]^{3+}$, cerca de -1.4V el par $[RuL]^{2+} | [RuL]^+$, hacia -1.6V el par $[RuL]^+ | [RuL]^0$, y finalmente alrededor de -1.7V el par $[RuL]^0 | [RuL]^-$, donde L=ligando. Comparando estos voltamperogramas con los del **(Den-8Ru)(PF₆)₁₆** (Figura 80B-I) y **(Den-1Ru-7[bpy])(PF₆)₂** (Figura 80C-I), vemos que la electroquímica en la zona de oxidación de los complejos dendrímero-Ru son equivalentes, debido a que los dominios de potencial de la molécula de referencia y de los dendrímeros son similares. Pero, la

electroquímica de la zona de reducción varía notablemente, en virtud del cambio de la estructura de los dendrones de cada molécula.

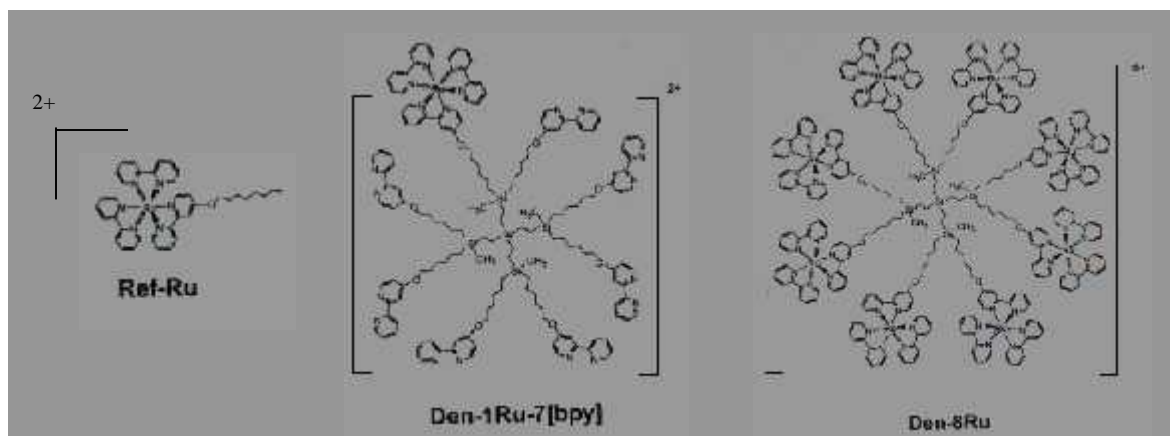


Figura 79-I. Estructura de los dendrímeros carbosilanizados empleados en el estudio¹⁸⁴.

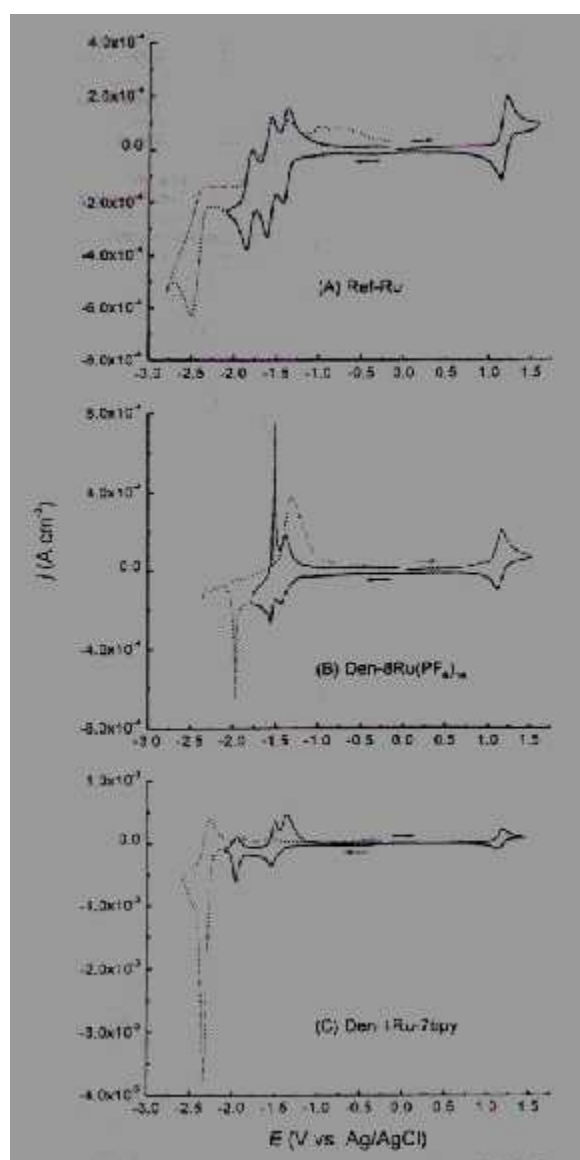


Figura 80-I. Voltamperogramas cíclicos en acetonitrilo a 293K de la caracterización de (B) (Den-8Ru)(PF₆)₁₆ y (C) (Den-1Ru-7[bpy])(PF₆)₂ usando como referencia (A) (Ref-Ru)(PF₆)₂. Las curvas discontinuas muestran la caracterización de cada especie en un rango más amplio de potencial¹⁸⁴.

En otro caso relevante, Kashiwagi y colaboradores¹⁸⁵ obtuvieron la información voltamperométrica completa para los dendrímeros PAMAM-*dendr*-(4-NH-CO-TEMPO)_n (donde TEMPO= 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-iloil, y n=4,8,16,32) que fueron sintetizados a partir de PAMAM(G2-NH₂) y de 4-[[2,5-Dioxo-1-pirrolinidil]oxil]carbonil]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-iloil (**1**) (Figura 81-I). La importancia de esta investigación radica en el hecho conocido¹⁸⁶ de que el TEMPO es un eficiente electrocatalizador homogéneo de la oxidación de alcoholes primarios y secundarios. De esta manera, este dendrímero con grupos periféricos TEMPO es un candidato idóneo para el diseño de sensores electroquímicos y electrocatalizadores heterogéneos. Por otro lado, en la Figura 82-I se muestran los voltamperogramas cíclicos para los dendrímeros arriba mencionados, demostrando que la transferencia electrónica es rápida (sistemas reversibles).

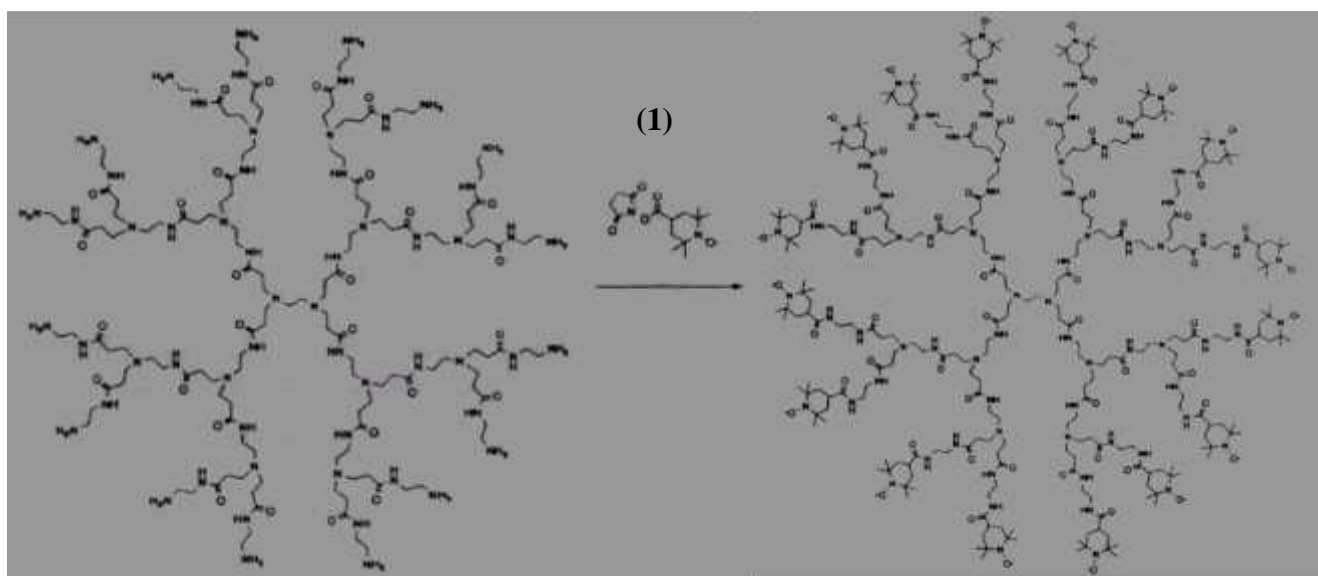


Figura 81-I. Diagrama esquemático de la síntesis de PAMAM-*dendr*-(4-NH-CO-TEMPO)₁₆. Donde, TEMPO=2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-iloil.¹⁸⁵

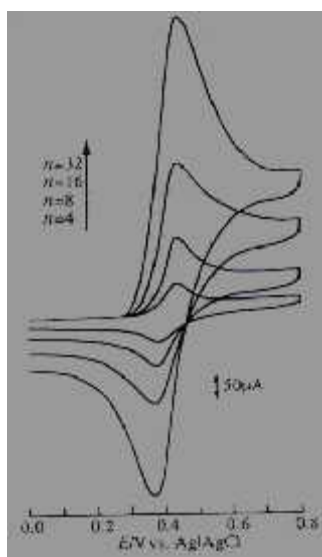


Figura 82-I. Voltamperogramas cíclicos para PAMAM-*dendr*-(4-NH-CO-TEMPO)_n 0.1M en MeCN + NaClO₄ 0.1M. $dV/dt = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.¹⁸⁵

La electroquímica de complejos dendrítico-metálicos también ha sido estudiada. Por ejemplo, los macrocomplejos sintetizados a base de POBET- $[\text{Ru}(\text{X})_3]^{2+}$ donde $\text{X}=1,2,3$ (Figura 83-I) por Vögtle y colaboradores¹⁸⁷, o la electroquímica de dendrímeros diseñados y contruidos por Heinen y colaboradores¹⁸⁸, los cuales contienen dendrones a base de viológenos y son capaces de atrapar cargas eléctricas para generar un gradiente redox radial (Figura 84-I).

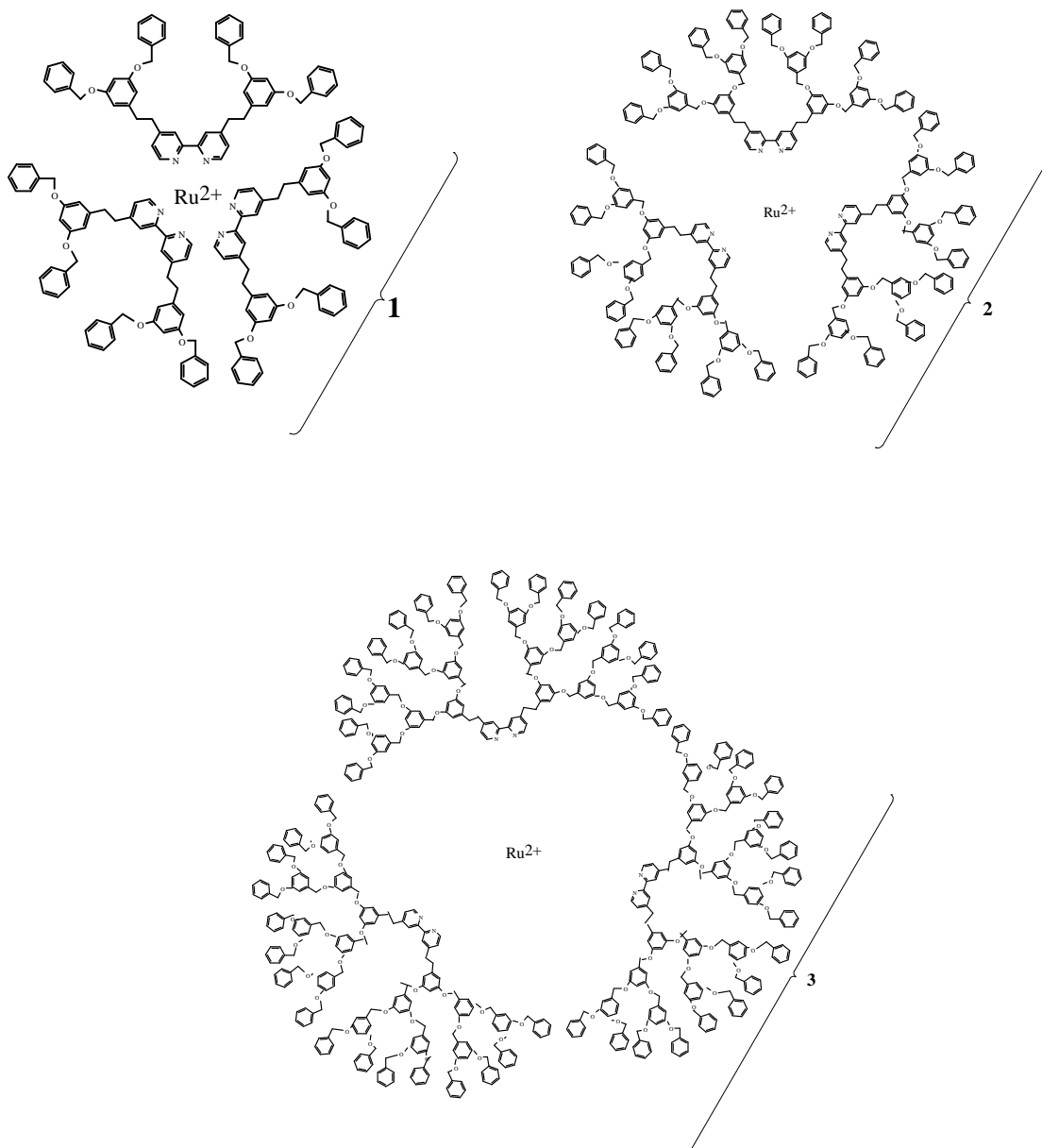


Figura 83-I. Dendrímeros POBET- $[\text{Ru}(\text{X})_3]^{2+}$, donde $\text{X}=1,2,3$.¹⁸⁷

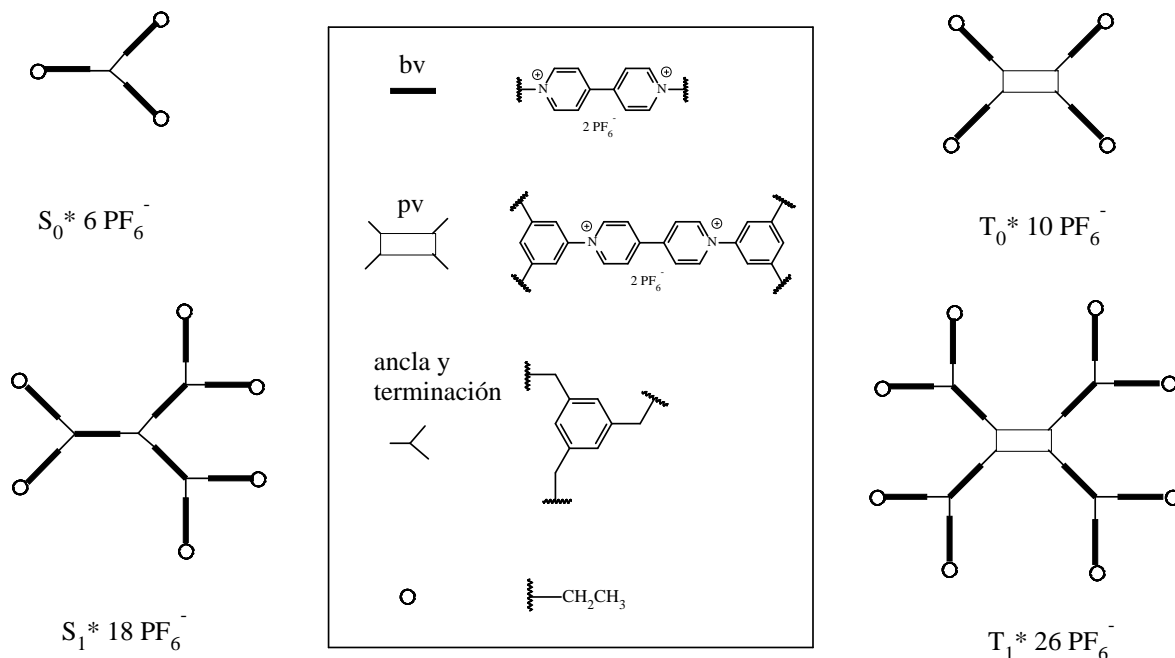


Figura 84-I. Conectividad de sub-unidades bencil viológeno (bv) y fenil viológeno (pv) en los dendrímeros $S_0 - S_1$ (esponjas de electrones) y $T_0 - T_1$ (trampas de electrones).¹⁸⁸

La aplicación de los dendrímeros es muy amplia y de gran importancia en la química de fase homogénea, pero, en su complemento, la química heterogénea, dichas macromoléculas también han ocupado un lugar importante ya que sus propiedades fisicoquímicas pueden ser transferidas a un extenso número de superficies donde se encuentren confinados física o covalentemente. Entonces, la confinación es un acontecimiento que repercute directamente en la fisicoquímica de superficies y en el diseño de nuevos materiales con interfases que posean características novedosas.

4.3.2 Confinación de materiales dendríticos en superficies.

Actualmente, en la literatura química existen pocas revisiones a cerca de la adsorción de dendrímeros en interfases, sin embargo, una de las más interesantes fue escrita por Tully y Fréchet¹⁸⁹. En ella podemos encontrar que los primeros estudios de adsorción de dendrímeros fueron efectuados en interfases aire-agua. En este contexto, Saville y colaboradores¹⁹⁰ emplearon un dendrímero anfifílico de POBET (G2-OH) para formar monocapas de tipo Langmuir (Figura 85A-I). Hipotéticamente se piensa que la zona hidrofóbica del POBET (grupos benzil éter) se orientan hacia la fase aire y la zona hidrofílica (grupos -OH) hacia la fase agua (Figura 85B-I).

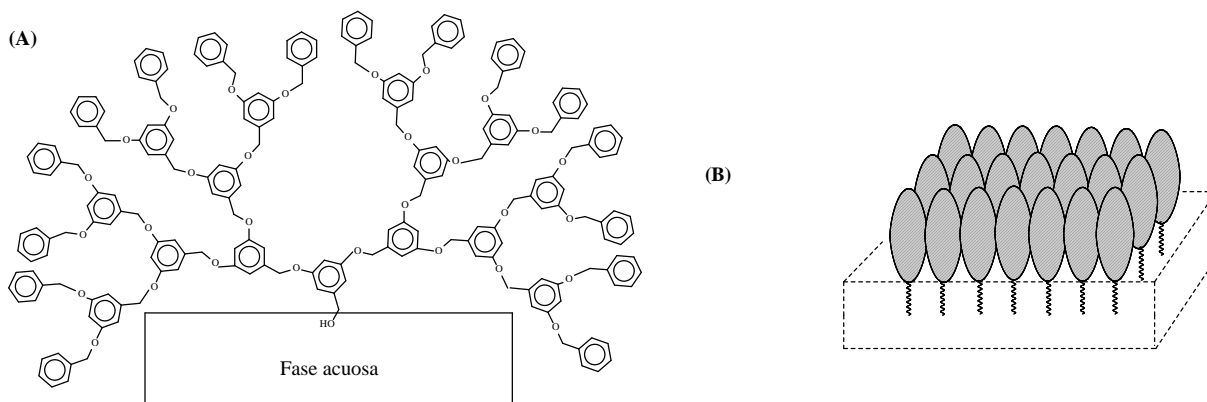


Figura 85-I. (A) Estructura idealizada para la adsorción de POBET (G4-OH) en una interfase aire-agua y, (B) Disposición de los dendrones de POBET formando una monocapa en una interfase aire-agua¹⁹⁰.

Tal como se esperaba, dichas interfases tienen una arquitectura molecular bien definida pero carecen de estabilidad química y mecánica. No obstante, el primer reporte a cerca de la **adsorción covalente** de dendrímeros en una superficie sólida fue emitido por Wells y Crooks¹⁹¹, quienes inmovilizaron dendrímeros PAMAM (GX-NH₂, donde X = 0,2,4,6,8) sobre una superficie de oro modificada con una MAE a base de ácido mercaptoundecenoico (AMU), vía la formación de enlaces amido entre moléculas tioladas y dendríticas (Figura 86-I). Además, se descubrió que los materiales dendríticos se deforman al confinarse en una superficie de esta naturaleza.

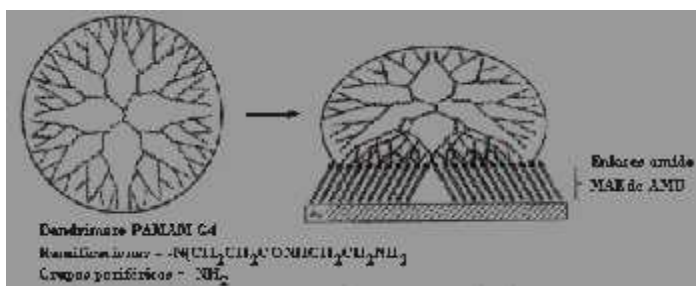


Figura 86-I. Ilustración esquemática del proceso de confinación de PAMAM (GX-NH₂ donde X=0,2,4,6,8) en una MAE a base de ácido mercaptoundecenoico (AMU) sobre oro¹⁹¹.

En la búsqueda de nuevas metodologías de confinación de dendrímeros que mantengan una conformación superficial globular, Tokuhsa y Crooks¹⁹² introdujeron dos nuevos métodos de inmovilización covalente de dendrímeros. Empleando poli(imino-propano-1,3-diil) (Figura 87A-I) sobre MAEs de AMU, las estrategias de inmovilización fueron: **Método 1** (Figura 88A-I), las moléculas de AMU presentes en la MAE reaccionan con varios grupos amino presentes en cada uno de los dendrímeros, formando algunos enlaces amido. Luego,

los grupos amino residuales de estos dendrímeros se desactivan mediante su reacción con un cloruro de acilo adecuado (Figura 87B-I). **Método 2** (Figura 88B-I), los dendrímeros reaccionan en el seno de la disolución con cloruros de acilo apropiados (Figura 87B-I), dejando sólo algunos grupos amino residuales, los cuales reaccionan posteriormente con las moléculas de AMU presentes en la MAE. Los resultados obtenidos por cada método son diferentes. La adsorción de dendrímeros empleando el método 1 genera un mayor recubrimiento de la MAE que el método 2, ya que en el primer método todos los grupos amino del dendrímero están disponibles para formar enlaces amido con la MAE. Como consecuencia, los dendrímeros confinados por el método 1 pierden su estructura globular, no siendo así para el método 2 ya que los sitios de unión dendrímero-MAE son escasos.

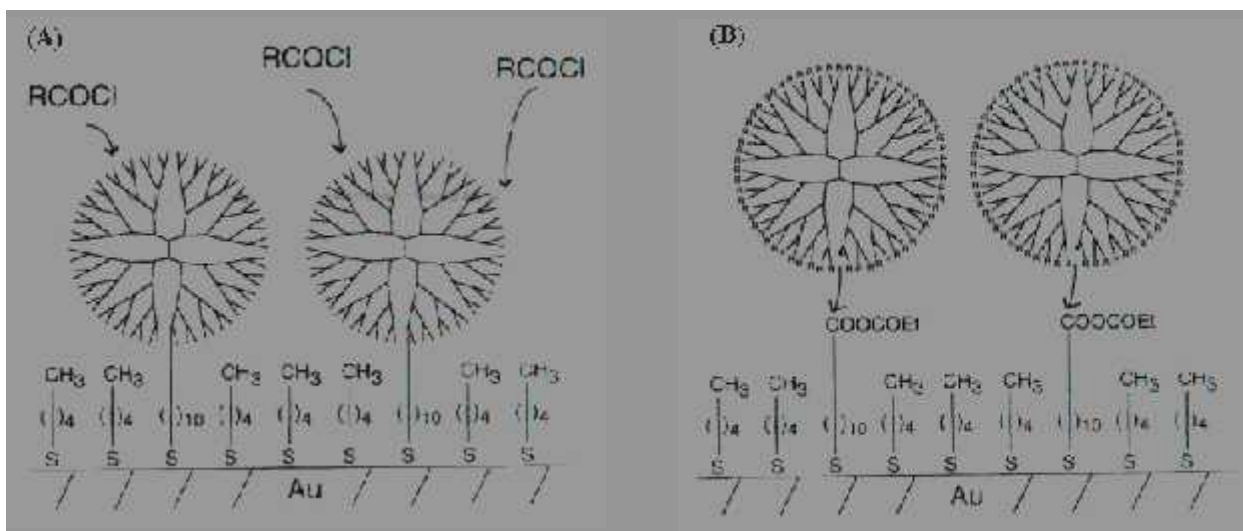
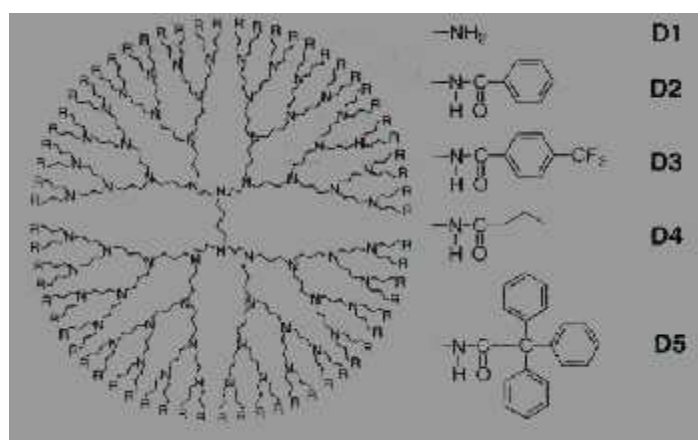


Figura 88-I: Diagrama esquemático de las estrategias de inmovilización covalente de dendrímeros, (A) Método 1, y (B) Método 2.¹⁹²

Con la finalidad de estudiar la deformación estructural de estos modificadores de superficies, Tokuhsa y colaboradores¹⁹³ construyeron dos tipos de monocapas sobre substratos de oro (Figura 89-I), las cuales son preparadas por exposición del substrato a disoluciones etanólicas de dendrímeros PAMAM (G4-G8) aminados o hidroxilados periféricamente. Luego, las monocapas así formadas son expuestas a disoluciones etanólicas de hexadecanotiol (C16SH) para generar monocapas mixtas. Los resultados son muy interesantes. En primer lugar, los dos tipos de monocapas resultaron ser altamente estables y casi empacadas. Por otro lado, se encontró que las monocapas mixtas dendrímeros-tioles presentan una dramática compresión de los dendrímeros causando que estas moléculas se reorienten en la superficie : pasando de una deformación *oblato* (ovoide horizontal) a *prolato* (ovoide vertical). Los dendrímeros originalmente presentes en la superficie no se desorben como consecuencia de este cambio. Sin embargo, experimentos adicionales de Impedancia Electroquímica con las monocapas expuestas al par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, demuestran que las superficies oro+dendrímero son más porosas que las oro+dendrímero+tioles porque la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) de la segunda interfase es mucho mayor que en la primera (Figura 90-I).

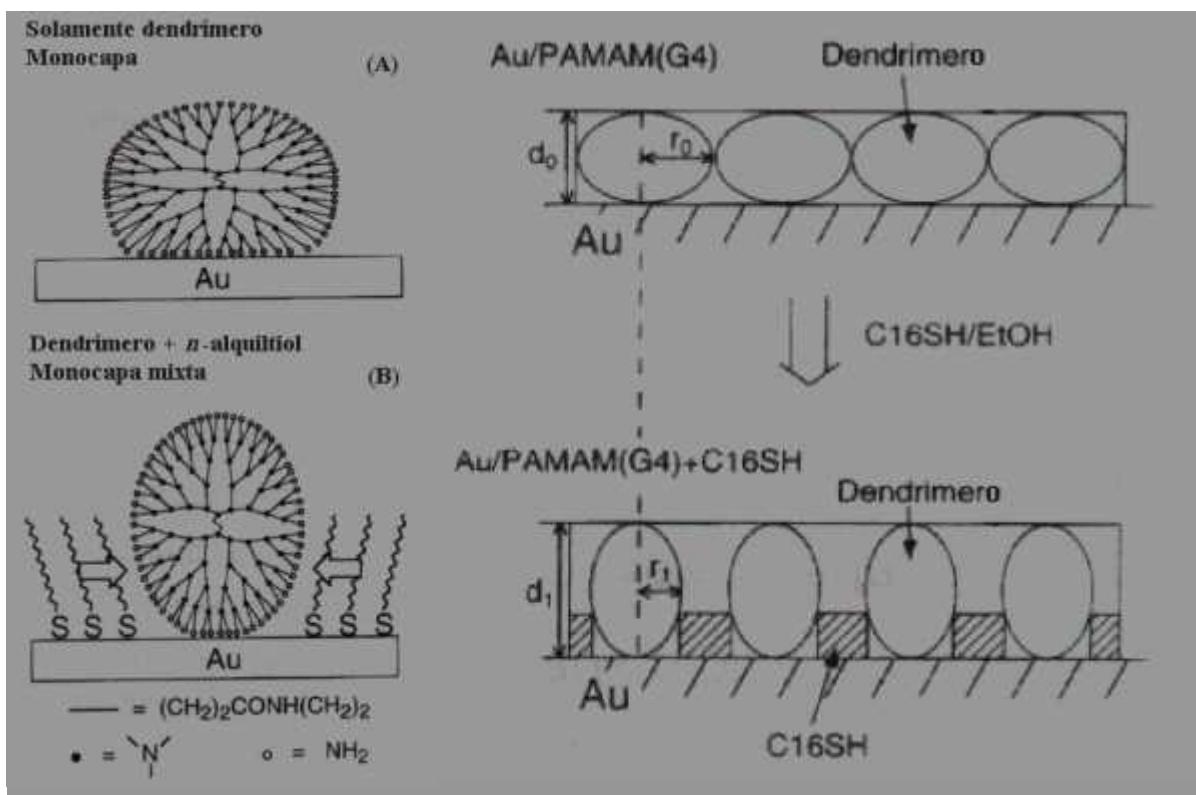


Figura 89-I. (A) Cambio conformacional de los dendrímeros adsorbidos sobre oro desnudo cuando se exponen a un medio que contiene hexadecanotiol y, (B) Representación esquemática de la disposición interfacial de las monocapas formadas a base de oro+dendrímero y oro+dendrímero+tioles, donde $r_0 > r_1$ y $d_0 < d_1$.¹⁹³

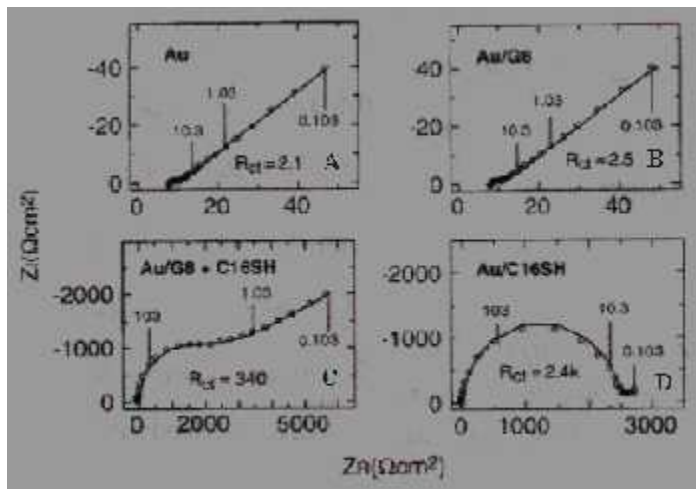


Figura 90-I. Diagramas complejos de impedancia obtenidas sobre (A) oro desnudo, (B) monocapas de dendrímeros (Au/G8), (C) monocapas mixtas (Au/G8/C16SH) y, (D) MAEs tioladas (Au/C16SH) como control, en buffer de fosfatos pH 6.3 conteniendo $Fe(CN)_6^{3-}$ y $Fe(CN)_6^{4-}$ 5mM a 22°C.¹⁹³

La distorsión estructural de los dendrímeros cuando son expuestos a una disolución etanólica de tioles se siguió estudiando. Hierlemann y colaboradores¹⁹⁴ utilizaron la Microscopía de Fuerza Atómica en su modalidad intermitente, MFA-MI (*Tapping Mode* en inglés) para estudiar la adsorción de dendrímeros PAMAM (GX-NH₂, donde X=4,8) sobre oro desnudo, con y sin posterior exposición a una disolución etanólica de hexadecanotiol. Las imágenes de las superficies concuerdan con los resultados obtenidos en la referencia 193, es decir, la adsorción de tioles sobre superficies de oro pre-modificadas con dendrímeros genera una distorsión estructural marcada de dichos adsorbatos cuya consecuencia principal es el aumento en el grosor de la película oro+dendrímero+tioles con respecto a la oro+dendrímero (Figura 91-I).

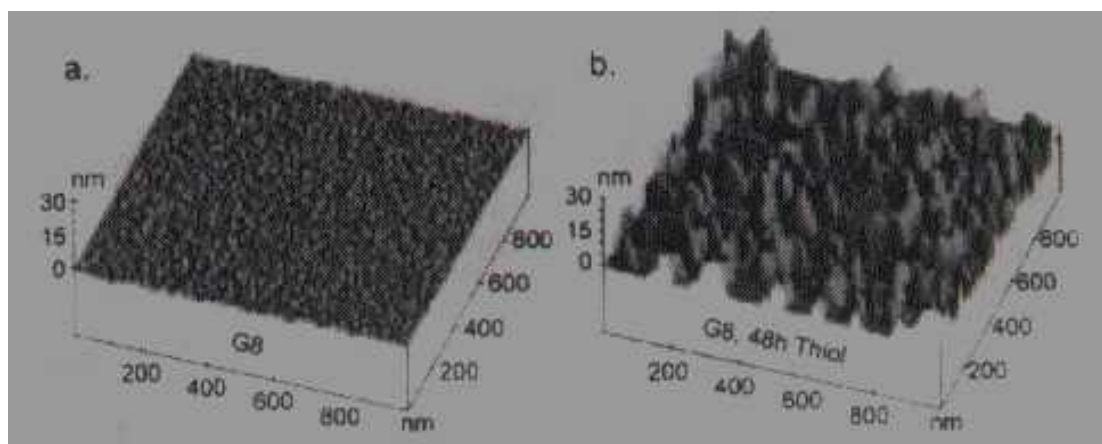


Figura 91-I. Imágenes de MFA-MI de (a) una monocapa de PAMAM (G8-NH₂) sobre oro desnudo y, (b) después de su exposición por 48 horas a una disolución etanólica 1mM de hexadecanotiol. Debido a que el tiol ocupa mayor área en la superficie, el dendrímero agregado forma progresivamente pilares altos¹⁹⁴.

A pesar de que ya se contaba con información a cerca de la distorsión de dendrímeros PAMAM (G4-NH₂) confinados a causa de la adsorción de hexadecanotiol^{193,194}, no se conocía el efecto del tamaño del tiol en este fenómeno. Bajo esta premisa, Lackowski y colaboradores¹⁹⁵ estudiaron el comportamiento de monocapas mixtas a base de dendrímeros PAMAM y *n*-alquiltioles adsorbidos sobre superficies de Au (111), empleando MFA-MI para monitorear este proceso con respecto al tiempo. Las monocapas mixtas son construidas mediante inmersión secuencial de substratos de oro dentro de disoluciones etanólicas de dendrímeros y luego de tioles. Las películas fueron preparadas sistemáticamente variando la generación del dendrímero (GX-NH₂, X=4,6,8) y la longitud de la cadena de *n*-alquiltioles (CH₃(CH₂)_YSH; Y=4,11,15). La Figura 92a-I, muestra las curvas de recubrimiento de tioles con cadena alquílica de longitud variable (hexadecanotiol=C16SH, dodecanotiol=C12SH, y pentanotiol=C5SH) vs tiempo de adsorción en una superficie que inicialmente contiene dendrímeros G4-NH₂ confinados. De estas gráficas se concluye que tioles con cadena alquílica larga pueden desplazar totalmente a los dendrímeros en la superficie (líneas siempre ascendentes), mientras que los tioles de cadena corta (C5SH) no pueden hacerlo, siendo apreciable una zona de desplazamiento máximo (línea de saturación). Para confirmar lo anterior, la Figura 93(1)-I, muestra imágenes de MFA-MI para la adsorción de C16SH sobre una monocapa de Au/G4, donde se observa claramente que a medida que el tiempo de adsorción aumenta, el dendrímero va siendo desplazado de la superficie por la adsorción del tiol empleado. Por otro lado, la Figura 92b-I muestra las curvas de recubrimiento de hexadecanotiol (C16SH) vs tiempo, sobre una superficie de oro inicialmente modificada con Au/G4, G6 y G8. Estas gráficas indican que aunque el C16SH tiene una cadena alquílica larga y no puede desplazar dendrímeros muy voluminosos. Por ejemplo, en el caso de Au/G4:C16SH el tiol puede desplazar fácilmente al dendrímero pero en los casos Au/G8:C16SH y Au/G6:C16SH sólo puede desplazar una cantidad máxima de dendrímeros superficiales (línea con zona de saturación). Confirmando lo anterior, la Figura 93(2)-I muestra imágenes de MFA-MI para la adsorción de C16SH sobre Au/G8, donde se observa que a tiempos largos de adsorción de C16SH dejan de desorberse los dendrímeros G8. La interpretación de los procesos de desplazamiento total se puede entender en función de un evento de desorción pura de dendrímeros (Figura 94b-I), no siendo así para aquellos eventos donde la desorción es limitada. Este último acontecimiento puede explicarse en base a que los dendrímeros más voluminosos pueden formar agregados superficiales y evitar así su desorción completa (Figura 94c-I).

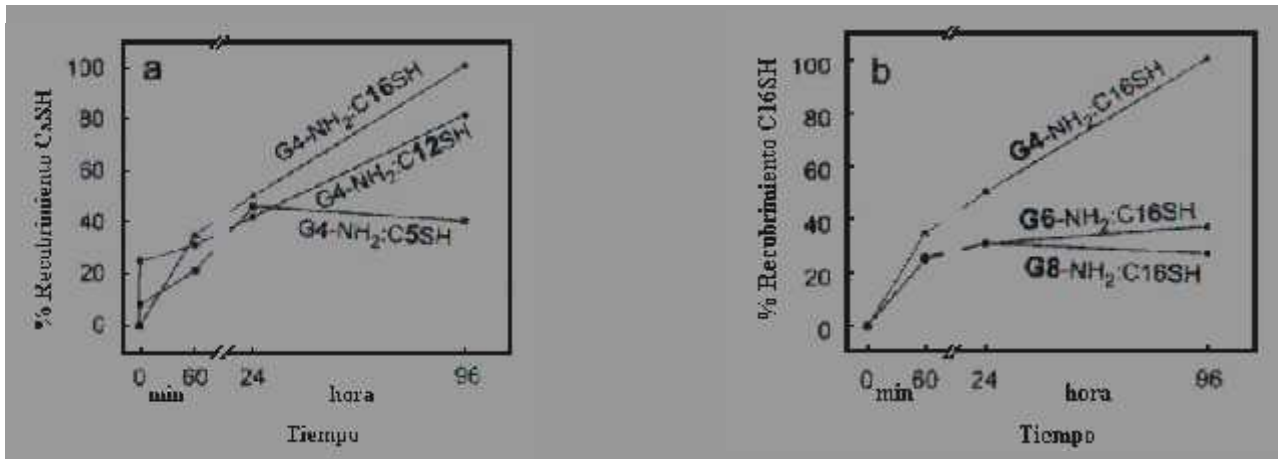


Figura 92-I. Gráficos de recubrimiento de *n*-alquiltioles sobre superficies Au/dendrímeros como función del tiempo, (a) efecto del largo de la cadena alifática cuando el tamaño del dendrímero confinado es constante y, (b) efecto del tamaño del dendrímero confinado, cuando la longitud del tiol es constante. Los datos son obtenidos a 1 min, 1 h, 24 h y 96 h horas de inmersión de superficies Au/dendrímeros en disoluciones de *n*-alquiltioles¹⁹⁵.

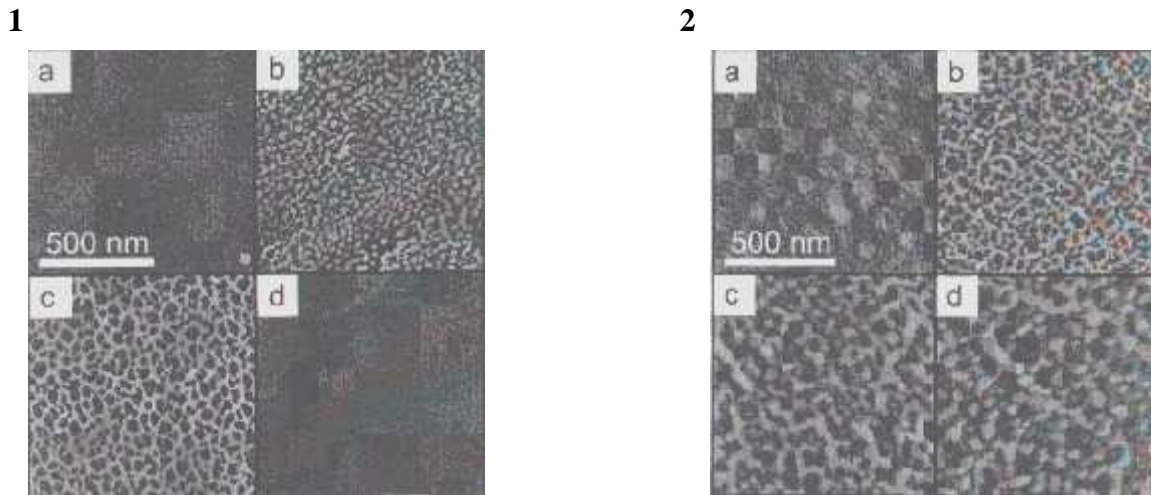


Figura 93-I. Imágenes topográficas obtenidas con MFA-MI (1~m x 1~m) de: (1) monocapas preparadas por adsorción de G4-NH₂ seguida de C16SH sobre Au desnudo. Z = 10 nm en (a-c), y Z = 2 nm en (d). Las regiones en negro presentes en (b) y (c) corresponden a dominios de tiol en las monocapas mixtas. (2) monocapas preparadas por adsorción de G8-NH₂ seguida de C16SH sobre Au desnudo donde Z = 10 nm. La región negra corresponde a dominios de tioles en monocapas mixtas. Para ambos casos (I y II), los tiempos de adsorción de tiol fue de, (a) 1 min, (b) 1 h, (c) 24 h y, (d) 96 h.¹⁹⁵

La confinación de dendrímeros electroactivos también ha sido efectuada por otros grupos de investigación. Takada y colaboradores¹⁹⁶ estudiaron la termodinámica y cinética de

adsorción de dendrímeros redox diaminobutano-*dend*-(NHCOFc)₈ = **dendrímtero-Fc₈**, diaminobutano-*dend*-(NHCOFc)₃₂ = **dendrímtero-Fc₃₂** y, diaminobutano-*dend*-(NHCOFc)₆₄ = **dendrímtero-Fc₆₄**, conteniendo 8, 32, y 64 grupos ferrocenil periféricos, respectivamente (Figura 95-I).

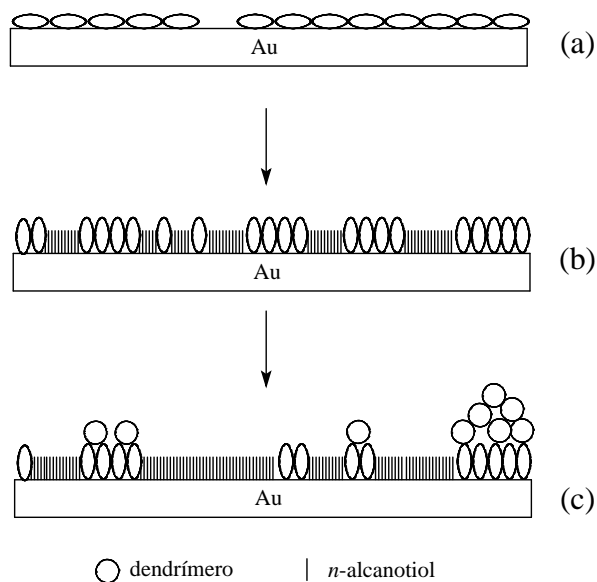


Figura 94-I. Diagrama esquemático que explica la adsorción de *n*-alcanotioles en monocapas de PAMAM ($GN-NH_2$, donde $N=4,6,8$) sobre oro. (a) Monocapa inicial de dendrímeros sobre el sustrato, (b) adsorción de algunos tioles y la desorción de varios dendrímeros superficiales poco voluminosos y, (c) desplazamiento interfacial de dendrímeros muy voluminosos¹⁹⁵.

Todos estos materiales son adsorbidos sobre Pt(111) aplicando un potencial de 0.0 V vs SSCE, de tal manera que los grupos ferrocenil permanecen en su forma reducida y los dendrímeros son neutros. En particular, la termodinámica de adsorción (Tabla 2-I) fue evaluada a 25°C mediante el ajuste computacional de los datos experimentales a una

isoterma de Frumkin $s \cdot C = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(2a)$, donde $s = K_{eq} / 55.55 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, C la concentración

molar en disolución del adsorbato, Θ es el recubrimiento porcentual de superficie, a es el parámetro de interacciones laterales adsorbato-adsorbato, y $UG^{\circ}_{ads} = -RT \ln 55.55s$. La concentración interfacial del adsorbato se siguió por voltamperometría cíclica y Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (Figura 96-I). Asimismo, se pudieron obtener imágenes de la interfase estudiada empleando MFA-MI (Figura 97-I).¹⁹⁶

En adición, los resultados de la Tabla 2-I demuestran que los valores de Γ_s teóricos y calculados tienen un orden similar, las energías libres de adsorción negativas indican un proceso de adsorción termodinámicamente espontánea además de tener órdenes de interacciones adsorbato-sustrato de tipo electrostáticas, mientras que los valores de interacciones laterales pueden ser despreciables, aunque revelan interacciones de atracción por ser negativas¹⁹⁶.

Tabla 2-I. Valores de χ_s , S , UG°_{ads} , y “a” para los dendrímeros (Figura 95-I) adsorbidos sobre Pt (111) a 0.0V vs SSCE en $CH_2Cl_2 + Bu_4NClO_4$ 0.1M. Donde *valor teórico, ** valor calculado por ajuste computacional¹⁹⁶.

Parámetro	Dendrímero-Fc ₈	Dendrímero-Fc ₃₂	Dendrímero-Fc ₆₄
Γ_s (mol.cm ⁻²)*	7.37×10^{-12}	9.02×10^{-12}	2.45×10^{-11}
Γ_s (mol.cm ⁻²)**	$(6.5 \pm 1.1) \times 10^{-12}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^{-11}$
ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	-53 ± 2	-50 ± 1	-47 ± 1
a	-0.02	-0.03	-0.04

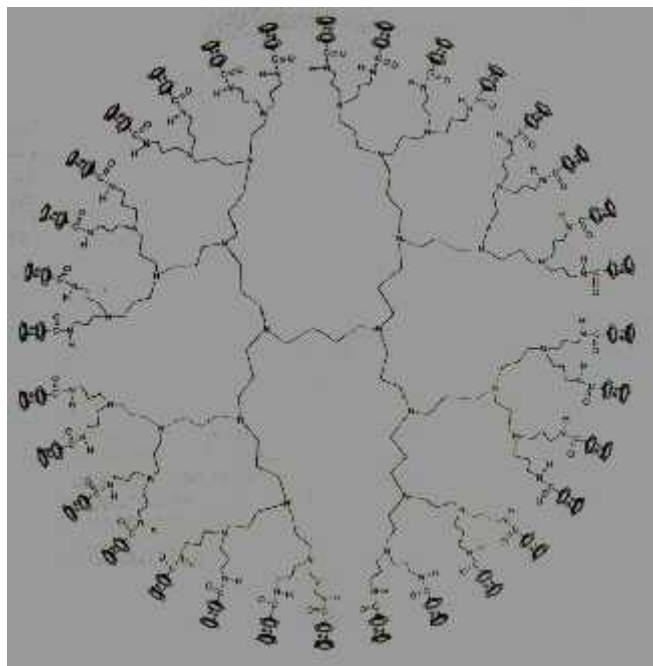
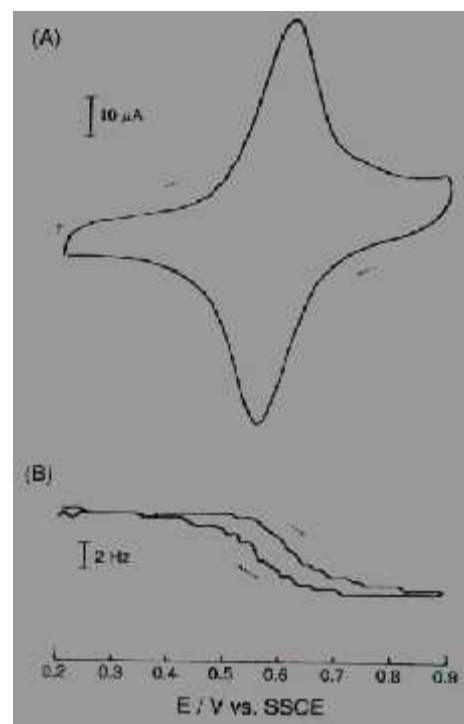


Figura 95-I. Estructura química del dendrímero diaminobutano-dend-(NHCOFc)₃₂ = **dendrímero-Fc₃₂**, mostrando 32 grupos redox ferrocenil periféricos¹⁹⁶.

Figura 96-I. (A) Voltamperograma cíclico típico (a una $dE/dt = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) y (B) curva frecuencia-potencial, del dendrímero-Fc₃₂ adsorbido sobre un electrodo de Pt(111) anclado en un resonador de cristal de cuarzo en una disolución de MeCN + Bu_4NClO_4 0.1M.¹⁹⁶



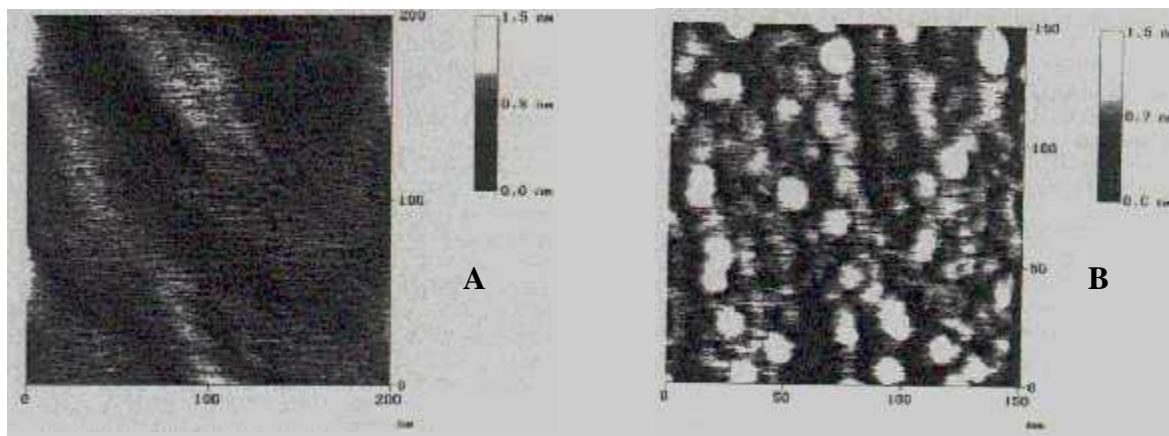


Figura 97-I. Imágenes obtenidas con MFA-MI de (A) un electrodo de Pt(111) anclado a un resonador cuarzo (200nm x 200 nm), y (B) de un dendrímico- Fc_{64} sobre un electrodo de Pt (111) anclado a un cristal de cuarzo (150nm x150nm).¹⁹⁶

Bajo la misma óptica, Takada y colaboradores¹⁹⁷ determinaron las propiedades voltamperométricas para los dendrímeros diaminobutano- $\text{dend}-(\text{NHCOCC})_n = \text{dendrímico-Cc}_n$ donde $n = 4,8,16,32$ grupos cobaltocinio terminales adsorbidos sobre Pt (111) (Figura 98-I). La Figura 99-I muestra el gráfico de corriente vs velocidad de barrido de potencial para los adsorbatos con $n=4$, que en conjunto con los resultados de los experimentos efectuados con MECC, permitieron entender los eventos de transferencia de carga y masa durante la polarización simultánea de la película y el sustrato. Finalmente, estudios adicionales de la topología superficial para Pt (111) desnudo y modificado con dendrímeros mediante MFA-MI revelan que la adsorción de estos dendrímeros efectivamente se lleva a cabo.

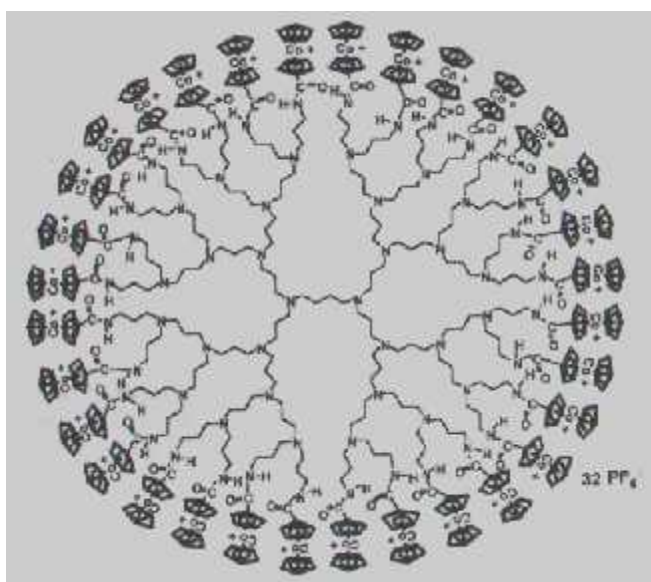


Figura 98-I. Estructura química del dendrímico diaminobutano- $\text{dend}-(\text{NHCOCC})_{32} = \text{dendrímico-Cc}_{32}$, mostrando 32 grupos cobaltocinio periféricos.¹⁹⁷

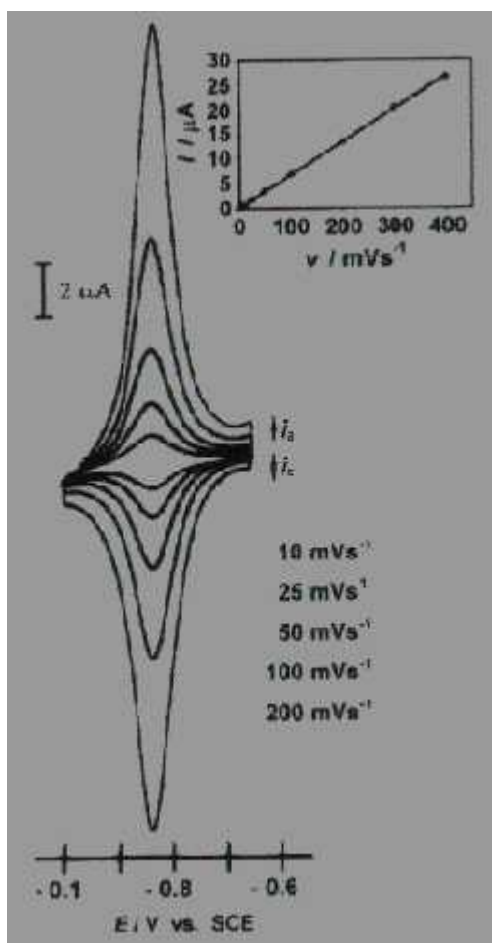
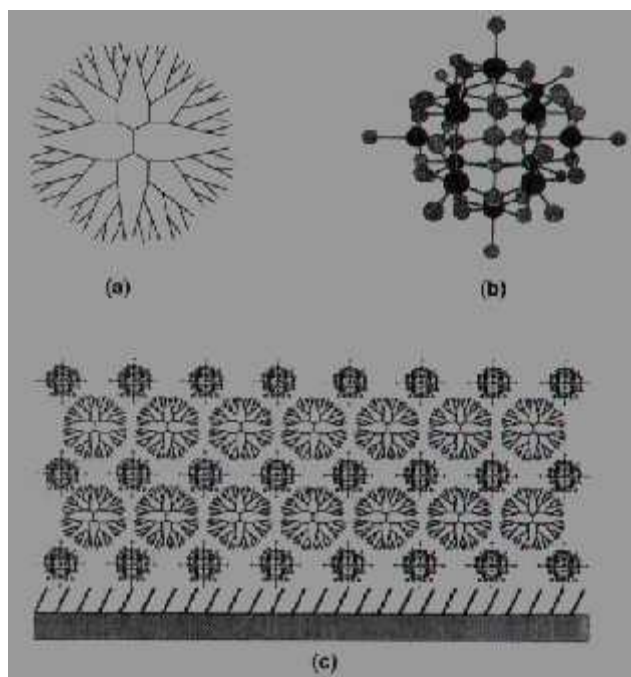


Figura 99-I. Voltamperogramas cíclicos de un electrodo de disco de Pt (111) modificado con una película de dendrímero diaminobutano-dend-(NHCOCC)₁₆ = **dendrímero-Cc₁₆** medido en H₂O + LiClO₄. La linealidad del gráfico de i_{pa} vs v y el $U_{E_p} \approx 0$ demuestra que el dendrímero se encuentra confinado en la superficie de electrodo¹⁹⁷.

Figura 100-I. Estructuras de : (a) PAMAM (G4-NH₂) y (b) PMo₁₂O₄₀³⁻, donde las bolas negras representan átomos de Mo, mientras que las bolas color grisáceo representan átomos de O, con excepción del átomo central que corresponde a P. (c) Modelo conceptual de una multicapa de Au/4-AF/(3) PMo₁₂O₄₀³⁻/(2)PAMAM. El tamaño de PAMAM y PMo₁₂O₄₀³⁻ no están a escala. 4AF = 4-aminofenol¹⁹⁸.



Complementariamente, los dendrímeros PAMAM también se han utilizado para crear multicapas nanocompósitas. Por ejemplo, Cheng y Cox¹⁹⁸ diseñaron y construyeron modificadores de electrodo a base de PAMAM (G4-NH₂), 4-aminofenol (4AF) y

polioxometalatos como $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ y $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{-6}$ (Figura 100-I) los cuales fueron empleados como electrocatalizadores en la reducción de iones yoduro y nitrito.

En otra aplicación reciente, se han empleado los materiales dendríticos como especies que al estar adsorbidas sobre substratos de óxidos de Silicio (SiO_x), promueven la adherencia de películas metálicas. Por ejemplo, Rar y colaboradores¹⁹⁹ mostraron que las monocapas dendriméricas a base de PAMAM (G8-NH_2) tienen suficiente área de contacto y una funcionalidad química tal que actúan como una intercapa adhesiva para oro sobre SiO_x . Sus investigaciones se centraron en explorar la dureza y rugosidad de películas ultradelgadas metal/dendrímeros (<20 nm). Ellos emplearon una superficie de Si con un óxido nativo como substrato para hacer crecer una capa de oro con 12.5 nm de grosor, a partir de oro sublimado (SiO_x/Au) como control, por otro lado una monocapa dendrimérica (D) sobre Au, más otra capa de oro con 12.5 nm de grosor ($\text{SiO}_x/\text{D}/\text{Au}$). Sus resultados son alentadores, ya que encontraron que las superficies $\text{SiO}_x/\text{D}/\text{Au}$ presentan una rugosidad y dureza menor que aquéllas a base de SiO_x/Au . De hecho, el análisis superficial con EFEX demuestra que la presencia superficial de Si es nula, indicando la obtención de superficies de SiO_x bien recubiertas y con pocas discontinuidades como fallas o picos (Figura 101-I). Experimentos posteriores fueron efectuados sustituyendo capas de oro por aluminio demostrándose que el mejoramiento de la calidad de la película metálica se debe a que el depósito de oro penetra la capa dendrimérica.

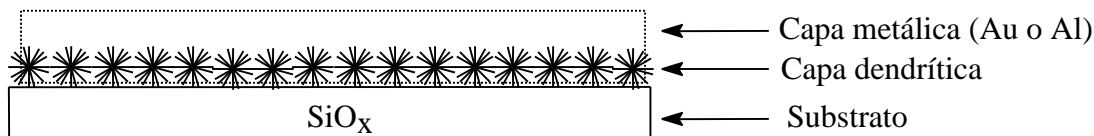


Figura 101-I. Esquema de la deposición de oro por evaporación sobre SiO_x . La capa dendrimérica funciona como un adherente para la capa de oro final. El metal permea a través de la capa de dendrímeros¹⁹⁹.

Como es evidente, hasta el momento sólo hemos revisado algunos estudios fundamentales que se han hecho dentro del interesante mundo de la fisicoquímica de confinación de dendrímeros en interfases. No obstante, el toque electroquímico es, hasta aquí poco marcado. Por ello, la siguiente sección pretende recopilar varios reportes, donde la fisicoquímica de interfases modificadas con materiales dendríticos y la electroquímica convergen, generando aplicaciones en áreas actuales como: *el diseño y construcción de sensores electroquímicos y electrocatalizadores, así como el diseño y construcción de membranas.*

4.3.2 Electroquímica de dendrímeros confinados en superficies : diseño y construcción de sensores electroquímicos y electrocatalizadores.

El **diseño de sensores y electrocatalizadores** involucra cuatro pasos conceptuales distintos : *desarrollo de materiales interfaciales con sensibilidad química, integración de estos materiales sobre un transductor, desarrollo de algoritmos de patrones de reconocimiento y, sistemas de integración y empaquetado*²⁰⁰. En teoría, sin embargo, no existe un camino infalible para lograr construir interfases químicamente selectivas, aunque en la práctica se ha visto que los modificadores se eligen de acuerdo a la aplicación y medio ambiente donde se piensa que operarán. No obstante, existe una serie de factores a considerar en el **desarrollo de materiales interfaciales** que se aplicarán como sensores o electrocatalizadores : *el grosor y la estructura del material, la individualidad de su respuesta ante especies “target” (por su significado en inglés, target = objetivo) o clase de especies “target”, facilidad de síntesis, costo y durabilidad.*

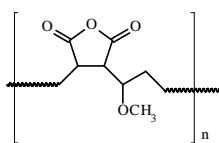
La mayoría de los sensores y electrocatalizadores disponibles comercialmente están hechos a base de materiales inorgánicos ya que tienen buena durabilidad y resistencia de operación a temperaturas elevadas. Los **materiales inorgánicos** son ciertamente una parte importante para la próxima generación de interfases modificadas, pero los materiales orgánicos jugarán un papel de expansión importante debido a que existe un amplio menú de propiedades físicas y químicas que pueden proveer. Así, **los materiales orgánicos** son interesantes debido a su flexibilidad sintética, la cual implica que pueden exhibir un alto nivel de independencia química y orden estructural. Se dice que un material desarrolla **independencia química** cuando éste responde de manera distinta a una o varias especies “target”, en virtud de las propiedades que sus componentes presenten en el arreglo. Los componentes que forman parte del arreglo molecular son precisamente los llamados receptores moleculares (sección 2.2).

De esta manera, los **objetivos** perseguidos en el diseño de materiales orgánicos para su uso como sensores o electrocatalizadores químicos son los siguientes. Primero, los materiales deben ser *sintéticamente flexibles* para que puedan exhibir independencia química. Segundo, los materiales deben ser *baratos, durables y fáciles de inmovilizar* en la superficie del transductor. Tercero, los materiales deben ser *configurados sobre la superficie* de tal manera que respondan lo suficientemente rápido a la presencia de la especie “target” para la cual fue expresamente diseñado. Por lo tanto, ésto implica que con el uso de capas delgadas o monocapas de modificador, el sensor o electrocatalizador puede detectar y/o transformar niveles de especie “target” lo suficientemente pequeños como para evitar la **saturación** de los

sitios activos (receptores moleculares). En contraparte, si se necesita detectar y/o transformar altas concentraciones de especie “target”, es necesario emplear materiales poliméricos que son más gruesos y contienen mayor número de sitios activos. Entonces, el enfoque de esta sección consiste en describir las aplicaciones que los materiales dendriméricos han tenido en el área de sensores electroquímicos y electrocatalizadores.

Dentro del contexto de *sensores electroquímicos*, Liu y colaboradores²⁰¹ han descrito la formación de novedosos materiales compósitos poliméricos, generados a partir de multicapas de dendrímeros con grupos amino periféricos, y el poli(anhidrido maleico)-c-(metil vinil éter) o mejor conocido como Polímero de Gantrez (**Gz**), los cuales son inmovilizados sobre superficies de oro soportadas en placas de Silicio. En particular, estas membranas exhiben alta reversibilidad y permeabilidad selectiva ante cationes y aniones de acuerdo al pH (respuesta ON/OFF).

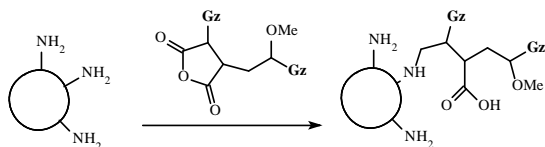
Las películas modificadoras fueron sintetizadas de acuerdo al siguiente protocolo. Primero, una MAE de dendrímeros sobre una superficie Si/Au fue preparada por inmersión del sustrato en una disolución metanólica de PAMAM (G4-NH₂). La MAE resultante se denomina **D₀**, la cual es hecha reaccionar covalentemente con Gz para generar una primera capa de este modificador (denominada **Gz₁**), vía enlaces amido (Figura 102-I). Este ciclo puede repetirse varias veces hasta obtener una multicapa del tipo **Au/D₀/Gz₁/D₁/Gz₂/D₂...** y así sucesivamente. Esta estructura constituye la base fisicoquímica para la permeabilidad selectiva de esta verdadera **membrana supramolecular**, ya que puede polarizarse positivamente (en los residuos amínicos) y también negativamente (en los residuos carboxílicos), como función del pH. De esta manera puede funcionar como membrana catiónica o aniónica de acuerdo al pH.



1

Gantrez, **Gz** (n = 400 aprox.)

Figura 102-I. Reacción de adición de residuos Gantrez (**I=Gz**) a una monocapa de dendrímeros PAMAM (**2**) con grupos amino periféricos²⁰¹.



2

PAMAM
G4-NH₂

Asimismo, películas con grosor D_2 fueron empleadas para evaluar su permeabilidad iónica bajo diferentes condiciones de pH, usando como especie sonda aniónica al ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, y como especie sonda catiónica al ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, ambas en disolución acuosa de Na_2SO_4 amortiguada a pH 3.0, 7.0 y 11.0. Se encontró que la forma y magnitud de las respuestas voltamperométricas de cada sistema son efectivamente dependientes del pH. Tales resultados demuestran claramente que las películas D_2 permiten el paso (ON) de las especies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a pH 3.0 (película cargada positivamente, ver Figura 103A-I), pero no así (OFF) a pH 11.0 (película cargada negativamente, ver Figura 103C-I). En caso inverso, las mismas películas permiten el paso (ON) de las especies $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ a pH 11.0 y no así a pH 3.0 (OFF), por las mismas razones de carga eléctrica. El comportamiento ON/OFF de dichas películas se mantuvo sin modificaciones para más de 10 ciclos de prueba. Finalmente, podemos decir que estas películas son fuertes candidatos para la creación no sólo de sensores con permeabilidad selectiva, sino también en el diseño y construcción de membranas de intercambio iónico (Figura 103D-I).

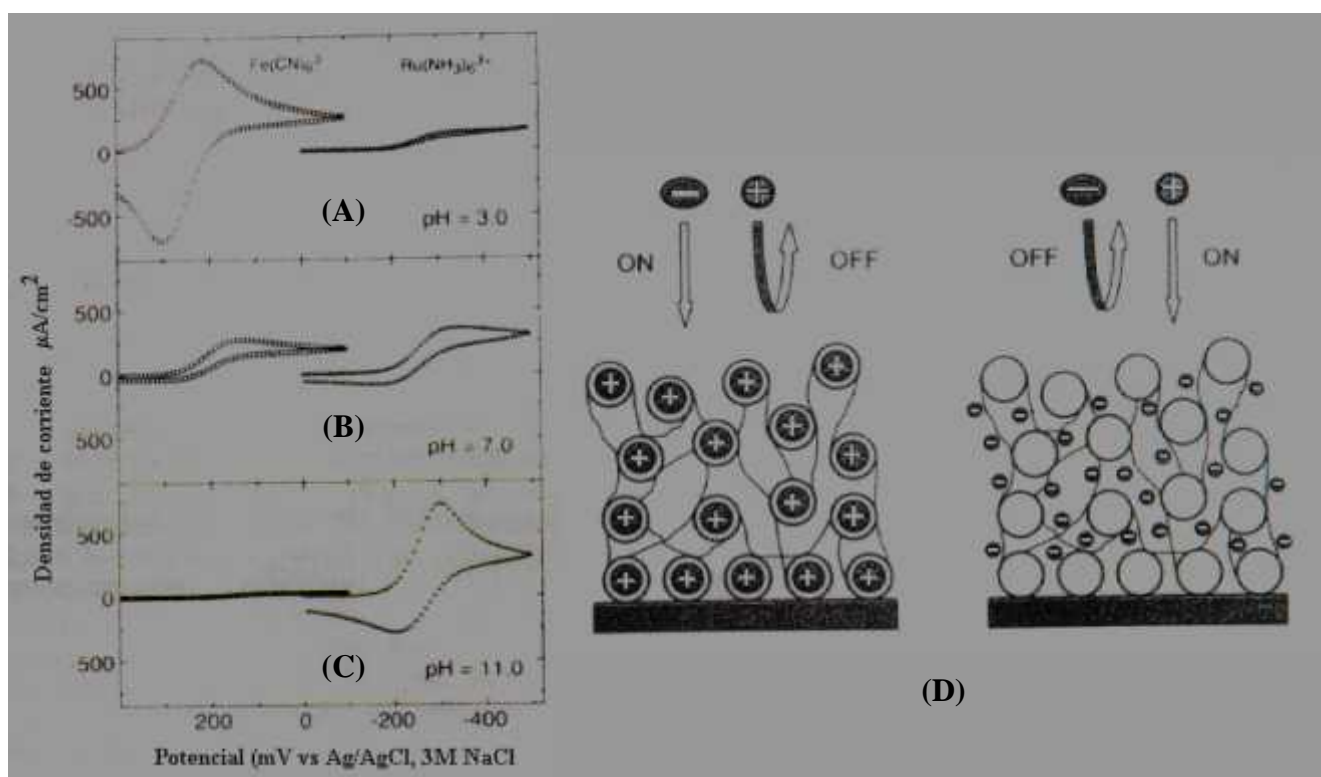


Figura 103-I. Voltamperogramas cíclicos del electrodo de Au modificado con películas D_2 en disoluciones acuosas de Na_2SO_4 0.5 M conteniendo 5 mM de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ cuando el pH es: (A) 3.0, (B) 7.0, y (C) 11.0. (D) Diagrama esquemático de las propiedades ON/OFF de las películas compósitas utilizadas. A valores bajos de pH, la película está polarizada positiva y es ON para especies aniónicas, mientras que a valores de pH altos, la película está polarizada negativamente y es ON para especies catiónicas²⁰¹.

Una extensión innovadora de las películas compósitas a base de dendrímeros PAMAM (periféricamente aminados o hidroxilados), o bien dendrímeros POPAM periféricamente aminados y polímeros de Gantrez, es la aplicación de una capa pasiva a la superficie de diversos metales con la finalidad de disminuir la velocidad de corrosión en medios alcalinos. En este aspecto, Zhao y colaboradores²⁰² reportan la síntesis, caracterización y propiedades inhibitoras de películas tipo PAMAM-Gantrez sobre superficies de Au y Al. Las superficies se modifican siguiendo los pasos esquematizados en la Figura 102-I, sólo que ahora la película así formada recibe un tratamiento térmico adicional para que sus propiedades ya no dependan del pH ácido²⁰¹ (Figura 104-I). Así, la película será eléctricamente neutra e hidrofóbica a valores altos de pH. Más aún, el grosor de la película también contribuirá como una barrera física ante medios agresivos, parámetro que se puede controlar variando la composición química y tamaño de los dendrímeros empleados, así como el número de ciclos en que se repita el crecimiento de la capa modificadora (Figura 105-I).

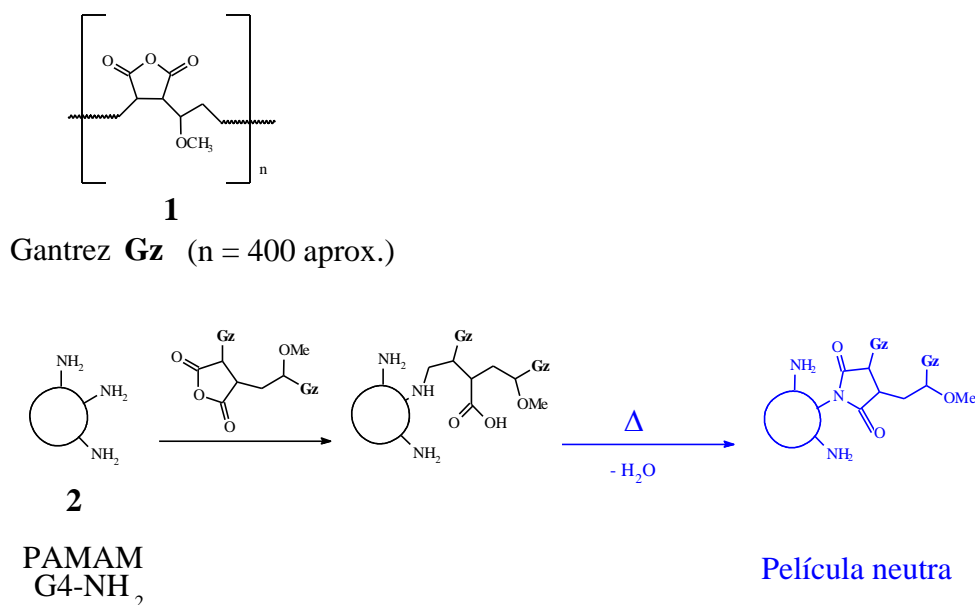


Figura 104-I. Diagrama esquemático de la síntesis de películas pasivantes de superficies metálicas, cuyos componentes son dendrímeros PAMAM (2) y polímeros Gantrez (1).²⁰²

En la sección 4.2.2 hablamos de la síntesis, caracterización y aplicación en catálisis homogénea de las nanopartículas metálicas encapsuladas dentro de materiales dendríticos. Se explicó que estos materiales resultaron ser eficientes catalizadores de reacciones como la hidrogenación de alquenos y compuestos relacionados. Ahora, dentro del tópico de electrocatálisis, hablaremos de cómo las propiedades en fase homogénea de estos

compósitos pueden ser transportadas a una interfase, y generar aplicaciones novedosas en este campo.

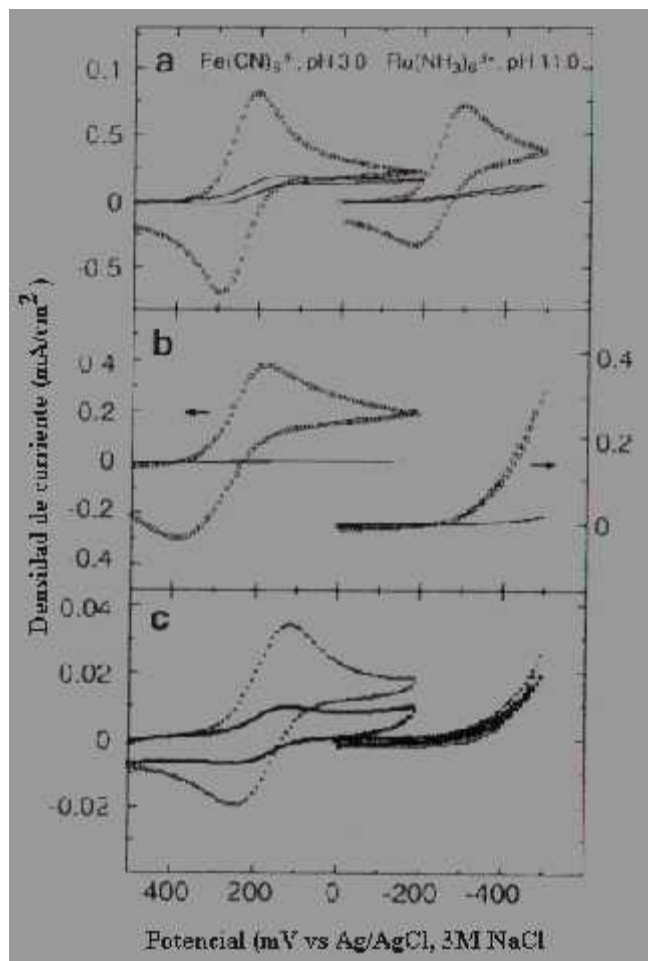


Figura 105-I. Voltamperogramas cíclicos de electrodos de Au modificados con películas Au/Gz/dendrímtero ante disoluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 5 mM en Na_2SO_4 0.5M amortiguado a pH 3.0, y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 5 mM en Na_2SO_4 0.5 M amortiguado a pH 11. (a) PAMAM (G4-OH)/Gantrez antes (-o-o-) y después (\emptyset) del calentamiento; (b) PAMAM (G4-NH₂)/Gantrez antes (-o-o-) y después (\emptyset) del calentamiento; (c) comparación de compósitos preparados con PAMAM (G4-NH₂) (-o-o-) y POPAM (G4-NH₂) (\emptyset), antes (izquierda) y después (derecha) del calentamiento. La $dE/dt=50$ mV/s en todos los casos²⁰².

Zhao y Crooks^{171, 203} lograron sintetizar nanopartículas de Pt metálico encapsuladas dentro de dendrímeros tipo PAMAM (G4-OH) para después confinarlas en electrodos de oro (Figura 106-I), donde cada molécula dendrítica contiene clústers de 12, 40 ó 60 átomos de Pt. Además, el Pt es el catalizador conocido más efectivo para la electro-reducción de O_2 , hecho que es de vital importancia en el diseño de celdas combustibles. De esta manera, estos investigadores evaluaron las propiedades electrocatalíticas de dichos electrodos modificados ante el O_2 . La Figura 107-I muestra los voltamperogramas cíclicos de Au/G4-OH(Pt₆₀) en presencia (Figura 107A-I) y ausencia de O_2 (Figura 107B-I), así como Au/G4-OH en presencia de O_2 (Figura 107C-I). En presencia de O_2 , el electrodo modificado con Au/G4-OH produce una densidad de corriente catódica relativamente pequeña y un potencial de pico catódico a -150 mV. Sin embargo, cuando un electrodo de Au/G4-OH(Pt₆₀) es utilizado, se genera una corriente catódica más grande a un potencial de +75 mV, es decir, 75 mV menos negativo que

el anterior, indicando un efecto electrocatalítico muy marcado. Además, es posible notar que las nanopartículas metálicas tienen comunicación eléctrica con el electrodo aún en ausencia de un mediador redox.

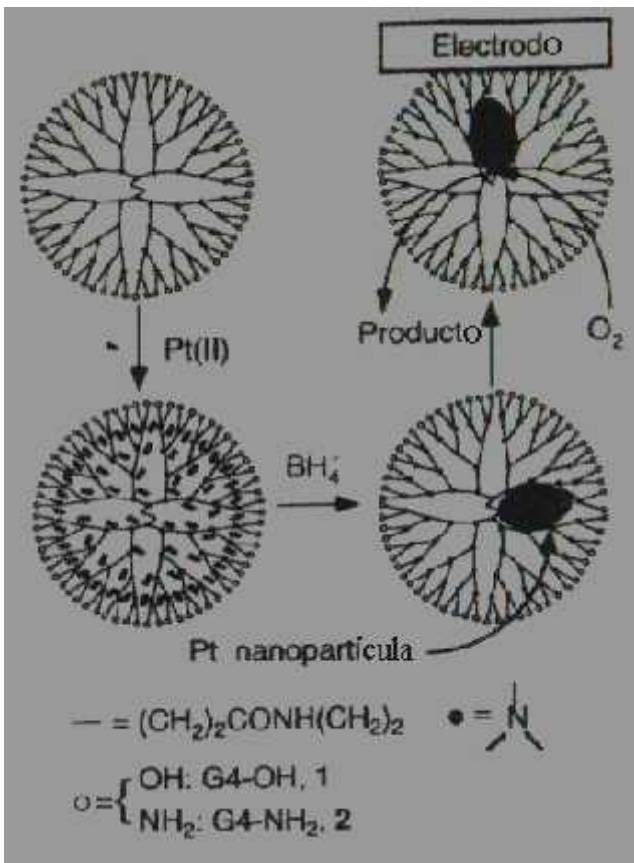
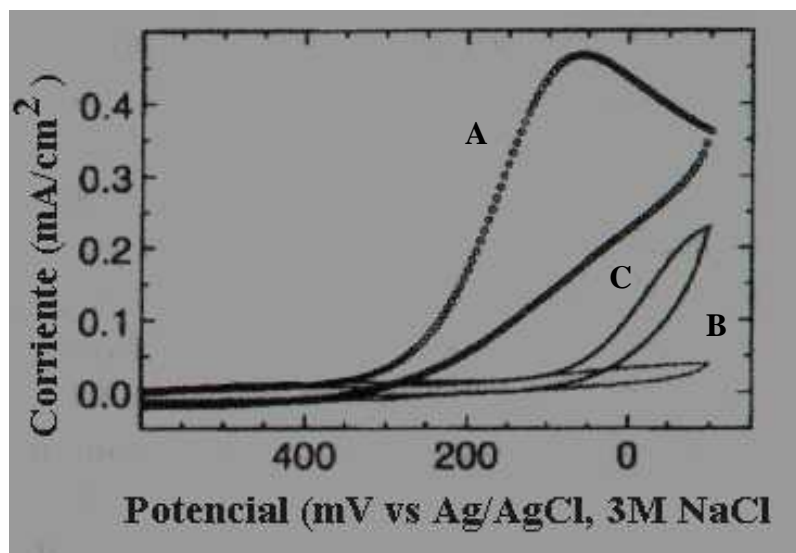


Figura 106-I. Ilustración esquemática de la síntesis de nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros (1) PAMAM (G4-OH) y (2) PAMAM (G4-NH₂) y su posterior confinación sobre un electrodo de oro, así como la esquematización de su aplicación a la electrocatalisis de la electroreducción de O₂.²⁰³

Figura 107-I. Voltamperogramas cíclicos de electrodos del tipo Au/G4-OH(Pt₆₀) ante (A) la presencia y (B) la ausencia de O₂ en H₂SO₄ 1M, así como (C) superficies Au/G4-OH en presencia de O₂. La reducción electrocatalítica de O₂ se observa en el caso (A). La $dE/dt=50$ mV/s en todos los casos²⁰³, mientras que en todos los casos el O₂ satura la disolución.



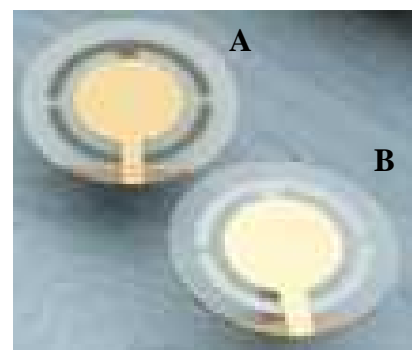
ANEXO I

FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO COMO UNA HERRAMIENTA ELECTROQUÍMICA EMPLEADA IN SITU

La **Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC)** ha sido establecida como un método para la medición de pequeños cambios de masa, basados en la correlación que existe entre los *cambios de masa* en materiales inmovilizados sobre el cristal y la *frecuencia de oscilación del cristal*. Una de las más recientes aplicaciones de la MCC es su acoplamiento con mediciones electroquímicas, convirtiéndose en **Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC)** con la finalidad de medir cambios de masa asociados a procesos electroquímicos como la adsorción, electrodeposición, corrosión y neutralización de cargas en polímeros redox que se mantienen bajo reacciones de transferencia de carga²⁰⁴⁻²⁰⁷.

La MECC está basada en el comportamiento piezoeléctrico de un cristal de cuarzo. El **Efecto Piezoeléctrico** es la deformación de un cristal, en presencia de un campo eléctrico. Cuando un campo eléctrico alternante es aplicado entre dos electrodos metálicos depositados sobre las caras opuestas del cristal ambas quedan sujetas a la oscilación del cristal paralelo a estas superficies. La frecuencia de resonancia de esta oscilación (f_0) guarda una relación inversamente proporcional al grosor del cristal, por ejemplo, un cristal corte AT* con 320 μm de grosor tiene una frecuencia de resonancia cercana a 5 MHz (Figura 1-AI-I).

Figura 1-AI-I. Electrodo de oro policristalino (A) no pulido y, (B) pulido, empleados en una microbalanza con cristal de cuarzo de 320 μm en corte AT ($f_0 = 5 \text{ MHz}$) cuyo diámetro total es de 1 in.²⁰⁸



Entonces, si la masa sobre un cristal se incrementa (por ejemplo, por adsorción de algún material sobre la superficie del electrodo), entonces la frecuencia de resonancia tendrá un cambio Δf . La relación entre los cambios de masa por unidad de área (Δm) y de la

* Un resonador de cuarzo AT consiste en un delgado corte circular, que se prepara rebanando una barra cilíndrica de cuarzo manteniendo un ángulo de aproximadamente 35° con respecto al eje X.²⁰⁴

frecuencia están definidos por la ecuación de Sauerbrey, la cual asume que la combinación del cristal y la masa adsorbida se comporta como un ensamble rígido :

$$\Delta f = \frac{-2(\Delta m)nf_0^2}{\sqrt{\rho_q \dots q}} \quad (1-I)$$

donde ρ_q = modulo de corte para el cuarzo, $\dots q$ = densidad del cuarzo. Dicha relación implica que el descenso en el cambio de frecuencia es directamente proporcional a un cambio de masa

$$\Delta f = -C_f (\Delta m) \quad (2-I)$$

o expresado opcionalmente como

$$\Delta m = -C_f' (\Delta f) \quad (3-I)$$

donde C_f es la **Constante de Sauerbrey** ($56.6 \times 10^6 \text{ Hz.cm}^2.\text{g}^{-1}$ para un cristal de 5 MHz), y C_f' es el recíproco del valor anterior ($17.7 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{g}$ para un cristal de 5 MHz). Esta es la base para las mediciones cuantitativas de cambios de masa empleando *MCC*.

La *ecuación de Sauerbrey* se aplica estrictamente en vacío o fase gaseosa. Cuando la *MCC* es puesta en contacto con una disolución hay un decremento en la frecuencia, que depende de la viscosidad, η_s , y densidad de la disolución, ρ_s , respectivamente :

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\dots_s \eta_s}{f \dots_q \rho_q} \right)^{1/2} \quad (4-I)$$

de esta manera, la inmersión del sensor de una *MCC* en agua genera un decremento en frecuencia cercano a 750 Hz.

La aplicación de la *MECC* en la interpretación de los cambios que ocurren durante los procesos electroquímicos es conceptualmente simple^{209,210}. El electrodo de *MECC* es puesto en contacto con la disolución, que normalmente contiene electrolito soporte, para que funcione como electrodo de trabajo en la celda electroquímica. Recientemente, la combinación de la *MECC* con los potenciostatos convencionales ha requerido la modificación de la electrónica

relacionada al potenciostato. En virtud de esta situación, la Figura 2-AI-I muestra un esquema simplificado de las conexiones necesarias para combinar un potenciostato con la MECC.

La aplicación cuantitativa de datos generados por MECC se basa en la combinación de la ecuación Sauerbrey y la Ley de Faraday

$$Q = nFN \quad (5-1)$$

donde Q = carga que fluye a través de la interfase, N = número de moles de material electrolizado y, n = moles de electrones involucrados en la reacción electroquímica. Por lo tanto, los cambios de frecuencia pueden ser relacionados con el total de la carga que fluye en la interfase. Sin embargo, antes de efectuar algún cálculo, la MCC debe ser calibrada con la intención de determinar la constante de proporcionalidad de la ecuación de Sauerbrey (C_f). Esto se logra empleando una reacción electroquímica bien comportada (típicamente la electrodeposición del cobre o plata) bajo condiciones experimentales similares a las usadas para la reacción de interés.

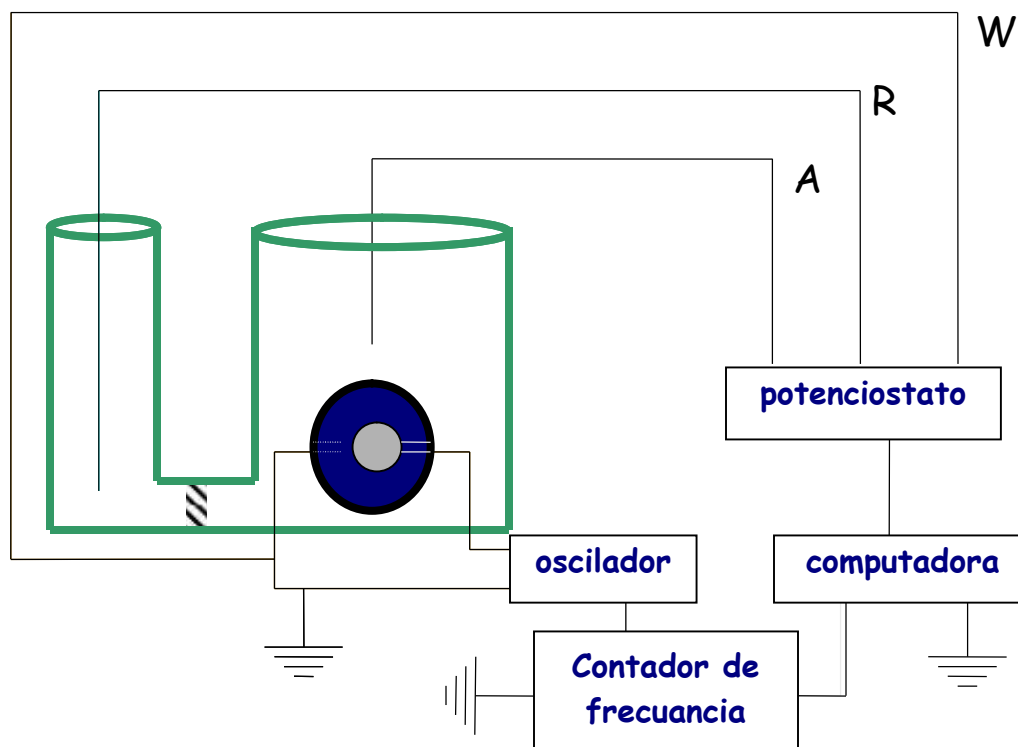


Figura 2-AI-I. Disposición de las conexiones efectuadas para combinar un potenciostato convencional con la MECC. Donde A = electrodo auxiliar, R = electrodo de referencia y, W = electrodo de trabajo (que es el sensor de la MCC).²⁰⁴

La ecuación que relaciona los cambios de frecuencia con la carga total es pues

$$\Delta f = \frac{(MW)C_f Q}{nF} \quad (6-1)$$

donde MW es la masa molar aparente de la especie electroactiva. De esta manera, MW puede ser empleado para elucidar cuales especies están involucradas en el cambio de masa y que acompañan a una transferencia electrónica. Por otro lado, MW es un dato importante que también puede ser empleado para elucidar mecanismos de reacción electroquímicos.

ANEXO II

FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La **Microscopía de Barrido de Muestras (MBM)** es única entre las *Técnicas de Imagen* porque proporciona imágenes tridimensionales, y entre las *Técnicas de Análisis de Superficies* porque permite efectuar mediciones localizadas de la estructura y propiedades de muchos sustratos, bajo condiciones de resolución espacial sub-atómica óptimas²¹¹⁻²¹³.

Las principales *Técnicas de Barrido de Muestras* son la **Microscopía de Efecto Túnel (MET)** que proporciona imágenes de la distribución electrónica superficial de un sustrato, y la **Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)** que proporciona imágenes de la topografía superficial. Debido a que la MFA es la técnica de imagen empleada en este trabajo de investigación sus fundamentos son expuestos brevemente en este anexo.

PRINCIPIOS DE FUERZAS ATÓMICAS

Un número grande de variantes de MBM han sido desarrolladas en base a la detección de fuerzas generadas entre una punta (que llamaremos *tip*) y la muestra. Además, una variedad de interacciones tip-muestra pueden ser medidas empleando un microscopio de fuerza atómica, las cuales serán función de la distancia entre el tip y la muestra. Obviamente, durante el contacto con la muestra, el tip experimenta predominantemente fuerzas repulsivas de tipo Van der Waals. Sin embargo, cuando se aleja de la superficie, el tip experimenta interacciones de largo alcance como fuerzas eléctricas y magnéticas principalmente.

Interacciones de corto alcance.

Las interacciones fundamentales a corta distancia son las de tipo Van der Waals (VDW), las cuales son responsables de la formación de sólidos, de la condensación de gases sobre superficies, entre otros fenómenos. A distancias de algunos nanómetros, las fuerzas de VDW son lo suficientemente fuertes como para mover objetos macrocópicos, como los cantilevers de un microscopio de fuerza atómica. Las interacciones de VDW consisten de tres componentes : *polarización*, *inducción*, y *dispersión*. La *polarización* se refiere a momentos dipolares permanentes que existen en las moléculas. La *inducción* se refiere a la contribución de dipolos inducidos. Mientras que la *dispersión* es provocada por fluctuaciones instantáneas de electrones, las cuales ocurren a una frecuencia tan alta que provoca la dispersión óptica de la luz, de aquí su nombre.

Para dos moléculas gaseosas que interactúan entre sí, las fuerzas de VDW pueden visualizarse como un potencial que se puede expresar en función de parámetros fundamentales

$$U_{vdw} = - \left(\frac{1}{4fV_0} \right)^2 \left(\frac{\tilde{r}^4}{3kT} + 2\tilde{r}^2 + \frac{3}{4}r^2\hbar\tilde{S} \right) \frac{1}{z^6} \quad (1-II)$$

donde \tilde{r} es el momento dipolar, T es la temperatura, α es la polarizabilidad, ϵ_0 es la permitividad del vacío y $\hbar\tilde{S}$ es el estado energético de los electrones. Para sistemas más complejos, una aproximación razonable consiste en suponer que la *dispersión* domina sobre la *polarización* y la *inducción*, además de ser isotrópica, aditiva, y no retardada. Bajo estas suposiciones, el potencial de VDW entre dos átomos es $-\frac{L}{z^6}$, entre un átomo y una

superficie plana es $-\frac{L}{z^3}$, entre dos planos es $-\frac{H}{12...z^2}$, y entre una esfera y un plano es

$-\frac{HR}{6z}$; donde z es la distancia entre los objetos, R es el radio de la esfera, H es la constante

de Hamaker, y L es una constante conocida como coeficiente de London. La interacción completa debe incluir los términos repulsivos y atractivos (Figura 1-AII-I). La constante de Hamaker es el término que caracteriza las propiedades de los materiales, incluyendo interacciones colectivas y polarización si es calculado a partir de propiedades dieléctricas u ópticas. Esto es,

$$H \approx f^2 L_{...1...2} = f^2 ..._{1...2} \left[\frac{3r^2\hbar\tilde{S}}{4(4fV_0)^2} \right] \quad (2-II)$$

o más precisamente,

$$H = \frac{3kT}{4} \left(\frac{v_1 - v_3}{v_1 + v_3} \right) \left(\frac{v_2 - v_3}{v_2 + v_3} \right) + \frac{3\hbar\tilde{S}}{8\sqrt{2}} \left[\frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} [(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}]} \right] \quad (3-II)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, ρ es la densidad, ϵ_i es la constante dieléctrica del medio i [por ejemplo, muestra (1), tip (2), o material interferente (3)], y n_i es el

índice de refracción. La constante de Hamaker es del orden de 10^{-19} J para la mayoría de sólidos.

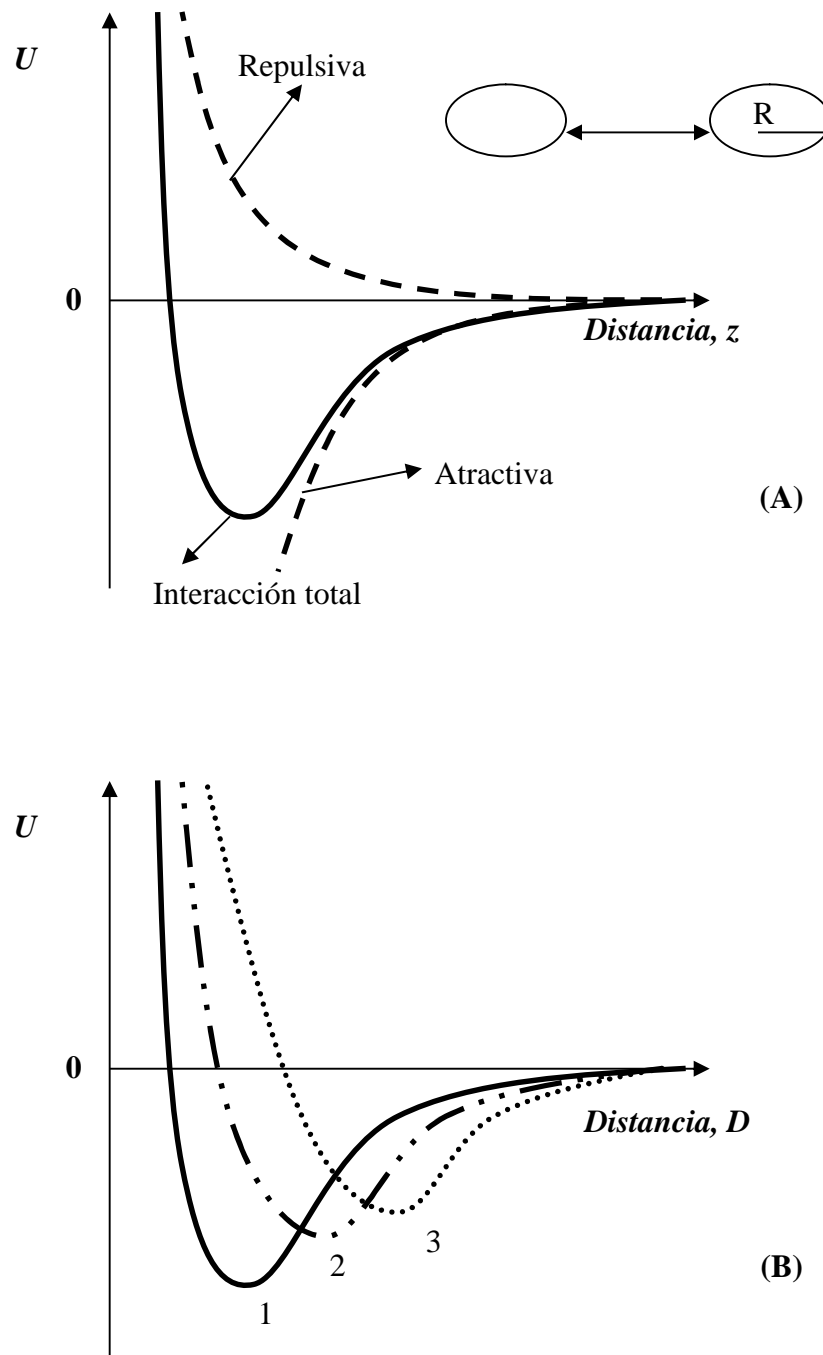


Figura 1-AII-I. (A) El potencial de una interacción de VDW atractiva y una interacción repulsiva fuerte entre dos puntos muestra que la interacción total es la suma de las dos. (B) El efecto geométrico sobre el potencial total es ilustrado por comparación a interacciones de tipo punto-punto (dos moléculas, línea 1), de tipo punto-plano (una molécula y una superficie, línea 2) y de tipo esfera-plano (un tip para MFA y una superficie, línea 3).²¹¹

Recordando las siguientes relaciones podemos relacionar potencial, fuerza (medible en MFA), y gradiente de fuerza (también medible en MFA).

Potencial	$= U$	$= \frac{1}{2} kz^2$	$r \left(\frac{1}{z} \right)$
Fuerza	$= - \frac{dU}{dz}$	$= -kz$	$r \left(- \frac{1}{z^2} \right)$
Gradiente de fuerza	$= - \frac{d^2U}{dz^2}$	$= -k$	$r \left(- \frac{1}{z^3} \right)$

Estas relaciones son usadas para describir matemáticamente lo que ocurre en MFA, por ejemplo, la fuerza entre dos materiales en el vacío es atractiva, la fuerza entre materiales idénticos es atractiva, la fuerza entre materiales distintos puede ser repulsiva, e intercambiando los materiales de muestra y tip no cambia H . De esta manera, la sensibilidad o resolución de las imágenes es relacionada a la pendiente de la curva de potencial. La resolución atómica es sólo alcanzada cuando la separación entre la muestra y el tip es muy pequeña.

Interacciones de largo alcance.

En muchas situaciones, las fuerzas de largo alcance actúan en adición a las fuerzas de corto alcance entre dos superficies. Ejemplos de interacciones de largo alcance incluye atracción o repulsión electrostática, interacciones por corriente-inducida o interacciones magnético-estáticas, así como fuerzas capilares que intervienen en la condensación de agua entre la muestra y el tip. Sin embargo, estas fuerzas contribuyen poco a la señal por lo general.

Las relaciones generales que describen la acción de las fuerzas sobre un tip colocado encima de una superficie son descritas por las ecuaciones 3-II y 4-II, donde UV es la diferencia de potencial entre el tip y la muestra, C es la capacitancia entre el tip y la muestra como función de la separación z , $B_{muestra}$ es el campo magnético emanado de la superficie de la muestra, y ζ es el dipolo magnético del tip. Los tips con propiedades eléctricas y/o magnéticas son obviamente necesarios para acceder a la medición de estos campos eléctricos o magnéticos, respectivamente.

$$F_{electrostática} = - \frac{1}{2} (\Delta V)^2 \frac{\partial C}{\partial z} \tag{4-II}$$

$$F_{magnética} = \nabla(\vec{t} \cdot B_{muestra}) \quad (5-II)$$

Estas relaciones son muy simples pero suficientes para describir la operación principal de la **Microscopía de Fuerza Electrostática (MFE)** y de la **Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)**.

Detección de fuerzas en MFA.

El principio empleado de la MFA consiste en la medición de las interacciones entre el tip y una superficie. Dicho tip es montado en un plano vibratorio (llamado cantilever) que responde notablemente a la deflexión causada por tales interacciones.

Existen diversos modos de medir la deflexión. En principio, se puede medir la deflexión del cantilever en función de la fuerza. Esto se logra manteniendo constante la deflexión cuando se varía la posición vertical del tip, lo que produce una **imagen de fuerza constante**. Este tipo de mediciones permite obtener **imágenes topográficas** de la superficie (Figura 2-All-I), aunque esta metodología no es muy sensitiva. Una alternativa de medición más sensitiva emplea las características vibratorias del cantilever (llamado modo *tapping* o intermitente). La frecuencia de resonancia mecánica del cantilever es determinada por las dimensiones de la estructura y de las propiedades de los materiales de que están hechos. Esta frecuencia de resonancia (ω_0) está relacionada con la constante de vibración (k) y la masa efectiva (m_{eff}) del cantilever de acuerdo con la ecuación (6-II), donde el cantilever es mecanoclásicamente tratado en una dimensión

$$\check{S}_0 = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad (6-II)$$

Las propiedades de algunos cantilevers típicos son

Marca	Cantilever	\check{S}_0	k
Olympus	Etched Si	200 - 400 kHz	42 N/m
Digital Instruments	Tapping mode Si	200 - 400 kHz	20 - 100 N/m
IBM	Super cone	275 - 450 kHz	50 - 200 N/m
Thermomicroscopes	Ultralever	30 - 300 kHz	0.2 - 50 N/m



Figura 2-AII-I. Las interacciones tip-superficie de corto alcance pueden generar la imagen topográfica en tres dimensiones de una superficie.

DISEÑO DEL SISTEMA

Todos los microscopios empleados en MBM consisten de cinco partes fundamentales : el tip, el scanner, el detector, el sistema de control electrónico, y un sistema aislante de vibración. En MET, el tip es efectivamente un alambre metálico, mientras que para MFA es generalmente un tip hecho de otro material (como Si) anclado a un cantilever. El detector para MET es simplemente un voltímetro, y para MFA son comúnmente empleados un láser y un fotodiodo. Los sistemas de control y aislamiento de vibración son similares en todos los equipos de MBM.

Principio de operación en MFA.

La muestra es montada en el scanner. El cantilever y el tip son colocados cerca de la muestra con ayuda de algunos dispositivos macroscópicos (mecánicos o electrónicos) de posicionamiento. La deflexión del cantilever es monitoreado con un fotodiodo que graba la posición de un rayo láser que ha sido reflejado por la parte superior del cantilever (Figura 3-AII-I). Los sistemas electrónicos que operan los circuitos de realimentación tienen acceso a diferentes señales para controlar la posición y oscilación del tip, dependiendo del modo de adquisición de imagen empleado. Si el fotodiodo es segmentado (Figura 3-AII-I, recuadro) cuando hay variaciones en la posición y oscilación del tip, éstas son cuantificadas por la razón de señales en cada cuadrante.

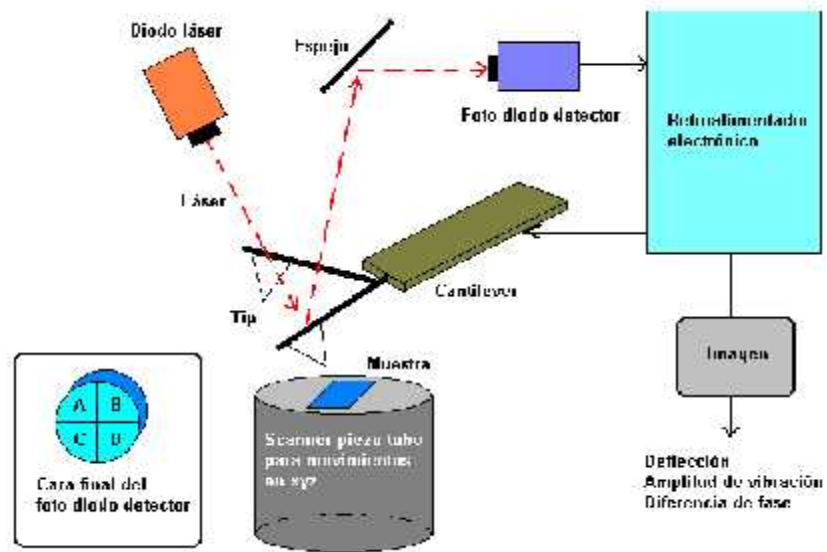


Figura 3-AII-I. Esquema simplificado del principio de operación de un microscopio de fuerza atómica.

CAPÍTULO 1
QUÍMICA SUPRAMOLECULAR EN INTERFASES

“ Toda ciencia se forma de tres cosas : la serie de hechos que la constituyen, las ideas que la recuerdan y las palabras que la expresan “

LAVOISIER

CAPÍTULO 2

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SUPERFICIES DE ORO CON ALCANOTIOLES

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analizan los resultados correspondientes a la síntesis y caracterización de **electrodos de oro modificados con alcanotioles**. Para lograrlo, se emplearon dos tipos de tioles, ácido 3-mercaptopropiónico (**1**) y clorhidrato de 2-aminoetanotiol (**2**). Las técnicas de análisis empleadas fueron VC y MECC.

2. SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS CON TIOLES

Dos tipos de monocapas autoensambladas fueron sintetizadas sumergiendo electrodos de oro desnudo (preparadas de acuerdo al anexo I) en disoluciones 1 mM de **1** y **2** en etanol (Figura 1-II) por un periodo de 12 horas^{1,143}.

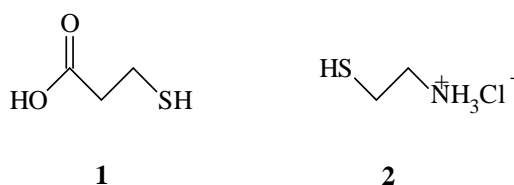
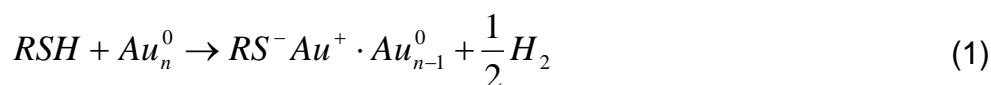


Figura 1-II. Estructuras de los tioles que se emplean para la síntesis de MAEs sobre substratos de oro (1) ácido mercaptopropiónico y, (2) clorhidrato del 2-aminoetanotiol.

De acuerdo a la literatura^{1,3}, la quimiadsorción de compuestos tiolados sobre oro desnudo se ha descrito mediante la reacción de formación de una sal interfacial hipotética



Sin embargo, debido a que los tioles empleados en este trabajo tienen una cadena alquílica relativamente corta, las interacciones laterales de tipo Van der Waals entre moléculas confinadas no se maximizan (capítulo 1). De esta manera, nosotros esperamos que la película

orgánica no resulte bien empacada y por consiguiente se obtendrán **sub-monocapas autoensambladas (SAEs)** en lugar de Monocapas Autoensambladas (MAEs).

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUBMONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS

Con la finalidad de comprobar nuestra suposición, las superficies así modificadas fueron caracterizadas por desorción electroquímica en medio alcalino de los tioles inmovilizados covalentemente sobre oro desnudo. La reacción de desorción electroquímica ha sido previamente reportada^{3,129} y es descrita por la siguiente ecuación



En términos experimentales, los electrodos modificados con tioles fueron sumergidos en una celda electroquímica convencional que contenía una disolución acuosa de KOH 0.5M, con la finalidad de desplazar la reacción de evolución de H₂ hacia potenciales más catódicos y garantizar que no interfiera con el proceso de interés. Bajo estas condiciones, la reacción de desorción fue estudiada simultáneamente con las técnicas de VC y MECC.

Los voltamperogramas cíclicos para la desorción de tioles se muestran en la Figura 2-II. Ambos gráficos muestran un pico catódico hacia -1.1 V vs SCE el cual se atribuye a la reducción propia del tiol¹⁴³.

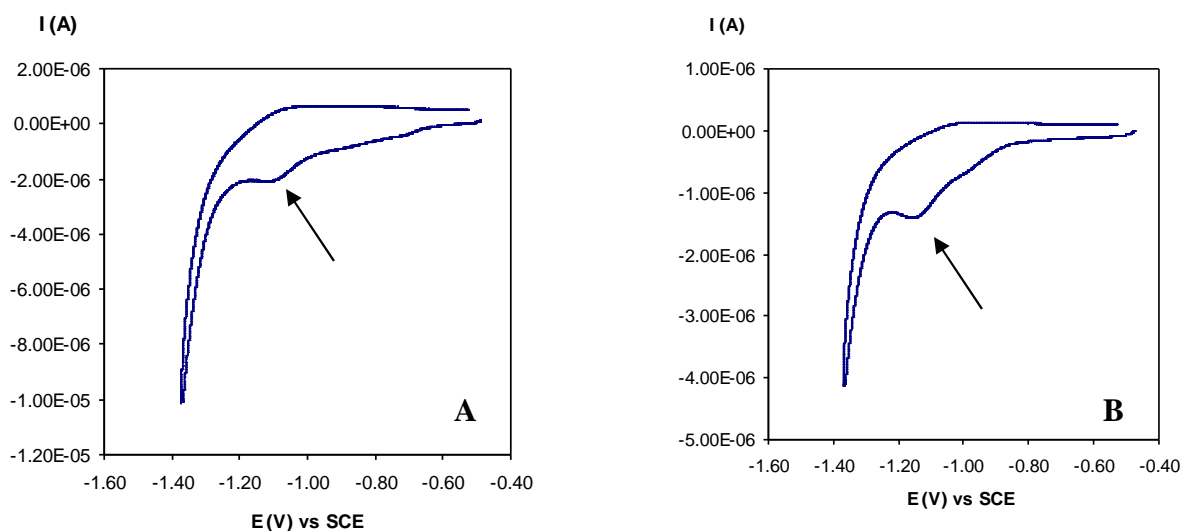


Figura 2-II. Voltamperogramas cíclicos de la desorción de SAEs inmovilizadas sobre oro liso (factor de rugosidad de 1.1): (A) Au-1 y, (B) Au-2, en KOH 0.5 M. El barrido de potencial inicia en -0.50 V y en sentido catódico ($dE/dt = 0.1V.s^{-1}$).

La Tabla 1-II contiene los parámetros voltamperométricos que se obtuvieron de la interpretación de los voltamperogramas de la Figura 2-II. Aquí puede observarse que la desorción de **2** requiere un potencial relativamente mayor que para **1**, esto puede ser explicado en base a que **2** se encuentra eléctricamente neutro en el medio acuoso fuertemente alcalino (pH 13.7), y por tanto, su desorción electroquímica requiere un poco más de energía que la correspondiente a **1**.

En adición a lo anterior, fueron obtenidos los valores de recubrimiento máximo para cada tiol ($\Gamma_{\max, \text{tiol}}$, en mol.cm⁻²) estimando la carga eléctrica involucrada en la desorción de los tioles (Q_{des}) y relacionando este dato con la ley de Faraday en su forma $\Gamma_{\max, \text{tiol}} = \frac{Q_{\text{des}}}{nFA_{\text{real}}}$, donde n es el número de equivalentes de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, y A_{real} es el área real superficial, los cuales se encuentran dentro del orden reportado en la literatura para el caso de submonocapas¹⁴³. Esto indica que la adsorción de tioles, que como **1**, son neutros en medio de etanol (donde se sintetizan las SAEs), es menos favorable que para tioles cargados eléctricamente como **2**. Entonces, se puede suponer burdamente que las superficies de oro están polarizadas ligeramente con cargas negativas cuando están sumergidas en etanol, pero por supuesto, esto será función del potencial de cero carga (p.c.c.) del oro bajo estas condiciones.

Tabla 1-II. Parámetros voltamperométricos de la desorción de SAEs inmovilizadas sobre oro.

SAEs	E _{p,red} (V) vs SCE	$\chi_{\max, \text{tiol}} / 10^{-10}$ (mol.cm ⁻²)
Au-1	-1.12	0.44
Au-2	-1.17	0.56

Los resultados anteriores fueron comparados con aquellos obtenidos mediante MECC, donde se empleó un electrodo de oro policristalino adherido a un resonador de cristal de cuarzo que complementa al sensor de la microbalanza. El pre-tratamiento de estos substratos se efectuó tal como se explica en el anexo I y luego se procedió a modificarlos con tioles, al sumergirlos en disoluciones etanólicas 1 mM de cada uno de los tioles empleados por 12 horas. Así, la Tabla 2-II muestra la comparación de los resultados del balance de masa asociado a la desorción interfacial de SAEs calculados por VC y MECC (anexo III).

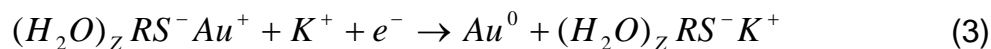
Tabla 2-II. Masa asociada a la desorción de SAEs a partir de un electrodo de oro. El proceso fue monitoreado simultáneamente con VC y MECC.

SAEs	$m_{\text{tiol}}/10^{-9}$ (g.cm ⁻²) VC *	$U_{\text{tiol}}/10^{-8}$ (g.cm ⁻²) MECC *
Au-1	8.04	9.38
Au-2	6.68	4.95

Como puede observarse, los resultados de la Tabla 2-II muestran sorprendentemente que los balances de masa de tiol obtenidos por VC son menores que los obtenidos por MECC. Estas diferencias en masa responden a la forma en que cada técnica evalúa la desorción de los tioles, en otras palabras, mientras la VC sigue la desorción de moléculas de tiol sin considerar moléculas de solvatación e iones que mantengan la electroneutralidad interfacial



la MECC evalúa la misma reacción, pero considerando las moléculas de solvatación e iones que mantengan la electroneutralidad de cada tiol



De acuerdo a (2), (3) y los datos de la Tabla 2-II, suponemos que la diferencia en masa que se presenta entre los resultados de VC y MECC, físicamente corresponden a moléculas de agua que se desorben junto con los compuestos tiolados. Consecuentemente, en el anexo IV se comparan las metodologías empleadas para el cálculo experimental y teórico de las moléculas de agua (Z^{H_2O}) que solvatan interfacialmente a cada molécula de tiol quimiadsorbida sobre el electrodo. Los resultados se resumen en la Tabla 3-II, donde se observa que el número de moléculas de agua de solvatación para el tiol neutro, **2**, es menor que para el tiol cargado eléctricamente, **1**. Esto puede explicarse en virtud de que los dipolos de agua interaccionan fuertemente con tioles ionizados y no así con tioles neutros.

* El cálculo detallado de estos valores a partir de datos de VC y MECC se muestran en el anexo III.

Ahora bien, la interpretación conjunta de todos los datos nos permite visualizar un modelo de adsorción simplificado de la estructura interfacial de las SAEs sintetizadas en este trabajo (Figura 3-II). Este modelo considera que los tioles se encuentran inmovilizados covalentemente a la superficie del electrodo donde son rodeados por un número importante de moléculas de agua de solvatación. Además, en el caso de tioles con carga eléctrica, algunos contra-iones de electrolito soporte mantendrán la electroneutralidad de la interfase.

Tabla 3-II. Moléculas de agua que solvatan interfacialmente a cada molécula de tiol de una SAEs sobre electrodos de oro, sumergidos en medio alcalino. Donde, EXP = experimental.

SAEs	$Z_{EXP}^{H_2O}$	$Z_{TEORICAS}^{H_2O}$
Au-1	111	119
Au-2	40	41

Cálculos posteriores (anexo V) consistieron en estimar la magnitud de la fracción de recubrimiento superficial máxima (Θ_{tiol}^{max}) de los materiales tiolados sobre superficies de oro. Dichas estimaciones tuvieron como base los resultados experimentales obtenidos para $\Gamma_{max,tiol}$ (Tabla 1-II) y el modelo teórico de adsorción (anexo IV). Los resultados indican que el tiol **1** tiene la capacidad de recubrir un **46%** de la superficie total, mientras que el tiol **2** lo hace con sólo un **24%**. Sorpresivamente, los resultados experimentales y el modelo propuesto están de acuerdo con otros reportes. Por ejemplo, Arias y colaboradores¹⁴³ prepararon MAEs a base de $Cl^-NH_3^+(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3^+Cl^-$ (cistamina) sobre electrodos de oro, y encontraron que en las interfases formadas, $Au-S(CH_2)_2NH_3^+$, los tioles tienen un potencial de desorción electroquímico cercano a $-1.1V$ vs SSCE en KOH 0.5M además de que el porcentaje de recubrimiento de dichos substratos fue de sólo el 35%, que es comparable al obtenido por nosotros.

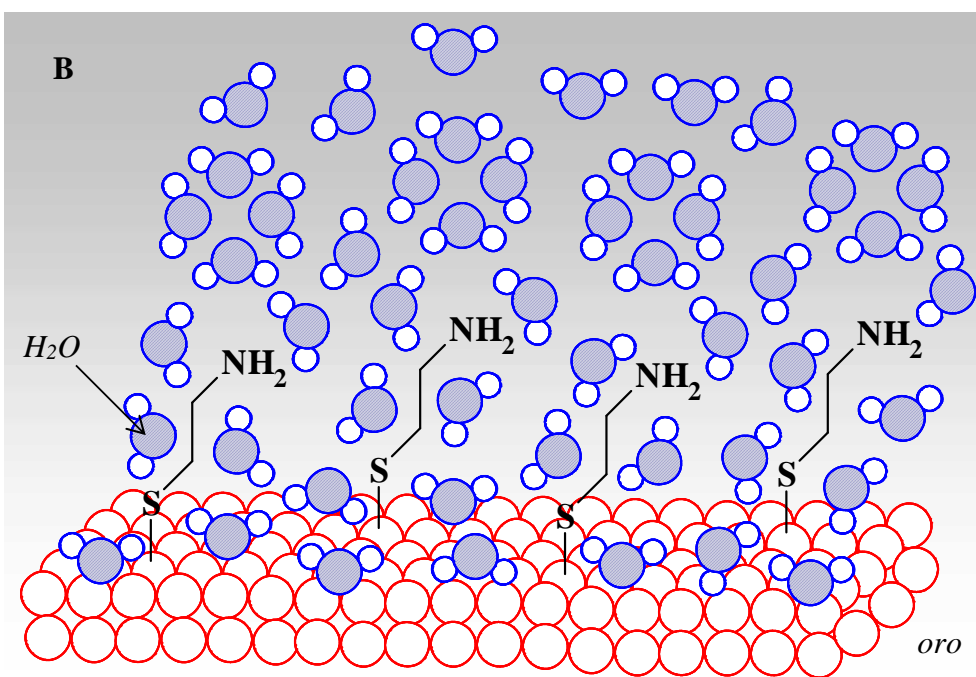
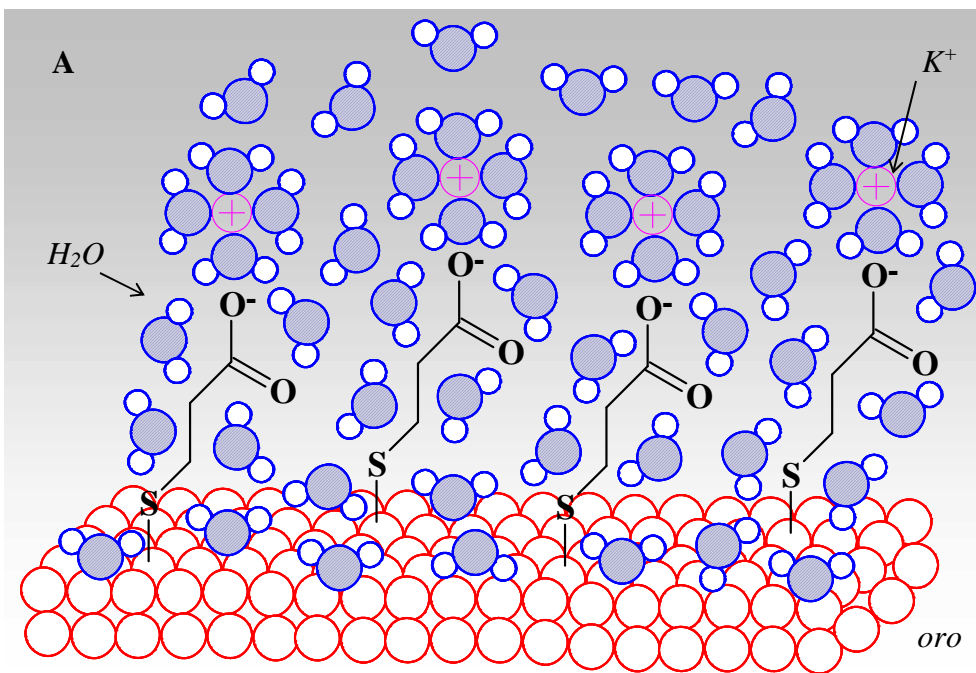


Figura 3-II. Modelo simplificado de la estructura interfacial de SAEs inmovilizadas sobre electrodos de oro sumergidos en medio acuoso alcalino (KOH 0.5M): (A) Au-1 y, (B) Au-2.

4. CONCLUSIONES

La quimiadsorción de ácido 3-mercaptopropiónico y de clorhidrato de 2-aminoetanotiol sobre electrodos de oro liso (Figura 2-II) y policristalino es reproducible (Figura 1-AIII-II). Además, se pudo determinar que la disposición interfacial de estos substratos es la de una sub-monocapa ya que los valores de recubrimiento estimados corresponden a porcentajes de recubrimiento de las superficies cercanos a 46%, para el caso de un electrodo de oro modificado con **1**, y del 24% para un electrodo modificado con **2**. En apoyo a estos resultados, los experimentos de caracterización por voltamperometría cíclica y microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo de estas interfases, sugieren que cada uno de los tioles confinados superficialmente está rodeado por una gran cantidad de moléculas de agua de solvatación y son mantenidos eléctricamente neutros por los contra-iones provenientes del medio electrolítico (Tabla 3-II y Figura 3-II). Estos resultados sugieren que los tioles no se encuentran formando “islas” y que una fracción mayoritaria está aislada (Figura 3-II y 4-II).

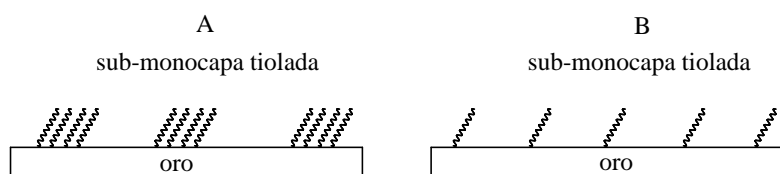


Figura 4-II. Disposición hipotética de una sub-monocapa autoensamblada (A) tioles agrupando “islas” y, (B) tioles aislados en la superficie.

Finalmente, gracias a la facilidad de síntesis y a su gran reproducibilidad, los substratos metálicos así modificados son candidatos idóneos para controlar la agregación interfacial de otros compuestos que proporcionen propiedades fisicoquímicas novedosas al substrato original. Tal es el caso de los materiales dendríticos.

ANEXO I

PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE ORO

Los **electrodos de oro para uso en semi-microescala** fueron preparados de acuerdo a técnicas reportadas en la literatura²¹⁴. De acuerdo con éstas, una punta de alambre de oro es fundida a la llama de un mechero de Bunsen convencional hasta obtenerse una pequeña gota del metal. Los substratos preparados bajo estas condiciones adquieren una superficie prácticamente lisa ya que poseen un factor de rugosidad²¹⁵ (R) de aproximadamente 1.1 (área geométrica \approx área real). Los electrodos así preparados son enjuagados con abundante agua deionizada con la finalidad de evitar su contaminación con impurezas presentes en el medio ambiente que lo rodea (Figura 1-AI-II). Posteriormente se calcula su área real, se secan en flujo de N_2 y finalmente quedan listos para adsorber moléculas orgánicas.

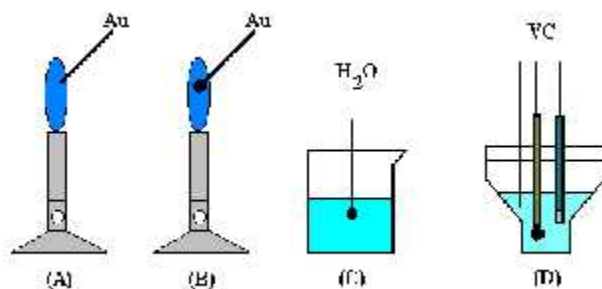


Figura 1-AI-II. Secuencia del pretratamiento de la superficie de electrodos de oro empleados en semi-microescala : (A) La punta de un alambre de oro se coloca en una flama de mechero Bunsen, (B) la punta se funde hasta formar una gota, (C) la superficie se transporta sumergida en agua deionizada y, (D) su área real se calcula por VC.

El área geométrica de estos electrodos (A_{geom}) fue determinada a partir de la ordenada al origen (k) de los puntos experimentales de un gráfico de corriente de pico catódico, i_{pc} , vs velocidad de barrido de potencial, v , obtenidos mediante VC (Figura 2-AI-II) de la especie reversible $Ru(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(NH_3)_6^{2+}$. Dichos puntos deben ajustarse a la Ley de **Randles-Sevick** expresada en su forma logarítmica^{143,214,215}

$$\ln i_{pc} = x \cdot \ln v + \ln k \quad x \rightarrow 1/2 \quad (1-I)$$

donde $k = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A_{geom} C$, n es el número de moles de electrones transferidos, D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva considerada y, C es la concentración molar de la misma especie en el seno de la disolución. El par redox reversible se prepara

como una disolución acuosa de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 1 mM en buffer de fosfatos pH 7 con fuerza iónica $I=0.1$. En este medio²¹⁶ su $E^\circ_{\text{red}} = -0.17 \text{ V vs SCE}$ y su $D = 0.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La celda electroquímica convencional fue completada utilizando como contraelectrodo un alambre de tungsteno y como electrodo de referencia calomel saturado con KCl (SCE).

La obtención de (1-l) se efectuó a partir de la ecuación de *Randles-Sevick*^{217,218}

$$i_{pc} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A_{geom} C v^x \quad x \rightarrow 1/2 \quad (2-l)$$

a la que se aplica logaritmos naturales en ambos miembros

$$\ln i_{pc} = \ln(2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A_{geom} C) + x \ln v \quad (3-l)$$

y si $k = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A_{geom} C$, entonces (3-l) puede escribirse como

$$\ln i_{pc} = x \cdot \ln v + \ln k \quad (1-l)$$

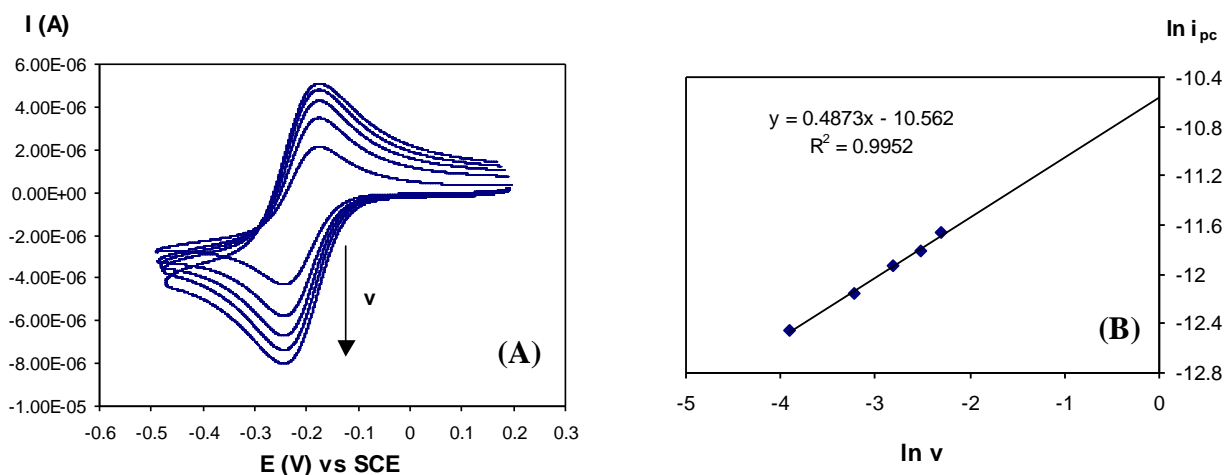


Figura 2-AI-II. (A) Efecto de la velocidad de barrido de potencial sobre la respuesta voltamperométrica del par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ en buffer de fosfatos pH 7 ($I=0.1$) sobre electrodos de oro liso. La $dE/dT=v$ aumenta en el sentido de la flecha (20, 40, 60, 80, y $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). (B) Gráfico de $\ln i_{pc}$ vs $\ln v$ que se emplea para calcular el valor del área geométrica de dichos electrodos.

Los electrodos de oro policristalino para uso en MECC fueron tratados superficialmente antes de emplearlos. En la Figura 3-AI-II se muestra un esquema

simplificado de la secuencia de limpieza superficial de los substratos de oro policristalino sobre cuarzo corte AT y $f_0 = 5$ MHz. Inicialmente, los electrodos son pulidos a mano sobre un paño Buehler impregnado con una suspensión acuosa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.1 μm de diámetro para luego ser enjuagadas con agua deionizada. A continuación, dichas superficies fueron sumergidas en mezcla crómica ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) para efectuar su limpieza química. Finalmente, se enjuagaron con HNO_3 al 10% y agua deionizada y se secaron bajo atmósfera de N_2 .

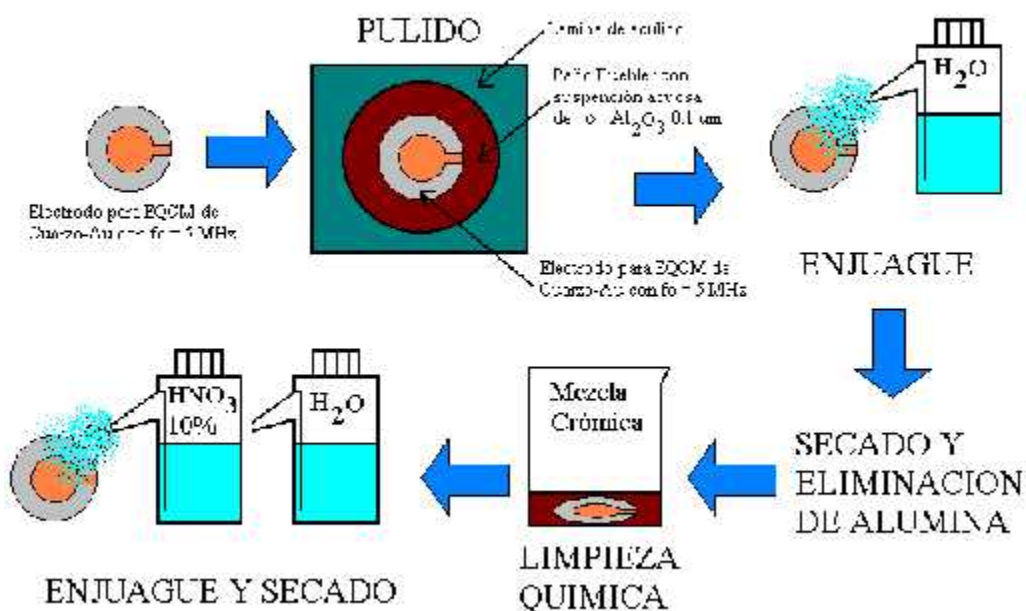


Figura 3-AI-II. Secuencia de pasos que conforman el pretratamiento superficial de los electrodos de oro policristalino empleados en la técnica de MECC.

El factor de rugosidad de estas superficies fue evaluado por desorción electroquímica de SAEs a base de $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (**1**), monitoreando dicho proceso con VC y MECC (Figura 1-AIV-II) y tomando como referencia el recubrimiento del mismo tiol sobre oro liso (en la Figura 2-II) mediante la relación

$$R = \frac{Q_{SAEs}}{nF\Gamma_{liso}A_{geom}} \quad (4-1)$$

donde Q_{SAES} es la carga eléctrica resultante de la integración del área bajo el pico del voltamperograma cíclico de desorción de **1**, n son los moles de electrones asociados a la desorción de 1 mol de tiol, F es la constante de Faraday²¹⁷ (9.64846×10^4 C/mol e⁻), Γ_{liso} es el recubrimiento máximo de los tioles sobre electrodos de oro obtenidos a la llama del mechero (factor de rugosidad de 1.1) y A_{geom} es el área geométrica de las superficies de oro policristalino (5.46 cm^2). La obtención de (4-I) puede verse en el anexo II de este capítulo.

Finalmente, en la Tabla 1-AI-II se muestran algunos resultados experimentales para la evaluación del factor de rugosidad (R) de tres superficies de electrodo distintas donde es posible constatar que los electrodos empleados para MECC son 4.2-5.6 veces más rugosos que uno liso.

Tabla 1-AI-II. Factor de rugosidad para superficies de oro policristalino, evaluado por el método de desorción de adsorbatos.

ELECTRODO	R
1	5.6
2	4.2
3	4.2

ANEXO II

OBTENCIÓN DE LA RELACIÓN MATEMÁTICA PARA EL CÁLCULO DEL FACTOR DE RUGOSIDAD EN ELECTRODOS DE ORO POLICRISTALINO

El área de una superficie puede ser determinada con herramientas ordinarias diseñadas para medir el **área geométrica** de dicha superficie (A_{geom}), la cual es definida como la proyección plana y paralela al **área real** de la superficie (A_{real}) ubicada en los límites visibles de la fase²¹⁹. De acuerdo con esta definición, el A_{geom} puede ser calculada en base a conocimientos de geometría euclidiana y a mediciones puramente macroscópicas. Por consiguiente, sólo para algunos líquidos el área geométrica coincide con el área real de su superficie.

Evidentemente, la exactitud con que se mide el área real de una superficie depende de la sensibilidad de la técnica empleada para conseguir este dato²¹⁹. En este rubro, las técnicas empleadas para la medición del área real superficial pueden ser clasificadas como *ex situ* o *in situ*. De manera particular, el **Método de BET** es la técnica *ex situ* por excelencia, pero desafortunadamente en muchas ocasiones sus resultados no concuerdan con metodologías *in situ* como el **Método de Capacitancia de Doble Capa** o el **Método de Impedancia Faradaica** las cuales reportan el **área electroactiva real** que, para los electroquímicos, tiene mayor trascendencia.

Bajo estas premisas, la razón matemática²¹⁹ que relaciona al A_{real} con el A_{geom} se denomina **factor de rugosidad (R)**

$$R = \frac{A_{real}}{A_{geom}} \quad (1-II)$$

la cual, en nuestro caso, podemos modificar como sigue. El recubrimiento de SAEs en oro liso (Γ_{liso}) puede expresarse en función de la carga eléctrica (Q_{SAEs}) asociada a la reacción de desorción^{21,23}

$$\Gamma_{liso} = \frac{Q_{SAEs}}{nFA_{real}} \quad (2-II)$$

de donde podemos despejar A_{real}

$$A_{real} = \frac{Q_{SAEs}}{nF\Gamma_{liso}} \quad (3-II)$$

para sustituirla en (1-II) y obtener finalmente

$$R = \frac{Q_{SAEs}}{nF\Gamma_{liso} A_{geom}} \quad (4-II)$$

que corresponde a la ecuación que permite evaluar R en función de parámetros experimentales.

ANEXO III

CÁLCULO DE LA MASA ASOCIADA A LA DESORCIÓN DE TIOLES INMOVILIZADOS SOBRE ORO

El valor de la masa asociada a la desorción interfacial de los tioles que forman una SAEs puede estimarse monitoreando el proceso con VC y MECC. Las ecuaciones correspondientes para efectuar estos cálculos se desarrollan a continuación.

A. Método de Voltamperometría Cíclica.

El recubrimiento de una superficie puede ser evaluado por VC si el adsorbato es electroquímicamente activo (Figura 1A-AIII-II). En nuestro caso, los tioles que conforman una SAEs lo son y su recubrimiento puede evaluarse de acuerdo a la expresión^{1,2}

$$\Gamma_{SAEs} = \frac{\text{moles}_{\text{tiol}}}{A_{\text{real}}} \quad (1\text{-III})$$

que en función de la masa normalizada al área real (m_{tiol}) y peso molecular del tiol (MW_{tiol}) se transforma en

$$\Gamma_{SAEs} = \frac{m_{\text{tiol}}}{MW_{\text{tiol}} \cdot A_{\text{real}}} = \frac{m_{\text{tiol}}}{MW_{\text{tiol}}} \quad (2\text{-III})$$

Finalmente, a partir de (2-III) podemos despejar la masa normalizada al área que se asocia a la desorción de tioles interfaciales

$$m_{\text{tiol}} = \Gamma_{SAEs} \cdot MW_{\text{tiol}} \quad (3\text{-III})$$

B. Método de Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo.

El cambio de masa (Δm_{tiol}) asociado con la desorción de los mismos sustratos puede ser evaluado empleando la ecuación de Sauerbrey²⁰⁴⁻²⁰⁷ que rige los procesos monitoreados por MECC (Figura 1B-AIII-II)

$$\Delta m_{tiol} = -C'_f (\Delta f_{des}) \quad (4-III)$$

donde Uf_{des} es el cambio en frecuencia del resonador de cuarzo asociada únicamente a la desorción de tioles (Figura 1B-AIII-II) y, C'_f es el recíproco de la constante de Sauerbrey ($17.7 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{g}$).

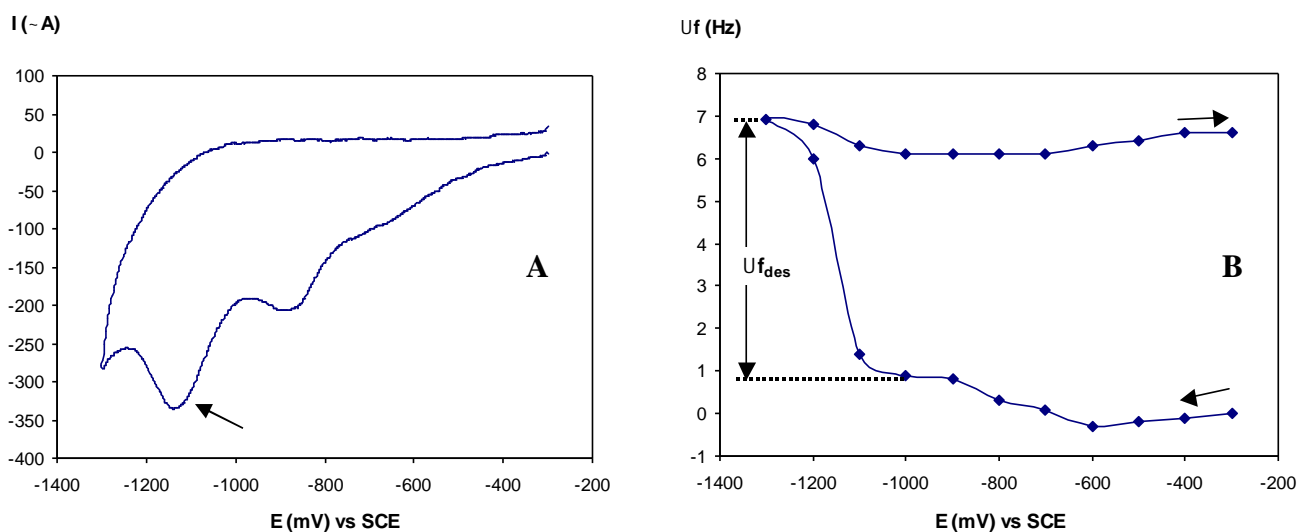


Figura 1-AIII-II. (A) Voltamperograma cíclico de la desorción de tioles $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ en KOH 0.5M a partir de un electrodo de oro policristalino empleado como resonador para MECC, donde el $E_{p,red}$ es cercano a -1135 mV vs SCE (el barrido de potencial comienza en -300 mV y en sentido catódico con un valor de $dE/dt=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), y (B) cambio de frecuencia total (Uf) del sensor de la MECC durante el desarrollo del voltamperograma cíclico, donde el cambio de frecuencia asociado únicamente a la desorción electroquímica de los tioles es la zona limitada por Uf_{des} .

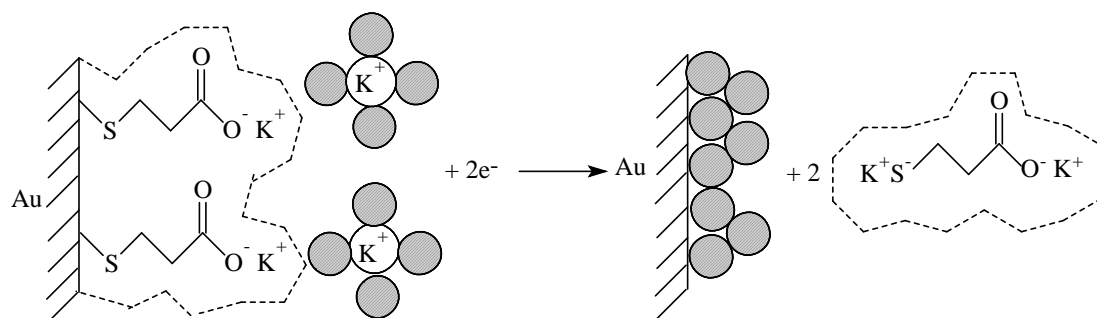
Nota : Resultados similares son obtenidos para la desorción superficial de tioles $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

ANEXO IV

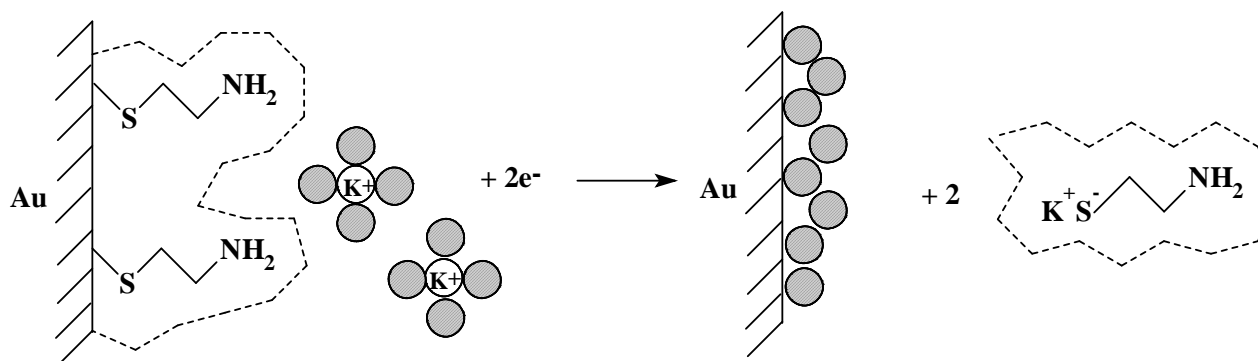
CÁLCULO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA QUE SOLVATAN INTERFACIALMENTE A CADA TIOL INMOVILIZADO SOBRE SUPERFICIES DE ORO

La masa asociada con la desorción de los tioles (m_{tiol}) ha sido evaluada experimentalmente con VC (ecuación 3-III), así como el cambio de masa total (Um_{tiol}) asociado con el mismo proceso (ecuación 4-III). En general, el proceso completo de desorción puede ser físicamente visualizado con los siguientes esquemas simplificados:

(a) Desorción de 1 a partir de electrodos de oro. El área entre líneas discontinuas representa las moléculas de agua de solvatación de tioles interfaciales y los círculos oscuros representan moléculas de agua distintas a las anteriores.



(b) Desorción de 2 a partir de electrodos de oro. La convención en simbología es similar a la anterior.



En adición, con los resultados expuestos en las Tablas 1-II y 2-II, puede ser determinado el número experimental de moléculas de agua que interfacialmente solvatan a cada molécula de

tiol quimiadsorbido ($Z_{EXP}^{H_2O}$) y, complementariamente, la validez de estos cálculos pueden ser comparados con un modelo teórico que genere el número aproximado para el mismo parámetro microscópico ($Z_{TEORICAS}^{H_2O}$).

A. Cálculo de $Z_{EXP}^{H_2O}$ empleando datos experimentales.

El balance de masa correspondiente a la desorción de tioles puede ser puesto en función del cambio de masa reportado por MECC (Um_{tiol}) como

$$\Delta m_{tiol} = m_{adsorbe} - m_{desorbe} \quad (1-IV)$$

donde $m_{adsorbe}$ representa la masa de medio electrolítico que se adsorbe y ocupará el espacio que libera la masa desorbida de tiol correspondiente, $m_{desorbe}$.

La $m_{adsorbe}$ puede expresarse en función del área real superficial (A_{real}), de la densidad (\dots_{medio}) y volúmen del medio (V_{medio}) que ocupa el espacio dejado por el tiol cuando se desorbe

$$m_{adsorbe} = \frac{\dots_{medio} \cdot V_{medio}}{A_{real}} \quad (2-IV)$$

La $m_{desorbe}$ puede ser expresada en función de m_{tiol} y de la masa que corresponde a las moléculas de agua que solvatan interfacialmente a cada tiol ($m_{EXP}^{H_2O}$), como sigue

$$m_{desorbe} = m_{tiol} + m_{EXP}^{H_2O} \quad (3-IV)$$

Al substituir (2-IV) y (3-IV) en (1-IV) obtenemos una nueva relación

$$\Delta m_{tiol} = \frac{\dots_{medio} \cdot V_{medio}}{A_{real}} - m_{tiol} - m_{EXP}^{H_2O} \quad (4-IV)$$

que puede ser simplificada asumiendo que el medio adsorbido en el electrodo, luego de que el tiol se desorbió, es despreciable en dicha expresión. Matemáticamente ésto es factible ya que

si en todo momento de la desorción $U_f > 0$, entonces $U_m < 0$ en todo momento (ecuación 4-III). Físicamente ésto es debido a que el medio adsorbido (constituido principalmente por moléculas de agua) no interacciona fuertemente con la superficie del electrodo como para hacer variar dramáticamente la frecuencia de vibración del cristal de cuarzo. De esta forma (4-IV) puede describirse de la siguiente manera

$$\Delta m_{tiol} = -m_{tiol} - m_{EXP}^{H_2O} \quad (5-IV)$$

de donde podemos despejar $m_{EXP}^{H_2O}$ como

$$m_{EXP}^{H_2O} = -m_{tiol} - \Delta m_{tiol} \quad (6-IV)$$

Luego, si se consideran las ecuaciones 3-III y 4-III en (6-IV) obtendremos la relación de $m_{EXP}^{H_2O}$ en función de parámetros experimentales

$$m_{EXP}^{H_2O} = -\Gamma_{SAEs} \cdot MW_{tiol} + C_f' (\Delta f_{des}) \quad (7-IV)$$

Ahora bien, si suponemos que existen $Z_{EXP}^{H_2O} \cdot MW_{H_2O}$ que rodean a cada $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ de tiol interfacial, Γ_{SAEs} , entonces podemos obtener una expresión fundamental para $m_{EXP}^{H_2O}$

$$m_{EXP}^{H_2O} = Z_{EXP}^{H_2O} \cdot MW_{H_2O} \cdot \Gamma_{SAEs} \quad (8-IV)$$

donde MW_{H_2O} es el peso molecular del agua.

Finalmente, igualando las ecuaciones 7-IV y 8-IV obtenemos una nueva relación matemática de la que podemos despejar $Z_{EXP}^{H_2O}$ en función de variables experimentales (ver resultados en la Tabla 3-II)

$$Z_{EXP}^{H_2O} = \frac{C_f' (\Delta f_{des}) - \Gamma_{SAEs} \cdot MW_{tiol}}{MW_{H_2O} \cdot \Gamma_{SAEs}} \quad (9-IV)$$

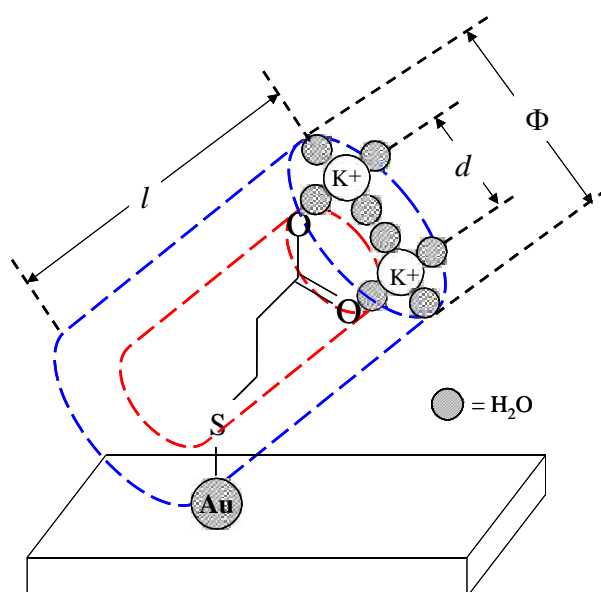
B. Cálculo de $Z_{TEORICAS}^{H_2O}$ empleando un modelo teórico.

Este modelo teórico, desarrollado por nosotros, es bastante aproximado porque considera las siguientes consideraciones de corte fundamental :

- El efecto de compresión que las especies presentes en la interfase sufren a causa del campo eléctrico interfacial es despreciable.
- La difusión superficial de cada tiol es despreciable para la ventana de tiempo experimental que tienen la VC y la MECC. Obviamente, ésto supone que el grado de libertad de movimiento primordial a temperatura ambiente, es el de presión entorno al enlace Au-S.
- Las partículas que conforman el modelo son, los tioles que forman la SAEs, los iones que mantienen la electroneutralidad de tioles cargados eléctricamente y, las $Z_{TEORICAS}^{H_2O}$ moléculas de agua que solvatan a cada molécula de tiol a manera de un cilindro envolvente de diámetro Φ .
- Las estructuras de moléculas de agua e iones se aproximan a una esfera perfecta y la del tiol a un cilindro de diámetro d y longitud efectiva l .
- De acuerdo con la literatura química^{1,220}, se ha reportado que cuando el tiol está confinado, existe un ángulo de inclinación de la cadena alifática de aproximadamente 30° con respecto a la normal de la superficie.

Caso 1. La interfase Au-1 puede visualizarse como en la Figura 1-AIV-II.

Figura 1-AIV-II. Visualización hipotética de la disposición estructural de un tiol **I** inmovilizado sobre una superficie de oro. Se colocan dos iones K^+ solvatados para representar la electroneutralización de la carga deslocalizada generada entre los oxígenos del grupo carboxilato.



Para la interfase Au-1, el valor aproximado de l fue calculado en base a la Figura 2-AIV-II

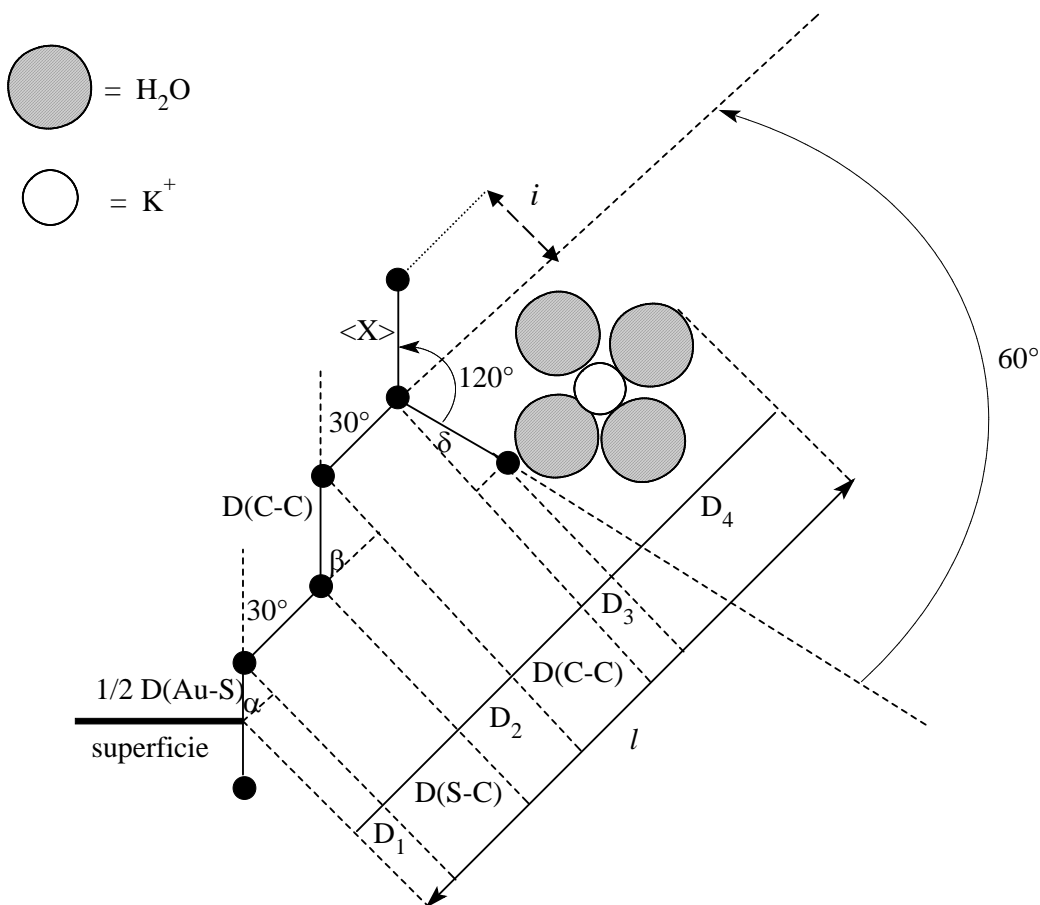


Figura 2-AIV-II. Esquema simplificado de un tiol superficial I utilizado para el cálculo de la longitud (l) de estas moléculas. Observación: $r \approx s \approx u \approx 30^\circ$.

De acuerdo con la Figura 2-AIV-II la longitud del tiol (l) está definida por

$$l = D_1 + D(S - C) + D_2 + D(C - C) + D_3 + D_4 \quad (10-IV)$$

donde podemos visualizar que

$$D_1 = 1/2 \cdot D(Au - S) \cdot \cos r \quad (11-IV)$$

$$D_2 = D(C - C) \cdot \cos s \quad (12-IV)$$

$$D_3 = \langle x \rangle \cdot \sin u \approx \frac{D(C - O) + D(C = O)}{2} \cdot \sin u \quad (13-IV)$$

$$D_4 = 2 \cdot r_{ION}^{K^+} + 4 \cdot r_w \quad (14-IV)$$

La simbología $D(X-Y)$ denota las distancias de enlace (D) entre los átomos X y Y, $r_{ION}^{K^+}$ indica el radio iónico del K^+ , y r_w denota el radio de una molécula de agua. Por lo tanto, podemos escribir (10-IV) como una nueva ecuación

$$l = \frac{1}{2} \cdot D(Au - S) \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} + D(S - C) + D(C - C) \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{D(C - O) + D(C = O)}{2} \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot r_{ION}^{K^+} + 4 \cdot r_w \quad (15-IV)$$

Particularmente, las distancias de enlace $D(X-Y)$ fueron calculadas a partir de los valores de radios covalentes en fase gaseosa reportados en la literatura⁵⁴, mientras que en la Tabla 1-AIV-II se muestran las estimaciones obtenidas.

Tabla 1-AIV-II. Valores estimados de las longitudes de enlace $D(X-Y)$ ⁵⁴. El valor de r_w fue tomado de la referencia 221.

D(Au-S)	D(S-C)	D(C-C)	D(C-O)	D(C=O)	D(N-H)	$r_{ION}^{K^+}$	r_w
2.46 Å	1.79 Å	1.54 Å	1.50 Å	1.13 Å	1.12 Å	1.52 Å	1.38 Å

La sustitución de estos parámetros en (15-IV) genera el valor aproximado de la longitud (l) del tiol **1** inmovilizado en la interface

$$l = 14.94 \text{ Å} \quad (16-IV)$$

Complementariamente, y siguiendo el esquema de la Figura 1-AIV-II, podemos definir los valores aproximados de d y Φ como

$$d = 2 \cdot i = 2 \cdot \langle X \rangle \cdot \text{Sen}60^\circ = \sqrt{3} \cdot \langle X \rangle \approx \sqrt{3} \cdot \frac{D(C - O) + D(C = O)}{2} \quad (17-IV)$$

$$\Phi = d + 2 \cdot r_{ION}^{K^+} + 4 \cdot r_w \quad (18-IV)$$

que finalmente adoptan los siguientes valores

$$d = 2.27 \text{ Å} \quad (19-IV)$$

$$\Phi = 10.83 \text{ Å} \quad (20-IV)$$

Consecuentemente y de acuerdo con la Figura 1-AIV-II, el volúmen ocupado por moléculas de agua de solvatación $V_{TEORICAS}^{H_2O}$ está definido matemáticamente por la diferencia entre el volúmen del cilindro exterior ($V_{EXT}^{H_2O}$) y el volúmen del cilindro interior ($V_{INT}^{H_2O}$)

$$V_{TEORICAS}^{H_2O} = V_{EXT}^{H_2O} - V_{INT}^{H_2O} \quad (21-IV)$$

Entonces, se deduce que el $V_{TEORICAS}^{H_2O}$ debe estar ocupado por $Z_{TEORICAS}^{H_2O}$ veces el volúmen de una sola molécula de agua, V^{H_2O} , o sea $Z_{TEORICAS}^{H_2O} \cdot V^{H_2O}$. De esta forma, podemos describir (21-IV) como

$$Z_{TEORICAS}^{H_2O} = \frac{V_{EXT}^{H_2O} - V_{INT}^{H_2O}}{V^{H_2O}} \quad (22-IV)$$

Individualmente, los valores de $V_{EXT}^{H_2O}$, $V_{INT}^{H_2O}$ y de V^{H_2O} quedan definidos en función de parámetros microscópicos que componen sus correspondientes expresiones euclidianas

$$V_{EXT}^{H_2O} = f \cdot \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 \cdot l = \frac{f}{4} \cdot \Phi^2 \cdot l \quad (23-IV)$$

$$V_{INT}^{H_2O} = f \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot l = \frac{f}{4} \cdot d^2 \cdot l \quad (24-IV)$$

$$V^{H_2O} = \frac{4}{3} \cdot f \cdot (r_w)^3 \quad (25-IV)$$

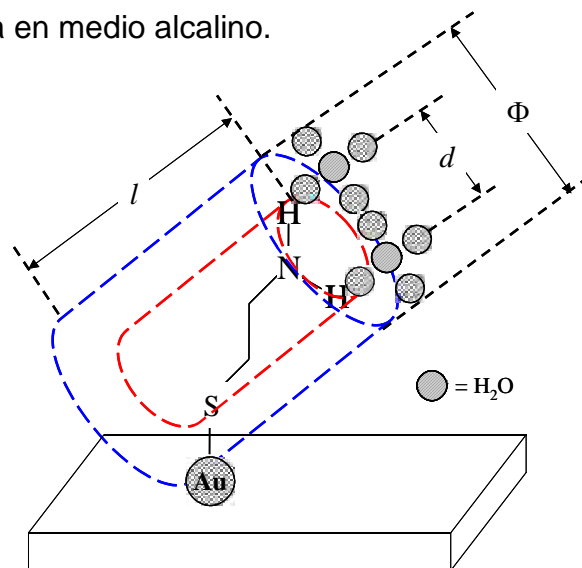
Finalmente, las ecuaciones (23-IV) a (25-IV) pueden ser substituidas en (22-IV) para obtenerse la relación matemática que permite calcular el valor de $Z_{TEORICAS}^{H_2O}$, a partir de los valores de (19-IV), (20-IV) y r_w (ver Tabla 3-II)

$$Z_{TEORICAS}^{H_2O} = \frac{3 \cdot l \cdot (\Phi^2 - d^2)}{16 \cdot (r_w)^3} \quad (26-IV)$$

$$Z_{TEORICAS}^{H_2O} \approx 119 \quad (27-IV)$$

Caso 2. La interfase Au-2 puede visualizarse de forma similar a la que se presenta en la Figura 3-AIV-II pero, para mantener la simplicidad del esquema, se reemplazó el espacio que ocupaba el ión K^+ por otra molécula de agua, así como la redefinición de la longitud l , en virtud de la neutralidad que el tiol interfacial observa en medio alcalino.

Figura 3-AIV-II. Visualización hipotética de la disposición estructural de un tiol 2 inmovilizado sobre una superficie de oro. En virtud de la neutralidad de esta especie, se colocan moléculas de agua en lugar de iones K^+ para mantener la simplicidad del esquema.



El valor aproximado de l fue calculado en base a la Figura 4-AIV-II

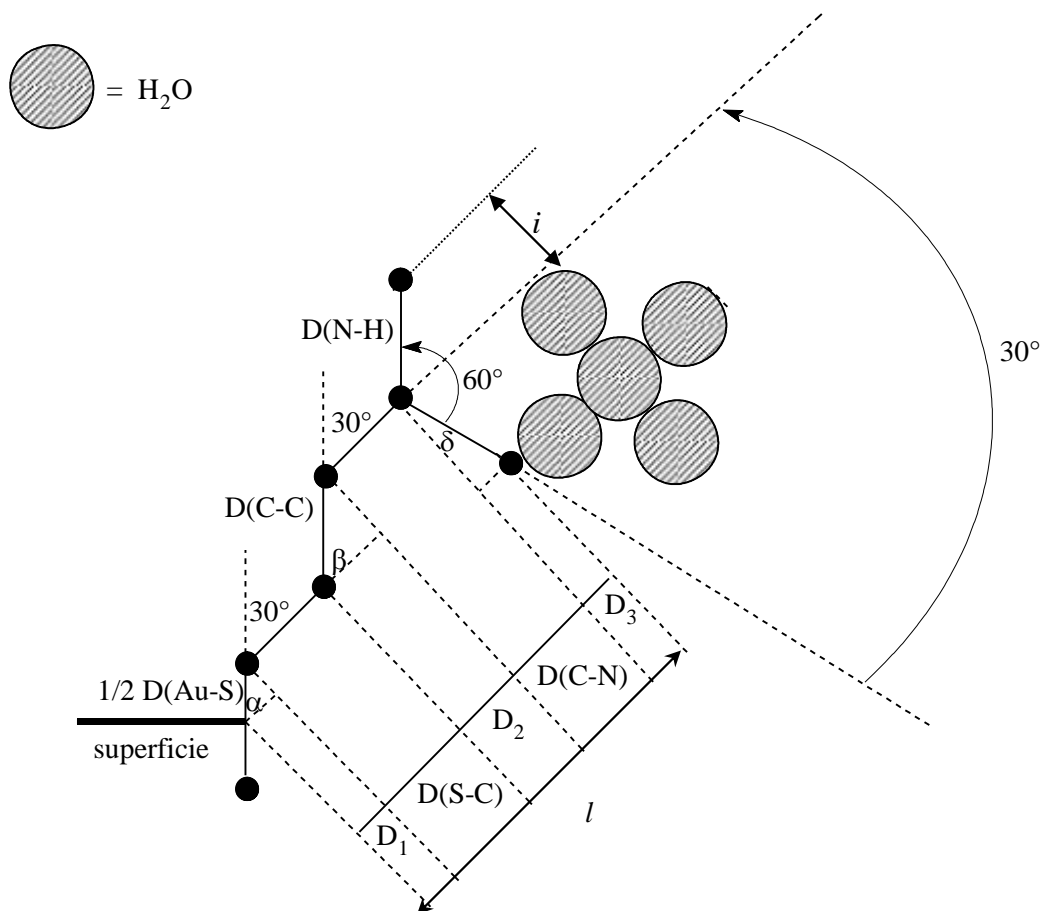


Figura 4-AIV-II. Esquema simplificado de un tiol superficial 2 utilizado para el cálculo de la longitud (l) de estas moléculas. Observación: $\angle \text{O-S-O} = 30^\circ$ y $\angle \text{C-N-O} = 60^\circ$.

De acuerdo con la Figura 4-AIV-II la longitud del tiol (l) está definida como

$$l = D_1 + D(S - C) + D_2 + D(C - N) + D_3 \quad (28-IV)$$

que a su vez puede expresarse en función de (11-IV), (12-IV)

$$D_3 = D(N - H) \cdot \text{Sen}u \quad (29-IV)$$

para transformarse en

$$l = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot D(Au - S) + D(S - C) + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot D(C - C) + D(C - N) + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot D(N - H) \quad (30-IV)$$

Finalmente, de acuerdo con los valores de la Tabla 1-AIV-II se encontró que el valor de la longitud del tiol **2** inmovilizado en la interface es

$$l = 9.43A^\circ \quad (31-IV)$$

Adicionalmente, podemos complementar el cálculo de parámetros microscópicos empleando las definiciones para d y Φ

$$d = 2 \cdot i = 2 \cdot D(N - H) \cdot \text{Sen}30^\circ = D(N - H) \quad (32-IV)$$

$$\Phi = d + 6 \cdot r_w = D(N - H) + 6 \cdot r_w \quad (33-IV)$$

en las que podemos substituir los valores necesarios a partir de la Tabla 1-AIV-II para obtener las magnitudes de dichos parámetros

$$d = 1.12A^\circ \quad (34-IV)$$

$$\Phi = 9.40A^\circ \quad (35-IV)$$

Concluyendo, para calcular el valor de $Z_{TEORICAS}^{H_2O}$ que rodean al tiol **2** interfacial podemos emplear la ecuación (26-IV), los datos (31-IV), (34-IV), (35-IV), y la Tabla 1-AIV-II (ver resultados en la Tabla 3-II)

$$Z_{TEORICAS}^{H_2O} = \frac{3 \cdot l \cdot (\Phi^2 - d^2)}{16 \cdot (r_w)^3} \quad (26-IV)$$

$$Z_{TEORICAS}^{H_2O} \approx 41 \quad (36-IV)$$

ANEXO V

ESTIMACIÓN DE LA FRACCIÓN DE RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL DE TIOLES SOBRE SUPERFICIES DE ORO

La **fracción de recubrimiento superficial máxima** de los tioles (Θ_{tiol}^{max}) sobre electrodos de oro puede ser estimada en base a nuestro modelo teórico de adsorción propuesto en el anexo IV para estos adsorbatos.

Por definición, la fracción de recubrimiento está en función del recubrimiento máximo de los tioles ($\Gamma_{max,tiol}$) y del recubrimiento a saturación de la superficie cuando una monocapa de estos compuestos se forma en la superficie del sustrato ($\Gamma_{m,tiol}$)

$$\Theta_{tiol} = \frac{\Gamma_{max,tiol}}{\Gamma_{m,tiol}} \quad (1-V)$$

De la ecuación (1-V), experimentalmente hemos encontrado las magnitudes correspondientes a $\Gamma_{max,tiol}$ (Tabla 1-II), mientras que la magnitud de $\Gamma_{m,tiol}$ puede ser estimada en base al modelo teórico de adsorción discutido en el anexo anterior.

De esta forma podemos definir una expresión para $\Gamma_{m,tiol}$ en función de parámetros puramente microscópicos

$$\Gamma_{m,tiol} = \frac{1}{A_{tiol} \cdot N_A} \quad (2-V)$$

donde A_{tiol} es el área efectiva que una sola molécula de tiol recubre sobre la superficie, y N_A es el número de Avogadro.

De acuerdo al modelo teórico de adsorción, el movimiento de presesión de cada tiol entorno a una recta normal a la superficie no es despreciable, por lo tanto el área efectiva del tiol puede evaluarse en función de los parámetros microscópicos representados en la Figura 1-AV-II

$$A_{tiol} \approx A_{sup} = f \cdot t^2 \quad (3-V)$$

Alternativamente, el parámetro t puede escribirse en función de la longitud del tiol (l) y del ángulo del tiol con respecto a la normal (30°)

$$t = l \cdot \text{Sen}30^\circ = \frac{1}{2}l \quad (4-V)$$

De esta manera, podemos combinar las ecuaciones (3-V) y (4-V) para obtener

$$A_{tiol} = \frac{1}{4}f \cdot l^2 \quad (5-V)$$

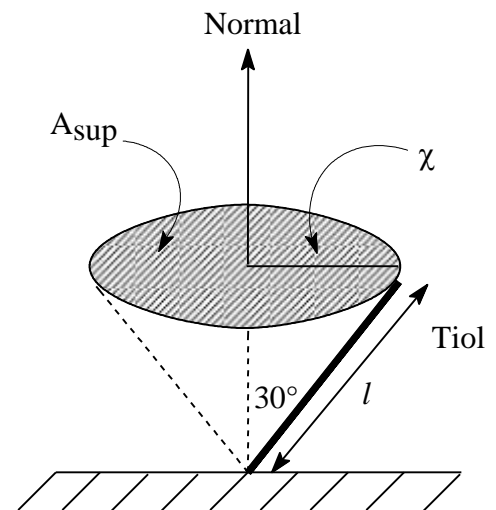
que al substituir en la ecuación (2-V) nos proporciona

$$\Gamma_m = \frac{4}{f \cdot l^2 \cdot N_A} \quad (6-V)$$

Finalmente, solo resta substituir (6-V) en la ecuación (1-V) para obtener la expresión de Θ_{tiol}^{max} buscada

$$\Theta_{tiol}^{max} = \frac{1}{4} \cdot \Gamma_{max,tiol} \cdot f \cdot l^2 \cdot N_A \quad (7-V)$$

Figura 1-AV-II. Esquema simplificado de la adsorción de un tiol sobre una superficie de oro. Donde A_{sup} representa el área superior definida por la precesión del tiol en torno a la recta normal, t es el radio de esta área y, l corresponde a la longitud del tiol calculada en el anexo IV.



Ahora, podemos substituir los valores reportados en la Tabla 1-II para $\Gamma_{\max, \text{tiol}}$ de cada tiol, así como los valores estimados para I (anexo IV) en la ecuación (7-V), para estimar las cantidades correspondientes a $\Theta_{\text{tiol}}^{\max}$ (Tabla 1-AV-II).

Tabla 1-AV-II. Valores estimados para la fracción de recubrimiento superficial máxima $\Theta_{\text{tiol}}^{\max}$ de los tioles **1** y **2** sobre superficies de oro.

Interfase	$\Theta_{\text{tiol}}^{\max}$
Au-1	0.46
Au-2	0.24[♦]

[♦] La referencia 143 reporta un valor de 0.35 para un sistema similar.

CAPÍTULO 2
MODIFICACIÓN QUÍMICA DE SUPERFICIES DE ORO CON ALCANOTIOLES

*“ Un poquito de ensueño te guiará en cada
abismo “*

AMADO NERVO

1. INTRODUCCIÓN

En esta sección se presenta la interpretación de los resultados experimentales para la agregación electrostática de **dendrimeros starburstⁱ de poli(amidoamina) o PAMAM** sobre superficies de oro desnudo y modificado con tioles. Dichos substratos estuvieron sumergidos en buffer de fosfatos ($I=0.1$) con tres valores de pH distintos, 2, 7 y 12, donde se adicionaban sucesivamente concentraciones conocidas de los compuestos dendríticos empleados. Este fenómeno fue estudiado empleando Conductimetría (C) como técnica de análisis de la fase acuosa, y por otro lado el acoplamiento de VC, MECC, y MFA como técnicas de análisis interfaciales^{216,219}.

Los tioles que se emplearon para la modificación de superficies de oro fueron el **ácido 3-mercaptopropiónico (1)**, el cual genera una interfase del tipo Au-1, y el **clorhidrato del 2-aminoetanotiol (2)**, que produce otra interfase del tipo Au-2 (ver capítulo 2). Así mismo, se emplearon dos tipos de dendrimeros PAMAM para su adsorción en superficies de oro desnudo y modificado con tioles, el primero contiene 64 grupos amino periféricos (**3**) y el segundo 64 grupos carboxilo periféricos (**4**). En resumen, fueron estudiadas la formación de cuatro tipos de interfases, Au-3, Au-4, Au-1-3 y Au-2-4 (Figura 1-III).

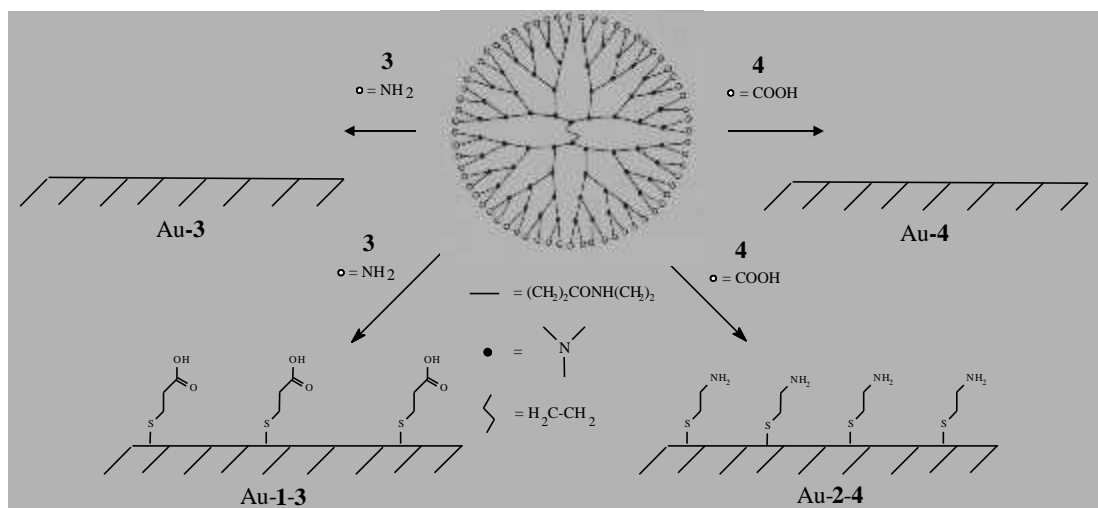


Figura 1-III. Esquema de las superficies de oro modificadas con tioles (Au-1 y Au-2) y de los materiales dendríticos (3 y 4), empleados en la formación de las interfases Au-1-3 y Au-2-4.

La naturaleza química de los dendrímeros en disolución acuosa fue evaluada mediante conductimetría. De esta manera es posible conocer, la carga eléctrica aparente de los dendrímeros en el seno de la disolución, y de los tioles inmovilizados superficialmente en función del pH de la fase acuosa. Por lo tanto, nosotros asumimos que las fuerzas directrices que controlarán el proceso de agregación interfacial de los materiales dendríticos son de tipo **electrostáticas**. Bajo esta premisa, la magnitud del cambio de energía libre de Gibbs estándar durante este proceso fue estimada mediante el ajuste computacional de los puntos experimentales de cada una de las isothermas de adsorción a modelos matemáticos de tipo BET (multicapas) y Frumkin (monocapas). Finalmente, la estructura interfacial de las nuevas superficies de electrodo fueron también caracterizadas por *MFA* (anexo II, capítulo 1).

En virtud de estos fundamentos teóricos, nosotros esperamos que las interfases del tipo **Au-tiol-dendrímoro** sean termodinámicamente más estables y estructuralmente mejor organizadas que sus contrapartes del tipo **Au-dendrímoro**.

2. ESTUDIO CONDUCTIMÉTRICO DE LOS DENDRÍMEROS

La conductimetría es una herramienta electroquímica muy versátil, ya que puede aplicarse en el monitoreo de sistemas químicos en disolución, involucrando el transporte de masa de especies con carga eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico relativamente débil. Bajo estas consideraciones, se procedió a evaluar las propiedades fisicoquímicas fundamentales de los dendrímeros **3** y **4** en fase acuosa empleando esta técnica, cuyos criterios de medición se exponen en la sección de equipo de medición y en la referencia 223.

Con la finalidad de estimar la carga eléctrica que los materiales dendríticos adquieren en medio acuoso a diferentes valores de pH, se determinó el **valor aparente del potencial de fuerza ácida** ($pK_{a,x}^{app}$) de las moléculas dendríticas (donde x es el número aparente de H^+ transferidos por los grupos carboxilo o amino primario protonados periféricos de los dendrímeros). El experimento consistió en medir la conductividad molar (Λ) en función de la concentración de cada tipo de dendrímoro (Figuras 2A-III y 2C-III). Posteriormente, y de acuerdo con la *Ley de Kohlrausch*

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \phi\sqrt{C} \quad (1)$$

donde ρ es la pendiente de la curva, se obtuvo un gráfico de conductividad molar vs la raíz cuadrada de la concentración (Λ vs $C^{1/2}$), a partir de la cual se estimó el valor de la conductividad límite molar (Λ°) para cada especie encontrando el valor de la ordenada al origen de la mejor línea recta que logra ajustarse a los datos experimentales^{222,223} (Figuras 2B-III y 2D-III).

Posteriormente, aplicando el método de Arrhenius²²⁴ se asume que la conductividad molar de un electrolito débil es proporcional al número de iones presentes, o sea, al **grado de ionización del electrolito** (α). Por tanto

$$r = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \quad (2)$$

define el grado de ionización y mediante este parámetro puede ser determinado el valor del $pK_{a,x}^{app}$. Los resultados de estas determinaciones son resumidos en la Tabla 1-III donde además, pueden ser encontrados los valores de otros parámetros de transporte importantes como el radio iónico efectivo (r_{ef}), conductividad molar iónica a dilución infinita (λ°), movilidad iónica a dilución infinita (u°), coeficiente de difusión a dilución infinita (D°) y carga iónica aparente (z^{app}). El tratamiento matemático detallado para estas determinaciones se encuentra en el anexo I.

Tabla 1-III. Parámetros fisicoquímicos determinados por conductimetría en agua a 25°C.

PAMAM	$r_{ef}^\#$ A°	λ° S.cm ² .mol ⁻¹	λ° S.cm ² .mol ⁻¹	$u^\circ/10^{-8}$ V ⁻¹ .m ² .s ⁻¹	D° cm ² .s ⁻¹	z^{app}	$pK_{a,1}^{app}$
3	22.5	937.1	76.29	1.83	1.08	(+)	9.52 [@]
4	22.5	6933.8	1128.41	7.04	1.08	(-)	3.79

La Tabla 1-III demuestra que la conductimetría es capaz de evaluar el valor de $pK_{a,1}^{app}$ que es físicamente lógico esperar, ya que es posible la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares que provoquen que las moléculas de agua sean una base o ácido lo suficientemente débil como para no poder ionizar fuertemente a las moléculas dendríticas.

[#] Obtenido de la referencia 193.

[@] La referencia 193 reporta un valor de 9.5, de esta forma nuestra aproximación es válida.

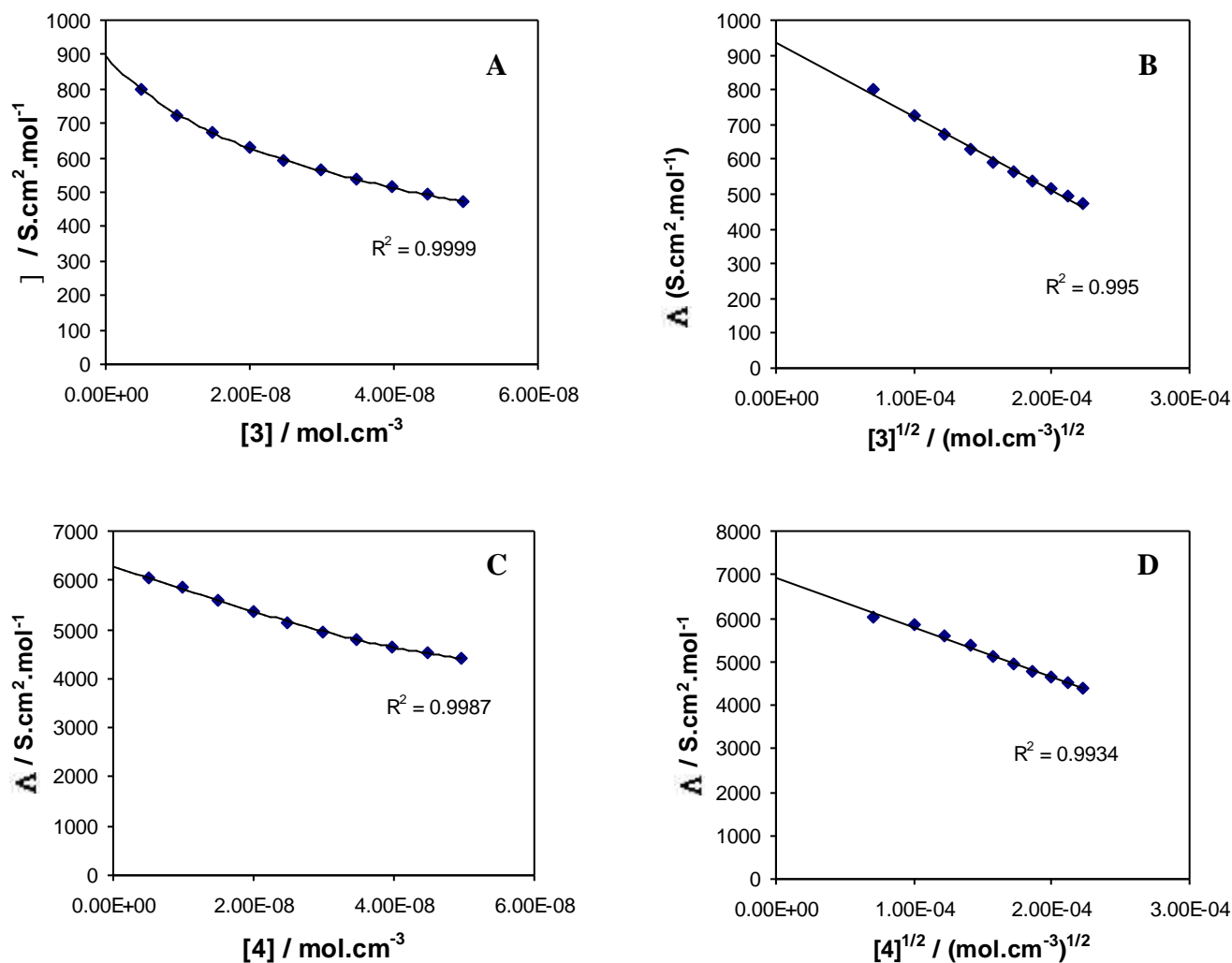
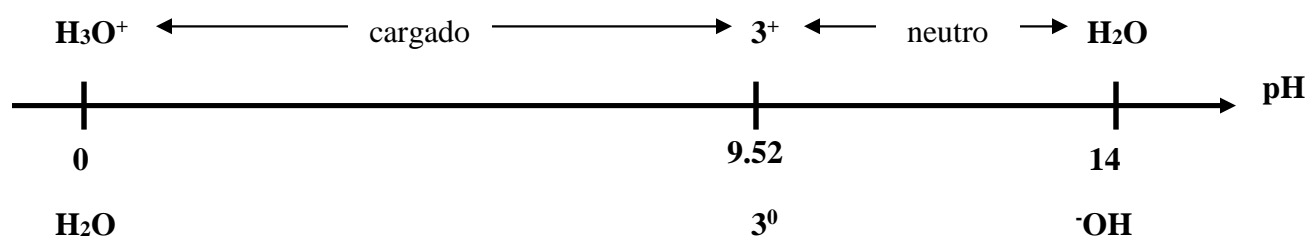


Figura 2-III. Curvas de conductividad molar en función de (A) concentración de dendrímero 3 y, (C) concentración de dendrímero 4. Además, curvas de Kohlrausch para (B) dendrímero 3 y, (D) dendrímero 4. Todos los experimentos se efectuaron en agua a 25 °C.

Entonces, los experimentos conductimétricos demuestran que los dendrímeros 3 y 4 se comportan como bases y ácidos débiles, respectivamente, además de que, bajo las concentraciones empleadas los valores de $pK_{a,1}^{app}$ para cada dendrímero nos permiten predecir que dichas macromoléculas están eléctricamente cargadas en medio acuoso.

En base a este razonamiento las zonas de ionización y neutralidad de los dendrímeros pueden mostrarse en un **Diagrama Lineal de Zonas de Predominio (DZP)** simplificado (Figura 3-III).

□ DZP simplificado para el dendrímero 3



□ DZP simplificado para el dendrímero 4

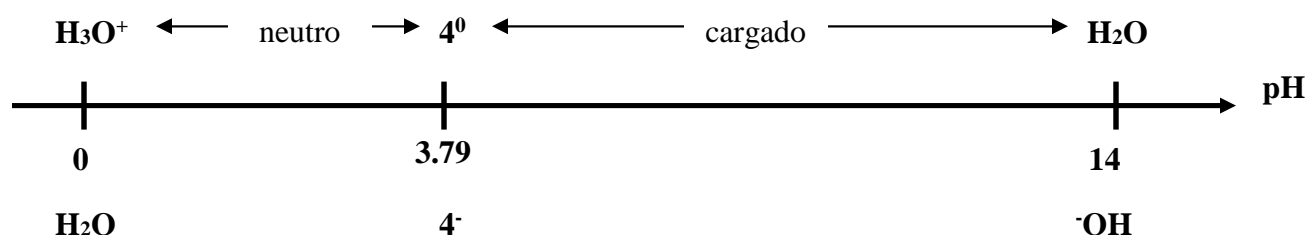


Figura 3-III. Diagramas lineales de zona de predominio (DZP) simplificados para los dendrímeros 3 y 4, así como los rangos de pH en los que dichas moléculas se encuentran neutras o cargadas eléctricamente.

Evidentemente, el grado de ionización de estas especies incidirá fuertemente sobre sus propiedades de adsorción en superficies de oro desnudas y modificadas con tioles, los cuales también están eléctricamente cargados en la interfase.

3. ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE DENDRÍMEROS SOBRE ORO DESNUDO Y MODIFICADO CON TIOLES, CON MICROBALANZA ELECTROQUÍMICA DE CRISTAL DE CUARZO

La agregación de materiales dendríticos sobre electrodos de oro desnudo y modificado con tioles fue monitoreada empleando la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) a circuito abierto. Las combinaciones hechas fueron Au-3, Au-4, Au-1-3, Au-2-4, Au-1-4, y Au-2-3. Los resultados demuestran que la agregación de dendrímeros se puede efectuar sólo en aquellas combinaciones que involucren oro desnudo (Au-3 y Au-4), o bien, tioles y dendrímeros de carga eléctrica opuesta (Au-1-3 y Au-2-4). La adsorción no se

presenta para los experimentos que se caracterizan por combinar dendrímeros y tioles de carga similar⁷¹ (Au-1-4 y Au-2-3).

Los experimentos consistieron en exponer la superficie de un electrodo de oro policristalino, inmovilizado sobre el resonador de cristal de cuarzo de una MEEC, a adiciones sucesivas de materiales dendríticos en disoluciones acuosas de buffer de fosfatos ($I=0.1$) con diferentes valores de pH (2, 7, 12), mientras que la temperatura fue controlada en 25°C. Las concentraciones en celda de los dendrímeros se variaron entre 0-18 μM , donde el porcentaje de los dendrímeros ionizados en disolución varía entre el 85-75 %, respectivamente (anexo I). El **criterio de equilibrio** empleado para hacer las mediciones de frecuencia (f) en el sensor de la microbalanza fue el siguiente: en ausencia de dendrímero en disolución, se espera hasta que la frecuencia de vibración del cristal varié muy poco (± 0.5 Hz), de esta manera suponemos que el intercambio de materia entre la superficie de electrodo y la disolución es imperceptible. Luego, cada vez que se adiciona dendrímero al medio, la frecuencia vuelve a cambiar y la lectura registrada es aquélla donde la frecuencia se estabiliza. Finalmente, los resultados de la agregación interfacial de estas especies se reportan como **Isotermas de Adsorción**, que son gráficos del recubrimiento superficial del adsorbato (Γ) en función de su concentración en el seno del disolvente (C), o sea $\Gamma=\Gamma(C)$ a una temperatura constante.

La expresión matemática que relaciona aproximadamente los cambios de frecuencia (Δf) observados en el resonador de cuarzo de la microbalanza con el recubrimiento de cada uno de los dendrímeros (Γ) es

$$\Gamma = \frac{1}{MW_{dend}} (-\Delta f \cdot C_f') \quad (3)$$

que proviene del tratamiento matemático de la ecuación de Sauerbrey, la cual se desarrolla detalladamente en el anexo II. En esta ecuación, MW_{dend} es la masa molecular de cada dendrímero y C_f' es la constante de Sauerbrey ($17.7 \times 10^{-9} \text{ g.Hz}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Entonces, en virtud de la ecuación (3), la Figura 4-III muestra las isotermas de adsorción correspondientes a cada combinación. El análisis de esta figura demuestra que la forma de las isotermas de adsorción de dendrímeros sobre oro desnudo es claramente diferente a aquéllas sobre oro modificado con tioles. Estos fenómenos pueden ser explicados inicialmente en base a fundamentos puramente termodinámicos.

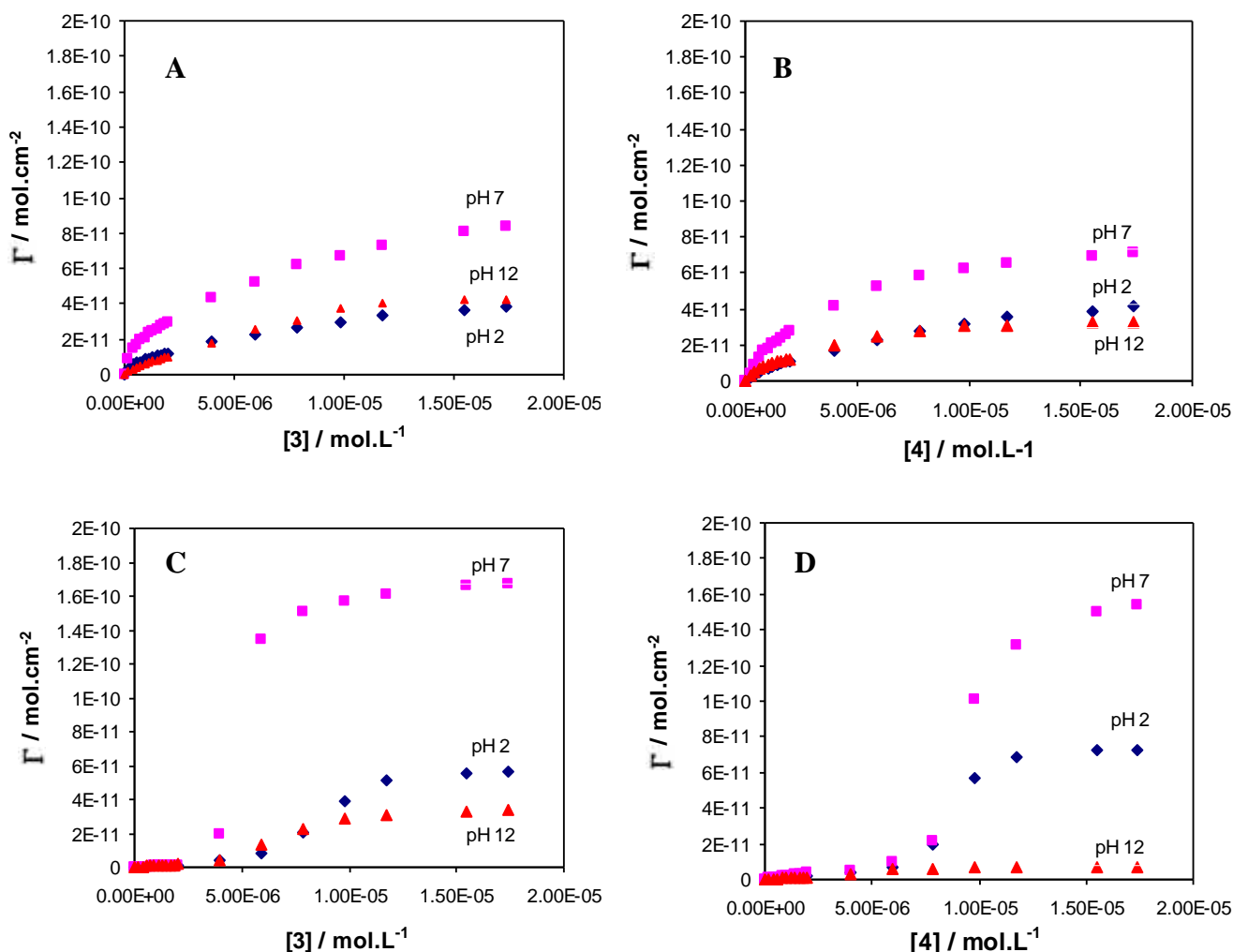
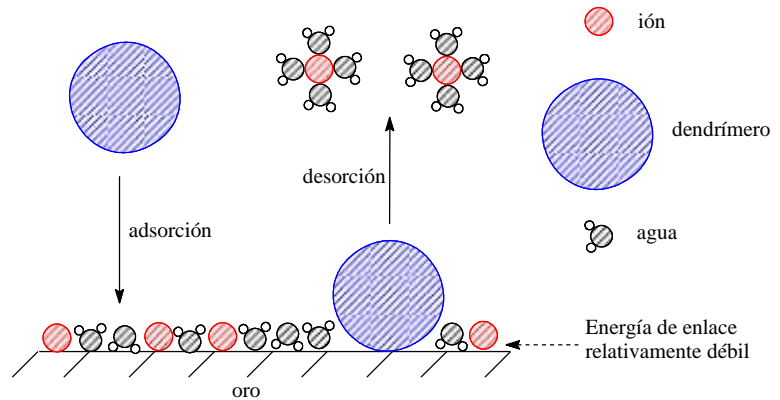


Figura 4-III. Isotermas de adsorción a 25°C en buffer de fosfatos pH 2, 7 y 12 ($I=0.1$) de (A) **3** sobre oro desnudo, Au-3, (B) **4** sobre oro desnudo, Au-4, (C) **3** sobre oro modificado con **1**, Au-1-3, y (D) **4** sobre oro modificado con **2**, Au-2-4.

Caso 1. Adsorción de dendrímeros sobre oro desnudo (Figura 5-III) . Podemos pensar que tanto iones de electrolito soporte como moléculas de agua están adsorbidos sobre oro desnudo con energías de enlace cercanas a las de Van der Waals, y que los dendrímeros en disolución (a cualquier valor de concentración) tienen el potencial electroquímico (\approx) suficiente como para adsorberse por desplazamiento de dichas especies ancladas en la superficie del sustrato. Por tanto, la isoterma de adsorción para estos sistemas presenta una forma *hiperbólica* típica de la adsorción de moléculas sobre sustratos limpios y no porosos²²⁵.

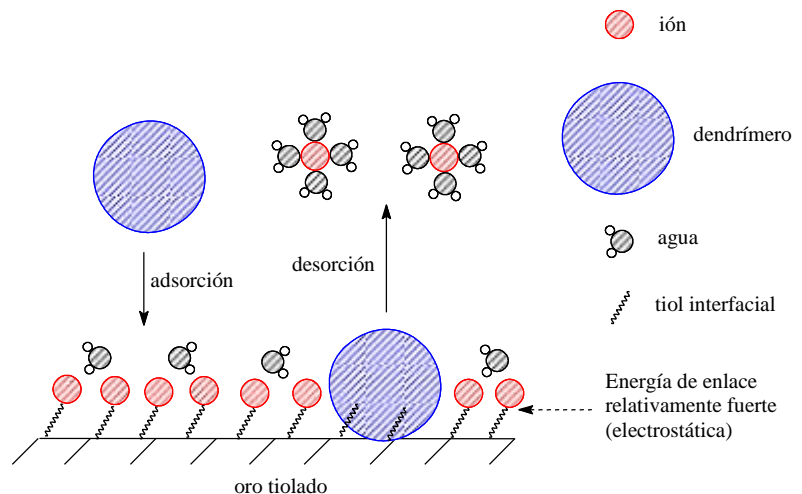
Figura 5-III. Esquema simplificado del proceso de adsorción de dendrímeros sobre substratos de oro desnudo a partir de disoluciones acuosas.



Caso 2. Adsorción de dendrímeros sobre oro modificado con tioles (Figura 6-III).

Podemos pensar que inicialmente hay iones de electrolito interfacialmente unidos a los tioles mediante interacciones cercanas a las electrostáticas, por tanto, en concentraciones relativamente bajas ($< 5 \mu\text{M}$), los dendrímeros en disolución no poseen el potencial electroquímico suficiente (\approx) como para adsorberse por desplazamiento de dichas especies superficiales. Pero cuando se alcanza una concentración dendrítica crítica ($5 \mu\text{M}$), el valor del \approx para dichos adsorbatos es ahora suficiente como para desplazar los iones interfaciales y confinarse en oro tiolado. Sin embargo, cuando la concentración dendrítica en disolución es relativamente alta ($> 5 \mu\text{M}$), los dendrímeros comienzan a estabilizarse en disolución y no se adsorben más. Por consiguiente, la isoterma de adsorción para estos sistemas presenta una forma *sigmoidal* y caracteriza a la adsorción de nuestras moléculas dendríticas sobre substratos de electrodo modificados con tioles. La zona de *no adsorción* a concentraciones dendríticas altas no es posible describirla en función de una isoterma sencilla, ya que su expresión completa también depende de la asociación en disolución de los dendrímeros.

Figura 6-III. Esquema simplificado del proceso de adsorción de dendrímeros sobre substratos de oro tiolado a partir de disoluciones acuosas.



No obstante, todos estos razonamientos son puramente cualitativos y por ello es necesario evaluar la magnitud de los parámetros fisicoquímicos que sustenten nuestras apreciaciones del fenómeno. De esta manera, el siguiente paso en nuestra investigación consistió en estimar los valores de estos parámetros mediante el ajuste computacional²²⁶ de las isothermas de adsorción experimentales a un modelo matemático que describa, por simplicidad, únicamente las zonas de adsorción. Además, dicho modelo debe indicarnos si se forman monocapas o multicapas dendríticas.

3.1 Modelado con Isothermas de BET.

El objetivo de esta sección fue estimar los valores correspondientes al recubrimiento a saturación de la superficie para cada adsorbato dendrítico ($\Gamma_{m,dend}$) para así conocer cuántas capas dendríticas se forman en cada caso experimental. Los datos experimentales fueron ajustados al **Modelo de Isotherma de BET**^{93,96,225,227,228}, el cual ha explicado satisfactoriamente las isothermas de adsorción de gases en multicapas sobre diversas superficies[†]. En nuestro sistema acuoso, nosotros hemos supuesto que las moléculas de adsorbato se encuentran inmersas en un medio electrolítico cuyas especies (disolvente e iones) compiten entre sí, y con los dendrímeros, por sitios activos sobre el sustrato. Además, debido a que la concentración de los materiales dendríticos es relativamente baja, podemos aproximar el comportamiento de dichas especies al de un gas ideal disuelto en el medio electrolítico. Su adsorción puede presentarse en forma de ecuación química como



Las consideraciones de corte fundamental que el *modelo de BET* asume son las siguientes (Figura 7-III) :

- ✓ La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa (tamaño real del poro < 15 Å°).
- ✓ Las moléculas del adsorbato se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, y en equilibrio dinámico entre sí con las moléculas de adsorbato presentes en disolución. Esto implica que la velocidad de adsorción tiene la misma magnitud que la de desorción.

[†] La descripción matemática de los modelos de isoterma de adsorción empleados en este trabajo se condensan en el Anexo IV.

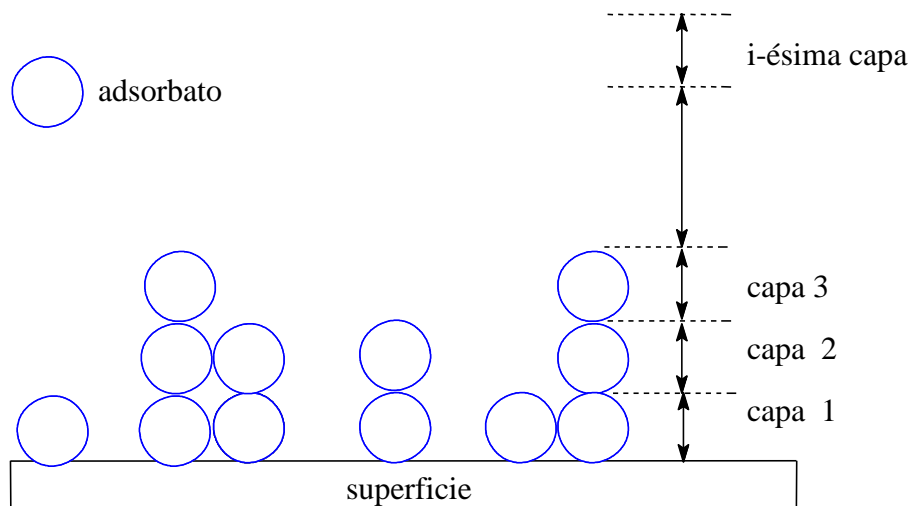


Figura 7-III. Esquema simplificado que explica el Modelo de Adsorción de BET.²²⁵

La ecuación matemática que describe este modelo es

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m B_1 C}{(1 - BC)[1 - C(B - B_1)]} \quad (5)$$

donde $C^\circ = 55.55 \text{ mol.L}^{-1}$ es la concentración estándar, las constantes $B_1 = \frac{K_1}{C^\circ}$ y $B = \frac{K}{C^\circ}$ contienen a su vez las constantes de equilibrio correspondientes a la formación de la capa 1 (K_1), y de las n capas siguientes (K). De esta forma, el cambio de energía libre de Gibbs estándar correspondiente a la formación de la capa 1 (ΔG_m°) está dado por

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln(B_1 C^\circ) \quad (6)$$

mientras que el cambio de energía libre de Gibbs estándar correspondiente a la formación de las n capas siguientes (ΔG_M°) está definido por

$$\Delta G_M^\circ = -RT \ln(BC^\circ) \quad (7)$$

En la Figura 8-III se muestran los gráficos correspondientes a los ajustes de las zonas de adsorción de las isothermas experimentales al modelo matemático de BET. Posteriormente, los parámetros obtenidos por ajuste computacional se condensan en la Tabla 2-III.

Tabla 2-III. Parámetros termodinámicos obtenidos por ajuste computacional de las isothermas de adsorción experimentales a una función de tipo BET. $\chi_{max,dend}$ se obtiene directamente de la Figura 8-III.

Interfase	pH	$\chi_{m,dend}$ mol.cm ⁻²	$\chi_{max,dend}$ mol.cm ⁻²	ΔG_m^* kJ.mol ⁻¹	ΔG_M^* kJ.mol ⁻¹	$\frac{\Gamma_{max,dend}}{\Gamma_{m,dend}}$	r ²
Au-3	2	2.88x10 ⁻¹¹	3.86x10 ⁻¹¹	-41.79	-34.41	1.34	0.9973
	7	6.35x10 ⁻¹¹	8.35x10 ⁻¹¹	-42.34	-34.25	1.31	0.9972
	12	7.17x10 ⁻¹¹	4.24x10 ⁻¹¹	-38.30	-25.27	0.59	0.9974
Au-4	2	6.26x10 ⁻¹¹	4.12x10 ⁻¹¹	-38.65	-13.57	0.65	0.9978
	7	8.74x10 ⁻¹¹	7.10x10 ⁻¹¹	-40.68	-25.70	0.81	0.9994
	12	4.10x10 ⁻¹¹	3.30x10 ⁻¹¹	-40.76	-16.51	0.80	0.9980
Au-1-3	2	8.56x10 ⁻¹¹	5.64x10 ⁻¹¹	-32.20	-37.39	0.66	0.9980
	7	9.96x10 ⁻¹¹	1.67x10 ⁻¹⁰	-32.69	-39.30	1.67	0.9988
	12	7.36x10 ⁻¹¹	3.40x10 ⁻¹¹	-32.89	-37.52	0.46	0.9931
Au-2-4	2	6.33x10 ⁻¹¹	7.27x10 ⁻¹¹	-31.78	-37.87	1.15	0.9988
	7	8.21x10 ⁻¹¹	1.54x10 ⁻¹⁰	-30.75	-38.09	1.87	0.9962
	12	8.96x10 ⁻¹¹	7.25x10 ⁻¹²	-32.24	-33.61	0.08	0.9999

Como puede observarse en la Tabla 2-III, el ajuste de la ecuación (5) a los datos experimentales es aceptable de acuerdo a los valores del cuadrado del factor de correlación, r². Además, puede observarse que los procesos de formación de una monocapa o de multicapas son siempre procesos globalmente espontáneos, tal como lo indican los valores negativos para ΔG_m^* y de ΔG_M^* , respectivamente. No obstante, los valores de mayor importancia en esta tabla lo constituyen $\Gamma_{m,dend}$ y $\Gamma_{max,dend}$, con los cuales podemos estimar el número máximo de capas de dendrímeros formadas sobre el substrato metálico ($\Gamma_{max,dend} / \Gamma_{m,dend}$), así como normalizar las isothermas de adsorción presentadas en la Figura 8-III.

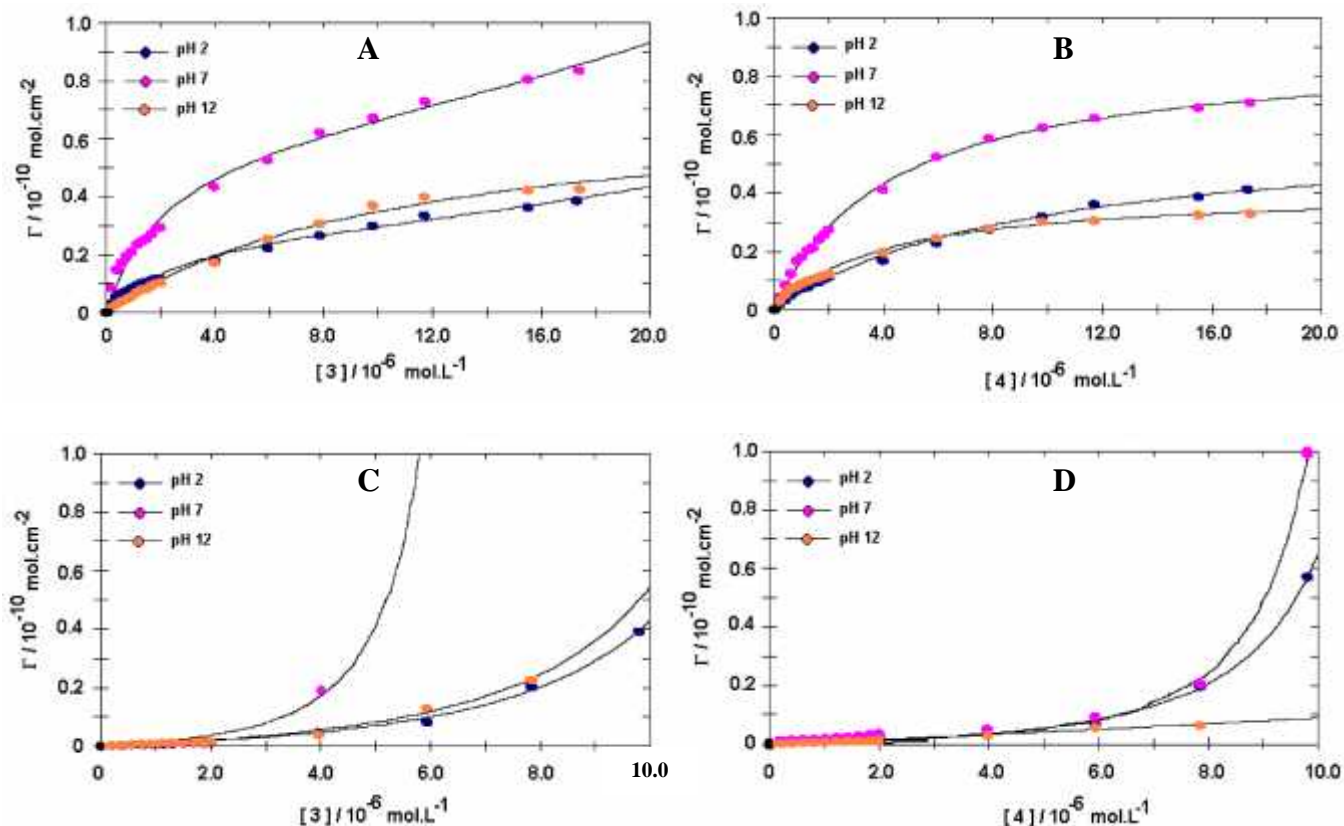


Figura 8-III. *Isotermas de adsorción experimentales a 25°C de 3 y 4 sobre oro desnudo y modificado con 1 y 2, a partir de buffer de fosfatos ($I=0.1$) con tres valores de pH, 2,7, y 12, que generan las interfases (A) Au-3, (B) Au-4, (C) Au-1-3 y (D) Au-2-4. Las cuales fueron posteriormente ajustadas computacionalmente (\emptyset) al modelo de Isoterma de BET.*

3.2 Normalización de las Isotermas de Adsorción.

La normalización de los valores de recubrimiento (Γ_{dend}) en función de la concentración de cada dendrímero, se efectúa con referencia a su correspondiente valor de $\Gamma_{m,dend}$ mediante

la razón $\Theta = \frac{\Gamma_{dend}}{\Gamma_{m,dend}}$, que se denomina **fracción de recubrimiento superficial**. De esta

manera, las isotermas normalizadas se muestran en la Figura 9-III y, para facilitar su análisis (sección 3.3), son separadas en dos grupos distintos. El primer grupo consta de las isotermas de adsorción de dendrímeros sobre oro desnudo (Au-3, Au-4), y el segundo grupo abarca las isotermas de adsorción de los mismos materiales sobre oro modificado con tioles (Au-1-3, Au-2-4).

Ahora estamos en posibilidad de hacer el análisis de la agregación interfacial de dendrímeros en base a fundamentos puramente electrostáticos, por lo que los diagramas de zona de predominio simplificados (DZP) obtenidos en la sección 2 serán muy útiles para explicar las eficiencias de recubrimiento superficial en las isothermas obtenidas.

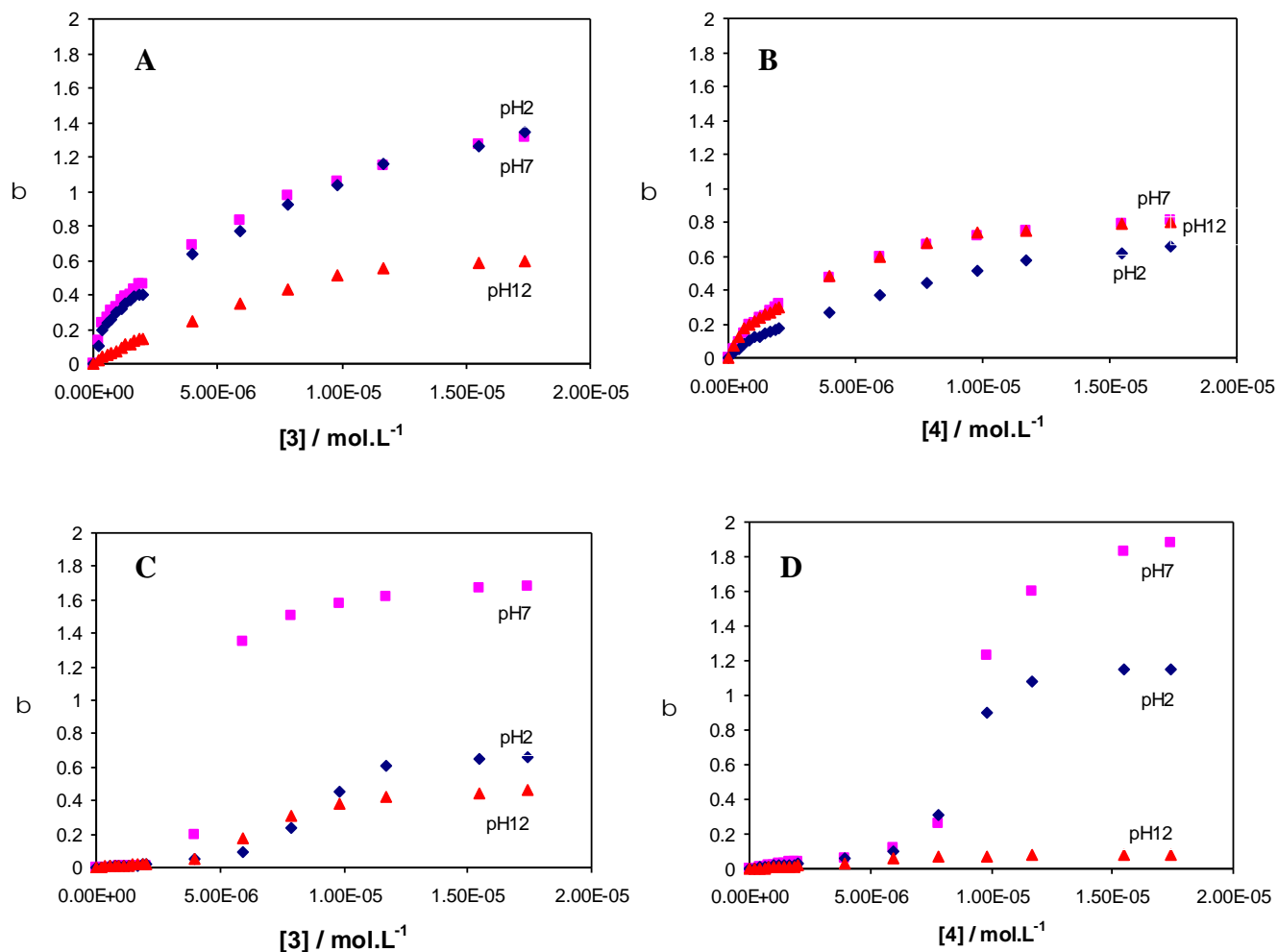


Figura 9-III. Isothermas normalizadas experimentales a 25°C de **3** y **4** sobre oro desnudo y modificado con **1** y **2** normalizadas a partir de buffer de fosfatos ($I=0.1$) con valores de pH de 2, 7 y 12, para generar las interfases (A) Au-3, (B) Au-4, (C) Au-1-3 y (D) Au-2-4.

3.3 Adsorción de dendrímeros sobre oro desnudo.

Caso 1. Interfase Au-3

En la Figura 9A-III se muestran las isothermas de adsorción de **3** sobre oro desnudo bajo tres condiciones de pH distintas, 2, 7 y 12. En este gráfico se observa claramente que la **fracción de recubrimiento máxima** del dendrímero ($\Theta_{\text{dend}}^{\text{max}}$) es de 1.30 monocapas a valores

de pH de 2 y 7, siendo de sólo 0.59 monocapas cuando el pH es de 12 (Tabla 2-III). Para explicar este comportamiento, el DZP (Figura 10-III) indica que cuando el pH es de 2 ó 7, **3** está predominantemente cargado (3^+), y cuando el pH es de 12 está predominantemente neutro (3^0). De esta manera, podemos inferir que **3** se adsorbe sobre oro desnudo preferentemente cuando está cargado eléctricamente, 3^+ , aunque sólo se logren como máximo 1.3 monocapas. Al parecer, ésto indica que la adsorción de **3** sobre el metal se logra por la interacción de los grupos amino primarios periféricos con el substrato²²⁹, pero debido a que su carga neta no se anula en la interfase, es poco probable que se forme una segunda capa.

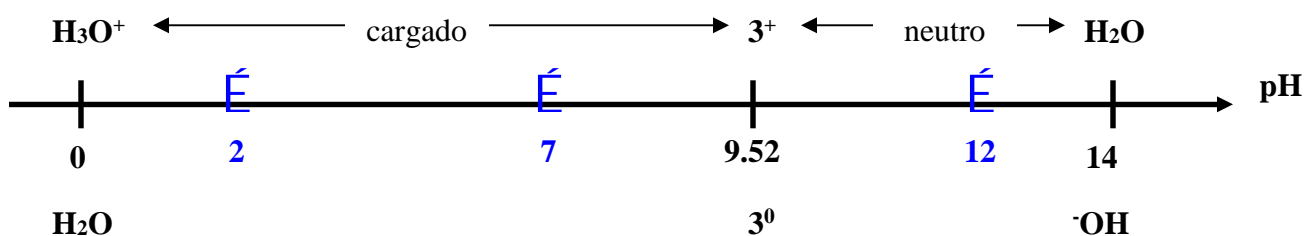


Figura 10-III. Diagrama lineal de zonas de predominio simplificado para **3** en medio acuoso, donde se intercalan los valores de pH estudiados (2, 7 y 12).

Caso 2. Interfase Au-4.

En la Figura 9B-III se muestran las isotermas de adsorción de **4** sobre oro desnudo bajo tres condiciones de pH distintas, 2, 7 y 12. En este gráfico se observa claramente que Θ_{dend}^{max} es de 0.80 monocapas a valores de pH de 7 y 12, siendo de sólo 0.65 monocapas cuando el pH es 2 (ver Tabla 2-III). Apoyándonos en un DZP, podemos explicar la adsorción de **4** sobre oro desnudo con argumentos simétricos al caso anterior.

De acuerdo al DZP (Figura 11-III), **4** se encuentra predominantemente neutro cuando el pH es 2 (4^0), pero está cargado eléctricamente cuando el pH es 7 ó 12 (4^-). De esta forma, es lógico pensar que la adsorción de **4** sobre oro desnudo es favorecida cuando el dendrímero está cargado (4^-). Esto indica la formación de enlaces entre los grupos carboxilo periféricos de **4** y la superficie metálica.

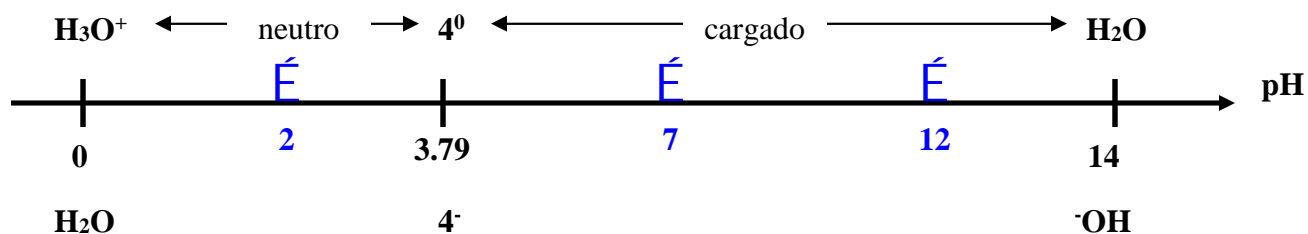


Figura 11-III. Diagrama lineal de zonas de predominio simplificado para **4** en medio acuoso, donde se intercalan los valores de pH estudiados (2,7 y 12).

Finalmente, con estos resultados hemos demostrado que los materiales dendríticos pueden adsorberse sobre superficies de oro desnudo. Sin embargo, la arquitectura interfacial de estas moléculas dendríticas no parece ser la más adecuada para promover la formación de más de una monocapa sobre el substrato metálico, ya que los valores máximos de adsorción obtenidos bajo estas condiciones son de 1.30 monocapas para la interfase Au-**3** en pH 2 ó 7, y de 0.80 monocapas para Au-**4** en pH 7 ó 12. Sin embargo, estos resultados también demuestran que la adsorción de **3** sobre oro desnudo es más eficiente que la de **4** sobre el mismo material de electrodo.

3.4 Adsorción de dendrímeros sobre oro modificado con tioles

Para interpretar correctamente los resultados de adsorción de dendrímeros sobre superficies tioladas es necesario conocer el pK_a^{app} interfacial de los tioles **1** y **2**. Como primera aproximación, nosotros asumimos que el valor de este parámetro debe estar muy cercano al que presentan especies químicamente semejantes en disolución, ya que interfacialmente sólo logramos obtener sub-monocapas autoensambladas (capítulo 2). En otras palabras, debido a que los tioles están interfacialmente aislados (Figura 3-II), la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre dichas moléculas es baja, por lo que su pK_a^{app} interfacial es similar al que presentaría en disolución acuosa. De esta forma, en la Tabla 3-III se muestran los valores de pK_a^{app} asumidos para los tioles interfaciales que fueron elegidos en base a los valores reportados en disolución acuosa para moléculas de tamaño y funcionalidad química semejante^{215,143,144}.

Tabla 3-III. Valores de pK_a^{app} adoptados para los tioles interfaciales, que fueron elegidos en base a los valores presentados por moléculas químicamente similares en disolución acuosa.

pK_a^{app}	Molécula en disolución ²³⁰	Interfase
4.87	CH ₃ CH ₂ COOH	Au-1
10.75	CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	Au-2

Caso 1. Interfase Au-1-3

De acuerdo con los datos de la Tabla 3-III, el pK_a^{app} para el tiol interfacial **1** es posible intercalarlo en el DZP simplificado para el dendrímero **3** (Figura 12-III), y de esta manera dar una explicación a los valores de Θ_{dend}^{max} observados en las isothermas correspondientes.

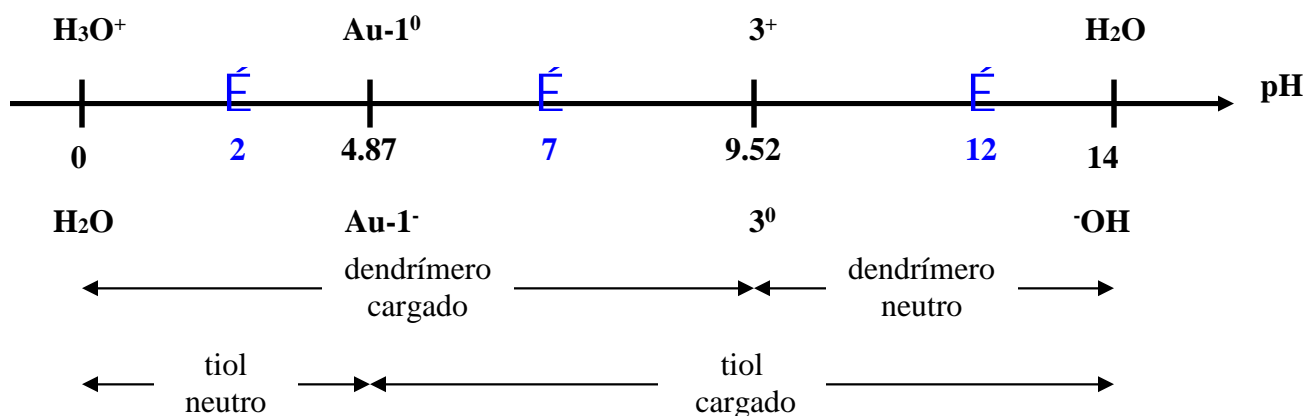


Figura 12-III. Diagrama lineal de zonas de predominio mixto para **3** y **1** en medio acuoso, donde se intercalan los valores de pH estudiados (2, 7 y 12).

En la Figura 12-III, se puede observar que cuando el pH es 2 ó 12, encontramos dos combinaciones entre dendrímeros y tioles interfaciales, **3⁺ + Au-1⁰**, y **3⁰ + Au-1⁻**, respectivamente. Como puede verse, en ambos casos se tiene una especie neutra y otra cargada, lo cual minimiza las interacciones electrostáticas que pudieran conducir a una adsorción fuerte de **3** sobre el material de electrodo. Sin embargo, cuando el pH es 7 se tiene la combinación **3⁺ + Au-1⁻**, situación que maximiza las interacciones de atracción electrostática entre el substrato y el adsorbato.

En apoyo al razonamiento anterior, la isoterma experimental indica (Figura 9C-III) que cuando el medio acuoso tiene un pH de 7, la adsorción de 3^+ sobre Au-1 $^-$ es más alta que a valores de pH de 2 ó 12, ya que se presenta la formación de casi una bicapa de materiales dendríticos ($\Theta_{dend}^{max} = 1.67$ monocapas) y de sub-monocapas cuando el pH es 2 ó 12.

Caso 2. Interfase Au-2-4

Siguiendo la misma metodología y de acuerdo con los datos de la Tabla 3-III, el pK_a^{app} para el tiol interfacial **2** se intercala en el DZP simplificado para el dendrímero **4** (Figura 13-III), para buscar una explicación a los valores de Θ_{dend}^{max} observados en la isoterma respectiva.

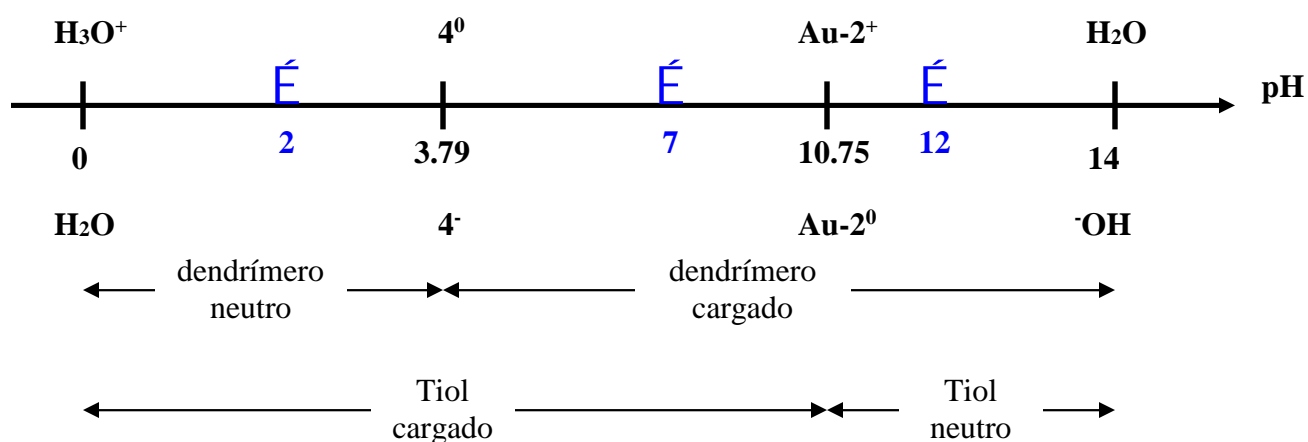


Figura 13-III. Diagrama lineal de zonas de predominio mixto para **4** y **2** en medio acuoso, donde se intercalan los valores de pH estudiados (2, 7 y 12).

En la Figura 13-III se presentan nuevamente dos combinaciones dendrímero y tioles interfaciales. En primera instancia, cuando el pH es 2 ó 12 las combinaciones son, $4^0 + Au-2^+$ y $4^- + Au-2^0$, respectivamente, que corresponden inversamente al caso anterior. Una vez más, en ambos casos se tiene una especie neutra y otra cargada, lo cual minimiza las interacciones electrostáticas que pudieran conducir a una adsorción fuerte de **4** sobre el material de electrodo. Sin embargo, cuando el pH adopta un valor de 7 se tiene la combinación $4^- + Au-2^+$, que maximiza las interacciones de atracción electrostática entre el sustrato y el adsorbato.

En apoyo al razonamiento anterior, la isoterma experimental indica (Figura 9D-III) que cuando el medio acuoso tiene un pH de 7 la adsorción de 4^- sobre Au-2⁺ es más eficiente que a valores de pH de 2 ó 12, dando lugar a la formación de casi una bicapa de materiales dendríticos bajo estas condiciones ($\Theta_{dend}^{max} = 1.87$ monocapas), y de sub-monocapas cuando el pH es 2 ó 12.

Hasta este momento, los resultados fisicoquímicos demuestran que los materiales dendríticos pueden adsorberse sobre superficies de oro modificado con tioles, formado casi bicapas de materiales dendríticos a pH neutro, ya que los valores máximos de adsorción obtenidos bajo estas condiciones son de 1.67 monocapas para la interfase Au-1-3, y de 1.87 monocapas para la interfase Au-2-4. Más aún, ésto indica que la arquitectura interfacial de las moléculas dendríticas es la más adecuada para promover la formación de más de una capa sobre el substrato metálico. Obviamente, el papel que un tiol interfacial juega en estos sistemas es la promoción del control en la estructura interfacial. Además, los resultados de recubrimiento máximo también pueden estar relacionados con las fracciones de recubrimiento máximo para los tioles, así, la adsorción de 4^- sobre Au-2⁺ ($\Theta_{tiol}^{max} = 0.46$) es doblemente mayor que la de 3^+ sobre Au-1⁺ ($\Theta_{tiol}^{max} = 0.24$).

Sin embargo, es necesario estudiar la región que realmente controla una buena eficiencia de recubrimiento superficial, la de sub-monocapa. Por consiguiente conociendo ya los valores de Γ_m , se efectuó el ajuste computacional de las isothermas experimentales en la región de submonocapa, a una ecuación matemática que describa el comportamiento de los resultados bajo estas condiciones experimentales.

3.5 Modelado con Isothermas de Frumkin

El modelo teórico más simple para la adsorción de un adsorbato que genere una monocapa es el de Langmuir[♦]. El **modelo de Langmuir** ^{196,225,228,231-233} fue inicialmente desarrollado para simular fenómenos de quimiadsorción de moléculas sobre distintos substratos, siguiendo una derivación puramente cinética que más tarde fue deducida siguiendo la metodología estricta de la termodinámica estadística.

[♦] Ver Anexo IV para mayores detalles teóricos de este modelo.

El modelo de Langmuir asume las siguientes condiciones teóricas (Figura 14-III) :

- Las moléculas son adsorbidas al azar sobre una superficie homogénea y con sitios activos bien definidos hasta formar una monocapa.
- Cada sitio activo es ocupado por una molécula de adsorbato.
- Todos los sitios activos son energéticamente equivalentes.
- No hay interacción lateral entre moléculas de adsorbato que ocupan sitios activos vecinos.

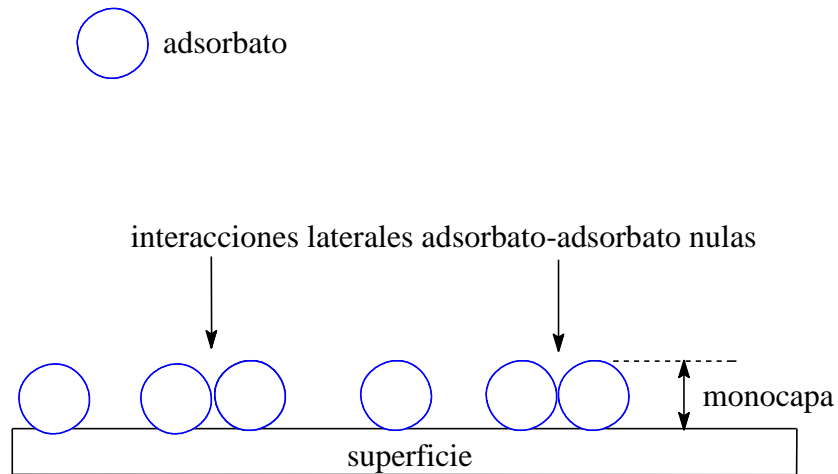


Figura 14-III. Esquema simplificado que explica el Modelo de Adsorción de Langmuir.

Bajo estas consideraciones fundamentales, la ecuación matemática que describe a este modelo tiene la siguiente forma

$$sC = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (8)$$

donde Θ es fracción de recubrimiento superficial, C es la concentración en disolución del adsorbato y β , está definida como

$$s = \frac{1}{C^{\circ}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (9)$$

donde ΔG_{ads}^* es el cambio de energía libre de Gibbs estándar correspondiente al proceso de adsorción y $C^0 = 55.55 \text{ mol.L}^{-1}$.

Desafortunadamente, la última suposición del modelo de Langmuir es físicamente poco probable cuando la concentración interfacial de adsorbatos es relativamente alta ($\Theta > 0.2$). Por tanto, en virtud de este problema, Frumkin²³¹⁻²³³ propuso una corrección empírica para el modelo de Langmuir (anexo IV). Dicha corrección consiste en suponer que las interacciones laterales adsorbato-adsorbato no se pueden despreciar y que el efecto principal de este fenómeno es el decremento del cambio de la energía libre de Gibbs estándar de adsorción a medida que la fracción de recubrimiento aumenta. Matemáticamente se puede expresar como

$$\Delta G_{ads}^{\Theta} = \Delta G_{ads}^{\Theta=0} + \chi\Theta \quad (10)$$

donde ΔG_{ads}^{Θ} es el cambio de energía libre de Gibbs estándar global para la adsorción, $\Delta G_{ads}^{\Theta=0}$ es el cambio de energía libre de Gibbs estándar cuando el recubrimiento es casi nulo y, γ representa la energía de interacción lateral adsorbato-adsorbato (Figura 15-III).

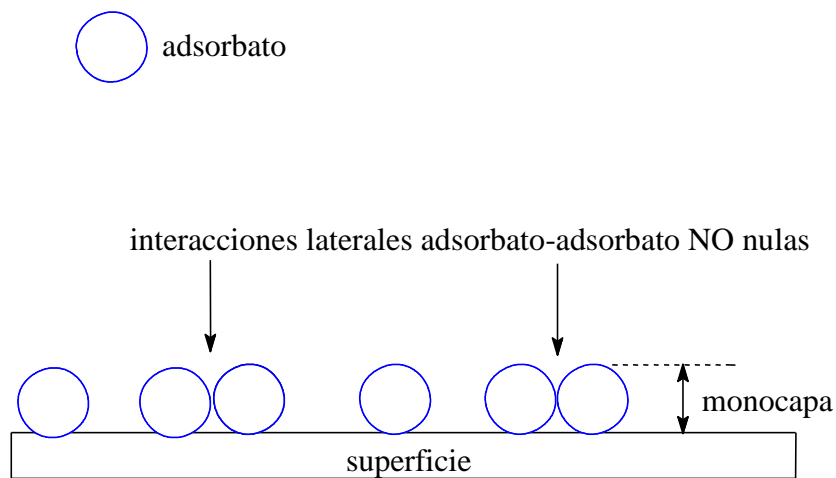


Figura 15-III. Esquema simplificado que explica el Modelo de Adsorción de Frumkin.

Finalmente, substituyendo la corrección (10) en (9), la expresión matemática de la *Isoterma de Frumkin* es (anexo IV)

$$s' C = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(a\Theta) \quad (10)$$

donde reconocemos que

$$S' = \frac{1}{C^{\circ}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\ominus=0}}{RT}\right) \quad (11)$$

y

$$a = \frac{x}{RT} \quad (12)$$

En la Figura 16-III se muestran los ajustes computacionales de las isothermas experimentales, correspondientes a la adsorción en sub-monocapas de materiales dendríticos sobre oro desnudo y modificado con tioles, al modelo de Frumkin. Posteriormente, los parámetros obtenidos se condensan en la Tabla 4-III.

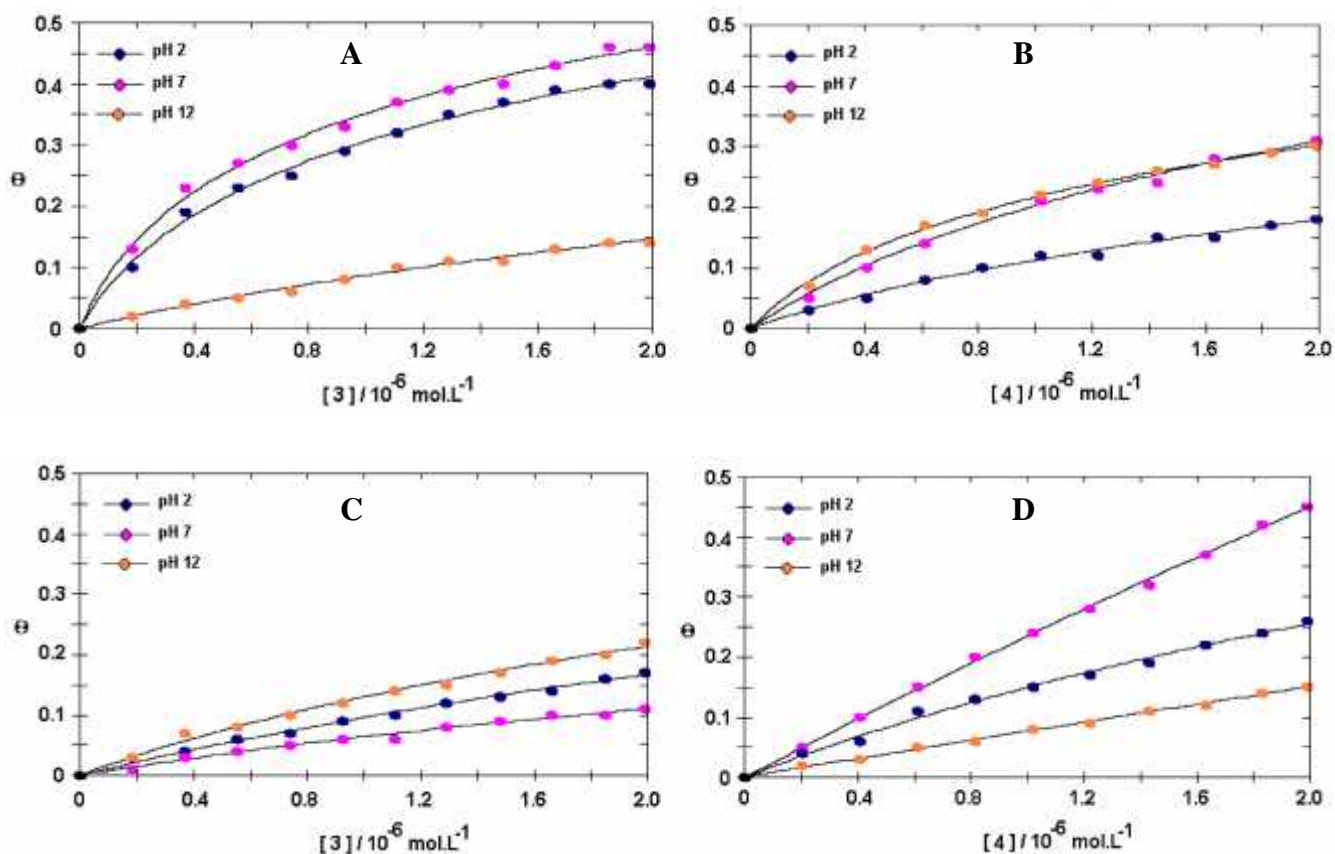


Figura 16-II. Isothermas de adsorción experimentales a 25°C de 3 y 4 sobre oro desnudo y modificado con 1 y 2, a partir de buffer de fosfatos ($I=0.1$) con tres valores de pH, 2,7, y 12, para generar las interfases (A) Au-3, (B) Au-4, (C) Au-1-3 y (D) Au-2-4. Las cuales fueron posteriormente ajustadas computacionalmente (\emptyset) al modelo de Isotherma de Frumkin.

Tabla 4-III. Parámetros termodinámicos obtenidos por ajuste computacional de las isotermas de adsorción experimentales, en la región de sub-monocapa, a una función de tipo Frumkin.

Interfase	pH	$\Delta G_{ads}^{\ominus=0} / \text{kJ.mol}^{-1}$	a	r ²
Au-3	2	-43.80	2.15	0.9993
	7	-44.61	2.21	0.9994
	12	-38.73	1.79	0.9997
Au-4	2	-39.72	2.31	0.9983
	7	-41.40	1.20	0.9990
	12	-42.57	2.92	0.9997
Au-1-3	2	-33.11	17.57	0.9986
	7	-32.15	29.87	0.9972
	12	-34.18	22.23	0.9987
Au-2-4	2	-34.32	13.60	0.9987
	7	-35.03	10.81	0.9997
	12	-32.17	1.32	0.9993

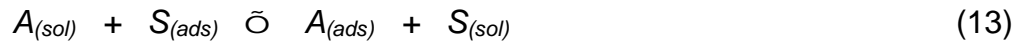
Como puede observarse en la Tabla 4-III, los ajustes de los datos experimentales al modelo de Frumkin presentan resultados aceptables de acuerdo con los valores de r². Los valores del parámetro de interacción adsorbato-adsorbato son siempre positivos (a>0), implicando que las interacciones de este tipo son en todo momento de repulsión, sugiriendo que la estabilidad de las interfases sintetizadas es primordialmente promovida por las interacciones adsorbato-substrato.

Además, es evidente que los cambios de energía libre de Gibbs estándar global para la adsorción de dendrímeros sobre Au desnudo son más negativos que aquellos para (Au-tiol)-dendrímero. Este resultado es engañoso, porque en realidad es necesario estimar el cambio de energía libre de Gibbs estándar que realmente se produce para una interacción de tipo (Au-tiol)-dendrímero. Esto se puede lograr proponiendo una serie de **ciclos termodinámicos** que nos permitan despejar la variable que deseamos conocer.

4. ESTIMACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ESTÁNDAR REALMENTE ASOCIADA A LA INTERACCIÓN (ORO-TIOL)-DENDRÍMERO

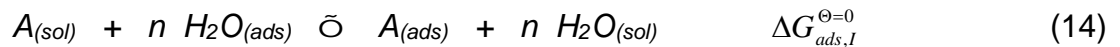
4.1 Adsorción sobre oro desnuda.

La adsorción de moléculas sobre una superficie desnuda puede ser considerada como la competición de iones, disolvente y las mismas moléculas de adsorbato por ganar sitios activos sobre dicha superficie. Tal situación puede ser representada como¹⁹⁶



donde $A_{(sol)}$ representa a las moléculas de adsorbato en disolución, $S_{(ads)}$ son las moléculas de iones o de disolvente pre-adsorbidos sobre el sustrato, $A_{(ads)}$ representa a las moléculas de adsorbato adsorbidas y, $S_{(sol)}$ son las moléculas de iones o de disolvente desorbidos de la superficie.

Sin embargo, debido que la concentración de moléculas de disolvente es mucho mayor que la de iones de electrolito soporte, la ecuación (13) puede simplificarse como



donde n son los moles de moléculas de agua involucradas en el proceso de adsorción de materiales dendríticos y $\Delta G_{ads,I}^{\Theta=0}$ es el cambio de energía libre de Gibbs estándar de adsorción sobre oro desnudo cuando el recubrimiento es casi nulo. Particularmente, $\Delta G_{ads,I}^{\Theta=0}$ se reporta en la Tabla 4-III (columna 3) para los casos Au-3 y Au-4.

Entonces, el ciclo termodinámico asociado con este proceso se representa esquemáticamente en la Figura 17-III, donde $\Delta G_{des,S}^{\Theta=0}$ representa el cambio de energía libre de Gibbs estándar a recubrimiento nulo asociado a la desorción de n moléculas de agua pre-adsorbidas sobre el sustrato. Además, $\Delta G_{ads,Au}^{\Theta=0}$ es el cambio de energía libre de Gibbs estándar a recubrimiento cero asociada a la adsorción de dendrímeros en el espacio desocupado por las n moléculas de agua.

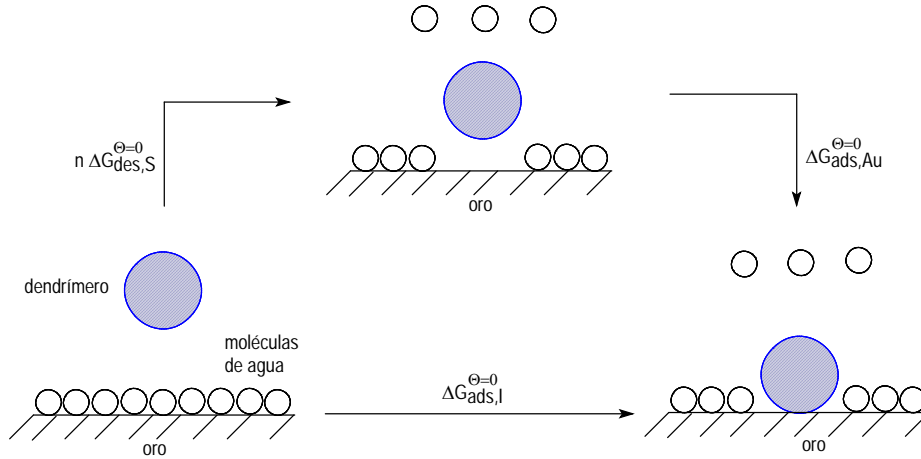


Figura 17-III. Diagrama esquemático del ciclo termodinámico para la adsorción de materiales dendríticos sobre sustratos de oro desnudo. La explicación se menciona en el texto.

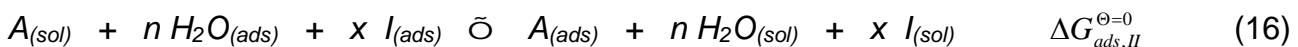
Es evidente la dificultad de estimar el número $n\Delta G_{des,S}^{\ominus=0}$ para poder despejar el término $\Delta G_{ads,Au}^{\ominus=0}$ de la ecuación de balance de energía expresada aproximadamente como

$$\Delta G_{ads,I}^{\ominus=0} = n\Delta G_{des,S}^{\ominus=0} + \Delta G_{ads,Au}^{\ominus=0} = \Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\ominus=0} \quad (15)$$

entonces, en virtud de este problema consideraremos a $\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\ominus=0}$ como valor de referencia para comparar con los resultados de la adsorción de dendrímeros sobre oro modificado con tioles $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\ominus=0}$.

4.2 Adsorción sobre oro modificado con tioles.

El nuevo equilibrio puede escribirse como una forma más compleja de la ecuación (15), la cual incluye la desorción de x moléculas de iones pre-adsorbidos, I , y que a su vez mantienen la electroneutralidad de los tioles interfaciales



donde $\Delta G_{ads,II}^{\Theta=0}$ corresponde al cambio de energía libre de Gibbs estándar a recubrimiento cero asociado a este equilibrio. Los valores estimados de este parámetro se encuentran reportados en la columna 3 de la Tabla 4-III para los casos Au-1-3 y Au-2-4.

Por otro lado, el balance de energía correspondiente a este sistema se puede evaluar en base al esquema de la Figura 18-III, que muestra el ciclo termodinámico propuesto para la adsorción de dendrímeros en superficies de oro modificadas con tioles.

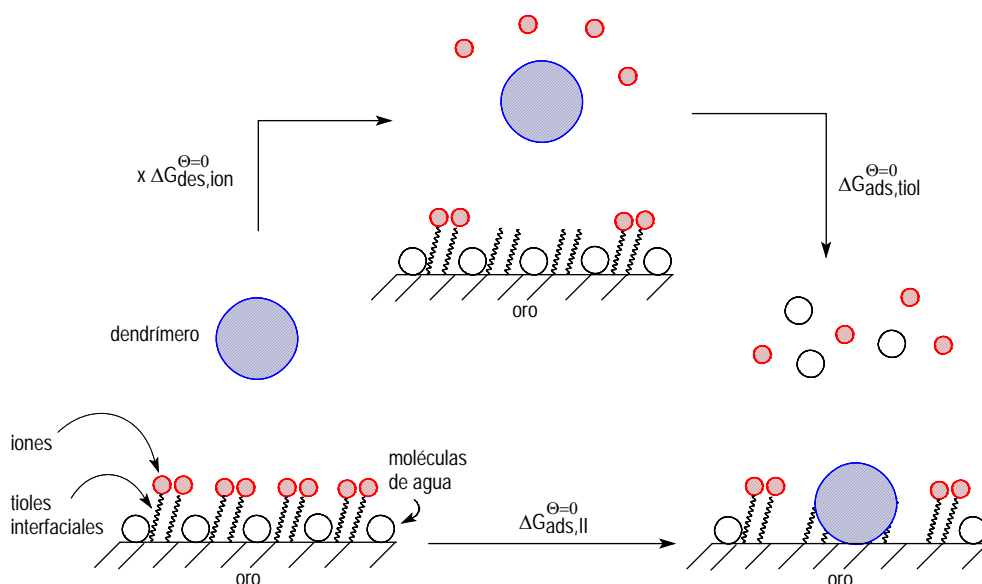


Figura 18-III. Diagrama esquemático del ciclo termodinámico para la adsorción de materiales dendríticos sobre sustratos de oro tiolado. La explicación se menciona en el texto.

La ecuación que describe el balance de energía es la siguiente

$$\Delta G_{ads,II}^{\Theta=0} = x\Delta G_{des,ion}^{\Theta=0} + \Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0} \quad (17)$$

donde $\Delta G_{des,ion}^{\Theta=0}$ y $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0}$ son los cambios de energía libre de Gibbs estándar cuando el recubrimiento es casi nulo correspondientes a la desorción de x moles de iones pre-adsorbidos en la superficie tiolada, y a la adsorción de los dendrímeros sobre la superficie desprovista de los iones anteriores y algunas moléculas de agua, respectivamente.

Obviamente, en la ecuación (17) $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0} = f(\Delta G_{ads,I}^{\Theta=0})$ como referencia de comparación y el valor de x puede aproximarse a la razón del recubrimiento máximo de cada tiol (capítulo 2), $\Gamma_{max,tiol}$, y del recubrimiento a saturación superficial de cada dendrímero sobre estos sustratos (Tabla 2-III), $\Gamma_{max,dend}$

$$x \approx \frac{\Gamma_{m,dend}}{\Gamma_{max,tiol}} \quad (18)$$

Por otro lado, el término $\Delta G_{des,ion}^{\Theta=0}$ puede ser aproximado de acuerdo al cambio de energía libre de Gibbs estándar cuando el recubrimiento es nulo correspondiente a la formación de pares iónicos (PI) entre tioles interfaciales e iones de electrolito soporte, así

$$\Delta G_{des,ion}^{\Theta=0} \approx -\Delta G_{f,PI}^{\Theta=0} \quad (19)$$

Entonces, substituyendo las expresiones (18) y (19) en la (17) podemos ver que el valor de $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0}$ puede ser estimado como

$$\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0} = \Delta G_{ads,II}^{\Theta=0} + \left(\frac{\Gamma_{m,dend}}{\Gamma_{max,tiol}} \right) \Delta G_{f,PI}^{\Theta=0} \quad (20)$$

donde, los valores de $\Delta G_{f,PI}^{\Theta=0}$ fueron determinados teóricamente empleando el **modelo de Fuoss**²³⁴ que es tratado con detalle en el anexo V.

Finalmente, en la Tabla 5-III se muestran los resultados completos de la evaluación de $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0}$ para la adsorción de **3** sobre Au-1 con la ecuación (20), y su comparación con las magnitudes de $\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\Theta=0}$ correspondientes a la adsorción de **3** sobre Au desnudo (tomadas de la Tabla 4-III). Simétricamente, en la Tabla 6-III se condensan los resultados completos de la evaluación de $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0}$ para la adsorción de **4** sobre Au-2 con la ecuación (20), y su comparación con las magnitudes de $\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\Theta=0}$ correspondientes a la adsorción de **4** sobre Au desnudo (tomadas de la Tabla 4-III).

En resumen, si comparamos las magnitudes de $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0}$ con las de $\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\Theta=0}$ contenidas en las Tablas 5-III y 6-III, podemos observar que realmente la formación de interacciones (Au-tiol)-dendrímico son procesos termodinámicamente más favorables que la creación de interacciones (Au)-dendrímico. Entonces, de acuerdo a nuestra premisa inicial, hemos demostrado con resultados puramente fisicoquímicos que las interacciones electrostáticas controlan el proceso de agregación interfacial de materiales dendríticos.

Tabla 5-III. Evaluación del $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\ominus=0}$ para la adsorción de **3** sobre Au-1, y su comparación con los valores de $\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\ominus=0}$ correspondientes a la adsorción de **3** sobre oro desnudo.

pH	$\frac{\Gamma_{m,dend}}{\Gamma_{max,tiol}}$	$\Delta G_{ads,II}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G_{f,PI}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹
2	1.94	-33.11	-32.04 Au-(1·Na ⁺) ⁰	-43.80	-95.26
7	2.26	-32.15	-32.04 Au-(1·Na ⁺) ⁰	-44.61	-104.56
12	1.67	-34.18	-32.04 Au-(1·Na ⁺) ⁰	-38.73	-87.68

Tabla 6-III. Evaluación del $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\ominus=0}$ para la adsorción de **4** sobre Au-2, y su comparación con los valores de $\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\ominus=0}$ correspondientes a la adsorción de **4** sobre oro desnudo.

pH	$\frac{\Gamma_{m,dend}}{\Gamma_{max,tiol}}$	$\Delta G_{ads,II}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G_{f,PI}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\ominus=0}$ kJ.mol ⁻¹
2	1.13	-34.32	-21.58 Au-(2 ⁺ H ₂ PO ₄ ⁻) ⁰	-39.72	-58.70
7	1.46	-35.03	-22.93 Au-(2 ⁺ HPO ₄ ²⁻) ⁻	-41.40	-68.51
12	1.60	-32.17	-33.40 Au-(2 ⁺ PO ₄ ³⁻) ²⁻	-42.57	-85.61

Sin embargo, ¿cuál es la relación de todos estos parámetros con la estructura y/o arquitectura de los electrodos modificados con dendrímeros? Para resolver esta incógnita, se procedió a obtener imágenes de las interfases sintetizadas empleando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

5. ESTUDIO EX SITU DE LAS INTERFASES SINTETIZADAS MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

De acuerdo a reportes recientes¹⁹³⁻¹⁹⁵, cuando los materiales dendríticos se adsorben sobre sustratos limpios sufren una deformación a nivel de superficie. En los primeros instantes de la adsorción la estructura del dendrímero interfacial es conocida como **oblato**

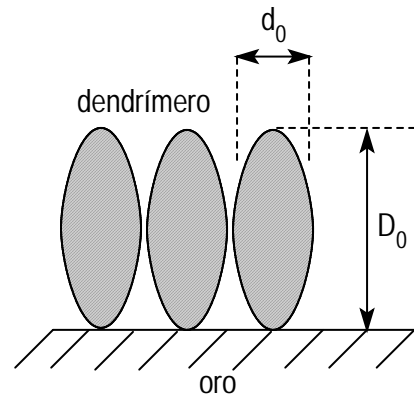
(ovoide horizontal), pero cuando otro tipo de adsorbatos son confinados en la misma superficie (por ejemplo, tioles), las interacciones laterales de repulsión se maximizan provocando que las moléculas de dendrímero gradualmente adopten una estructura de tipo **prolato** (ovoide vertical).

Entonces, uno de los parámetros que se modifica con el cambio de conformación interfacial del adsorbato es el *recubrimiento a saturación* (Γ_m), el cual describe los moles de adsorbato por unidad de área necesarios para formar una monocapa. Esta cantidad tiene naturaleza microscópica y puede definirse como

$$\Gamma_{m,dend} = \frac{1}{f(r_0)^2 N_A} \quad (21)$$

expresión de la que podemos despejar el valor de $d_0 = 2r_0$, que corresponde al diámetro del área efectiva que una molécula de dendrímero puede recubrir* (Figura 19-III)

Figura 19-III. Parámetros microscópicos relacionados con la estructura interfacial de los dendrímeros confinados en substratos de oro. Donde d_0 es el diámetro del área afectiva que cada dendrímero recubre y, D_0 es el grosor de la película dendrítica.



Por lo tanto, de la ecuación (21) podemos obtener una expresión (ecuación 22) para determinar d_0 a partir de los valores de Γ_m , los cuales fueron aproximados por ajuste computacional de las isothermas de adsorción al modelo teórico de BET (Tabla 2-III). Dichos resultados se condensan en la Tabla 7-III.

$$d_0 = 2 \sqrt{\frac{1}{f \cdot \Gamma_{m,dend} N_A}} \quad (22)$$

* Se considera una proyección circular de radio r_0 .

Tabla 7-III. Valores aproximados para el parámetro d_0 en función de $X_{m,dend}$.

Interfase	pH	$X_{m,dend} / \text{mol.cm}^{-2}$	d_0 / nm
Au-3	2	2.88×10^{-11}	2.70
	7	6.35×10^{-11}	1.82
	12	7.17×10^{-11}	1.72
Au-4	2	6.26×10^{-11}	1.84
	7	8.74×10^{-11}	1.55
	12	4.10×10^{-11}	2.27
Au-1-3	2	8.56×10^{-11}	1.57
	7	9.96×10^{-11}	1.45
	12	7.36×10^{-11}	1.69
Au-2-4	2	6.33×10^{-11}	1.82
	7	8.21×10^{-11}	1.60
	12	8.96×10^{-11}	1.53

Ahora, si se comparan los diámetros d_0 reportados en la Tabla 7-III con el diámetro efectivo que los dendrímeros empleados exhiben en disolución²³⁵ ($d_{sol} = 4.5 \text{ nm}$), resalta el hecho de que $d_{sol} > d_0$ en todos los casos. Entonces, estos datos demuestran que la conformación estructural de los dendrímeros confinados es de tipo **prolato** (Figura 19-II), y obviamente se espera que la altura de la película (D_0) sea mayor a la magnitud de d_{sol} . Para sustentar esta última propuesta, el parámetro D_0 fue evaluado, empleando imágenes obtenidas con MFA de las interfases sintetizadas[☼] a pH 7 bajo la siguiente secuencia : (A) Au desnudo, (B) Au-1 y Au-2, (C) Au-3 y Au-4, y finalmente (D) Au-1-3 y Au-2-4.

5.1 Imágenes obtenidas para oro desnudo.

En la Figura 20-III, se muestran las imágenes *ex situ* obtenidas con MFA en modo intermitente o tapping de la superficie de un electrodo de oro policristalino desnudo. De manera particular, en la Figura 20A-III es posible observar la topografía rugosa de la superficie que, sin embargo, presenta zonas lo suficientemente planas como para estudiar la superficie del metal con una mayor resolución (Figura 20B-III). En esta última imagen se pueden apreciar una gran cantidad de clusters de átomos de oro que tienen dimensiones de

[☼] Las zonas superficiales analizadas son muy estrechas, ya que se buscaron regiones que estuvieran visiblemente modificadas y relativamente lisas para que la punta del microscopio pudiera generar una buena imagen.

aproximadamente 54 nm de diámetro x 3 nm de altura, los cuales difieren en dimensiones con los compuestos tiolados y materiales dendríticos confinados (secciones 5.2 y 5.3).

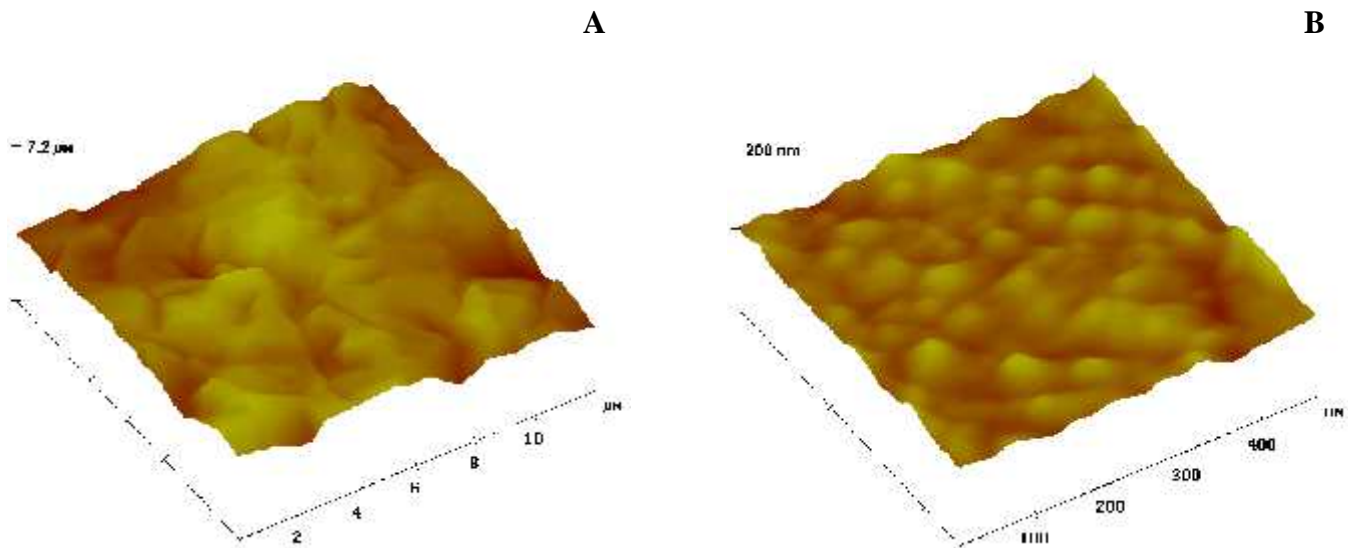


Figura 20-III. Imágenes *ex situ* de superficies de oro desnudo policristalino obtenidas con MFA en modo intermitente o tapping. (A) 12- μm X 12- μm X 7.2- μm y, (B) 500nm X 500nm X 200nm.

5.2 Imágenes obtenidas para oro modificado con tioles.

En la Figura 21-III se muestran las imágenes *ex situ* obtenidas con MFA en modo intermitente para superficies de oro policristalino modificadas con ácido mercaptopropiónico (1). En la Figura 21A-III se observa que la superficie original de oro (Figura 20A-III) ha sido modificada y su topografía adquiere una morfología menos rugosa, probablemente debido a que los compuestos tiolados están formando cristales superficiales con los iones provenientes del electrolito soporte. Luego, al analizar una región de la misma superficie con una resolución mayor (Figura 21B-III) pueden observarse estructuras que tienen una conformación relativamente homogénea sobre el sustrato, los cuales atribuimos a cristales que los tioles confinados pudieran formar superficialmente presentando una altura aproximada de 1.42 nm, que es mayor a la magnitud teórica calculada con datos del anexo IV en el capítulo 2 (0.75 nm). Esto sugiere que cuando la interfase Au-1 es puesta en contacto con aire, ésta se seca y forma una gran cantidad de cristales de tipo tioles + iones de electrolito soporte, así como algunos residuos del mismo electrolito soporte que quedan atrapados entre los tioles.

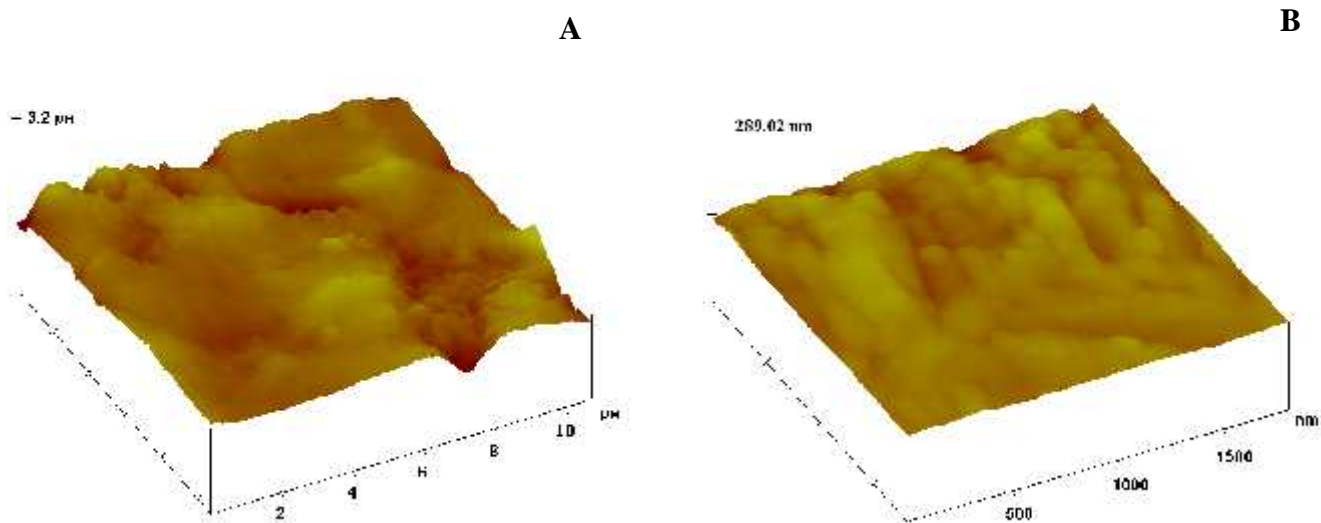


Figura 21-III. Imágenes *ex situ* de superficies de oro policristalino modificadas con tiol **1** obtenidas con MFA en modo intermitente o tapping. (A) 10- μ m X 10- μ m X 3.2- μ m y, (B) 2000nm X 2000nm X 289.02nm.

Simétricamente, en la Figura 22-III se muestran las imágenes *ex situ* obtenidas con MFA en modo intermitente para oro policristalino modificado con clorhidrato de 2-aminoetanotiol (**2**). La Figura 22A-III muestra una topología similar a la observada en la Figura 21A-III, mientras que un resultado simétrico es obtenido entre la Figura 22B-III y la 21B-III. En este caso, la altura de la película es de 1.36 nm, que es nuevamente mayor a la calculada teóricamente (0.94 nm, calculado en el anexo IV en el capítulo 2). Nuevamente, esto sugiere que la presencia de sales interfaciales generan esta morfología superficial.

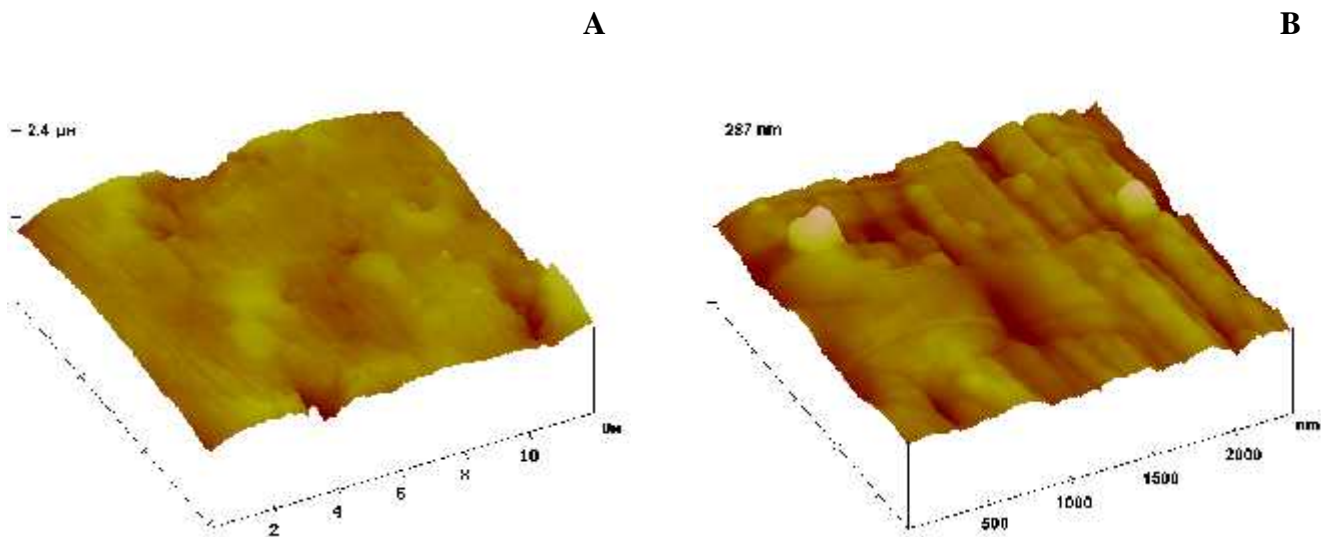


Figura 22-III. Imágenes *ex situ* de superficies de oro policristalino modificadas con tiol **2** obtenidas con MFA en modo intermitente o tapping. (A) 12- μ m X 12- μ m X 2.4- μ m y, (B) 2500nm X 2500nm X 287nm.

5.3 Imágenes obtenidas para oro desnudo modificado con dendrímeros en buffer de fosfatos a pH 7.

La Figura 23-III muestra las imágenes *ex situ* obtenidas por MFA en modo intermitente para superficies de oro policristalino modificadas con dendrímero **3**. Particularmente, la Figura 23A-III muestra una imagen panorámica de la superficie de oro así modificada, la cual parece mostrar que la superficie ha sido poco recubierta por el adsorbato. Esto se debe a que el grosor de la película orgánica es de sólo una monocapa (ver Tabla 2-III), por lo que al obtener una imagen con mayor resolución (Figura 23B-III) se observa claramente la confinación de los dendrímeros tipo **3** sobre el sustrato metálico. Dicha imagen muestra estructuras cuasi-esféricas que tienen un diámetro promedio de 77 nm x 6.17 nm de altura, valores que en magnitud son mayores a los de un clúster de oro (54 nm de diámetro x 3 nm de altura, Figura 20B) y, por supuesto, también mayores a las dimensiones de un dendrímero esférico en disolución (4.5 nm de diámetro). En virtud de estos datos, nosotros asumimos que las estructuras cuasi-esféricas observadas corresponden a clusters de dendrímeros superficialmente confinados. Entonces, si sólo se ha formado una monocapa (Tabla 2-III), el grosor de la película corresponde aproximadamente a la altura de cada uno de los adsorbatos (D_0 , en la Figura 19-III) y se estima que hay aproximadamente 42 dendrímeros por cada clúster. Esto supone además que la película con carácter netamente orgánico impide la formación excesiva de sales interfaciales provenientes del electrolito soporte.

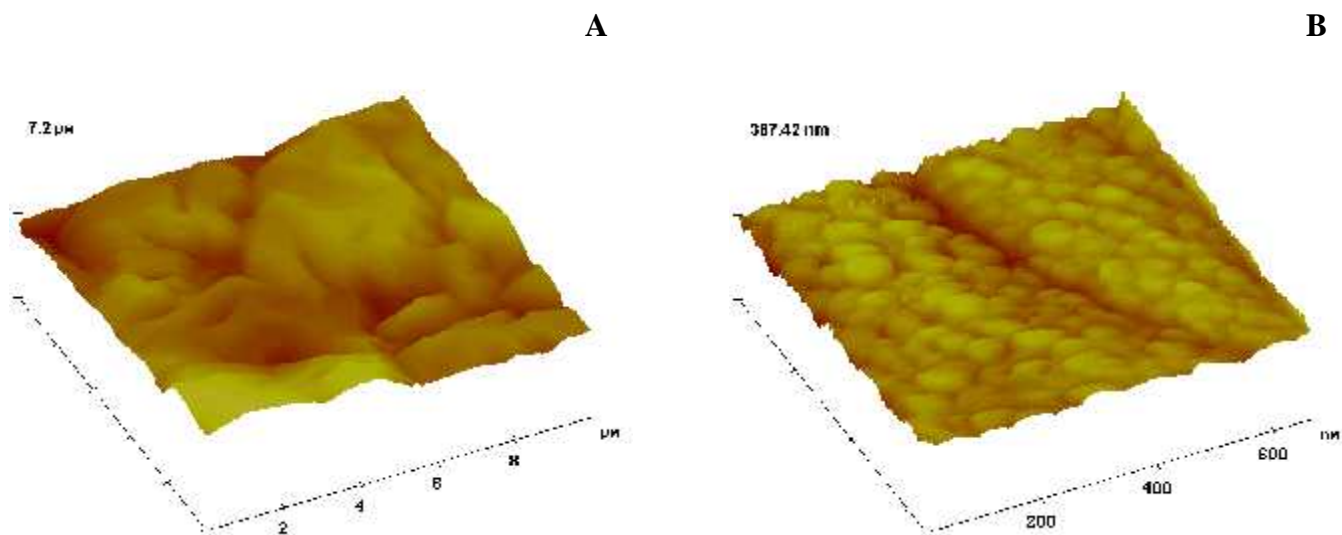


Figura 23-III. Imágenes *ex situ* de superficies de oro policristalino modificadas con dendrímero **3** obtenidas con MFA en modo intermitente o tapping. (A) 10- μ m X 10- μ m X 7.2- μ m y, (B) 600nm X 600nm X 387.42nm.

Simétricamente, en la Figura 24-III se muestran las imágenes *ex situ* obtenidas por MFA en modo intermitente correspondientes a la confinación de dendrímeros **4** sobre oro policristalino. La topología de la Figura 24A-III guarda una relación semejante a la que se observa en la Figura 23A-III, donde además un resultado simétrico es obtenido en el caso de la comparación de las Figuras 24B-III y 23B-III. En este caso, la altura de la película y por tanto de cada dendrímero es de aproximadamente 7.06 nm, mientras que cada clúster dendrítico contiene cerca de 55 dendrímeros.

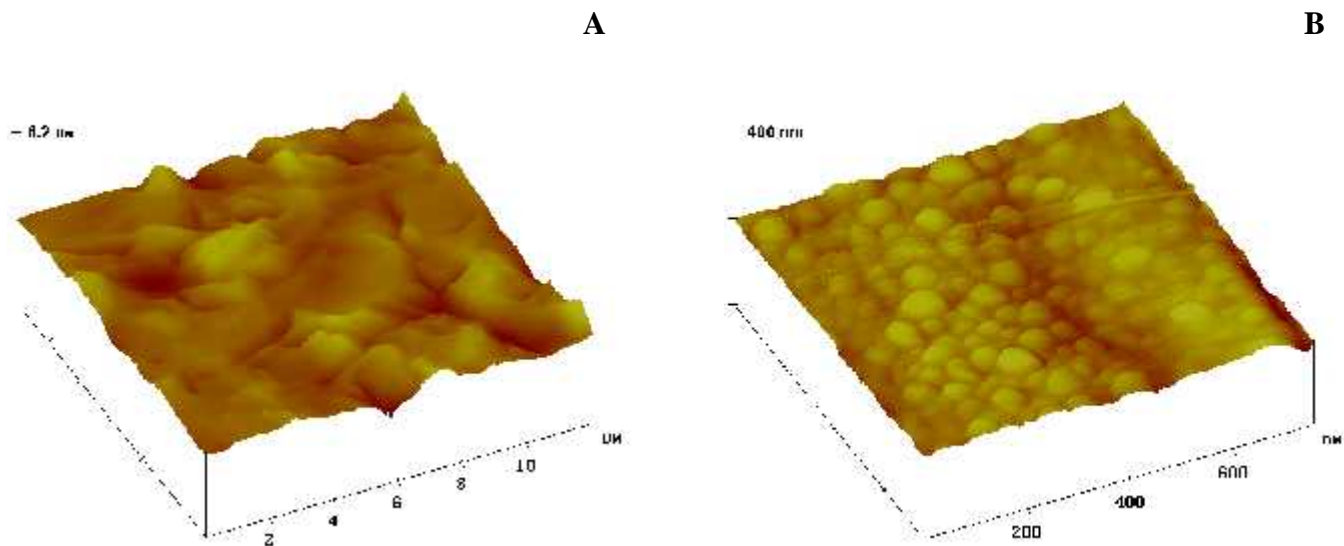


Figura 24-III. Imágenes *ex situ* de superficies de oro policristalino modificadas con dendrímero **4** obtenidas con MFA en modo intermitente o tapping. (A) 12- μ m X 12- μ m X 6.2- μ m y, (B) 800nm X 800nm X 400nm.

5.4 Imágenes obtenidas para oro tiolado modificado con dendrímeros en buffer de fosfatos a pH 7.

La Figura 25-III muestra las imágenes *ex situ* obtenidas por MFA en modo intermitente para la confinación de dendrímeros **3** sobre superficies de oro policristalino modificadas con tiol **1**. En comparación con las Figuras 20A-III, 21A-III, 22A-III, 23A-III, y 24A-III, la Figura 25A-III muestra la formación de una película más densa, mientras que la Figura 25B-III demuestra que también tienen un mayor grosor (13.03 nm) que las obtenidas por adsorción de **3** sobre oro desnudo (6.17 nm). Es evidente entonces que el grosor de la película exhibida en la Figura 25B-III es del doble en comparación con la mostrada en la Figura 23B-III. Esto concuerda sorprendentemente con los resultados de la sección 3.2, donde se demostró que la adsorción de **3** sobre Au-1 genera aproximadamente una bicapa orgánica. Esto implica

además que, debido a su porosidad y tamaño, los materiales dendríticos protegen por completo la estructura de los tioles interfaciales cuando son confinados sobre estas superficies.

Estos datos tienen una importancia fundamental si se desea proponer modelos teóricos que permitan visualizar, de manera aproximada, la disposición estructural de los dendrímeros confinados superficialmente como es nuestro caso.

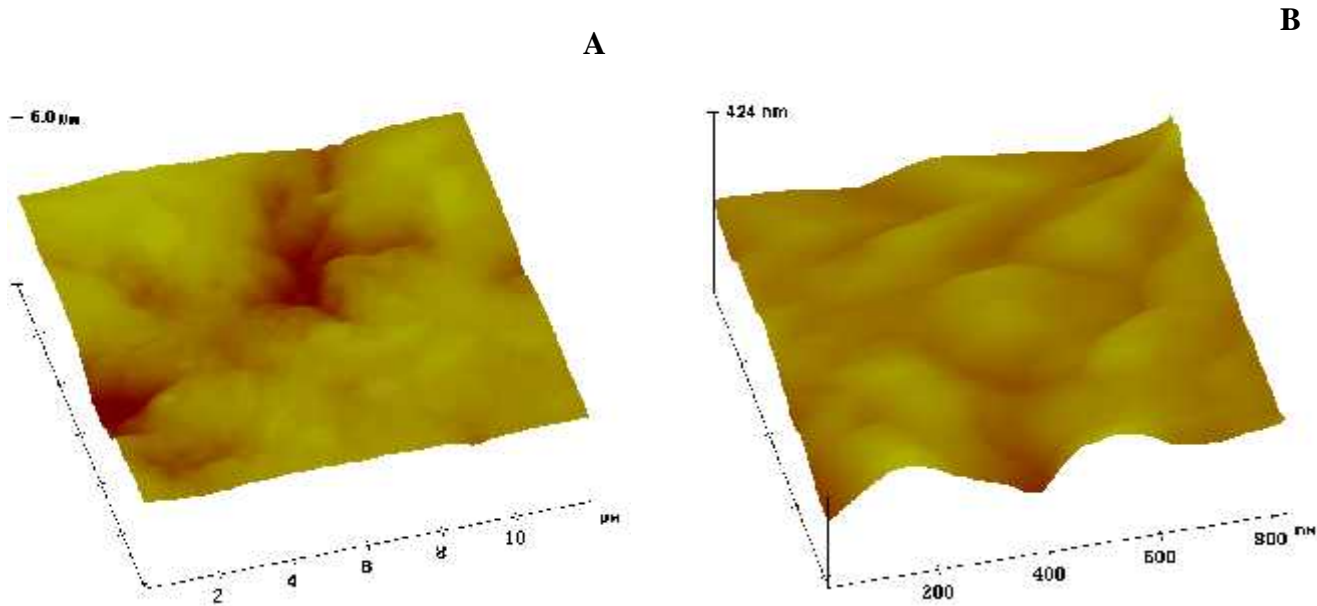


Figura 25-III. Imágenes *ex situ* de superficies de oro policristalino tiolado con **1** y modificadas con dendrímero **3** obtenidas con MFA en modo intermitente o *tapping*. (A) 12- μ m X 12- μ m X 6- μ m y, (B) 800nm X 800nm X 424nm.

Simétricamente, la Figura 26-III muestra las imágenes *ex situ* obtenidas por MFA en modo intermitente para la confinación de dendrímero **4** sobre oro policristalino modificado con tiol **2**. Particularmente, el análisis de la Figura 26A-III muestra que la densa capa orgánica sobre esta superficie es semejante a la que se exhibe en la Figura 25A-III. Además, la Figura 26B-III muestra que el grosor (14.28 nm) de la película Au-**2-4** es de aproximadamente el doble del grosor (7.06 nm) que tiene una película de **4** sobre Au desnudo (Figura 24B-III). Esto solidifica nuevamente la información obtenida por isothermas de adsorción (sección 3.2), en la cual se predice la formación de aproximadamente una bicapa dendrítica sobre este tipo de sustratos, así como también permitirá formular modelos teóricos de disposición superficial que hagan sencilla la visualización de la estructura de los dendrímeros confinados bajo estas condiciones.

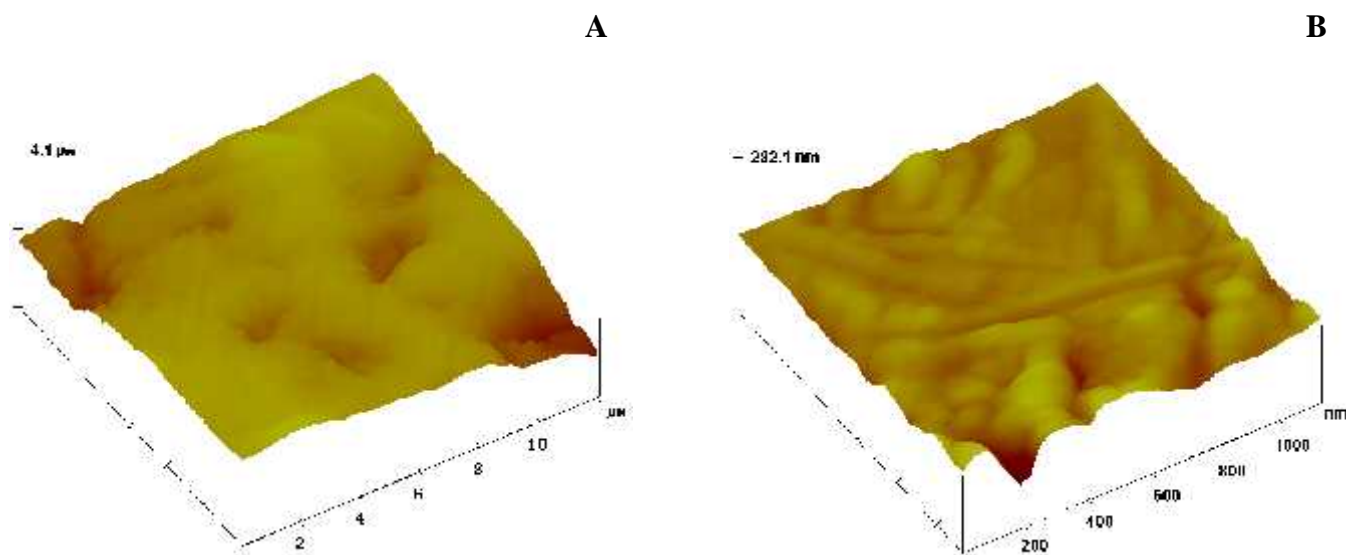


Figura 26-III. Imágenes ex situ de superficies de oro policristalino tiolado con **2** y modificadas con dendrímero **4** obtenidas con MFA en modo intermitente o tapping. (A) 12- μ m X 12- μ m X 4.1-nm y, (B) 1200nm X 1200nm X 282.1nm.

En resumen, la Tabla 8-III muestra los grosores (D_0) de las películas formadas por adsorción de dendrímeros a partir de buffer de fosfatos pH 7 sobre oro desnudo y modificado con tioles, los cuales fueron estimados por imágenes de MFA en modo intermitente.

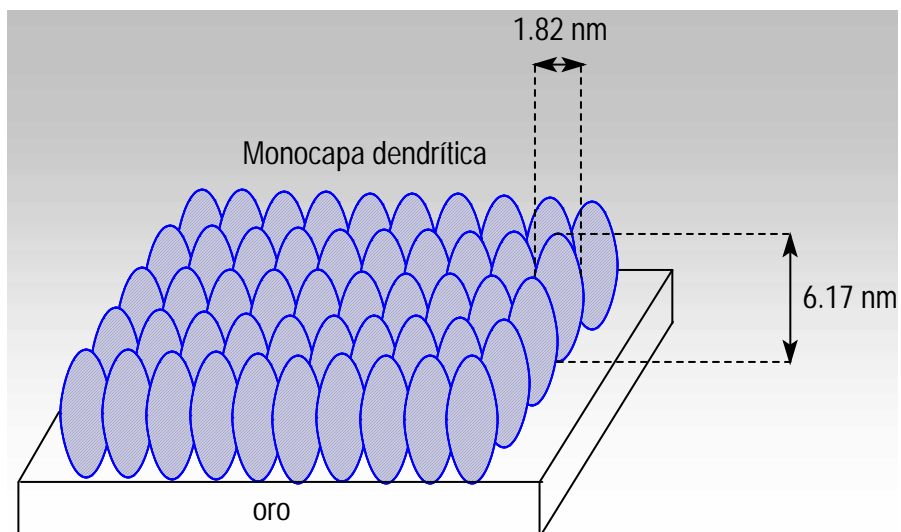
Tabla 8-III. Valores aproximados para el parámetro D_0 en comparación con d_0 y $X_{max,dend} / X_{m,dend}$, estimados con MFA en modo intermitente o tapping.

Interfase	d_0 / nm	D_0 / nm	$X_{max,dend} / X_{m,dend}$
Au-3	1.82	6.17	1.30
Au-4	1.55	7.06	0.81
Au-1-3	1.45	13.03	1.67
Au-2-4	1.60	14.28	1.87

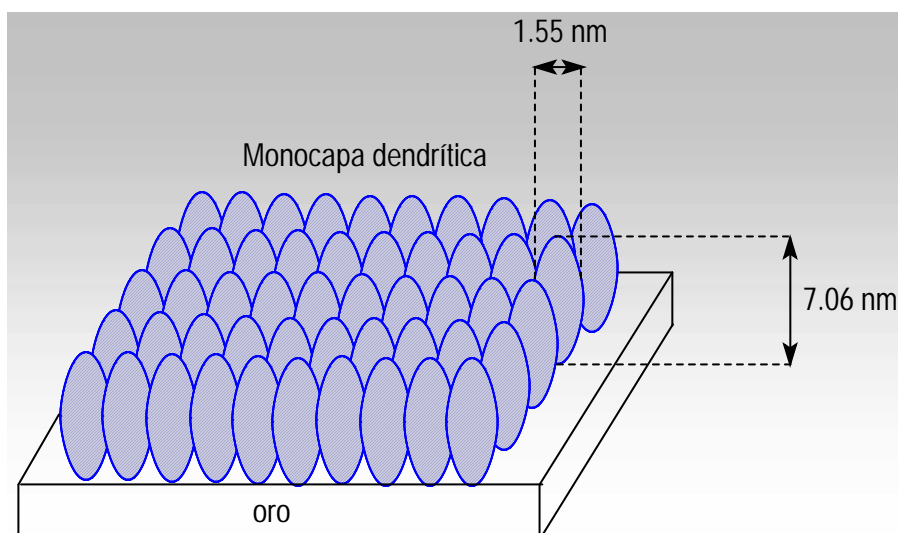
Finalmente, estamos en condiciones de proponer algunos modelos teóricos aproximados que tratan de generar una visualización de la estructura interfacial de los dendrímeros adsorbidos sobre oro desnudo y modificados con tioles a partir de buffer de fosfatos pH 7, los cuales pudieran ser extrapolados a los demás casos (pH 2 y 12).

6. MODELOS DE LA ESTRUCTURA INTERFACIAL DE LOS DENDRÍMEROS CONFINADOS SOBRE ORO DESNUDO Y MODIFICADO CON TIOLES

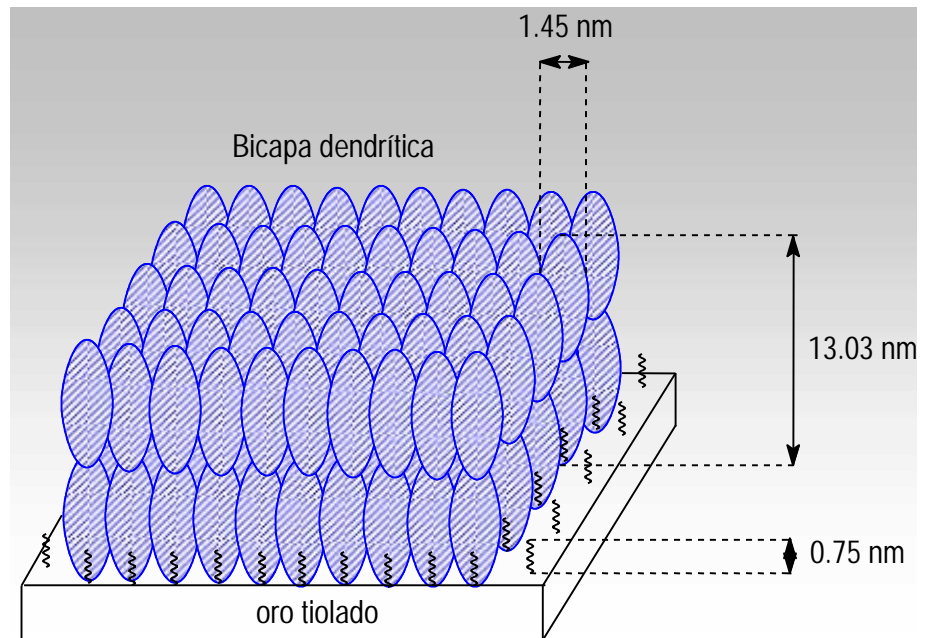
6.1 Interfase Au-3



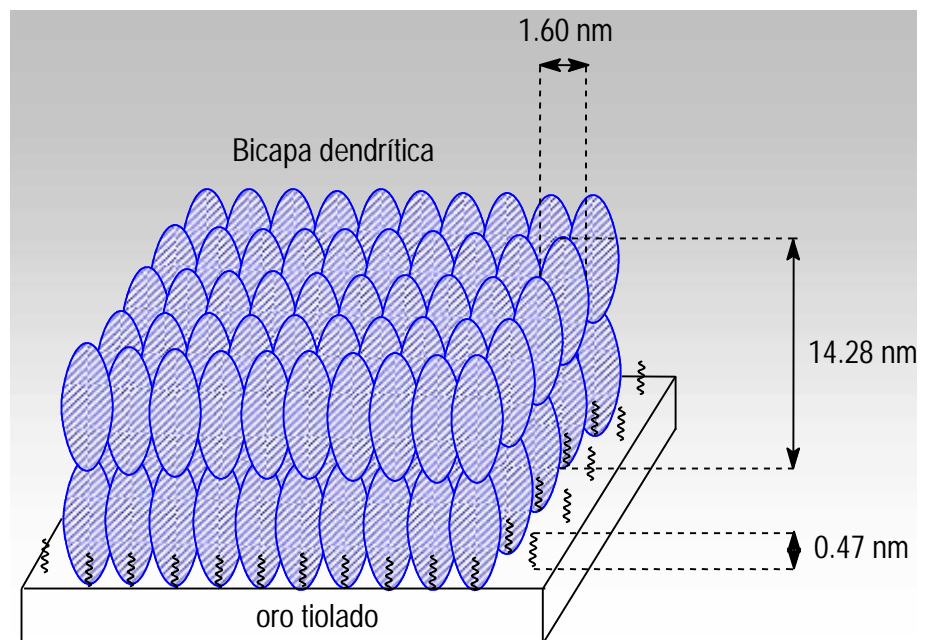
6.2 Interfase Au-4



6.3 Interfase Au-1-3



6.4 Interfase Au-2-4



7. CONCLUSIONES

La agregación electrostática de dendrímeros starburst® de tipo poli(amidoamina) se lleva a cabo sobre superficies de oro desnudo y modificado con materiales tiolados. Los dendrímeros confinados fueron : generación 4 (64 grupos amino periféricos), **3**, y generación 3.5 (64 grupos carboxilo periféricos), **4**, mientras que los tioles empleados fueron el ácido 3-mercaptopropiónico, denominado **1**, y el clorhidrato de 2-aminoetanotiol, denominado **2** (Figura 1-III).

Los materiales dendríticos fueron adsorbidos a partir de disoluciones diluídas en buffer de fosfatos ($I=0.1$) a diferentes valores de pH, parámetro que controló la eficiencia de agregación en virtud de que determina la carga neta de los dendrímeros en disolución (sección 2) y de los tioles interfacialmente confinados (sección 3.4). Por supuesto, el carácter electrostático de las interacciones substrato-dendrímtero fue determinado mediante la estimación de los cambios de energía libre de Gibbs estándar para todos los procesos de adsorción (sección 4). Dichas estimaciones indicaron que la adsorción de dendrímeros sobre superficies tioladas son más organizadas que la adsorción de los mismos compuestos sobre superficies limpias.

Los protocolos desarrollados indican que la confinación de **3** sobre oro desnudo permite la formación de cuasi-monocapas dendríticas cuando se emplean disoluciones amortiguadoras de fosfatos con pH 2 ó 7, mientras que la adsorción de **4** sobre la misma superficie, también permite obtener el crecimiento de cuasi-monocapas al emplear disoluciones amortiguadoras de fosfatos con pH 7 ó 12 (sección 3.2). No obstante, la formación de cuasi-bicapas dendríticas puede lograrse al efectuar la confinación de **3** sobre oro modificado con **1** cuando se emplea un buffer de fosfatos con pH 7. Asimismo, la confinación de **4** sobre oro modificado con **2**, y el empleo de un buffer de fosfatos con pH neutro también genera cuasi-bicapas dendríticas (sección 3.2).

Finalmente, la estructura de los materiales así confinados fue afinada mediante imágenes obtenidas con MFA (sección 5), donde se observó que las películas dendríticas formadas a pH neutro sobre oro tiolado tienen aproximadamente el doble de grosor que aquéllas sintetizadas sobre oro desnudo.

ANEXO I

TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE LOS DATOS DE CONDUCTIMETRÍA

De acuerdo con la Ley de Kohlrausch, los gráficos de $\Lambda = \Lambda(C^{1/2})$ generan los valores de Λ° para cada dendrímero²²² en agua a 25 °C

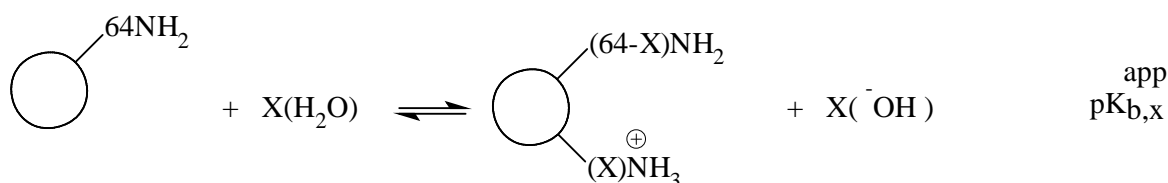
$$\Lambda^\circ = 937.1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \quad \text{para } \mathbf{3} \text{ y,} \quad (1-1)$$

$$\Lambda^\circ = 6933.8 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \quad \text{para } \mathbf{4}, \quad (2-1)$$

mientras que los gráficos de $\Lambda = \Lambda(C)$ demuestran que los dendrímeros en disolución acuosa se ionizan débilmente (Figuras 1-A1-III y 2-A1-III).

A. Dendrímero 3 en disolución acuosa

El balance de masa y carga puede efectuarse de acuerdo a la reacción



<i>Inicio</i>	C	∞	0	0
<i>Reacción</i>	αC	$X\alpha C$	αC	$X\alpha C$
<i>Equilibrio</i>	$C(1-\alpha)$	∞	αC	$X\alpha C$

y por consiguiente es posible evaluar la constante termodinámica de equilibrio (K_{eq}) en función de actividades

$$K_{eq} = \frac{a_{3^{X+}} \cdot (a_{\text{OH}^-})^X}{a_3 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^X} \quad (3-1)$$

$$K_{eq} \cdot (a_{H_2O})^X = K_{b,x}^{app} = \frac{a_{3^{X+}} \cdot (a_{-OH})^X}{a_3} \quad (4-1)$$

Cuando una disolución es diluida, la actividad termodinámica de cada especie tiende a la concentración de dicha especie así que (4-1) puede describirse como

$$K_{b,x}^{app} = \frac{[3^{X+}][^-OH]^X}{[3]} \quad (5-1)$$

que, de acuerdo con el balance de masa y carga puede convertirse en

$$K_{b,x}^{app} = \left(\frac{r}{1-r} \right) \left(\frac{XrC}{C^\circ} \right)^X \quad \text{donde } C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad (6-1)$$

Ahora, si se efectúa la linearización de la ecuación (6-1) aplicando logaritmos naturales a ambos lados de la misma obtenemos

$$\ln\left(\frac{1-r}{r}\right) = X \cdot \ln\left(\frac{rC}{C^\circ}\right) + \ln\left(\frac{X^X}{K_{b,x}^{app}}\right) \quad (7-1)$$

Entonces, la ecuación (7-1) indica que una gráfica de $\ln\left(\frac{1-r}{r}\right)$ vs $\ln\left(\frac{rC}{C^\circ}\right)$ donde¹⁹³ $r = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$ (Figura 1A-AI-III), puede generar los valores aproximados de X (matemáticamente igual a la carga aparente, z^{app}) y $K_{b,x}^{app}$, del cual finalmente, se puede evaluar el $pK_{b,x}^{app}$ para el dendrímero **3** (Figura 1B-AI-III).

$$X = 0.98 \quad (8-1)$$

$$pK_{b,1}^{app} = 4.48 \quad (9-1)$$

$$pK_{a,1}^{app} = 9.52^{\text{N}} \quad (10-1)$$

^N La referencia 193 reporta un valor de 9.5, lo que hace válida nuestra aproximación.

Por otro lado, es posible evaluar otros parámetros fisicoquímicos en **condiciones de alta dilución** como lo son, movilidad iónica (u°), conductividad iónica molar (λ°), carga iónica (z°), y coeficiente de difusión (D°).

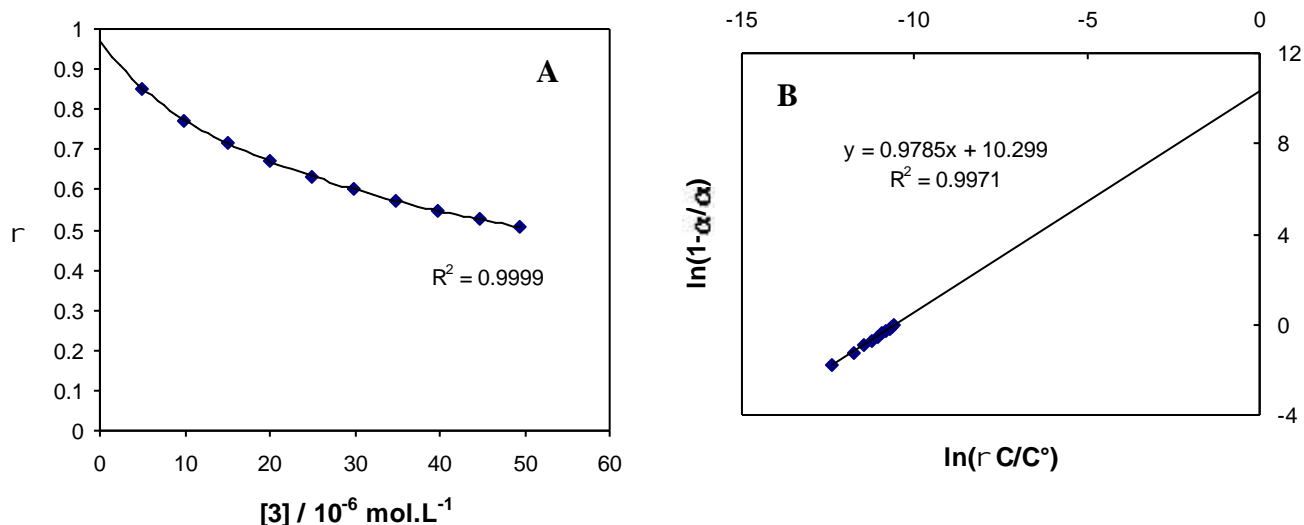


Figura 1-AI-III. (A) Efecto de la concentración del dendrímero 3 sobre el valor de la fracción ionizada en agua, γ , y, (B) Gráfico de $\ln(1-\gamma/\alpha)$ vs $\ln(rC/C^\circ)$ empleado en la determinación de los parámetros X y $K_{b,X}^{app}$.

Dichos parámetros pueden ser calculados resolviendo el sistema de ecuaciones (11-I) a (14-I) que se presenta a continuación^{224,236}

$$u_3^0 = \frac{|z_3^0| e_0}{6 \cdot f \cdot \gamma \cdot r_{ef,3}} \quad (11-I)$$

$$\lambda_3^0 = |z_3^0| F u_3^0 \quad (12-I)$$

$$\Lambda_3^0 = \lambda_3^0 + |z_3^0| \lambda_{-OH}^0 \quad (13-I)$$

$$D_3^0 = \frac{RT \lambda_3^0}{(z_3^0)^2 F^2} \quad (14-I)$$

donde $F = 9.64846 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$, $e_0 = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\gamma = 0.891 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (viscosidad del medio, que en este caso es agua). Por tanto, combinando (1-I) y (11-I) a (13-I) podemos obtener una ecuación cuadrática de la carga iónica a dilución infinita (z°) que al ser resuelta proporciona el valor de este parámetro

$$\left(\frac{F \cdot e_0}{6 \cdot f \cdot \gamma \cdot r_{ef,3}} \right) \cdot |z_3^0|^2 + \gamma_{-OH}^0 \cdot |z_3^0| - \Lambda_3^0 = 0 \quad (15-I)$$

Así tenemos para el dendrímero **3** que

$$z_3^0 = +4 \quad (16-I)$$

y a continuación se substituye en (11-1) a (14-I) para mostrar que

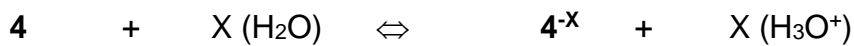
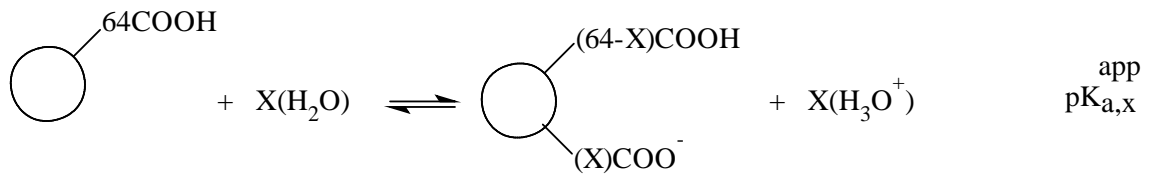
$$u_3^0 = 1.83 \times 10^{-8} V^{-1} \cdot m^2 \cdot s^{-1} \quad (17-I)$$

$$\gamma_3^0 = 76.29 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1} \quad (18-I)$$

$$D_3^0 = 1.08 \times 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1} \quad (19-I)$$

B. Dendrímero 4 en disolución acuosa

El balance de masa y carga se efectúa de manera similar al caso anterior



<i>Inicio</i>	C	∞	0	0
<i>Reacción</i>	αC	$X\alpha C$	αC	$X\alpha C$
<i>Equilibrio</i>	$C(1-\alpha)$	∞	αC	$X\alpha C$

de esta forma, es posible evaluar la constante de equilibrio termodinámica en función de concentraciones

$$K_{eq} = \frac{[4^{X-}][H_3O^+]^X}{[4][H_2O]^X} \quad (20-1)$$

que puede expresarse también como

$$K_{eq} \cdot [H_2O]^X = K_{a,X}^{app} = \frac{[4^{X-}][H_3O^+]^X}{[4]} \quad (21-1)$$

Luego, (21-1) puede ser expresada en función de variables definidas por el balance de masa y carga

$$K_{a,X}^{app} = \left(\frac{r}{1-r} \right) \cdot \left(\frac{XrC}{C^\circ} \right)^X \quad \text{donde } C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad (22-1)$$

Más aún, dicha ecuación puede linearizarse aplicando logaritmos naturales a ambos lados de la misma manera para obtener la siguiente expresión

$$\ln\left(\frac{1-r}{r}\right) = X \cdot \ln\left(\frac{rC}{C^\circ}\right) + \ln\left(\frac{X^X}{K_{a,X}^{app}}\right) \quad (23-1)$$

que indica que al graficar $\ln\left(\frac{1-r}{r}\right)$ vs $X \cdot \ln\left(\frac{rC}{C^\circ}\right)$, donde $r = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$ (Figura 2A-AI-III) podemos conocer los valores de X (matemáticamente igual a $-z^{app}$), y $K_{a,X}^{app}$, del cual sucesivamente es posible evaluar el $pK_{a,X}^{app}$ (Figura 2B-AI-III) del dendrímero en consideración.

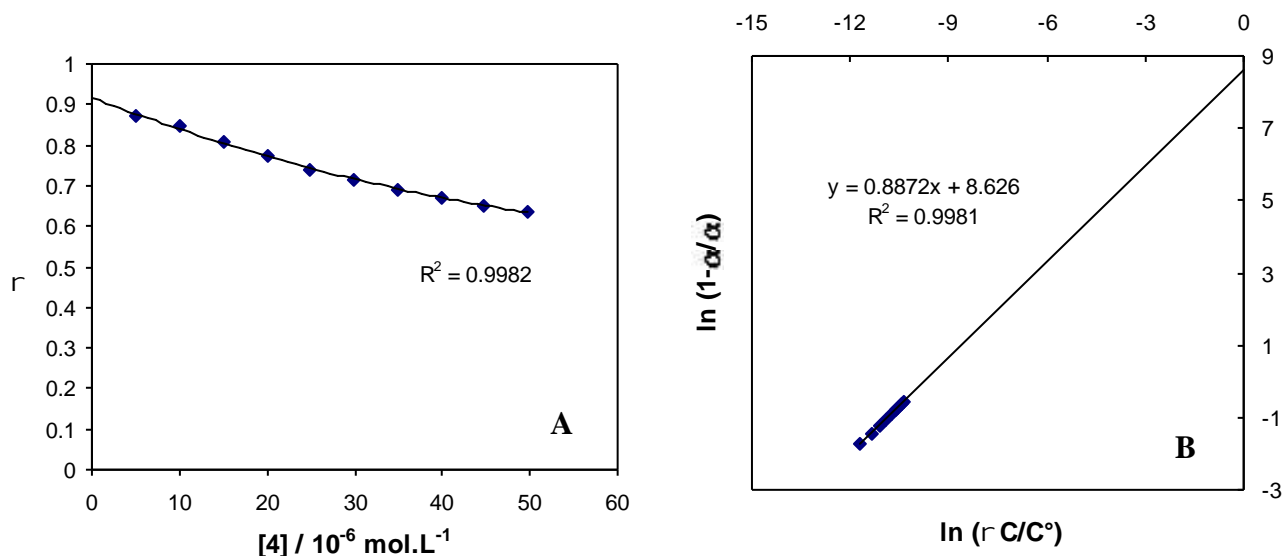


Figura 2-AI-III. (A) Efecto de la concentración del dendrímero **4** sobre el valor de la fracción ionizada en agua, r , y , (B) Gráfico de $\ln(1-r/r)$ vs $\ln(rC/C^0)$ empleado en la determinación de los parámetros X y $K_{a,X}^{app}$.

De esta forma, los valores buscados son los siguientes

$$X = 0.89 \quad (24-I)$$

$$pK_{a,1}^{app} = 3.79 \quad (25-I)$$

$$pK_{b,1}^{app} = 10.21 \quad (26-I)$$

y al igual que con el caso anterior, se pueden determinar los parámetros fisicoquímicos en condiciones de dilución infinita como u^0 , $\}^0$, z^0 y D^0 . Esto se logra empleando un sistema de ecuaciones similares a (11-I) a (14-I), es decir,

$$u_4^0 = \frac{|z_4^0| e_0}{6 \cdot f \cdot y \cdot r_{ef,4}} \quad (27-I)$$

$$\}^0 = |z_4^0| F u_4^0 \quad (28-I)$$

$$\Lambda_4^0 = \}^0 + |z_4^0| \}^0_{H^+} \quad (29-I)$$

$$D_4^0 = \frac{RT \}^0}{(z_4^0)^2 F^2} \quad (30-I)$$

De (2-I) y las ecuaciones (27-I) a (29-I) se desprende la siguiente expresión cuadrática para el cálculo de z_4^0

$$\left(\frac{F \cdot e_0}{6 \cdot f \cdot \gamma \cdot r_{ef,4}} \right) \cdot |z_4^0|^2 + \gamma_{H^+}^0 \cdot |z_4^0| - \Lambda_4^0 = 0 \quad (31-I)$$

entonces, para el dendrímero **4** tenemos que

$$z_4^0 = -17 \quad (32-I)$$

resultado que, cuando se substituye en (27-I) a (30-I), ayuda en el cálculo de los siguientes parámetros

$$u_4^0 = 7.04 \times 10^{-8} V^{-1} \cdot m^2 \cdot s^{-1} \quad (33-I)$$

$$\gamma_4^0 = 1128.41 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1} \quad (34-I)$$

$$D_4^0 = 1.08 \times 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1} \quad (35-I)$$

ANEXO II

DESARROLLO DE LA RELACIÓN MATEMÁTICA DEL CAMBIO DE FRECUENCIA DEL RESONADOR DE MECC CON EL RECUBRIMIENTO DE DENDRÍMEROS

El recubrimiento de un dendrímico (Γ) está definido en función de los moles de dendrímico adsorbido (n_s) y del área real superficial (A_{real}) como

$$\Gamma = \frac{n_s}{A_{real}} \quad (1-II)$$

que a su vez puede describirse en función de la masa adsorbida de dendrímicos (m), masa molecular del dendrímico (MW_{dend}), área geométrica (A_{geom}), y factor de rugosidad (R) de la superficie

$$\Gamma = \frac{m}{MW_{dend} \cdot A_{geom} \cdot R} \quad (2-II)$$

donde podemos localizar la masa normalizada de especie adsorbida (m'). De esta forma (2-II) se describe como

$$\Gamma = \frac{1}{MW_{dend}} \cdot \left(\frac{m}{A_{geom} \cdot R} \right) = \frac{m'}{MW_{dend}} \quad (3-II)$$

Por otro lado, el cambio de masa (Δm) asociado a la adsorción de los materiales dendríticos está dado por la ecuación (4-II), que contempla a la masa normalizada que se adsorbe (m'_{ads}) y a la masa normalizada que se desorbe (m'_{des})

$$\Delta m = m'_{ads} - m'_{des} \quad (4-II)$$

En la ecuación (4-II) se reconoce que $m'_{ads} = m'_{dend} + m'_{H_2O}$, donde el primer sumando corresponde a la masa normalizada real que se adsorbe del dendrímico, y el segundo sumando corresponde a la masa de moléculas de agua que solvatan al dendrímico. Sin

embargo, aunque el dendrímero es muy poroso, cuenta con una cavidad interna hidrofóbica que hace poco probable su asociación interna con moléculas de agua.

En virtud al razonamiento anterior, el término m'_{H_2O} es despreciable por lo que $m' \approx m'_{dend}$. Entonces tenemos que

$$\Delta m = m' - m'_{des} \quad (5-II)$$

Más aún, podemos asumir que $m'_{des} \approx m'_{medio}$, donde m'_{medio} es la masa normalizada de medio electrolítico que se desorbe para que las moléculas de dendrímero ocupen su lugar sobre la superficie.

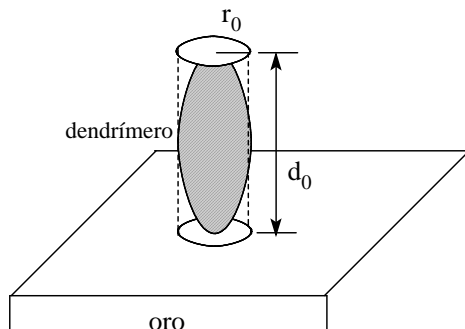
Así, la ecuación (5-II) puede substituirse en al ecuación de Sauerbrey²⁰⁴⁻²⁰⁷ para generar

$$\Delta f = -C_f (\Delta m) = -C_f (m' - m'_{medio}) \quad (6-II)$$

en la que podemos expresar m'_{dend} en función de la densidad del medio (ρ_{medio}), volúmen interfacial ocupado por medio electrolítico (V_{medio}) y el área real superficial (A_{real}), para obtener

$$\Delta f = -C_f \left(m' - \frac{\rho_{medio} \cdot V_{medio}}{A_{real}} \right) \quad (7-II)$$

Adicionalmente, el V_{medio} puede ser expresado en función de parámetros microscópicos de acuerdo al siguiente esquema idealizado, que representa a una molécula de dendrímero adsorbida sobre oro y sometida a esfuerzos de deformación.



En virtud de este esquema, $V_{medio} \approx V_{dend}$, donde el volúmen del dendrímero (V_{dend}) se puede aproximar al volúmen de un cilindro

$$V_{medio} \approx f \cdot (r_0)^2 \cdot d_0 \quad (8-II)$$

que al ser substituido en (7-II), esta ecuación se puede expresar como

$$\Delta f = -C_f \left(m' - \frac{f \cdot (r_0)^2 \cdot d_0}{A_{geom} \cdot R} \right) \quad (9-II)$$

Asimismo, de la ecuación (9-II) podemos despejar m'

$$m' = -\frac{\Delta f}{C_f} + \frac{f \cdot (r_0)^2 \cdot d_0}{A_{geom} \cdot R} = -\Delta f \cdot C_f' + \frac{f \cdot (r_0)^2 \cdot d_0}{A_{geom} \cdot R} \quad (10-II)$$

la cual podemos substituir en (3-II) para obtener la expresión general de $\Gamma = \Gamma(\Delta f)$

$$\Gamma = \frac{1}{MW_{dend}} \left[-\Delta f \cdot C_f' + \frac{f \cdot (r_0)^2 \cdot d_0}{A_{geom} \cdot R} \right] \quad (11-II)$$

Finalmente, la expresión (11-II) puede ser simplificada aún más suponiendo que

$$\Delta f \cdot C_f' \gg \frac{f \cdot (r_0)^2 \cdot d_0}{A_{geom} \cdot R} \quad (12-II)$$

en virtud de que las moléculas de medio electrolítico son primordialmente agua y no se adsorben fuertemente a la superficie del electrodo como para poder hacer variar dramáticamente la frecuencia del resonador de cuarzo. De esta manera, (11-II) puede describirse así

$$\Gamma = \frac{1}{MW_{dend}} \cdot (-\Delta f \cdot C_f') \quad (13-II)$$

ANEXO III

FUNDAMENTO MATEMÁTICO DEL AJUSTE DE CURVAS POR MÍNIMOS CUADRADOS

El **ajuste de curvas** es un proceso efectuado con la finalidad de calcular una función $y = f(x)$ que se acerque lo más posible a los datos de un experimento (ocasionalmente se puede encontrar una curva que ajusta exactamente a todos los puntos). Sin embargo, en la práctica usualmente ésto no ocurre, y la curva pasará muy cerca de los puntos experimentales^{237,238}.

Para entender qué tan cerca pasa la curva de los puntos experimentales, mentalmente se puede dibujar una línea vertical que describa una distancia entre el punto y la curva de ajuste (Figura 1-AIII-III). La longitud de cada línea vertical es llamado **error entre el dato experimental y la curva** que se desea ajustar.

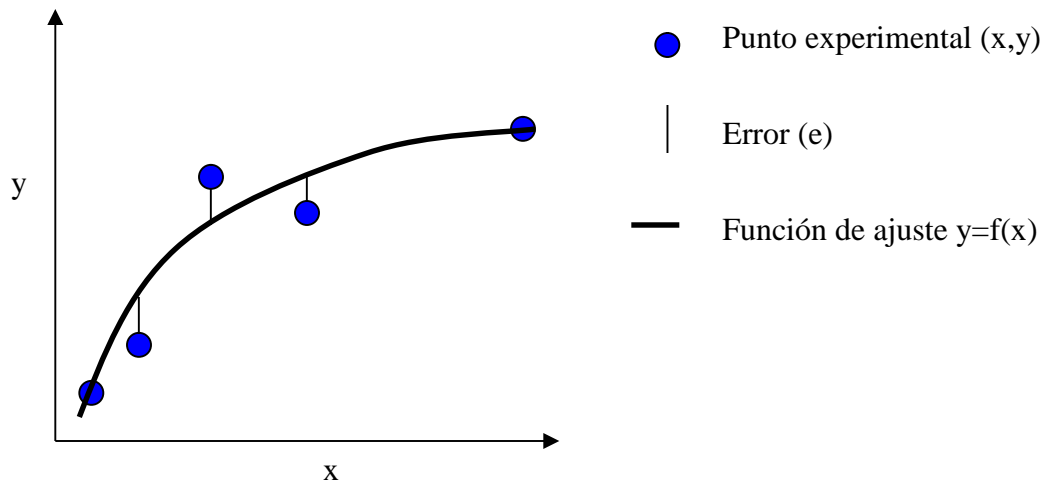


Figura 1-AIII-III. Ubicación en el plano cartesiano de los parámetros empleados en el método de ajuste por mínimos cuadrados.

Entonces, el ajuste de una curva por el **Método de Mínimos Cuadrados** consiste en efectuar la suma de los cuadrados de cada uno de los errores hasta que sea lo más pequeña posible.

Descripción matemática :

Asumir que se tienen N pares de puntos experimentales, (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , ..., (x_N, y_N) , donde el error en el primer punto es la diferencia entre valor absoluto de la ordenada experimental, y_1 , y el valor de la función f evaluada en x_1 . A este valor se le llama error 1 (e_1).

$$|y_1 - f(x_1)|$$

(1-III)

Cuando e_1 es geoméricamente inferior que y_1 , entonces la curva de ajuste pasa por debajo del punto (x_1, y_1) . En caso contrario, cuando e_1 es geoméricamente mayor que y_1 , entonces la curva de ajuste pasa por encima del punto (x_1, y_1) . De manera similar se pueden obtener e_N errores entre la función de ajuste y los datos experimentales (x_N, y_N) , es decir

$$e_2 = |y_2 - f(x_2)|, \dots, e_N = |y_N - f(x_N)| \quad (2-III)$$

Sería agradable que los errores e_1, e_2, \dots, e_N fueran todos igual a cero, sin embargo en la práctica ésto rara vez ocurre. Por otro lado, podemos proponer una serie variable de posibles funciones cuyos errores e_1, e_2, \dots, e_N sean lo más pequeño posible. Así, el método de mínimos cuadrados busca una función $y = f(x)$ que haga que la suma de los cuadrados de los errores

$$S = (e_1)^2 + (e_2)^2 + \dots + (e_N)^2 \quad (3-III)$$

sea lo más pequeño posible. Evidentemente, la suma S dependerá de la función $f(x)$ empleada. Además, la función determinada por este método tiene una propiedad importante, supone que el ajuste de los datos se efectúa a una función polinomial donde, de todos los polinomios del mismo grado, sólo uno de ellos hace que la suma S tenga el valor más pequeño.

ANEXO IV

DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DE LOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La relación entre la cantidad de sustancia i adsorbida sobre una superficie por unidad de área, Γ_i , la actividad en el seno de la disolución, a_i , y el estado eléctrico de un sistema, $\Delta\phi$ (diferencia de potencial de un electrodo contra una referencia) ó q^M (carga total sobre la superficie), a una temperatura constante es conocida como **isoterma de adsorción**²¹⁷.

Los modelos de isoterma de adsorción han sido obtenidos para la adsorción de gases sobre diversas superficies. Afortunadamente, en sistemas donde el adsorbato bajo estudio se encuentra disuelto en un disolvente adecuado, dichos modelos pueden explicar la adsorción de la especie de interés simulando la competencia con las demás especies por sitios activos sobre la superficie. De esta manera, en primera instancia desarrollaremos el tema de dos tipos de isotermas que describen la formación de monocapas, la **isoterma de Langmuir** y la de **Frumkin**.

➤ ISOTERMA DE LANGMUIR

Es el modelo de isoterma más sencillo^{217,225,228,231} y considera que el sistema puede visualizarse en función del siguiente equilibrio



donde sol = seno de la disolución, ads = adsorbido, y S representa un conjunto de moléculas de disolvente e iones con las que compete el adsorbato por ocupar sitios activos en la superficie.

Si consideramos que el sistema está en equilibrio, la condición de equilibrio electroquímico debe cumplirse

$$\sum v_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (2-IV)$$

donde v y $\tilde{\mu}$ son el coeficiente estequiométrico y el potencial electroquímico de la i -ésima especie, respectivamente. De esta manera, los potenciales electroquímicos del adsorbato en disolución ($\tilde{\mu}_{sol}$) y en la superficie ($\tilde{\mu}_{ads}$) tienen la misma magnitud

$$\tilde{\mu}_{sol} = \tilde{\mu}_{ads} \quad (3-IV)$$

El significado termodinámico de los potenciales electroquímicos de cada especie es expresado como

$$\tilde{\mu}_{sol} = \tilde{\mu}_{sol}^{\circ} + RT \ln a_{sol} + z_{sol} F W_{sol} \quad (4-IV)$$

$$\tilde{\mu}_{ads} = \tilde{\mu}_{ads}^{\circ} + RT \ln a_{ads} + z_{ads} F W_{sup} \quad (5-IV)$$

donde a = actividad termodinámica, z = carga de una especie, sup = superficie y, w = potencial interfacial. Sin embargo, para una disolución diluída el coeficiente estequiométrico de los substratos tiende a la unidad, y por ello la actividad adquiere aproximadamente el valor de la concentración normalizada (C^*) de cada substrato. Por tanto, (4-IV) y (5-IV) pueden describirse como

$$\tilde{\mu}_{sol} = \tilde{\mu}_{sol}^{\circ} + RT \ln C_{sol}^* + z_{sol} F W_{sol} \quad (6-IV)$$

$$\tilde{\mu}_{ads} = \tilde{\mu}_{ads}^{\circ} + RT \ln C_{sup}^* + z_{ads} F W_{sup} \quad (7-IV)$$

Ahora, la concentración de cada especie en disolución (C^*) está normalizada a una concentración estándar, que por convención en sistemas sólido-líquido, corresponde a la concentración del disolvente (que en nuestro caso es agua $C^{\circ} = 55.55 \text{ mol.L}^{-1}$)

$$C_{sol}^* = \frac{C}{C^{\circ}} \quad (8-IV)$$

Adicionalmente, en la superficie la concentración se expresa en función de la fracción recubierta de la superficie (Θ), donde $0 \leq \Theta < 1$

$$C_{ads}^* = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (9-IV)$$

Entonces, substituyendo (8-IV) en (6-IV) y (9-IV) en (7-IV) podemos expresar las siguientes ecuaciones

$$\tilde{\mu}_{sol} = \tilde{\mu}'_{sol} + RT \ln \frac{C}{C^{\circ}} + z_{sol} F W_{sol} \quad (10-IV)$$

$$\tilde{\mu}_{ads} = \tilde{\mu}'_{ads} + RT \ln \frac{\Theta}{1-\Theta} + z_{ads} F W_{sup} \quad (11-IV)$$

Luego, si se hace la substitución de (10-IV) y (11-IV) en (3-IV) podemos expresar la siguiente igualdad

$$\tilde{\mu}'_{sol} + RT \ln \frac{C}{C^{\circ}} + z_{sol} F W_{sol} = \tilde{\mu}'_{ads} + RT \ln \frac{\Theta}{1-\Theta} + z_{ads} F W_{sup} \quad (12-IV)$$

y suponiendo que $z_{sol} = z_{ads} = z$, la ecuación anterior puede describirse de la siguiente manera

$$-(\tilde{\mu}'_{ads} - \tilde{\mu}'_{sol}) - zF(W_{sup} - W_{sol}) = RT \ln \left(\frac{\Theta}{1-\Theta} \right) \left(\frac{C^{\circ}}{C} \right) \quad (13-IV)$$

Por definición, $\Delta G'_{ads} = \tilde{\mu}'_{ads} - \tilde{\mu}'_{sup}$ y $\Delta W = W_{sup} - W_{sol}$, por lo tanto la ecuación (13-IV) puede ser expresada en función de estos términos

$$-\frac{\Delta G'_{ads}}{RT} - \frac{zF}{RT} \Delta W = \ln \left(\frac{\Theta}{1-\Theta} \right) \left(\frac{C^{\circ}}{C} \right) \quad (14-IV)$$

Posteriormente, se pueden extraer exponenciales base "e" en ambos miembros de la ecuación (14-IV) de tal manera que podamos obtener

$$\left(\frac{C}{C^{\circ}} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G'_{ads}}{RT} \right) \exp \left(-\frac{zF}{RT} \Delta W \right) = \left(\frac{\Theta}{1-\Theta} \right) \quad (15-IV)$$

Finalmente, si consideramos que $s = \frac{1}{C^{\circ}} \exp \left(-\frac{\Delta G'_{ads}}{RT} \right)$ podemos describir la ecuación (15-IV) de la siguiente forma

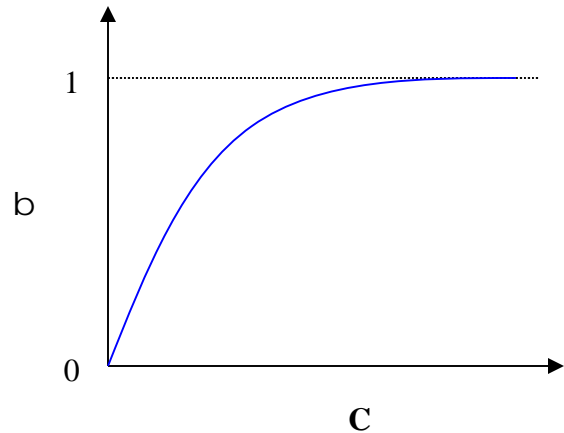
$$sC = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp \left(\frac{zF}{RT} \Delta W \right) \quad (16-IV)$$

que corresponde a la **Isoterma Generalizada de Langmuir**, que toma en cuenta la diferencia de potencial interfacial. Sin embargo, dicha ecuación puede ser simplificada al suponer que la diferencia de potencial interfacial es despreciable, por lo que el término exponencial en esta expresión tiende a la unidad. De esta forma (16-IV) se reduce a la **Isoterma Clásica de Langmuir** (17-IV), cuya gráfica típica se esquematiza en la Figura 1-AIV-III

$$sC = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (17-IV)$$

Desafortunadamente, la isoterma de Langmuir no considera interacciones laterales adsorbato-adsorbato en la superficie del sustrato, por lo que sólo se puede aplicar bien en sistemas con adsorbatos de carga eléctrica neutra.

Figura 1-AIV-III. Forma típica del modelo matemático de isoterma de Langmuir.



➤ ISOTERMA DE FRUMKIN

Esta isoterma tiene como cualidad principal^{228,232,233} la de considerar interacciones laterales adsorbato-adsorbato, que la isoterma de Langmuir desprecia porque el modelo se desarrolló inicialmente para explicar la adsorción de moléculas neutras. Así, la expresión empírica que encierra el efecto de las interacciones laterales sobre el fenómeno de adsorción es

$$\Delta G_{ads}^* = \Delta G_{ads}^{\Theta=0} + \chi\Theta \quad (18-IV)$$

la cual indica que el cambio de energía libre de Gibbs estándar de adsorción, ΔG_{ads}^* , varía en función de la fracción recubierta de superficie, Θ , a partir de un valor inicial definido por el cambio de energía libre de Gibbs estándar cuando la adsorción es prácticamente nula, $\Delta G_{ads}^{\Theta=0}$.

Además, en esta ecuación γ representa la energía de interacción lateral adsorbato-adsorbato la cual se considera de atracción si $\gamma < 0$ y de repulsión si $\gamma > 0$.

Cuando la ecuación (18-IV) es substituida en la (17-IV) obtenemos la siguiente expresión

$$\frac{1}{C^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\Theta=0} + \chi\Theta}{RT}\right) C = \frac{\Theta}{1-\Theta} \quad (19-IV)$$

que puede ser rescrita en la forma

$$\frac{1}{C^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\Theta=0}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\chi}{RT} \Theta\right) C = \frac{\Theta}{1-\Theta} \quad (20-IV)$$

La ecuación anterior, puede ser expresada de manera que siga teniendo una forma simple como la de Langmuir. Esto se logra haciendo las siguientes substituciones

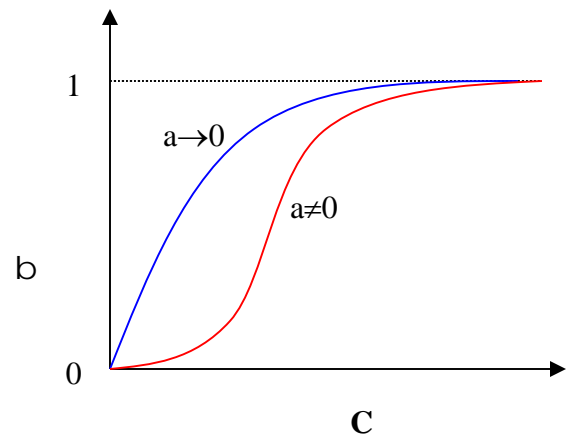
$$s' = \frac{1}{C^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\Theta=0}}{RT}\right) \quad (21-IV)$$

y
$$a = \frac{\chi}{RT} \quad (22-IV)$$

en la ecuación (20-IV) para obtener finalmente la forma matemática de la isoterma de Frumkin, cuya gráfica típica se esquematiza en la Figura 2-AIV-III.

$$s' C = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(a\Theta) \quad (23-IV)$$

Figura 2-AIV-III. Forma típica del modelo matemático de la Isoterma de Frumkin.



A continuación, se explicará el fundamento matemático para la obtención de la isoterma más empleada para la descripción de adsorción de moléculas en multicapas.

➤ **ISOTERMA DE BET**

Este modelo es el más empleado en el estudio de la adsorción de moléculas para dar lugar a la formación de multicapas, así como en la evaluación *ex situ* del área superficial de materiales rugosos^{96,93,225,227,228}. La deducción de la expresión matemática para este modelo comienza estableciéndose la condición de equilibrio dinámico de la cinética química, es decir, considerando que la velocidad de adsorción del adsorbato de la primera capa (v_1) tiene la misma magnitud que la velocidad de desorción (v'_1) de la misma capa

$$\epsilon_1 = \epsilon'_1 \tag{24-IV}$$

Por otro lado, de acuerdo con la cinética heterogénea

$$\epsilon_1 = k_1 \Theta_0 C^* \tag{25-IV}$$

$$\epsilon'_1 = k'_1 \Theta_1 \tag{26-IV}$$

donde k_1 y k'_1 son las constantes de velocidad de adsorción y de desorción de la primera capa, respectivamente. Θ_0 y Θ_1 son las fracciones de sitios activos no ocupados y ocupados sobre el substrato durante la formación de la primera capa, respectivamente. Además, podemos definir $C^* = \frac{C}{C^\circ}$, que representa la concentración normalizada del adsorbato en función de su concentración en el seno de la disolución, C , y de la concentración de referencia $C^\circ = 55.55 \text{ mol.L}^{-1}$.

Igualando (25-IV) y (26-IV) tenemos que

$$k_1 \Theta_0 C^* = k'_1 \Theta_1 \tag{27-IV}$$

y puede ser acomodada de la siguiente forma

$$\frac{k_1}{k'_1} C^* = \frac{\Theta_1}{\Theta_0} = r \tag{28-IV}$$

$$K_1 C^* = r \quad \text{cuando} \quad r = r(C^*) \quad (29-IV)$$

donde podemos distinguir a K_1 como la constante termodinámica de adsorción de la primera capa.

Los pasos (24-IV) a (29-IV) se repiten para la formación de la segunda capa, obteniéndose la siguiente expresión

$$K_2 C^* = s \quad \text{cuando} \quad s = s(C^*) \quad (30-IV)$$

donde ahora K_2 es la constante termodinámica de adsorción de la segunda capa.

Ahora bien, si se considera que la formación de i capas de adsorbato sobre la primera es un fenómeno semejante a la licuefacción de un gas podemos suponer que

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K \quad (31-IV)$$

y así podemos generalizar

$$\frac{\Theta_i}{\Theta_{i-1}} = s \quad \text{donde} \quad i > 1 \quad (32-IV)$$

Haciendo temporalmente $\Xi = \frac{r}{s}$ podemos iterar sucesivamente

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= r\Theta_0 = \Xi s \Theta_0 \\ \Theta_2 &= s\Theta_1 = \Xi s^2 \Theta_0 \\ &\bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ &\bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ &\bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ \Theta_i &= s\Theta_{i-1} = \Xi s^i \Theta_0 \end{aligned} \quad (33-IV)$$

y si el número total de moles de adsorbato que ha sido adsorbido (en mol.cm⁻²) es Γ , entonces

$$\Gamma = \Gamma_m (\Theta_1 + 2\Theta_2 + \dots + i\Theta_i) \quad (34-IV)$$

donde Γ_m es el recubrimiento necesario para formar la primera capa.

Si se substituye (33-IV) en (34-IV) obtenemos la siguiente expresión

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \mathbb{E}\Theta_0 (s + 2s^2 + \dots + is^i) = \mathbb{E}\Theta_0 \sum_{i=0}^{\infty} is^i = \mathbb{E}\Theta_0 \frac{s}{(1-s)^2} \quad (35-IV)$$

donde es evidente que

$$\Theta_0 = 1 - (\Theta_1 + \Theta_2 + \dots + \Theta_i) \quad (36-IV)$$

$$y \quad \Theta_0 = 1 - \sum_{i=0}^{\infty} \Theta_i = 1 - \mathbb{E}\Theta_0 \sum_{i=0}^{\infty} s^i = 1 - \mathbb{E}\Theta_0 \left(\frac{s}{1-s} \right) \quad (37-IV)$$

por lo que podemos despejar Θ_0

$$\Theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{\mathbb{E}s}{1-s}} \quad (38-IV)$$

Ahora, si se substituye (38-IV) en (35-IV) obtenemos la siguiente relación

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{\mathbb{E}s}{(1-s)(1-s + \mathbb{E}s)} \quad (39-IV)$$

la cual puede ser escrita en función de las definiciones de α y β (ecuaciones 29-IV y 30-IV)

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{K_1 C^*}{(1 - KC^*) [1 - C^*(K - K_1)]} \quad (40-IV)$$

Retomando la expresión de $C^* = \frac{C}{C^\circ}$ y definiendo los siguientes parámetros

$$B_1 = \frac{K_1}{C^\circ} \quad (41-IV)$$

$$B = \frac{K}{C^\circ} \quad (42-IV)$$

podemos expresar (40-IV) de la siguiente forma

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m B_1 C}{(1 - BC)[1 - C(B - B_1)]} \quad (43-IV)$$

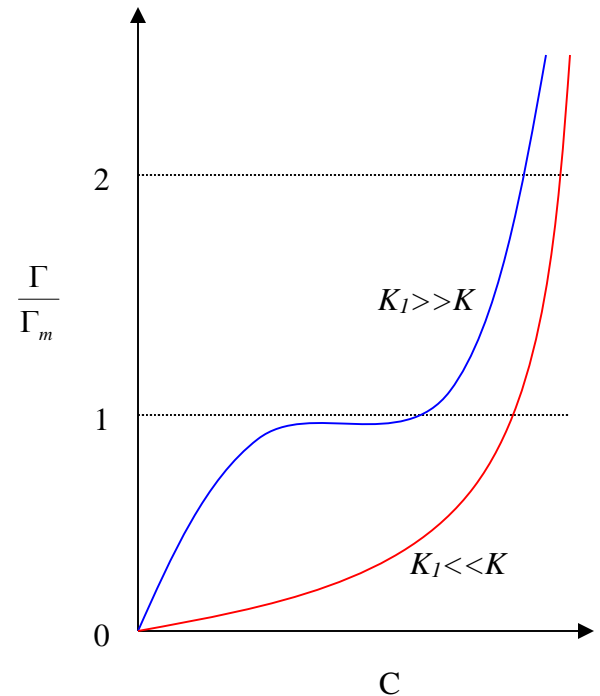
que es la expresión típica de la **Isoterma de BET**, donde adicionalmente podemos reconocer

$$\Delta G_m^* = -RT \ln(B_1 C^\circ) \quad (44-IV)$$

$$\Delta G_M^* = -RT \ln(BC^\circ) \quad (45-IV)$$

que representan los cambios de energía libre de Gibbs estándar para la formación de la primera y de las capas sucesivas a ésta, respectivamente. En la Figura 3-AIV-III se muestran las gráficas típicas de este modelo.

Figura 3-AIV-III. Forma típica del modelo matemático de isoterma de BET.



ANEXO V

DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE FORMACIÓN DE PARES IÓNICOS INTERFACIALES Y SUS CORRESPONDIENTES CAMBIOS DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ESTÁNDAR

La formación de un par iónico puede ser descrita mediante el siguiente equilibrio, en el cual M^+ representa un catión, A^- representa un anión y PI es el par iónico que se forma



De acuerdo con la termodinámica, la constante de equilibrio para este sistema K_{PI} se puede expresar en función de las actividades de reactivos y productos como

$$K_{PI} = \frac{a_{PI}}{a_{M^+} \cdot a_{A^-}} \quad (2-V)$$

que al ser expresada en función de concentraciones y coeficientes de actividad se transforma en

$$K_{PI} = \frac{C_{PI}^* \cdot X_{PI}}{C_{M^+}^* \cdot X_{M^+} \cdot C_{A^-}^* \cdot X_{A^-}} = \frac{\left(\frac{C_{PI}}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{C_{M^+}}{C^\circ}\right)\left(\frac{C_{A^-}}{C^\circ}\right)} \cdot \frac{X_{PI}}{X_{M^+} \cdot X_{A^-}} \quad (3-V)$$

donde $C_i^* = \frac{C_i}{C^\circ}$ es la concentración normalizada de la i -ésima especie, definida como la razón de C_i y de C° , que son la concentración en disolución de la i -ésima especie y la concentración estándar (55.55 mol.L⁻¹), respectivamente.

La simplificación matemática de la ecuación (3-V) permite obtener

$$K_{PI} = \frac{C_{PI}}{C_{M^+} \cdot C_{A^-}} \cdot \frac{X_{PI}}{X_{M^+} \cdot X_{A^-}} \cdot C^\circ \quad (4-V)$$

que puede expresarse finalmente como

$$K_{PI} = K_A \cdot C^\circ \quad (5-V)$$

donde $K_A = \frac{C_{PI}}{C_{M^+} \cdot C_{A^-}} \cdot \frac{X_{PI}}{X_{M^+} \cdot X_{A^-}}$, cuyo valor puede ser estimado teóricamente mediante dos tipos de modelos reportados en la literatura^{234,239}, el **Modelo de Bjerrum** y el **Modelo de Fuoss**.

A. La Teoría de Bjerrum.

Expresa simplemente que la constante K_A puede ser evaluada mediante la siguiente integral

$$K_A = 4 \cdot f \cdot N_A \int_a^R r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr = 4 \cdot f \cdot N_A \cdot a^3 \cdot \frac{\exp(b)}{b} \quad (6-V)$$

donde N_A es el número de Avogadro, a es la suma de los radios efectivos de cada ión (r_{eff}^+ y r_{eff}^-), mientras que q contiene la expresión fundamental de las interacciones electrostáticas de tipo coulombiano, obviamente en función de la carga fundamental (e_0), las cargas del catión y del anión (z_+ y z_-), la constante de permitividad del vacío (v_0), la constante dieléctrica del medio (v), la constante de Boltzmann (k), y la temperatura (T). Así,

$$a = r_{ef}^+ + r_{ef}^- \quad (7-V)$$

$$q = \frac{e_0^2 |z_+ \cdot z_-|}{8 \cdot f \cdot v_0 \cdot v \cdot k \cdot T} \quad (8-V)$$

$$b = \frac{2q}{a} \quad (9-V)$$

B. La Teoría de Fuoss

Expresa una manera más simple para estimar el valor de K_A de acuerdo a la expresión

$$K_A = 4 \cdot f \cdot N_A \cdot a^3 \cdot \exp(b) \quad (10-V)$$

expresión que de manera opcional puede simplificarse si consideramos que

$$\left(\frac{z_+ z_- e_0^2}{\nu kT}\right)^3 \int_2^b r^2 \exp\left(\frac{2q}{a}\right) dr \approx a^3 \frac{\exp(b)}{b} \quad (11-V)$$

para obtener la ecuación fundamental de la Teoría de Bjerrum

$$K_A = 4fN_A a^3 \frac{\exp(b)}{b} \quad (12-V)$$

Como se puede ver, matemáticamente la Teoría de Bjerrum es un caso particular de la Teoría de Fuoss, donde además se puede observar que q (ecuación 8-V) es un parámetro que es función de la magnitud de la constante dieléctrica del medio (ν), aunque dicha variación se ve minimizada por el término $\exp(b)$, ya que $\exp(b) \gg b$. En otras palabras, los resultados experimentales no permiten distinguir entre la dependencia de K_A con $\exp(b)$ en la Teoría de Fuoss, ni tampoco la dependencia de K_A con $\exp(b)/b$ en la Teoría de Bjerrum. Sin embargo, la aproximación de Fuoss es preferida a causa de que es más simple e involucra menos conceptos arbitrarios que la de Bjerrum.

Entonces, tomando como base de cálculo la Teoría de Fuoss fuimos capaces de estimar los valores de K_{PI} y de $\Delta G_{f,PI}^{\ominus=0}$ (Tabla 1-AV-III), empleando radios efectivos (r_{ef}) estimados a partir de tablas de conductividad iónica molar a dilución infinita²²² (λ^0), y de longitudes de enlace covalente (que se generan a su vez empleando radios atómicos⁵⁴) necesarios para estimar el parámetro a en cada par iónico. Cabe mencionar que la constante dieléctrica del agua empleada fue de 40, que corresponde a la magnitud de este parámetro en el Plano Externo de Helmholtz²³⁴ (PEH). De esta manera,

$$\Delta G_{f,PI}^{\ominus=0} = -RT \ln(K_A \cdot C^\circ) \quad (13-V)$$

Evidentemente, es lógico pensar que el par iónico que predomine en la interfase será función del pH así como de la concentración de los iones presentes en el buffer de fosfatos empleado. De esta manera, las especies iónicas bajo consideración son Au-1^- , Au-2^+ , Na^+ , K^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} .

Finalmente, en base al razonamiento anterior los posibles casos de pares iónicos interfaciales son los siguientes :

Au-(1·K⁺)⁰,

Au-(1·Na⁺)⁰, aunque predomina sobre la anterior porque la [Na⁺] > [K⁺],

Au-(2·H₂PO₄⁻)⁰, que predomina en buffer de fosfatos a pH 2,

Au-(2·HPO₄²⁻)⁻, que predomina en buffer de fosfatos a pH 7,

Au-(2·PO₄³⁻)²⁻, que predomina en buffer de fosfatos a pH 12.

Tabla 1-AV-III. Resultados de la estimación teórica de los parámetros K_{PI} y $\Delta G_{f,PI}^{\ominus=0}$ empleando el modelo de Fuoss.

M⁺	A⁻	K_{PI}	$\Delta G_{f,PI}^{\ominus=0}$ / kJ.mol⁻¹	Observaciones
K ⁺	Au-1 ⁻	2.83x10 ⁴	-25.41	
Na ⁺	Au-1 ⁻	4.11x10 ⁵	-32.04	Predomina sobre el anterior
Au-2 ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	6.04x10 ³	-21.58	Predomina a pH 2
Au-2 ⁺	HPO ₄ ²⁻	1.04x10 ⁴	-22.93	Predomina a pH 7
Au-2 ⁺	PO ₄ ³⁻	7.11x10 ⁵	-33.40	Predomina a pH 12

CAPÍTULO 3
AGREGACIÓN ELECTROSTÁTICA DE DENDRÍMEROS DE POLI(AMIDOAMINA) SOBRE
SUPERFICIES DE ORO DESNUDAS Y MODIFICADAS CON TIOLES

“Sin teoría el trabajo práctico no es más que una rutina engendrada por la costumbre. Sólo la teoría es capaz de entusiasmar y desarrollar el espíritu descubridor...”

PASTEUR

CAPÍTULO 4

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS CON MATERIALES DENDRÍTICOS

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestra la interpretación de los resultados correspondientes al comportamiento electroquímico de las interfases sintetizadas en este trabajo de investigación. Los estudios consistieron en analizar : *Efecto del barrido de potencial sobre la estabilidad de las interfases oro-dendrimeros y oro-tioles-dendrimeros, Estudio de la agregación de los dendrimeros sobre oro desnudo y modificado con tioles monitoreando el proceso con pares redox reversibles y, Evaluación de la formación de complejos dendrimero-moléculas sonda en medio acuoso con fuerza iónica casi nula.*

2. EFECTO DEL BARRIDO DE POTENCIAL SOBRE LA ESTABILIDAD DE MATERIALES DENDRÍTICOS CONFINADOS EN ORO DESNUDO Y ORO TIOLADO

Estos experimentos fueron diseñados con la finalidad de evaluar si los materiales dendríticos permanecen adsorbidos en la superficie que los confina, cuando se aplica a la interfase un barrido lineal de potencial. Las experiencias consistieron en sintetizar las siguientes interfases : Au-1 (1.30 monocapas), Au-2 (0.81 monocapas), Au-1-3 (1.67 monocapas), y Au-2-4 (1.87 monocapas) sobre electrodos de oro policristalino, para posteriormente colocarlas en una celda de VC conteniendo buffer de fosfatos pH 7 ($I=0.1$). Luego, dichas interfases fueron sometidas a un barrido cíclico de potencial con límites de +100 a -400 mV vs SCE y una $dE/dt=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Simultáneamente, el proceso voltamperométrico fue monitoreado con MECC con la finalidad de evaluar el balance de masa interfacial correspondiente. Finalmente, los resultados fueron clasificados en dos grupos para su análisis: interfases oro-dendrimeros, que corresponde al par Au-3 y Au-4, y las interfases oro-tioles-dendrimeros, correspondiente al par Au-1-3 y Au-2-4.

En la Figura 1-IV, se muestran los voltamperogramas cíclicos y los gráficos de $\Delta f = \Delta f(E)$ correspondientes a la evaluación de estabilidad para las interfases Au-3 y Au-4. En los

voltamperogramas de las Figuras 1A-IV y 1C-IV sólo se observa la respuesta capacitiva de estas interfases. Sin embargo, en las gráficas de $\Delta f = \Delta f(E)$ se observa un ligero aumento de Δf luego de terminar el barrido cíclico de potencial (Figuras 1B-IV y 1D-IV, respectivamente). Esto indica que existe una cierta cantidad de dendrímeros que logra desorberse de la interfase a consecuencia de la polarización interfacial. Un fenómeno semejante se observa para los experimentos con interfases Au-1-3 y Au-2-4, cuyos voltamperogramas cíclicos y gráficos de $\Delta f = \Delta f(E)$ se muestran en la Figura 2-IV. Los voltamperogramas de las Figuras 2A-IV y 2C-IV muestran la respuesta capacitiva de estas interfases, no obstante, la polarización interfacial provoca que algunos dendrímeros se desorban, tal como lo demuestra el aumento de Δf después de terminar barrido cíclico de potencial (Figuras 2B-IV y 2D-IV, respectivamente).

En virtud de la desorción de estos materiales, fue necesario efectuar un balance de masa que nos condujera a estimar la fracción de dendrímeros desorbidos ($\Theta_{\max, dend}^{des}$). Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 1-IV y fueron evaluados de la siguiente manera: cada una de las fracciones de recubrimiento dendrítico máximo ($\Theta_{\max, dend}^{ads}$) fueron relacionadas al cambio máximo de frecuencia en el cristal de la MECC cuando se adsorben ($\Delta f_{\max, dend}^{ads}$), donde ambos datos pueden ser obtenidos de los resultados reportados en el capítulo 3. Ahora bien, experimentalmente fueron medidos los cambios máximos de frecuencia asociados a la desorción de los dendrímeros (Figuras 1B-IV, 1D-IV, 2B-IV y 2D-IV) luego de un ciclo de barrido de potencial ($\Delta f_{\max, dend}^{des}$), y finalmente en combinación con los datos anteriores puede evaluarse $\Theta_{\max, dend}^{des}$ de acuerdo a la relación

$$\Theta_{\max, dend}^{des} = \left| \frac{\Delta f_{\max, dend}^{des}}{\Delta f_{\max, dend}^{ads}} \right| \quad (1)$$

Tabla 1-IV. Resultados de la estimación de la fracción de desorción de dendrímeros ($\Theta_{\max, dend}^{des}$) a partir de oro desnudo (Au-3 y Au-4) y oro tiolado (Au-1-3 y Au-2-4).

Interfase	$\Theta_{\max, dend}^{ads}$	$\Theta_{\max, dend}^{des}$
Au-3	1.3	0.0022
Au-4	0.81	0.0115
Au-1-3	1.67	0.0014
Au-2-4	1.87	0.0062

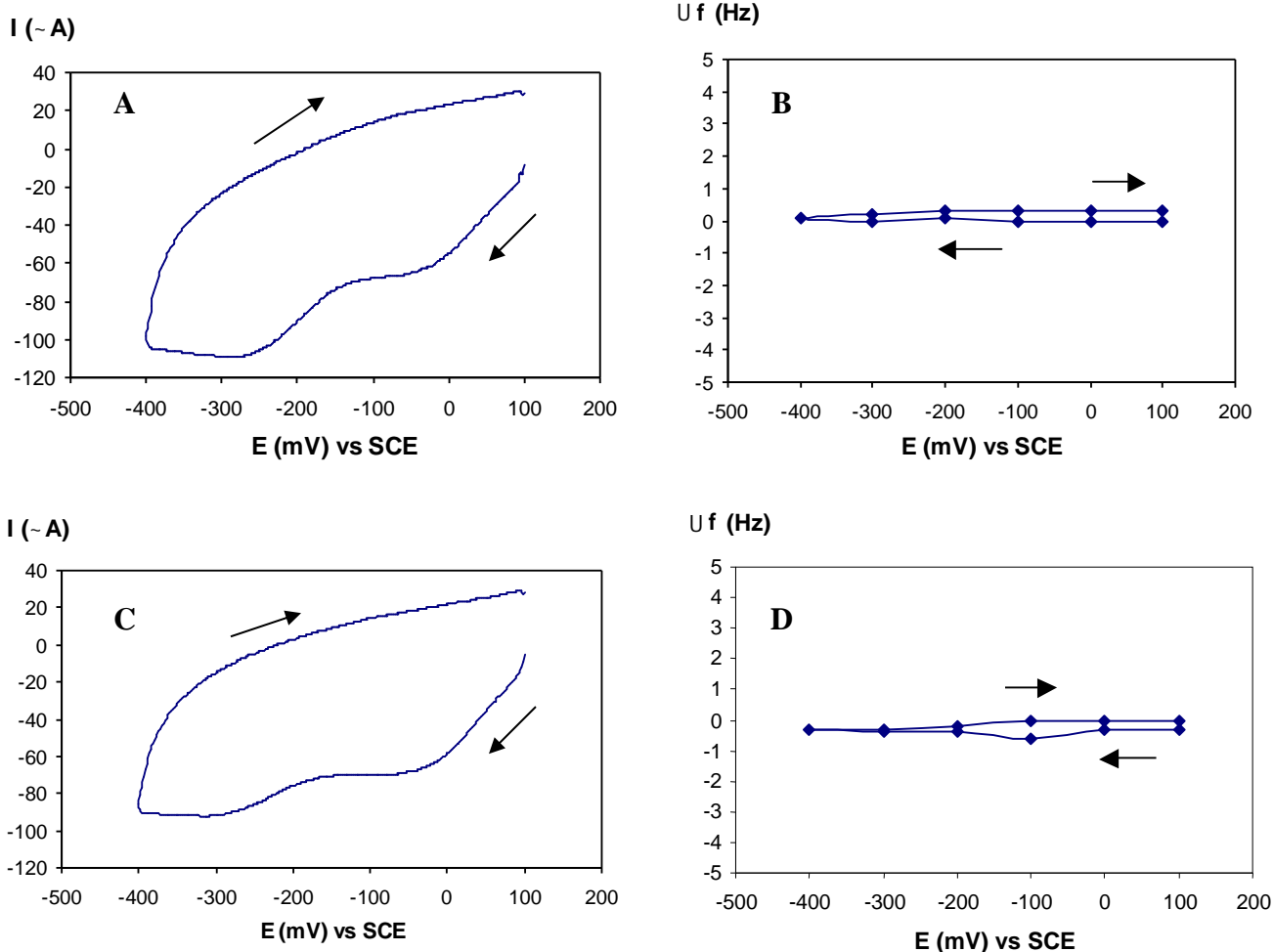


Figura 1-IV. Efecto del barrido cíclico de potencial sobre la agregación electrostática de dendrímeros en oro desnudo sumergido en buffer de fosfatos pH 7 ($I=0.1$). Donde (A) voltamperograma cíclico de Au-3 y su gráfico de $Uf=Uf(E)$ en (B). (C) Voltamperograma cíclico de Au-4 y su gráfico de $Uf=Uf(E)$ en (D). La $dE/dt = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

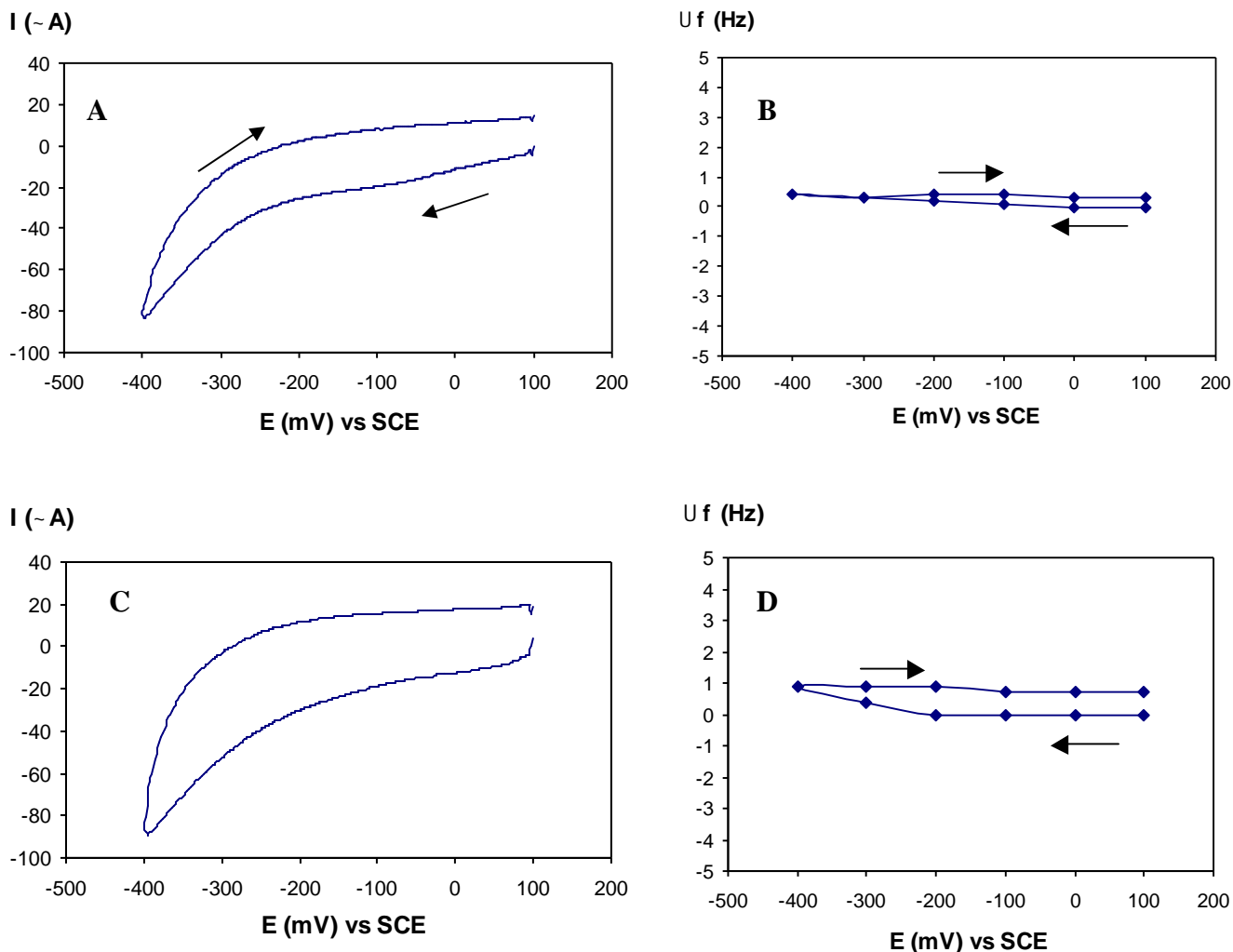


Figura 2-IV. Efecto del barrido cíclico de potencial sobre la agregación electrostática de dendrímeros en oro tiolado sumergido en buffer de fosfatos pH 7 ($I=0.1$). Donde (A) voltamperograma cíclico de Au-1-3 y su gráfico de $U_f=U_f(E)$ en (B). (C) Voltamperograma cíclico de Au-2-4 y su gráfico de $U_f=U_f(E)$ en (D). La $dE/dt = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En conclusión, podemos ver en la Tabla 1-IV que las fracciones de desorción de dendrímeros a partir de los substratos empleados son muy bajas, además, podemos ver que la fracción de desorción de dendrímeros a partir de oro tiolado es menor que para la desorción de los mismos materiales a partir de oro desnudo. Esto confirma nuevamente el papel que los tioles juegan durante el control y estabilización de la agregación interfacial de los dendrímeros.

Finalmente, en virtud de la estabilidad de los dendrímeros confinados como función de la polarización del electrodo, es posible efectuar estudios voltamperométricos con moléculas

sonda electroactivas que realicen el monitoreo de la agregación interfacial de estos materiales. De esta forma, las gráficas resultantes de estos experimentos se compararán con las isothermas de adsorción obtenidas mediante MECC.

3. ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE LOS DENDRÍMEROS SOBRE ORO DESNUDO Y MODIFICADO CON TIOLES, MONITOREANDO EL PROCESO CON PARES REDOX REVERSIBLES

El monitoreo de la modificación con dendrímeros, de los electrodos de oro desnudo y modificado con tioles, se realizó empleando *moléculas sonda electroactivas* que fueron seleccionadas en función de sus cargas eléctricas. Así, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 2 mM y FeCp_2 50 μM disueltos en buffer de fosfatos pH 7 ($\text{l}=0.1$), y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 2 mM disuelto en buffer de fosfatos pH 5.3* ($\text{l}=0.1$), tienen naturaleza eléctrica positiva, neutra y negativa, respectivamente.

De manera similar a la obtención de las isothermas de adsorción (capítulo 3), electrodos de oro liso fueron sumergidos en buffer de fosfatos conteniendo una concentración fija de cada molécula sonda, y posteriormente se obtuvieron voltamperogramas cíclicos para adiciones sucesivas de materiales dendríticos en un intervalo de concentración de 0–20 μM . De esta manera, la formación de las siguientes interfases fue monitoreada : Au-**3**, Au-**1-3**, Au-**4** y Au-**2-4**, mientras que los resultados se reportan como gráficos de corriente de pico catódica (i_{pc}) o anódica (i_{pa}) normalizadas a la corriente correspondiente a concentración nula de dendrímero (i_0), que llamaremos **razón de corrientes de pico**^Ü, $\frac{i_p}{i_0}$, vs la concentración de cada dendrímero en disolución. De esta manera, cualquier cambio en la electroquímica reversible de estos pares redox indicará de manera indirecta los cambios estructurales de la interfase a medida que ésta se modifica. En la Figura 3-IV se muestran los voltamperogramas típicos para las moléculas sonda empleadas.

* Este valor de pH se empleó con la finalidad de garantizar la reversibilidad electroquímica del par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}|\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

^Ü Un aumento de i_p / i_0 indica que la velocidad de transferencia electrónica aumenta, en caso de que i_p / i_0 disminuya, la velocidad de transferencia electrónica también lo hace.

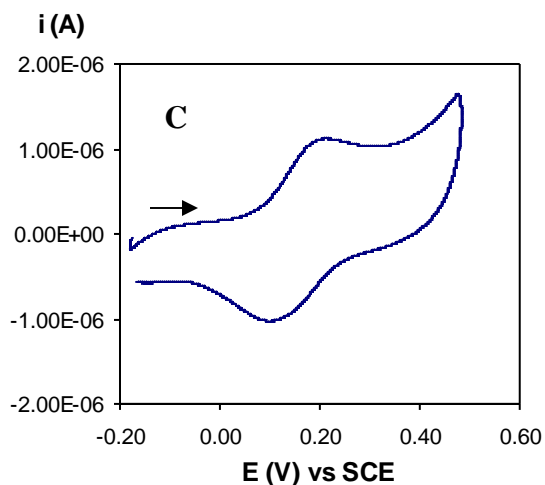
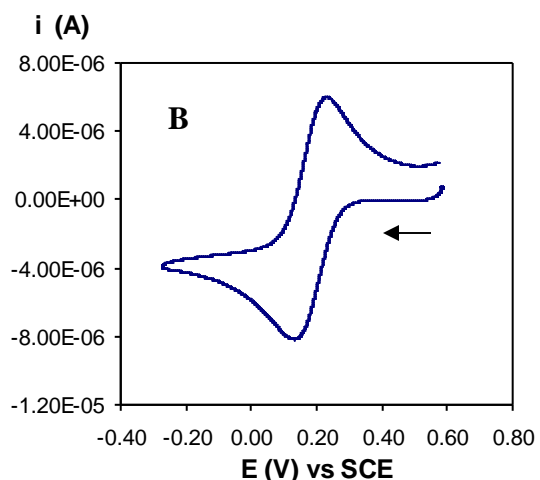
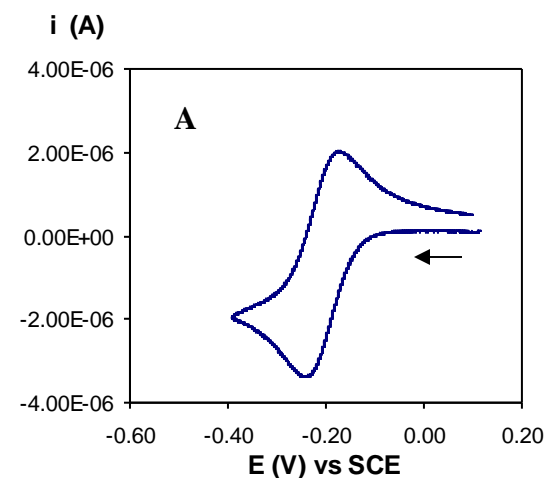


Figura 3-IV. Voltamperogramas cíclicos típicos sobre oro de : (A) ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 2mM en buffer de fosfatos pH 7 con $I=0.1$, (B) ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 2 mM en buffer de fosfatos pH 5.3 con $I=0.1$, (C) FeCp_2 50 μM en buffer de fosfatos pH 7 con $I=0.1$. En (A) el barrido de potencial comienza en 0.1V y en sentido catódico, en (B) el barrido de potencial comienza en 0.6V y en sentido catódico, mientras que en (C) el barrido de potencial comienza en -0.2V y en sentido anódico. La $dE/dt=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.1 Monitoreo con el ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

Caso 1. Interfases Au-1 y Au-1-3. En la Figura 4-IV se muestran las gráficas correspondientes a la agregación de **3** sobre oro desnudo (Figura 4A-IV) y oro modificado con **1** (Figura 4B-IV). Particularmente, en la Figura 4A-IV se observa que la agregación de **3** sobre oro desnudo se efectúa gradualmente a medida que la concentración en disolución del dendrímero aumenta. La disminución de i_{pc} / i_o indica que el dendrímero satura poco a poco los sitios activos en la superficie original, y por ello la velocidad de transferencia electrónica con el sustrato metálico disminuye gradualmente (Esquema 1-IV). Por otro lado, en la Figura 4B-IV se observa que la agregación de **3** sobre Au-1 no se efectúa cuando la concentración del dendrímero en disolución es baja, pero i_{pc} / i_o aumenta porque los cationes interactúan electrostáticamente con los tioles cargados negativamente (Esquema 2A-IV, fenómeno de *preconcentración*). Luego, cuando **3** comienza a agregarse en la superficie tiolada (5 μM) los

cationes preconcentrados son desorbidos gradualmente y su velocidad de transferencia electrónica disminuye poco a poco (Esquema 2B-IV). Estos resultados concuerdan muy bien con las isothermas de adsorción presentadas en el capítulo 3, y cabe mencionar que el descenso de i_{pc} / i_0 no es dramático porque el dendrímero es muy poroso aún confinado, y se ha observado que moléculas sonda como éstas pueden difundir a través de la película polimérica e intercambiar electrones con el sustrato²⁴⁰.

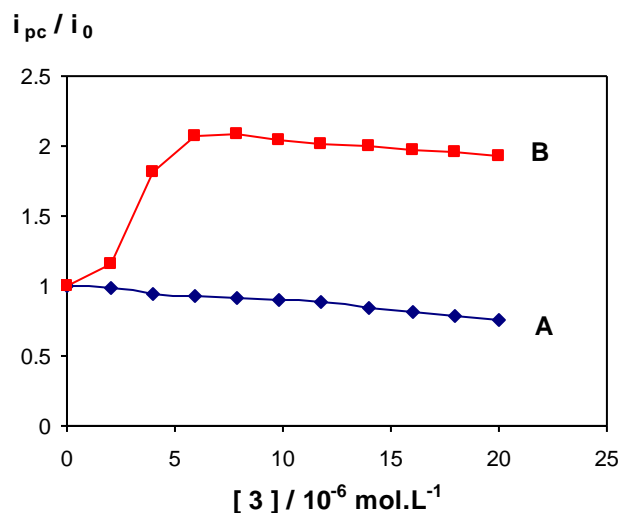
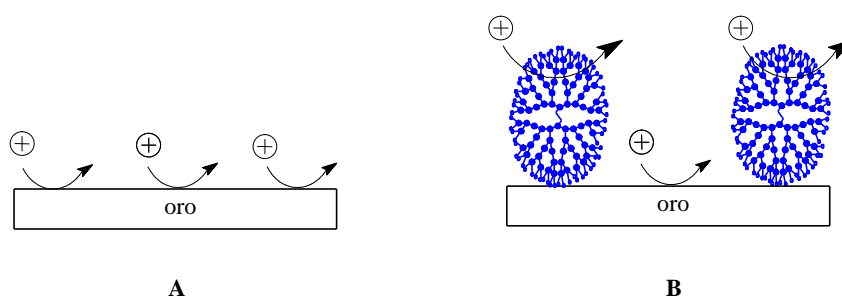
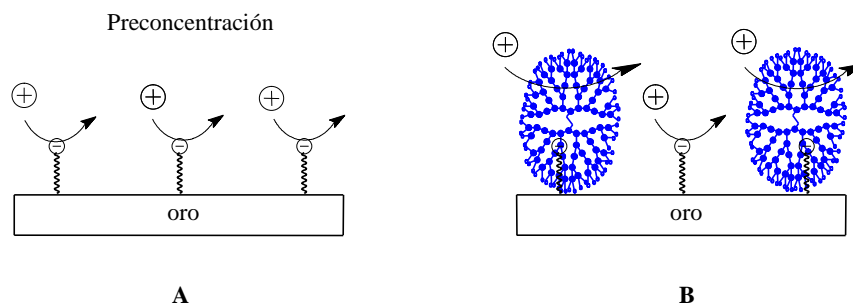


Figura 4-IV. Monitoreo con ión $Ru(NH_3)_6^{3+}$ de la agregación a partir de buffer de fosfatos pH 7 y $I=0.1$ de, (A) dendrímero 3 sobre oro desnudo y, (B) dendrímero 3 sobre oro modificado con 1.



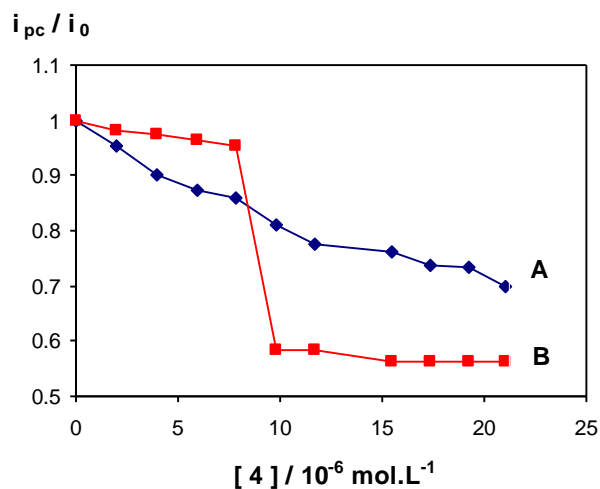
Esquema 1-IV. (A) Cuando la superficie del electrodo está limpia, los cationes pueden transferir electrones rápidamente con ella pero, (B) a medida que el dendrímero 3 con carga positiva se adsorbe, la velocidad de transferencia electrónica catión-sustrato disminuye gradualmente.

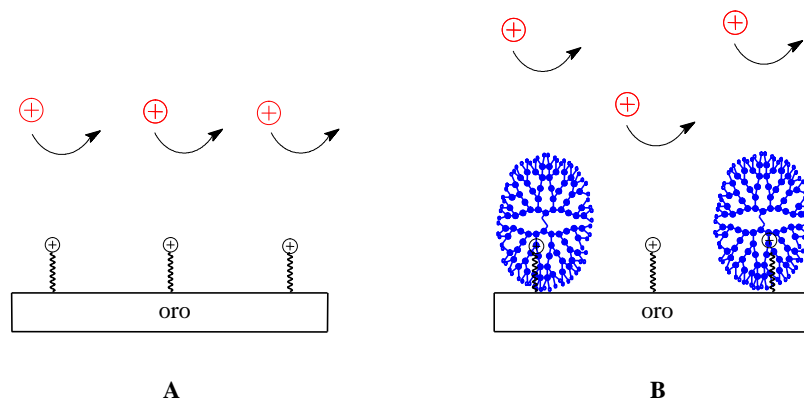


Esquema 2-IV. (A) Cuando la superficie del electrodo tiene tioles negativos, los cationes pueden preconcentrarse y transferir electrones rápidamente con ella pero, (B) a medida que el dendrímero **3** con carga positiva se adsorbe, los cationes preconcentrados comienzan a desorberse y la velocidad de transferencia electrónica catión-substrato disminuye gradualmente.

Caso 2. Interfases Au-2 y Au-2-4. En la Figura 5-IV se muestran las gráficas correspondientes a la agregación de **4** sobre oro desnudo (Figura 5A-IV) y oro modificado con **2** (Figura 5B-IV), donde sorpresivamente los resultados son el caso inverso al anterior (Figura 4B-IV). En la Figura 5A-IV se observa que la agregación de **4** sobre oro desnudo se efectúa gradualmente a medida que la concentración del dendrímero en disolución aumenta (simétrico al Esquema 1-IV). Luego, en la Figura 5B-IV se observa que la agregación de **4** sobre Au-2 no se efectúa cuando la concentración del dendrímero en disolución es baja y, dado que los tioles interfaciales están cargados positivamente, la transferencia electrónica se vuelve lenta porque los cationes son electrostáticamente repelidos por la superficie (Esquema 3A-IV). No obstante, cuando **4** comienza a agregarse en la superficie tiolada (8 μM) los cationes tienen todavía mayor dificultad para efectuar su transferencia electrónica y por ello i_{pc} / i_0 disminuye dramáticamente hasta que se estabiliza cuando **4** ya no se adsorbe significativamente (Esquema 3B-IV). Este caso sigue concordando muy bien con las isothermas de adsorción presentadas en el capítulo 3.

Figura 5-IV. Monitoreo con ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ de la agregación en buffer de fosfatos pH 7 y $I=0.1$ de, (A) dendrímero **4** sobre oro desnudo y, (B) dendrímero **4** sobre oro modificado con **2**.



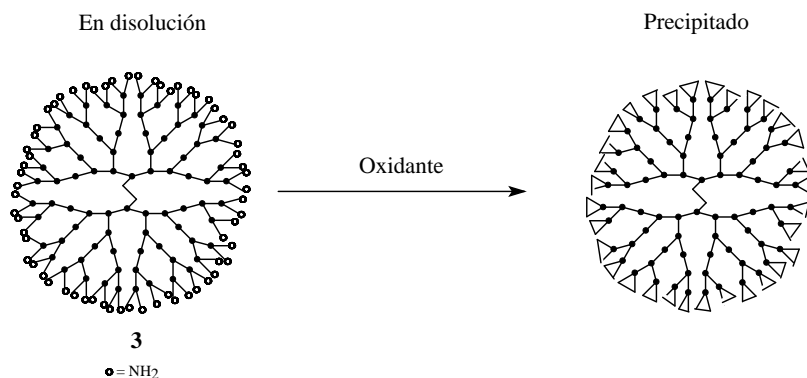


Esquema 3-IV. (A) Cuando la superficie del electrodo tiene tioles positivos, los cationes no pueden preconcentrarse y la transferencia electrónica es lenta pero, (B) a medida que el dendrímero **4** con carga negativa se adsorbe, la transferencia electrónica entre catión-substrato es todavía más lenta.

3.2 Monitoreo con el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

El monitoreo de la agregación de dendrímero **3** sobre oro desnudo y tiolado con **1**, bajo un pH 5.3 (donde el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se comporta como un par redox reversible) no se pudo llevar a cabo, debido a que al adicionar **3** en el medio electrolítico conteniendo la molécula sonda se forma inmediatamente un precipitado.

En trabajos recientes se ha reportado que la interacción entre complejos metálicos²⁴⁰ oxidantes (como el ión ferricianuro) con dendrímeros que poseen grupos amino primario periféricos, provoca la oxidación de tales grupos orgánicos. En virtud de esta posible oxidación, se provoca la formación de enlaces periféricos intramoleculares que aumentan la hidrofobicidad de estos compuestos y se precipitan consecuentemente (Esquema 4-IV).



Esquema 4-IV. Efecto de un agente oxidante sobre los grupos funcionales amino primarios de un dendrímero **3** en buffer de fosfatos pH 5.3 ($I=0.1$).

Por otro lado, en la Figura 6-IV se muestran las gráficas correspondientes a la agregación de **4** sobre oro desnudo (Figura 6A-IV) y oro modificado con **2** (Figura 6B-IV), donde sorprendentemente los resultados son el caso simétrico al de la agregación de **3** sobre Au-1 con ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ como molécula sonda. En la Figura 6A-IV se observa que la agregación de **4** sobre oro desnudo se efectúa gradualmente a medida que la concentración del dendrímero en disolución aumenta (simétrico al Esquema 1-IV). Complementariamente, en la Figura 6B-IV se observa que la agregación de **4** sobre Au-2 no se efectúa cuando la concentración en disolución del dendrímero es relativamente baja, sin embargo los tioles están cargados positivamente y los aniones se preconcentran interfacialmente, por ello la velocidad de transferencia electrónica se incrementa (Esquema 5A-IV). Luego, cuando **4** comienza a agregarse en la superficie tiolada ($2 \mu\text{M}$) los aniones preconcentrados son desorbidos y su velocidad de transferencia electrónica disminuye poco a poco (Esquema 5B-IV). Este caso simétrico concuerda satisfactoriamente con las isotermas de adsorción presentadas en el capítulo 3.

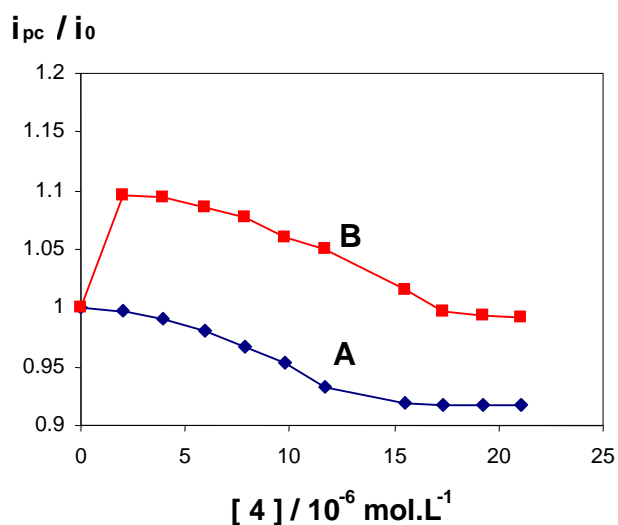
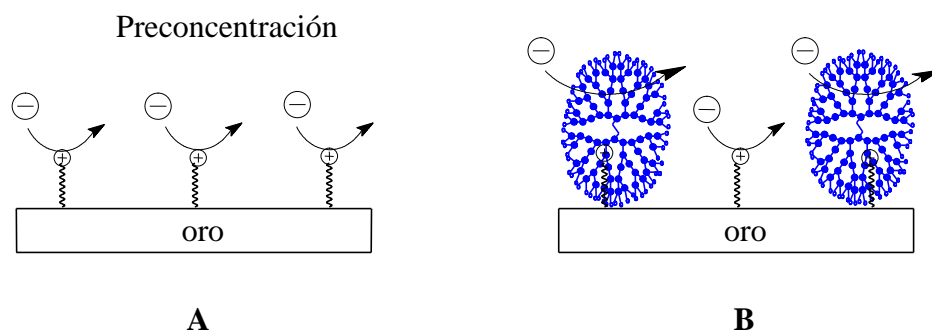


Figura 6-IV. Monitoreo con ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de la agregación a partir de buffer de fosfatos pH 5.3 con $I=0.1$ de, (A) dendrímero **4** sobre oro desnudo y, (B) dendrímero **4** sobre oro modificado con **2**.



Esquema 5-IV. (A) Cuando la superficie del electrodo tiene tioles positivos, los aniones pueden preconcentrarse y transferir electrones rápidamente con ella pero, (B) a medida que el dendrímero **4** con carga negativa se adsorbe, los aniones preconcentrados comienzan a desorberse y la transferencia electrónica catión-substrato disminuye gradualmente.

Como puede constatar, el monitoreo de los fenómenos de confinación de los materiales dendríticos sobre electrodos de oro modificado con tioles es relativamente complejo, pero los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con las isothermas de adsorción explicadas en el capítulo 3. Ahora, el caso más simple de analizar es el monitoreo de la confinación de los mismos materiales con una molécula sonda redox neutra, el ferroceno.

3.3 Monitoreo con FeCp₂

En la Figura 7-IV se muestran las gráficas correspondientes a la agregación de dendrímico **3** sobre oro desnudo (Figura 7A-IV) y oro modificado con **1** (Figura 7B-IV). Adicionalmente, en la Figura 8-IV se exponen las curvas correspondientes a la confinación de **4** sobre oro desnudo (Figura 8A-IV) y oro modificado con **2** (Figura 8B-IV). Teniendo como antecedente los casos anteriores, no es sorprendente observar que las curvas sean similares para todas las combinaciones, ya que el ferroceno es una molécula neutra e inicialmente no interacciona electrostáticamente con tioles ni con dendrímeros. Consecuentemente la i_{pa} / i_0 disminuye casi exponencialmente en función de la concentración de cada dendrímico en disolución (Esquemas 6-IV y 7-IV), siendo evidente que las curvas que describen adsorción de dendrímeros sobre oro tiolado (Figuras 7B-IV y 8B-IV) decaen más rápidamente que aquellas curvas correspondientes a la confinación de los mismos materiales sobre oro desnudo (Figuras 7A-IV y 8A-IV).

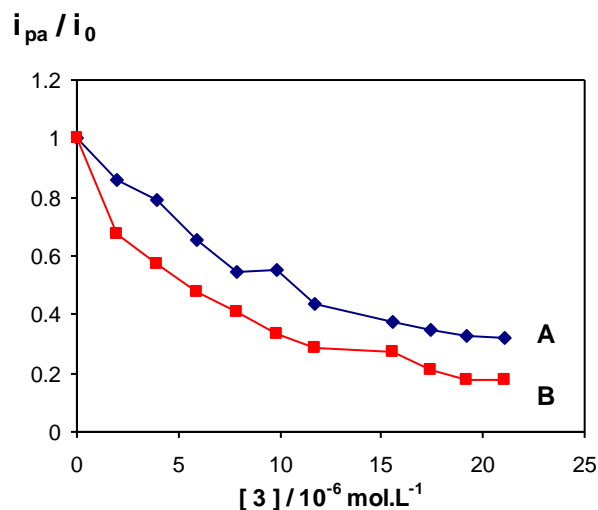


Figura 7-IV. Monitoreo con FeCp₂ de la agregación a partir de buffer de fosfatos pH 7 con $I=0.1$ de, (A) dendrímico **3** sobre oro desnudo y, (B) dendrímico **3** sobre oro modificado con **1**.

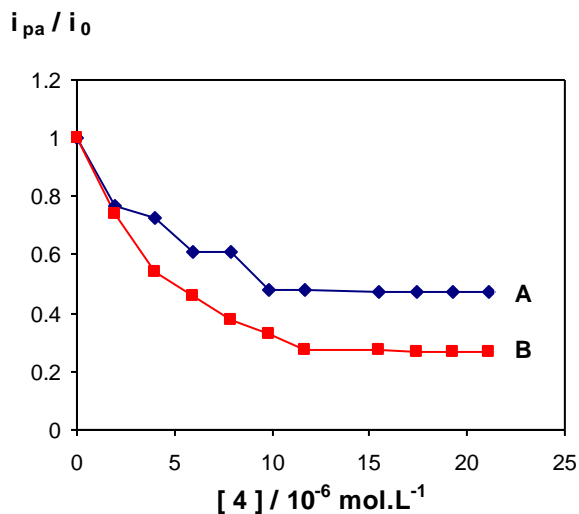
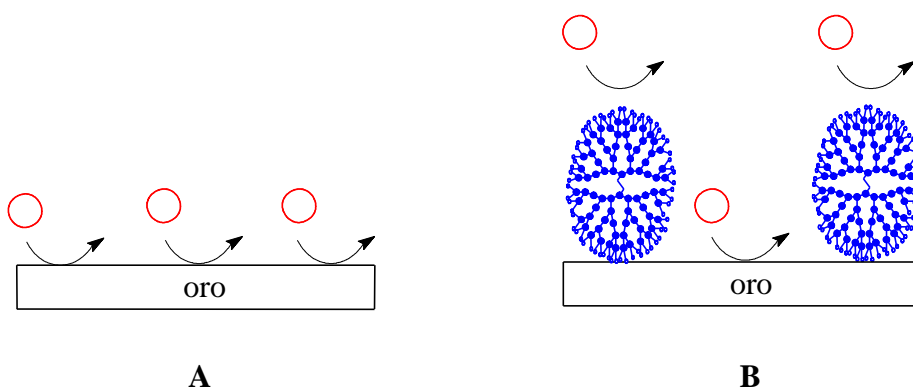
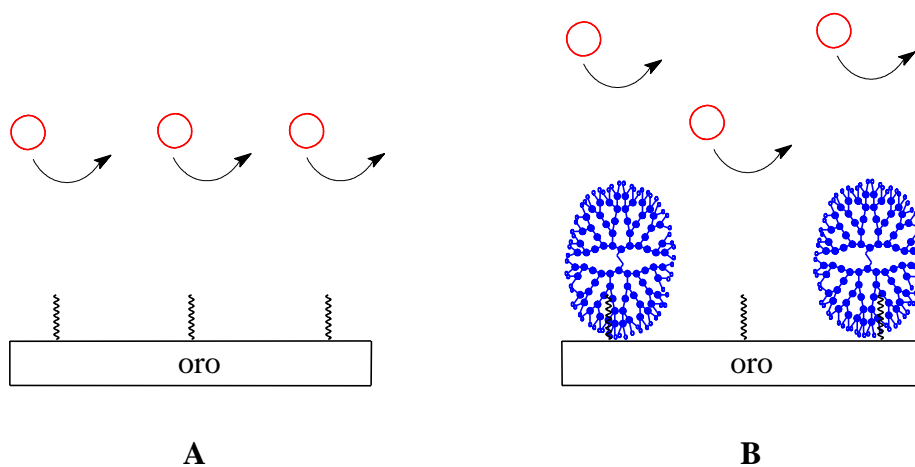


Figura 8-IV. Monitoreo con $FeCp_2$ de la agregación a partir de buffer de fosfatos pH 7 con $I=0.1$ de, (A) dendrímero 4 sobre oro desnudo y, (B) dendrímero 4 sobre oro modificado con 2.



Esquema 6-IV. (A) Cuando la superficie del electrodo está limpia, las moléculas de $FeCp_2$ pueden transferir electrones rápidamente con ella pero, (B) a medida que los dendrímeros 3 ó 4 se adsorben, la velocidad de transferencia electrónica catión-substrato disminuye exponencialmente.



Esquema 7-IV. (A) Aunque la superficie del electrodo tenga tioles 1 ó 2, las moléculas de $FeCp_2$ no interaccionan electrostáticamente con ellos y la transferencia electrónica puede efectuarse con relativa facilidad pero, (B) a medida que los dendrímeros 3 ó 4 se adsorben sobre Au-1 ó Au-2 respectivamente, la transferencia electrónica catión-substrato disminuye exponencialmente.

En conclusión, podemos decir que el monitoreo de la agregación de materiales dendríticos sobre superficies de oro desnudas y modificadas con tioles es posible si se emplean moléculas sonda, además se observó que los resultados concuerdan bastante bien con las isothermas de absorción mostradas en el capítulo 3. Además, es claro que debido a la carga que las moléculas sonda presentan, éstas pueden interactuar electrostáticamente con dendrímeros y tioles interfaciales, modificando las **curvas de titulación electroquímicas** indicando que el control de la agregación se efectúa mediante interacciones de tipo electrostático. Finalmente, es importante comentar que en trabajos recientes^{193,201}, en los cuales se ha empleado $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ como molécula sonda de un electrodo de oro modificado con materiales dendríticos, esta molécula de prueba tiene un comportamiento similar.

Durante los experimentos que llevaron a la obtención de curvas de titulación electroquímicas no se tomó en cuenta la formación de complejos de tipo dendrímero-molécula sonda porque, aunque es muy probable su formación, consideramos que la cantidad que pudiera haberse formado no interfiere con nuestros experimentos. Esta aseveración tiene como fundamento la razón de concentraciones **molécula sonda / dendrímero** que es del orden de 80 / 1.

4. EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DENDRÍMERO-MOLÉCULAS SONDA EN MEDIO ACUOSO CON FUERZA IÓNICA CASI NULA

Estos estudios fueron efectuados con conductimetría, y tuvieron como finalidad evaluar la posible formación de complejos dendrímero-moléculas sonda en el seno de una disolución acuosa, así como estimar la estequiometría de los complejos termodinámicamente más estables.

4.1 Interacción $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ con dendrímero 3 en medio acuoso pH 7

La Figura 9-IV muestra las curvas de conductividad para adiciones sucesivas de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en medio acuoso exento (Figura 9A-IV) o en presencia de 50 μM de dendrímero **3** (Figura 9B-IV).

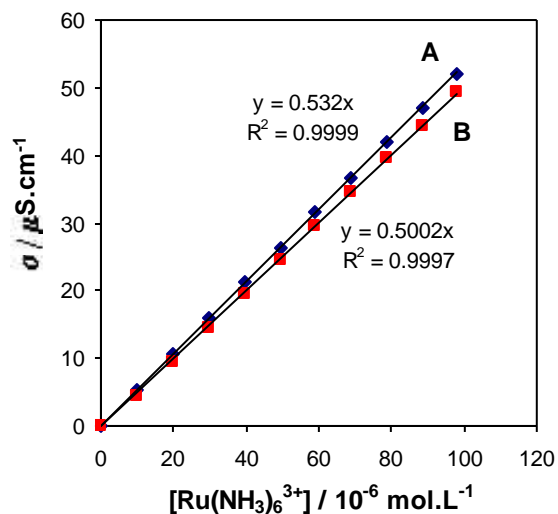


Figura 9-IV. Conductividad para adiciones sucesivas de ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en medio acuoso pH 7: (A) exento de dendrímtero 3 y, (B) en presencia de 50 μM de dendrímtero 3. La temperatura se mantuvo en 25°C.

El gráfico de la Figura 9-IV demuestra claramente que no existe interacción dendrímtero-molécula sonda, lo cual es lógico debido a que tanto catión como dendrímtero están cargados positivamente y se repelen electrostáticamente.

4.2 Interacción $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ con dendrímtero 4 en medio acuoso pH 7

Este es el caso contrario al anterior. La Figura 10-IV muestra las curvas de conductividad para adiciones sucesivas de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en medio acuoso exento (Figura 10A-IV) o en presencia de 50 μM de dendrímtero 4 (Figura 10B-IV). Los gráficos demuestran que existe una fuerte interacción molécula sonda-dendrímtero, ya que la conductividad molar del catión disminuye dramáticamente en función de la concentración de dendrímtero (Figura 10B-IV).

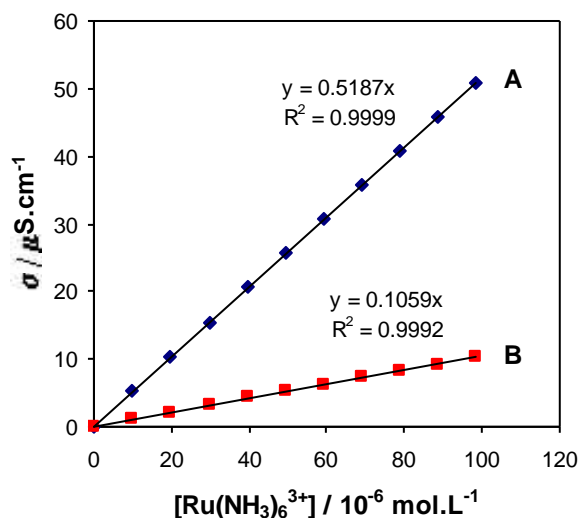


Figura 10-IV. Conductividad para adiciones sucesivas de ión $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en medio acuoso pH 7: (A) exento de dendrímtero 4 y, (B) en presencia de 50 μM de dendrímtero 4. La temperatura se mantuvo en 25°C.

Esta fuerte interacción tiene como consecuencia la formación de un macrocomplejo cuya estequiometría puede ser determinada empleando una **titulación conductimétrica** (Figura 11-IV). Los resultados son muy interesantes, pues el punto de equivalencia de la especie termodinámicamente más estable indica una razón

$$\frac{[Ru(NH_3)_6^{3+}]}{[4]} \approx 8$$

Este descubrimiento indica además, que los dendrímeros **4** son buenos candidatos para su uso como ligandos que generen metalocomplejos estables en medio acuoso, así como una serie de aplicaciones más que pueden desembocar en la síntesis de nanopartículas^{171,203} de Ru metálico.

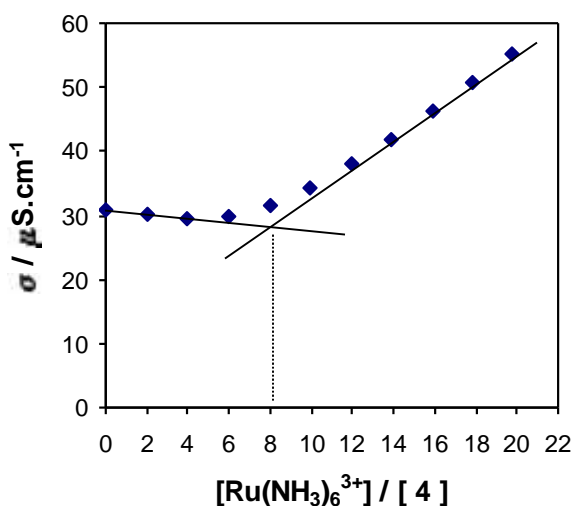


Figura 11-IV. Titulación conductimétrica de una disolución acuosa 5 ~M de **4** con una disolución acuosa 10000 ~M de ión $Ru(NH_3)_6^{3+}$. La temperatura se mantuvo a 25°C.

4.3 Interacción $Fe(CN)_6^{3-}$ con dendrímero **3** en medio acuoso pH 5.3

La Figura 12-IV muestra las curvas de conductividad para adiciones sucesivas de $Fe(CN)_6^{3-}$ en medio acuoso exento (Figura 12A-IV) o en presencia de 50 μM de dendrímero **3** (Figura 12B-IV).

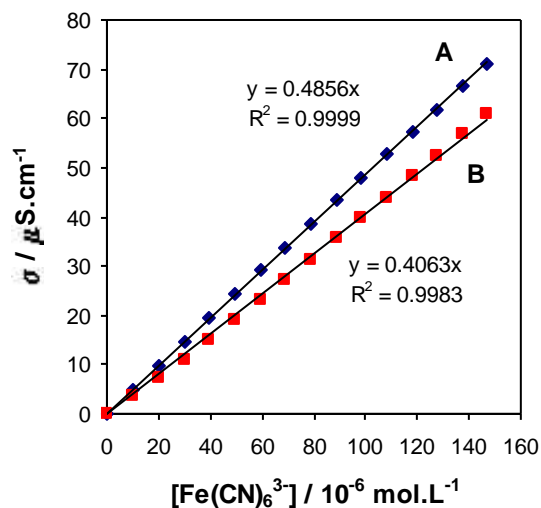


Figura 12-IV. Conductividad para adiciones sucesivas de ión $Fe(CN)_6^{3-}$ en medio acuoso pH 7: (A) exento de dendrímero 3 y, (B) en presencia de 50 μ M de dendrímero 3. La temperatura se mantuvo en 25°C.

De acuerdo con los resultados de la sección 4.2, deberíamos esperar una interacción dendrímero-molécula sonda muy fuerte en este caso, pero en realidad esto no ocurre (Figura 12-IV). Este fenómeno puede deberse a que el ión $Fe(CN)_6^{3-}$ oxida algunos grupos amino primario periféricos de los dendrímeros en disolución²⁴⁰, por lo que la conductividad no decae significativamente (Figura 12B-IV) tal como se explica en el Esquema 4-IV. Adicionalmente pensamos que el dendrímero no se precipita como en el caso de usar buffer de fosfatos pH 5.3 ($I=0.1$), ya que los experimentos conductimétricos se han efectuado en agua con fuerza iónica casi nula para evitar problemas de medición conductimétrica.

4.4 Interacción $Fe(CN)_6^{3-}$ con dendrímero 4 en medio acuoso pH 5.3

De acuerdo a los resultados de la sección 4.1, es lógico pensar que entre el dendrímero 4 y los iones $Fe(CN)_6^{3-}$ tampoco habrá una interacción fuerte que de lugar a la formación de un macrocomplejo. En apoyo a esta aseveración, la Figura 13B-IV demuestra que la conductividad del ión en disolución no decae significativamente en función de la concentración de dendrímeros.

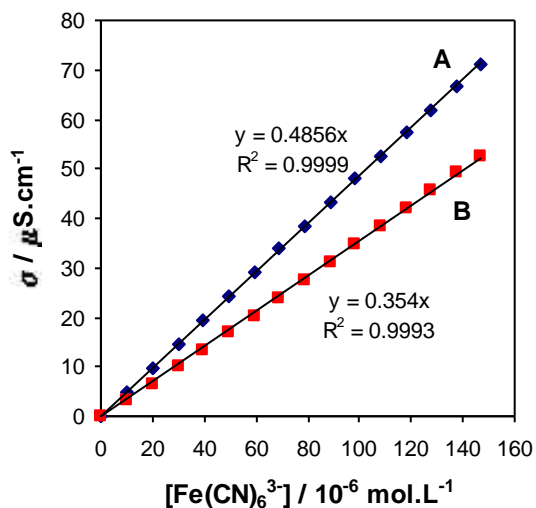


Figura 13-IV. Conductividad para adiciones sucesivas de ión $Fe(CN)_6^{3-}$ en medio acuoso pH 5.3: (A) exento de dendrímero **4** y, (B) en presencia de 50 μ M de dendrímero **4**. La temperatura se mantuvo en 25°C.

Finalmente, podemos decir que la formación de macrocomplejos entre moléculas sonda y compuestos dendríticos en disolución acuosa sólo puede efectuarse entre el ión $Ru(NH_3)_6^{3+}$ y el dendrímero **4**. Indicando que se trata del complejo termodinámicamente más estable. Sin embargo, este resultado es alentador porque implica la posible aplicación de estos dendrímeros en extracciones líquido-líquido de trazas de cationes en medio acuoso, o bien en la formación de nuevas nanopartículas metal-dendrímero^{166,168,169,240}.

4. CONCLUSIONES

El estudio de la estabilidad de los dendrímeros confinados electrostáticamente sobre superficies metálicas desnudas y modificadas con tioles, indica que estos adsorbatos se mantienen confinados aún cuando se polariza la interfase (entre +100 y -400 mV vs SCE). Este es un resultado muy importante, ya que es posible especular la aplicación de los protocolos de modificación desarrollados en este trabajo de investigación en el diseño de : **electrocatalizadores**, **sensores electroquímicos**, o bien, en el empleo de dendrímeros como **aditivos** en procesos de electrodeposición de metales. La ventaja primordial en esta última aplicación es que los dendrímeros pueden ser pre-confinados en la superficie del electrodo antes de tener contacto con los baños electrolíticos de interés.

Por otro lado, las *curvas de titulación electroquímica* (sección 3) concuerdan muy bien con las *isotermas de adsorción* presentadas en el capítulo 3, generando una explicación

simple y consistente de la adsorción de los materiales dendríticos sobre electrodos de oro desnudo y modificado con tioles.

Finalmente, el estudio de la *formación de macrocomplejos molécula sonda-dendrimeros* (sección 4) confirma la posible aplicación de los dendrímeros como **complejantes de iones $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en medio acuoso**, los cuales pueden aplicarse en el campo de la extracción líquido-líquido de trazas de estos iones. No obstante, consideramos que es necesario efectuar el mismo estudio en disoluciones amortiguadas con fosfatos ($I=0.1$) pero empleando como técnica de análisis a la Espectroscopía UV-Vis¹⁶⁹, todo esto con la finalidad de evaluar el papel que el electrolito soporte juega en la complejación de los dendrímeros con cada una de las moléculas sonda.

CAPÍTULO 4
ESTUDIOS ADICIONALES

*“ Lo más incomprensible del mundo es
que haya algo comprensible “*

EINSTEIN

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

De acuerdo a la estrategia de trabajo planteada en la introducción general, la cual tuvo como finalidad obtener superficies de oro modificadas electrostáticamente con materiales dendríticos para su posible empleo en métodos de tratamiento de agua, son expuestas las siguientes **conclusiones generales** :

- La síntesis de sub-monocapas autoensambladas a base de ácido 3-mercaptopropiónico ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) y clorhidrato de 2-aminoetanol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$) es posible efectuarla sobre electrodos de oro liso y policristalino (sección 2.2, capítulo 2), de acuerdo a los protocolos reportados en literatura. Dicha metodología conduce a la modificación de estos sustratos de una forma sencilla y reproducible. De esta manera, los recubrimientos máximos obtenidos son de 0.44×10^{-10} mol.cm⁻² para la interfase **Au-SCH₂CH₂COOH**, y de 0.56×10^{-10} para la interfase **Au-SCH₂CH₂NH₂**. Complementariamente, la caracterización de dichas interfaces modificadas mediante voltamperometría cíclica y microbalanza de cristal de cuarzo hizo posible establecer un modelo teórico de la disposición estructural de los tioles confinados sobre oro, obteniéndose que la fracción de recubrimiento máximo superficial de dichos adsorbatos fue de 46% para la interfase **Au-SCH₂CH₂COOH**, y de 24% para la interfase **Au-SCH₂CH₂NH₂**, confirmando la naturaleza de sub-monocapa (anexo V, capítulo 2).
- La agregación de dendrímeros de poli(amidoamina) ó PAMAM sobre sustratos de oro desnudo y pre-modificado con tioles, sumergidos a su vez en buffer de fosfatos con fuerza iónica fija y a diferentes valores de pH, 2, 7 y 12, fue confirmada mediante la obtención de isothermas de adsorción con microbalanza de cuarzo (capítulo 3). Los dendrímeros empleados fueron PAMAM generación 4.0 (**G4-NH₂**), y PAMAM generación 3.5 (**G3.5-COOH**). La naturaleza electrostática de las interacciones dendrímero-sustrato fue confirmada mediante el ajuste computacional de las isothermas de adsorción experimentales a modelos de BET (sección 3.1, capítulo 3), y de Frumkin (sección 3.5, capítulo 3), con la finalidad de estimar los cambios de energía libre de Gibbs estándar de adsorción que los materiales dendríticos provocan al confinarse sobre sustratos de oro tiolado (interfaces **Au-SCH₂CH₂COOH-G4-NH₂** y **Au-SCH₂CH₂NH₂-G3.5-COOH**), $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\Theta=0}$. Cabe mencionar que los valores

encontrados para $\Delta G_{ads,Au-tiol}^{\ominus=0}$ son más negativos que los correspondientes al cambio de energía libre de Gibbs estándar para la adsorción de dendrímeros sobre oro desnudo (interfases **Au-G4-NH₂** y **Au-G3.5-COOH**), $\Delta G_{ads,Au-H_2O}^{\ominus=0}$, indicando que la presencia de tioles interfaciales promueve una agregación más favorable (sección 4.2, Tabla 5-III). Complementariamente, las imágenes obtenidas con microscopía de fuerza atómica en modo intermitente de los sustratos modificados con dendrímeros, pone de manifiesto que la presencia interfacial de tioles también promueve una agregación bien controlada de los adsorbatos. En virtud de estas cualidades fisicoquímicas, las interfases **Au-SCH₂CH₂COOH-G4-NH₂** y **Au-SCH₂CH₂NH₂-G3.5-COOH** presentan, en promedio, bicapas dendríticas a pH neutro (sección 5.4, capítulo 3), en contraste con las interfases **Au-G4-NH₂** y **Au-G3.5-COOH** que sólo presentan, en promedio, monocapas dendríticas bajo el mismo pH (sección 5.3, capítulo 3). Así mismo, se logró proponer modelos teóricos de la estructura interfacial para las películas dendríticas confinadas (secciones 6.1 a 6.4, capítulo 3).

- Estudios adicionales demuestran que todas las interfases construidas son muy estables cuando se polarizan con un barrido cíclico de potencial entre +100 y -400 mV vs SCE (capítulo 4), desorbiéndose cantidades despreciables de los dendrímeros previamente confinados (Tabla 1-IV). Complementariamente, fueron obtenidas curvas de titulación electroquímicas para la adsorción de dendrímeros sobre oro desnudo y tiolado, monitoreando el proceso vía la electroactividad de tres moléculas sonda, ión hexaamin rutenio (III) (Ru(NH₃)₆³⁺, sección 3.1, capítulo 4), ión ferricianuro (Fe(CN)₆³⁻, sección 3.2, capítulo 4) y, ferroceno (FeCp₂, sección 3.3, capítulo 4). Mediante estos experimentos se logró sustentar los fenómenos de adsorción de estos dendrímeros sobre los sustratos metálicos, resultados que concuerdan satisfactoriamente con las isothermas de adsorción evaluadas con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (capítulo 3). Finalmente, mediante una titulación conductimétrica se descubrió la formación de un macrocomplejo que tiene por estequiometría $\frac{[Ru(NH_3)_6^{3+}]}{[G3.5 - COOH]} \approx 8$, en medio acuoso con pH neutro y fuerza iónica nula.
- En virtud de los resultados obtenidos (capítulo 4), las **perspectivas a futuro** de este trabajo de investigación se pueden abordar dentro de tres temáticas de vital importancia para la investigación teórico-práctica realizada en el Departamento de Electroquímica del CIDETEQ :

- (A) **SENSORES ELECTROQUÍMICOS.** El tratamiento de aguas residuales contaminadas con desechos orgánicos, exige el diseño y construcción de sensores que permitan monitorear *in situ* la concentración de dichos contaminantes. Los sensores electroquímicos contruidos a base de substratos convencionales, modificados con materiales orgánicos como los dendrímeros, son una solución viable para este problema electroanalítico.
- (B) **ELECTROCATALIZADORES.** Las superficies de electrodo convencional presentan bloqueo de sitios activos (pasivación) cuando se les emplea en el tratamiento de aguas con matriz orgánica compleja. Es así como, el diseño y construcción de interfases con propiedades fisicoquímicas de “autolimpieza” pueden ser alcanzadas si las superficies de electrodo convencionales se modifican con materiales dendriméricos.
- (C) **ADITIVOS EN ELECTRODEPÓSITOS.** La confinación superficial ordenada de materiales dendríticos sobre superficies metálicas empleadas para obtener recubrimientos metálicos, puede permitir el control de la rugosidad, la energía superficial, así como el número y homogeneidad de sitios activos, que en la obtención de electrodepositos con características específicas, como forma y tamaño de grano, son parámetros decisivos que a su vez redundarán en el aspecto y brillantez de la superficie tratada.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

*“Cuando se halla eliminado lo imposible, lo que reste,
por improbable que parezca, debe ser la verdad”*

SHERLOCK HOLMES por CONAN DOYLE

MATERIAL

Los **electrodos de trabajo** empleados fueron de dos tipos. El primero fue un electrodo esférico de oro obtenido a partir de un alambre de oro (Johnson Matthey, 0.5 mm de diámetro, 99.999% de pureza), el cual se utilizó en celdas para VC en escala semi-microanálisis. El segundo fue un electrodo de oro policristalino (5.46 cm² de área geométrica) soportado sobre un cristal de cuarzo corte AT* ($f_0 = 5\text{MHz}$, 320 μM de grosor, Maxtek), utilizado como sensor de una Microbalanza de Cristal de Cuarzo. Como **electrodo de referencia** se empleó calomel saturado (Radiometer), mientras que como **electrodo auxiliar** se utilizaron un alambre de tungsteno (0.25 mm de diámetro) o de oro (Johnson Matthey, 1.0 mm de diámetro, 99.999% de pureza) enrollados en espiral[&].

EQUIPO

Para realizar los experimentos voltamperométricos, se empleó un **Potenciostato/Galvanostato VoltaLab¹ Radiometer** acoplado a una interfase PGZ 301 y un programa de adquisición de datos Volta Master 4.0 versión 1.2, o bien, un **Potenciostato/Galvanostato PAR Modelo 263A** acoplado a una interfase GPIB y un programa de adquisición de datos M270 versión 4.4. Ambos programas se instalaron por separado en una PC marca HP (Pentium II a 550 MHz y 128 Mb RAM).

Para los experimentos con Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo se empleó simultáneamente con los potenciostatos, un equipo **PM-740** (Maxtek, Inc) con un cristal de cuarzo en corte AT (5 MHz) provisto de un electrodo de Au policristalino de 5.46 cm² de área geométrica, acoplado a un programa de adquisición de datos Plating Monitor PM-700 versión 2.0 instalado en una PC marca ACER (Pentium a 550 MHz y 64 Mb RAM).

La obtención de microfotografías de fuerza atómica se obtuvieron con un **Nano Scope¹ Multi ModeTM** marca Digital Instruments, empleando una punta de silicio modelo RTESPA (cantilever de longitud 125 μm , frecuencia de resonancia 200-400 kHz y constante de fuerza

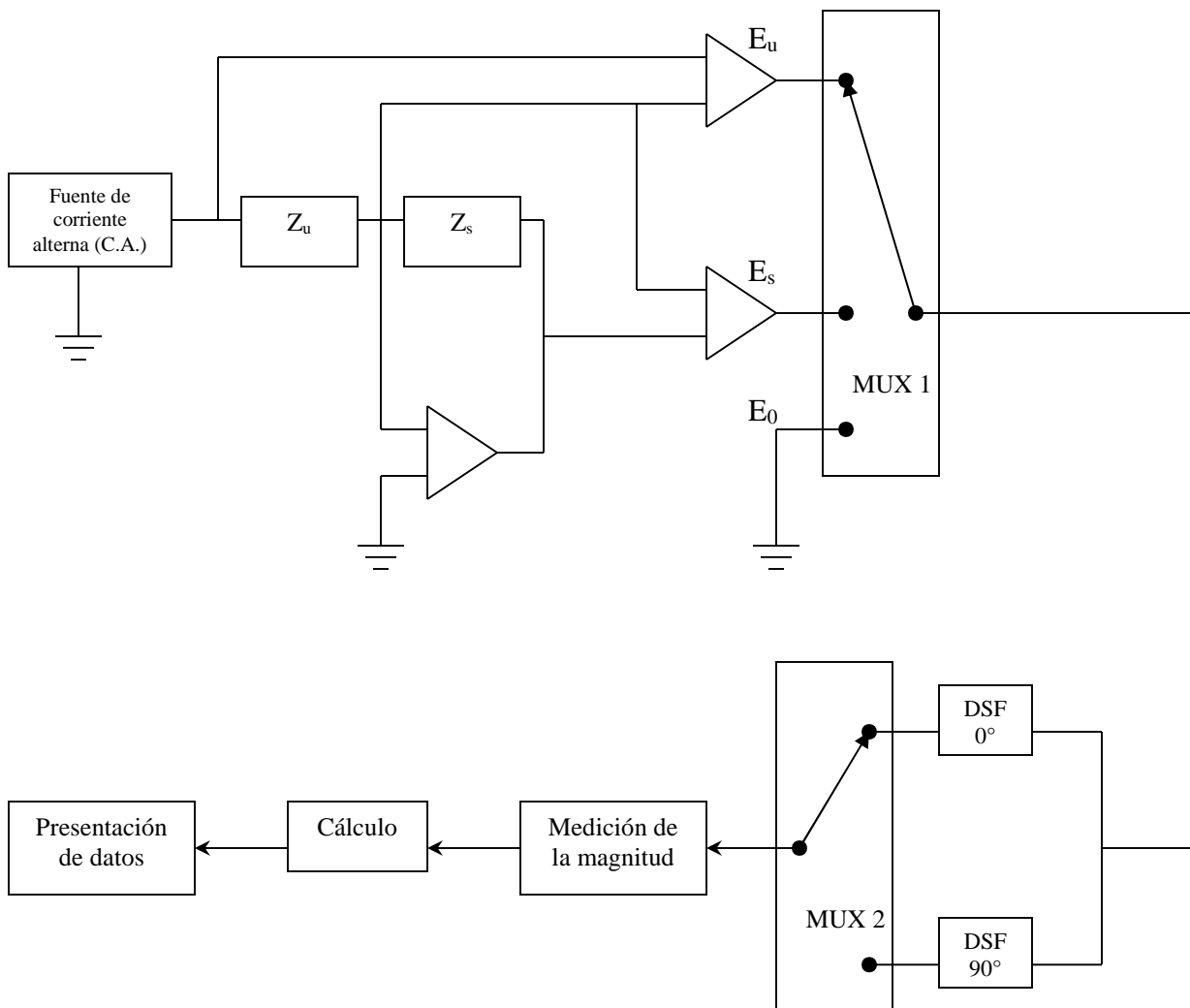
* Detalles del corte AT en el anexo I del capítulo 1.

& Detalles de la preparación de electrodos en anexo I del capítulo 2.

20-80 N/m; altura de la punta 15-20 μm). Dicho equipo estaba acoplado a una PC que tiene instalado un programa de adquisición de datos Nano Scope E.

Las experiencias con conductimetría fueron efectuados empleando un conductímetro **YSI modelo 3200** con un sensor modelo 3252. Dicho conductímetro funciona bajo el concepto básico de un microprocesador que realiza mediciones conductimétricas según el *Método Razonmétrico*²²³.

El microprocesador usado en la *Aproximación Razonmétrica* fue desarrollado por Bond y Brown²²³, siendo esencialmente distinto a las mediciones realizadas con un Puente de Wien²²³. Esta metodología (ver esquema siguiente) consiste simplemente en comparar las señales de una impedancia desconocida Z_u con la de una de referencia Z_s conectadas en serie.



Una onda de corriente alterna (C.A.) se envía primero a través de Z_s y el voltaje a través de ésta, E_s , es amplificada. Las señales pasan a través de dos detectores sensitivos de fase (DSF) que discriminan las magnitudes de sus componentes en fase (0° de desfasamiento) y fuera de fase (90° de desfasamiento). Cada señal que fluye a través de los detectores de fase son dirigidas por MUX 2, que es un multiplicador controlado por el microprocesador. El primer multiplicador, MUX 1, funciona de una manera similar a MUX 2. La tercera conexión de MUX 1, E_0 , sirve para eliminar señales secundarias (de los cables, por ejemplo). De esta manera, si Z_u es una resistencia pura R_s , la componente “real” de Z_u está dada por

$$Z_u = R_s \left(\frac{E_u - E_0}{E_s - E_0} \right)$$

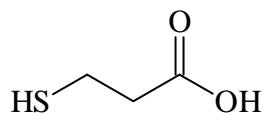
En otras palabras, el equipo sólo “ve” aquélla porción del voltaje que cruza a través de R_s y que es causado por la corriente en fase asociada a Z_u , eliminando la capacitancia de doble capa interfacial. Finalmente, el microprocesador transforma la impedancia compleja para obtener las correspondientes medidas de conductividad y las despliega posteriormente.

La electrónica con la cual está construido el YSI modelo 3200 lo valida como equipo de medición cuantitativa. No obstante, se obtuvieron estimaciones experimentales de la conductividad molar a dilución infinita, Λ° , para el NaCl en agua a 25°C , para luego compararla con los datos reportados en la literatura. Así, el dato obtenido experimentalmente fue de $124.40 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, mientras que el reportado²²² es de $126.45 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, los cuales son muy similares.

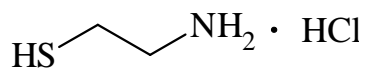
MODIFICADORES

Todos los compuestos fueron obtenidos de Aldrich y se usaron tal como se recibieron.

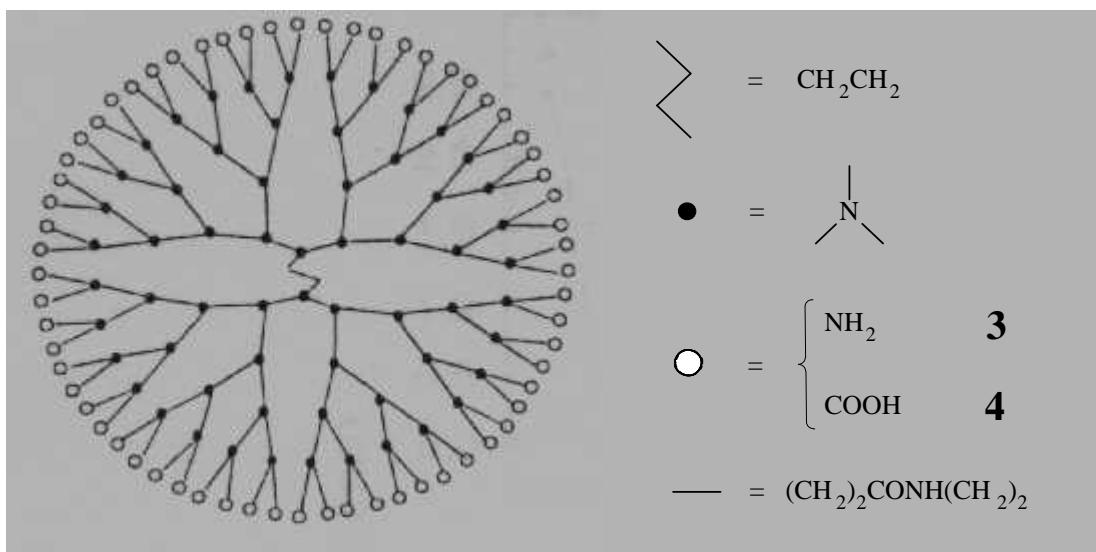
Acido 3-mercaptopropiónico (líquido, MW = $106.14 \text{ g.mol}^{-1}$, 99% de pureza), denominado en el texto como **1**.



Clorhidrato de 2-aminoetanotiol (sólido, MW = 113.61 g.mol⁻¹, 98% de pureza), denominado en el texto como **2**.



Dendrímeros de poli(amidoamina) = PAMAM (10% peso, disueltos en MeOH) : Generación 4.0 (64NH₂ periféricos, MW = 14,125 g.mol⁻¹), Generación 3.5 (64COOH periféricos, MW = 12,931 g.mol⁻¹).



REACTIVOS

Todos los compuestos fueron empleados tal como se recibieron.

Hidrógeno fosfato de sodio anhidro, Na₂HPO₄ (MW = 141.96 g.mol⁻¹)

Obtenido de J.T. Baker con una pureza del 99.1%

Dihidrógeno fosfato de potasio, KH₂PO₄ (MW = 136.09 g.mol⁻¹)

Obtenido de J.T. Baker con una pureza de 99.3%

Hidróxido de potasio, KOH (MW = 56.11 g.mol⁻¹)

Obtenido de J.T. Baker con una pureza de 86.0%

Hidróxido de sodio, NaOH (MW = 40.0 g.mol⁻¹)

Obtenido de J.T. Baker con una pureza de 98.2%

Hexacianoferrato (III) de potasio, $K_3Fe(CN)_6$ (MW = 329.26 g.mol⁻¹)

Obtenido de J.T. Baker con una pureza de 99.9%

Ferroceno, $FeCp_2$ (MW = 186.04 g.mol⁻¹)

Obtenido de Merck con una pureza > 98%

Nota : Para poder ser adicionado en medios acuosos, se disuelve previamente en acetonitrilo.

Cloruro de hexaamin rutenio (III), $Ru(NH_3)_6Cl_3$ (MW = 309.61 g.mol⁻¹)

Obtenido de Strem Chemicals con una pureza de 99.0%

Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$ (MW = 294.18 g.mol⁻¹)

Obtenido de Técnica Química grado reactivo

Agua deionizada, H_2O (MW = 18.0 g.mol⁻¹)

Proporcionada amablemente por el Laboratorio de Materiales de Referencia del CIDETEQ S.C. con una resistencia eléctrica $\geq 18 M\Omega.cm$

Etanol anhidro, CH_3CH_2OH (MW = 46.08 g.mol⁻¹)

Obtenido de Jonson Mathey Co. con una pureza de 90% grado HPLC

Metanol anhidro, CH_3OH (MW = 32.04 g.mol⁻¹, $\rho = 0.79 g.mol^{-1}$)

Obtenido de Merck con una pureza de 99.5%

Acetonitrilo, CH_3CN (MW = 41.05 g.mol⁻¹, $\rho = 0.786 g.mL^{-1}$)

Obtenido de Merck con una pureza de 99.5% grado HPLC

Acido fosfórico concentrado, H_3PO_4 (MW = 98.0, $\rho = 1.71 g.mL^{-1}$)

Obtenido de Merck con una pureza de 85% en peso

Acido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 (MW = 98.08 g.mol⁻¹)

Obtenido de J.T. Baker con una pureza de 98.3 % en peso

MATERIALES, EQUIPO, MODIFICADORES Y REACTIVOS EMPLEADOS

“No somos dioses ni inmortales; has que tu breve vida sea digna del destino”

COSMONAUTAS SOVIÉTICOS

REFERENCIAS

“La ciencia siempre es sencilla y siempre es profunda. Sólo las verdades a medias son peligrosas”

G.B. SHAW

REFERENCIAS

- [1] A. Ulman; *Introduction to Thin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, **1991**, y las referencias citadas allí.
- [2] *Interfacial Design and Chemical Sensing*, ACS Symposium Series 561, T.E. Malouk and D.J. Harrison; (Eds), American Chemical Society, Washington D.C., **1994**.
- [3] A. Ulman; *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1533.
- [4] C.J. Zhong and M.D. Porter; *Anal. Chem.*, (1995) 709A.
- [5] L.H. Dubois and R.G. Nuzzo; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43** (1992) 437.
- [6] G.K. Rowe and S.E. Creager; *Langmuir*, **7** (1991) 2307.
- [7] L.A. Hockett and S.E. Creager; *Langmuir*, **11** (1995) 2318.
- [8] T.M. Nahir, R.A. Clark and E.F. Bowden; *Anal. Chem.*, **66** (1994) 2595.
- [9] H.C. De Long and D.A. Buttry; *Langmuir*, **8** (1992) 2491.
- [10] H. Shimazu; S. Ye, Sato and K. Uosaki; *J. Electroanal. Chem.*, **375** (1994) 409.
- [11] B. Lindholmsethson, J. Orr and M. Majda; *Langmuir*, **9** (1993) 2161.
- [12] O. Chailapakul and R.M. Crooks; *Langmuir*, **11** (1995) 1329.
- [13] R. Bilewicz, T. Sawuaguchi, R.V. Chamberlain and M. Majda; *Langmuir*, **11** (1995) 2256.
- [14] S. Steinberg, Y. Tor, E. Sabatini and I. Rubinstein; *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 5176.
- [15] D. Evans and R. Wampler; *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 4666.
- [16] M.T. Rojas and A.E. Kaifer; *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 5883.
- [17] M.T. Rojas, R. Koniger, J.F. Stoddart and A.E. Kaifer; *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 336.
- [18] D.L. Feldheim and C.D. Keating; *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 1.
- [19] D.G. Walter, D.J. Campbell and C.A. Mirkin; *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 402.
- [20] G.A. Somorjai; *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press : Ithaca, New York, **1985**.
- [21] R.W. Murray; *Acc. Chem. Res.*; **13** (1980) 135.
- [22] R.W. Murray, A.G. Ewing and R.A. Durst; *Anal. Chem.*; **59** (1987) 379A.
- [23] R.W. Murray, in *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard (Ed.); 13, Marcel Dekker, New York, **1984**.
- [24] L. Labuda; V. Plaskon; *Anal. Chem.*; **228** (1990) 259.
- [25] K.H. Lubert, M. Schnurrbusch and A. Thomas; *Anal. Chim. Acta*; **114** (1982) 123.
- [26] B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv and L.L. Miller; *J. Am. Chem. Soc.*; **97** (1975) 3549.
- [27] B.R. Shaw and K.E. Creasy; *Anal. Chem.*; **60** (1988) 1241.

- [28] B.R. Shaw and K.E. Creasy; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 1460.
- [29] J. Wang, T. Golden, K. Varughese and Y. El-Rayes; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 508.
- [30] *Polymer Surfaces and Interfaces*; W.J. Feast and H.S. Munro (Eds.); Wiley, New York, **1987**.
- [31] *Surfaces and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*; J.D. Andrade (Ed.); Plenum Press, New York, **1985**.
- [32] B.W. Cherry; *Polymer Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **1981**.
- [33] *Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis*; J.S. Miller (Ed.); ACS, Washington, D.C., **1982**.
- [34] S. Dong and Y. Wang; *Electroanalysis*, **1** (1989) 99.
- [35] J. Labuda; *Selective Electrode Rev.*; **14** (1992) 33.
- [36] R.W. Murray, A.G. Ewing and R.A. Durst; *Anal. Chem.*; **47** (1975) 1882.
- [37] F. Bedioui, J. Devynck and C. Bied-Charreton; *Acc. Chem. Res.*; **28** (1995) 30.
- [38] C.P. Horwitz and R.W. Murray; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; **160** (1988) 389.
- [39] S. Trevin, F. Bedioui, M.G. Gomez-Villegas and C. Bied-Charreton; *J. Mater. Chem.*; **7** (1997) 923.
- [40] M.A. Alatorre, U. Páramo, S. Gutierrez; J.G. Ibáñez; *J. Appl. Electrochem.*; **28** (1998) 551.
- [41] M.A. Alatorre, F. Bedioui and S. Gutierrez; *Bol. Soc. Chil. Quím.*; **43** (1998) 375.
- [42] J. Manriquez, J.L. Bravo, S. Gutierrez-Granados, S. Sucar Succar, C. Bied-Charreton, A. Alatorre Ordaz and F. Bedioui; *Anal. Chim. Acta.*; **378** (1999) 159.
- [43] A. Alatorre Ordaz; J. Manriquez Rocha, F. Acevedo Aguilar, S. Gutierrez Granados and F. Bedioui; *Analisis*, **28** (2000) 238.
- [44] S. Trevin, F. Bedioui and J. Devynck; *J. Electroanal. Chem.*; **408** (1996) 261.
- [45] F. Bedioui, E. Labbe, S. Gutierrez-Granados and J. Devynck; *J. Electroanal. Chem.*; **301** (1991) 267.
- [46] K. Sugawara, F. Yamasoto, S. Tanaka and H. Nakamura.; *J. Electroanal. Chem.*; **394** (1995) 263.
- [47] O.A. Sadik, B. Sharin, P. Joasil and J. Lord; *J. Chem. Educ.*; **76** (1999) 967.
- [48] E. Mocellin and T. Goscinska; *J. Chem. Educ.*; **75** (1998) 771.
- [49] A.A. El-Shafei; *J. Electroanal. Chem.*; **471** (1999) 89.
- [50] S.R. Holmes-Farley, R.H. Reamey, T.J. Mc Carthy, J. Deutch and G.M. Whitesides; *Langmuir*, **1** (1985) 725.
- [51] S.R. Holmes-Farley, R.H. Reamey, R.G. Nuzzo, T.J. Mc Carthy, J. Deutch and G.M. Whitesides; *Langmuir*, **3** (1987) 799.

- [52] L.A. Godinez; *Rev. Soc.; Quím. Méx.*, **43** (1999) 219.
- [53] L.A. Godinez; *Ciencia*, **51** (2000) 23.
- [54] D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo and A. Garriz; *Estructura Atómica: Un enfoque químico*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, **1991**.
- [55] A.E. Kaifer and M. Gómez-Kaifer; *Supramolecular Electrochemistry*; Wiley-VCH; Weinheim; **1999**.
- [56] I.N. Levine; *Fisicoquímica*; 3^a edición; Mc Graw Hill; México D.F.; **1991**.
- [57] R. Breslow and Czaniecki, *J. Am. Chem. Soc.*; **100** (1978) 7771.
- [58] R. Breslow, G.L. Trainor and A. Uaeno; *J. Am. Chem. Soc.*; **105** (1983) 2739.
- [59] E. Almirall, A. Frago and R. Cao; *Electrochem. Commun.*; **1** (1999) 10-13.
- [60] J.E.H. Buston, F. Marken and H.L. Anderson; *Chem. Commun.*; **1** (2001) 1046-1047.
- [61] M. Tamura, D. Gao and A. Veno; *Chem. Eur. J.*; **7** (2001) 1390-1397.
- [62] S.R. Miller, D.A. Gustowski, Chen, Z.H.; Gokel, G.W.; Echegoyen, L.; and Kaifer A.E.; *Anal. Chem.*; **1988**, 60, 2019.
- [63] A.E. Kaifer, A.E. Echegoyen, D.A. Gustowski, V.J. Gatto, R.A. Schultz, T.P. Cleary, C.R. Morgan, A.M. Rios and G.W. Gokel; *J. Am. Chem. Soc.*; **107** (1985) 1958.
- [64] P.R. Ashton, T.T. Goodnow, A.E. Kaifer, W.V. Reddington, Z. Slawin, N. Spencer and J.F. Stoddart; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **34** (1989) 1396.
- [65] A.R. Bernardo, J.F. Stoddart and A.E. Kaifer; *J. Am. Chem. Soc.*; **114** (1992) 10624.
- [66] M. Gómez-Kaifer, P.A. Reddy, C.D. Gutsche and L. Echegoyen; *J. Am. Chem. Soc.*; **116** (1994) 3580.
- [67] G.R. Newkome, C.N. Moorefield and F. Vögtle; *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [68] F. Zeng and S. Zimmerman; *Chem. Rev.*; **97** (1997) 1681.
- [69] N. Miura, P.L. Dubin, C.N. Moorefield and R. Newkome; *Langmuir*, **15** (1999) 4295-4250.
- [70] S.C. Lee, R. Parthasarathy, T.D. Duffin, K. Botwin, J. Zobel, T. Beck, G. Lange, D. Kunneman, R. Janssen, E. Rowald and C.F. Voliva; *Biom. Microdevices*, **3:1** (2001) 53-59.
- [71] J. Ledesma-García; *Preparación y Caracterización de Electrodo de Oro, Modificados con Tioles y Materiales Dendríticos, Orientados a la Detección de Ácidos Carboxílicos Iodados*; Tesis de Licenciatura (Químico); Universidad de Guanajuato y El Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. (CIDETEQ,S.C.); México; **2001**.
- [72] J. Heinze; *Topics Curr. Chem.*; **152** (1990) 1.
- [73] S. Roth and J. Plochanski; *Electrochemistry of Conductive Polymers. Materials Science Forum*; Trans Tech Publications, **42** (1989).

- [74] K.H. Lubert, M. Schnurrrbusch and A. Thomas; *Anal. Chim. Acta*; **114** (1982) 123.
- [75] B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv and L.L. Miller; *J. Am. Chem. Soc.*; **97** (1975) 3549.
- [76] B.R. Shaw and K.E. Creasy; *Anal. Chem.*; **60** (1988) 1241.
- [77] B.R. Shaw and K.E. Creasy; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 1460.
- [78] J. Wang, T. Golden, K. Varughese and Y. El-Rayes; *Anal. Chem.*; **61** (1989) 508.
- [79] A.W. Bott; *Curr. Sep.*, **19:3** (2001) 71-75.
- [80] A.J. Bard; *Integrated Chemical System. A chemical approach to nanotechnology*; John Wiley & Sons, New York; **99** (1994).
- [81] J. Manríquez-Rocha; *Electrocatalisis de la óxido-reducción de especies contaminantes por complejos y macrociclos de níquel y cobalto inmovilizados sobre electrodos de carbón vítreo*; Tesis de Licenciatura (Químico); Universidad De Guanajuato; México; **1999**.
- [82] S. Trevin, F. Bedioui, M.G. Gomez-Villegas and C. Bied-Charreton; *J. Mater.Chem.*, **7** (1997) 923.
- [83] S. Trevin, F. Bedioui and J. Devynck; *J.Electroanal.Chem.*; **408** (1996) 261.
- [84] D.M. Kliza and M.E. Meyerhoff; *Electroanalysis*; **4** (1992) 841.
- [85] M.D. Porter, T.B. Brighth, D. Allara and C.E.D. Chidsey; *J. Am. Chem. Soc.*; **110** (1988) 6136.
- [86] J. Bukowska, G. Roslonek and J. Taraszewska; *J. Electroanal. Chem.*; **403** (1996) 47.
- [87] C.M. Carlin, L.J. Kepley and A.J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*; **132** (1985) 353.
- [88] H.D. Abruña (Ed); *Electrochemical Interfaces. Modern Techniques for In-Situ Interface Characterization*, VCH Publishers, New York, **1991**.
- [89] M. Gasserbauer and H.W. Werner (Eds); *Analysis of Microelectronic Materials and Devices*, Wiley, New York, **1991**.
- [90] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Fiori and E. Lfshin; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum, New York, **1981**.
- [91] D.C. Joy, A.D. Roming and J.I. Goldstein (Eds); *Principles of Analytical Electron Microscopy*, Plenum, New York, **1986**.
- [92] D.M. Kolb and M.A. Schneeweiss; *The Electrochemical Society Interface*; Spring **1999**, 26-30.
- [93] G.W. Castellan; *Fisicoquímica*; Fondo Educativo Interamericano; México D.F.; **1976**.
- [94] K. Slowinski, R. Bilewicz and Z. Kublik; *Electrochem. Commun.*; **1** (1999) 437-440.
- [95] W.A. Zisman; in *Friction and Wear*, R. Davis (Ed.); Elsevier, New York, **1959**, y referencias allí citadas.

- [96] A.W. Adamson; *Physical Chemistry of Surfaces*; Cornell University Press, Ithaca, NY, **1981**, y las referencias citadas en éste.
- [97] M.A. Reed and J.M. Tour ; *Scientific American*, **282** (2000) 86.
- [98] D.L. Allara, and R.G. Nuzzo; *Langmuir* ; **1** (1985) 45.
- [99] D.L. Allara and R.G. Nuzzo; *Langmuir* ; **1** (1985) 52.
- [100] H. Ogawa, T. Chichera and K. Taya, *J.Ame.Chem.Soc.*; **107** (1985) 1365.
- [101] N.E. Schlotter, M.D. Porter, T.B. Bright and D.L. Allara; *Chem.Phys.Lett.*; **132** (1986) 93.
- [102] D.Y. Huang and Y.T. Tao; *Bull.Inst.Chem.*; Academia Sinica; **33** (1986) 73.
- [103] J. Sagiv; *J.Ame.Chem.Soc.*; **102** (1980) 92.
- [104] K. Kallury, O.J. Krull and M. Thomson; *Anal. Chem.*; **60** (1988) 169.
- [105] N. Tillman, A. Ulman, J.S. Schildkraut and T.L. Penner; *J.Ame.Chem.Soc.*; **111** (1988) 6136.
- [106] N. Tillman, A. Ulman and T.L. Penner; *Langmuir* ; **5** (1989) 101.
- [107] S.R. Wasserman, Y.T. Tao and G.M. Whitesides; *Langmuir* ; **5** (1989) 1074.
- [108] S.R. Cohen, R. Naaman and J. Sagiv; *Phys.Chem.*; **90** (1986) 3054.
- [109] R.G. Nuzzo and D.L. Allara; *J.Ame.Che.Soc.*; **105** (1983) 4481.
- [110] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides and R.G. Nuzzo; *J.Ame.Chem.Soc.*; **111** (1989) 321.
- [111] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara and C.E.D. Chidsey; *J.Ame.Chem.Soc.*; **109** (1987) 3559.
- [112] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois and D.L. Allara; *J.Ame.Chem.Soc.*; **112** (1990) 558.
- [113] I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, A. Shanzer and J. Sagiv; *Nature*; **332** (1988) 426.
- [114] G.M. Whitesides and P.E. Laibinis; *Langmuir* ; **6** (1990) 87.
- [115] C.E.D. Chidsey and D.N. Loiacono; *Langmuir* ; **6** (1990) 709.
- [116] C.E.D. Chidsey, G.Y. Lin, P. Rowntree and G. Scoles; *J.Chem.Phys.*; **91** (1989) 4421.
- [117] C.D. Bain and G.M. Whitesides; *J.Ame.Chem.Soc.*; **111** (1989) 7164.
- [118] L. Strong and G.M. Whitesides; *Langmuir* ; **4** (1988) 365.
- [119] E.B. Troughton, C.D. Bain, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, D.L. Allara and M.D. Porter; *Langmuir* ; **4** (1988) 365.
- [120] R.G. Nuzzo, F.A. Fusco and D.L. Allara; *J.Ame.Chem.Soc.*; **109** (1987) 2358.
- [121] A. Ulman; *J.Mat.Ed.*; **11** (1989) 205.
- [122] K.R. Stewart, G.M. Whitesides, H.P. Godfried and I.F. Silvera; *Surf.Sci.*; **57** (1986) 1381.
- [123] L.C.F. Blackman and M.J.S. Dewar ; *J.Chem.Soc.*; **171** (1957).
- [124] L.C.F. Blackman, M.J.S. Dewar, H. Hampson, *J. Appl.Chem.*; **7** (1957) 160.

- [125] www.ifm.se
- [126] N.D. Conning, Outka, D. and R.J. Madix; *Surf.Sci.*; **141** (1984) 240.
- [127] M.A. Chester and G.A. Somorjai; *Surf.Sci.* **52** (1975) 21.
- [128] B.M.W. Trapnell; *Proc.R.Soc.London A*; **218** (1953) 566.
- [129] C. Zhong, W.T. Woods, G.B. Dawson and M.D. Porter; *Electrochem.Commun.*; **1** (1999) 17-21.
- [130] P.E. Laibinis and G.M. Whitesides; *J.Am.Chem.Soc.*; **114** (1992) 9022-9028.
- [131] M.H. Schoenfish and J.E. Pemberton; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 4502-4513.
- [132] www.zurich.ibm.com
- [133] D.L. Feldheim and C.D. Keating; *Chem. Soc. Rev.*; **27** (1998) 1-12.
- [134] R. Haag, M.A. Rampi, R.E. Holmlin and G.M. Whitesides; *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 7895-7906.
- [135] D.L. Feldheim, K.C. Grabar, M.J. Natan and T.E. Mallouk; *J. Am. Chem. Soc.*; **118** (1996) 7640.
- [136] L. Sun, R.M. Crooks and V. Chechik; *Chem. Commun.*; (2001) 359-360.
- [137] M. Maskus, J. Tirado, J. Hudson, R. Bretz and H. Abruña; in *Physical Supramolecular Chemistry* ; L. Echegoyen; A.E. Kaifer (Eds.); Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1996**, 337-353, y todas las referencias citadas.
- [138] T. Lu, L. Zhang, G.W. Gokel and A.E. Kaifer; *J. Am. Chem. Soc.*; **115** (1993) 2542-2543.
- [139] S. Flink, A. Boukamp, A. van der Berg, F.C.J.M. van Veggel and D.N. Reinhoudt; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 4625-4657.
- [140] A.K. Boal and V.C. Rotello; *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 4914-4915.
- [141] M. Collinson, E. Bowden and M.J. Tarlov; *Langmuir*; **8** (1992) 1247-1250.
- [142] I. Willner, M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon and E. Katz; *J. Am. Chem. Soc.*; **117** (1995) 6581-6592.
- [143] F. Arias, L.A. Godínez, S.R. Wilson, A.E. Kaifer and L. Echegoyen; *J. Am. Chem. Soc.*; **118** (1996) 6086-6087.
- [144] L.A. Godínez, J. Lin, M. Muñoz, A.W. Coleman, S. Rubin, A. Parikh, T.A. Zadowdzinski Jr., D. Loveday, J.P. Ferraris and A.E. Kaifer; *Langmuir* ; **14** (1998) 137-144.
- [145] D.A. Offord, S.B. Sachs, M.S. Ennis, T.A. Eberspacher, J.H. Griffin, C.E.D. Chidsey and J.P. Collman; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 4478-4487.
- [146] R. Jordan, A. Ulman, J.F. Kang, M.H. Rafailovich and J. Sokolov; *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 1016-1022.
- [147] V. Chechik and R.M. Crooks; *Langmuir* ; **15** (1999) 6364-6369.

- [148] F. Vögtle, R. Gestermann, H. Hesse, B. Schwierz, and Windisch; *Prog. Polym. Sci.*; **25** (2000) 987-1041.
- [149] D.A. Tomalia, A. Naylor and W.A. Goddard III; *Angew Chem.*; **29** (1990) 138-75.
- [150] J.M.J. Fréchet; *Science*; **263** (1994) 1710-5.
- [151] P.E. Froehling; *Dyes and Pigments*; **48** (2001) 187-195.
- [152] R.M. Crooks, B.I. Lemon III, L. Sun, L.K. Yeung and M. Zhao; in *Topics in current chemistry*; V.212; F. Vögtle(Ed.); Springer, **2001**, y todas las referencias que se citan.
- [153] M.R. Leduc, W. Hayes and M.J. Fréchet; *J. Polym. Sci.*; **36** (1998) 1-10.
- [154] M. Trollsas and J.L. Hedrick; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 4644-4651.
- [155] V. Chechik, M. Zhao and R.M. Crooks *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 4910-4911.
- [156] M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola and V. Balzani; *New J. Chem.*; (1999) 63-69.
- [157] A.W. Kleij, R. van de Coevering, R.J.M. Klein-Gebbink, A. Noordman, A.L. Spek and G. van Koten; *Chem. Eur. J.*; **7** (2001) 181-192.
- [158] V. Balzani and A. Juris; *Coord. Chem. Rev.*; **121** (2001) 97-115.
- [159] V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann; C. Kauffmann, M. Gorka and F. Vögtle; *Chem. Commun.*; (2000) 853-854.
- [160] V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, M. Gorka, C. Kauffmann, M. Maestri and F. Vögtle; *Chem. Phys. Chem.*; **4** (2000) 224-227.
- [161] F. Vögtle, S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli, V. De Cola and V. Balzani; *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 12161-12166.
- [162] A. Archut, G.C. Azzellini, V. Balzani, L. De Cola and F. Vögtle; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 12187-12191.
- [163] D.M. Junge and D.V. McGrath; *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 4912-4913.
- [164] M. Sakamoto, A. Ueno and H. Mihara; *Chem. Eur. J.*; **7** (2001) 2449-2457.
- [165] M. Sakamoto, T. Kamachi, I. Okura, A. Ueno and H. Mihara; *Biopolymers*; **59** (2001) 103-109.
- [166] M. Zhao, L. Sun and R.M. Crooks; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 4877-4878.
- [167] M. Kawa and J.M.J. Fréchet; *Chem. Mat.*; **10** (1998) 286-296.
- [168] L. Balogh and D.A. Tomalia; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 7355-7356.
- [169] M. Diallo, L. Balogh, A. Shafagati, J.H. Jonson, Jr., W.A. Goddard and D.A. Tomalia; *Env. Scie. Tech.*; **73** (1999) 820-824.
- [170] B.I. Lemon and R.M. Crooks; *J. Am. Chem. Soc.*; **122** (2000) 12886-12887.
- [171] M. Zhao and R.M. Crooks; *Chem. Mater.*; **11** (1999) 3379-3385.
- [172] V. Chechik and R.M. Crooks; *J. Am. Chem. Soc.*; **122** (2000) 1243-1244.

- [173] M. Zhao and R.M. Crooks; *Angew.Chem.Int.Ed.*; **38** (1999) 364-366..
- [174] L.K. Yeung and R.M. Crooks; *Nano Lett.*; **1** (2001) 14-17.
- [175] N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M.T. Reetz and U. Kragl; *J. Cat.*; **183** (1999) 163-168.
- [176] D. de Groot, E.B. Eggeling, J.C. de Wilde, H. Kooijman, R.J. van Haaren, A.W. van der Made, A.L. Spek, D. Vogt, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer and W.N.M. van Leeuwen; *Chem. Commun.*; (1999) 1623-1624.
- [177] E.B. Eggeling, N.J. Hovestad, J.T.B.H. Jastrzebski, D. Vogt and G. van Koten; *J. Org. Chem.*; **65** (2000) 8857-8865.
- [178] A. Gong, Q. Fan, Y. Chen, H. Liu, C. Chen and F. Xi; *J. Mol. Cat.A*; **159** (2000) 225-232.
- [179] B. Jendrusch-Borkowski, J. Awad, F. Wasgestian; *J. Inclus. Phenom. Macroc. Chem.*; **35** (1999) 355-359.
- [180] G. van Koten and J.T.B.H. Jastrzebski; *J. Mol. Cat. A*; **146** (1999) 317-323.
- [181] M. Albrecht, N.J. Hovestad, J. Boersma and G. van Koten; *Chem. Eur. J.*; **7** (2001) 1289-1294.
- [182] M. Venturi, A. Credi and V. Balzani; *Coord. Chem. Rew.*; **185-186** (1999) 233-256.
- [183] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris and S. Serroni; Venturi, M.; *Acc. Chem. Res.*; **31** (1998) 26-34.
- [184] M. Zhou and J. Roovers; *Macrom.*; **34** (2001) 244-252.
- [185] Y. Kashiwagi, F. Kurashima, C. Kikuchi, J. Anzai and T. Osa; *Electrochem. Commun.*; **1** (1999) 305-308.
- [186] J. Volke and F. Liska; *Electrochemistry in Organic Synthesis*; Springer-Verlag; Berlin; **1994**, 127.
- [187] F. Vögtle, M. Plevotetz, M. Nieger, G.C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi and V. Balzani; *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 6290-6298.
- [188] S. Heinen, W. Meyer and L. Walder; *J. Electroanal. Chem.*; **498** (2001) 34-43.
- [189] D.C. Tully and J.M. Fréchet; *Chem. Commun.*; (2001) 1229-1239.
- [190] P.M. Saville, J.W. White, C.J. Hawker, K.L. Wooley and J.M.J. Fréchet; *J. Phys. Chem.*; **97** (1993) 293.
- [191] M. Wells and R.M. Crooks; *J. Am. Chem. Soc.*; **118** (1996) 3988-3989.
- [192] H. Tokuhisa and R.M. Crooks; *Langmuir*, **13** (1997) 5608-5612.
- [193] H. Tokuhisa, M. Zhao, L.A. Baker, V.T. Phan, D.L. Dermony, M.E. Garcia, R.F. Peez, R.M. Crooks and T.M. Mayer; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 4492-4501.

- [194] A. Hierlemann, J.K. Campbell, L.A. Baker, R.M. Crooks and A.J. Ricco; *J. Am. Chem. Soc.*; **120** (1998) 5323-5324.
- [195] W.M. Lackowski, J.K. Campbell, G. Edwards, V. Chechik and R.M. Crooks; *Langmuir*; **15** (1999) 7632-7638.
- [196] K. Takada, D.J. Díaz, H.D. Abruña, I. Cuadrado, C. Casado, B. Alonso, M. Morán and J. Losada; *J. Am. Chem. Soc.*; **119** (1997) 10763-10773.
- [197] K. Takada, D.J. Díaz, H.D. Abruña, I. Cuadrado, B. González, C.M. Casado, B. Alonso, M. Morán and J. Losada; *Chem. Eur. J.*; **7** (2001) 1109-1117.
- [198] L. Cheng and J.A. Cox; *Electrochem. Commun.*; **3** (2001) 285-289.
- [199] A. Rar, J.N. Zhou, W.J. Liu, J.A. Barnard, A. Bennett and S.C. Strett; *Appl. Surf. Sci.*; **175-176** (2001) 134-139.
- [200] R.M. Crooks and A.J. Ricco; *Acc. Chem. Res.*; **31** (1998) 219-227.
- [201] Y. Liu, M. Zhao, D.E. Bergbreiter, and R.M. Crooks; *J. Chem. Soc.*; **119** (1997) 119, 8720-8721.
- [202] M. Zhao, M. Y. Liu, R.M. Crooks and D.E. Bergbreiter; *J. Am. Chem. Soc.*; **121** (1999) 923-930.
- [203] M. Zhao and R.M. Crooks; *Adv. Mat.*, **11** (1999) 217-220.
- [204] D.A. Buttry and M.D. Ward; *Chem. Rev.*; **92** (1992) 1355-1379.
- [205] M.D. Ward; in *Physical Chemistry: Principles, Methods and Applications*; Rubinstein, I. (Ed.); Marcel Dekker, New York, **1995**, 293.
- [206] D.A. Buttry; in *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for in-situ Interface Characterization*; Abruña, H.D. (Ed.); VCH Publishers, New York, **1991**, 529.
- [207] A.W. Bott; *Curr. Sep.*; **18:3** (1999) 79-83.
- [208] www.maxtek.com
- [209] G. Zilberman, V. Tsionsky and E. Gileadi; *Electrochim. Acta*; **45** (2000) 3473-3482.
- [210] C. Eickes, J. Rosenmund, S. Wasle, K. Doblhofer, K. Wang and K.G. Weil; *Electrochim. Acta*, (2000) 3623-3628.
- [211] D.A. Bonnell and H.D. Huey; in *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy : Theory, Techniques, and Applications*, Bonnell, D. (Ed.), 2nd edition, Wiley-VCH, E.E.U.U., **2001**, 7.
- [212] J.A. Strosio and W.J. Kaiser (Eds.), *Methods of Experimental Physics*, V.27, Academic Press, London, **1993**.
- [213] R. Wiesendanger and J. Güntherodt (Eds.), *Surface Science*, V.29, 2nd edition, Springer, Berlin, **1993**.
- [214] M. Gómez, J. Li and A.E. Kaifer; *Langmuir*; **7** (1991) 1797.

- [215] L.A. Godínez, R. Castro and A.E. Kaifer; *Langmuir*, **12** (1996) 5087-5092.
- [216] D.K. Gosser Jr., *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*; Wiley-VCH; New York; **1993**, 34.
- [217] A.J. Bard; L.R. Faulkner; *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*; John Wiley & Sons; New York; **1995**; 719.
- [218] Z. Galus; in *Physical Methods of Chemistry*; B.W. Rossiter and J.F. Hamilton (Eds.); V.II, 2nd edition, John Wiley and Sons, E.E.U.U., **1986**, 201. Ver nota abajo.

Nota : Cuando una especie electroactiva reacciona sobre un electrodo esférico o cilíndrico, la dependencia de la corriente con el potencial en un sistema controlado por difusión pura es más complicada,

$$i_{pc} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A_{geom} D^{1/2} C v^{1/2} + \frac{0.72 \times 10^5 n A_{geom} DC}{r_0}$$

donde r_0 es el radio del electrodo. Sin embargo, el segundo término es despreciable cuando se cumple la desigualdad $3.71 r_0 \left(\frac{nv}{D} \right)^{1/2} \gg 1$.

En la práctica, los electrodos oro cuasi-esféricos cumplen con esta condición.

- [219] S. Trasatti and O.A. Petrii; *Pure & Appl.Chem.*; **5** (1991) 711.
- [220] http://dxray.mpi-stuttgart.mpg.de/dosch/Schreiber/organic_films.htm
- [221] B.E. Conway, J.O'M. Bockris; in *Modern Aspects of Electrochemistry*; 1, Plenum Press, New York, **1968**, 78.
- [222] L. Coury; *Curr.Sep.*; **18:3** (1999) 91-96.
- [223] M. Spiro; in *Physical Methods of Chemistry*; V.2, R.W. Rossiter and J.F. Hamilton (Eds.); John Wiley and Sons, 2nd edition, New York, **1993**, 685.
- [224] J. Robbins; *Iones en solución: Introducción a la Electroquímica*; Editorial El Manual Moderno S.A., México D.F., **1978**, 26.
- [225] M. Díaz, A.R. Muntaner; *Química Física*, Vol.2, 2^a edición, Alhambra Universidad, Madrid, **1986**, 1014.
- [226] El programa de ajuste computacional empleado fue el *Least Squares Parameter Estimation* (MINSQ) versión 3.12 de MicroMath, Inc. En el **anexo III del capítulo 3** se describen los fundamentos matemáticos en los que se basa MINSQ y programas similares.
- [227] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *J.Ame.Chem.Soc.*; **60** (1938) 309.

- [228] D.M. Ruthven; *Principles of adsorption an adsorption processes*, John Wiley & Sons, E.E.U.U., **1984**, 48-58.
- [229] J. Lipkowski, L. Stolberg; in *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, J. Lipkowski and P.N. Ross (Eds.); VCH, New York, **1992**, 171.
- [230] S.H. Maron and D.F. Prutton; *Fundamentos de Fisicoquímica*, Limusa, México,D.F., **1993**, 454-455.
- [231] C.H. Hamman, A. Hamnett and W. Vielstich; *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Germany, **1998**, 187-190.
- [232] A.N. Frumkin and B.B. Damaskin; in *Modern Aspects of Electrochemistry*, V.3, Bockris, J. (Ed.), Butterworths, London, **1964**, 149.
- [233] J. Vidic´, D. Suznjevic´; M. Erceg and D. Vucelic´; *J.Electroanal.Chem.*; **452** (1998) 151-159.
- [234] J.O'M. Bockris and A.K.M. Reddy; *Modern Electrochemistry*, V.1.; Plenum Press, New York, **1970**.
- [235] www.dendritech.com
- [236] J. Plambeck; *Electroanalytical Chemistry*, John Wiley & Sons, U.S.A., **1982**, 96.
- [237] Disco compacto interactivo basado en la obra : P.W. Atkins; *Physical Chemistry*, 6th edition, Oxford University Press, E.E.U.U., **1998**.
- [238] K.J. Laidler; *Cinética de Reacciones: Reacciones homogéneas en fase gaseosa*, Editorial Alhambra, 2ª edición, Madrid, **1979**, 210.
- [239] J.M.G. Barthel, H. Krienke and W. Kunz; in *Topics in Physical Chemistry*; V.5, H. Baumgärtel, E.U. Franck, and W. Grünbein (Eds.), Springer, Germany, **1998**, 6.
- [240] R.W.Crooks, B.I.Lemon III, L.Sun, L.K.Yeung and M.Zhao; in *Topics in current chemistry*; V.212;Vögtle,F.(Ed.);Springer,**2001**.