



Diseño, preparación y caracterización
de materiales dendronizados con
aplicación en sensores electroquímicos

Tesis Doctoral

Eliana Desireé Farias

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Fisicoquímica

CONICET



FCQ

Facultad de
Ciencias Químicas

CONICET



UNC

Universidad
Nacional
de Córdoba

I N F I Q C

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

2015

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTORA

Dra. Verónica Brunetti

CO-DIRECTOR

Dr. Mario C.G. Paseggi (h)

COMISIÓN DE TESIS

Dra. Nancy Ferreyra

Dr. Gerardo Fidelio

EVALUADORA EXTERNA

Dra. Maria Elena Vela

A mi familia:
Mis padres (La má y el pá)
Natali y David
Agusta, Benjamín, Male y Ro

Agradecimientos

Siempre es importante decir gracias y me gustaría empezar con los agradecimientos formales.

A las entidades que financiaron este trabajo, CONICET, FONCyT y SECyT-UNC. A los organismos que me permitieron económicamente llevar a cabo mi Doctorado y que me dieron la oportunidad de adentrarme en este mundo maravilloso: MINCyT y CONICET, por las becas otorgadas.

Al Departamento de Fisicoquímica, a la Facultad de Ciencias Químicas y al Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) por brindarme un lugar de trabajo y un ambiente agradable y amistoso.

Al Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces (LASUI-UNL) y al Instituto de Física de Superficies (IFIS-CONICET) por brindarme un espacio de trabajo.

Al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), por la caracterización por técnicas de microscopía electrónica y rayos X.

Al Laboratorio de Materiales Poliméricos (LAMAP) por el trabajo en colaboración y los materiales brindados.

A mi comisión de tesis, Dra. Nancy Ferreyra y Dr. Gerardo Fidelio muchas gracias por todo, por su tiempo, por sus consejos y por sus correcciones! Gracias, gracias.

A la Dra. María Elena Vela, por aceptar evaluar esta tesis. Muchísimas gracias!

Gracias...

El periodo de tesis es un periodo especial, se aprenden muchas cosas y no solo académicas... es ayudarse, compartir espacios, compartir oficinas, compartir tiempo, mates, criollos y galletas... sobretodo en la of. 107 ☺

Quiero agradecer en primer lugar a mi directora, la Vero... Gracias Vero!!! Gracias por todo, por los conocimientos, por la paciencia, por los consejos... sobre todo por los consejos. Por los abrazos, por el apoyo, el cariño y las explicaciones que me solucionaban dilemas existenciales del procesamiento de los datos, jaja. Gracias!!

A mi co-director Mario, gracias... gracias por los conocimientos, las discusiones de resultados que me ayudaron tanto y por permitirme trabajar en ese área tan bonita que es la microscopía. Gracias por todo, no coincidiremos con la idea del horario apropiado de ingreso al trabajo, pero nos llevamos bien! Gracias!!

A Miriam Strumia, Ana Baruzzi, Julio Ferrón por su colaboración en esta tesis. Ana, gracias por los seminarios y por su ayuda con la parte analítica... y por ese pollo al disco tan rico en su casa! Por estar, gracias!. Miriam... por los consejos y su ayuda, gracias!!.

A mis compañeros de laboratorio, los de antes y los de ahora... Al Tomás, al Lalo y a Marcelo por acompañarme los primeros años, por los mates, las mini peleas, por todo. A los que se fueron sumando, al Taqui, la Ceci, la Vico, la Fer, el Lucas y José!!!! Como los quiero!!!! Gracias gente. Y los que se sumaron luego! Fausto, Lucio, Lydia, por compartir oficina, por sonreír, por los mates... eso es para Lydia jaja...más gracias!! Por todo, gracias. A Fernando, el Benja y la Lu, aunque hayamos compartido solo este último tiempo, gracias

Por sus consejos, por sacarme dudas, por ayudarme cada vez que lo necesitaba, a la Vale Pfaffen (gracias Vale!!), al Ro, la Vale Juarez, Mabel Yudi!! Gracias, gracias.

Y a todos los que este departamento me ayudo a conocer...

La Juli, la Guada, la Vicky, Elisa, Lau, gracias mujeres! Gracias por su tiempo, consejos, ayudas, juntadas, Antares, cervezas, más Antaress... ahh y Capitán. Gracias!! Las chicas de paddel, que haría sin ustedes Ceci, Lau, Anto y Faby...gracias. Susi C. y Fer T. por adentrarme en el mundo de la zumba!! Gracias. Stragliotto, por tu ayuda y por ser mi compañía cuando trabajábamos hasta tarde.

A la Susi Amato, por su tiempo, su compañía y su amistad

Lydia... un agradecimiento especial... me has ayudado tanto. Gracias por todo, por dedicarme tanto tiempo y solucionarme siempre las cosas. Gracias!!!!

Al grupo de polímeros, gracias gente!! Gracias por su ayuda y por sus consejos.

A mis amigas de la vida... mujeres las adoro. Mari, Lu, Lore y Sole... gracias por sus años de amistad, gracias.

Y los más importante, gracias a mi familia...

Gracias ma por todo!! No sería lo que soy sin tu ayuda, tus consejos, me bajás a la tierra, me haces ver lo importante de la vida, gracias. Siempre me ayudás, te amo!

Gracias pa! Por hablarme, por compartir tus pensamientos, por escucharme, por llevarme al súper siempre, por ayudarme siempre... te adoro y gracias.

Natalí, no me imagino nada sin vos y los niños jajaj siempre están. Te quiero, gracias por escucharme, por apoyarme, por consolarme siempre y por cocinar rico. Gracias!!! Niños los adoro!!!!!!!!!!!!

David, gracias! Por los chistes, por el paddel, por la Male!! Por la Ceci, por la Ro, trajiste a nuestras vidas personas maravillosas. Gracias por la tapa de la tesis y gracias por todo. Te quiero

A mi familia completa, Hugui, Gorda, Marcelo, Marcos, Abuela, las niñas!! La Pao, Pablo, Gaby, Sergio, Ariel, Mercedes, Miguel. Gracias familia, gracias por la paciencia, por las juntadas, por el cariño. Gracias.

A vos, con quien compartí las últimas etapas de la tesis, que me alentó a arrancar con la escritura, que aguanto mis locas (las pocas que tuve, jaja), que me acompaño. Gracias! Gracias por el tiempo y el cariño, por tirar saques rápidos a las esquinas, algún día aprenderé a contestarlos bien jaja. Por tus consejos. Gracias! Te amo pupo.

Índice General

Listado de abreviaturas y aclaraciones.....	VIII
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	1
<i>Diseño, preparación y caracterización de materiales dendronizados con aplicación en sensores electroquímicos.....</i>	<i>1</i>
<i>Objetivos de este trabajo de tesis.....</i>	<i>4</i>
<i>Organización general</i>	<i>6</i>
<i>Bibliografía</i>	<i>7</i>
CAPÍTULO 2	
MOLÉCULAS DENDRÍTICAS.....	9
<i>Dendrímeros, dendrones y polímeros hiperramificados</i>	<i>9</i>
<i>Dendrímeros</i>	<i>10</i>
<i>Síntesis dendrítica.....</i>	<i>12</i>
<i>Dendrones.....</i>	<i>13</i>
<i>Polímeros Hiperramificados</i>	<i>14</i>
<i>Moléculas dendríticas empleadas en esta tesis</i>	<i>16</i>
<i>Dendrones basados en el ácido 3,5-dinitrobenzoico.....</i>	<i>16</i>
<i>Dendrón basado en el ácido 3,5-diaminobenzoico</i>	<i>18</i>
<i>Polímeros Hiperramificados basados en el ácido 2,2-bis-hidroximetil propiónico</i>	<i>19</i>
<i>Interacciones intermoleculares</i>	<i>20</i>
<i>Interacciones del tipo π-π stacking</i>	<i>21</i>
<i>Interacciones Puente de Hidrógeno</i>	<i>22</i>
<i>Bibliografía</i>	<i>24</i>

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EMPLEADAS: Consideraciones teóricas y experimentales	27
<i>Técnicas electroquímicas</i>	27
<i>Voltamperometría Cíclica (VC)</i>	29
<i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)</i>	32
<i>Voltamperometría de Pulso Diferencial (DPV - Differential Pulse Voltammetry)</i>	34
<i>Cronoamperometría (CA)</i>	35
<i>Métodos analíticos empleados</i>	36
<i>Calibración con un estándar externo. Construcción de una curva de calibración</i>	36
<i>Método de adición de estándar</i>	36
<i>Técnicas microscópicas</i>	37
<i>Microscopía de Fuerza Atómica (AFM – Atomic Force Microscopy)</i>	37
<i>Microscopía de Fuerza Atómica con Sonda Kelvin (KPFM – Kelvin Probe Force Microscopy)</i>	42
<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM – Scanning Electronic Microscopy)</i>	45
<i>Técnicas espectroscópicas</i>	49
<i>Espectroscopía Raman</i>	49
<i>Bibliografía</i>	51

CAPÍTULO 4

MÉTODOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	53
<i>Métodos de modificación empleados en esta tesis</i>	56
<i>Dip-coating o incubación en solución</i>	56
<i>Drop-casting o colocación de una gota y posterior evaporación</i>	57
<i>Bibliografía</i>	59

CAPÍTULO 5

G1-NO₂ Y G2-NO₂ SOBRE SUPERFICIES DE CARBONO: Efecto de la generación del dendrón	61
<i>5-1 Condiciones experimentales</i>	65
<i>Sustrato de carbono</i>	65

<i>Sustrato de oro</i>	65
<i>Modificación de la superficie de carbono</i>	66
<i>Soluciones electrolíticas</i>	66
<i>Medidas de VC y EIE</i>	66
<i>Medidas de AFM</i>	66
<i>Medidas de espectroscopía Raman</i>	67
5-2 Resultados y discusión	67
5-2-1 Estudio Electroquímico de G1-NO₂ y G2-NO₂ sobre superficies de carbono	67
5-2-1-1 <i>Formación de las películas de G1-NO₂/G2-NO₂ sobre carbono</i>	67
5-2-1-2 <i>Evaluación del grado de modificación del electrodo</i>	72
5-2-1-3 <i>Isotermas de adsorción</i>	74
5-2-1-4 <i>Evaluación de las propiedades eléctricas del material híbrido generado</i>	77
5-2-1-5 <i>Evaluación de las propiedades acido-base del material híbrido desarrollado</i>	80
5-2-2 Estudios de la superficie dendronizada con G1-NO₂ y G2-NO₂ por técnicas microscópicas	83
5-2-2-1 <i>Estudio topográfico mediante Microscopía de Fuerza Atómica</i>	83
5-2-2-2 <i>Rugosidad de la superficie dendronizada</i>	91
5-2-2-3 <i>Influencia de los procesos de agregación en solución en la nanoestructuración superficial</i>	92
5-2-3 <i>Estudios espectroscópicos de la superficie dendronizada</i>	94
5-2-4 <i>Aplicaciones de la superficie dendronizada en electrocatálisis</i>	98
5-3 Conclusiones parciales	102
<i>Bibliografía</i>	103

CAPÍTULO 6

G1-NO₂ Y G1-NH₂ SOBRE SUPERFICIES DE CARBONO: Efecto del grupo periférico del dendrón	107
6-1 Condiciones experimentales	108
<i>Sustrato de carbono</i>	108
<i>Modificación de la superficie de carbono</i>	109
<i>Soluciones electrolíticas</i>	109

<i>Medidas de VC, EIE</i>	109
<i>Medidas de AFM y KPFM</i>	110
6-2 Resultados y Discusión	110
<i>6-2-1 Comportamiento electroquímico de las superficies funcionalizadas con G1-NH₂</i>	110
<i>6-2-1-1 Respuesta voltamperométrica</i>	110
<i>6-2-1-2 Propiedades eléctricas de los electrodos modificados con G1-NH₂</i>	112
<i>6-2-1-3 Estudios de la adsorción de G1-NH₂ sobre carbono</i>	114
<i>6-2-1-4 Evaluación de las propiedades ácido-base de la película de G1-NH₂ sobre carbono</i>	116
<i>6-2-2 Estudios microscópicos de la superficie de carbono funcionalizada con G1-NH₂</i>	118
<i>6-2-2-1 Estudio topográfico mediante Microscopía de Fuerza Atómica</i>	118
<i>6-2-2-2 Estudio de las propiedades viscoelásticas de HOPG dendronizado</i>	121
<i>6-2-2-3 Estudio de las propiedades eléctricas de HOPG dendronizado mediante KPFM</i>	123
6-3 Conclusiones parciales	128
Bibliografía:	130

CAPÍTULO 7

Boltorn®H30 y H40 sobre superficies de carbono	133
<i>7-1 Condiciones experimentales</i>	135
<i>Sustrato de carbono</i>	135
<i>Modificación de la superficie de carbono</i>	135
<i>Soluciones electrolíticas</i>	136
<i>Mediciones electroquímicas</i>	136
<i>Mediciones de microscopía</i>	137
7-2 Resultados y Discusión.	137
<i>7-2-1 Modificación de sustratos de carbono con Boltorn®H30</i>	137
<i>7-2-1-1 Estudios por métodos electroquímicos</i>	137
<i>7-2-1-2 Microscopías de superficies de carbono modificadas con Boltorn®H30</i>	143
<i>7-2-1-3 Incorporación de cobre en sustratos de carbono modificado con Boltorn®H30: modificación vía incubación o ‘dip-coating’</i>	146

7-2-1-4 Imágenes de microscopía de los sustratos de carbono modificados con Boltorn®H30 con cobre incorporado	149
7-2-1-5 Funcionalización de superficies de carbono con cobre y Boltorn®H30 vía 'drop-casting'	151
7-2-1-6 Boltorn®H30 como dispersante en la modificación vía 'drop-casting'	155
7-2-2 Modificación de sustratos de carbono con Boltorn®H40.....	156
7-2-2-1 Caracterización morfológica de la electrodeposición de cobre	156
7-3 Conclusiones Parciales.....	159
Bibliografía	160

CAPÍTULO 8

Superficies derivatizadas con Boltorn®: detección de peróxido de hidrogeno	163
8-1 Condiciones experimentales	165
Sustrato de carbono	165
Modificación de la superficie de carbono.....	165
Soluciones electrolíticas.....	165
Medidas electroquímicas.....	166
8-2 Resultados y discusión.....	166
8-2-1 Desarrollo de un sensor de H ₂ O ₂ empleando la superficie de carbono modificada vía incubación.....	166
8-2-2 Desarrollo de un sensor de H ₂ O ₂ empleando la superficie de carbono modificada vía 'drop-casting'	171
8-2-2-1 Ensayos de recuperación por el método de adición de estándar	176
8-2-2-2 Estudio comparativo de las plataformas derivatizadas con Boltorn®H30 y Cu(0) mediante incubación o drop-casting	178
8-2-3 Detección de H ₂ O ₂ con GCE derivatizado con Boltorn®H40 y cobre	178
8-3 Conclusiones parciales.....	180
Bibliografía	182

CAPÍTULO 9

Conclusiones finales	185
Producción científica durante el periodo de tesis.....	191

CAPÍTULO 1

Introducción



Introducción

Diseño, preparación y caracterización de materiales dendronizados con aplicación en sensores electroquímicos

El punto focal de este trabajo de tesis es el empleo de moléculas poliméricas de tamaño nanométrico para la modificación de superficies. El uso de bloques constructivos en la escala del nanómetro nos lleva al concepto de *nanotecnología*. ¿Qué es la nanotecnología?, es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escala nanoscópica y les concede alguna aplicación práctica. Eventualmente puede denominarse nanotecnología a la habilidad de controlar la materia átomo por átomo ^[1]. El tamaño de las unidades de construcción es sumamente importante debido a las propiedades físicas y químicas que presentan en esta escala. En la escala *macro*, el tamaño de los objetos de estudio va desde micrómetros hasta los kilómetros y las propiedades que se asocian a estos materiales son generalmente valores promedio, como la densidad, el módulo elástico, la resistividad o la magnetización. Cuando se miden a escalas inferiores a los micrómetros, muchas de las propiedades de los materiales cambian, como por ejemplo las mecánicas, las ferroeléctricas o ferromagnéticas ^[2]. Un ejemplo clásico es el oro; que en tamaños macroscópicos es dorado a simple vista, mientras que a escala nanométrica, las nanopartículas de oro dispersas en solución presentan diferentes colores, ya sea rojo, naranja, púrpura o verdoso, dependiendo de su tamaño o de su forma.

Las propiedades físicas, químicas y biológicas que tienen los materiales en los sistemas nanométricos difieren en muchas formas de sus propiedades en los sistemas macroscópicos y la investigación en nanotecnología busca entender y aprovechar estas propiedades para fabricar materiales y dispositivos mejorados, ya sea creando estructuras con nuevos tipos de arreglos

atómicos, con nueva composición química, o el diseño de materiales híbridos nanoestructurados, etc ^[1].

La nanoestructuración superficial brinda la posibilidad de modificar las superficies generando patrones de tamaño nanométrico con determinadas propiedades o funciones de acuerdo a las características de la misma y siendo a su vez susceptibles de participar en diferentes reacciones químicas localizadas en la interfase. Las superficies nanoestructuradas muestran generalmente un aumento del área superficial y dependiendo de las propiedades de los bloques de construcción, pueden presentar un incremento en la conductividad eléctrica o iónica y mejoras en las propiedades ópticas respecto de aquellas preparadas sobre la base de películas conductoras compactas y amorfas.

Los dendrímeros o polímeros dendríticos han captado la atención de los científicos desde su aparición debido a sus propiedades tan particulares. Sus unidades monoméricas están diseñadas de tal forma que mientras el radio del polímero crece en forma lineal, el número de grupos terminales crece en forma geométrica. Esta particularidad le confiere a las moléculas dendríticas un gradiente radial de propiedades. Estos polímeros presentan integridad y homogeneidad estructural, una cavidad interna bien definida disponible para encapsular o “atrapar” otra molécula (propiedades endoreceptoras), composición controlada y múltiples y homogéneos grupos terminales activos para dar reacciones de interés (propiedades exoreceptoras) ^{[3] [4] [5]}. La forma altamente compacta y globular, así como el tamaño uniforme y la multifuncionalidad de los dendrímeros los hace bloques constructores ideales para una amplia gama de materiales. Son factibles de formar monocapas autoensambladas, multicapas, y otros tipos de estructuras confinadas en la superficie. Por otra parte, el estudio del comportamiento de los dendrímeros en superficies e interfaces ofrece una visión única de sus propiedades químicas y físicas ^{[6] [7]}. Por todo ello, las moléculas dendríticas juegan un papel cada vez más importante en ciencia de materiales, pudiendo beneficiarse de sus propiedades físicas y químicas distintivas ^[8]. El uso de este tipo de polímeros como unidades estructurales permite obtener a través de una rutina sintética, una gran variedad de materiales con estructura y arquitectura perfectamente conocida y definida. Su tamaño, forma y funcionalidad controlada ^[9], su habilidad para autoensamblarse iso ó anisotrópicamente, su compatibilidad con otras unidades reactivas como DNA ^[10] y nanotubos, su capacidad de combinarse con compuestos orgánicos e inorgánicos ^[11], les confiere un importante rol como módulos fundamentales para la síntesis en nanoescala. Es por ello que el

uso de dendrímeros como unidades estructurales para la rápida construcción de nanoarquitecturas controladas abre una nueva visión en la ciencia de los materiales^[12].

Es importante tener en cuenta que la síntesis de dendrímeros es dificultosa y costosa. Es por esta razón, que una buena alternativa para mantener el efecto dendrítico es el uso de otras moléculas dendríticas, como los dendrones y los polímeros hiperramificados^[12]. Los dendrones, son unidades estructurales de los dendrímeros y también pueden ser empleados para la modificación química de un sustrato, manteniendo a su vez el efecto dendrítico deseado con menor esfuerzo sintético^[13]. Asimismo, los polímeros hiperramificados, a pesar de tener una estructura menos controlada que los dendrímeros, aún son capaces de presentar efecto dendrítico y tienen la ventaja de que pueden ser sintetizados con mayor facilidad^[9].

Teniendo en cuenta esto último, es de gran interés pensar en las moléculas dendríticas como unidades constructoras para obtención de materiales nanoestructurados originales. En este sentido, la dendronización y el uso de determinados sustratos factibles de ser modificados tales como carbono u oro, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, etc. resultan una combinación muy adecuada para formar nanoestructuras controladas^[14]. El término dendronización describe la interacción covalente o supramolecular de dendrones o dendrímeros con sustratos no dendríticos creando nuevos materiales híbridos con propiedades únicas. Esta metodología de funcionalización ha demostrado ser una herramienta útil y eficaz, hacia la obtención de materiales multifuncionalizados y multiramificados^{[8] [15]}, posibilitando controlar sistemática y rigurosamente el tamaño, forma y grupos funcionales del sistema^{[16] [17] [18]}.

La modificación química de una superficie permite otorgar nuevas propiedades al material dependiendo de los grupos funcionales expuestos, enfocando el mismo hacia algún uso específico, ya sea en áreas como medicina^[19], biomateriales^[20], farmacología^[21], desarrollo de sensores^[22], etc. Dependiendo de las funcionalidades expuestas a la superficie, el material puede presentar características tales como adhesión, biocompatibilidad, hidrofobicidad, hidrofiliidad, etc.^{[23] [24] [11]}. Por tal motivo, un control estricto de la modificación a nivel nanoscópico puede tener un efecto determinado a nivel macroscópico.

Estos últimos años la investigación dedicada al diseño y obtención de nanomateriales a partir de unidades de construcción a escala nanométrica ha tenido un rápido crecimiento; principalmente fundamentado en las novedosas propiedades que se han encontrado, y que aún se

espera encontrar, de esta nueva clase de materiales. Como se refirió anteriormente, algunas de estas propiedades son derivadas de su propia estructura molecular y dimensional, pero por otro lado, al modificar la superficie a escala nanométrica se suma versatilidad y la posibilidad de generar diseños con varios tipos de formas y estructuras diferentes, y por último, la facilidad de sufrir modificaciones químicas que promueven su adaptación hacia usos específicos, tales como el desarrollo de plataformas sensoras ^{[25] [26] [27] [28]}.

Objetivos de este trabajo de tesis

El objetivo general de este trabajo de tesis es la obtención de las condiciones óptimas de modificación superficial de electrodos de carbono usando moléculas dendríticas (dendrones o polímeros hiperramificados). Para ello, se pretende realizar un estudio comparativo de las diferentes vías de funcionalización de las superficies con el objeto de optimizar sus propiedades para su aplicación en la preparación de sensores electroquímicos. Además, se analizarán los aspectos relacionados al diseño racional de los electrodos modificados aprovechando la multifuncionalidad y la polivalencia de las moléculas dendríticas.

El logro de este objetivo está ligado a la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- 1) Inmovilizar las moléculas dendríticas (Figura 1) sobre soportes sólidos conductores de carbono empleando diferentes vías.
- 2) Caracterizar las superficies híbridas desarrolladas mediante técnicas electroquímicas, microscópicas y espectroscópicas.
- 3) Estudiar detalladamente las propiedades fisicoquímicas del material desarrollado, además de sus propiedades electrocatalíticas y sus potenciales aplicaciones en el desarrollo de sensores electroquímicos.

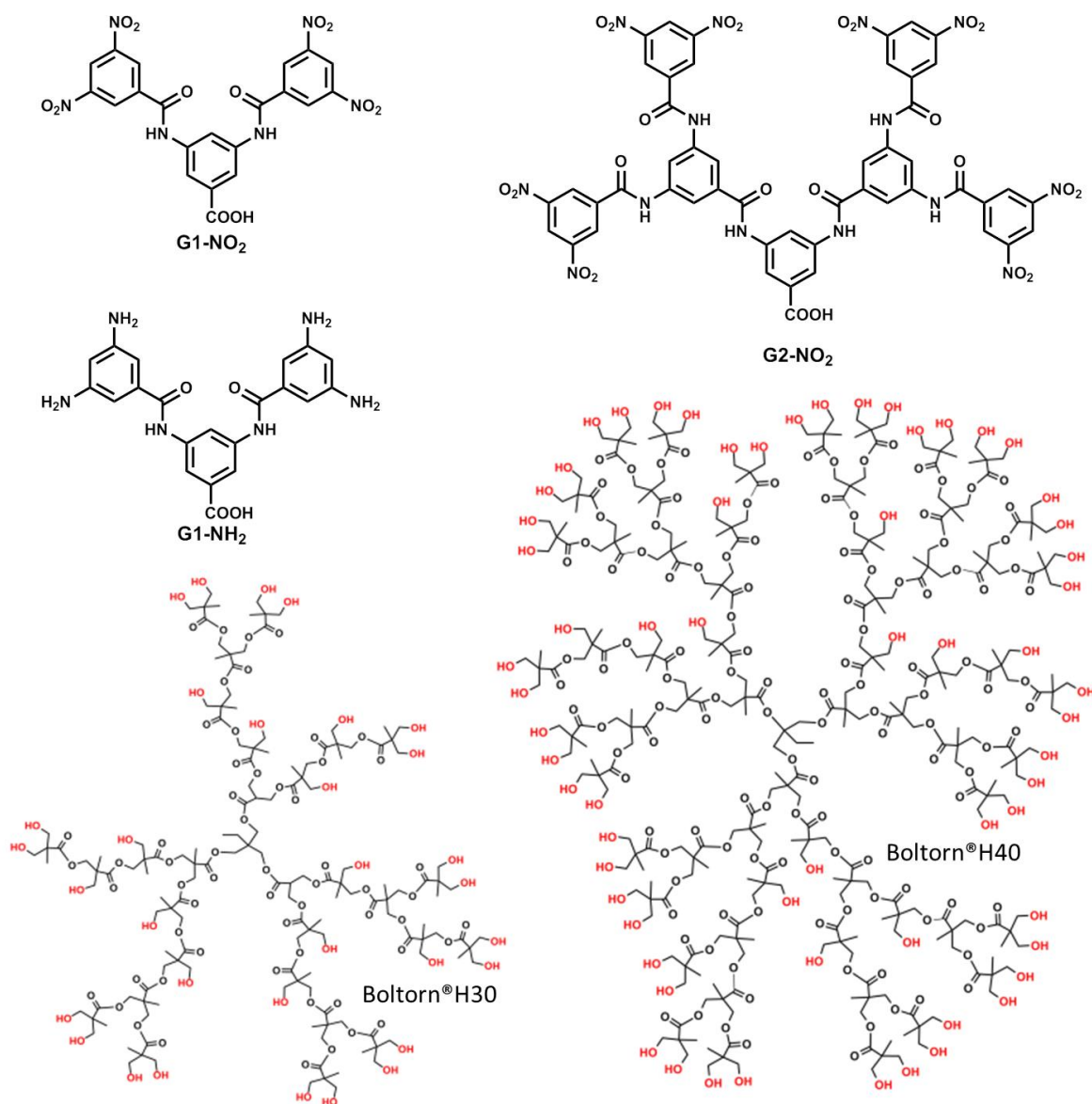


Figura 1) Moléculas dendríticas empleadas durante el trabajo de tesis.

Organización general

La presente tesis titulada “*Diseño, preparación y caracterización de materiales dendronizados con aplicación en sensores electroquímicos*” esta ordenada en 4 partes, que se detallan a continuación:

La primera parte comprende una introducción teórica (Capítulo 1) en la cual se detalla el tipo de moléculas empleadas para modificar las superficies y la base teórica de las posibles interacciones que tienen lugar entre los adsorbatos (Capítulo 2), las técnicas experimentales utilizadas durante la tesis (Capítulo 3) y las diferentes metodologías de modificación de las superficies (Capítulo 4).

En la segunda parte se presentan los resultados de la modificación de superficies empleando dendrones. En primer lugar, se evalúa el efecto de la generación del dendrón comparando los de primera y segunda generación (Capítulo 5) y luego, el efecto del grupo funcional periférico con dendrones del mismo esqueleto y grupos funcionales diferentes (Capítulo 6).

En la tercera parte se presentan los resultados de la modificación de superficies empleando polímeros hiperramificados. Se estudia la modificación con Boltorn®H30 y Boltorn®H40 para evaluar el efecto de la generación del polímero hiperramificado en sus propiedades endoreceptoras (Capítulo 7) y se analiza su aplicación en el desarrollo de un sensor electroquímico (Capítulo 8).

En la cuarta parte, se presentan las conclusiones generales (Capítulo 9).

- [1] N. Takeuchi, "Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un nuevo mundo átomo por átomo", Fondo de Cultura Económica, **2012**.
- [2] C. P. Poole, F. J. Owens, "Introducción a la nanotecnología", Editorial Reverté, **2007**.
- [3] M. E. Fox, F. C. Szoka, J. M. J. Fréchet, "Soluble Polymer Carriers for the Treatment of Cancer: The Importance of Molecular Architecture", *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1141-1151.
- [4] Mercedes Marcos, J. L. Serrano, "Polímeros dendríticos", *Anales de Química* **2009**, *105*.
- [5] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, "About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications", *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 1665-1688.
- [6] Z. He, T. Ishizuka, D. Jiang, "Dendritic Architectures for Design of Photo- and Spin-Functional Nanomaterials", *Polymer Journal* **2007**, *39*, 889-922.
- [7] S. Buathong, D. Ung, T. J. Daou, C. Ulhaq-Bouillet, G. Pourroy, D. Guillon, L. Ivanova, I. Bernhardt, S. Bégin-Colin, B. Donnio, "Thermal, Magnetic, and Luminescent Properties of Dendronized Ferrite Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 12201-12212.
- [8] D. C. Tully, J. M. J. Fréchet, "Dendrimers at surfaces and interfaces: chemistry and applications", *Chemical Communications* **2001**, 1229-1239.
- [9] D. A. Tomalia, "The dendritic state", *Materials Today* **2005**, *8*, 34-46.
- [10] Y. Maeda, T. Toyoda, M. Tanaka, T. Mogi, T. Taguchi, T. Tanaami, T. Matsunaga, T. Tanaka, "DNA recovery from a single bacterial cell based on electrostatic interaction using amine dendron-modified magnetic nanoparticles", *Electrochimica Acta* **2015**, *168*, 308-312.
- [11] C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. García, B. González, J. Losada, "Redox-active ferrocenyl dendrimers and polymers in solution and immobilised on electrode surfaces", *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *185-186*, 53-80.
- [12] J. I. Paez, M. Martinelli, V. Brunetti, M. C. Strumia, "Dendronization: A Useful Synthetic Strategy to Prepare Multifunctional Materials", *Polymers* **2012**, *4*, 355-395.
- [13] D. A. Tomalia, "Dendritic effects: dependency of dendritic nano-periodic property patterns on critical nanoscale design parameters (CNDPs)", *New Journal of Chemistry* **2012**, *36*, 264-281.
- [14] D. Jishkariani, B. T. Diroll, M. Cargnello, D. R. Klein, L. A. Hough, C. B. Murray, B. Donnio, "Dendron-Mediated Engineering of Interparticle Separation and Self-Assembly in Dendronized Gold Nanoparticles Superlattices", *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 10728-10734.
- [15] H. Gustafsson, A. Kuchler, K. Holmberg, P. Walde, "Co-immobilization of enzymes with the help of a dendronized polymer and mesoporous silica nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry B* **2015**, *3*, 6174-6184.
- [16] J. I. Paez, Tesis Doctoral, "Moléculas dendríticas funcionales aplicadas a la síntesis de nanoestructuras híbridas orgánico-inorgánico", Universidad Nacional de Córdoba (Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Orgánica), **2011**.
- [17] J. del Barrio, E. Blasco, C. Toprakcioglu, A. Koutsioubas, O. A. Scherman, L. Oriol, C. Sánchez-Somolinos, "Self-Assembly and Photoinduced Optical Anisotropy in Dendronized Supramolecular Azopolymers", *Macromolecules* **2014**, *47*, 897-906.
- [18] J. E. Marine, S. Song, X. Liang, M. D. Watson, J. G. Rudick, "Bundle-forming [small alpha]-helical peptide-dendron hybrid", *Chemical Communications* **2015**, *51*, 14314-14317.
- [19] S. Svenson, D. A. Tomalia, "Dendrimers in biomedical applications - Reflections on the field", *Advanced drug delivery reviews* **2005**, *57*, 2106-2129.
- [20] D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, "Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine", *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 1857-1959.
- [21] J. Khandare, M. Calderon, N. M. Dagia, R. Haag, "Multifunctional dendritic polymers in nanomedicine: opportunities and challenges", *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 2824-2848.

- [22] A. Jiménez, M. P. G. Armada, J. Losada, C. Villena, B. Alonso, C. M. Casado, "Amperometric biosensors for NADH based on hyperbranched dendritic ferrocene polymers and Pt nanoparticles", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *190*, 111-119.
- [23] Y.-A. Su, W.-F. Chen, T.-Y. Juang, W.-H. Ting, T.-Y. Liu, C.-F. Hsieh, S. A. Dai, R.-J. Jeng, "Honeycomb-like polymeric films from dendritic polymers presenting reactive pendent moieties", *Polymer* **2014**, *55*, 1481-1490.
- [24] S. Guerra, J. Iehl, M. Holler, M. Peterca, D. A. Wilson, B. E. Partridge, S. Zhang, R. Deschenaux, J.-F. Nierengarten, V. Percec, "Self-organisation of dodeca-dendronized fullerene into supramolecular discs and helical columns containing a nanowire-like core", *Chemical Science* **2015**, *6*, 3393-3401.
- [25] F. Sun, X. Luo, L. Kang, X. Peng, C. Lu, "Synthesis of hyperbranched polymers and their applications in analytical chemistry", *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 1214-1225.
- [26] G. A. Evtuyugin, E. E. Stoikova, "Electrochemical biosensors based on dendrimers", *Journal of Analytical Chemistry* **2015**, *70*, 517-534.
- [27] E. D. Fariás, J. I. Paez, M. C. Strumia, A. M. Baruzzi, M. C. G. Passeggi, V. Brunetti, "Self-assembly of the second-generation of nitroaryl-ended dendrons onto carbon", *Electrochimica Acta* **2014**, *134*, 76-83.
- [28] M. Sezgin, O. Ozay, S. Koyuncu, H. Ozay, F. Baycan Koyuncu, "A neutral state colorless phosphazene/carbazole hybride dendron and its electrochromic device application", *Chemical Engineering Journal* **2015**, *274*, 282-289.

CAPÍTULO 2

Moléculas Dendríticas



Moléculas dendríticas

Dendrímeros, dendrones y polímeros hiperramificados

Los polímeros dendríticos son macromoléculas de estructura sumamente controlada, y representan la cuarta clase de arquitecturas poliméricas luego de los polímeros lineales, las moléculas cicladas y las ramificadas. Pueden clasificarse en cinco subclases: polímeros hiperramificados al azar, polímeros hiperramificados, polímeros arborescentes (*dendrigraft*) ó estructuras dendríticas insertadas, dendrones, y dendrímeros (Figura 2-1). El orden determinado en las subclases revela el grado relativo de control estructural determinado por la metodología de propagación y el tipo de monómeros empleados.

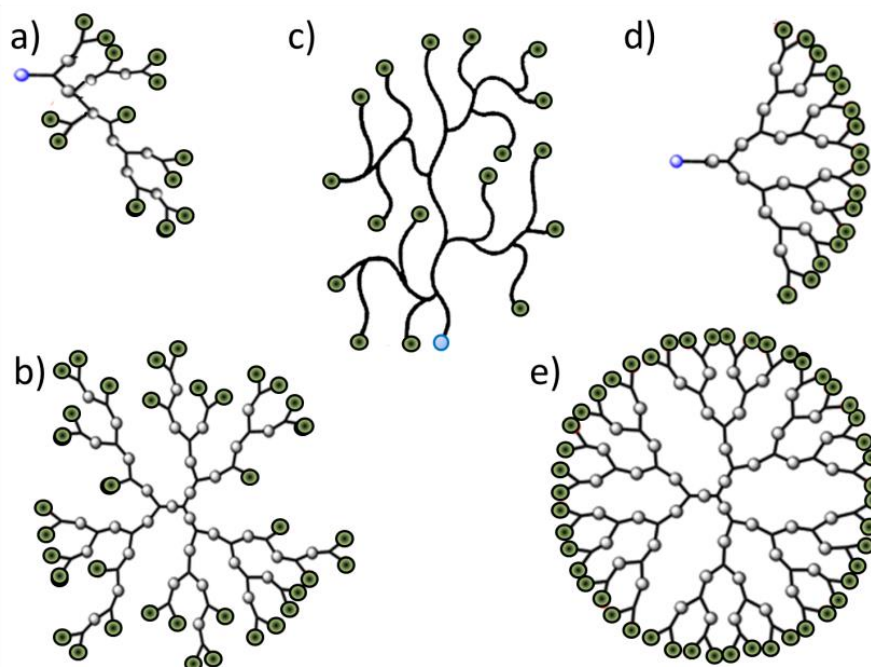


Fig. 2-1) Esquemas de los cinco subtipos de arquitecturas correspondientes al estado dendrítico: a) polímeros hiperramificados al azar; b) polímeros hiperramificados; c) polímeros arborescentes; d) dendrones; e) dendrímeros

Dendrímeros

Históricamente, el término "dendrímero" fue propuesto a principios de 1985 por Tomalia^[1] y proviene del término griego *dendro* que significa árbol y *meros* que significa parte. En 1978, Vögtle acuñó el término menos conocido "moléculas cascada" basándose en el método sintético de las mismas (principio de pasos repetitivos o síntesis iterativa)^[2]. Por otro lado, Newkome^[3] propuso el término "arborol", derivado del vocablo griego *arbor* que significa rama.

Desde 1978, cuando se publicó la primera síntesis de "moléculas cascada", la química de los dendrímeros ha recibido considerable atención en el área supramolecular, así como también en química teórica, física, polímeros, ciencia de los materiales y biotecnología^[2], hecho reflejado en el crecimiento exponencial del número de publicaciones referidas a este tema. El interés radica principalmente en sus características, tales como su forma globular y tamaño definido, su baja polidispersidad y su arquitectura tridimensional regular altamente ramificada y controlada.

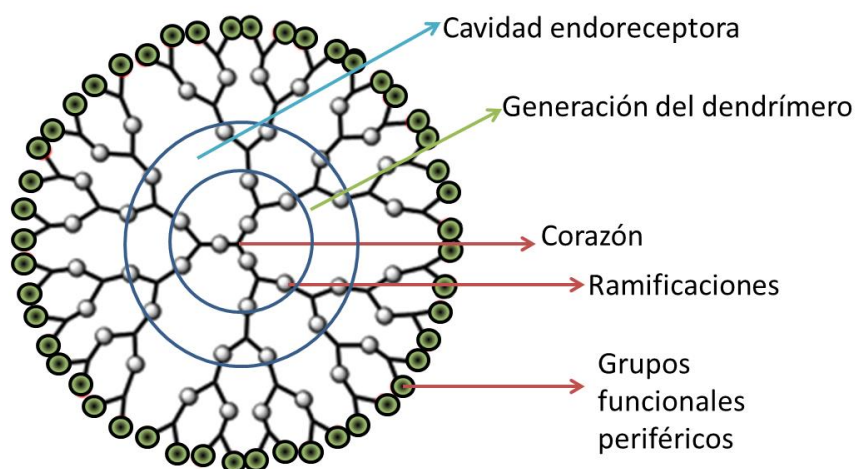


Fig. 2-2) Esquema de los elementos estructurales de un dendrímero.

Estas moléculas poseen una arquitectura con tamaño y número de grupos funcionales perfectamente definidos. Contienen tres elementos (Figura 2-2): i- el núcleo o corazón, que determina su tamaño, forma, dirección y multiplicidad. ii- la zona intermedia o "esqueleto" formada por las unidades de ramificación. iii- los grupos funcionales terminales de la periferia.

Cada capa existente entre el núcleo y la periferia determina lo que se conoce como generación de la estructura dendrítica ^[4]. Dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales periféricos, los dendrímeros pueden variar en forma, estabilidad, solubilidad, rigidez o flexibilidad conformacional, viscosidad, hidrofobicidad o hidrofiliidad ^[5], así como presentar cavidades o “bolsillos” en el interior de la macromolécula.

Todas las características detalladas hacen que los dendrímeros posean tanto propiedades *endoreceptoras* como *exoreceptoras*. Por un lado, son capaces de encapsular nanoestructuras en su interior ^[6] ^[7] debido a las cavidades internas generadas que pueden formar un microambiente apto para una dada estructura. Por otro lado, sus grupos funcionales periféricos multivalentes con un alto número de posibles sitios reactivos le permiten interactuar sinérgicamente con el entorno ^[8] ^[9]. La *multivalencia* ha demostrado conllevar una actividad incrementada comparada con interacciones univalentes. El aumento sinérgico de la actividad se denomina *efecto dendrítico* ^[5] y se atribuye a la acción cooperativa del sistema multivalente que resulta en un efecto mayor al que le correspondería a la suma de los efectos individuales.

Otra característica interesante de este tipo de moléculas es su capacidad de responder a estímulos externos. Dependiendo de las características internas de la molécula, de los grupos funcionales periféricos y del diseño apropiado de la molécula, se puede obtener una respuesta inteligente a diferentes estímulos. Por ejemplo, al variar el medio externo es posible lograr un aumento del tamaño del dendrímero generándose poros capaces de liberar el contenido interno del mismo, o por el contrario, una compactación o colapso de la macromolécula que evita la liberación del contenido fuera del sitio blanco. Otra posibilidad, es provocar el clivaje de algún enlace luego de un dado estímulo que permita la liberación de alguna molécula encapsulada. El diseño de materiales inteligentes y el empleo de este tipo de moléculas en ese sentido ha sido ampliamente informado, encontrándose en literatura ejemplos de respuestas sensibles al pH ^[10], a la acción de la luz ^[11] o a la temperatura ^[12].

El control preciso de la estructura y funcionalidad, la posibilidad de generar moléculas asimétricas con una adecuada respuesta a estímulos, junto con el efecto dendrítico, han provocado que los dendrímeros reciban gran atención en los últimos años, y se apliquen en catálisis a nanoescala, sensores químicos ^[13], adhesión celular ^[14], funciones biomiméticas de enzimas, encapsulación de moléculas ^[15], reconocimiento molecular^[16], o como moldes o *templates*

^[17], plataformas para inmovilización de enzimas ^[18], micelas unimoleculares, agentes de diagnóstico y también como vehículos para el transporte de genes y fármacos ^{[19] [20]}.

Síntesis dendrítica

Los dendrímeros son sintetizados por repetición de una secuencia de pasos de reacción o síntesis iterativa. Se conocen dos vías sintéticas iterativas diferentes dependiendo del punto de origen (Figura 2-3).

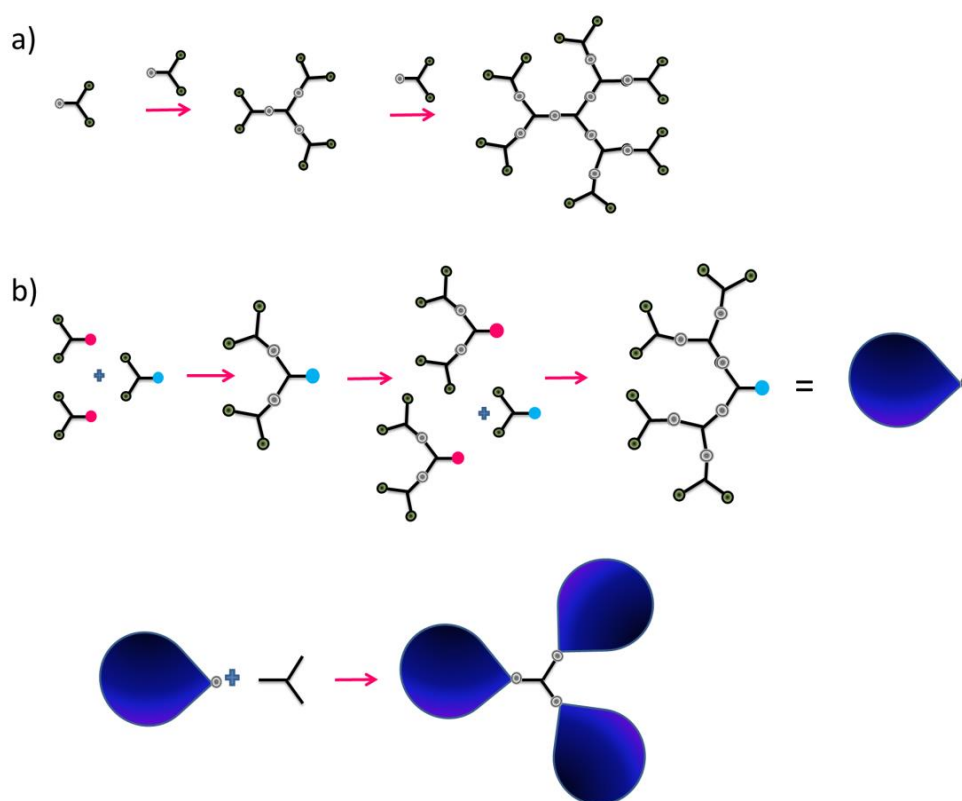


Fig. 2-3) Estrategias sintéticas divergente (a) y convergente (b) para dendrímeros.

La vía divergente, desarrollada por Vögtle, Tomalia y Newkome, propone la construcción de dendrímeros capa por capa desde el corazón central hacia la periferia. Este proceso está limitado por impedimento estérico, pudiendo sintetizarse sólo un número finito de generaciones ^[4]. La segunda vía sintética es denominada vía convergente y fue desarrollada principalmente por Frechet, Miller y Neeman^[21] siguiendo un camino opuesto al anterior. En este caso los

dendrimeros crecen desde la periferia, generándose dendrones con un punto focal activo, que finalmente reaccionan con el corazón central para formar el dendrimer. Esta vía otorga mayor control estructural y además posibilita la generación de dendrimeros asimétricos bien definidos combinando dendrones con grupos periféricos diferentes ^{[22] [23]}.

Dendrones

Los dendrones pueden ser considerados como las grandes unidades que componen un dendrimer estando unidos de forma radial al corazón del mismo. Están formados por un punto focal, a partir del cual crecen las ramificaciones que le confieren forma, tamaño, flexibilidad y numerosos grupos funcionales periféricos (Figura 2-4).

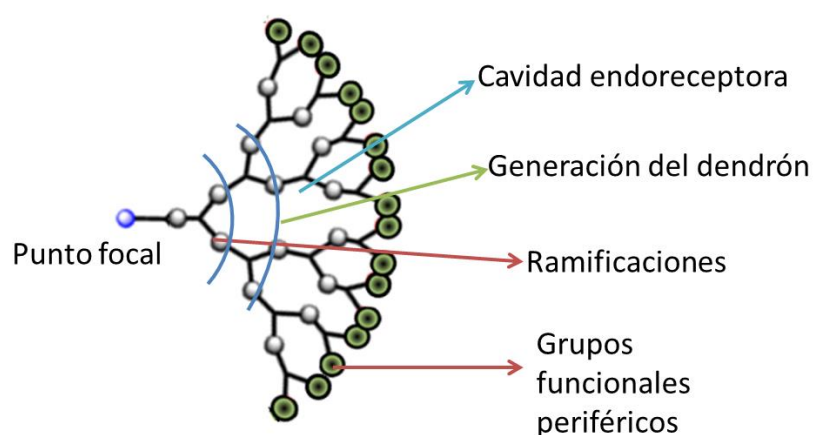


Fig. 2-4) Esquema de la estructura de un dendrón

Al igual que los dendrimeros, los dendrones son capaces de interactuar de forma sinérgica con el entorno y presentar efecto dendrítico, estabilizar nanoestructuras mediante la interacción de las mismas con el punto focal, y además los dendrones de generaciones mayores presentan una estructura tridimensional que los hace aptos para encapsular estructuras de tamaño nanométrico en su interior. De acuerdo al diseño del dendrón es posible obtener respuesta a estímulos como ocurre con otras moléculas dendríticas.

El uso de dendrones ha sido ampliamente informado, con aplicaciones tan variadas como las descritas para dendrímeros. Entre ellas podemos citar el diseño de sensores, Georgiev y colaboradores diseñaron un sensor de protones basado en dendrones con corazón amidoamina y periferia de 1,8-naftalimida^[24]; la estabilización de nanopartículas, Deol y colaboradores sintetizaron nanopartículas de oro conjugadas con el dendrón bis-MPA (ácido 2,2-bishidroximetilpropionico) que les otorgó estabilidad fisiológica y biocompatibilidad ^{[25] [26]} y también su uso en el área de materiales, ya sea como *template* o en la funcionalización de diferentes materiales como nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, etc. ^{[27] [28]}. Además, han sido reportados trabajos en biomedicina ^[29] y en liberación controlada de fármacos o *drug-delivery* ^{[15] [10] [30]}. Por ejemplo, Ma y colaboradores ^[31] diseñaron un dispositivo para la liberación controlada de doxorubicina sensible al pH basado en un dendrón de segunda generación fluorinado de polilisina y dextran. En resumen, es posible mantener las propiedades endo- y exo-receptoras de los dendrímeros en estas moléculas más sencillas^[32], así como la respuesta inteligente a estímulos externos^{[33] [34] [35]}.

Polímeros Hiperramificados

Los polímeros hiperramificados poseen una estructura similar a la de los dendrímeros, aunque es menos controlada ya que pueden presentar defectos en algunas de sus ramas. Independientemente de estos defectos, la similitud estructural, y el hecho de poseer numerosos grupos funcionales periféricos y cavidades internas definidas, permite que estas moléculas presenten efecto dendrítico con la ventaja de requerir un costo sintético mucho menor ^{[36] [37]}.

Este tipo de molécula dendrítica tiene sus orígenes en los años 90, momento en que Kim y colaboradores ^[38] proponen el término Polímeros Hiperramificados para definir moléculas dendríticas con una topología de rama aleatoria. A partir de sus trabajos, este tipo de moléculas llamó especialmente la atención en el mundo científico debido a sus propiedades únicas, alta reactividad, gran número de grupos terminales y amplio espectro de aplicaciones, así como su facilidad de síntesis a gran escala y sus prometedoras aplicaciones en diversos campos, desde la medicina a la nanotecnología ^[39].

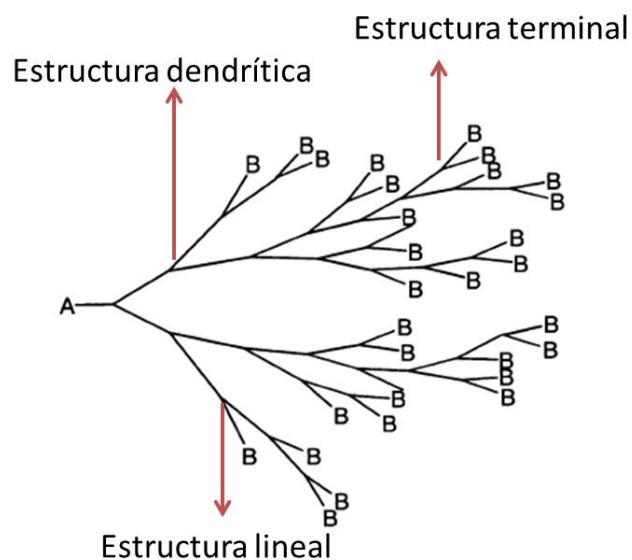


Fig. 2-5) Esquema con las características estructurales de un polímero hiperramificado sintetizado mediante autopólimerización de monómeros tipo AB_x

Los polímeros hiperramificados, a diferencia de los dendrones y dendrímeros, son preparados en un único paso de autopólimerización de monómeros multifuncionales de tipo AB_x ^[40]. Este tipo de polimerización fue previamente descrita en forma teórica por Flory ^[41], quien predecía que monómeros de tipo AB_x que contenían un grupo reactivo A y x grupos reactivos B podrían polimerizar rápidamente y sin esfuerzo ramificándose en tres dimensiones libres de entrecruzamiento ^[42]. Debido al proceso de síntesis es posible que no todos los grupos B reaccionen generándose de esta manera estructuras incompletas. La Figura 2-5 muestra la estructura de un polímero hiperramificado. Pueden observarse los sitios de crecimiento dendrítico que generan la denominada estructura dendrítica y donde ambas especies B reaccionan; se observa además la estructura terminal que expone los grupos reactivos B y finalmente sitios donde solo uno de los grupos reactivos logro reaccionar generándose en ese punto estructuras lineales ^[40].

La simpleza del proceso de síntesis del polímero hiperramificado en comparación con los dendrones o dendrímeros, los hace materiales sumamente prometedores. Si bien el grado de polidispersidad es elevado, la purificación es sencilla debido a la diferencia de tamaños entre las

unidades monoméricas. Además, debido a su estructura globular, como la de los dendrímeros, presentan similitud en propiedades como solubilidad, viscosidad y comportamiento reológicas ^[42].

Moléculas dendríticas empleadas en esta tesis

Dendrones basados en el ácido 3,5-dinitrobenzoico

En este trabajo de Tesis se emplearon dendrones de primera (G1) y segunda generación (G2) basados en el ácido 3,5-dinitrobenzoico. Los mismos fueron obtenidos a partir de una colaboración que tenemos con colegas del Laboratorio de Materiales Poliméricos (LaMAP) perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas, Dpto. de Química Orgánica, UNC. Los dendrones fueron sintetizados, purificados y caracterizados estructuralmente durante el trabajo de tesis de la Dra. Julieta I. Páez^[43].

La Figura 2-6 muestra las estructuras correspondientes a las moléculas dendríticas G1-NO₂ y G2-NO₂, la nomenclatura utilizada indica la generación del dendrón y además la naturaleza química de los grupos periféricos.

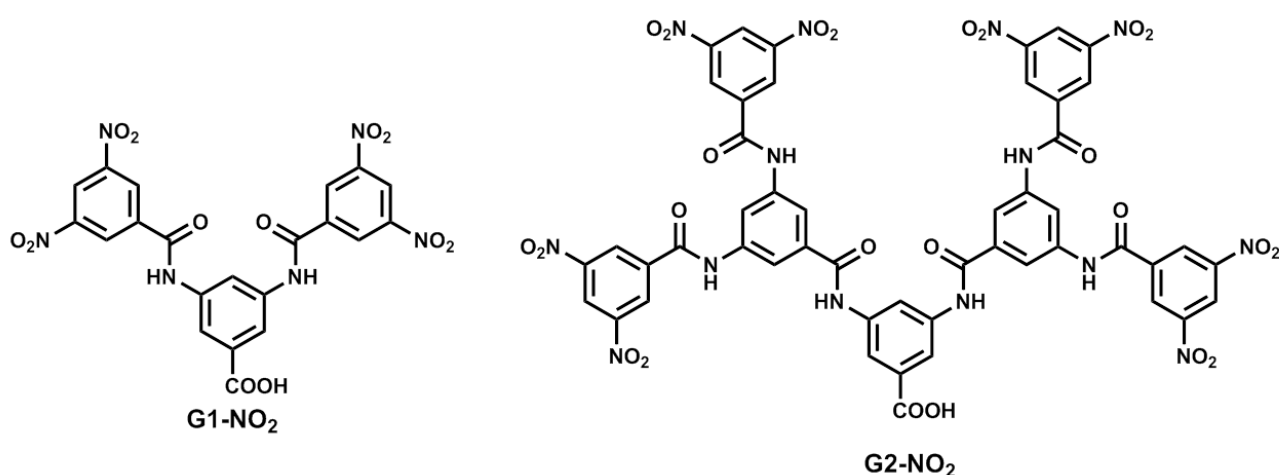


Fig. 2-6) Esquema de los dendrones de primera y segunda generación basados en el ácido 3,5-dinitrobenzoico, G1-NO₂ y G2-NO₂ respectivamente.

Capítulo 2

Los dendrones presentan un punto focal dado por un grupo ácido carboxílico, un esqueleto con anillos aromáticos (3 y 7 anillos respectivamente) los cuales le permiten interactuar con otros anillos aromáticos por medio de interacciones no covalentes del tipo π - π *stacking* (este vocablo se utiliza en inglés, su traducción al español significa “apilamiento de los enlaces π ”). En la periferia poseen grupos nitros (2 en cada anillo aromático periférico, por lo tanto 4 y 8 respectivamente). El grupo funcional nitro presenta reacciones redox conocidas que pueden ser aprovechadas para su caracterización y estudio por métodos electroquímicos ^[44] ^[45].

Estos dendrones fueron sintetizados siguiendo el protocolo propuesto por Kakimoto ^[46], el cual establece que los anillos aromáticos presentes favorecen la incorporación de nuevas funcionalidades, hecho que se aprovechó para generar un dendrón funcionalizado con grupos electroactivos. La figura 2-7 muestra la ruta sintética empleada por el grupo de trabajo ^[43].

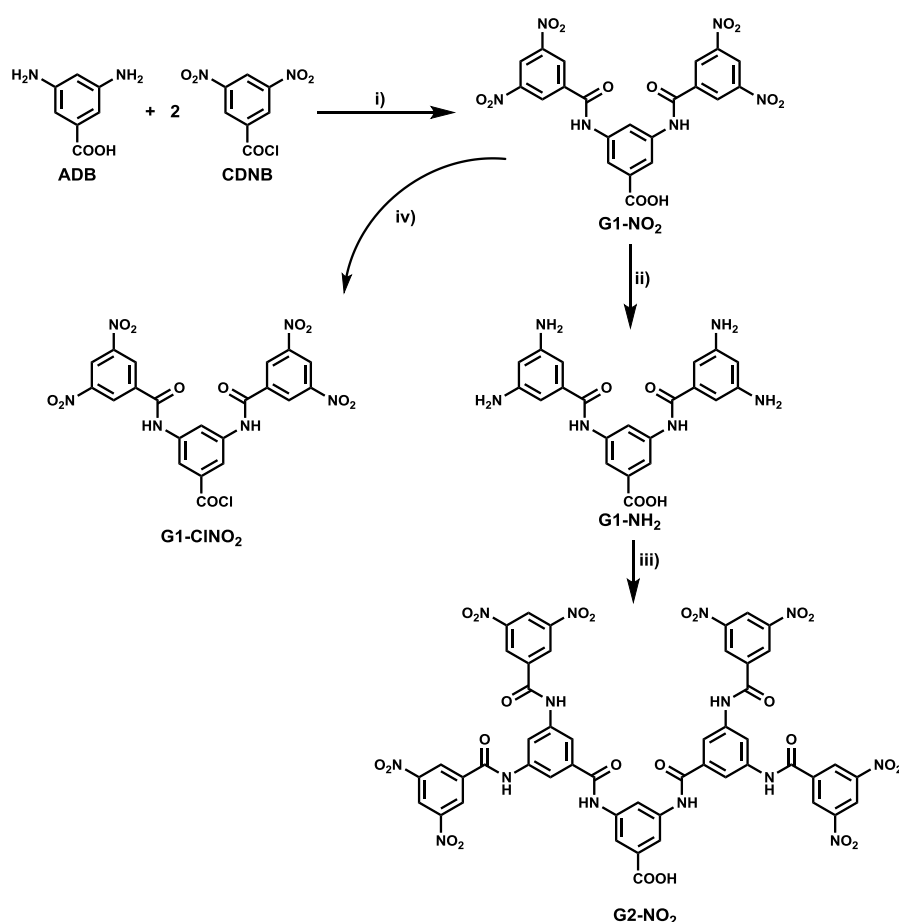


Fig. 2-7) Metodología sintética divergente utilizada para obtener la familia de dendrones tipo Kakimoto ^[43]. i) DMAc, -5 °C- temp. ambiente, 28 h, 50%; ii) H₂ 5 bar, Pd(C), EtOH/THF 1:1, 64 h, temp. ambiente, >95%; iii) DMAc, -5 °C- temp. ambiente, 46 h; iv) SOCl₂ (exc), DMF (cat.), reflujo, 5 h, 46%.

Capítulo 2

Los dendrones en estado sólido son estables en el tiempo manteniéndose invariable su aspecto (color característico: G1-NO₂ de color gris y G2-NO₂ de color amarillo) y estructura. Para confirmar que no se producían cambios en función del tiempo se analizaron las señales características por IR (en cm⁻¹): 3436 (NH); 3268 (OH ácido); 3200-3000 (CH aromáticos); 1683 (C=O ácido); 1655 (Banda I amida); 1566 (Banda II amida); 1543 y 1345 (tensión asimétrica y simétrica NO₂). Aun así, los dendrones ya sintetizados se conservan continuamente en freezer a -20 °C siendo retirados del mismo únicamente para la preparación de las respectivas soluciones.

Dendrón basado en el ácido 3,5-diaminobenzoico

Se empleó el dendrón de primera generación basado en el ácido 3,5-diaminobenzoico (G1-NH₂), obtenido como producto intermediario en la ruta sintética de G2-NO₂ para evaluar el efecto del grupo periférico en las características del material.

La Figura 2-8) muestra la estructura del dendrón G1-NH₂ el cual presenta un punto focal ácido carboxílico, además posee en su esqueleto tres anillos aromáticos lo que le permite interactuar con otros anillos aromáticos por interacciones π - π *stacking* y posee en su periferia cuatro grupos amina que le permiten interactuar mediante la formación de enlaces puente de hidrógeno.

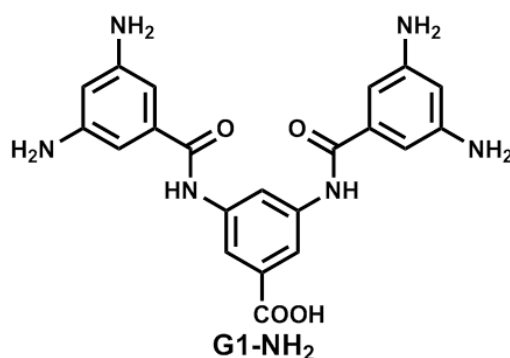


Fig. 2-8) Dendrón de primera generación G1-NH₂

Este dendrón no es estable al aire o en solución, descomponiéndose rápidamente. Por tal motivo se conserva solamente en estado sólido (polvo blanquecino) en freezer a 253°K. Las

soluciones empleadas para la modificación superficial se prepararon siempre en el momento, retirándose del freezer 20 minutos antes para alcanzar el equilibrio térmico a temperatura ambiente.

Las principales señales de IR (en cm^{-1}) empleadas para su caracterización son: 3436 (NH); 3268 (OH ácido); 3200-3000 (CH aromáticos); 1683 (C=O ácido); 1655 (Banda I amida); 1566 (Banda II amida); 1543 y 1345 (tensión asimétrica y simétrica NO_2).

Polímeros Hiperramificados basados en el ácido 2,2-bis-hidroximetil propiónico

Se emplearon los polímeros hiperramificados poliéster-poliol comerciales de la línea Boltorn® (Comercializados por Polymer Factory, Sweden AB). Se utilizaron los polímeros hiperramificados de tercera y cuarta generación, Boltorn®H30 y Boltorn®H40, respectivamente. La Figura 2-9 muestra esquemáticamente su estructura, la unidad de ramificación es el ácido 2,2-bis(metilol)propiónico (bis-MPA) y cada bloque constructivo está formado por numerosos grupos -OH. Los dos polímeros se diferencian únicamente en su tamaño y número de grupos funcionales periféricos los cuales son en promedio 32 ó 64 para Boltorn®H30 y Boltorn®H40 respectivamente.

Tanto en su forma sólida (grajeas blancas) como en solución, estos polímeros hiperramificados son sumamente estables. Son solubles en la mayoría de los solventes orgánicos. Presentan un peso molecular teórico de 3.607,6 y 7.323,3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Este tipo de moléculas presenta generalmente una estructura globular, lo que las hace capaces de incorporar otras nanoestructuras en su interior. La presencia en la periferia de los grupos -OH les permite interactuar con moléculas vecinas así como también con el solvente mediante la formación de enlaces puente de hidrogeno. El gran número de -OH y la red de puentes de hidrogeno que se forma tiene gran influencia en sus propiedades térmicas y reológicas, en su solubilidad y en su reactividad ^[47].

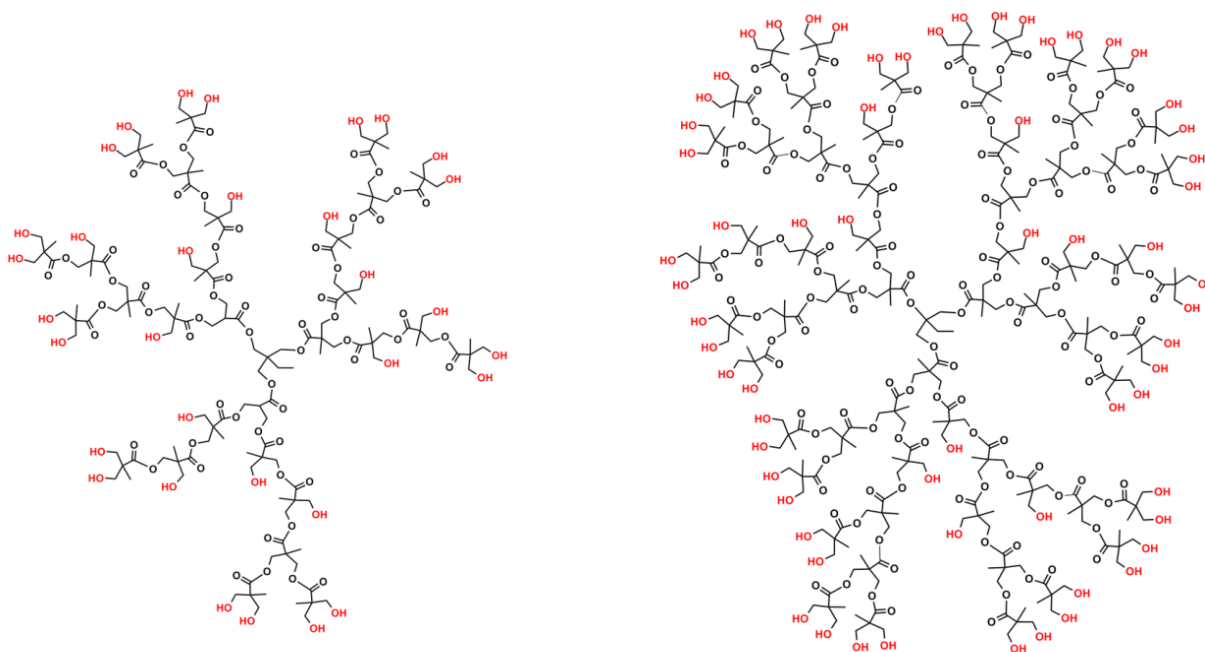


Fig. 2-9) Esquema de las moléculas Boltorn®H30 y Boltorn®H40 respectivamente, publicado con permiso de la referencia [48].

Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares son importantes en la comprensión de las estructuras orgánicas, en compuestos organometálicos, en biomoléculas, en el montaje supramolecular, en la selectividad de una reacción o su especificidad, en el reconocimiento molecular y en las interacciones fármaco-receptor, etc. El diseño teórico así como la realización experimental de nuevas moléculas funcionales, nanomateriales y dispositivos moleculares, etc. se basa en estas fuerzas de interacción. El estudio de las interacciones intermoleculares fundamentales es muy importante en la síntesis de nanomateriales y para entender el proceso de auto-ensamblaje y la formación de agregados moleculares.

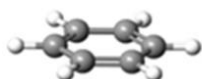
Entre los distintos tipos de interacciones moleculares nos enfocaremos en las tipo π - π *stacking* que se llevan a cabo entre anillos aromáticos, y en las interacciones por puente de hidrógeno.

Interacciones del tipo π - π stacking

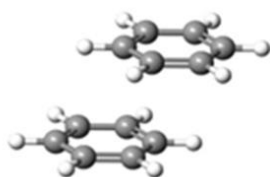
Los sistemas π , presentes en enlaces dobles, triples y en anillos aromáticos, están asociados con regiones de densidad de carga negativa. Dichas regiones podrían interactuar con otras moléculas similares o con zonas deficientes en electrones. Las interacciones que involucran sistemas π pueden ser consideradas débiles a moderadamente fuertes. Las interacciones aromáticas-aromáticas (π - π *stacking*) se encuentran comúnmente entre las fuerzas intermoleculares estabilizadoras en complejos supramoleculares donde su configuración y su empaquetamiento está determinado por las mismas ^[49] ^[50].

Las interacciones del tipo π - π *stacking*, así como cualquier otro tipo de interacción no covalente, es el resultado de la suma de numerosas fuerzas como: electrostáticas, de Van del Waals, de transferencia de carga, efectos inductivos, efectos del solvente, etc. Dentro de las interacciones del tipo π - π *stacking* existen diferentes tipos. La Figura 2-10 muestra un esquema que da cuenta de las diferentes estructuras factibles de formarse entre dos anillos aromáticos ^[49].

Interacciones "cara - cara" o "face to face"

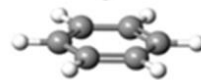
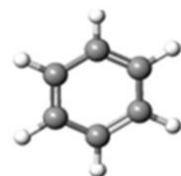


Estructura sandwich

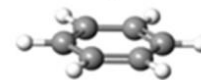
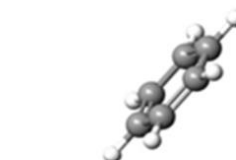


Estructura desplazada

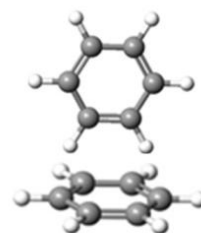
Interacciones "borde - cara" o "edge to face"



Forma T



Cara inclinada - T



Borde inclinado - T

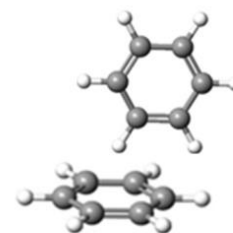


Fig. 2-10) Esquema de las diferentes estructuras viables de formarse mediante interacción π - π *stacking*

Capítulo 2

En las interacciones “cara a cara” o “face to face” los anillos se encuentran paralelos uno respecto al otro ^[51], si bien existe repulsión electrostática entre ellos, las interacciones de tipo Van der Waals son máximas, estabilizando la estructura. La estructura “cara a cara” ligeramente desplazada, no se ve favorecida por las fuerzas de Van der Waals siendo estabilizada por interacciones hidrofóbicas. Las interacciones con geometría en “forma T”, “borde a cara” o “edge to face” presenta los anillos aromáticos situados de forma perpendicular ^[51]. En esta geometría, la región con potencial electrostático negativo (cara) es puesto en contacto con la región de potencial electrostático positivo (borde) por lo tanto las fuerzas electrostáticas son máximas estabilizando los arreglos. Este tipo de geometría es mejor descripta como interacción $CH-\pi$ y pueden a su vez clasificarse como $CH-\pi$ típica o $CH-\pi$ activada dependiendo si el anillo aromático corresponde a un anillo bencénico o si el mismo posee grupos aceptores de electrones respectivamente ^[49].

Este tipo de interacción está presente en gran medida en la naturaleza; las proteínas hacen uso de las interacciones $\pi-\pi$ *stacking* en sus estructuras terciarias plegadas. Además se observan durante el empaquetamiento de moléculas aromáticas en el estado sólido y en la química supramolecular en sistemas anfitrión-huésped que llevo a su estudio por numerosos grupos de investigación ^[52] ^[53]. Es necesario tener en consideración que la geometría adoptada y la estabilidad de los complejos formados es resultado de diversos factores, incluyendo las interacciones de transferencia de carga electrostática, interacciones de Van der Waals, etc.

Interacciones Puente de Hidrógeno

La existencia del enlace de hidrógeno fue sugerido por primera vez por Moore y Winmill en 1912 y fue definida en 1920 por Latimer y Rodebush como *un núcleo de hidrógeno ubicado y compartido entre 2 octetos, constituyendo un enlace débil*. En ese momento se utilizó el concepto de enlace de hidrógeno para explicar las propiedades físicas y reactividades químicas debido a la unión de hidrógeno intramolecular e intermolecular ^[54].

En la actualidad se interpreta al enlace de hidrógeno como un tipo de interacción electrostática. Puede describirse como una fuerza atractiva entre un donador (D) y un aceptor de protones (A), D-H...A. En general, la fuerza de un solo enlace de hidrógeno depende de la fuerza del donador de enlace de hidrógeno y del aceptor que participan, y puede variar desde

Capítulo 2

enlaces débiles como interacciones CH- π hasta muy fuerte como FH-F. La fuerza y direccionalidad se incrementan en caso de arreglos de múltiples enlaces de hidrogeno ^[54]

En el campo de la química supramolecular, el enlace de hidrógeno es una de las interacciones no covalentes más ampliamente aplicadas siendo adecuadas como una interacción no covalente a causa de la alta direccionalidad de los enlaces de hidrógeno ^[55]. Este tipo de unión es importante en la naturaleza; está involucrada en los sistemas biológicos, así como en la auto-organización mediante interacciones débiles no covalentes. Son ejemplos de ello, el arreglo o el ordenamiento de la estructura secundaria y terciaria en proteínas ^[56], o el enrollado de la doble hélice de ADN, así como la auto-organización de fosfolípidos que proveen una plataforma estructural a la membrana celular ^[57].

- [1] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, "A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules", *Polymer Journal* **1985**, *17*, 117-132.
- [2] F. Vögtle, "Dendrimers", Springer Berlin Heidelberg, **2003**.
- [3] G. R. Newkome, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, "Chemistry of micelles. 18. Cascade polymers: syntheses and characterization of one-directional arborols based on adamantane", *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 7162-7167.
- [4] Mercedes Marcos, J. L. Serrano, "Polimeros dendríticos", *Anales de Química* **2009**, *105*, 103-110.
- [5] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, A. J. Rackstraw, "Dendrimer Chemistry", Wiley, **2009**.
- [6] M. J. Cloninger, "Biological applications of dendrimers", *Current Opinion in Chemical Biology* **2002**, *6*, 742-748.
- [7] M. E. Fox, F. C. Szoka, J. M. J. Fréchet, "Soluble Polymer Carriers for the Treatment of Cancer: The Importance of Molecular Architecture", *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1141-1151.
- [8] M. Frasconi, D. Deriu, A. D'Annibale, F. Mazzei, "Nanostructured materials based on the integration of ferrocenyl-tethered dendrimer and redox proteins on self-assembled monolayers: an efficient biosensor interface", *Nanotechnology* **2009**, *20*, 505501-505509.
- [9] J. Khandare, M. Calderon, N. M. Dagia, R. Haag, "Multifunctional dendritic polymers in nanomedicine: opportunities and challenges", *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 2824-2848.
- [10] A. Barnard, P. Posocco, S. Pricl, M. Calderon, R. Haag, M. E. Hwang, V. W. Shum, D. W. Pack, D. K. Smith, "Degradable self-assembling dendrons for gene delivery: experimental and theoretical insights into the barriers to cellular uptake", *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20288-20300.
- [11] N. Nishiyama, A. Iriyama, W. D. Jang, K. Miyata, K. Itaka, Y. Inoue, H. Takahashi, Y. Yanagi, Y. Tamaki, H. Koyama, K. Kataoka, "Light-induced gene transfer from packaged DNA enveloped in a dendrimeric photosensitizer", *Nature materials* **2005**, *4*, 934-941.
- [12] S. V. Aathimanikandan, E. N. Savariar, S. Thayumanavan, "Temperature-sensitive dendritic micelles", *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14922-14929.
- [13] A. Jiménez, M. P. G. Armada, J. Losada, C. Villena, B. Alonso, C. M. Casado, "Amperometric biosensors for NADH based on hyperbranched dendritic ferrocene polymers and Pt nanoparticles", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *190*, 111-119.
- [14] S. R. Benhabbour, H. Sheardown, A. Adronov, "Cell adhesion and proliferation on hydrophilic dendritically modified surfaces", *Biomaterials* **2008**, *29*, 4177-4186.
- [15] Y. Yang, R. M. Pearson, O. Lee, C.-W. Lee, R. T. Chatterton, S. A. Khan, S. Hong, "Dendron-Based Micelles for Topical Delivery of Endoxifen: A Potential Chemo-Preventive Medicine for Breast Cancer", *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 2442-2449.
- [16] S. Svenson, "Dendrimers as versatile platform in drug delivery applications", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2009**, *71*, 445-462.
- [17] J. Won, K. J. Ihn, Y. S. Kang, "Gold Nanoparticle Patterns on Polymer Films in the Presence of Poly(amidoamine) Dendrimers", *Langmuir* **2002**, *18*, 8246-8249.
- [18] F. N. Crespilho, M. Emilia Ghica, M. Florescu, F. C. Nart, O. N. Oliveira, C. M. A. Brett, "A strategy for enzyme immobilization on layer-by-layer dendrimer-gold nanoparticle electrocatalytic membrane incorporating redox mediator", *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1665-1670.
- [19] S. Svenson, D. A. Tomalia, "Dendrimers in biomedical applications - Reflections on the field", *Advanced drug delivery reviews* **2005**, *57*, 2106-2129.
- [20] D. C. Tully, J. M. J. Fréchet, "Dendrimers at surfaces and interfaces: chemistry and applications", *Chemical Communications* **2001**, 1229-1239.
- [21] M. Morán, "Moléculas dendríticas", *Anales de la Real Sociedad Española de Química* **1999**, 6-12.

- [22] F. Vögtle, R. M. Crooks, B. I. I. I. Lemon, K. Müllen, D. Muscat, S. S. Sheiko, R. A. T. M. van Benthem, T. Weil, "Dendrimers III: Design, Dimension, Function", Springer Berlin Heidelberg, **2003**.
- [23] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, "Functional dendrimers", *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 987-1041.
- [24] N. I. Georgiev, A. M. Asiri, A. H. Qusti, K. A. Alamry, V. B. Bojinov, "Design and synthesis of pH-selective fluorescence sensing PAMAM light-harvesting dendrons based on 1,8-naphthalimides", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *190*, 185-198.
- [25] S. Deol, N. Weerasuriya, Y.-S. Shon, "Stability, cytotoxicity and cell uptake of water-soluble dendron-conjugated gold nanoparticles with 3, 12 and 17 nm cores", *Journal of Materials Chemistry B* **2015**, *3*, 6071-6080.
- [26] F. González de Rivera, L.-I. Rodríguez, O. Rossell, M. Seco, N. J. Divins, I. Casanova, J. Llorca, "Carbosilane dendrons as stabilizing agents for the formation of gold nanoparticles", *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 2287-2293.
- [27] J. I. Paez, M. Martinelli, V. Brunetti, M. C. Strumia, "Dendronization: A Useful Synthetic Strategy to Prepare Multifunctional Materials", *Polymers* **2012**, *4*, 355-395.
- [28] C. Park, J. Lee, C. Kim, "Functional supramolecular assemblies derived from dendritic building blocks", *Chemical Communications (Cambridge)* **2011**, *47*, 12042-12056.
- [29] M. Kumari, S. Gupta, K. Achazi, C. Böttcher, J. Khandare, S. K. Sharma, R. Haag, "Dendronized Multifunctional Amphiphilic Polymers as Efficient Nanocarriers for Biomedical Applications", *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, *36*, 254-261.
- [30] A. J. Harnoy, I. Rosenbaum, E. Tirosh, Y. Ebenstein, R. Shaharabani, R. Beck, R. J. Amir, "Enzyme-Responsive Amphiphilic PEG-Dendron Hybrids and Their Assembly into Smart Micellar Nanocarriers", *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 7531-7534.
- [31] S. Ma, J. Zhou, A. R. Wali, Y. He, X. Xu, J. Z. Tang, Z. Gu, "Self-assembly of pH-sensitive fluorinated peptide dendron functionalized dextran nanoparticles for on-demand intracellular drug delivery", *J Mater Sci: Mater Med* **2015**, *26*, 219.
- [32] D. J. Welsh, D. K. Smith, "Comparing dendritic and self-assembly strategies to multivalency--RGD peptide-integrin interactions", *Organic & biomolecular chemistry* **2011**, *9*, 4795-4801.
- [33] L. Liu, W. Li, J. Yan, A. Zhang, "Thermoresponsive dendronized polymeric sensors", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52*, 1706-1713.
- [34] H. I. Lee, J. A. Lee, Z. Poon, P. T. Hammond, "Temperature-triggered reversible micellar self-assembly of linear-dendritic block copolymers", *Chemical Communications (Cambridge)* **2008**, 3726-3728.
- [35] M. A. Kostianen, J. Kotimaa, M. L. Laukkanen, G. M. Pavan, "Optically degradable dendrons for temporary adhesion of proteins to DNA", *Chemistry* **2010**, *16*, 6912-6918.
- [36] A. Labena, K. I. Kabel, R. K. Farag, "One-pot synthesize of dendritic hyperbranched PAMAM and assessment as a broad spectrum antimicrobial agent and anti-biofilm", *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *58*, 1150-1159.
- [37] S. Saliba, C. Valverde Serrano, J. Keilitz, M. L. Kahn, C. Mingotaud, R. Haag, J.-D. Marty, "Hyperbranched Polymers for the Formation and Stabilization of ZnO Nanoparticles", *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6301-6309.
- [38] Y. H. Kim, O. W. Webster, "Hyperbranched polyphenylenes", *Macromolecules* **1992**, *25*, 5561-5572.
- [39] Y. H. Kim, "Hyperbranched polymers 10 years after", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 1685-1698.
- [40] M. Jikei, M.-a. Kakimoto, "Hyperbranched polymers: a promising new class of materials", *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1233-1285.
- [41] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, **1953**.
- [42] J. M. Fréchet, C. J. Hawker, "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive and Functional Polymers* **1995**, *26*, 127-136.
- [43] J. I. Paez, Tesis Doctoral, "Moléculas dendríticas funcionales aplicadas a la síntesis de nanoestructuras híbridas orgánico-inorgánico", Universidad Nacional de Córdoba (Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas.), **2011**.

Capítulo 2

- [44] J. I. Paez, M. C. Strumia, M. C. G. Passeggi Jr, J. Ferrón, A. M. Baruzzi, V. Brunetti, "Spontaneous adsorption of 3,5-bis(3,5-dinitrobenzoylamino) benzoic acid onto carbon", *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 4192-4197.
- [45] P. Abiman, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, "Electroanalytical Exploitation of Nitroso Phenyl Modified Carbon-Thiol Interactions: Application to the Low Voltage Determination of Thiols", *Electroanalysis* **2007**, *19*, 437-444.
- [46] Y. Ishida, M. Jikei, M.-a. Kakimoto, "Rapid Synthesis of Aromatic Polyamide Dendrimers by an Orthogonal and a Double-Stage Convergent Approach", *Macromolecules* **2000**, *33*, 3202-3211.
- [47] E. Žagar, M. Žigon, "Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid—Determination of structure, solution and bulk properties", *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 53-88.
- [48] P. Factory, © Copyright 2008-2015 Polymer Factory Sweden AB, <http://www.polymerfactory.com/hyperbranched-polymers/boltorn>
- [49] P. Ballester, S. M. Birois, in *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**, 79-107.
- [50] S. I. Stupp, L. C. Palmer, "Supramolecular Chemistry and Self-Assembly in Organic Materials Design", *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 507-518.
- [51] R. Rodríguez Riobó, *Complejos metálicos con tiosemicarbazonas derivadas de la 2-pirazinaformamida*, Universidad de Santiago de Compostela (Departamento de Química Inorgánica), **2007**.
- [52] G. Barin, A. Coskun, M. M. G. Fouda, J. F. Stoddart, "Mechanically Interlocked Molecules Assembled by π - π Recognition", *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 159-185.
- [53] L. Loots, L. J. Barbour, in *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons, **2012**, 109-124.
- [54] W. P. J. Appel, M. M. L. Nieuwenhuizen, E. W. Meijer, in *Supramolecular Polymer Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, 1-28.
- [55] H. W. Roesky, M. Andruh, "The interplay of coordinative, hydrogen bonding and π - π stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures.: A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons", *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236*, 91-119.
- [56] A. Pena, "Bioquímica", Limusa, **1988**.
- [57] P. Baglioni, D. Berti, "Self assembly in micelles combining stacking and H-bonding", *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 55-61.

CAPÍTULO 3

Técnicas Empleadas



Técnicas Empleadas

Consideraciones teóricas y experimentales

Durante el desarrollo de ésta tesis se usaron principalmente técnicas electroquímicas complementadas con técnicas microscópicas y espectroscópicas.

Técnicas electroquímicas

La electroquímica es la rama de la química que se ocupa de la interrelación entre los efectos eléctricos y químicos. La misma trata de las transformaciones químicas producidas por corrientes eléctricas y por la producción de corrientes eléctricas a partir de la transformación de sustancias químicas ^[1]. De hecho, la electroquímica abarca una gran variedad de diferentes fenómenos (por ejemplo, electroforesis y corrosión), dispositivos prácticos (sensores analíticos, baterías y pilas de combustible) y tecnologías (galvanoplastia de metales) ^[2].

La realización de mediciones electroquímicas en sistemas químicos permite por ejemplo, la obtención de datos termodinámicos de una reacción, la generación de intermediarios inestables como especies radicalarias, la detección de pequeñas cantidades de iones metálicos o especies orgánicas, etc. Los métodos electroquímicos se emplean como herramientas en el estudio de sistemas químicos, y su aplicación requiere de la comprensión de los principios fundamentales de reacciones en los electrodos y las propiedades eléctricas de la interfaz electrodo-solución^[2].

La química electroanalítica comprende específicamente la medición de cantidades eléctricas como cambios de corriente o de potencial y su relación con parámetros analíticos. El uso de mediciones eléctricas con propósitos analíticos ha encontrado un amplio rango de aplicaciones que incluyen monitoreo ambiental, control de calidad, análisis biomédicos, etc. De hecho, las sondas electroquímicas están recibiendo una parte importante de la atención en el desarrollo de sensores químicos ^[3].

Capítulo 3

Las técnicas electroquímicas de potencial controlado son ampliamente utilizadas para el estudio de los procesos de transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución. En este caso, el potencial de electrodo puede ser empleado para derivar en una reacción de transferencia electrónica con la posterior medición de la corriente resultante. El potencial pasa a ser un parámetro bajo control del operador que obliga a las especies químicas a ganar o perder un electrón (reducción u oxidación, respectivamente) y la corriente resultante refleja la velocidad a la que los electrones se mueven a través de la interfaz electrodo-solución.

Las técnicas electroquímicas pueden así medir cualquier especie química electroactiva, es decir, que sea capaz de reducirse u oxidarse. El conocimiento de la reactividad del grupo funcional en un compuesto dado se puede usar para predecir su electroactividad. Por otro lado, compuestos no electroactivos también se pueden detectar en conexión con procedimientos indirectos ^[3].

Durante este trabajo de tesis se emplearon técnicas electroquímicas tales como: Voltamperometría Cíclica (VC) en la caracterización de los sistemas bajo análisis y Voltamperometría de Pulso Diferencial (DPV) y Cronamperometría en la evaluación analítica de las plataformas desarrolladas. Además se empleó Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) para caracterizar las propiedades eléctricas de los electrodos modificados.

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando una celda convencional de tres electrodos (Figura 3-1) la cual contiene un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia. El electrodo de trabajo empleado durante el desarrollo de la tesis fue un electrodo de carbono vítreo (GCE, por sus siglas en inglés *Glassy Carbon Electrode*), es en este electrodo donde tiene lugar el fenómeno electroquímico estudiado. Un alambre de platino se empleó como contraelectrodo el cual permite la circulación de corriente eléctrica por el circuito, particularmente por el electrodo de trabajo. Por último, se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl/Cl (3M), este electrodo posee un potencial de equilibrio constante y se emplea como punto de referencia contra el cual se mide el potencial del electrodo de trabajo.

Este sistema de tres electrodos está controlado por un potenciostato que asegura que la corriente solo circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y que además, el potencial del electrodo de trabajo esté siempre referido al electrodo de referencia. Se empleó un analizador electroquímico multifunción (CHI 760C Ch. Instruments).

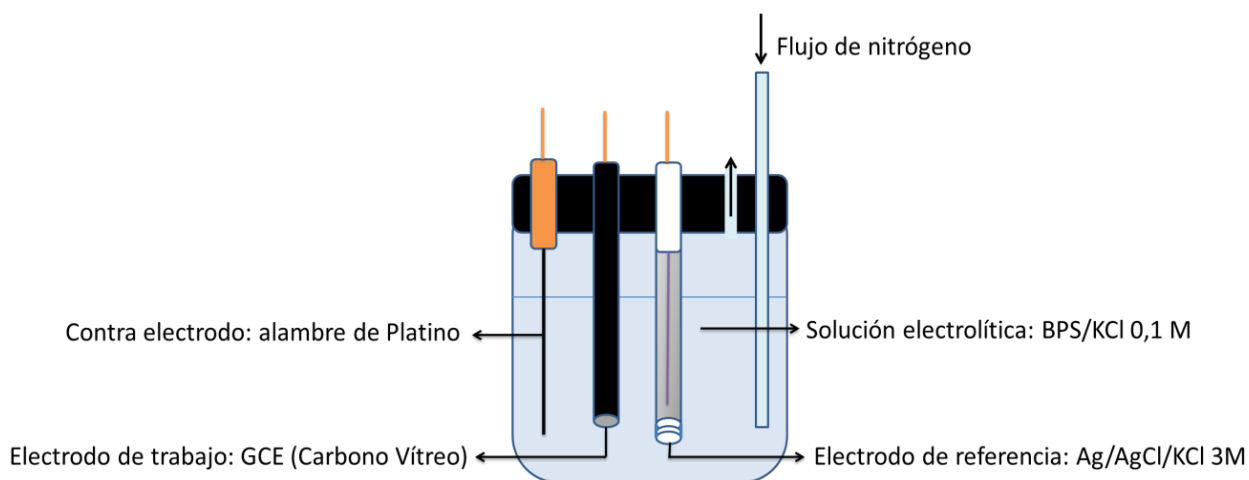


Fig. 3-1) Esquema correspondiente a una celda electroquímica típica de tres electrodos.

Voltamperometría Cíclica (VC)

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas electroquímicas más usadas para adquirir información cuali/cuantitativa acerca de procesos que tienen lugar durante las reacciones electroquímicas. El poder de la VC radica en su habilidad de proveer de forma rápida información acerca de la termodinámica de procesos redox y la cinética de reacciones de transferencia electrónica heterogénea, así como reacciones químicas acopladas o procesos de adsorción.

A partir de un potencial inicial se perturba el sistema variando el potencial del electrodo a una velocidad de barrido constante hasta un potencial final, luego se retorna a la misma velocidad de barrido al potencial inicial (Figura 3-2). Es posible identificar procesos de óxido-reducción, evaluar sus características cinéticas, estudiar sus mecanismos o bien caracterizar procesos de adsorción-desorción, empleando como parámetro variable la velocidad de barrido y los potenciales iniciales o finales.

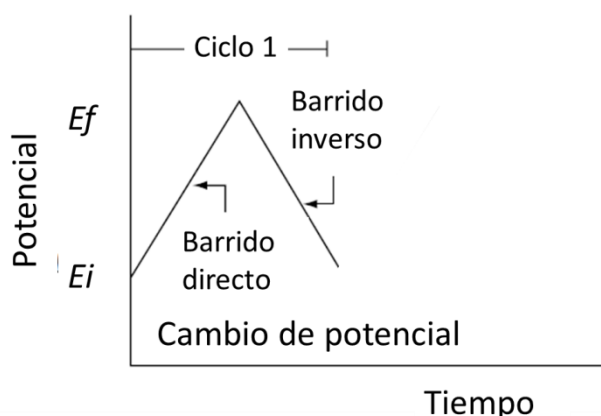


Fig. 3-2) Esquema correspondiente a la señal de excitación potencial/tiempo en un experimento de Voltamperometría Cíclica.

El procedimiento experimental consiste en registrar la corriente que circula por el sistema como consecuencia de la perturbación potenciodinámica en función del potencial aplicado. El perfil de corriente vs. potencial se denomina voltamperograma cíclico. En la Figura 3-3 se muestra la respuesta esperada para una cupla reversible durante un ciclo de barrido de potencial. Se asume que solo la forma oxidada está presente inicialmente, por lo tanto un barrido hacia valores de potencial negativo se elige como primer medio ciclo, iniciando desde un valor de potencial donde la reducción no ocurre. Pico de corriente catódica se asocia a la reacción $O \rightarrow R$. Durante el barrido en sentido inverso, las R moléculas generadas son re-oxidadas a O asociándose el proceso al pico de corriente anódica.

Cuatro parámetros observables proveen las bases para los criterios diagnóstico que permiten identificar los procesos como reversibles, cuasi-reversibles o irreversibles, en un voltamperograma cíclico según Nicholson y Shain ^[4]:

Un proceso reversible se define por:

1. $E_{pa} - E_{pc} = 59/n \text{ mV}$
2. $|i_{pa}/i_{pc}| = 1$
3. E_{pa}, E_{pc} independiente de v
4. E_{pa}, E_{pc} independiente de $C(O)$

Un proceso cuasi-reversible se define por:

1. $E_{pa} - E_{pc} > 59/n$ mV y aumenta con el aumento de ν
2. E_{pa} se corre positivamente con el aumento de ν

Un proceso irreversible se define por:

1. No se observa pico en el barrido de retorno
2. E_{pa} se corre positivamente con el aumento de ν

siendo n el número de electrones transferidos, ν la velocidad de barrido, C la concentración en el seno de la solución, I_{pa} la corriente del pico anódico, I_{pc} la corriente del pico catódico, E_{pa} el potencial del pico anódico y E_{pc} el potencial de pico catódico.

Por ello, estudiar el sistema en un intervalo de velocidades de barrido suficientemente amplio permite observar los comportamientos límites, esto es si el sistema se comporta como completamente reversible o completamente irreversible.

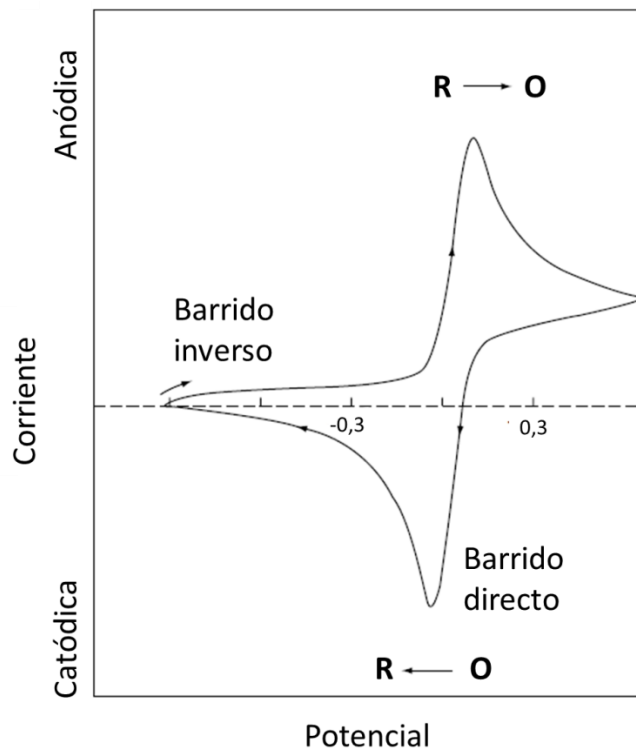


Fig. 3-3) Voltamperograma típico para un proceso redox reversible.

Estudio de procesos de Adsorción

El comportamiento nernstiano ideal de especies confinadas a la superficie se manifiesta por picos en el voltamperograma cíclico completamente simétricos para procesos reversibles. La corriente de pico es directamente proporcional al cubrimiento superficial y a la velocidad de barrido de potencial; mientras que para el caso de especies que difunden desde la solución, la corriente tiene una dependencia con $v^{1/2}$ [3].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

La EIE es un método periódico que implica aplicar al electrodo un potencial modulado sinusoidalmente de pequeña amplitud a una frecuencia (ω) y medir la respuesta de impedancia compleja en función de la frecuencia de la perturbación [5]. Si se aplica a la interfaz una perturbación de potencial sinusoidal del tipo:

$$E(t) = E_m \text{sen}(\omega t)$$

donde $E(t)$ es el voltaje aplicado a un determinado tiempo, E_m es la amplitud máxima de voltaje y ω es la frecuencia angular, siendo $\omega = 2\pi f$ (f es la frecuencia en radianes), la respuesta del sistema es también periódica

$$I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \alpha)$$

donde I_m es la amplitud correspondiente y α es el ángulo de fase que mide la diferencia de fase entre las dos señales periódicas. La relación entre estas dos señales se denomina **impedancia (Z)** y se define de manera análoga a la resistencia de un circuito de corriente continua, según la ecuación:

$$Z_{(\omega)} = E(t)/i(t)$$

A partir de esta relación se obtiene su módulo:

$$|Z(\omega)| = E_m/I_m(\omega)$$

La impedancia se puede expresar como un número complejo según:

Capítulo 3

$$Z(\omega) = Z' + jZ''$$

donde $j = (-1)^{1/2}$; Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia. La representación en el plano complejo de Z'' vs. Z' se conoce como diagrama de Nyquist, muestra la dependencia de la componente imaginaria de la Impedancia (Z'') con la componente real (Z') y contiene información sobre la interfaz y las reacciones de transferencia electrónica que tienen lugar.

El tratamiento de los datos puede realizarse de dos formas, obteniendo la ecuación de la función de transferencia a partir de la información de los procesos involucrados o interpretando la respuesta en términos de análogos eléctricos como resistencias, capacitores, inductancias, etc. Los componentes del circuito reproducen el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre los electrodos de referencia y trabajo, o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso faradaico o bien la doble capa que se forma en la interfaz electrodo/disolución^[3]. Durante este trabajo de tesis se empleó este procedimiento para la interpretación de los resultados y se utilizó el circuito de Randles para representar el sistema (Figura 3-4)^[6].

Este circuito está formado por la resistencia a la solución (R_s) conectada en serie a un capacitor que representa la Capacidad de la doble capa eléctrica (C_{dl}), conectada en paralelo (ya que ambos procesos ocurren simultáneamente) a una segunda resistencia denominada R_{ct} o Resistencia a la transferencia de carga. En este trabajo se reemplazó el capacitor ideal por un elemento de fase constante (CPE) con objeto de considerar la heterogeneidad del sistema y por lo tanto su comportamiento no ideal. Cuando se debe considerar a la transferencia de masa debido a la difusión electroquímica de especies se incluye la impedancia conocida como Impedancia de Warburg (Z_w). Ésta depende de la frecuencia y del potencial de perturbación. Este circuito refleja de manera simple los procesos ocurridos en la celda electroquímica y permite evaluar cambios al modificar la interfaz electrodo-solución.

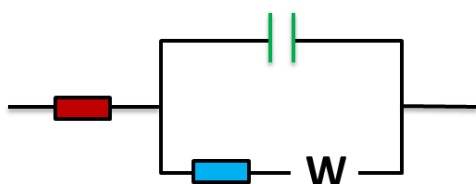


Fig. 3-4) Representación esquemática del Circuito de Randles, con sus diferentes elementos: resistencia de la solución (■), capacidad de la doble capa eléctrica (||), resistencia a la transferencia de carga (■) y el elemento que se corresponde a la impedancia de Warburg, Z_w (W).

El diagrama de Nyquist correspondiente a un sistema que puede describirse con el circuito de Randles comúnmente incluye un semicírculo seguido por una línea recta. La porción del semicírculo, observada a altas frecuencias corresponde al proceso de transferencia electrónica, mientras que la línea recta a baja frecuencia representa el proceso limitado por difusión. Estos espectros pueden ser utilizados para el estudio de la cinética de transferencia electrónica y los procesos difusionales. En el caso de procesos muy rápidos, el espectro de impedancia incluye sólo la parte lineal; mientras que los procesos de transferencia de electrones muy lentos se caracterizan por poseer una gran región semicircular. El diámetro del semicírculo es igual a la resistencia a la transferencia de carga, mientras que la intersección en el eje real observada a frecuencias altas corresponde a la resistencia a la solución^[3].

Voltamperometría de Pulso Diferencial (DPV - Differential Pulse Voltammetry)

La voltamperometría de pulso diferencial (DPV) es una técnica extremadamente útil para medir niveles trazas de especies orgánicas e inorgánicas. En DPV, se aplican pulsos de magnitud fija superimpuestos a una rampa lineal de potencial.

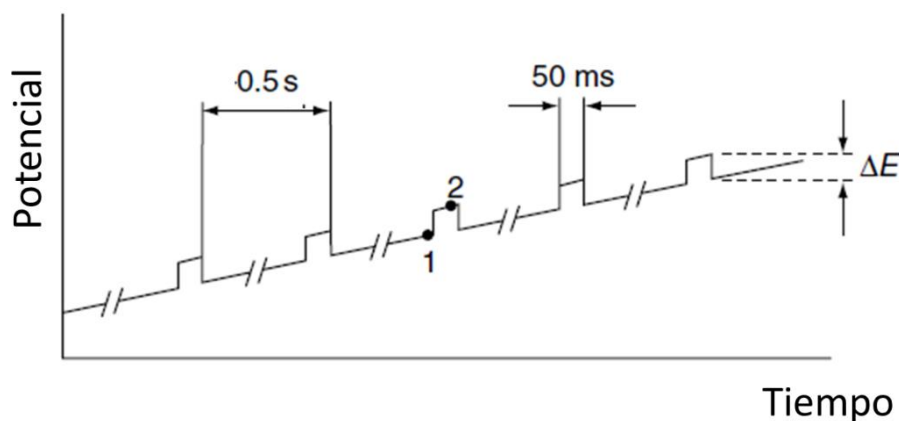


Fig. 3-5) Esquema correspondiente a la señal de excitación potencial/tiempo en un experimento de voltamperometría de pulso diferencial.

En la Figura 3-5 se muestra el pulso de potencial de amplitud ΔE de 50 ms de duración que es aplicado cada 0,5 s. La corriente se muestrea dos veces, justo antes de la aplicación del

pulso (1) y de nuevo al final de la vida del pulso (2). La primera corriente se resta a la segunda de forma instrumental y esta diferencia se representa frente al potencial aplicado. El voltamperograma diferencial de pulso resultante consiste en picos de corriente cuya altura es directamente proporcional a la concentración del analito correspondiente. La respuesta en forma de pico permite una mejor resolución entre dos especies con potenciales redox similares y es posible resolver picos separados entre sí por tan solo 50 mV dependiendo obviamente del ancho de los mismos ^[3].

Cronoamperometría (CA)

La cronoamperometría involucra la aplicación de un potencial constante (Figura 3-6) al electrodo de trabajo durante un dado tiempo monitoreándose la intensidad de corriente que fluye por el electrodo de trabajo en función del tiempo. En el desarrollo de esta tesis, se empleó cronoamperometría con agitación donde el transporte de materia se realiza por convección ^[5]. Esta técnica es empleada generalmente en aplicaciones analíticas ^[3].

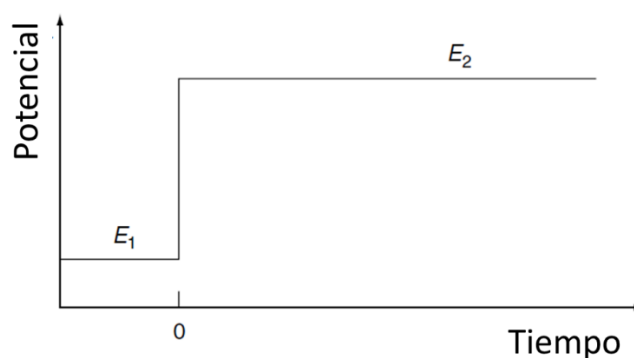


Fig. 3-6) Esquema correspondiente a la señal de excitación potencial/tiempo en un experimento de cronoamperometría.

Durante el desarrollo de esta tesis se emplearon analizadores electroquímicos multipropósito acoplados a una PC (CH Instrument-CHI760C y Autolab – PGSTAT30) lo que permitió obtener resultados digitalizados de todos los experimentos electroquímicos realizados.

Capítulo 3

Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica se analizaron empleando el software Zview®.

Métodos analíticos empleados

Calibración con un estándar externo. Construcción de una curva de calibración

Un estándar externo se prepara por separado de la muestra, los mismos se usan para calibrar instrumentos y procedimientos cuando no hay efectos de matriz en la disolución del analito. Se prepara una serie de estándares externos que contienen concentraciones conocidas del analito, utilizándose idealmente tres o más disoluciones en el proceso de calibración.

La calibración se lleva a cabo al obtener la señal respuesta (absorbancia, altura máxima, área de un pico, etc.) como función de la concentración conocida del analito. La curva de calibración se obtiene al representar gráficamente los datos y ajustarlos a una ecuación matemática adecuada. Esta curva de calibración puede emplearse para predecir la concentración de una muestra problema, a partir de la obtención de su señal respuesta ^[7].

Método de adición de estándar

El método de adición de patrón o *adición de estándar* consiste en añadir una cantidad conocida de analito a una muestra problema, aumentando así la concentración del analito en una cantidad conocida. Las adiciones de estándar se usan frecuentemente para calibrar la respuesta de un procedimiento analítico cuando los efectos de matriz son importantes, siendo éstos cambios en la señal analítica causados por cualquier componente que pueda haber en la muestra diferente del analito. Se usan adiciones múltiples de patrón de manera de construir la gráfica que se muestra en la Figura 3-7; la concentración buscada de analito en la muestra problema es la abscisa en el origen ^[8].

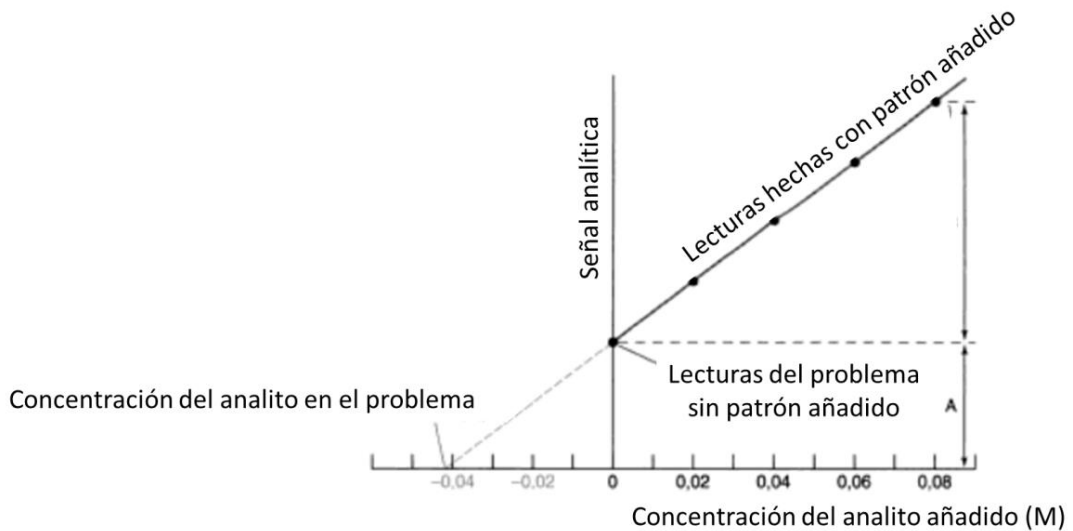


Fig. 3-7) Tratamiento gráfico del método de adición de estándar.

Técnicas microscópicas

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM – Atomic Force Microscopy)

El microscopio de fuerza atómica es parte de una gran familia de instrumentos denominados Microscopios de barrido por sonda local. El factor común en este tipo de técnica es el uso de una sonda extremadamente fina que escanea la superficie de interés y donde la interacción entre la punta y la muestra es utilizada para obtener imágenes de la muestra con alta resolución ^[9].

Las ventajas del AFM sobre la microscopía electrónica radica principalmente en su versatilidad, siendo capaz de tomar medidas en aire o en líquidos más que en alto vacío, permitiendo la obtención de imágenes de muestras poliméricas y biológicas en su estado nativo. Además, es muy adaptable empleando sondas químicamente funcionalizadas que permiten la medición cuantitativa de las interacciones entre muchos tipos diferentes de materiales – técnica referida como microscopía de fuerza química ^[9].

En el caso de la microscopía de fuerza atómica, una sonda interactúa directamente con la superficie sensando las fuerzas repulsivas o atractivas que existen entre la punta y la muestra. Esta

Capítulo 3

técnica es capaz de producir imágenes topográficas de la superficie en tres dimensiones y con muy alta resolución vertical, además es especialmente útil en el estudio de superficies de materiales no conductores.

El esquema básico de un AFM se muestra en la Figura 3-8, consta de una sonda aguda adosada al extremo de un cantilever flexible. La punta barre una superficie montada sobre un material piezoeléctrico el cual controla su posición en el espacio. El movimiento del *cantilever* es recogido mediante un láser altamente enfocado en la superficie pulida del cantilever y conectado a una computadora. El movimiento del haz del láser es censado por un detector sensible a la posición (fotodiodo). Una pequeña deflexión del cantilever causada por la interacción punta-muestra debido a cambios en las propiedades de fricción, viscoelasticidad, propiedades magnéticas y/o eléctricas, etc., inclinará el haz reflejado y cambiará la posición del mismo sobre el fotodetector ^{[10] [11]}.

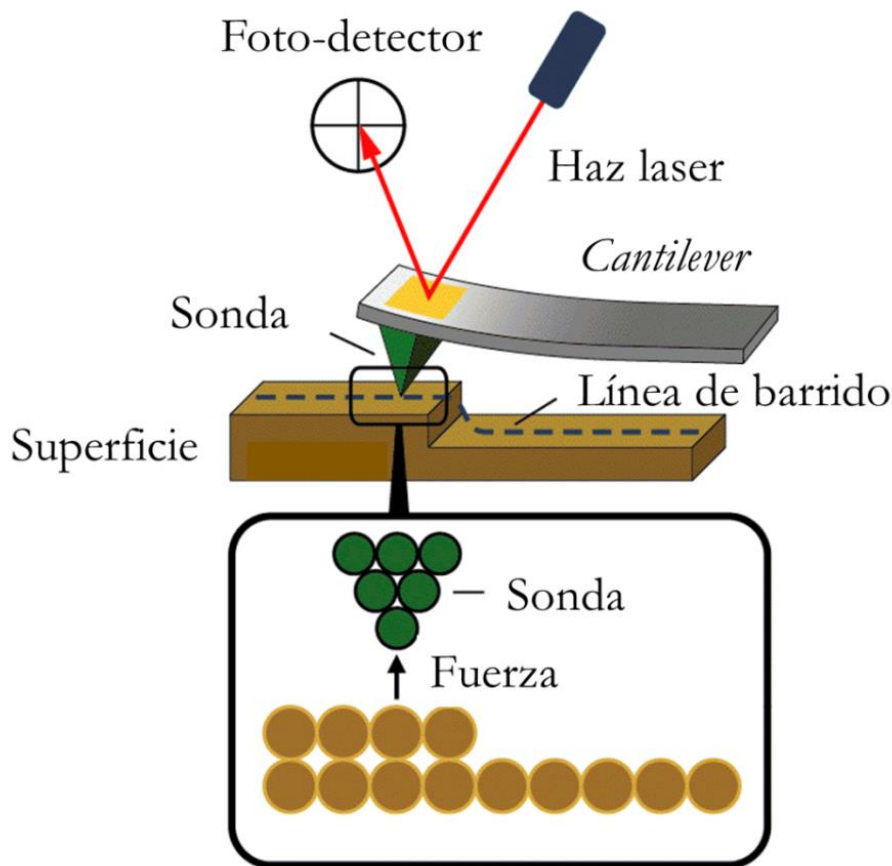


Fig.3-8) Figura esquemática representando las partes básicas de un AFM

Capítulo 3

La punta o sonda es generalmente piramidal o de forma tetragonal, usualmente hechas de silicio o nitruro de silicio; las de silicio pueden ser dopadas para aumentar su conductividad. La geometría de la punta afecta en gran medida la resolución lateral de la imagen AFM ya que el área de interacción punta-muestra depende del radio de la punta. En general, mientras más aguda es la punta, mayor será la resolución de la imagen de AFM. Por otro lado, el *cantilever* necesita deflectar el haz monocromático fácilmente sin dañar la superficie de la muestra o la punta, para ello es conveniente poseer una constante de resorte baja que se obtiene con espesores pequeños (0,3-2 nm). Necesitan además una frecuencia de resonancia alta de manera de evitar la inestabilidad vibracional para lo cual suelen ser cortos (100-200 μm) ^[12]. Los *cantilevers* con forma en V son usados para el modo contacto, poseen baja resistencia mecánica a la deflexión vertical así como una gran resistencia a la torsión lateral ^[13]. Los *cantilevers* rectangulares son empleados a menudo en modo *tapping* donde se requieren altas constantes de resorte de manera de reducir el ruido y las inestabilidades. La Figura 3-9 muestra un *chip* el cual tiene adosado cuatro *cantilevers* y en el extremo de los mismos se dispone la punta. En la figura se observa además el haz laser que incide sobre el *cantilever* y permite ver la deflexión del mismo.

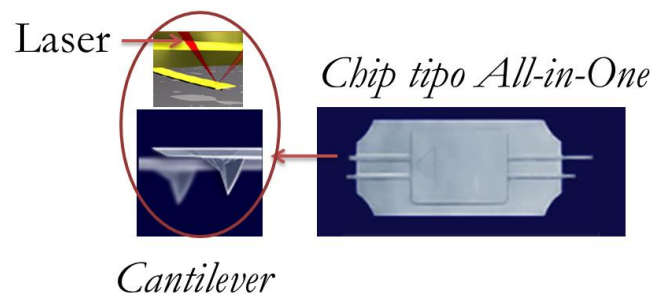


Fig. 3-9) Chip tipo *All-in-One* con cuatro *cantilevers* rectangulares de diferentes características según el largo de los mismos. Se observa a la izquierda una imagen ampliada de la punta junto con la incidencia del haz laser sobre la parte superior del mismo.

En este trabajo se utilizaron *cantilevers* Olympus RC800PSA (Olympus Corporation, Tokio, Japón con forma en V) de nitruro de silicio recubierto con oro y cromo, con una frecuencia de resonancia en el rango de 70-90 kHz, una constante de fuerza nominal en el rango de 0,05-0,1 N/m y un radio de curvatura menor a 20 nm y *cantilevers* All-in-One Multi75-G

Capítulo 3

(Budget Sensor Innovative Solutions Bulgaria Ltd. Sofia, Bulgaria) de silicio monolítico, con una frecuencia de resonancia de 75 kHz, una constante de fuerza nominal de 3 N/m y radio de curvatura menor a 10 nm.

El principio básico de trabajo del AFM es muy simple, se barre de manera automática la superficie mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que el piezoeléctrico mantenga la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de altura), o a altura constante (para obtener información de fuerza) respecto de la superficie de la muestra^[14].

Los modos de trabajo más comunes en AFM son tres: Modo Contacto: Donde la punta barre la muestra en contacto cercano con la superficie. La fuerza en la punta es repulsiva con un valor medio de 10^{-9} N. Posee la ventaja de tener alta velocidad de barrido, permite obtener imágenes con resolución atómica. Las desventajas se relacionan con las fuerzas laterales generadas, las cuales pueden distorsionar las características de la superficie. Además en caso de poseer muestras blandas, las mismas pueden ser dañadas por la combinación de elevadas fuerzas laterales y normales a la superficie. Modo No-contacto: Donde la punta se sitúa 50-150 Angstrom por encima de la superficie de la muestra. Se utiliza en situaciones en las que el contacto con la punta podría alterar la muestra. En éste caso se detectan las fuerzas atractivas de Van der Waals entre la punta y la superficie de la muestra. Desafortunadamente las fuerzas atractivas que ejerce la muestra son mucho más débiles que las utilizadas en el modo de contacto. Se obtiene por este método menor resolución lateral, estando limitada por la separación punta-muestra. A su vez presenta menor velocidad de barrido para evitar el contacto con la capa adsorbida sobre la superficie. Es apropiado para estudiar muestras muy hidrofóbicas, donde la capa adsorbida es mínima. Modo Contacto Intermitente: O también llamado modo *tapping mode* es la herramienta más avanzada en AFM. Este método permite una alta resolución en imágenes topográficas de superficies de muestras que pueden dañarse con facilidad. El modo *tapping mode* está libre de problemas asociados a fricción, adhesión, fuerzas electrostáticas, etc. Este modo trabaja a presión atmosférica mediante la oscilación del *cantilever* a su frecuencia de resonancia o cercana a ella. Durante el contacto intermitente de la punta con la superficie, la oscilación del *cantilever* se ve reducida debido a la pérdida de energía causada por el propio contacto. La reducción de la amplitud de oscilación se utiliza para identificar y medir las características superficiales. Este modo de medición tiene la ventaja de presentar una mayor resolución lateral, menor fuerza de

Capítulo 3

interacción y por ende, menor daño sobre las muestras blandas. La única desventaja es que trabaja a menor velocidad de barrido respecto al modo contacto ^[15].

Durante este trabajo de tesis se empleó un equipo electrónico comercial de Nanotec Electronica SL perteneciente al LASUI (IFIS-Litoral) operando en modo contacto intermitente a presión atmosférica y temperatura ambiente. La adquisición y el procesamiento de las imágenes se realizó empleando el software de uso libre WSxM 5.0 ® ^[16]. Este sistema SPM permite trabajar con las técnicas AFM, STM, KPFM (microscopía de fuerza por sonda Kelvin) y MFM (microscopía de fuerza magnética), todas en condiciones atmosféricas. Consiste en una mesa o andamiaje anti-vibratorio que sostiene mediante sogas de alpinismo una mesada de mármol montada sobre siliconas donde se ubica el SPM (Figura 3-10). La Figura 3-11 muestra un corte lateral del cabezal del equipo AFM el cual contiene el sistema de barrido junto con el sistema de detección. Se puede observar el recorrido del haz laser el cual es deflectado al sistema de detección o fotodiodo. El porta *cantilever* se encuentra dispuesto en la parte inferior de manera de exponer la punta hacia la superficie.



Fig. 3-10) Fotografía del equipo SPM perteneciente al LASUI (IFIS-Litoral), se observa a la izquierda el SPM sobre la mesada de mármol sostenido por el sistema anti-vibratorio. A la derecha se muestra la parte electrónica que maneja el equipo denominado modulo Dulcinea de Nanotec Electronica SL, conectado a los monitores respectivos.

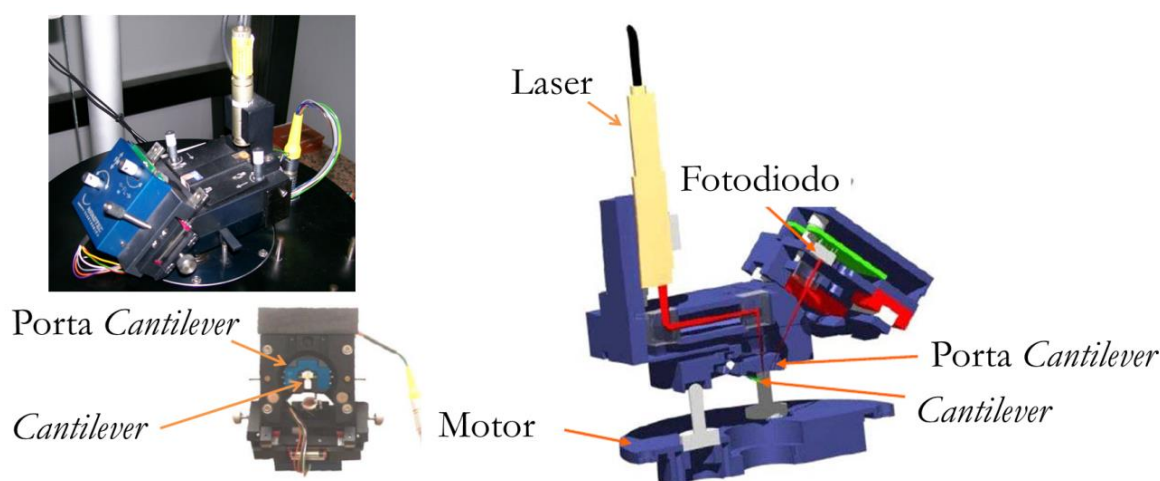


Fig. 3-11) Cabezal del equipo de AFM Nanotec Electronica SL; se observa la parte inferior del mismo conteniendo el porta *cantilever* así como el corte lateral que permite visualizar el sistema de detección de la deflección de los mismos.

Microscopía de Fuerza Atómica con Sonda Kelvin (KPFM – Kelvin Probe Force Microscopy)

La microscopía de fuerza atómica por sonda Kelvin es empleada para medir el potencial de contacto local. KPFM funciona por la aplicación de un voltaje de polarización o *bias* entre la punta conductora y la muestra. Esta microscopía puede determinar con resolución nanométrica el potencial de contacto local utilizando técnicas de lock-in apropiadas y un sistema de realimentación para ajustar la tensión de punta-muestra. En la configuración punta-muestra, la fuerza producida en la punta por el potencial electrostático (U) aplicado entre la punta y la muestra se puede escribir como:

$$F = 0,5 \times (\partial C / \partial z) \times U^2$$

donde U es la diferencia de potencial entre la punta y la muestra, C la capacitancia del sistema punta-muestra y $(\partial C / \partial z)$ es el gradiente de la capacitancia respecto de la distancia z . La geometría, así como también las propiedades dieléctricas del sistema punta-muestra se incluyen en este término $\partial C / \partial z$ donde un cambio local en las propiedades dieléctricas produce una variación en la señal de fuerza. U es un potencial continuo (U_{DC}), pero a menudo se aplica externamente un potencial alterno (U_{AC}), por lo tanto el potencial entre la punta y la superficie de la muestra puede ser descripto como:

$$U = U_{DC} + U_{AC} \text{sen}(\omega t)$$

de esta forma, la fuerza electrostática será:

$$F = 0,5 \times (\partial C / \partial z) \times (U_{DC} + U_{AC} \text{sen}(\omega t))^2$$

y puede ser escrita como la suma de tres términos:

$$F = F_{dc} + F_{\omega} \text{sen}(\omega t) + F_{2\omega} \text{sen}(2\omega t)$$

el término $F_{2\omega} \text{sen}(2\omega t)$ no depende del potencial continuo U_{DC} , pero es proporcional al cuadrado del potencial alterno U_{AC} que se mantiene fijo durante el experimento y además es proporcional a la derivada de la capacitancia respecto a la distancia; del estudio de $F_{2\omega} \text{sen}(2\omega t)$ se obtendrán las propiedades dieléctricas de la muestra siempre que la geometría del sistema punta-muestra se mantenga constante en la superficie.

El término $F_{\omega} \text{sen}(\omega t)$ es también proporcional a la derivada de la capacitancia y a los potenciales continuo y alterno. Como se señaló, U_{AC} se mantiene constante durante el experimento mientras que el potencial continuo puede variar de forma local en la muestra debido a los diferentes valores potenciales químicos en la superficie de la misma, por lo tanto este voltaje es una magnitud a determinar. Mediante el uso de técnicas de *lock-in*, $F_{\omega} \text{sen}(\omega t)$ y $F_{2\omega} \text{sen}(2\omega t)$ se pueden medir por separado y en función del modo de medición que se utiliza se extraerán diferentes propiedades de la muestra.

Suponiendo que la diferencia de potencial entre la punta y la muestra está compuesta por dos términos, $U_{DC} = U_{extdc} - \varphi$, donde U_{extdc} corresponde a un potencial constante aplicada externamente y φ es el potencial superficial. Entonces $F_{\omega} \text{sen}(\omega t)$ será:

$$F_{\omega} \text{sen}(\omega t) = (\partial C / \partial z) U_{DC} \cdot U_{AC} = (\partial C / \partial z) U_{AC} (U_{extdc} - \varphi)$$

KPFM se basa en un segundo sistema de retroalimentación el cual aplica un potencial externo con el valor adecuado para cumplir la condición $F_{\omega} \text{sen}(\omega t) = 0$. Esto implica que $U_{extdc} = \varphi$, por lo tanto la salida del sistema de retroalimentación en KPFM es una medida del potencial de superficie independientemente de las propiedades dieléctricas de la muestra e incluso de la punta para muestrear distancia. El modo convencional de operación para KPFM es medir simultáneamente, la topografía y la señal electrostática. Con el fin de mejorar la sensibilidad, algunos autores separan la topografía y las mediciones electrostáticas por la elección de las

Capítulo 3

primera y segunda frecuencias de resonancia del *cantilever* para cada uno de ellos. La primera resonancia se utiliza para la vibración mecánica y la segunda para el voltaje de polarización eléctrica ^[14, 17].

KPFM es una técnica de gran versatilidad al ser capaz de medir la función trabajo (ϕ) de una amplia gama de materiales en diferentes condiciones experimentales, registrando la fuerza de interacción electrostática entre dos objetos, la punta o sonda y la muestra. La función trabajo (ϕ) es la mínima energía necesaria para quitar un electrón desde el estado electrónico fundamental en un material dado. En un metal, ϕ puede definirse como la diferencia de energía entre un electrón en el vacío y un electrón en el nivel de Fermi del metal. En otros tipos de materiales, como semiconductores o aislantes, puede ser considerada como la diferencia de energía entre un electrón en el vacío y los electrones más débilmente unidos al sólido.

A fin de comprender mejor la información brindada por esta técnica se puede considerar un sistema formado por dos materiales próximos entre sí, cada uno con una dada función trabajo, ϕ_1 y ϕ_2 . Cuando dichos materiales se ponen en contacto eléctrico, los electrones fluyen del material de menor función trabajo al de mayor función trabajo para equiparar los niveles de Fermi, generándose una diferencia de potencial de contacto (CDP). La diferencia de cargas generadas en ambos materiales crea un campo eléctrico, el cual es eliminado aplicando un potencial externo (U_{extdc}) igual al potencial de contacto y que se corresponde a la diferencia de la función trabajo de ambos materiales. En este sentido, si se conoce la función de trabajo de uno de los materiales es posible determinar la del otro material mediante ^[18]:

$$\phi_2 = \phi_1 - q \cdot U_{extdc}$$

siendo ϕ_1 y ϕ_2 las respectivas funciones trabajo, U_{extdc} el potencial externo aplicado y q la carga elemental del e^- .

Para la determinación de la función trabajo de una muestra se necesita conocer la del material de la punta utilizada para barrer la superficie. Si no se dispone de dicha información se puede conocer la diferencia de potencial de contacto local y si se realiza comparativamente con una muestra de referencia será factible evaluar la función trabajo de la otra muestra. Por otra parte, ϕ para HOPG desnudo al aire posee un valor muy estable de 4,475 V ^[19] y por ello es factible usarlo como referencia.

Capítulo 3

Para estos estudios se utilizó el equipo SPM ya descrito en AFM pero se utilizaron *cantilevers* Budget Sensors (Innovative Solutions Bulgaria Ltd., Bulgaria) hechos de silicio recubierto con cromo y platino, con una frecuencia de resonancia en el rango de 60-90 kHz, una constante de fuerza nominal en el rango de 1-7 N/m y un radio de curvatura menor a 20 nm.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM – Scanning Electronic Microscopy)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) proporciona imágenes de topografía o información química de la superficie mediante la incidencia sobre la misma de un haz de electrones acelerados y la detección de las señales generadas (electrones secundarios, rayos X) luego de la interacción con la muestra.

Este tipo de microscopio permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos desde la escala nanométrica a la micrométrica. Esta técnica posee una gran profundidad de campo así como también una alta resolución, esto la hace especialmente útil para el análisis y la caracterización microestructural de objetos sólidos conductores ^[20].

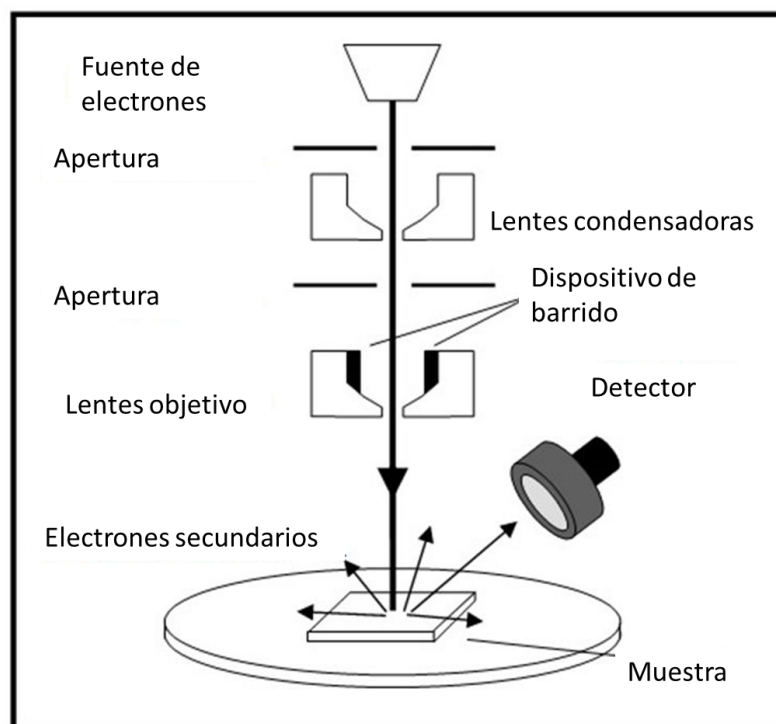


Fig. 3-12) Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

Capítulo 3

La Figura 3-12 muestra de manera esquemática un microscopio SEM. La columna consiste en un cañón de electrones, dos lentes condensadores, una lente objetivo y un sistema detector de electrones. El cañón emite electrones que son acelerados aplicando un voltaje de aceleración entre 1 y 25 keV. La fuente de electrones puede ser un filamento de tungsteno, un cátodo de hexaboruro de lantano o un cátodo frío o de emisión de campo (FEG-SEM). El haz de electrones es acelerado por el cátodo a un dado potencial mientras que un par de bobinas electromagnéticas denominadas lentes condensadoras de-magnifican el haz en una cierta proporción dada por la corriente aplicada a las mismas. Un segundo par de bobinas, llamadas lentes objetivos concentran el haz hasta una sección mínima de aproximadamente 5 nm. Un sistema de deflexión, frente a la última bobina, produce un barrido del haz de electrones en la muestra en sincronismo con la impresión en la pantalla del monitor para visualizar la imagen. Esto implica que a cada punto de la muestra le corresponde un punto de la imagen ^[21]. El elemento de la imagen o punto de la imagen, que está relacionado con la acción de barrido y la magnificación, es crítico para interpretar imágenes de SEM. Como fue descrito anteriormente, el barrido consiste de una serie de localizaciones discretas en las cuales se hace incidir el haz. El elemento de la imagen corresponde al tamaño del área más pequeña sobre la muestra (elemento de la muestra) desde la cual se transfiere información al detector o a la memoria de la computadora. Usualmente el elemento de la imagen se considera como un cuadrado, descrito por una medida lineal de diámetro o longitud del lado D . Considerando el barrido rectilíneo dividido en cuadrados de igual tamaño llenando toda el área barrida, la dimensión lineal del elemento de la imagen (píxel) que representa al correspondiente píxel de la muestra estará dada por la expresión:

$$D = \frac{L_{muestra}}{N} = \frac{L_{pantalla}}{NM}$$

donde $L_{muestra}$ es la longitud de barrido sobre la muestra y N es el número de puntos discretos a lo largo de la línea de barrido. La Magnificación (M) por otro lado, es un factor dado por la distancia de barrido en la imagen de pantalla y la distancia de barrido en la muestra ($M = L_{pantalla}/L_{muestra}$) ^[22]. Así, una magnificación de 10X corresponde a un tamaño de píxel de 10 μm y una magnificación de 100000X corresponde a un tamaño de píxel de 1 nm. Si se mantiene el número de píxeles constante, la Magnificación crece disminuyendo el área del barrido.

La gran profundidad de foco de este microscopio permite observar muestras con mucha rugosidad o con una gran variación en altura sin inconvenientes en condiciones de baja

magnificación (20 a 50X), siendo ésta una de las grandes ventajas del SEM. Otra ventaja del SEM es la gran variedad de señales emitidas por la muestra que pueden ser usadas para formar una imagen y obtener información cuantitativa y cualitativa de la misma.

Los electrones del haz pueden interactuar con la muestra de forma elástica o inelástica ya sea con núcleos atómicos o con los electrones del átomo. De acuerdo al tipo de interacción sufrida se emiten diferentes señales por parte de la muestra (Figura 3-13), las cuales pueden captarse con los diferentes detectores en el equipo.

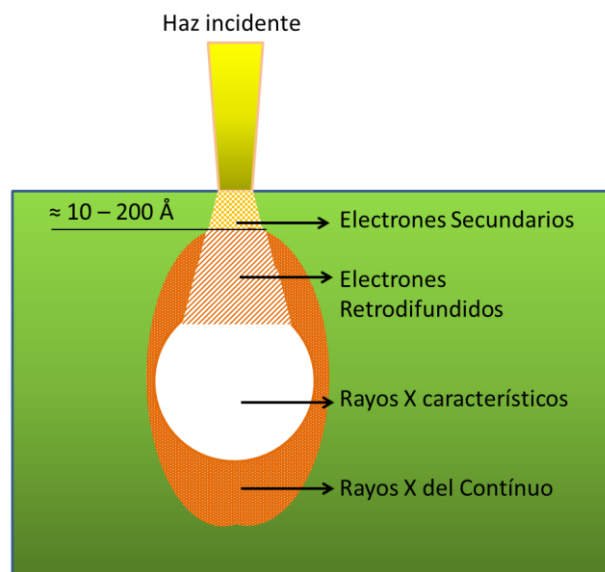


Fig. 3-13) Representación gráfica de las diferentes señales emitidas por la muestra luego de la interacción del haz de electrones con la misma.

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra pueden producirse dispersiones elásticas (cambios de dirección de los electrones incidentes sin cambio apreciable de energía) o dispersiones inelásticas (cambios de energía de los electrones incidentes sin cambio apreciable de dirección de los mismos). En el caso de dispersiones elásticas, la interacción del electrón puede ser con el núcleo o con electrones más externos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones que interactúan con los núcleos atómicos son desviados de su trayectoria sin pérdida apreciable de energía. El ángulo de deflexión más probable es 5° , pero puede variar entre 0 y 180° . Por tal motivo, es probable que algún electrón sea dispersado hacia atrás hasta salir de la muestra. Este tipo de electrones se denomina “*electrón retrodifundido o retrodispersado*” y su número

Capítulo 3

aumenta con el número atómico de la muestra. Los elementos más pesados son capaces de dispersar hacia atrás el 50% de los electrones incidentes. Por tal motivo, un detector de electrones retrodifundidos es capaz de ofrecer una imagen de la superficie siendo además sensible a las variaciones del número atómico de los elementos presentes en la muestra. Por ello, una imagen de electrones retrodifundidos da información de contraste químico. El segundo caso, se considera como interacción elástica a aquellas que sufre el electrón incidente con los electrones más periféricos de los átomos de la muestra, pues se pierde muy poca energía, no obstante, estrictamente hablando este tipo de interacciones debería ser considerada como inelástica. Muchos de los electrones de valencia que interactuaron con el haz incidente, son eyectados fuera de la muestra como “*electrones secundarios*” de baja energía (menor a 50 eV), por lo tanto solo podrán salir a la superficie con energía suficiente aquellos que se encuentren muy cercanos a la superficie. Existen dos fuentes principales de electrones secundarios, aquellos que son producto de la incidencia del haz de electrones de la fuente (SE1) y aquellos que son producto de la interacción de electrones retrodifundidos en camino hacia la superficie (SE2). Nuevamente, solo serán detectados aquellos cercanos a la superficie que puedan escapar sin pérdida apreciable de energía. Por tal motivo, un detector de electrones secundarios obtendrá información superficial de muy alta resolución. Existen diferentes tipos de detectores de electrones secundarios, el denominado *In-Lens* que se encuentra situado directamente encima de la muestra y el detector *Everhart-Thornley* (ET-SE) ubicado a un lado de la muestra. El detector *In-Lens* detecta específicamente electrones SE1 y no incluye señales de aquellos retrodifundidos ni de electrones SE2. El detector ET-SE, permite la detección de electrones secundarios de ambos tipos (SE1 y SE2), brindando principalmente detalles de topografía y mostrando además algo de contraste químico por los SE2 producidos por los electrones retrodifundidos.

Las interacciones inelásticas pueden ser de dos tipos. La interacción del electrón incidente con electrones de las capas internas del átomo produce su excitación emitiendo *rayos X característicos* del elemento. Este proceso da lugar a la generación de un espectro de *rayos X* de líneas características de los elementos presentes en la muestra. El detector de rayos X (Espectrómetro dispersivo en energía o EDS por sus siglas en inglés) recolecta la radiación proveniente de la muestra permitiendo obtener información analítica cualitativa y semicuantitativa. El segundo caso corresponde a la interacción inelástica del haz con los núcleos de los átomos presentes en la muestra. En la misma, la partícula incidente experimenta un cambio

de dirección emitiendo un cuanto de energía y generando lo que se conoce como “*espectro de rayos X del continuo*”^[20] ^[22].

Durante el desarrollo de esta tesis, se empleó el microscopio FE-SEM Sigma perteneciente al Laboratorio de Microscopia Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), Facultad de Matemática Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba. Este microscopio electrónico de Barrido de alta resolución posee un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky optimizado para trabajar en altas y bajas corrientes. Cuenta con detectores de electrones secundarios *In lens* y ET-SE, detector de electrones retrodifundidos y detector EDS para análisis semicuantitativo. El sistema de control del instrumento se realiza a través de una computadora personal con una interfase gráfica de 32 bits. La resolución máxima de las imágenes es de 3072×2304 pixels, y pueden presentarse en cuadros múltiples, permitiéndose el registro simultáneo de imágenes adquiridas con distintos detectores^[23].

Técnicas espectroscópicas

Espectroscopía Raman

La interacción de un haz de luz monocromática con la materia produce la dispersión de parte de la radiación incidente, la mayor parte (99%) posee la misma frecuencia que la radiación incidente y se denomina *Dispersión Rayleigh*, mientras que el 1 % restante presenta una variación en la frecuencia denominándose *Dispersión Raman*. La diferencia entre el nuevo valor de frecuencia y el original es característica de la molécula irradiada y numéricamente igual a algunas frecuencias de vibración o rotación de la molécula^[24]. Dentro de las dispersiones Raman, las líneas de *Stokes* representan aquellas transiciones en las que el estado final corresponde a un nivel vibratorio de número cuántico vibracional superior al del estado inicial. Las líneas *anti-Stokes* resultan de las transiciones en las que el número cuántico vibracional final es inferior al inicial. Así pues los desplazamientos de frecuencia son una medida de la energía necesaria para producir transiciones de tipo vibracional o rotacional^[25].

La espectroscopia Raman implica tan solo el 1% de colisiones inelásticas de la luz con la materia, siendo el efecto Raman muy débil y presentando de esta forma muchas limitaciones. Un haz de excitación intenso, por ejemplo, el haz de luz monocromático proveniente de una fuente

Capítulo 3

laser (Ar; He/Ne), aumenta la intensidad de radiación dispersada y por lo tanto la sensibilidad del método Raman ^[26].

Para que una radiación sea activa en Raman, es preciso que durante la vibración se produzca un cambio en la polarizabilidad de la molécula ^[24], a su vez la intensidad de la radiación dispersada dependerá de la magnitud de la variación durante la vibración ^[25]. En la actualidad la espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución capaz de proporcionar información química y estructural de compuestos orgánicos y/o inorgánicos permitiendo su identificación. Esta técnica de análisis se realiza directamente sobre el material a analizar (se puede realizar sobre muestras sólidas o líquidas) sin necesidad de preparación especial y no conlleva ninguna alteración de la superficie siendo un método no destructivo.

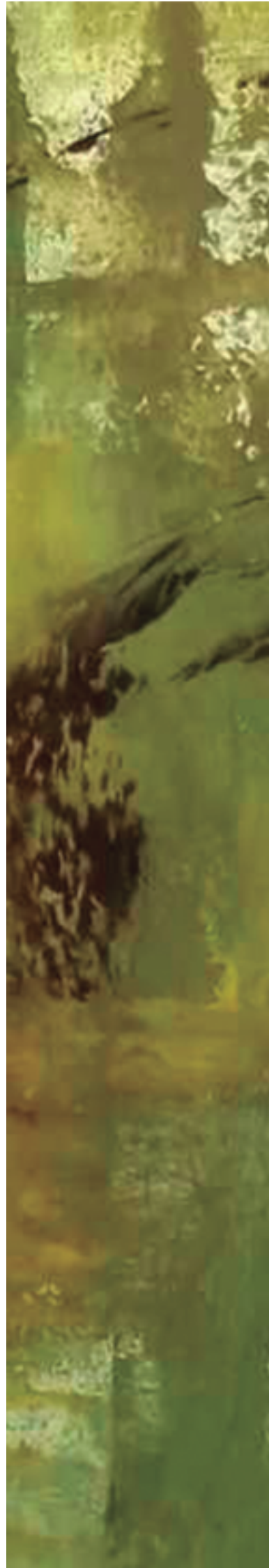
Durante este trabajo de tesis se empleó la técnica espectroscopia de absorción Raman utilizando el equipo Microscopio Confocal Raman (LABRAM-HR, Horiba Jobin-Yvon) empleando un láser de Argón a 514,5 nm.

- [1] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, "*Electroquímica moderna*", Reverté, Barcelona, **1979**.
- [2] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, "*Electrochemical methods. Fundamentals and applications*", 2nd ed. ed., John Wiley & Sons, Inc/John Wiley & Sons, Inc, New York, **2001**.
- [3] J. Wang, "*Analytical electrochemistry*", 3rd ed. ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [4] R. S. Nicholson, I. Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems", *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 706-723.
- [5] J. M. Costa, "*Diccionario de química física*", Ediciones Diaz de Santos, **2005**.
- [6] J. A. G. Fernández, "*Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, **1989**.
- [7] D. A. Skoog, D. M. West, S. Crouch, "*Fundamentos de química analítica*", Thomson, **2005**.
- [8] D. C. Harris, V. B. Navarro, Á. B. Murcia, "*Análisis químico cuantitativo*", Reverté, **2006**.
- [9] D. Johnson, N. Hilal, W. R. Bowen, in *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**, 1-30.
- [10] P. C. Braga, D. Ricci, "*Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications*", Humana Press, Totowa, New Jersey, **2004**.
- [11] G. Haugstad, "*Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [12] *U. o. Cambridge*, Tip and Cantilever, <http://www.doitpoms.ac.uk/>
- [13] A. Vilalta-Clemente, A. Gloystein, "Principles of Atomic Force Microscopy", *Physics of Advanced Materials Winter School* **2008**, 1-8.
- [14] NANOTEC, "*NANOTEC SPM User Manual*", Vol. 1, **2012**.
- [15] F. M. Etzler, J. Drelich, in *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Chapter 6, Atomic Force Microscopy for Characterization of Surfaces, Particles, and Their Interactions*, Elsevier, **2012**, 307-331.
- [16] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 013705-013713.
- [17] NANOTEC, "*NANOTEC SPM User Manual*", Vol. 2, **2012**.
- [18] J.-P. Aimé, P. D. Santis, M. Cavallini, J. Gómez-Herrero, F. Jäckel, N. Lorente, R. Lazzaroni, S. Myung, R. Paparcone, P. Viville, P. Samorí, "*Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging. Manipulation of Molecules and Nanostructures.*", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [19] W. N. Hansen, G. J. Hansen, "Standard reference surfaces for work function measurements in air", *Surface Science* **2001**, *481*, 172-184.
- [20] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, "*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*", Springer, US, **2012**.
- [21] L. Reimer, "*Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*", Springer Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [22] R. Egerton, "*Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*", Springer, US, **2006**.
- [23] J. del Barrio, E. Blasco, C. Toprakcioglu, A. Koutsoubas, O. A. Scherman, L. Oriol, C. Sánchez-Somolinos, "Self-Assembly and Photoinduced Optical Anisotropy in Dendronized Supramolecular Azopolymers", *Macromolecules* **2014**, *47*, 897-906.
- [24] E. D. Olsen, "*Métodos ópticos de análisis*", Reverté, Barcelona, **1990**.
- [25] W. F. Pickering, "*Química analítica moderna*", Reverté, Barcelona, **1980**.
- [26] P. Atkins, J. De Paula, "*Química Física*", Médica Panamericana, Buenos Aires, **2007**.

Capítulo 3

CAPÍTULO 4

Métodos de modificación superficial



Métodos de modificación superficial

Considerando los objetivos de la presente tesis, donde se hace énfasis en el desarrollo de nuevos materiales híbridos orgánico/inorgánico, particularmente en el empleo de moléculas dendríticas para funcionalizar o modificar superficies generando materiales nanoestructurados y conociendo la importancia de generar nuevos materiales diseñados de manera inteligente aprovechando las características y propiedades propias de la nanoescala, surge el interés por adentrarse en lo que se denomina “Química Supramolecular”.

La química supramolecular es una disciplina que constituye uno de los pilares fundamentales en la nanociencia y la nanotecnología. El término supramolecular hace referencia a un conjunto ordenado de moléculas que se mantienen unidas por interacciones no covalentes ^[1]. Esta disciplina se enfoca en las interacciones entre dos o más moléculas, las cuales sin formar enlace químico covalente entre ellas, son capaces de construir, de forma dinámica conglomerados o agregados moleculares de tamaño nano y micrométrico ^[2]. Estas unidades moleculares capaces de formar asociaciones de moléculas, quizás menos estables, más lábiles y más flexibles que aquellas formadas por uniones covalentes, son elementos esenciales en ciencias emergentes como la nanotecnología ^[3].

La extensión de los conceptos y características de la química supramolecular de especies discretas a entidades polimoleculares está abriendo nuevas perspectivas en la ciencia de los materiales. De esta forma queda definido un campo de materiales supramoleculares, el cual descansa sobre la aplicación explícita de interacciones moleculares y procesos de reconocimiento para el control de la acumulación o crecimiento de dichas estructuras, su arquitectura y las propiedades de los auto-ensamblados polimoleculares ^{[4] [5] [6]}. El auto-ensamble espontáneo pero dirigido es de gran interés para el diseño supramolecular, la síntesis y la ingeniería de nuevos materiales capaces de presentar nuevas propiedades ^[7].

Capítulo 4

Los procesos de auto-ensamblado comunes en toda la naturaleza han sido ampliamente estudiados. Involucran componentes preexistentes (partes separadas o distintas de una estructura desordenada), es un proceso reversible y puede ser controlado mediante el diseño adecuado de los componentes. Es importante resaltar que "Auto-ensamble" no es sinónimo de "formación". El auto-ensamble refleja indirectamente información codificada en los componentes individuales (como la forma, las propiedades superficiales, la carga, la polarizabilidad, etc.) y dichas características determinan las interacciones entre ellos. El diseño de los componentes que se organizan en patrones y funciones deseadas es la clave para las aplicaciones del auto-ensamble ^[8].

Las moléculas de tipo dendríticas empleadas en este trabajo de tesis (Ver Capítulo 2) pueden interaccionar de manera no covalente para formar agregados moleculares ordenados sobre las superficies, otorgando a las mismas nuevas propiedades que dependen de las características de la película generada. El control de la modificación superficial a escala nanométrica, basándonos en moléculas orgánicas pequeñas nos lleva a definir la metodología de trabajo empleada. Existen dos enfoques para la construcción de nanoestructuras, de arriba hacia abajo o *top down* y de abajo hacia arriba o *bottom up* ^[9]. En la tecnología descendente o *top down* se parte de materiales con formato grande y se pretende obtener motivos cada vez más pequeños, este proceso se realiza por corte o división, empleando diferentes tipos de litografía, ataque químico, abrasión, etc. Las tecnologías descendentes se hacen más complejas y costosas a medida que se requiere generar objetos más pequeños, además debido al gran desperdicio de material, esta metodología se vuelve poco eficiente ^[10].

El método ascendente o *bottom up* permite construir materiales y dispositivos a partir de la manipulación o el reconocimiento y ensamble de sus componentes últimos, es decir átomos, moléculas sencillas, proteínas, nanopartículas, nanotubos, etc. A partir de la conocida frase de Richard Feynman ^[11], James Gimzewski ^[12] vaticinó a fines de los años 90 que a través del diseño, la síntesis y la experimentación, sin duda hay mucho más espacio en el "fondo" para aumentar la complejidad molecular y las funcionalidades, promulgando una ciencia apasionante sobre una base molecular. Mediante esta estrategia ascendente, los químicos han aprendido a controlar el tamaño, forma y funcionalidades de una gran variedad de moléculas. Es posible sintetizar moléculas, como por ejemplo las tipo dendrítica, con propiedades físicas interesantes, las cuales son excelentes bloques constructores para generar nuevos materiales nanoestructurados,

mediante el auto-ensamblado. Este tipo de estrategia es extremadamente práctica para la fabricación de nuevas nanoestructuras.

Durante el desarrollo de la tesis, se empleó la estrategia *bottom up* para desarrollar materiales nanoestructurados híbridos orgánico/inorgánico. Estos nuevos materiales fueron funcionalizados estratégicamente, aprovechando las diferentes propiedades dendríticas, para desarrollar nuevos sensores electroquímicos. Mediante el auto-ensamblado de moléculas dendríticas sobre superficies de carbono se desarrollaron superficies nanoestructuradas, las cuales luego de un exhaustivo estudio electroquímico, microscópico y espectroscópico resultaron prometedoras en el desarrollo de sensores de L-Cisteína y de Peróxido de hidrogeno.

Dentro de la variedad de técnicas que existen para la generación de películas finas, una muy conocida y simple es el *Dip-coating* convencional, esta técnica se basa en la introducción de forma vertical de la superficie a modificar en la solución de interés, en contacto con la misma se establecen equilibrios de adsorción y desorción sobre la superficie. Luego de la incubación se retira el sólido modificado de manera de dejar decantar por acción de la gravedad el líquido sobrante. Por último, se procede a la evaporación del solvente (Figura 4-1). Este método genera películas finas haciendo uso de las fuerzas de adhesión y las características de viscosidad propias del líquido a emplear. Este método es antiguo, simple y eficiente, teniendo como desventaja la generación de defectos asociados a las diferentes velocidades de los procesos, es decir la velocidad en que se adsorbe y la velocidad de evaporación del solvente ^[13] ^[14].

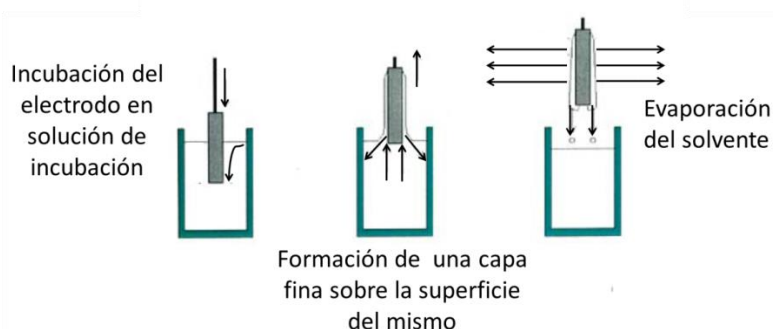


Fig. 4-1) Representación gráfica de la técnica de *dip-coating*.

La técnica de *dip-coating* convencional, es la base de las metodologías de modificación empleadas durante la tesis. Durante la incubación, la superficie está en contacto íntimo con la

solución produciéndose equilibrios de adsorción y desorción dependientes de la concentración de moléculas en solución y del tiempo de incubación. El proceso de evaporación del solvente, lleva a un aumento progresivo de la concentración de moléculas en contacto directo con la superficie ^[15].

Métodos de modificación empleados en esta tesis

Dip-coating o incubación en solución

La Figura 4-2 muestra de manera esquemática el proceso de modificación. En este caso, variando el tiempo de incubación o la concentración de la especie en solución es posible controlar la modificación superficial. El *dip-coating* o incubación (de aquí en adelante se denominara proceso de incubación) se realizó por inmersión de la superficie de carbono (Carbono Vítreo –GCE- o Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado –HOPG-) en una solución de dendrones o moléculas hiperramificado de concentración conocida. Luego de un cierto tiempo de incubación (el cual se detalla en cada caso particular) se enjuagó la superficie de forma exhaustiva con etanol absoluto y agua MQ, y se estudió en el momento sin dar tiempo a que la superficie se deshidrate (excepto para los estudios empleando microscopías, donde la superficie fue secada bajo flujo de nitrógeno). En este caso, se posee un control exacto de la concentración de dendrón o hiperramificado en solución y además un control estricto del tiempo de incubación. De esta forma se generan películas ordenadas resultado de las interacciones entre las diferentes moléculas en solución, las moléculas adsorbidas y la difusión de las mismas desde el seno de la solución hacia la superficie.

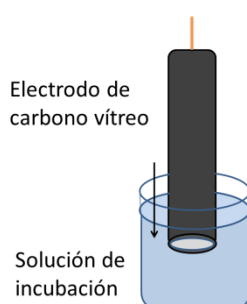


Fig. 4-2) Esquema de la metodología de modificación por *dip-coating* o incubación, se observa al electrodo de trabajo introducido en la solución de incubación.

Este tipo de metodología de modificación se empleó para evaluar el cubrimiento superficial así como la cinética de adsorción y propiedades eléctricas de las películas generadas. Los Capítulos 5 y 6 (superficies modificadas con los dendrones G1-NO₂, G2-NO₂ y G1-NH₂) muestran resultados para superficies modificadas por incubación así como también la primera parte del Capítulo 7 (Boltorn®H30).

Tanto los dendrones como los polímeros hiperramificados, son completamente solubles en el solvente Dimetilsulfóxido (DMSO). Este solvente posee una baja presión de vapor lo que permite desarrollar periodos de incubación largos sin cambios drásticos en la concentración de la solución ^[16], razón por la cual fue elegido como solvente para la metodología de modificación por *dip-coating*.

Se prepararon soluciones de las moléculas dendríticas pesando la cantidad necesaria de cada especie (de acuerdo a la concentración definida en cada caso) enrasándose luego con el volumen necesario de DMSO. Las soluciones de G1-NO₂ presentaron un color ligeramente amarronado y resultaron sumamente estables en el tiempo. No fue el caso de las soluciones de G2-NO₂, las mismas resultaron estables por aproximadamente 2 semanas y presentaron un color ligeramente amarillo. Las soluciones de G1-NH₂ resultaron sumamente inestables preparándose en consecuencia en el momento de uso. Las soluciones de los dos polímeros hiperramificados utilizados (Boltorn®H30 y Boltorn®H40) son incoloras y además muy estables en el tiempo.

Drop-casting o colocación de una gota y posterior evaporación

El método de *drop-casting*, como lo muestra la Figura 4-3, consiste en la colocación de una gota de solución conteniendo las moléculas orgánicas, y la posterior evaporación del solvente ^[17] ^[18] ^[19]. La superficie así modificada se estudia inmediatamente. En este caso es necesario emplear un solvente con una presión de vapor mayor a fin de minimizar el tiempo de preparación de la superficie. Se genera un recubrimiento diferente, se emplea la totalidad del material polimérico en solución para recubrir la superficie generándose películas de mayor espesor. Se tiene en éste caso un aumento progresivo de la concentración de la solución en contacto con la superficie a medida que el solvente se evapora. Estos detalles experimentales provocan la formación de una película más gruesa y a la vez menos adherida.

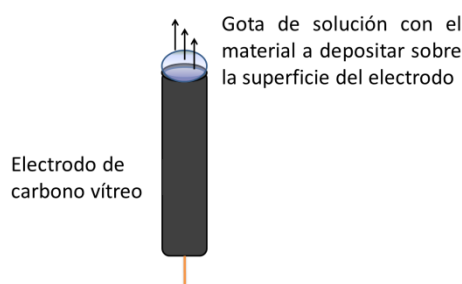


Fig. 4-3) Esquema de la metodología de modificación por *drop-casting*, el electrodo es modificado agregando una gota de solución conteniendo la molécula dendrítica y dejando evaporar el solvente.

Este tipo de metodología se empleó en la segunda parte de la tesis, particularmente en los Capítulos 7 y 8, para la modificación superficial con moléculas a las que se incorporó cationes cobre en su interior.

Los polímeros hiperramificados Boltorn®H30 y Boltorn®H40 son solubles en DMF (dimetilformamida), este solvente tiene la particularidad de poseer una mayor presión de vapor ^[20] respecto a DMSO, lo que lo hace especialmente útil para este tipo de metodología de modificación. Por otro lado la mezcla de solvente DMF-H₂O presentó un buen grado de solubilidad para los polímeros hiperramificados y una velocidad de evaporación mayor (tiempo de evaporación de 30 minutos para un volumen de 2-3 μ L).

Las soluciones empleadas para modificar la superficie mediante *drop-casting* se prepararon pesando la cantidad necesaria de polímero hiperramificado y CuCl₂·H₂O enrasando con una mezcla de solventes DMF-H₂O/10:90 y se llevándose a un dispositivo ultrasónico durante 30 minutos para facilitar la incorporación de los cationes dentro de los polímeros hiperramificados.

Bibliografía

- [1] C. Núñez González, Tesis de Doctorado, "*Diseño, síntesis y propiedades de nuevos receptores aza-, oxaaza- y tioaza- macrocíclicos y de sus complejos metálicos*", Universidad de Santiago de Compostela (Facultad de Química),
- [2] J.-M. Lehn, "Supramolecular Chemistry -Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel lecture)", *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 89-112.
- [3] Á. Antelo Queijo, Tesis de Doctorado, "*Arquitecturas supramoleculares generadas por nuevos derivados de ciclodextrinas y ácidos biliares*", Universidad de Santiago de Compostela (Departamento de Química),
- [4] C. Musumeci, A. Liscio, V. Palermo, P. Samorì, "Electronic characterization of supramolecular materials at the nanoscale by Conductive Atomic Force and Kelvin Probe Force microscopies", *Materials Today* **2014**, *17*, 504-517.
- [5] K.-T. Wong, D. M. Bassani, "Energy transfer in supramolecular materials for new applications in photonics and electronics", *NPG Asia Materials* **2014**, *6*, e116.
- [6] J. Boekhoven, S. I. Stupp, "25th anniversary article: Supramolecular materials for regenerative medicine", *Advanced Materials* **2014**, *26*, 1642-1659.
- [7] J.-M. Lehn, "Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers", *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 814-831.
- [8] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales", *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
- [9] J. I. Paez, Tesis Doctoral, "*Moléculas dendríticas funcionales aplicadas a la síntesis de nanoestructuras híbridas orgánico-inorgánico*", Universidad Nacional de Córdoba (Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas.), **2011**.
- [10] P. A. S. Domingo, "*La nanotecnología*", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **2010**.
- [11] R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom [data storage]", *Journal of Microelectromechanical Systems* **1992**, *1*, 60-66.
- [12] J. K. Gimzewski, C. Joachim, "Nanoscale science of single molecules using local probes", *Science* **1999**, *283*, 1683-1688.
- [13] A. Goldschmidt, H. J. Streitberger, "*BASF Handbook on Basics of Coating Technology*", Vincentz Network, **2003**.
- [14] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, "*Organic Coatings: Science and Technology*", Wiley, **2007**.
- [15] H. Bach, D. Krause, "*Thin Films on Glass*", Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [16] DMSO - Hoja de seguridad, <http://www.gaylordchemical.com/>, <http://www.gaylordchemical.com/uploads/images/pdfs/literature/GHS-DMSO-ES.pdf>
- [17] M. Mannini, "*Molecular Magnetic Materials on Solid Surfaces*", Firenze University Press, **2009**.
- [18] K. Kalantar-zadeh, B. Fry, "*Nanotechnology-Enabled Sensors*", Springer US, **2007**.
- [19] S. D. Brotherton, "*Introduction to Thin Film Transistors: Physics and Technology of TFTs*", Springer International Publishing, **2013**.
- [20] DMF - Hoja de seguridad, <http://iio.ens.uabc.mx/>, <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/nn-dimetilformamida.pdf>

CAPÍTULO 5

G1-NO₂ Y G2-NO₂

Sobre superficies de carbono:
Efecto de la generación del
dendrón



G1-NO₂ y G2-NO₂ sobre superficies de carbono

Efecto de la generación del dendrón

Recordando el título del trabajo de tesis “Diseño, preparación y caracterización de materiales dendronizados con aplicación en sensores electroquímicos” vemos que el fin último del trabajo de tesis es el desarrollo de un sensor, particularmente un sensor electroquímico. Los métodos electroquímicos han sido ampliamente utilizados para el desarrollo de sensores debido a su gran versatilidad, alta eficiencia, maleabilidad, posibilidad de automatización y bajo costo. El desarrollo de este tipo de sensores es sumamente interesante ya que tienen la posibilidad de ser incorporados a dispositivos compactos o portátiles. Asimismo, las características fisicoquímicas de la plataforma sensora, como por ejemplo, la capacidad de transferencia de carga, las propiedades electrocatalíticas, la cinética de adsorción, etc, son igual de relevantes a fin de entender y diseñar de manera apropiada dichas superficies.

Los electrodos que contienen carbono en alguna de sus muchas formas han sido ampliamente utilizados en técnicas electroquímicas ^{[1] [2] [3]}. Poseen una buena conductividad eléctrica, una ventana de potencial amplia para estudiarlos, baja corriente de fondo, son químicamente inertes y de bajo costo comparado con otros electrodos sólidos. Si bien la velocidad de transferencia electrónica es a menudo menor que la observada para electrodos de metales nobles, la reactividad a la transferencia electrónica está fuertemente afectada por el origen y la historia de la superficie de carbón. El electrodo de carbono vítreo es una forma de carbono, que como su nombre lo indica, es similar al vidrio y combina alguna de las propiedades del vidrio con otras propias del carbono. La estructura del carbono vítreo consiste en planos grafiticos organizados de manera aleatoria en una topología compleja. El carbono vítreo posee propiedades isotrópicas por ello, no requiere en el uso una orientación en particular del dispositivo ^[4].

Capítulo 5

Los electrodos a base de carbono, incluido el electrodo de carbono vítreo, comparten una estructura básica de anillos aromáticos de seis miembros con uniones sp^2 , diferenciándose entre ellos en la densidad relativa de bordes de plano y planos basales que les da diferentes características en cuanto a la transferencia electrónica y la capacidad de adsorción. Es conocido que los bordes de las caras planas exhiben una cinética electrónica más rápida en consideración con el plano basal ^[5]. Por otro lado, el alto grado de deslocalización de electrones π junto con las fuerzas débiles de Van del Waals provee buena conductividad eléctrica.

Alterar deliberadamente la superficie del electrodo puede impartir mayor sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y estabilidad de los dispositivos sensores. El control de las características del electrodo así como su reactividad está asociado a la modificación superficial ^[4].

La derivatización de las superficies puede ser llevada a cabo mediante diferentes estrategias. Una de ellas es la electropolimerización, donde por técnicas electroquímicas se generan radicales que reaccionan formando una película polimérica sobre el electrodo ^[6]. Una segunda estrategia es la modificación covalente empleando grupos oxidables como los ácidos carboxílicos localizados en la superficie del electrodo y que sirven como grupos de anclaje. En particular, la reducción electroquímica de sales de arildiazonio genera capas orgánicas covalentemente unidas sobre superficies de carbono ^{[7] [8] [9]}. Una tercera estrategia es el empleo de electrodos de pasta de carbono, a los cuales es posible incorporarles diferentes especies de forma mecánica ^{[10] [11]}. Otra estrategia es la adsorción física a través de interacciones supramoleculares de diferentes moléculas sobre el sustrato de carbono. Por ejemplo, interacciones atractivas entre anillos aromáticos favorecen la adsorción espontánea sobre superficies de carbono ^[12]; es necesario considerar aquí el efecto de los sustituyentes del anillo, los cuales afectan la magnitud de dicha interacción. Wuest y colaboradores reportaron que el 1,3,5 trinitrobenzeno se adsorbe tres veces más rápido que el nitrobenzeno, y que la presencia de un grupo carboxílico en el anillo aromático incrementa la superficie de unión sobre grafito ^[13].

Considerando la naturaleza de las moléculas dendríticas y la posibilidad de interacciones de tipo π - π *stacking* entre anillos aromáticos, en este trabajo de tesis se emplearon condiciones apropiadas para modificar los electrodos de carbono vítreo principalmente a través de procesos de adsorción física.

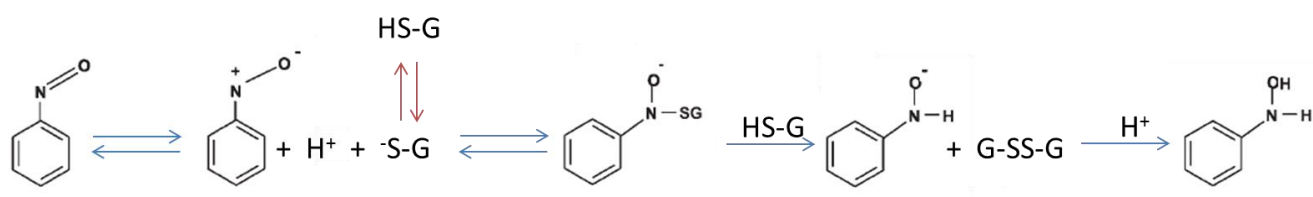
La capacidad de las moléculas dendríticas empleadas (G1-NO₂ y G2-NO₂) de interactuar de manera no covalente formando agregados moleculares, las hace bloques constructivos especialmente útiles para procesos de auto-ensamblado superficial. La adsorción física, por auto-ensamblado, es una forma simple de crear películas poliméricas sobre la superficie del electrodo sin requerir pretratamiento de la superficie, orientación particular de la misma o equipamiento especial ^[14].

Estos dendrones, como se comentó en el capítulo 2, son moléculas con estructura perfectamente definida y altamente ramificada. El comportamiento del dendrón y la adsorción del mismo sobre la superficie está dominado por un lado por sus características estructurales y geométricas, tipo de monómero o la naturaleza de los grupos funcionales periféricos, el punto focal y el número de generación. Por el otro, el segundo aspecto a tener en cuenta es el grado de dendronización, es decir el número de dendrones por unidad de volumen, donde las interacciones dendrón/dendrón y dendrón/sustrato deben ser consideradas.

Refiriéndonos más específicamente al trabajo desarrollado durante esta tesis, la funcionalización del electrodo con grupos nitro electroactivos es de gran importancia en el desarrollo de sensores. Anteriormente fue reportada por nuestro grupo de trabajo la adsorción espontánea y rápida del dendrón G1-NO₂ sobre superficies de oro y carbono ^[15]. La presencia de los grupos funcionales nitro permitió evaluar electroquímicamente la modificación, proponiendo además los mecanismos que tienen lugar durante la reducción irreversible de los grupos nitro a los correspondientes productos hidroxilamina y la posterior oxidación cuasi reversible a grupos nitroso. La película formada exhibió una buena respuesta redox para la cupla nitroso/hidroxilamina adsorbida así como también evidenció un efecto electrocatalítico en la oxidación de NADH (Nicotinamida Adenina Dinucleotido reducida) ^[12].

Se ha reportado además el empleo de grupos nitro para la detección de tioles como L-Cisteína. Compton y colaboradores propusieron la derivatización de superficies de carbono con grupos nitro unidos covalentemente a grafito en polvo que posteriormente es empleado para modificar el electrodo de carbono, los cuales permiten detectar tioles a potenciales de trabajo menores comparado con electrodos sin modificar. Estos autores además propusieron el mecanismo de reacción que tiene lugar, el cual se muestra a continuación de forma general para glutatión (G):

Capítulo 5



Se plantea que la oxidación del tiol a su correspondiente disulfuro se acopla a la reducción química de los grupos nitroso previamente generados electroquímicamente a partir del producto hidroxilamina ^[16]. Otros antecedentes en el tema fueron reportados por Kubota y colaboradores, quienes propusieron la detección electrocatalítica de L-Cisteína mediante la derivatización de un electrodo de carbono con grupos nitro soportados sobre una plataforma nanoestructurada. En este caso, el ácido ditionitrobenzoico se une covalentemente a nanopartículas de oro, las cuales son empleadas junto con polietilenglicol y nanotubos de carbono, para modificar un electrodo de carbono vítreo ^[17].

Los tioles biológicos como la cisteína juegan un rol central en el metabolismo y la homeostasis celular. La cisteína está involucrada en una variedad de funciones celulares como la síntesis de proteínas y la detoxificación ^[18], metabolismo, reacciones de transferencia de metilos y reacciones de fijación de carbono ^[19]. Desórdenes en el metabolismo de la cisteína incluyen enfermedades como Cistinosis, enfermedad autosómica recesiva y Cistinuria, un desorden hereditario común relacionado con el transporte de aminoácidos. Asimismo, niveles alterados de cisteína han sido relacionados con la Hiperhomocisteinemia, así como con un gran número de enfermedades incluidas Parkinson y Alzheimer (AD) ^[20]. Se han encontrados niveles elevados de cisteína en plasma en pacientes que padecían dichas enfermedades ^[21]. Específicamente el AD es un trastorno neurodegenerativo progresivo y devastador del cerebro caracterizado por la pérdida de neuronas y sinapsis, particularmente en las regiones relacionadas con la memoria y la cognición ^[22]. El diagnóstico clínico de la AD se basa en una combinación de pruebas neuropsicológicas y exámenes físicos, neurológicos y de laboratorio, que ocurre en una etapa tardía de la enfermedad. Recientemente, se revisaron los criterios diagnósticos de la enfermedad en una etapa previa a la demencia, encontrando que los pacientes que padecían los primeros estadios de AD presentaban un aumento de Cisteína (aproximadamente del 20-25 %) respecto a pacientes sanos ^[23], es por ello que resulta de gran importancia la capacidad de detección de la misma. En este sentido, la funcionalización del electrodo con moléculas dendríticas que poseen un gran número de grupos nitro en su estructura es de gran interés práctico. Asimismo, el estudio

fisicoquímico de la modificación y el diseño racional de la superficie nanoestructurada es igualmente importante para evaluar las propiedades, comportamiento y capacidades de la misma.

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos con superficies de carbono modificadas con dendrones que presentan grupos nitro en su periferia. Se evaluaron los dendrones de primera y segunda generación G1-NO₂ y G2-NO₂. En primer lugar se describen los resultados obtenidos de la caracterización macroscópica del sistema, enfocándose en el estudio de las propiedades fisicoquímicas de la película formada. Se consideran aspectos como el grado de cubrimiento, ordenamiento y comportamiento eléctrico del material híbrido resultante, considerando en todos los casos el efecto de la generación del dendrón así como el número de grupos funcionales periféricos. Seguidamente se describen los resultados microscópicos, los cuales corroboran las propiedades macroscópicas observadas.

5-1 Condiciones experimentales

Sustrato de carbono

Para las mediciones electroquímicas se empleó como sustrato de trabajo un electrodo de carbono vítreo (GCE por sus siglas en inglés) (CHI Instruments, Inc. Austin, TX) de 3,0 mm de diámetro. El cual fue pulido usando alúmina (Buehler) de 1,0 y 0,3 μm y enjuagado con abundante agua Milli-Q (Millipore Corp., USA). Luego del pulido el electrodo fue ultrasonificado durante 1 minuto en agua Milli-Q y secado bajo flujo de nitrógeno. Para las mediciones de microscopía de fuerza atómica se emplearon sustratos de carbono pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) (SPI Supplies - Structure Probe, Inc. West Chester, USA). El cual previo a la modificación fue exfoliado numerosas veces empleando cinta adhesiva simple faz, 3M® de manera de exponer una superficie de HOPG limpia. La respuesta electroquímica de este sustrato es similar a la del GCE y es plana a escala atómica, lo que permite analizar mejor los procesos de formación de monocapas o películas delgadas.

Sustrato de oro

Para las mediciones de espectroscopía Raman se emplearon como sustrato láminas delgadas de oro (aproximadamente 200 nm) depositadas sobre vidrio borosilicato, que se

comercializan con el nombre de placas *Robax* y son provistas por la firma Arrandee® de Werther, Alemania. Como la adherencia del oro al vidrio no es buena, el fabricante deposita previamente una capa intermedia de cromo (menor a 4 nm de espesor) para lograr una mejor adhesión del oro al soporte.

Modificación de la superficie de carbono

La superficie de carbono fue incubada en solución de dimetilsulfóxido (DMSO) conteniendo G1-NO₂ o G2-NO₂. Este proceso se realizó en diferentes condiciones de concentración de dendrón y durante distintos tiempos de incubación que se aclaran oportunamente en cada caso. Luego de la incubación, la superficie se enjuagó con etanol y agua Milli-Q e inmediatamente se utilizó para su análisis. En el caso de las mediciones de AFM, se secó además bajo flujo de nitrógeno antes de la observación.

Soluciones electrolíticas

Se utilizó como solución electrolítica una solución amortiguadora de fosfatos (BPS) de pH 7,0 la misma se preparó disolviendo las sales K₂HPO₄/KH₂PO₄ en agua Milli-Q (Millipore Corp., USA). Para el estudio de la transferencia de carga, se utilizaron soluciones de K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ y Ru(NH₃)₆Cl₃/Ru(NH₃)₆Cl₂, preparadas disolviendo las respectivas sales en BPS 0,1 M.

Medidas de VC y EIE

Los voltamperogramas se obtuvieron empleando un analizador electroquímico multifunción (Ch. Instruments CHI 760 C) en el intervalo de -1,00 a 0,60 V con una velocidad de barrido de 0,10 Vs⁻¹ a menos que se indique lo contrario. Los espectros de impedancia se obtuvieron al potencial de circuito abierto con una amplitud de 0,01 V en la perturbación en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 0,01 Hz.

Medidas de AFM

Para la obtención de las imágenes de AFM se empleó un equipo electrónico comercial de Nanotec Electronica SL operando en modo contacto intermitente a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se emplearon puntas comerciales de nitruro de silicio de frecuencia de oscilación de 70 kHz y constante de fuerza nominal de 0,05-0,10 N.m⁻¹ y radio de curvatura

menor a 20 nm. La adquisición y el procesamiento de las imágenes se realizaron mediante el software de uso libre WSxM 5.0 ® [24].

Medidas de espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron empleando el Microscopio confocal Raman (LABRAM-HR, Horiba Jobin-Yvon) empleando un láser de Argón a 514,5 nm.

5-2 Resultados y discusión

5-2-1 Estudio Electroquímico de G1-NO₂ y G2-NO₂ sobre superficies de carbono

5-2-1-1 Formación de las películas de G1-NO₂/G2-NO₂ sobre carbono

Las técnicas electroquímicas, en comparación con otras técnicas, se caracterizan por su simplicidad, alta sensibilidad, bajo costo y mínimo requerimiento energético [25]. Las mediciones electroquímicas permiten obtener una gran diversidad de información, por ejemplo, los datos termodinámicos de una reacción; la generación de un intermediario inestable como un ión radical y el estudio de su velocidad de descomposición; el comportamiento de iones metálicos o de especies orgánicas en solución; la formación por vía electroquímica de algún producto, etc [26]. Por lo tanto, la electroquímica es una técnica conveniente, simple y rápida, especialmente para estudios cuantitativos y cualitativos de especies redox [27].

Como se describió anteriormente los dendrones empleados para modificar la superficie de carbono, G1-NO₂ y G2-NO₂, poseen anillos aromáticos en su esqueleto y grupos nitro electroactivos en su periferia. Por tal razón, es posible analizar la modificación por técnicas electroquímicas.

La Figura 5-1 muestra el comportamiento electroquímico obtenido para superficies de carbono (GCE) modificadas con G1-NO₂ y con G2-NO₂. Es posible observar una gran similitud en sus respuestas electroquímicas. El mecanismo que tiene lugar fue descrito previamente para G1-NO₂ por nuestro grupo de trabajo [12] y así como también para la molécula nitrobenzeno por Compton y colaboradores [16] [28] [29]. El mismo consiste en la reducción irreversible de cada grupo nitro a su correspondiente forma aril-hidroxilamina implicando un proceso de 4 electrones, observándose en el barrido catódico dos señales de reducción. Subsecuentemente se produce la

Capítulo 5

oxido-reducción de cada grupo aril-hidroxilamina a aril-nitroso involucrando un paso de dos electrones y presentando en cada caso dos señales de oxidación en el barrido anódico y dos señales de reducción en el barrido catódico. La presencia de dos señales se explicó considerando las diferencias en energía para la reducción de los dos grupos nitro sustituyentes en cada anillo aromático del dendrón G1-NO₂. Se asumió que cada pico catódico está asociado a la reducción de uno de los nitro sustituyentes provocando que la reducción del segundo grupo nitro ocurra a un valor de potencial más negativo debido a la desaparición del efecto inductivo de un grupo aceptor de electrones en posición meta, como es el grupo nitro ^[12].

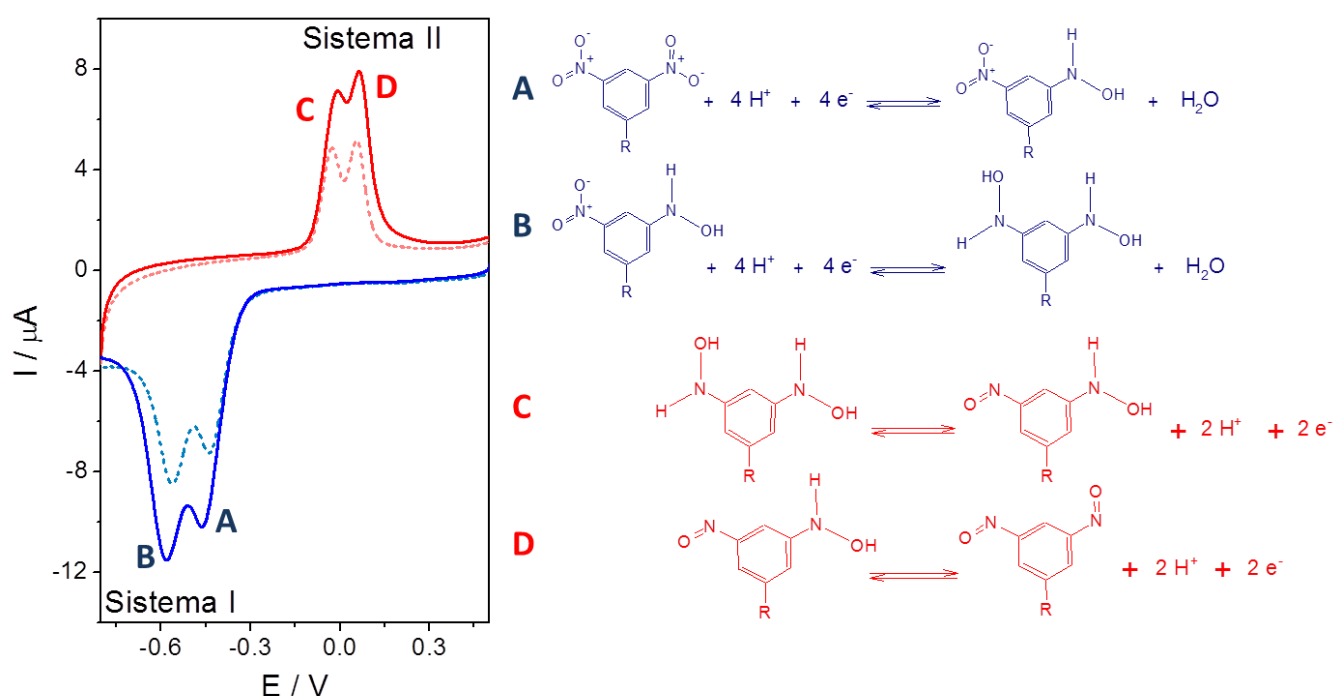


Fig. 5-1) Comportamiento electroquímico para GCE/ G1-NO₂ (---) y GCE/ G2-NO₂ (—) durante el primer barrido en sentido negativo (Sistema I) y el barrido subsiguiente en sentido positivo (Sistema II), asignándose a cada señal electroquímica el mecanismo de reacción propuesto a la derecha del voltamperograma.

G2-NO₂ presenta un mecanismo similar a G1-NO₂ dado por una reducción irreversible de los grupos nitro presentes en el anillo aromático (Sistema I) en un proceso de cuatro electrones y cuatro protones para formar la especie hidroxilamina, este paso es observado en el primer barrido en sentido catódico. Al invertir el barrido de potencial se observa la oxidación

cuasi-reversible involucrando dos electrones y dos protones para formar la especie nitroso (sistema II). Este proceso de óxido-reducción de hidroxilamina a nitroso es encontrado en los barridos subsiguientes (Ar-NHOH/Ar-NO). En la Figura 5-2-a) se puede observar el comportamiento electroquímico obtenido para superficies de carbono modificada por incubación en soluciones 1,0 mM de dendrón/DMSO durante 15 minutos. Dicha modificación se estudió electroquímicamente aplicando un barrido de potencial a $0,10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ partiendo de 0,60 V hasta -0,80 V. El electrodo modificado con G2-NO₂ presentó en un primer barrido en sentido negativo dos señales de reducción a -0,46 y -0,58 V correspondiente a los dos grupos nitro presentes en el anillo aromático los cuales son reducidos a la hidroxilamina correspondiente. Este valor de potencial es ligeramente más negativo que el encontrado para G1-NO₂ (-0,44 y -0,56 V respectivamente) posiblemente por cuestiones estructurales propias de la molécula, la cual posee un tamaño mayor y un grado de ramificación mayor lo que podría traducirse en un mayor impedimento estérico al proceso de transferencia de carga. Este efecto ha sido informado por Squella y colaboradores, quienes reportan el desplazamiento en los valores de potencial de pico por efecto estérico para la reducción del grupo nitro en compuestos tipo β -nitroestirenos sustituidos, indicando que el potencial de reducción es sensible a las propiedades electrónicas de los sustituyentes en posición *para* y en el carbono C _{β} [30].

Al continuar realizando el barrido anódico se encontraron dos señales de oxidación correspondiente a la oxidación de los grupos hidroxilamina a grupos nitroso siendo los valores de potencial encontrados -0,01 y 0,06 V para G2-NO₂. Nuevamente se observó un pequeño desplazamiento hacia valores de potencial más positivos respecto a los encontrados para G1-NO₂ (-0,03 y 0,06 V). La hidroxilamina electroquímicamente generada se reduce al grupo nitroso correspondiente a 0,02 y -0,05 V para G2-NO₂. El comportamiento ideal para especies confinadas a la superficie se manifiesta en picos voltamperométricos simétricos [31], esto indica que tanto G1-NO₂ como G2-NO₂ pueden ser especies adsorbidas sobre la superficie con un comportamiento cuasi-reversible, hecho que se corrobora más adelante.

La carga eléctrica (Q), es decir la integral de la corriente respecto del tiempo, registrada durante la oxidación o reducción es uno de los parámetros cuantitativos que puede extraerse de los voltamperogramas y que brinda información sobre datos estructurales, como por ejemplo la fracción de la superficie ocupada en procesos de adsorción-desorción o el número de electrones intercambiados por sitio de adsorción [32]. Cabe destacar que el electrodo modificado con G2-

NO₂ presentó un valor de Q del doble respecto al de G1-NO₂, como es de esperar para una molécula que contiene el doble de grupos nitro. Los valores de Q calculado para el experimento detallado en la Figura 5-2-a) son para G2-NO₂: $Q_I = 2,83 \cdot 10^{-5} \text{ C}$; $Q_{II, \text{anódica}} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ C}$; $Q_{II, \text{catódica}} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ C}$ y para G1-NO₂: $Q_I = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ C}$; $Q_{II, \text{anódica}} = 0,63 \cdot 10^{-5} \text{ C}$; $Q_{II, \text{catódica}} = 0,55 \cdot 10^{-5} \text{ C}$.

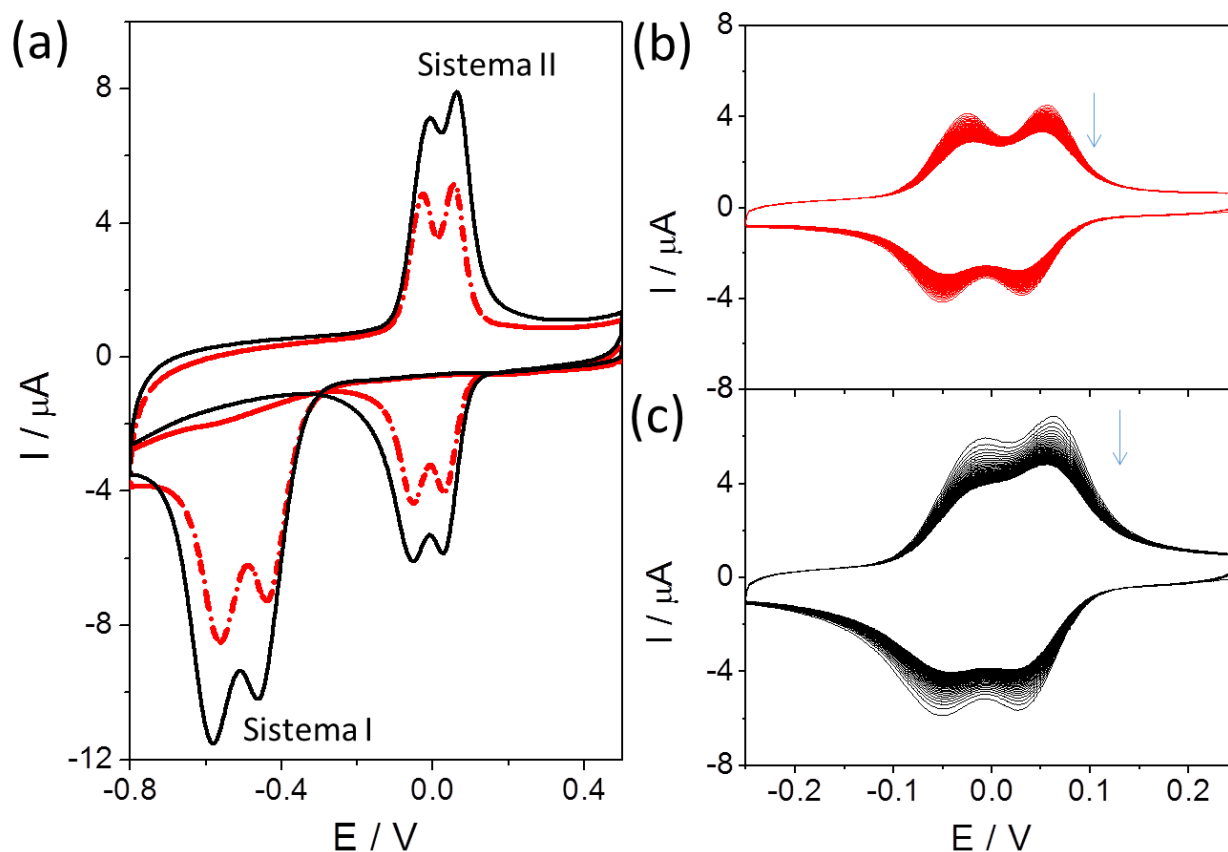


Fig. 5-2) a) Respuesta voltamperométrica obtenida para GCE/G1-NO₂ (---) y GCE/G2-NO₂ (—). b) y c) Respuesta obtenida luego de un barrido de potencial (-0,25 – 0,25V) continuo durante 40 ciclos para GCE/G1-NO₂ y GCE/G2-NO₂, respectivamente. Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}} = 1,0 \text{ mM}$; $t_{\text{incubación}} = 15 \text{ min}$; $v = 0,10 \text{ V.s}^{-1}$; BPS 0,1 M (pH 7,0)

En la Figura 5-2-b) y 5-2-c) se pueden observar los voltamperogramas correspondientes a G1-NO₂ y G2-NO₂ respectivamente en donde se realiza un ciclado continuo de la superficie a 0,10 V.s⁻¹. La observación de los picos de voltametría cíclica bien definidos y persistentes es indicio de una cupla redox Ar-NO/Ar-NHOH bastante estable. La corriente del

voltamperograma disminuye ligeramente después de cada ciclo, mostrando una reducción de la señal de alrededor de 30 % después de 40 ciclos (30 % para G1-NO₂ y 36 % para G2-NO₂). Una rápida disminución de la corriente del pico de oxidación con el aumento del número de ciclos fue reportada para otros compuestos nitroaromáticos (5-nitro-1,10-fenantrolina y 5-amino,6-nitro-1,10-fenantrolina)^[33] y se ha atribuido a la formación de una capa polimérica relativamente densa que se une covalentemente al carbono vítreo. Vale la pena destacar que la señal electroquímica de los grupos Ar-NHOH / Ar-NO no desaparece incluso después de 5 minutos de limpieza ultrasónica del electrodo modificado, lo que confirma la buena adherencia entre la película y la superficie de carbono.

La corriente de pico (i_p) o el potencial de pico (E_p) son parámetros característicos de un voltamperograma cíclico que resultan útiles para analizar o diagnosticar la respuesta cinética del sistema electroquímico. Es conocido que i_p muestra una respuesta lineal con la raíz de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para especies en solución cuando el paso determinante de la velocidad es la difusión de la especie, según la ecuación de Randles-Sevcik ^[31]. Por el contrario, el comportamiento ideal para especies confinadas a la superficie del electrodo se manifiesta en que la i_p es directamente proporcional a la velocidad de barrido (v) ^[31].

Para confirmar que efectivamente las moléculas se encuentran adsorbidas sobre el electrodo se realizaron voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido. La Figura 5-3-a) y 5-3-b) muestra los resultados obtenidos para G1-NO₂ y G2-NO₂ respectivamente, en ambos casos se puede observar el comportamiento propio de especies redox confinadas a la superficie del electrodo encontrándose una relación lineal entre I_p y v . Además, el potencial formal [$E_0' = E_{pa} + E_{pc}$ donde E_{pa} es el potencial de pico anódico y E_{pc} es el pico de potencial catódico] prácticamente es independiente de la velocidad de barrido a valores inferiores a 0,20 Vs⁻¹ indicando una cinética de transferencia de carga simple en el rango de velocidades de barrido empleadas (Figuras 5-3-c) y d)).

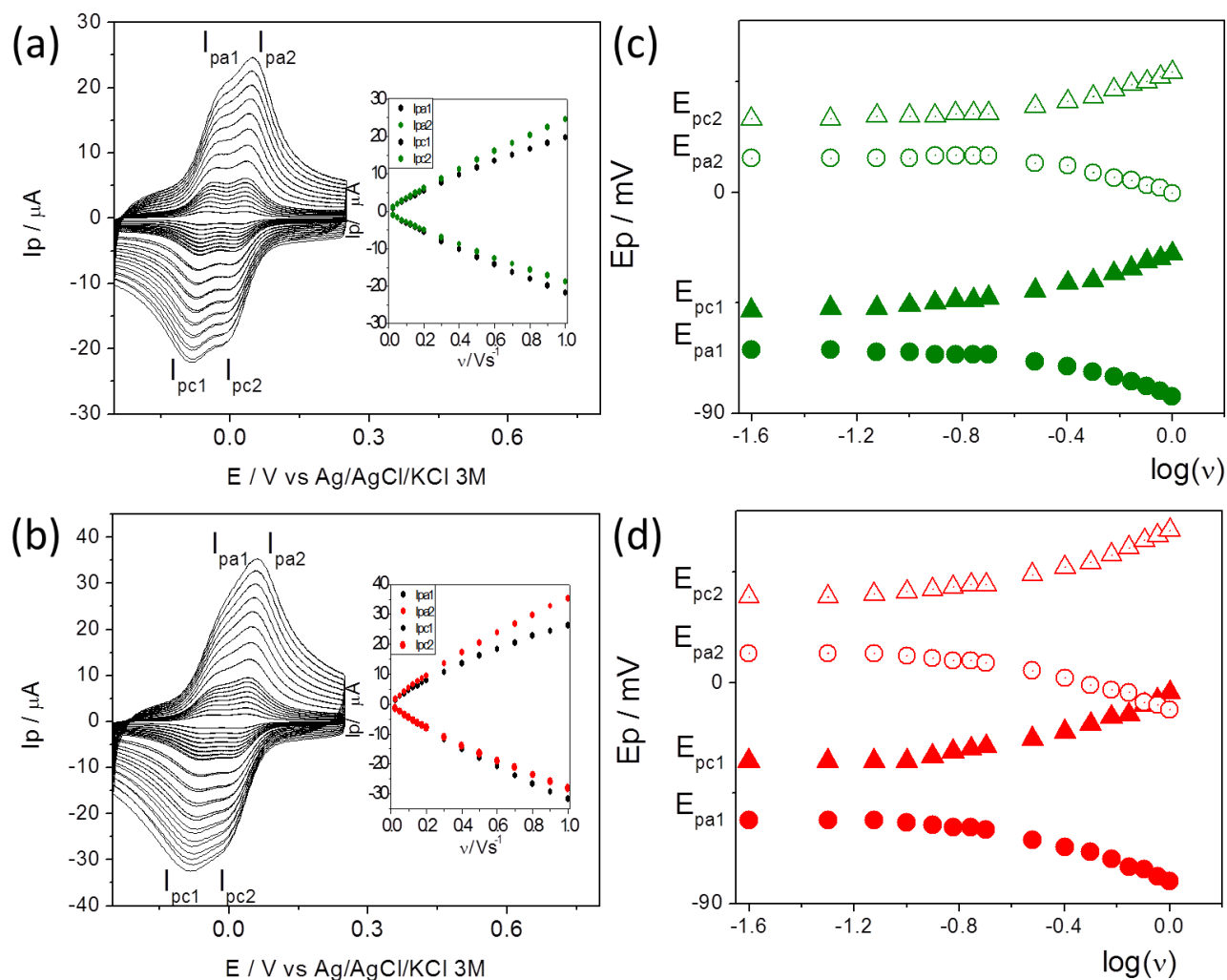


Fig. 5-3) Voltamperogramas cíclicos tomados a diferentes velocidades de barrido para GCE/ G1-NO₂ (a) y GCE/ G2-NO₂ (b) con una ventana de potencial entre -0,25 y 0,25 V. Se muestra en cada grafico la respuesta de la corriente de pico (Ip) en función de la velocidad de barrido. En c) y d) se muestran los gráficos de Potencial de pico Ep en función de log(v) para GCE/ G1-NO₂ y GCE/ G2-NO₂ respectivamente. Condiciones experimentales: C_{dendron} = 1,0 mM; t_{incubación} = 15 min, PBS 0,1 M (pH 7,0)

5-2-1-2 Evaluación del grado de modificación del electrodo

Para determinar el grado de modificación del electrodo se calculó la concentración superficial (Γ) manteniendo fija la concentración de la solución de dendrón (0,3 mM) y variando el tiempo de incubación. Γ fue calculado en base al valor de carga obtenido de los voltamperogramas respectivos según:

$$\Gamma = Q/nFA$$

donde n es el número de electrones transferidos en el proceso, F es la constante de Faraday y A es el área del electrodo.

La Figura 5-4-a) muestra el gráfico de Γ vs. tiempo de incubación tanto para G1-NO₂ y G2-NO₂, encontrándose un aumento paulatino del grado de cubrimiento hasta llegar a un valor estacionario, el cual resulta cercano a 0,9 nmol.cm⁻² e independiente de la generación del dendrón utilizado. La Figura 5-4-b) muestra con mayor detalle los resultados correspondientes a tiempos cortos de incubación donde se observa un aumento lineal del cubrimiento con el tiempo.

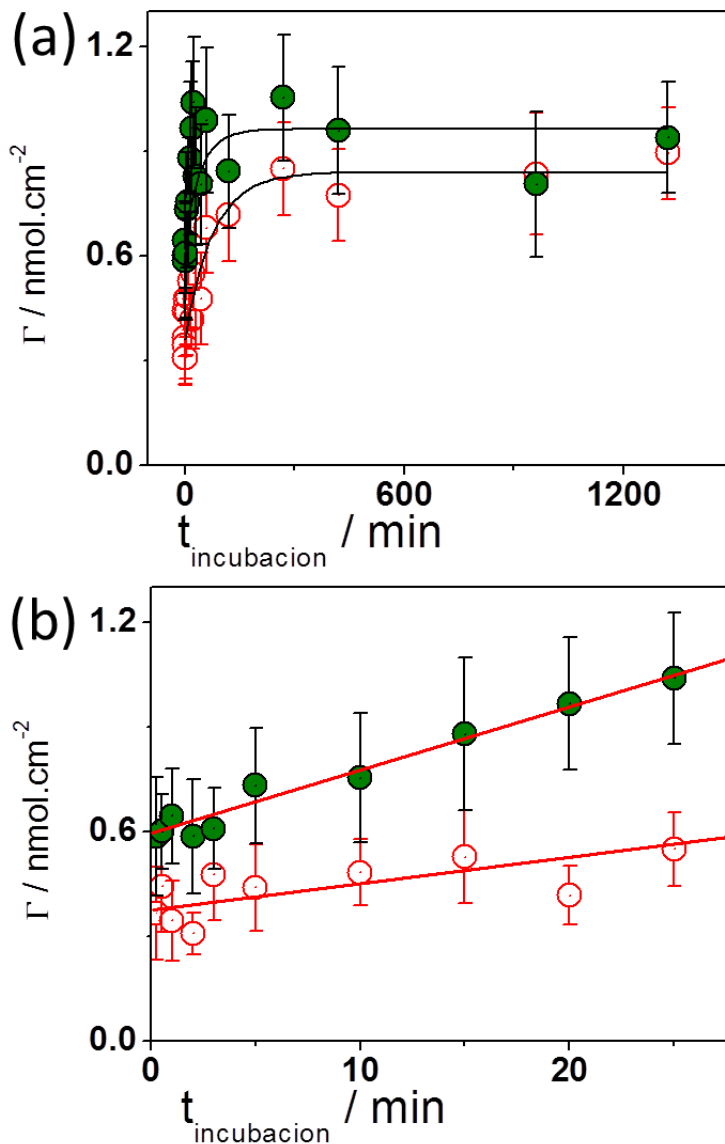


Fig. 5-4) a) Gráfico de concentración superficial en función del tiempo de incubación para GCE/G1 (rojo) y GCE/G2 (verde). Se muestra en b) el gráfico ampliado para tiempos de incubación cortos.

Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}} = 0,3 \text{ mM}$; $v = 0,10 \text{ V.s}^{-1}$, PBS 0,1 M (pH 7,0)

A partir del ajuste lineal de dicha curva se determinó la pendiente de la misma, siendo $181 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ para G2-NO₂ y $62 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ para G1-NO₂ resultando tres veces mayor para G2 respecto a G1. Este aumento relativo de la velocidad de cubrimiento puede estar asociado a un efecto cooperativo dado por la mayor cantidad de anillos aromáticos presentes en la molécula G2. El dendrón de segunda generación contiene siete anillos aromáticos en su esqueleto respecto a los tres anillos aromáticos presentes en G1. De esta forma, se ve favorecido el cubrimiento más rápido de la superficie impulsado por interacciones de tipo π - π *stacking* entre los anillos aromáticos de las moléculas y el sustrato de carbono ^{[34] [35] [36]}.

5-2-1-3 Isotermas de adsorción

En la Figura 5-5-a) se muestran las isotermas de adsorción obtenidas cuando se incubó la superficie de carbono durante 60 minutos con soluciones de distinta concentración de G1-NO₂ y G2-NO₂. Inicialmente puede observarse un aumento paulatino de la concentración superficial hasta llegar a un valor estacionario diferente para cada dendrón.

Podría considerarse que a 60 minutos de tiempo de incubación, y aún en condiciones de poca disponibilidad del dendrón en solución, la superficie modificada se organiza o se ordena de manera de ocupar completamente el área del electrodo dejando expuestos los grupos nitros. De esta forma el valor de carga se independiza de la naturaleza del dendrón y depende solo de los grupos nitro superficiales. Por otro lado, el número de moléculas por unidad de área no es el mismo para ambos dendrones, siendo presumiblemente mayor para G1-NO₂ que para G2-NO₂ debido a su menor tamaño y su estructura casi plana que lo ayudaría a empaquetarse mejor. Los resultados muestran que para G1-NO₂ el valor de concentración superficial máximo se mantiene en valores cercanos a $0,9 \text{ nmol.cm}^{-2}$, mientras que para G2-NO₂ se encontró un valor cercano a $1,2 \text{ nmol.cm}^{-2}$. Podría decirse que dado estos valores con G2-NO₂ se tiene una mayor proporción de grupos nitro electroactivos disponibles, aun así, el número de éstos (asociado al valor de carga empírico) no llega a ser el doble de G1-NO₂, como se esperaría para una molécula con el doble de grupos nitro. Este comportamiento podría estar asociado a un mayor impedimento estérico del G2-NO₂ al organizarse sobre la superficie.

Con el fin de dilucidar el tipo de interacción que tiene lugar en el proceso de adsorción se evaluaron diferentes modelos de adsorción, encontrándose un buen ajuste de los resultados obtenidos con el modelo de Adsorción de Frumkin:

$$\beta C = \frac{\theta}{1 - \theta} * \exp(-g'\theta)$$

donde θ es la relación entre la concentración superficial y la concentración superficial máxima, Γ/Γ_{max} , β es el coeficiente de adsorción y g' es un parámetro que caracteriza la naturaleza de la interacción.

Este modelo considera que existe interacción entre adsorbatos vecinos ^[31]. Para el ajuste de los resultados se utilizó la forma linealizada de la ecuación:

$$\ln\left(\frac{\theta}{C(1 - \theta)}\right) = \ln\beta + g'\theta$$

A partir del gráfico de $\ln[\theta/c(1-\theta)]$ vs. θ se obtiene el parámetro g' de la pendiente de la recta. Si $g' > 0$ las especies adsorbidas son atraídas unas a otras y a su vez la velocidad de adsorción es mayor que para especies que no interactúan. Si $g' < 0$ las moléculas adsorbidas se excluyen entre sí y en ese caso la velocidad de adsorción es menor que para aquellas moléculas que no interactúan entre sí. De la ordenada al origen se obtiene el parámetro β el cual permite conocer la Energía de Adsorción de Gibbs (ΔG_{ads})^{[26] [14] [37]} según:

$$\beta = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$

Del análisis de los resultados se obtuvieron valores de pendiente negativas tanto para las superficies modificadas con G1-NO₂ como con G2-NO₂ (Figura 5-5-b) Los valores negativos del parámetro de interacción corresponden a repulsión entre adsorbatos en la capa superficial con una disminución de la capacidad para la adsorción y un aumento en su dispersabilidad ^[38]. A partir del ajuste se calcularon los parámetros: $g'_{G1} = -4,3$ (con un coeficiente de regresión lineal $R^2_{G1} = 0,65$) y $g'_{G2} = -4,6$ ($R^2_{G2} = 0,93$). Por ello es posible afirmar que existe una interacción de exclusión entre adsorbatos vecinos. Un resultado similar ha sido encontrado para porfirinas derivatizadas con tioles sobre superficies de oro ^[39].

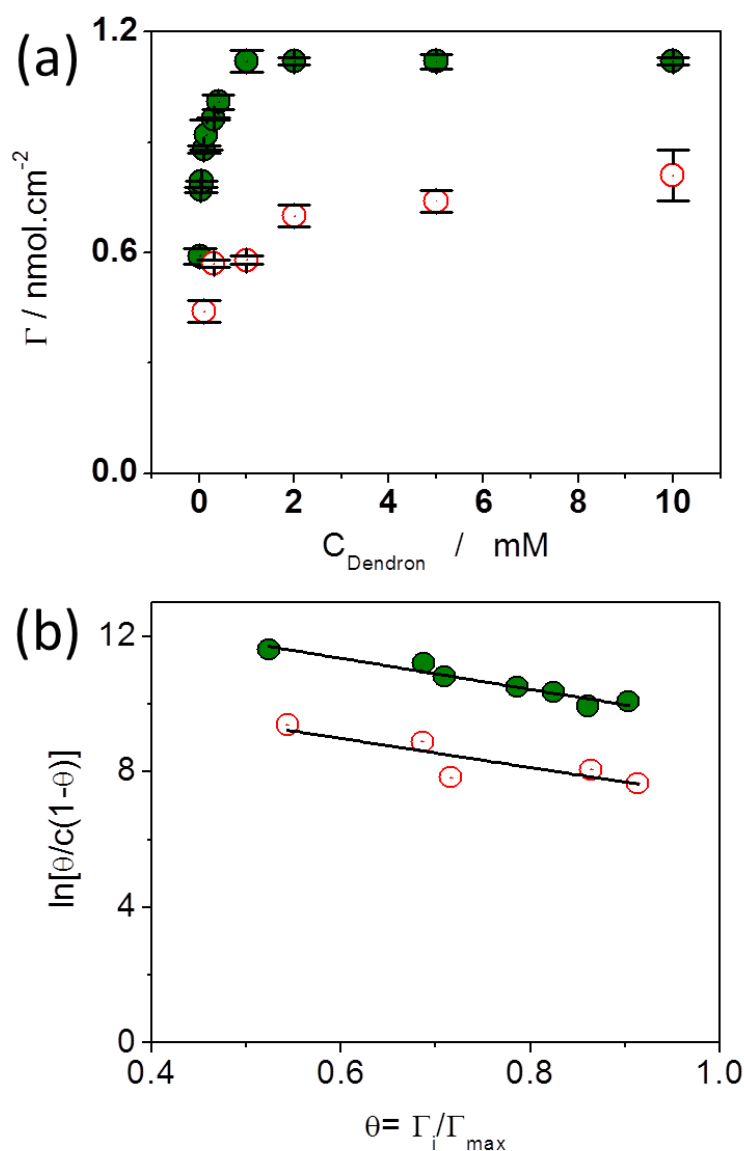


Fig. 5-5) a) Isothermas de adsorción de G1-NO₂ (○) y G2-NO₂ (●) sobre GCE. b) Grafico de $\ln[\theta/c(1-\theta)]$ vs θ para G1-NO₂ y G2-NO₂. Condiciones experimentales.: $T_{\text{incubación}}$: 60 min; v : 0,10 V.s⁻¹, PBS 0,1 M (pH 7,0)

Los coeficientes de adsorción obtenidos del ajuste son: $\beta_{\text{G1-NO}_2} = 1,05 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ y $\beta_{\text{G2-NO}_2} = 13,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ y los valores respectivos de energía libre de Gibbs calculados (a 298 °K) son $\Delta G_{\text{ads, G1-NO}_2} = -39 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta G_{\text{ads, G2-NO}_2} = -45 \text{ kJ mol}^{-1}$. Los valores negativos de energía de Gibbs obtenidos bajo condiciones de presión y temperatura constante indican un proceso de adsorción que es energéticamente favorable y espontáneo [40]. Asimismo, valores de energía de

adsorción entre 5 y 40 kJ.mol⁻¹ son característicos para procesos de fisisorción ^{[41] [42] [43]}, como es de suponer en este caso. Considerando estos resultados, es posible explicar la buena estabilidad de la película al perturbar con ultrasonido durante 5 minutos el electrodo funcionalizado, encontrándose una pérdida de la señal electroquímica menor al 20 %.

5-2-1-4 Evaluación de las propiedades eléctricas del material híbrido generado

Se emplearon las cuplas Ru(NH₃)₆^{2+/3+} y Fe(CN)₆^{3-/4-} sobre el electrodo modificado con el fin de evaluar la transferencia de carga en el film mediante el uso de cuplas redox controladas por difusión.

Las Figuras 5-6-a) y b) muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en soluciones de (a) Ru(NH₃)₆^{3+/2+} y (b) Fe(CN)₆^{4-/3-} a pH neutro, con velocidad de barrido de 0,10 V.s⁻¹ entre 0,60 V (potencial inicial) y -0,60 V. En línea sólida puede observarse la respuesta potenciodinámica asociada a la reacción de transferencia electrónica reversible controlada por difusión de las cuplas redox sobre el electrodo de carbono sin modificar. El perfil electroquímico de los electrodos de carbono dendronizados muestran además el proceso electroquímico asociado a la cupla hidroxilamina/nitroso, sin encontrarse diferencias significativas en la respuesta electroquímica de las cuplas redox. De esta forma es posible asegurar que la modificación superficial aparentemente no bloquea la transferencia de carga de cuplas redox ya sea de carga positiva o negativa.

La EIE es una técnica eficaz para sondear las características eléctricas de electrodos modificados químicamente. Las transformaciones electroquímicas que se producen en la interfaz electrodo/solución pueden ser explicados usando circuitos equivalente cuya respuesta eléctrica se corresponde a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente. En este caso se ha empleado el modelo de Randles^[44]; éste incluye la capacidad de la doble capa eléctrica (Cdl), la resistencia óhmica de la solución (Rs), la resistencia a la transferencia de carga o transferencia electrónica (Rct) y la impedancia de Warburg (W) resultante de la difusión de los iones de la solución a la superficie del electrodo.

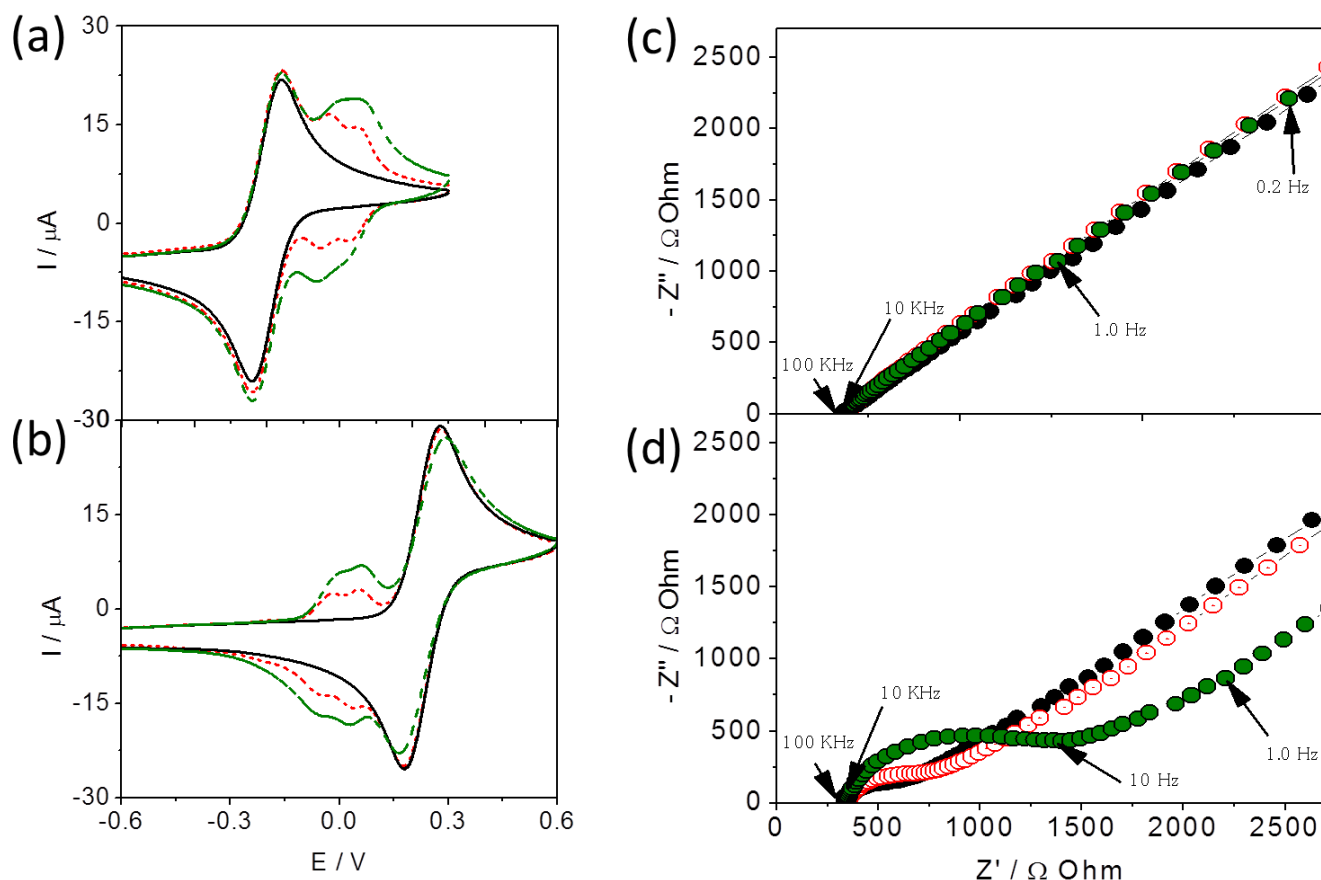


Fig. 5-6) Voltamperogramas cíclicos para GCE (—), GCE/G1-NO₂ (-.-.-) y GCE/ G2-NO₂ (----) obtenidos en solución de (a) Ru(NH₃)₆^{3+/2+} y (b) Fe(CN)₆^{4-/3-} de concentración 2 mM. Se muestra además los gráficos de Nyquist para GCE (●), GCE/G1-NO₂ (○) y GCE/ G2-NO₂ (●) en (c) Ru(NH₃)₆^{3+/2+} y (d) Fe(CN)₆^{4-/3-}. Condiciones experimentales: C_{dendron} = 1,0 mM, t_{incubación} = 15 min, v: 0,10 V.s⁻¹, Soluciones preparadas en PBS 0,1 M (pH 7,0).

Las Figuras 5-6-c) y d) muestran los gráficos de Nyquist para el electrodo pulido y los electrodos dendronizados en soluciones de Ru(NH₃)₆^{2+/3+} y de Fe(CN)₆^{3-/4-}, respectivamente. Es posible observar para el caso de las especies Ru(NH₃)₆^{2+/3+} que no se encuentran diferencias significativas en la respuesta entre electrodos dendronizados y el electrodo sin modificar. El análisis del gráfico evidencia que la resistencia a la transferencia de carga para la superficie derivatizada es prácticamente nula, ya que solo se observa la componente difusional del sistema dada por la recta con pendiente unitaria y ángulo de 45°.

Para la cupla negativa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en solución se encontraron ligeras diferencias en las respuestas obtenidas en los gráficos de Nyquist para los electrodos modificados respecto al electrodo pulido. Ajustando los resultados con el circuito de Randless se determinó para la superficie modificada con G1- NO_2 que hay un aumento en la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de 300 Ohm mientras que para la superficie modificada con G2- NO_2 el aumento es de aproximadamente 900 Ohm; evidenciándose en ambos casos un incremento muy pequeño en el valor de la R_{ct} respecto al electrodo sin modificar. Considerando este aumento en la resistencia a la transferencia de carga se evaluó la variación de R_{ct} con el tiempo de incubación en la solución de dendrón. La Figura 5-7-a) muestra el gráfico de R_{ct} en función del tiempo de incubación. Se puede observar un aumento progresivo de la resistencia a la transferencia de carga hasta llegar a un valor estacionario independientemente de la generación del dendrón empleado para modificar la superficie. Este comportamiento es similar al encontrado evaluando la concentración superficial en función del tiempo de incubación (Figura 5-4). Además, se muestra en la Figura 5-7-b) una relación lineal entre la concentración superficial y la resistencia a la transferencia de carga obtenida a partir de la información conjunta de las Figuras 5-4) y 5-7).

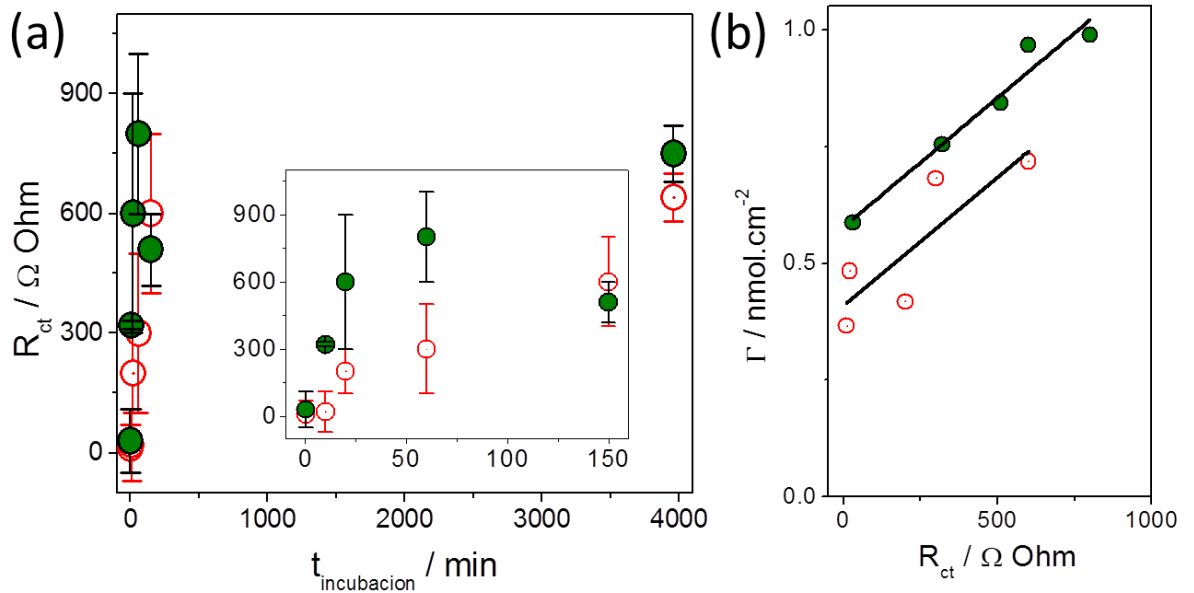


Fig. 5-7) a) Gráficos de resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de incubación y b) Grafico de la concentración superficial en función de la resistencia a la transferencia de carga para G1- NO_2 (\circ) y G2- NO_2 (\bullet).

5-2-1-5 Evaluación de las propiedades ácido-base del material desarrollado

Entre los diversos métodos desarrollados para determinar las propiedades ácido-base de una superficie (titulación por ángulo de contacto, espectroscopía Raman, etc.) los métodos electroquímicos se destacan por ser más simples, convenientes y fáciles de llevar a cabo. En este caso, se evalúa la dependencia de la resistencia de transferencia de carga de cuplas redox de esfera externa (por ejemplo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) con el pH y la respuesta se conoce como curva de titulación impedimétrica. La determinación de la constante de acidez de superficies metálicas modificadas con distintos grupos funcionales orgánicos ha sido extensamente estudiada usando esta metodología, analizándose el efecto de los grupos funcionales periféricos en la respuesta obtenida [45] [46].

En la Figura 5-8-a) se muestran los gráficos de Nyquist obtenidos en presencia de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ como sonda redox a diferentes pH, para electrodos modificados durante un tiempo de incubación largo con G1-NO₂ de manera de presentar una superficie completamente cubierta. Para evitar cambios drásticos en la fuerza iónica del medio se agregó H₃PO₄ concentrado y se controló que la resistencia de la solución se mantuviera invariable.

En la Figura 5-8-b) se muestra la curva de titulación impedimétrica a partir de los valores de R_{ct} obtenidos de los ajustes para los gráficos de Nyquist de la Figura 5-8-a). La curva de titulación presenta la forma sigmoideal característica mostrando la aplicabilidad de R_{ct} para dar información acerca de la fracción de grupos ácidos o básicos en la superficie. A partir del punto de inflexión de la curva de titulación se puede calcular el valor de pK_a superficial aparente (pK_{ap}) [47] [48]. De la segunda derivada de la curva de titulación (inserto de la Figura 5-8-b) se extrajo un valor de pK_{ap} de 5,3 para la superficie dendronizada con G1-NO₂.

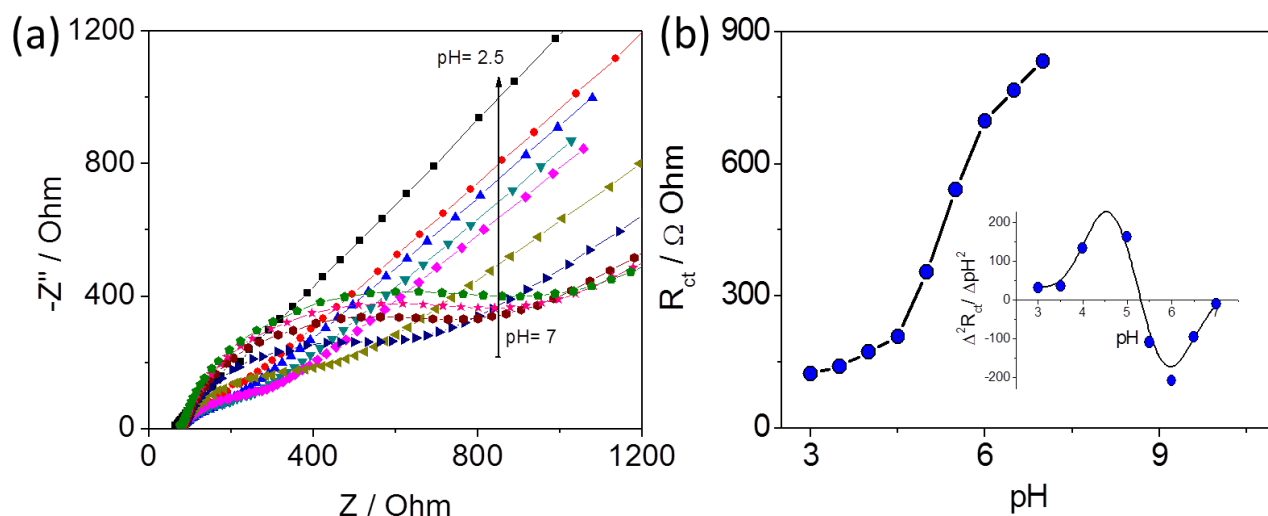


Fig. 5-8) a) Gráficos de Nyquist para GCE/G1-NO₂ en solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 2 mM de diferente pH. b) Curva de titulación impedimétrica. Condiciones experimentales: C_{dendron} = 0,3 mM, t_{incubación} = 60 min

El mismo tratamiento se utilizó para evaluar la superficie modificada con G2-NO₂. La Figura 5-9) muestra el gráfico de Nyquist dependiente del pH para superficies de carbono modificadas con G2-NO₂. Puede observarse claramente que la respuesta es similar, encontrándose un valor de pK_{ap} de 5,3 para superficies de carbono modificadas con G2-NO₂. Los valores de pK_{ap} observados tanto para G1-NO₂ como para G2-NO₂ están en buen acuerdo con los reportados previamente por Damos y colaboradores para superficies de oro modificadas conjuntamente con 4-nitrotiofenol y ácido 4-mercaptopbenzoico ^[49]. Los valores de pKa dependen de los grupos funcionales presentes en los dendrones G1-NO₂ y G2-NO₂. Los dos dendrones contienen al ácido carboxílico en su punto focal y grupos nitro –aceptor de electrones- en las ramificaciones. El ácido benzoico en solución acuosa tiene un pKa de 4,2 y cuando se sustituye el anillo con grupos aceptores de electrones el efecto inductivo aumenta la acidez en solución de esta molécula ^{[50] [51] [52]}. Es así que, por ejemplo, el ácido 3,5-dinitrobenzoico muestra un pKa de 2,77 ^{[53] [54]}. En el caso de G1-NO₂ y G2-NO₂, los grupos nitro aceptores de electrones, se encuentran en la periferia de la molécula y por ello, no se espera un efecto inductivo que afecte la disociación de H₃O⁺.

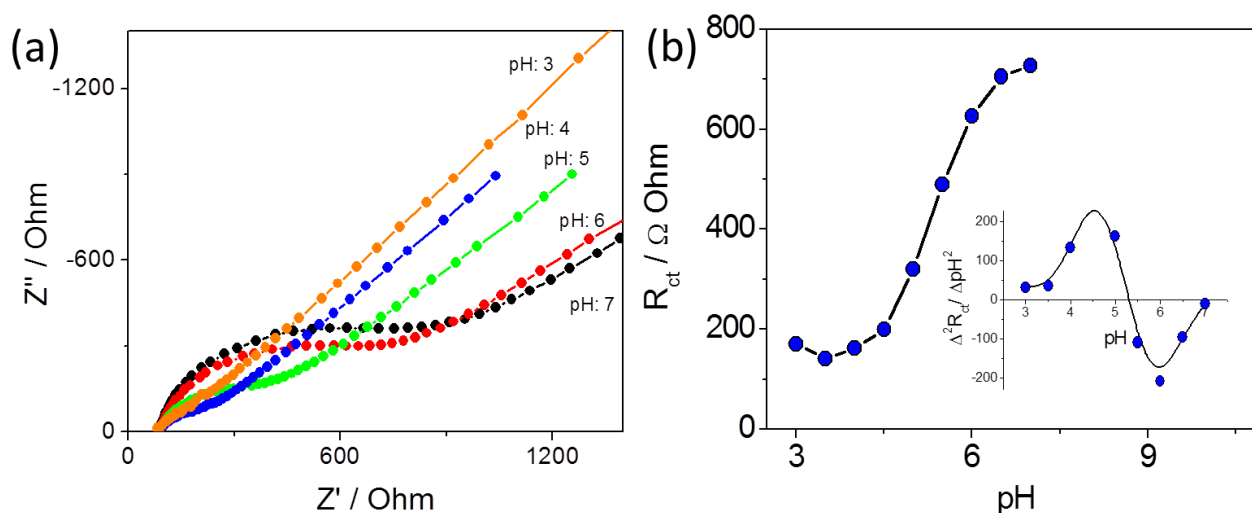


Fig. 5-9-a) Gráficos de Nyquist para GCE/ G2-NO₂ en solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 2 mM a diferentes pH. (b) Curvas de titulación impedimétrica correspondientes. Condiciones experimentales: C_{dendron} = 0,3 mM; t_{incubación} = 60 min; BPS 0,1 M

A los efectos causados por los sustituyentes en la molécula sobre el valor de pKa, es necesario sumarle el efecto del sustrato cuando dicha molécula se encuentra adsorbida a una superficie. Compton y colaboradores encontraron un incremento significativo en el valor de pKa para hidroquinonas inmovilizadas sobre un electrodo de carbono respecto a la misma especie en solución ^[55]; por otro lado Saby y colaboradores reportaron una disminución en el valor de pKa del ácido benzoico de 4,2 a 2,8 al adsorberlo sobre una superficie de carbono ^[56].

Los valores de pKa encontrados para G1-NO₂ y G2-NO₂ similares a los informados para monocapas mixtas de tioles que contienen los mismos grupos funcionales de estos dendrones indican que tanto el sustituyente ácido del punto focal como los sustituyentes de la periferia participan en las propiedades ácido-base de estos dendrones. Estos resultados pueden ser indicios de que las interacciones más importantes que mantienen la adsorción están ligadas a la interacción de tipo π - π *stacking* ya sea entre los adsorbatos o con el sustrato de carbono, dejando prácticamente libres a los grupos periféricos y al punto focal.

5-2-2 Estudios de la superficie dendronizada con G1-NO₂ y G2-NO₂ por técnicas microscópicas

5-2-2-1 Estudio topográfico mediante Microscopía de Fuerza Atómica

La Microscopía de Fuerza Atómica provee resolución espacial en el orden de las décimas de nanómetros y es ideal para estudiar la morfología y las propiedades físico-químicas de los materiales a escala nanométrica de forma directa en el espacio real. Esta técnica es importante en el campo de materiales, y particularmente cuando están modificados con polímeros^[57]. Debido a su gran poder de resolución en el eje z mediante su uso es posible determinar con exactitud espesores. Para muestras blandas o lábiles es aconsejable tomar imágenes en modo *tapping* o contacto intermitente, minimizando el posible daño de la película orgánica y conservando la topografía original^[58].

La superficie de carbono vítreo a pesar de ser pulida “a espejo” presenta una importante rugosidad a escala nanométrica, por tal motivo y considerando la similitud en el comportamiento electroquímico se utilizó grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) como sustrato para el estudio topográfico. El HOPG es una superficie de carbono sumamente lisa, formada por capas paralelas de átomos de carbonos organizados en anillos hexagonales^[59].

Se estudiaron comparativamente superficies de HOPG incubadas con soluciones de los dendrones G1-NO₂ y G2-NO₂ en diferentes condiciones. Se muestran en primer lugar los estudios realizados para la superficie dendronizada con G1-NO₂.

La Figura 5-10 muestra superficies de HOPG incubadas durante 30 segundos en soluciones de G1-NO₂ /DMSO a diferentes concentraciones. Se escogió un tiempo de incubación de 30 segundos de manera de observar la superficie parcialmente cubierta. Se evidencia en (a) la formación de círculos pequeños homogéneamente dispersos sobre la superficie, los cuales a medida que aumenta la concentración superficial del dendrón se van interconectando (b) hasta formar una red polimérica homogéneamente distribuida en la superficie del HOPG (c). Este tipo de moléculas con anillos aromáticos en su esqueleto puede interactuar con otra molécula mediante interacciones π - π *stacking*, lo que favorecería el ordenamiento superficial y la distribución uniforme sobre el sustrato^[60].

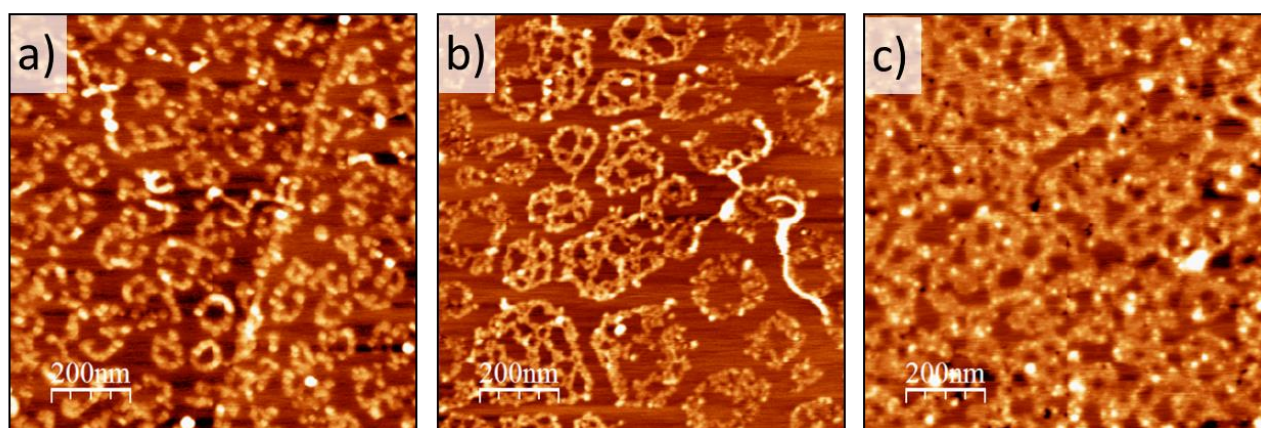


Fig. 5-10) Imagen de AFM topográficas ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) de HOPG incubado durante 30 segundos con G1- NO_2 0,3 mM (a), 1,0 mM (b) y 5,0 mM (c).

El mayor ordenamiento en la topografía que se observa para superficies incubadas en soluciones de mayor concentración puede deberse también a que los dendrones interaccionan entre sí en solución ^[61] y difunden hacia la superficie ya aglomerados, favoreciendo de esta forma un mayor ordenamiento superficial a medida que la superficie está en contacto con la solución de dendrón por más tiempo.

Continuando con el análisis topográfico en los primeros estadios de formación de la película, se modificó la superficie de HOPG mediante *dip-coating* en soluciones de G1- NO_2 0,3 mM variando el tiempo de incubación. En la Figura 5-11) se presentan las imágenes obtenidas para (a) 30, (b) 60 y (c) 120 s. Puede observarse la aparición de redes entrecruzadas homogéneamente distribuidas las cuales aumentan en grosor y en cantidad. La molécula de G1- NO_2 , puede considerarse una molécula de forma triangular casi plana, posee un tamaño de aproximadamente 1,2 nm desde el punto focal hacia las ramificaciones y un ancho de aproximadamente 2 nm ^[12]. Del análisis de las alturas encontradas (Figura 5-12) se puede establecer que G1- NO_2 se adsorbe sobre HOPG verticalmente (alturas de 1,2 nm en el eje z), horizontalmente (alturas de 0,7 nm en el eje z) y con posibilidades de posiciones intermedias ^[62].

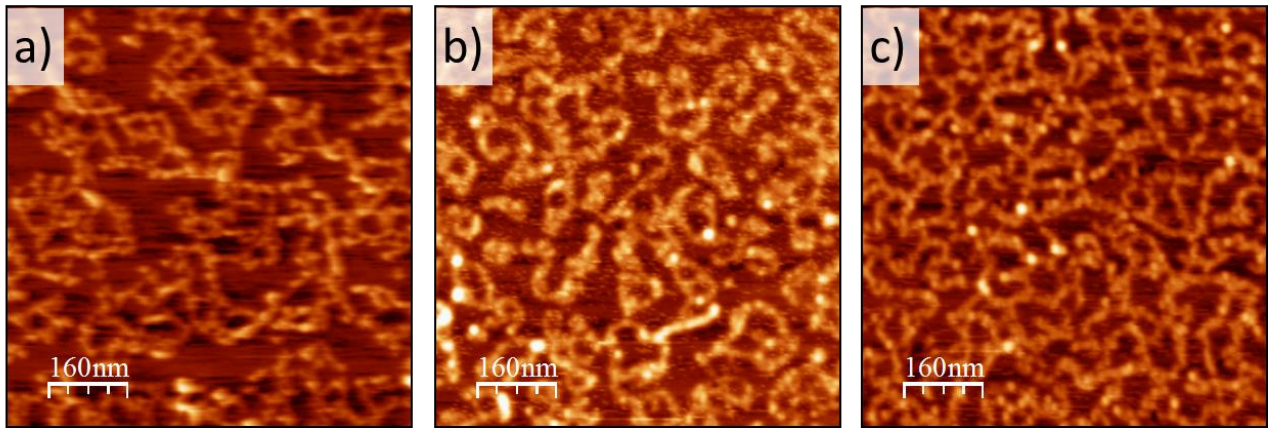


Fig. 5-11) Imagen AFM topográfica (0,8 μm x 0,8 μm) de HOPG incubado con G1-NO₂ 0,3 mM durante 30 (a), 60 (b) y 120 s (c).

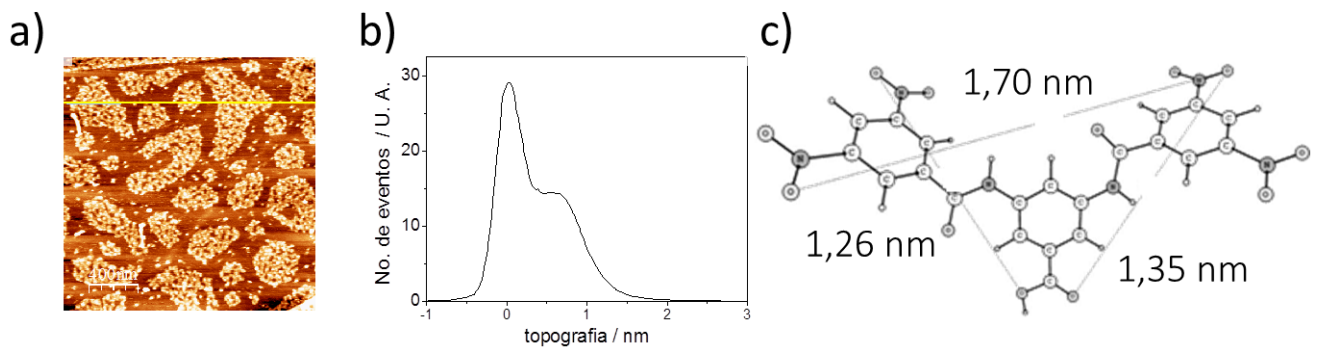


Fig. 5-12-a) Imagen AFM topográfica (2 μm x 2 μm) de HOPG incubada con solución de G1-NO₂ 1,0 mM durante 30 s. b) Histograma con las alturas correspondientes y c) esquema 3D optimizado.

En la Figura 5-13 (a-c) se muestran las imágenes 3-D correspondientes a la Figura 5-11 (a-c) respectivamente considerando como base al sustrato de HOPG, de color azul en la imagen. Para calcular el grado de cubrimiento en estas imágenes, se seleccionaron como colinas las zonas correspondientes al adsorbato y como valles (zonas azules) al sustrato, es decir a zonas con alturas promedio menor a 0,6 nm considerando la rugosidad del sustrato en $(0,3 \pm 0,2)$ nm. Se determinó que para tiempos cortos de incubación (30 segundos) los valores de cubrimiento están cercanos al 40% mientras que se alcanza un valor próximo al 70% a tiempos de incubación de 120 s.

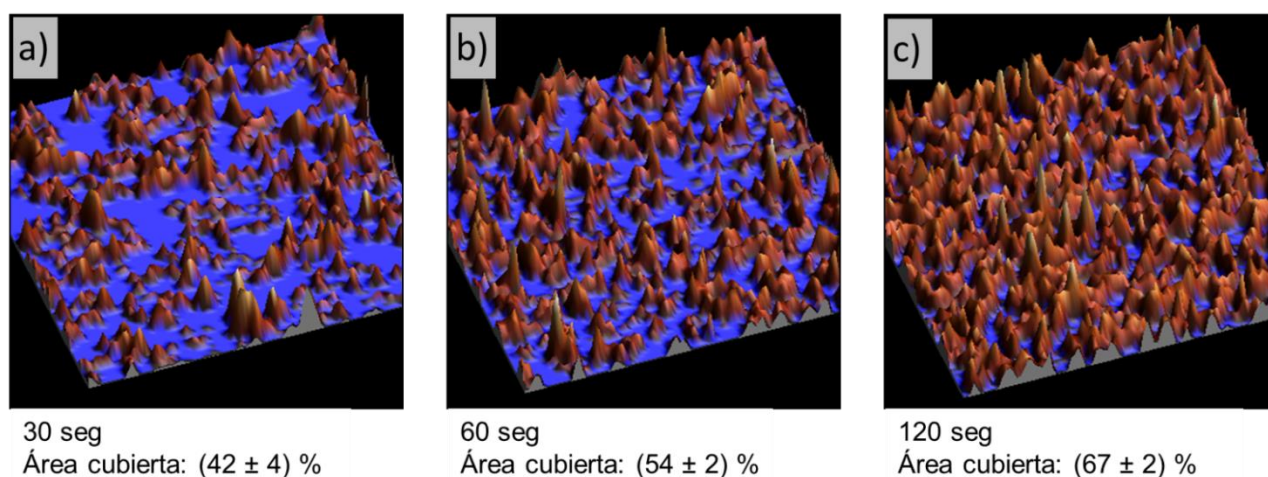


Fig. 5-13) Imágenes AFM 3D topográficas ($0,8 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$) de HOPG incubado con G1-NO₂ 0,3 mM durante 30 (a), 60 (b) y 120 s (c).

A los fines de realizar un estudio comparativo de las diferencias topográficas entre las superficies modificadas con los dendrones G1-NO₂ y G2-NO₂ se evaluaron superficies de HOPG dendronizadas usando tiempos de incubación cortos de manera de trabajar en condiciones de bajo grado de cubrimiento. En la Figura 5-14) se muestran imágenes topográficas para la superficie de HOPG modificada con G1-NO₂ o G2-NO₂ 1,0 mM a tiempos de incubación de 5 y 30 segundos en ambos casos. Puede observarse como a tiempos cortos de incubación la superficie modificada con G1-NO₂ se encuentra en los primeros estadios de formación de la capa orgánica mientras que G2-NO₂ presenta clusters homogéneamente dispersos cubriendo en gran medida el sustrato. Al tiempo de incubación de 30 s, la superficie modificada con G1-NO₂ se presenta mas cubierta, con zonas similares a islas incompletas y sin llegar a la formación de una monocapa, en tanto G2-NO₂ muestra una superficie casi completamente cubierta. La Figura 5-15) muestra los histogramas de alturas correspondiente a las imágenes AFM de la Figura 5-14). La superficie modificada con G1-NO₂ durante un tiempo de incubación de 5 s (a) muestra un máximo correspondiente al sustrato a una altura de 0,3 nm y pocos eventos con alturas hasta 1,2 nm asociados al dendrón probablemente en posición horizontal. El histograma para las imágenes de HOPG modificado con G2-NO₂ (b) a igual tiempo de incubación muestra dos máximos, el primero asociado al sustrato a 0,5 nm y el segundo asociado al dendrón a 1,5 nm. A un tiempo de incubación mayor, los histogramas de alturas de la superficie de HOPG modificada con G1-NO₂ muestra un máximo a 1,1 nm

Capítulo 5

asociado al dendrón, extendiéndose el número de eventos hasta alturas cercanas a 2,0 nm. El histograma de G2-NO₂ muestra un máximo de eventos para alturas de aproximadamente 1,0 nm, pero debe notarse que en este caso, el máximo del histograma está relacionado con la rugosidad y no con la altura del adsorbato ya que la superficie está completamente cubierta.

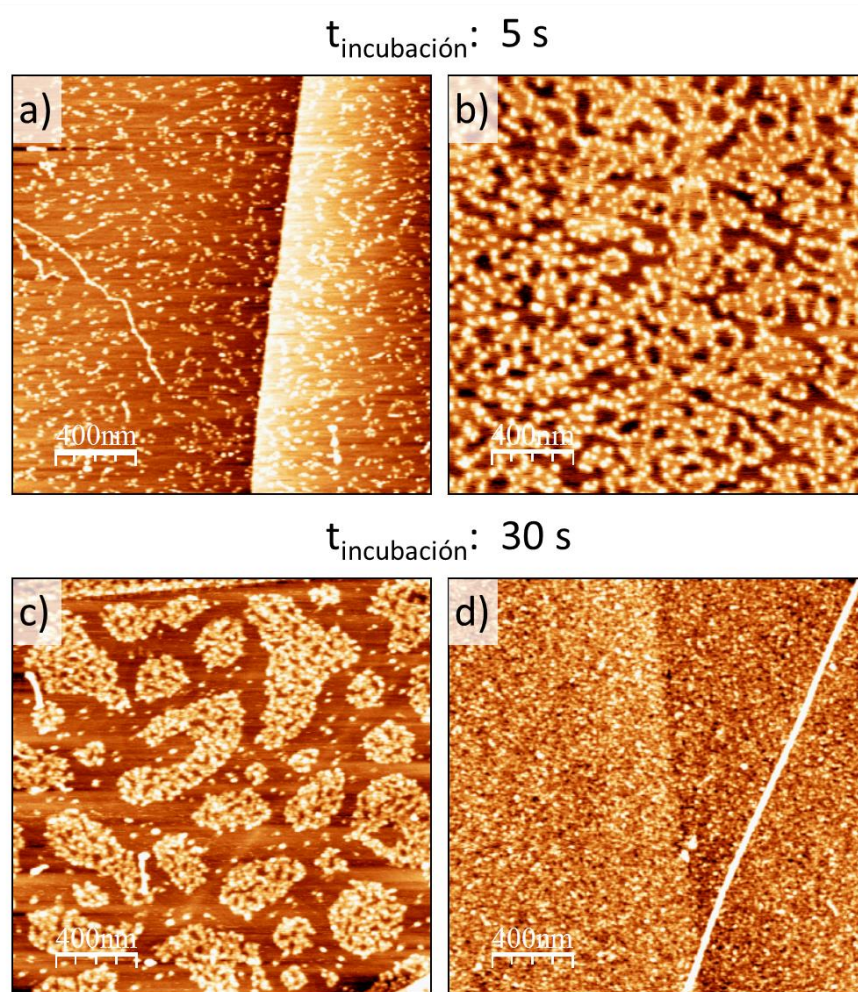


Fig. 5-14) Imágenes AFM topográficas (2,0 μm x 2,0 μm) de HOPG incubado con soluciones 1,0 mM de: a) G1-NO₂ por 5 s, b) G2-NO₂ por 5 s, c) G1-NO₂ por 30 s y d) G2-NO₂ por 30 s

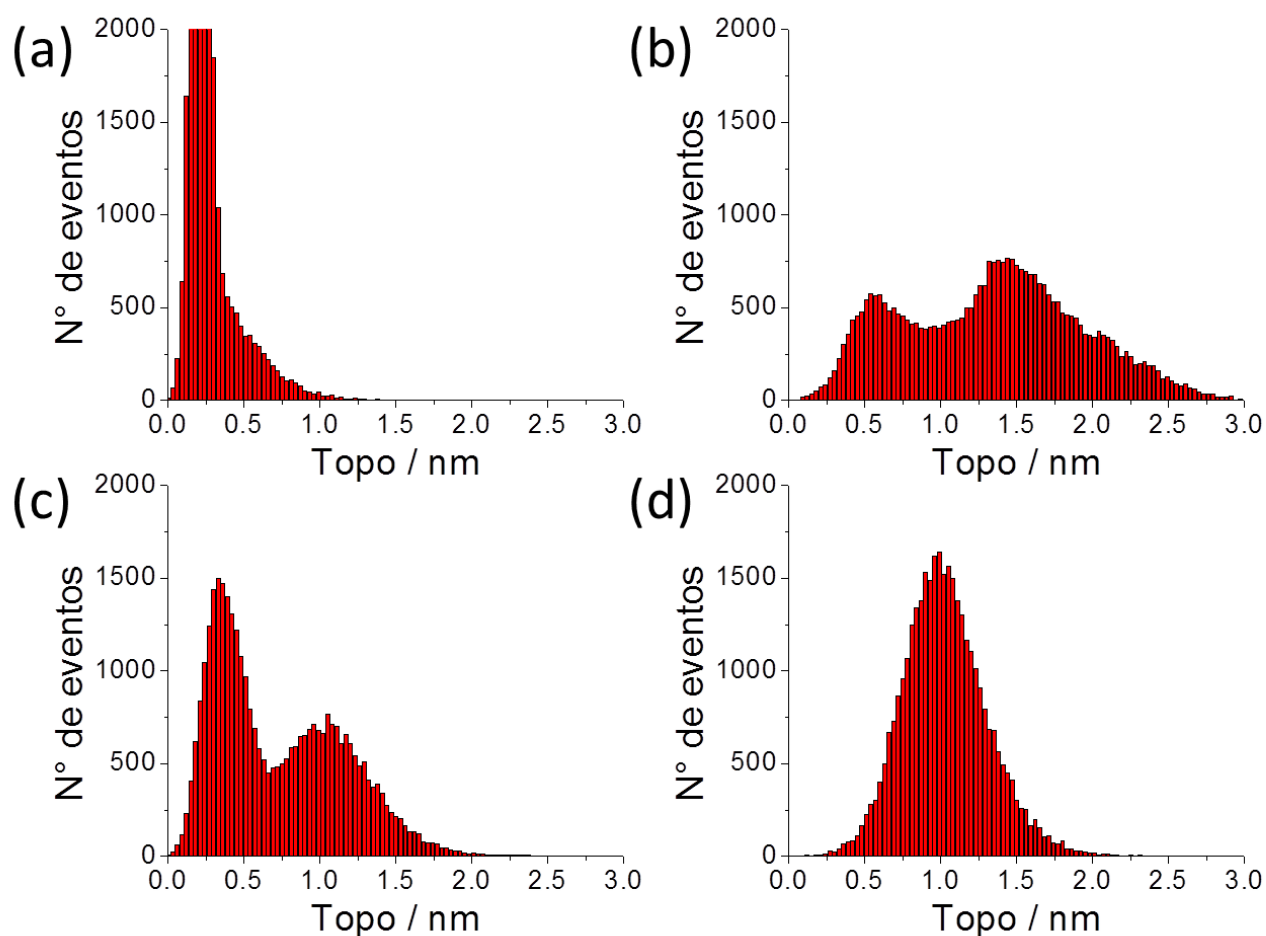


Fig. 5-15) Histogramas de alturas obtenidos para zonas sin escalones de las imágenes AFM de la Figura 5-14). a) G1-NO₂ 1,0 mM por 5 s, b) G2-NO₂ 1,0 mM por 5 s, c) G1-NO₂ 1,0 mM por 30 s y d) G2-NO₂ 1,0 mM por 30 s

En la Figura 5-16 (a-b) se muestran las imágenes 3D correspondientes a las imágenes AFM de la Figura 5-14 (a-b) para G1-NO₂ 1mM y G2-NO₂ 1 mM a un tiempo de incubación de 5 s. Se consideró nuevamente como sustrato a los valles con altura promedio menor a 0,6 nm, y se encontró un cubrimiento de 20 % para la superficie modificada con G1-NO₂ mientras que para la superficie modificada con G2-NO₂ el valor obtenido es de 82 %. En la Figura 5-16 (c-d) se muestran las imágenes 3D para un tiempo de incubación de 30 s, encontrándose en este caso que G2-NO₂ es capaz de cubrir completamente al sustrato formando una película ligeramente rugosa mientras que G1-NO₂, a igual tiempo de incubación, forma capas incompletas con

presencia de islas distribuidas uniformemente sobre la superficie. Los valores de cubrimiento calculados son 56 % para G1-NO₂ y 95 % para G2-NO₂.

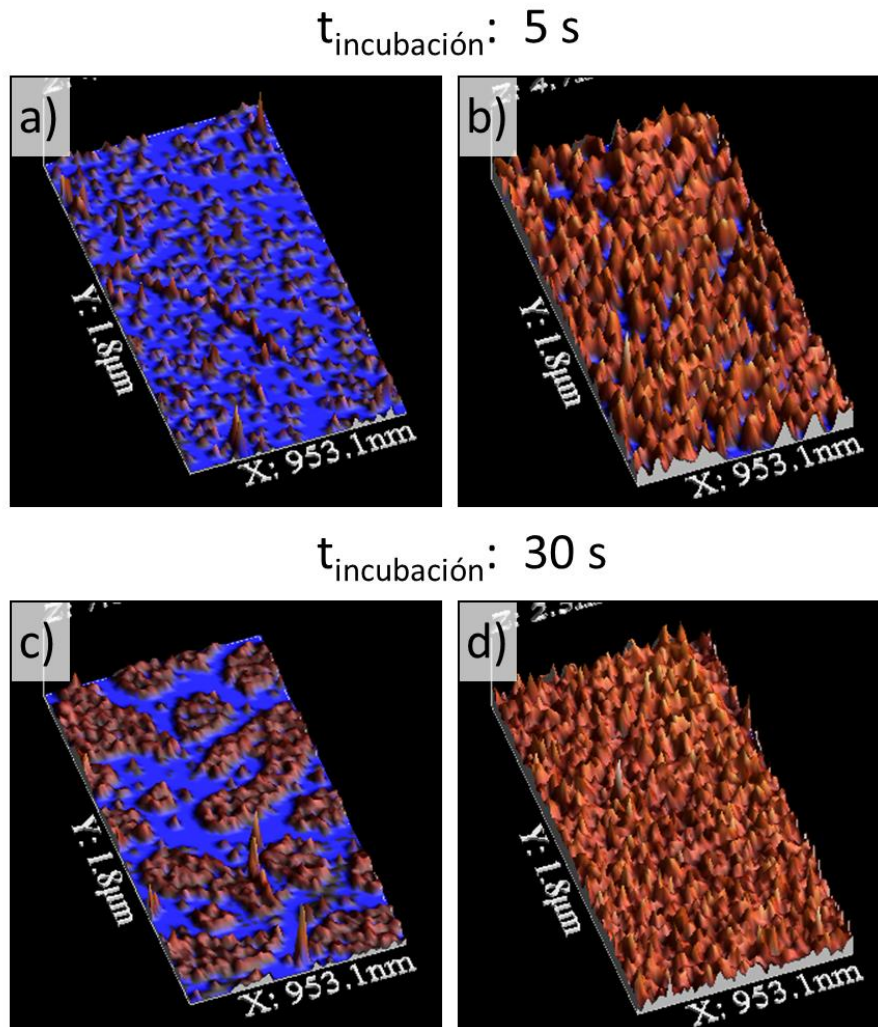


Fig. 5-16) Imágenes AFM en 3D ($2,0 \mu\text{m} \times 2,0 \mu\text{m}$) de HOPG incubado con soluciones 1,0 mM de: a) G1-NO₂ por 5 s, b) G2-NO₂ por 5 s, c) G1-NO₂ por 30 s y d) G2-NO₂ por 30 s

Puede verse por este medio que la adsorción de G2-NO₂ sobre carbono está favorecida respecto a G1-NO₂ posiblemente por efecto cooperativo de los anillos aromáticos presentes en la molécula ^[34]. A su vez, se observó que el tiempo necesario para la formación de una capa completa es menor para G2-NO₂ que para G1-NO₂, siendo este resultado similar al encontrado por técnicas electroquímicas.

Capítulo 5

La Figura 5-17-a) muestra la imagen topográfica para una superficie de HOPG parcialmente modificada con G2-NO₂. El histograma de alturas de los depósitos (b) muestra un máximo cercano a 1,0 nm tomando como cero el máximo correspondiente a la altura del sustrato sin modificar. En (c) se muestra la estructura 3D optimizada de la molécula de G2-NO₂ calculada con Gaussian^[14]. Considerando que la altura esperada para el dendrón G2-NO₂ en posición vertical desde el punto focal es 1,4 nm, podemos concluir que los dendrones G2-NO₂ no se adsorben verticalmente sobre la superficie sino que lo hacen preferencialmente en forma paralela a la misma, manteniendo un ángulo de inclinación tal que la altura promedio sea cercana a 1,0 nm.

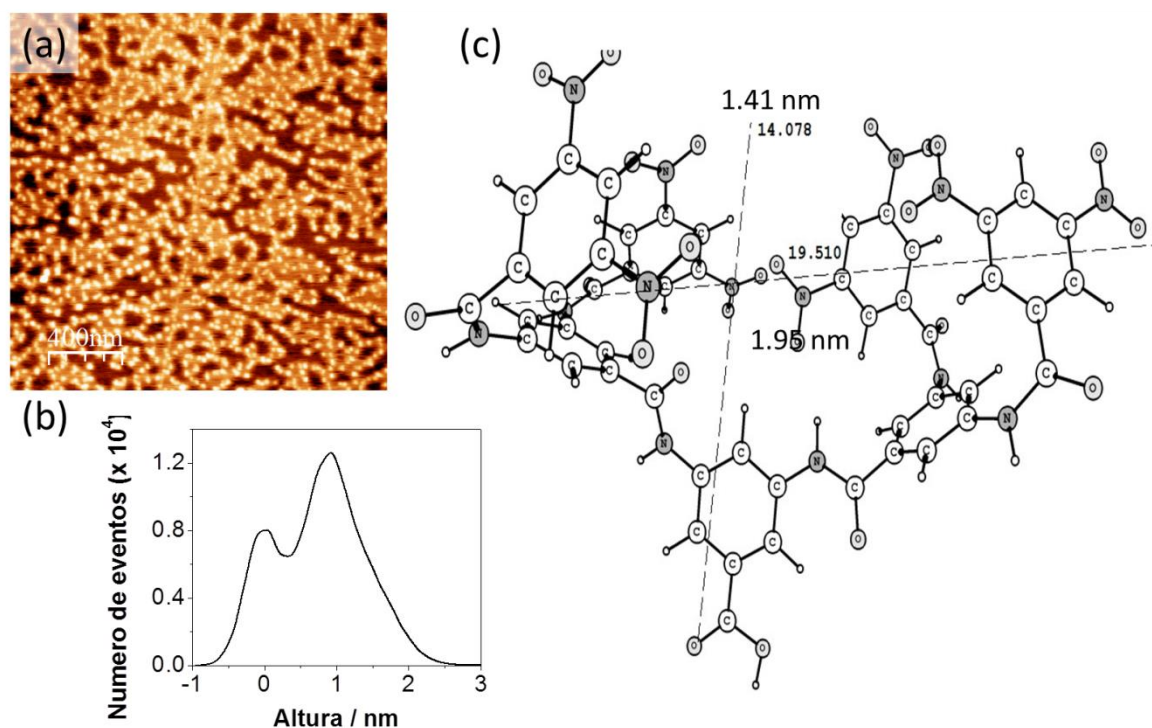


Fig. 5-17) Imagen AFM topográfica (2 μm x 2 μm) de HOPG incubada con solución de G2-NO₂, 1,0 mM durante 5 segundos. b) Histograma con las alturas correspondientes y esquema 3D optimizada (c).

La Figura 5-18 muestra los resultados obtenidos para HOPG modificado con G2-NO₂ en concentraciones que aumentan paulatinamente desde 0,01 mM hasta 1,0 mM (a-f) y un tiempo de incubación de 10 s. A baja concentración se observa la superficie parcialmente modificada. A medida que la concentración del dendrón en solución aumenta comienza a observarse la

formación de algunos agregados moleculares. A altas concentraciones, se observa la superficie completamente cubierta.

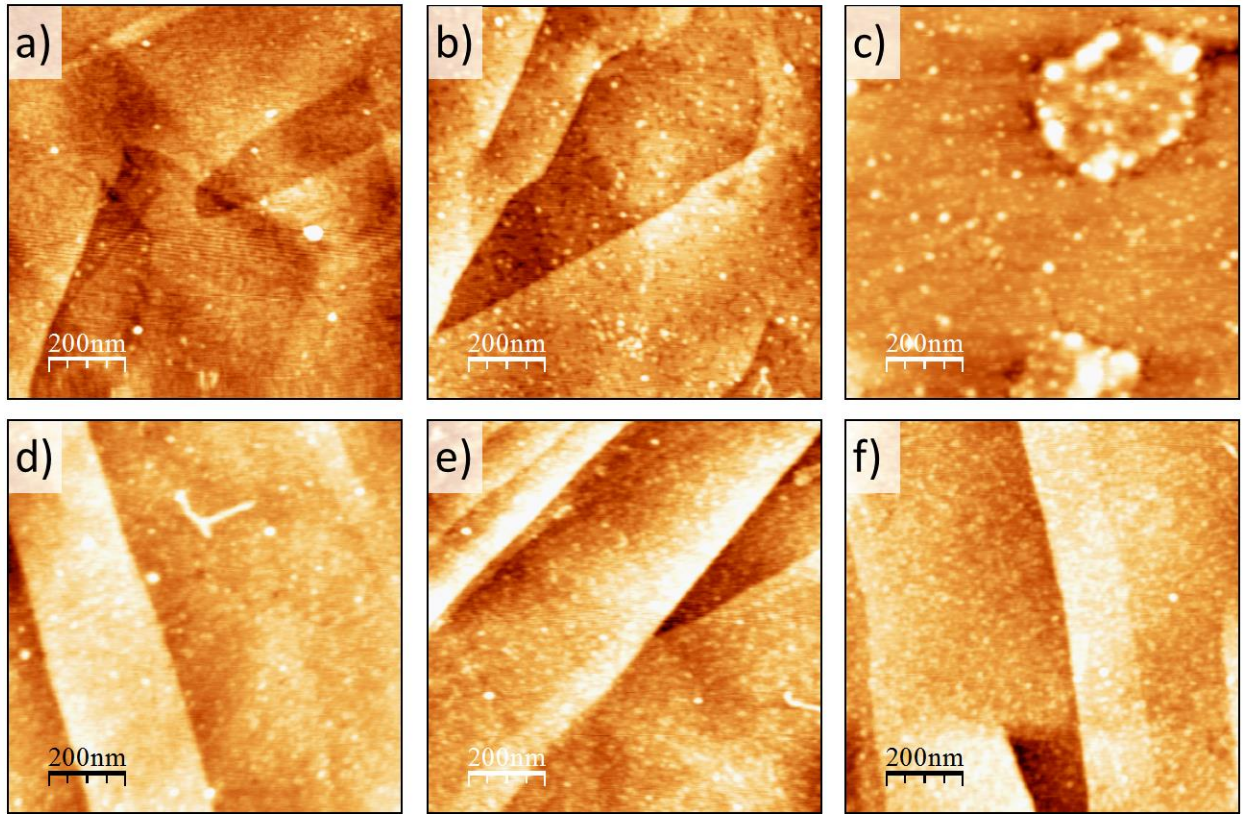


Fig. 5-18) Imagen AFM topográfica ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) de HOPG incubado durante 10 segundos en soluciones de G2-NO₂, 0,01 (a), 0,03 (b), 0,15 (c), 0,4 (d), 0,6 (e) y 1,0 mM (f)

5-2-2-2 Rugosidad de la superficie dendronizada

La Figura 5-19 muestra imágenes topográficas de superficies modificadas con G1-NO₂ y G2-NO₂ con alto grado de modificación acompañadas de sus perfiles de alturas. Es posible ver en (a) depósitos con alturas cercanas a 1,2 nm y en menor medida alturas de 2,2-2,4 nm que indicarían la presencia de una bicapa. Para la superficie modificada con G2-NO₂ el perfil muestra valores de alturas promedio entre 0,8-1,3 nm. Mediante el software de procesamiento de imágenes WSxM 5.0[®] se analizaron los histogramas de alturas de las correspondientes imágenes de AFM con objeto de calcular la raíz cuadrada media de la rugosidad (RMS). Este parámetro que es un indicador de la rugosidad de la superficie mostró valores de 0,56 y 0,22 para G1-NO₂ y

G2-NO₂, respectivamente; indicando que la superficie modificada con G2-NO₂ es más compacta y posiblemente más ordenada, respecto a la modificada con G1-NO₂.

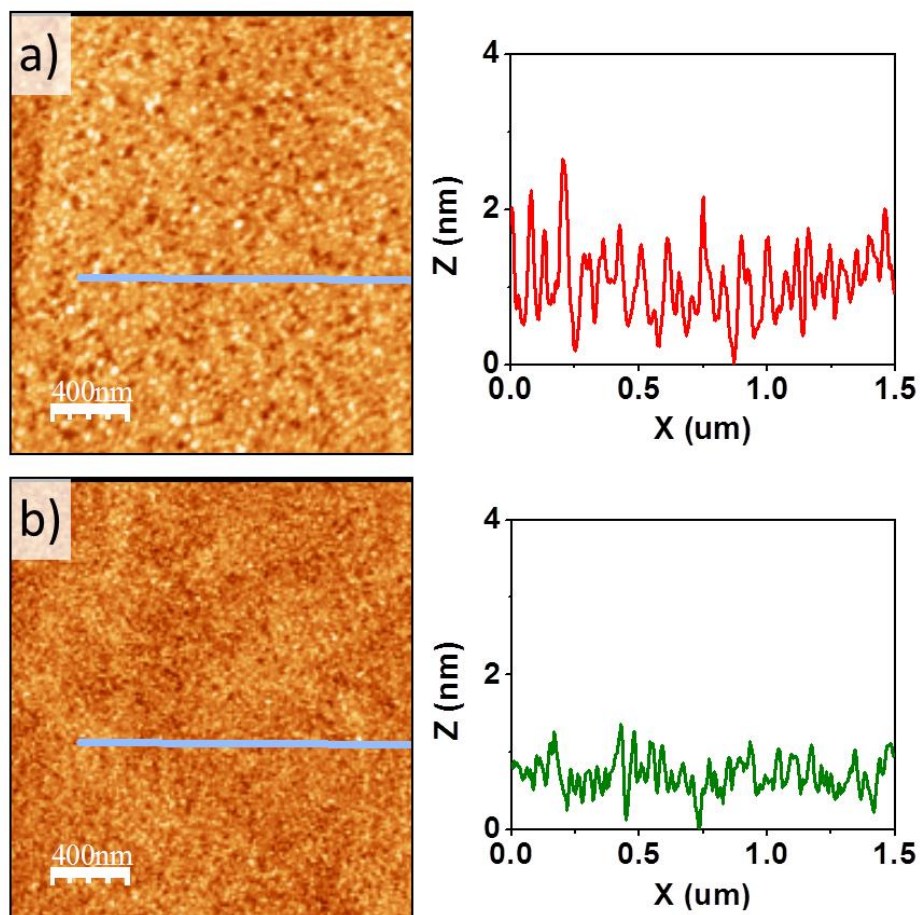


Fig. 5-19) Imagen AFM topográfica (2 μm x 2 μm) de HOPG incubada en una solución de a) G1-NO₂, 1,0 mM durante 15 minutos y b) G2-NO₂, 1,0 mM durante 15 minutos. Ambas imágenes están acompañadas de los respectivos perfiles de alturas adquiridos sobre las líneas observadas en las imágenes.

5-2-2-3 Influencia de los procesos de agregación en solución en la nanoestructuración superficial

La agregación de moléculas en solución es un proceso conocido desde hace mucho tiempo ^[61] y adquiere especial relevancia al evaluar la nanoestructuración superficial durante un proceso de adsorción. Conocer dicho efecto resulta de gran importancia para comprender las interacciones que tienen lugar durante la adsorción.

Las soluciones de G1-NO₂ resultaron ser estables en el tiempo lo que permitió el estudio del proceso de agregación en solución, en contraste las soluciones de G2-NO₂ no son estables y al cabo de una semana presentan un precipitado amarillo. Por ello, se modificaron superficies de HOPG con soluciones dendríticas de G1-NO₂ preparadas con anterioridad y se evaluó la morfología de las superficies dendronizadas en función de la antigüedad de la solución.

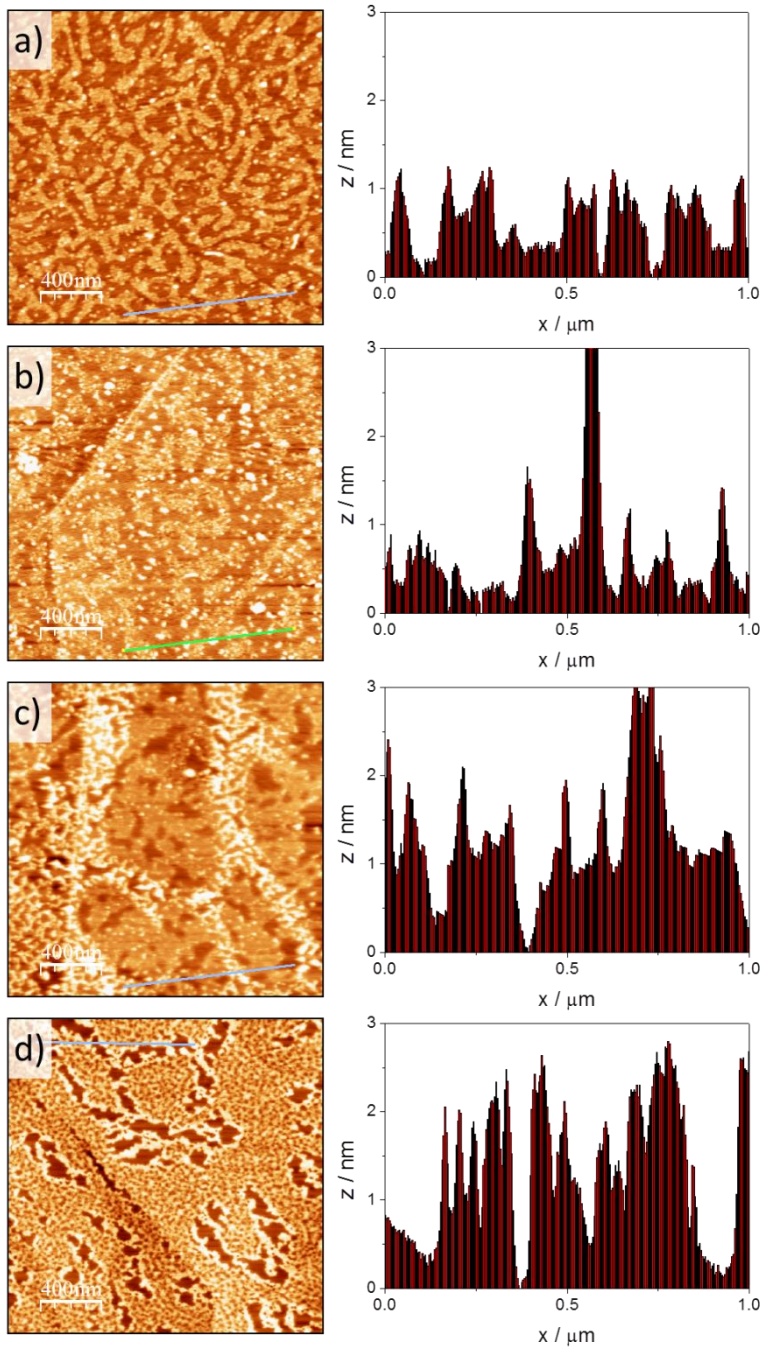


Fig. 5-20) Imagen AFM topográfica (2 μm x 2 μm) de HOPG incubada durante 15 s en una solución de G1-NO₂ 1,0 mM a) recién preparada, b) de 4 meses, c) de 12 meses y d) de 36 meses de antigüedad, respectivamente. A su derecha los perfiles de alturas correspondientes

La Figura 5-20 muestra de manera comparativa las imágenes obtenidas para las superficies de HOPG modificadas con G1-NO₂ a partir de su incubación en soluciones 1,0 mM de diferente tiempo de antigüedad siendo (a) una solución recién preparada, (b) de 4 meses, (c) de 12 meses y (d) de 36 meses. Puede observarse claramente un aumento en el ordenamiento superficial dado por un incremento del número de interconexiones entre los adsorbatos a medida que la solución envejece, con un aumento en el grado de cubrimiento y la aparición de zonas claras que indican un aumento en la altura de los depósitos. Del análisis de los perfiles de altura de cada imagen se observa un aumento paulatino en la altura de los depósitos de G1-NO₂ desde aproximadamente 0,7-1,2 nm para una superficie modificada con G1-NO₂ en solución recién preparada hasta alturas cercanas a 2,4-2,6 nm para superficies modificadas con soluciones de 36 meses de antigüedad. Se observa en los estadios intermedios la aparición de alturas dobles o triples en algunas regiones, indicando la presencia de aglomerados en solución que se adsorben con un cierto grado de ordenamiento sobre la superficie.

Para las superficies modificadas con soluciones recién preparadas la interacción de tipo π - π *stacking* entre adsorbatos o bien, entre un adsorbato y el sustrato, son igualmente probables favoreciéndose la distribución uniforme de depósitos de simple altura sobre la superficie y permitiendo la formación de una monocapa a tiempos de incubación mayores. Mientras que en soluciones de mayor antigüedad, los dendrones se agregan previamente en la solución favoreciendo la formación de depósitos con alturas mayores y valores cercanos al doble o al triple de lo observado previamente sobre la superficie modificada con la solución recién preparada.

5-2-3 Estudios espectroscópicos de la superficie dendronizada

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva especialmente útil en la identificación y cuantificación de compuestos químicos. Cada especie química posee un patrón espectral único, el que puede ser empleado para la identificación y, en el caso de mezclas de compuestos, para determinar la composición de los mismos. Esta técnica espectroscópica es extremadamente sensible a grupos funcionales tales como anillos aromáticos, grupos alquenos, aldehídos, ácidos carboxílicos, nitros, y nitrilos, con una precisión en la predicción o identificación mayor al 94 % ^[63]. Por ello, es posible el empleo de esta técnica para la identificación de diversos compuestos sobre un sustrato sólido. El procedimiento

espectroscópico normal sugiere la identificación empleando espectros de compuestos conocidos. Por otra parte, la espectroscopía Raman combinada con medidas electroquímicas puede ayudar a entender los procesos que se llevan a cabo en la interfaz del electrodo así como también identificar los grupos funcionales presentes ^[64].

La Figura 5-21 muestra el espectro Raman obtenido para superficies de carbono vítreo modificadas por incubación en soluciones 1,0 mM con los dendrones G1-NO₂ o G2-NO₂ por un tiempo de incubación prolongado (24 hs), y se muestra comparativamente además la respuesta Raman para la superficie de carbono pulida con sus señales características. El espectro de la superficie de carbono sin modificar muestra varias bandas: una a 1350 cm⁻¹ originada por modos vibracionales hibridizados asociados a la presencia de defectos en la superficie de *carbono sp²* y denominada banda D; una banda a 1580 cm⁻¹ conocida como la banda G de grafito (*carbono sp²*), la banda G' a 2700 cm⁻¹, propia de interacciones entre capas de grafito apiladas ^{[65] [66]}.

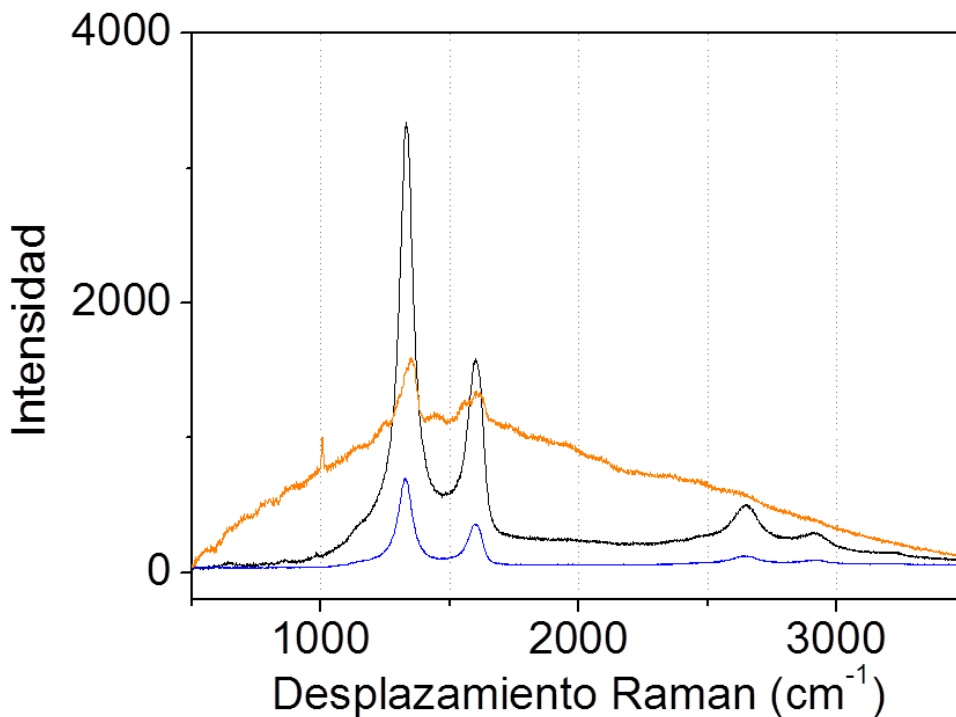


Fig. 5-21) Espectros Raman para una superficie de carbono vítreo limpia (azul) y modificada durante un tiempo de incubación de 24 hs en una solución 1,0 mM de G1-NO₂ (negro) y G2-NO₂ (naranja).

En la superficie modificada con G1-NO₂ no se encontraron diferencias significativas con respecto al sustrato, esto es resultado de un solapamiento de las bandas del sustrato que no permiten estudiar las bandas de la película dendrítica. En el caso de la superficie modificada con el dendrón G2-NO₂ se encontró además un efecto de fluorescencia importante. Sin embargo, se pueden observar las bandas carbonáceas características y además una señal Raman a 1007 cm⁻¹ que puede ser asignada a la deformación del anillo aromático ^[67]. Esto nos indica cierta tensión en el anillo aromático del dendrón adsorbido sobre la superficie de GCE, en buen acuerdo con lo observado por AFM donde se observa una adsorción no vertical, presentando una ligera inclinación hacia la superficie, sin llegar a estar totalmente horizontal. La deformación que sufren los anillos aromáticos al adsorberse no se observa prácticamente en los espectros de G1-NO₂ posiblemente porque esta molécula mantiene una estructura casi plana minimizando las deformaciones en la molécula.

Considerando la fuerte intensidad en las señales Raman del sustrato y que por ello las mismas apantallan las señales propias del dendrón, se evaluó la respuesta de Raman cambiando el tipo de sustrato. Se seleccionó un sustrato de oro porque anteriormente en el grupo de trabajo se había comprobado la adsorción espontánea del dendrón G1-NO₂ sobre dicha superficie ^[15]. La Figura 5-22 muestra de manera comparativa los espectros Raman obtenidos para superficies de oro modificadas con los dendrones G1-NO₂ y G2-NO₂ de concentración 1,0 mM a tiempos de incubación mayores de 40 hs y los espectros Raman de los dendrones G1-NO₂ y G2-NO₂ medidos directamente en polvo a fin de identificar las bandas sin efecto del sustrato. Lamentablemente los espectros se observan acoplados al espectro de fluorescencia. Esto se debe a que sólo una pequeña fracción de la luz que llega a la muestra se manifiesta como dispersión Raman; la mayoría lo hace como dispersión Rayleigh. En consecuencia, la dispersión Raman es altamente ineficaz y si una muestra es fluorescente, el espectro Raman se oculta en el de fluorescencia ^[68].

Los espectros correspondientes a las superficies de oro dendronizadas presentaron señales propias de los grupos nitro y amida a 1125 cm⁻¹, una señal débil correspondiente al estiramiento del grupo -NO₂; a 1243 cm⁻¹ el estiramiento C-C; a 1290 cm⁻¹ la Banda amida III; a 1357 cm⁻¹ y 1620 cm⁻¹ señales correspondientes a defectos en la estructura gráfica (banda D del carbono) asociada a desorden y al estiramiento de los carbonos sp² y sp³; asimismo se observa un hombro a 1340 cm⁻¹ solapado con la señal gráfica y que se corresponde al estiramiento del

grupo $-\text{NO}_2$ ^[67]; en 1450 cm^{-1} la banda amida II', en 1550 cm^{-1} la banda amida II y en 1620 cm^{-1} una señal asignable a la banda amida I ^[69]. Es posible observar señales correspondientes a los grupos periféricos de la molécula así como también aquellos grupos propios del esqueleto. Además señales gráficas que indican cierto ordenamiento estructural similar al grafito, probablemente favorecido por la presencia de anillos aromáticos en el esqueleto dendrítico. Los espectros Raman mostraron además la señal correspondiente a la deformación del anillo aromático a 1007 cm^{-1} , en este caso, independientemente de que se modifique la superficie con el dendrón G1- NO_2 o G2- NO_2 . A diferencia de lo descrito sobre superficies de carbono -donde solo presentaba esta señal la superficie modificada con G2- NO_2 - aquí no es posible asignar al sustrato un papel importante en la organización estructural de la molécula debido a interacciones π - π -stacking. Estos resultados pueden corroborar que la interacción π - π stacking entre adsorbato-sustrato cuando el sustrato es carbono es más importante para una molécula con conformación casi plana como es G1- NO_2 .

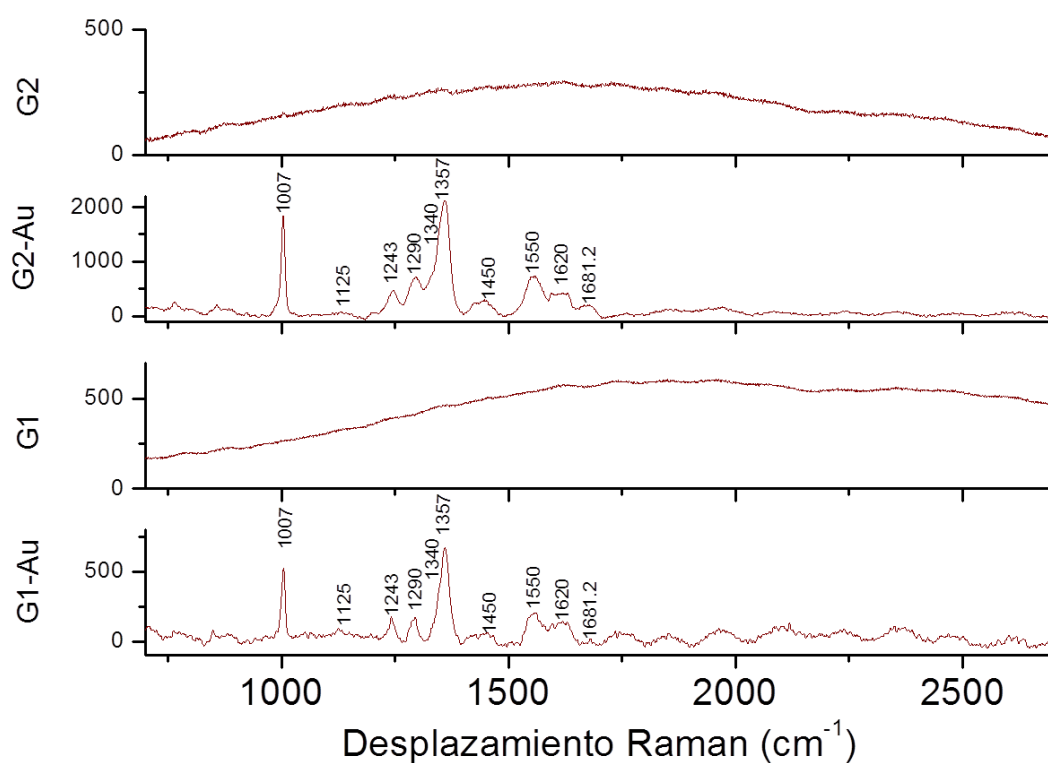
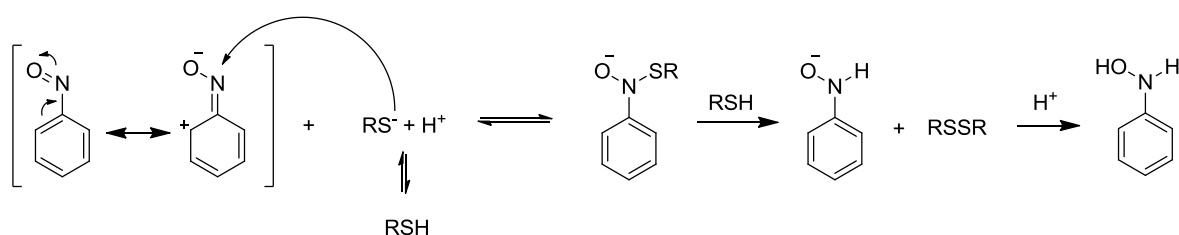


Fig. 5-22) Espectros Raman para los dendrones G1- NO_2 y G2- NO_2 en muestras puras y para superficies de oro dendronizadas: G1- NO_2 -Au y G2- NO_2 -Au. Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}} = 1,0\text{ mM}$, $t_{\text{incubación}} = 40\text{ hs}$

Es posible concluir que la superficie de carbono lleva un papel activo en la adsorción del dendrón G1-NO₂ sobre la misma, manteniéndolo estabilizado evitando tensiones moleculares. En el caso de G2-NO₂, al ser una molécula más grande y presentar una estructura cónica, es posible que no pueda ordenarse de manera tal de impedir este tipo de tensiones.

5-2-4 Aplicaciones de la superficie dendronizada en electrocatálisis

Como se comentó en la introducción de este capítulo, superficies modificadas con moléculas orgánicas conteniendo grupos nitro en su estructura pueden ser empleadas para la detección electroquímica de L-Cisteína. El mecanismo propuesto indica que mediante la electrogeneración del grupo nitroso a partir del grupo nitro; éste puede a su vez reaccionar químicamente (reducirse) con una especie tiolada provocando la oxidación del grupo -SH al disulfuro correspondiente como se muestra a continuación:



Teniendo este último proceso en cuenta, la electroreducción del grupo nitroso a la hidroxilamina correspondiente se vería disminuida (debido a la reducción química acoplada) de forma proporcional a la concentración de las especies tioladas en solución ^[16]. En este sentido se evaluó la capacidad de detección de L-Cisteína al modificar electrodos de carbono vítreo con G1-NO₂ y G2-NO₂ mediante la oxidación de L-Cisteína a su forma disulfuro por los grupos nitroso.

La Figura 5-23 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el electrodo de carbono vítreo modificado con G1-NO₂ y G2-NO₂ por 15 y el perfil voltamperométrico del electrodo de carbono vítreo sin modificar. Puede notarse la presencia de la señal correspondiente a un solo grupo nitro en el anillo aromático ya que se realizó un barrido potenciódinámico en una ventana de trabajo restringida (hasta -0,45/-0,50 V) de manera de reducir uno solo de los sustituyentes nitro a hidroxilamina y simplificar la señal electroquímica a utilizar para detectar L-Cisteína. Los voltamperogramas registrados en una ventana de potencial entre -0,25 y 0,25 V a una velocidad de barrido de 0,10 V.s⁻¹ muestran una señal de corriente (I_p) mayor para el

electrodo modificado con G2-NO₂ respecto a G1-NO₂ debido al mayor número de grupos nitro electroactivos.

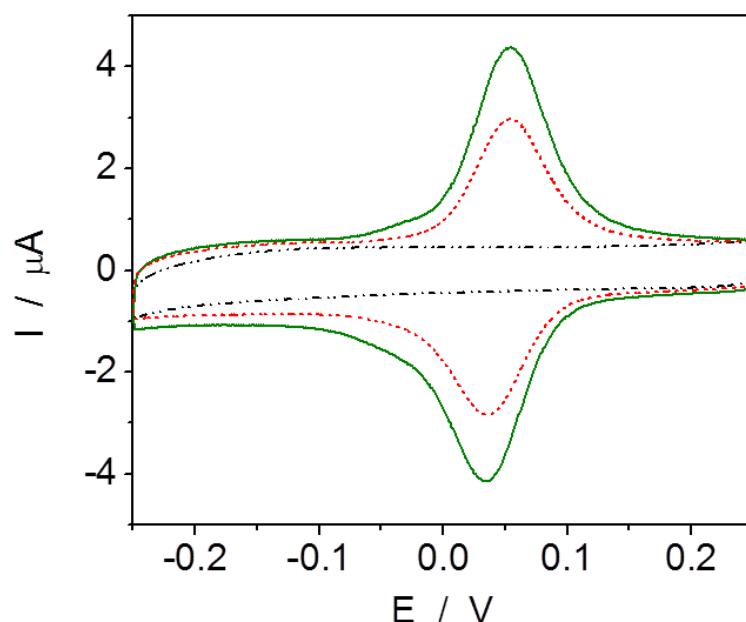


Fig. 5-23) Respuesta voltamperométrica obtenida para GCE limpio (-.-.-), GCE/G1-NO₂ (-.-.-) y GCE/G2-NO₂ (—) activando uno solo de los sustituyentes nitro del anillo aromático. Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}} = 0,3 \text{ mM}$, $t_{\text{incubación}} = 15 \text{ min}$.

Los electrodos funcionalizados, conteniendo especies -NO en su superficie se emplearon para detectar L-Cisteína. Para ello, utilizando PBS como electrolito soporte, se evaluó la disminución en la señal de I_p catódico con los agregados sucesivos de L-Cisteína a la celda electroquímica. Para la detección de L-Cisteína se empleó voltamperometría diferencial de pulso (DPV) de manera de reducir los límites de detección medidos.

La Figura 5-24 muestra los voltamperogramas de pulso para (a) GCE/G1-NO₂ y (b) GCE/G2-NO₂ donde se puede observar como la señal de corriente disminuye a medida que se realizan agregados de L-Cisteína a la celda electroquímica. Las correspondientes curvas de calibración para G1-NO₂ y G2-NO₂ fueron realizadas por triplicado y se muestran en las Figuras 5-24 (c y d). Se encontró una sensibilidad mayor para la superficie modificada con G2-NO₂, sin embargo, las dos plataformas desarrolladas evidencian una pobre reproducibilidad del método.

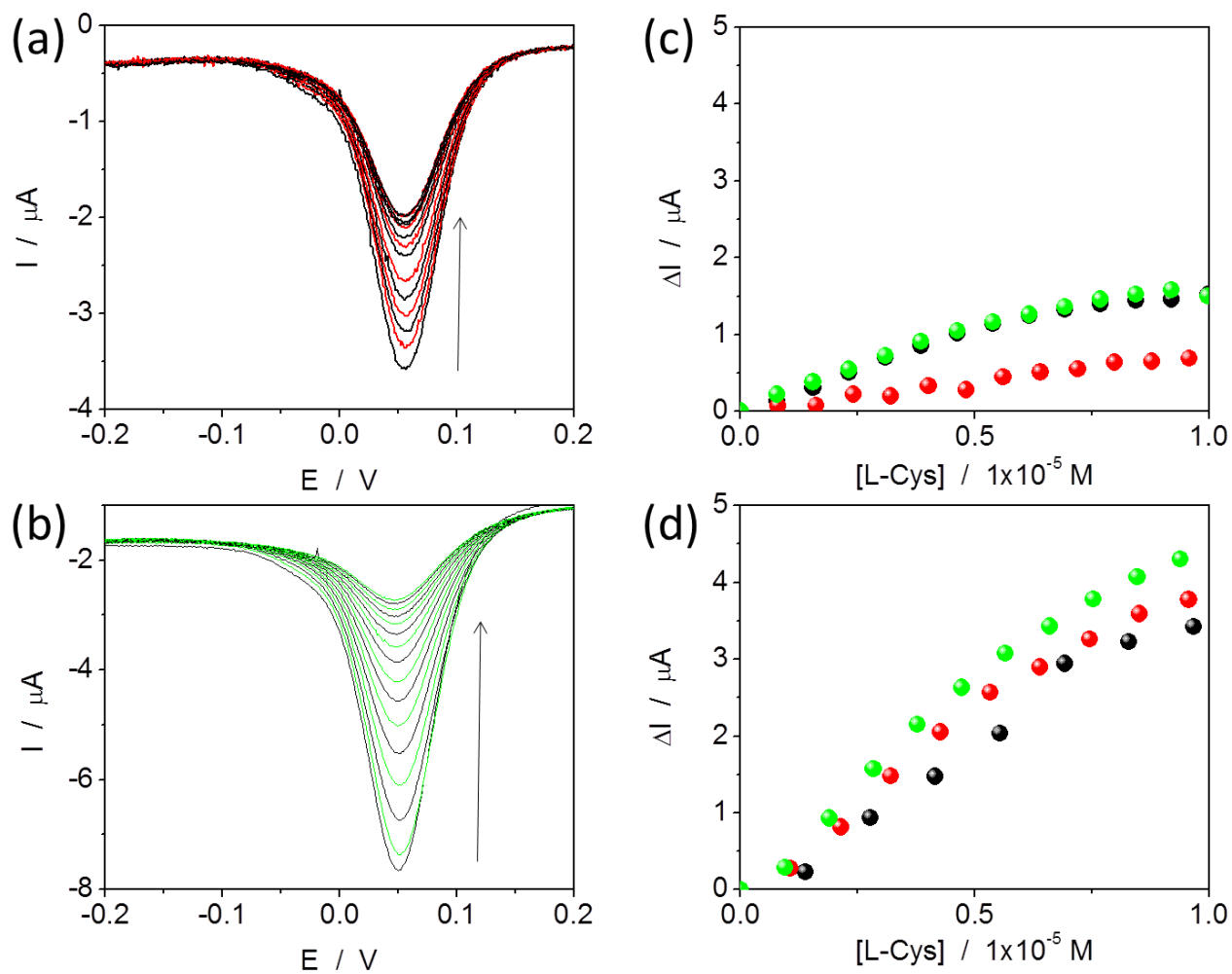


Fig. 5-24) Voltamperogramas de pulso diferencial obtenidos para agregados sucesivos de L-Cisteína a la celda electroquímica correspondientes a las plataformas a) GCE/G1-NO₂ y b) GCE/G2-NO₂. A la derecha se muestran las curvas de calibración obtenidas (c y d), respectivamente. Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}} = 0,3 \text{ mM}$, $t_{\text{incubación}} = 15 \text{ min}$, PBS 0,1 M (pH 7,0)

A fin de evitar los efectos de la matriz polimérica e independizarse de la construcción de la curva de calibración, se evaluó la detección de L-Cisteína por el método de adición de estándar interno de concentración perfectamente conocida ^[70].

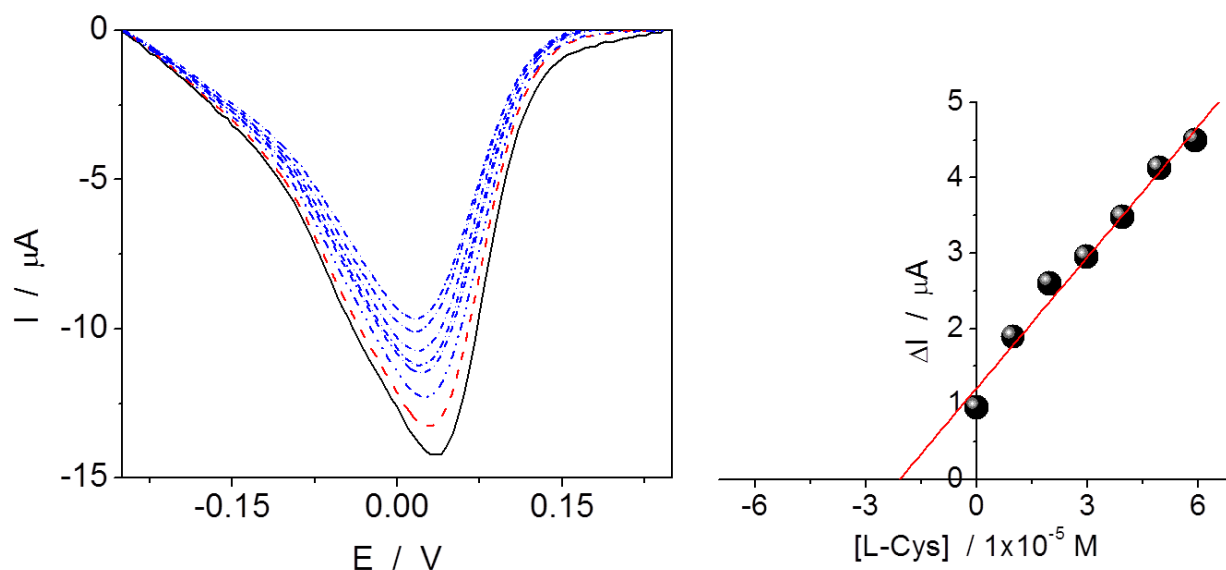


Fig. 5-25) Voltamperogramas de pulso diferencial obtenidos para el electrodo GCE/G2-NO₂ en solución PBS (—), luego del agregado de una muestra incógnita de L-Cisteína (---) y con agregados sucesivos de patrones de L-Cisteína (-.-.-). En la parte inferior se muestra el gráfico de ΔI en función de la concentración de L-Cisteína debido al agregado de estándares de L-Cisteína. Experimental: $C_{\text{dendrón}} = 1,0 \text{ mM}$, $t_{\text{incubación}} = 15 \text{ min}$, PBS 0,1 M (pH 7,0)

La Figura 5-25 muestra los voltamperogramas de pulso diferencial para GCE/G2-NO₂ obtenidos en el procedimiento de adición de estándar. Se observa en color negro la respuesta del electrodo modificado antes del agregado de una muestra problema cuya concentración se desea determinar (C_{problema}), en rojo la respuesta del electrodo luego del agregado de la solución problema ($C_{\text{problema, teórica}} = 0,049 \text{ M}$) y en azul la respuesta del electrodo con los sucesivos agregados del estándar interno. A la derecha de los voltamperogramas se muestra el gráfico de ΔI vs. concentración de L-Cisteína del estándar agregado. A partir de la extrapolación de la curva de calibración en el eje X se obtuvo la concentración de la solución problema: $C_{\text{problema, experimental}} = 0,052 \text{ M}$, encontrándose un buen acuerdo entre el valor teórico y el experimental determinado por la metodología de adición de estándar, con un porcentaje de recuperación de 106%.

Conclusiones parciales

En este capítulo se analizó la adsorción espontánea de dos dendrones basados en el ácido 3,5-dinitrobenzoico (G1-NO₂ y G2-NO₂) sobre superficies de carbono mediante auto-ensamblado por incubación de la superficie en soluciones conteniendo los diferentes dendrones. La superficie modificada de esta forma resultó estable, observándose la respuesta electroquímica luego de numerosos ciclados e incluso luego de ultrasonido durante varios minutos en un baño de agua. A través de esta metodología simple de modificación superficial se generaron superficies con grupos *nitro* electroactivos lo que permitió emplear técnicas electroquímicas para estudiar los procesos involucrados en la adsorción, así como algunas propiedades fisicoquímicas de las películas.

El dendrón de segunda generación se adsorbe sobre la superficie mucho más rápido que el de primera generación atribuyéndose este hecho al efecto cooperativo de los anillos aromáticos ya que la fuerza impulsora para el proceso de adsorción es de tipo π - π *stacking*. Por microscopía de fuerza atómica, se evaluó la nanoestructuración superficial de G1-NO₂ y G2-NO₂ a tiempos cortos de incubación, como también a diferentes concentraciones de dendrón en solución. Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se caracterizaron las propiedades eléctricas de las películas dendríticas, se determinó el pKa superficial y estos resultados sumados a la caracterización por microscopía brindaron información sobre el proceso de adsorción. En este caso, los procesos de adsorción responden al modelo de Frumkin, donde predominan interacciones de exclusión entre los adsorbatos, y las energías involucradas en la adsorción están comprendidas dentro de valores típicos de especies fisiadsorbidas. Además, evaluando la señal correspondiente a la tensión del anillo aromático mediante espectroscopía Raman se determinó que el sustrato cumple un papel fundamental en la adsorción de los dendrones así como también en su ordenamiento. Finalmente, en este capítulo se mostraron las posibles aplicaciones de las plataformas desarrolladas en la detección de tioles. Los electrodos modificados con G2-NO₂ evidenciaron ser mejores que aquellos modificados con G1-NO₂ para la detección de L-Cysteina; sin embargo en ambos casos muestran baja reproducibilidad para su uso en un sensor amperométrico. La aplicación utilizando el método de adición de estándar resultó mucho más prometedora ya que se independiza de la heterogeneidad propia de la plataforma desarrollada y permitió alcanzar un buen porcentaje de recuperación.

- [1] D. Kato, O. Niwa, "Carbon-based Electrode Materials for DNA Electroanalysis", *Analytical Sciences* **2013**, *29*, 385-392.
- [2] J. Macpherson, "In the Lab: Development of Carbon Based Electrochemical Sensors for Water Analysis", *Johnson Matthey Technology Review* **2015**, *59*, 52-55.
- [3] A. Cernat, M. Tertiş, R. Săndulescu, F. Bedioui, A. Cristea, C. Cristea, "Electrochemical sensors based on carbon nanomaterials for acetaminophen detection: A review", *Analytica Chimica Acta* **2015**, *886*, 16-28.
- [4] B. Uslu, S. A. Ozkan, "Solid Electrodes in Electroanalytical Chemistry: Present Applications and Prospects for High Throughput Screening of Drug Compounds ", *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, *10*, 495-513.
- [5] I. Kocak, M. A. Ghanem, A. Al-Mayouf, M. Alhoshan, P. N. Bartlett, "A study of the modification of glassy carbon and edge and basal plane highly oriented pyrolytic graphite electrodes modified with anthraquinone using diazonium coupling and solid phase synthesis and their use for oxygen reduction", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *706*, 25-32.
- [6] E. D. Farias, V. Pfaffen, P. I. Ortiz, "Electrochemical comparison of two methods for polythionineelectropolymerization and its relevance as amperometric detector", *Electrochimica Acta* **2013**, *105*, 622-628.
- [7] S. Gam-Derouich, S. Mahouche-Chergui, M. Turmine, J.-Y. Piquemal, D. B. Hassen-Chehimi, M. Omastová, M. M. Chehimi, "A versatile route for surface modification of carbon, metals and semi-conductors by diazonium salt-initiated photopolymerization", *Surface Science* **2011**, *605*, 1889-1899.
- [8] M. Kullapere, F. Mirkhalaf, K. Tammeveski, "Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes modified with aryl groups", *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 166-173.
- [9] S. Bouden, G. Trippé-Allard, J. Ghilane, H. Randriamahazaka, "Electrochemical immobilization of redox active molecule based ionic liquid", *Electrochemistry Communications* **2015**, *58*, 65-68.
- [10] C.-L. Serpentine, C. Gauchet, D. de Montauzon, M. Comtat, J. Ginestar, N. Paillous, "First electrochemical investigation of the redox properties of DOPA–melanins by means of a carbon paste electrode", *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1663-1668.
- [11] M. B. Gholivand, L. Mohammadi-Behzad, G. Paimard, K. Gholivand, A. A. Ebrahimi Valmoozi, "Electrochemical characterization of some bisphosphoramidates spiked carbon paste electrodes and their applications in DNA sensing", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *742*, 62-69.
- [12] J. I. Paez, M. C. Strumia, M. C. G. Passeggi Jr, J. Ferrón, A. M. Baruzzi, V. Brunetti, "Spontaneous adsorption of 3,5-bis(3,5-dinitrobenzoylamino) benzoic acid onto carbon", *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 4192-4197.
- [13] A. Rochefort, J. D. Wuest, "Interaction of Substituted Aromatic Compounds with Graphene", *Langmuir* **2009**, *25*, 210-215.
- [14] E. D. Fariás, J. I. Paez, M. C. Strumia, A. M. Baruzzi, M. C. G. Passeggi, V. Brunetti, "Self-assembly of the second-generation of nitroaryl-ended dendrons onto carbon", *Electrochimica Acta* **2014**, *134*, 76-83.
- [15] J. I. Paez, P. Froimowicz, A. M. Baruzzi, M. C. Strumia, V. Brunetti, "Attachment of an aromatic dendritic macromolecule to gold surfaces", *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 541-545.
- [16] P. Abiman, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, "Electroanalytical Exploitation of Nitroso Phenyl Modified Carbon-Thiol Interactions: Application to the Low Voltage Determination of Thiols", *Electroanalysis* **2007**, *19*, 437-444.
- [17] M. Santhiago, P. R. Lima, W. d. J. R. Santos, L. T. Kubota, "An amperometric sensor for l-cysteine based on nanostructured platform modified with 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoic acid (DTNB)", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *146*, 213-220.

- [18] G. Chwatko, E. Bald, "Determination of cysteine in human plasma by high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection after pre-column derivatization with 2-chloro-1-methylpyridinium iodide", *Talanta* **2000**, *52*, 509-515.
- [19] L. Nie, H. Ma, M. Sun, X. Li, M. Su, S. Liang, "Direct chemiluminescence determination of cysteine in human serum using quinine–Ce(IV) system", *Talanta* **2003**, *59*, 959-964.
- [20] C. Lau, X. Qin, J. Liang, J. Lu, "Determination of cysteine in a pharmaceutical formulation by flow injection analysis with a chemiluminescence detector", *Analytica Chimica Acta* **2004**, *514*, 45-49.
- [21] M. T. Heafield, S. Fearn, G. B. Steventon, R. H. Waring, A. C. Williams, S. G. Sturman, "Plasma cysteine and sulphate levels in patients with motor neurone, Parkinson's and Alzheimer's disease", *Neuroscience Letters* **1990**, *110*, 216-220.
- [22] L. Ghezzi, in *Neurodegenerative Diseases*, 2, Springer London, **2014**, 17-26.
- [23] C. Czech, P. Berndt, K. Busch, O. Schmitz, J. Wiemer, V. Most, H. Hampel, J. Kastler, H. Senn, "Metabolite Profiling of Alzheimer's Disease Cerebrospinal Fluid", *PLoS ONE* **2012**, *7*, e31501.
- [24] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 013705-013713.
- [25] L. Wang, R. Yang, J. Li, L. Qu, P. d. B. Harrington, "High-sensitive electrochemical sensor of Sudan I based on template-directed self-assembly of graphene-ZnSe quantum dots hybrid structure", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *215*, 181-187.
- [26] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, "*Electrochemical methods. Fundamentals and applications*", 2nd ed. ed., John Wiley & Sons, Inc/John Wiley & Sons, Inc, New York, **2001**.
- [27] Y. Chen, Y. Liu, C. Chen, J. Lv, J. Zhang, G. Li, "An electrochemical method to assay the activity of NAD(P)H: Quinone oxidoreductase 1", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *216*, 343-348.
- [28] C. A. Thorogood, G. G. Wildgoose, J. H. Jones, R. G. Compton, "Identifying quinone-like species on the surface of graphitic carbon and multi-walled carbon nanotubes using reactions with 2,4-dinitrophenylhydrazine to provide a voltammetric fingerprint", *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 958-965.
- [29] G. G. Wildgoose, S. J. Wilkins, G. R. Williams, R. R. France, D. L. Carnahan, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, "Graphite Powder and Multiwalled Carbon Nanotubes Chemically Modified with 4-Nitrobenzylamine", *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 352-362.
- [30] J. A. Squella, J. C. Sturm, B. Weiss-Lopez, M. Bontá, L. J. Núñez-Vergara, "Electrochemical study of β -nitrostyrene derivatives: steric and electronic effects on their electroreduction", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *466*, 90-98.
- [31] J. Wang, "*Analytical electrochemistry*", 3rd ed. ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [32] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, "*Electroquímica moderna*", Reverté, Barcelona, **1979**.
- [33] Y. Oztekin, Z. Yazicigil, A. O. Solak, Z. Ustundag, A. Okumus, Z. Kilic, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, "Phenanthroline derivatives electrochemically grafted to glassy carbon for Cu(II) ion detection", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *166-167*, 117-127.
- [34] T. Samanta, L. Dey, J. Dinda, S. K. Chattopadhyay, S. K. Seth, "Cooperativity of anion $\cdots\pi$ and $\pi\cdots\pi$ interactions regulates the self-assembly of a series of carbene proligands: Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surface", *Journal of Molecular Structure* **2014**, *1068*, 58-70.
- [35] T. Qian, C. Yu, X. Zhou, P. Ma, S. Wu, L. Xu, J. Shen, "Ultrasensitive dopamine sensor based on novel molecularly imprinted polypyrrole coated carbon nanotubes", *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *58*, 237-241.
- [36] K. Y. Suponitsky, A. E. Masunov, "Supramolecular step in design of nonlinear optical materials: Effect of $\pi\cdots\pi$ stacking aggregation on hyperpolarizability", *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 094310-094316.

- [37] F. S. d. Souza, R. S. Gonçalves, A. Spinelli, "Assessment of Caffeine Adsorption onto Mild Steel Surface as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor", *Journal of Brazilian Chemical Society* **2014**, *25*, 81-90.
- [38] S. Karakashev, E. Manev, A. Nguyen, "Interpretation of negative values of the interaction parameter in the adsorption equation through the effects of surface layer heterogeneity", *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *112*, 31-36.
- [39] G. Zuo, X. Liu, J. Yang, X. Li, X. Lu, "Study of the adsorption kinetics of thiol-derivatized porphyrin on the surface of gold electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *605*, 81-88.
- [40] P. W. Atkins, L. Jones, "*Principios de química: los caminos del descubrimiento*", Médica Panamericana, **2006**.
- [41] T. Kou, Y. Wang, C. Zhang, J. Sun, Z. Zhang, "Adsorption behavior of methyl orange onto nanoporous core-shell Cu@Cu₂O nanocomposite", *Chemical Engineering Journal* **2013**, *223*, 76-83.
- [42] A. Öztürk, E. Malkoc, "Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile", *Applied Surface Science* **2014**, *299*, 105-115.
- [43] Y. Yang, C. Tian, X. Zhao, "Adsorption kinetics of methylene blue onto Fe-doped sulfated titania", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *389*, 12-17.
- [44] R. K. Shervedani, F. Yaghoobi, A. Hatefi-Mehrjardi, S. M. Siadat-Barzoki, "Electrocatalytic activities of gold-5-amino-2-mercaptobenzimidazole-Mn⁺ self-assembled monolayer complexes (Mn⁺: Ag⁺, Cu²⁺) for hydroquinone oxidation investigated by CV and EIS", *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 4185-4192.
- [45] S. Tekin-Celebi, A. Solak, Z. Ustundag, S. Demirci, "Determination of pK_a of benzoic acid- and p-aminobenzoic acid-modified platinum surfaces by electrochemical and contact angle measurements", *Chemical Papers* **2012**, *66*, 1146-1156.
- [46] P. S. Hale, L. M. Maddox, J. G. Shapter, "Surface pK_a of Self-Assembled Monolayers", *Journal of Chemical Education* **2005**, *82*, 779-781.
- [47] M. W. Zúñiga, L. F. R. Monsalve, M. H. Valdivieso, "*Bioingeniería Tomo VI*", Universidad de Antioquia, Colombia, **2007**.
- [48] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, "*Fundamentos de química analítica*", Reverté, Barcelona, **1997**.
- [49] D. D. Justino, A. L. A. Lage, D. E. P. Souto, J. V. da Silva, W. Torres Pío dos Santos, R. de Cássia Silva Luz, F. S. Damos, "Study of the effects of surface pK_a and electron transfer kinetics of electroactive 4-nitrothiophenol/4-mercaptobenzoic acid binary SAM on the simultaneous determination of epinephrine and uric acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *703*, 158-165.
- [50] H. Beyer, W. Walter, "*Manual de química orgánica*", Reverté, Barcelona, **1987**.
- [51] S. J. Weininger, F. R. Stermitz, "*Química orgánica*", Reverté, Barcelona, **1988**.
- [52] L. F. Fieser, M. Fieser, R. C. Cereceda, "*Química orgánica fundamental*", Reverté, Barcelona, **1981**.
- [53] *C. book*, http://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB8295480_EN.htm
- [54] *S.* Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=AR&language=es&productNumber=121258&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F121258%3Flang%3Des>
- [55] P. T. Lee, J. C. Harfield, A. Crossley, B. S. Pilgrim, R. G. Compton, "Significant changes in pK_a between bulk aqueous solution and surface immobilized species: ortho-hydroquinones", *RSC Advances* **2013**, *3*, 7347-7354.
- [56] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, D. Bélanger, "Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups", *Langmuir* **1997**, *13*, 6805-6813.
- [57] V. Koutsos, in *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**, 225-244.
- [58] F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, "Atomic force microscopy contact, tapping, and jumping modes for imaging biological samples in liquids", *Physical Review E* **2004**, *69*, 031915-031919.

Capítulo 5

- [59] A. Wieckowski, "*Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*", Taylor & Francis, New York, **1999**.
- [60] C. D. Sherrill, "Energy Component Analysis of π Interactions", *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46.
- [61] T. F. Headen, C. A. Howard, N. T. Skipper, M. A. Wilkinson, D. T. Bowron, A. K. Soper, "Structure of π - π Interactions in Aromatic Liquids", *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 5735-5742.
- [62] E. D. Farias, V. Brunetti, J. I. Paez, M. C. Strumia, M. C. Passeggi, J. Ferron, "Work function maps and surface topography characterization of nitroaromatic-ended dendron films on graphite", *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* **2014**, 20, 61-65.
- [63] K. Judge, C. W. Brown, L. Hamel, "Sensitivity of Raman Spectra to Chemical Functional Groups", *Applied Spectroscopy* **2008**, 62, 1221-1225.
- [64] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits, "Functionalization of Glassy Carbon with Diazonium Salts in Ionic Liquids", *Langmuir* **2008**, 24, 6327-6333.
- [65] J. Marquina, C. Power, J. González, "Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: Acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos", *Revista Tumbaga* **2010**, 5, 183-194.
- [66] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, "Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra", *Chem. Mater.* **1990**, 2, 557-563.
- [67] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits, "Functionalization of glassy carbon with diazonium salts in ionic liquids", *Langmuir* **2008**, 24, 6327-6333.
- [68] C. E. Lopez-Pasquali, in *Informacion Tecnologica, Vol. 10*, Jose O. Valderrama ed., Centro de Informacion Tecnologica, **1999**, p. 199.
- [69] T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S.-i. Mizushima, "Normal Vibrations of N-Methylacetamide", *The Journal of Chemical Physics* **1958**, 29, 611-616.
- [70] D. C. Harris, V. B. Navarro, Á. B. Murcia, "*Análisis químico cuantitativo*", Reverté, Barcelona, **2006**.

CAPÍTULO 6

G1-NO₂ Y G1-NH₂

Sobre superficies de carbono:
Efecto del grupo periférico del
dendrón



G1-NO₂ y G1-NH₂ sobre superficies de carbono

Efecto del grupo periférico del dendrón

Los materiales dendríticos multifuncionales son atractivos bloques constructivos para el desarrollo de nuevas plataformas. Estas superficies generadas con la metodología *bottom-up* son desarrolladas bajo condiciones suaves debido a que la barrera energética para su organización es relativamente baja. Este tipo de materiales puede estar dotado de diversas interacciones que favorecen el autoensamblado generando en muchos casos arquitecturas organizadas a escala nanométrica.

La generación de patrones empleando materiales multifuncionales es provechoso en campos tecnológicos emergentes como materiales optoelectrónicos, sensores, almacenamiento de memoria, celdas fotovoltaicas, superficies adaptativas, matrices biológicas, micro y nanofluídica y medicina regenerativa ^[1].

La modificación de superficies con moléculas dendríticas o dendronización de superficies es una metodología sintética simple que ofrece importantes ventajas. Este tipo de moléculas, que otorgan multifuncionalidad, polivalencia y cavidades internas definidas, proveen al material de la capacidad de interactuar sinérgicamente con el entorno así como de incorporar estructuras en su interior. El producto resultante presenta propiedades nuevas respecto al material original, por ejemplo, controlando los grupos funcionales expuestos es posible otorgar al material hidrofobicidad o hidrofiliidad, biocompatibilidad, etc ^[2]. La multifuncionalidad y polivalencia otorgada por las moléculas dendríticas es una característica extremadamente útil, por ejemplo, al exponer sobre la superficie un gran número de grupos químicos los mismos son capaces de sufrir reacciones químicas generando superficies reactivas útiles en el diseño capa sobre capa. A su vez la naturaleza del grupo periférico altera el comportamiento interfacial de la película, dependiendo de las interacciones que entran en juego: puente de hidrogeno, interacciones polares, π - π *stacking*,

etc. Esto da como resultado diferencias en propiedades tales como dureza, viscosidad, etc, y en el ordenamiento superficial o en la nanoestructuración superficial. Tsukruk y colaboradores ^[3] estudiaron el efecto en la estructuración superficial y la morfología de monocapas de Langmuir-Blodgett las cuales presentaron diferentes morfologías producto de un balance entre tipo de interacciones y naturaleza del grupo funcional terminal.

Igualmente, la funcionalización superficial con moléculas orgánicas provee numerosas perspectivas para la inmovilización de diferentes estructuras, tal es el caso de por ejemplo enzimas; estas superficies pueden ser usadas efectivamente como bloques constructores de arquitecturas interesantes a escala nanométrica. Mansur H. y colaboradores inmovilizaron enzimas sobre soportes modificados con grupos amino superficiales, los cuales al interactuar covalentemente con una molécula de anclaje o *cross-linker* como es el glutaraldehído, expone grupos ácido carboxílicos capaces de formar uniones covalentes con los grupos amino disponibles de las diferentes enzimas ^[4]. Nuevamente es posible ver como los grupos funcionales expuestos pueden participar en reacciones en superficie definiendo así las características y los usos del material resultante.

En este capítulo se muestran los resultados de modificar superficies de carbono con dendrones basados en el ácido 3,5-diaminobenzoico o G1-NH₂. Se detalla la adsorción de este dendrón sobre sustratos de carbono y su comportamiento electroquímico. Luego, se realiza un estudio comparativo con un dendrón similar que tiene como grupo terminal al grupo *nitro* (G1-NO₂) a fin de evaluar el efecto del grupo funcional periférico del dendrón.

Se consideran aspectos relacionados con el cubrimiento, la cinética de adsorción, el comportamiento ácido-base, el ordenamiento y las propiedades eléctricas de la superficie funcionalizada poniendo el énfasis en el efecto de los grupos funcionales periféricos en la respuesta y arquitectura del material híbrido resultante.

6-1 Condiciones experimentales

Sustrato de carbono

Para las mediciones electroquímicas se empleó como sustrato de carbono un electrodo de trabajo de carbono vítreo (GCE) (CHI Instruments, Inc. Austin, TX) de 3 mm de diámetro. El

mismo, previo a la modificación fue pulido usando alúmina (Buehler) de 1 y 0,3 μm y enjuagado con abundante agua Milli-Q (Millipore Corp., USA). Luego del pulido el electrodo fue ultrasonicado durante 1 minuto y secado bajo flujo de Nitrógeno.

Para los estudios de microscopías se empleó como sustrato grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) (SPI Supplies - Structure Probe, Inc. West Chester, USA). El mismo previo a la modificación fue exfoliado dos o tres veces empleando Cinta Adhesiva simple faz, 3M®.

Modificación de la superficie de carbono

Las superficies de carbono fueron incubadas en solución de dimetilsulfóxido (DMSO) conteniendo ya sea G1-NO₂ o G1-NH₂. Este proceso se realizó bajo diferentes condiciones de concentración de dendrón y durante diferentes tiempos de incubación que se aclaran oportunamente en cada figura.

Soluciones electrolíticas

Se utilizó como solución electrolítica una solución amortiguadora de fosfatos 0,1 M pH 7,0 (BPS), la misma se preparó disolviendo las sales K₂HPO₄/KH₂PO₄ en agua Milli-Q (Millipore Corp., USA). Para el estudio de la transferencia de carga, se utilizaron además soluciones de K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ y Ru(NH₃)₆Cl₃/Ru(NH₃)₆Cl₂, preparadas disolviendo las respectivas sales en BPS 0,1 M.

Medidas de VC, EIE

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos conteniendo un electrodo de trabajo (GCE), un contraelectrodo de platino y un electrodo de Ag/AgCl/KCl (3M) de referencia. Para realizar las mediciones se empleó un analizador electroquímico multifunción (Ch. Instruments). Los voltamperogramas se obtuvieron en el intervalo de -0,60 a 0,60 V con una velocidad de barrido de 0,10 Vs⁻¹ a menos que se indiqué lo contrario. Los espectros de impedancia se obtuvieron al potencial de circuito abierto con una amplitud de 0,01 V en la perturbación en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 0,1 Hz.

Medidas de AFM y KPFM

Para la obtención de las imágenes de AFM y KPFM se empleó un equipo electrónico comercial de Nanotec Electronica SL operando en modo contacto intermitente (*tapping mode*) a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se emplearon puntas comerciales de nitruro de silicio de frecuencia de oscilación de 70 kHz, constante de fuerza nominal de 0,05-0,1 N.m⁻¹ y radio de curvatura menor a 20 nm y para las imágenes de KPFM puntas de silicio recubierto con cromo y platino de frecuencia de resonancia 60-90 kHz, una constante de fuerza nominal en el rango de 1-7 N/m y un radio de curvatura menor a 20 nm. La adquisición y el procesamiento de las imágenes se realizó mediante el software de uso libre WSxM 5.0 ®^[5].

6-2 Resultados y Discusión

6-2-1 Comportamiento electroquímico de las superficies funcionalizadas con G1-NH₂

6-2-1-1 Respuesta voltamperométrica

Se exploró la adsorción espontánea de G1-NH₂ sobre electrodos de carbono por Voltamperometría Cíclica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. El dendrón G1-NH₂ no posee en su estructura grupos electroactivos, por lo tanto se evaluó indirectamente el grado de cubrimiento a través de los cambios en la transferencia de carga de cuplas redox de esfera externa de comportamiento conocido (Fe(CN)₆^{4/3-} y Ru(NH₃)₆^{3+/2+}).

La Figura 6-1) muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos en soluciones de (a) Ru(NH₃)₆^{3+/2+} y (b) Fe(CN)₆^{4/3-} a pH 7,0, barriendo a 0,10 V.s⁻¹ en una ventana de potencial de entre 0,60 V (potencial inicial) y -0,60 V. Se muestra comparativamente la respuesta obtenida para los electrodos de carbono sin modificar, modificado con el dendrón G1-NH₂ y modificado con G1-NO₂. Se eligieron condiciones de modificación tales para asegurar la formación de una capa completa sobre la superficie del electrodo, significando esto un tiempo de incubación de 3 hs en solución 50 mM de G1-NH₂.

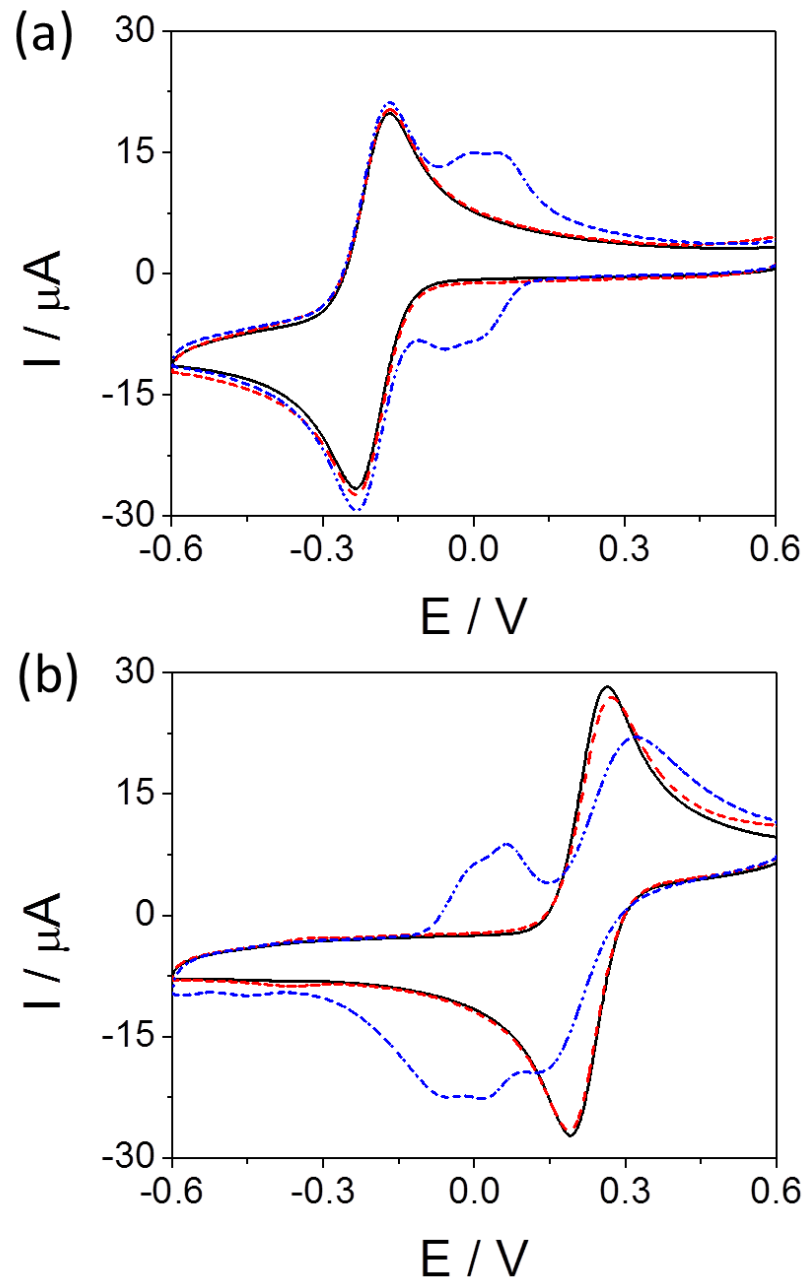


Fig. 6-1) Respuesta voltamperométrica obtenida para GCE (—), GCE/G1-NH₂ (---) y GCE/G1-NO₂ (-.-) en soluciones 2 mM de a) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ y b) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ en una ventana de potencial amplia. Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}} = \text{G1-NH}_2$ 50,0 mM y G1-NO_2 1,0 mM; $t_{\text{incubación}} = 3$ hs; $v = 0,10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; BPS 0,1 M (pH 7,0)

Los electrodos modificados con G1-NH₂ no muestran una señal electroquímica propia de la molécula adsorbida observándose únicamente los picos de óxido-reducción de las cuplas redox

de prueba. Además, se observa que la superficie modificada con G1-NH₂ no bloquea las reacciones de transferencia de carga para las cuplas redox de carga positiva y solo inhibe ligeramente la transferencia de carga de Fe(CN)₆^{4/3-}.

Para la superficie modificada con G1-NO₂ se observa la presencia de la señal redox cuasi-reversible correspondiente a la cupla hidroxilamina/nitroso, además de la señal de la cupla redox controlada por difusión correspondiente y una disminución de la corriente de pico correspondiente a la cupla redox de carga negativa.

6-2-1-2 Propiedades eléctricas de los electrodos modificados con G1-NH₂

Mediante EIE se estudió el efecto en la transferencia de carga de la capa formada así como también su estabilidad. En este caso, se utilizó como solución electrolítica la cupla redox de carga negativa Fe(CN)₆^{4/3-} y se evaluó comparativamente la respuesta eléctrica del electrodo modificado con G1-NH₂ con aquellas de los electrodos pulido y modificado con G1-NO₂, para tiempos largos de incubación de manera de asegurarse un grado de cubrimiento alto sobre el electrodo.

La Figura 6-2 muestra los gráficos de Nyquist obtenidos para electrodos modificados con (a) G1-NH₂ y (b) G1-NO₂, para un tiempo de incubación de 3 horas. GCE presenta un valor de resistencia a la transferencia de carga (Rct) de 200 Ohms aproximadamente mientras que, a partir del ajuste de los semicírculos, se obtuvo un valor de Rct de $(113 \pm 2) \times 10$ Ohms para el electrodo modificado con G1-NH₂ y $(400 \pm 8) \times 10$ Ohms para G1-NO₂, es decir aproximadamente la cuarta parte de la Rct obtenida para electrodos modificados con estos últimos. En ambos casos, puede considerarse pequeño el aumento de la resistencia a la transferencia de carga respecto al electrodo sin modificar comparado con los valores reportados para otras películas orgánicas, por ejemplo tioles, sobre superficies metálicas ^{[6] [7] [8]}.

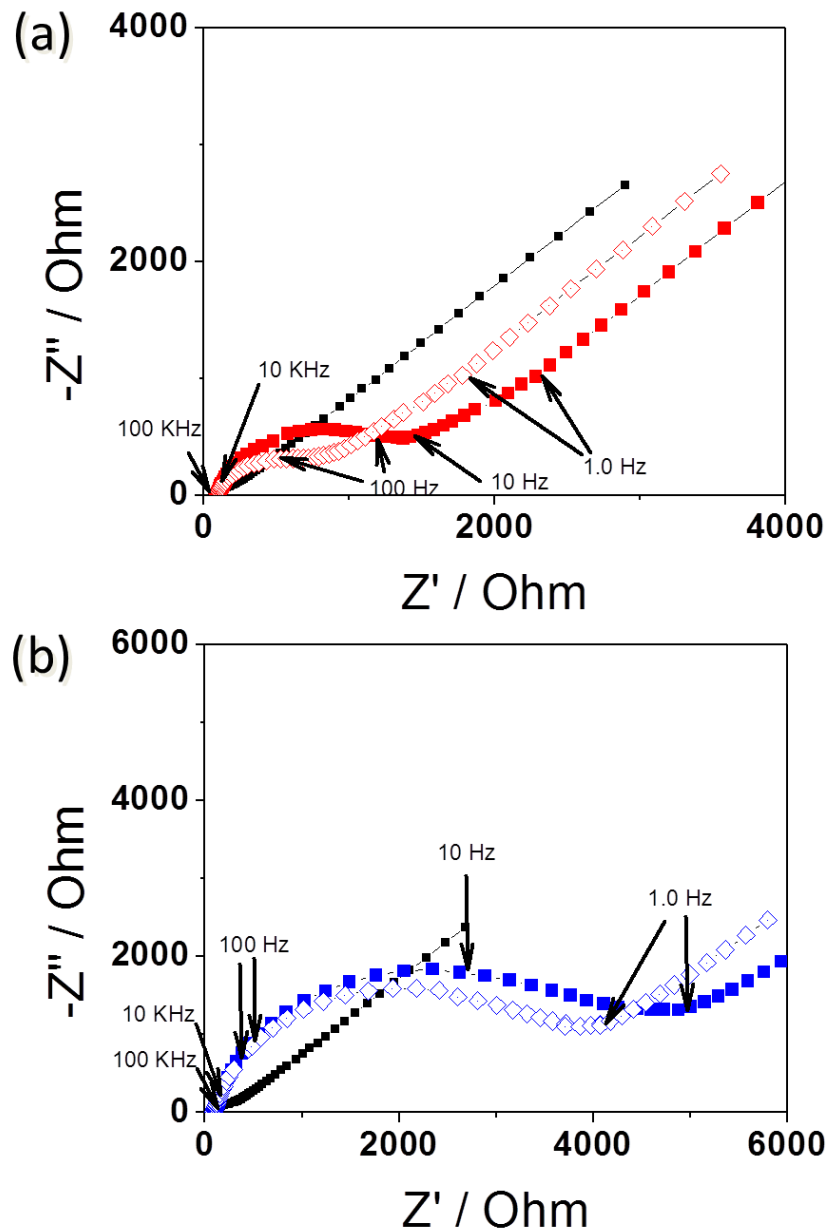


Fig. 6-2) Gráficos de Nyquist obtenidos en solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 2 mM para a) GCE (-■-■-), GCE/G1-NH₂ (-■-■-) y GCE/G1-NH₂ ultrasonificado por 8' (-□-□-); b) GCE (-■-■-), GCE/G1-NO₂ (-■-■-) y GCE/G1-NO₂ ultrasonificado por 8' (-□-□-). Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}}$: G1-NO₂ 1,0 mM y G1-NH₂ 50,0 mM; t_{inc} : 3 hs; Solución preparada en PBS 0,1 M (pH 7,0).

La estabilidad de la película se evaluó colocando el electrodo modificado en un baño de agua con ultrasonido por 8 minutos y evaluando el cambio en la resistencia a la transferencia de carga luego de este tratamiento. La respuesta se muestra en círculos vacíos en la Figura 6-2-a) y

b). Es posible ver que el electrodo modificado con G1-NH₂ muestra una resistencia a la transferencia de carga un 54 % menor aproximadamente ($(61 \pm 1) \times 10$ Ohms), mientras que los electrodos modificados con G1-NO₂ evidencian una disminución de sólo 20 % ($(342 \pm 8) \times 10$ Ohms). Estos resultados indican una buena estabilidad mecánica de las películas manteniéndose sobre el electrodo a pesar del ultrasonido.

6-2-1-3 Estudios de la adsorción de G1-NH₂ sobre carbono

La adsorción de G1-NH₂ se evaluó indirectamente a través de los cambios en la Rct observados para películas preparadas a partir de soluciones de distinta concentración en condiciones de equilibrio, es decir a tiempos de incubación largos.

Para elegir las condiciones de trabajo se modificó la superficie de carbono con una solución 0,3 mM de G1-NH₂ y se comparó la respuesta de EIE obtenida a diferentes tiempos de incubación. En base a los resultados obtenidos se seleccionó un tiempo de incubación de 5 horas, para el cual la Rct llegó a un valor constante independizándose del tiempo de incubación y correspondiendo a la región de máximo cubrimiento observado para soluciones diluidas del dendrón.

La Figura 6-3-a) muestra el gráfico de resistencia de transferencia de carga para superficies de carbono modificadas con G1-NH₂ después de 5 hs de incubación en función de la concentración del dendrón. Los resultados muestran un aumento progresivo de la Rct alcanzando un estado estacionario a concentraciones mayores que 50 mM. En este sentido, la modificación con el dendrón G1-NH₂ muestra un comportamiento muy diferente al dendrón G1-NO₂. Para el caso de G1-NO₂, las interacciones de tipo π - π *stacking* entre los anillos aromáticos del sustrato y los de la molécula, o entre anillos de moléculas vecinas, favorecen una adsorción rápida y homogénea sobre el sustrato^[9]. La molécula de G1-NH₂ que posee el mismo esqueleto de anillos aromáticos es capaz de interactuar con otra molécula vecina y además el grupo -NH₂ permite la formación de puente de hidrogeno. Esta interacción extra con adsorbatos vecinos puede derivar en la reestructuración de la película, la formación de islas, zonas con un mayor empaquetamiento^[10], etc. que expliquen una tendencia diferente a la observada con G1-NO₂ y la necesidad de diferentes condiciones experimentales para llegar a la formación de una capa completa.

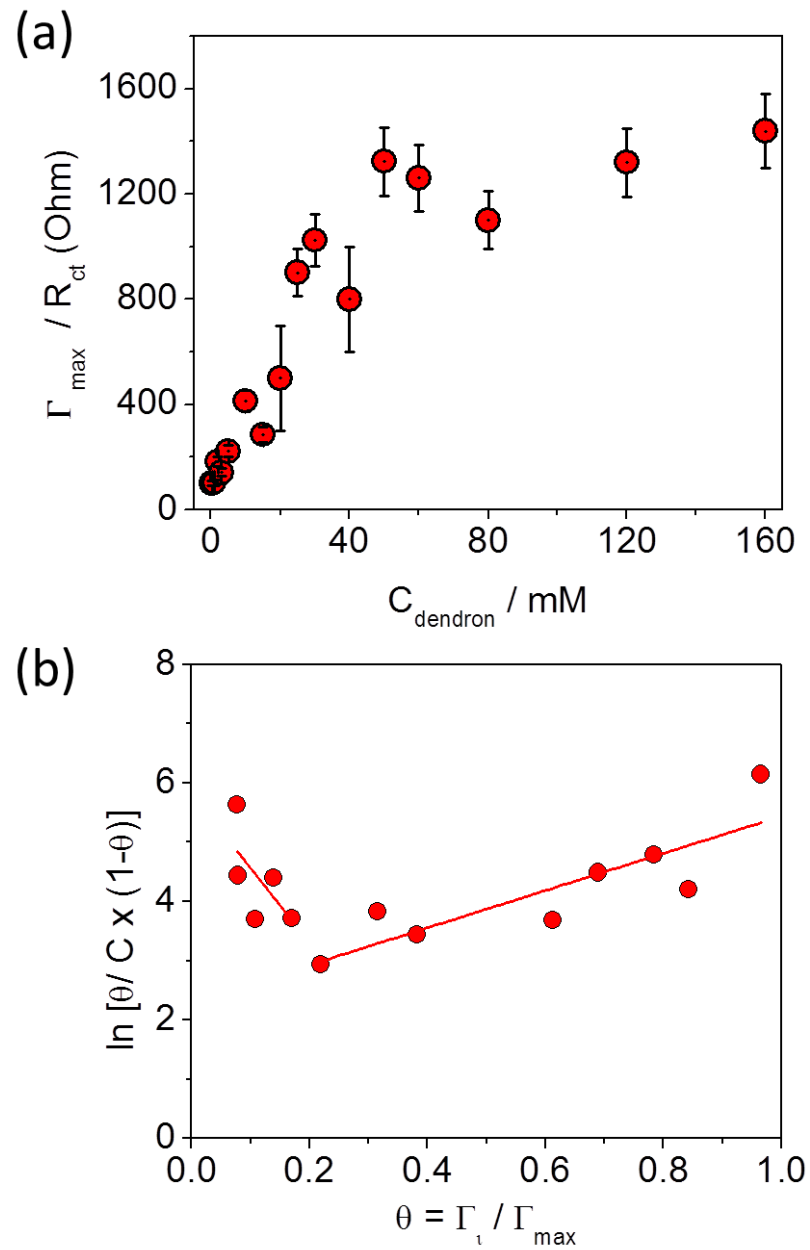


Fig. 6-3) a) Isoterma de adsorción de G1-NH₂ sobre GCE asociada a la Rct. b) Grafico de $\ln[\theta / (C \times (1-\theta))]$ vs θ para G1-NH₂ (●). Condiciones experimentales: C_{dendron} : G1-NH₂ 50,0 mM; $t_{\text{incubación}}$: G1-NH₂ 5 hs; Solución de Fe(CN)₆^{4-/3-} 2 mM preparada en PBS 0,1 M (pH 7,0)

A partir del grafico de Rct en función de la concentración y tomando el valor máximo de Rct correspondiente del *plateau*, se calculó el grado de cubrimiento como $\theta = R_{ct_i} / R_{ct_{\max}}$ y se consideró que la adsorción puede describirse con el modelo de Isoterma de adsorción de

Frumkin ya definido. En la Figura 6-3-b) se puede observar el gráfico de $\ln[\theta/C_{\text{Dendron}}(1-\theta)]$ en función de θ para la superficie de carbono modificada con G1-NH₂, se encontró una pendiente negativa para bajos cubrimientos ($\theta < 20\%$), indicando fuertes interacciones de exclusión entre adsorbatos vecinos ^[11], de forma similar a lo encontrado para G1-NO₂. Para valores de cubrimientos intermedios ($20 < \theta < 90\%$) se encontró una pendiente positiva siendo indicativo de la existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas de G1-NH₂ adsorbidas.

Este tipo de comportamiento puede ser explicado considerando las interacciones entre adsorbatos. Previamente se comentó que las interacciones π - π *stacking* favorecen una distribución homogénea sobre la superficie de carbono de G1-NO₂, esta homogeneidad está dada también por las interacciones de exclusión entre adsorbatos que tienden a repeler a una molécula de la otra favoreciendo la interacción con el sustrato ^[12]. A bajos cubrimientos, se encontró un comportamiento similar para G1-NH₂, donde la fuerza de interacción predominante es de tipo π - π *stacking*. Cuando la concentración superficial de dendrón se incrementa, comienzan a cobrar peso las interacciones por formación de puente de hidrogeno ya que disminuye la distancia intermolecular, siendo una fuerza impulsora extra que favorece las interacciones de tipo atractivas entre adsorbatos vecinos.

Los resultados del mejor ajuste para la recta observada a cubrimientos intermedios son: $\beta_{\text{G1-NH}_2} = 1,12 \times 10^1 \text{ M}^{-1}$ y $g'_{\text{G1-NH}_2} = 3,03$ con un valor de $R^2 = 0,85$. Se obtuvo un valor de $\Delta G_{\text{ads-G1-NH}_2} = -6 \text{ kJ/mol}$ a una temperatura de 298 °K y presión atmosférica. Este valor indica que el proceso de adsorción es espontáneo y energéticamente favorable y la magnitud de la energía involucrada es indicativo de que se trata de un proceso de fisorción ^[13].

6-2-1-4 Evaluación de las propiedades ácido-base de la película de G1-NH₂ sobre carbono

Las propiedades ácido-base del material híbrido orgánico/inorgánico generado fueron evaluadas utilizando EIE con la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ como sonda redox. La Figura 6-4 muestra la dependencia de la resistencia a la transferencia de carga para la superficie de carbono modificada con G1-NH₂ en función del pH del medio. En a) se muestran los gráficos de Nyquist correspondientes, y en b) se muestra el gráfico de Rct en función del pH del medio. La curva presenta la forma sigmoidal característica de las curvas de titulación ácido-base, que está relacionada con la fracción de grupos ácidos o básicos presentes en la superficie. A partir del

punto de inflexión se obtuvo el valor de pKa aparente relacionado con la constante de disociación ácida para G1-NH₂. El inserto en este gráfico muestra la derivada de segundo orden de la cual se obtiene un valor de pK_{app} para G1-NH₂ de 4,4 ligeramente menor al valor 5,3 encontrado para G1-NO₂.

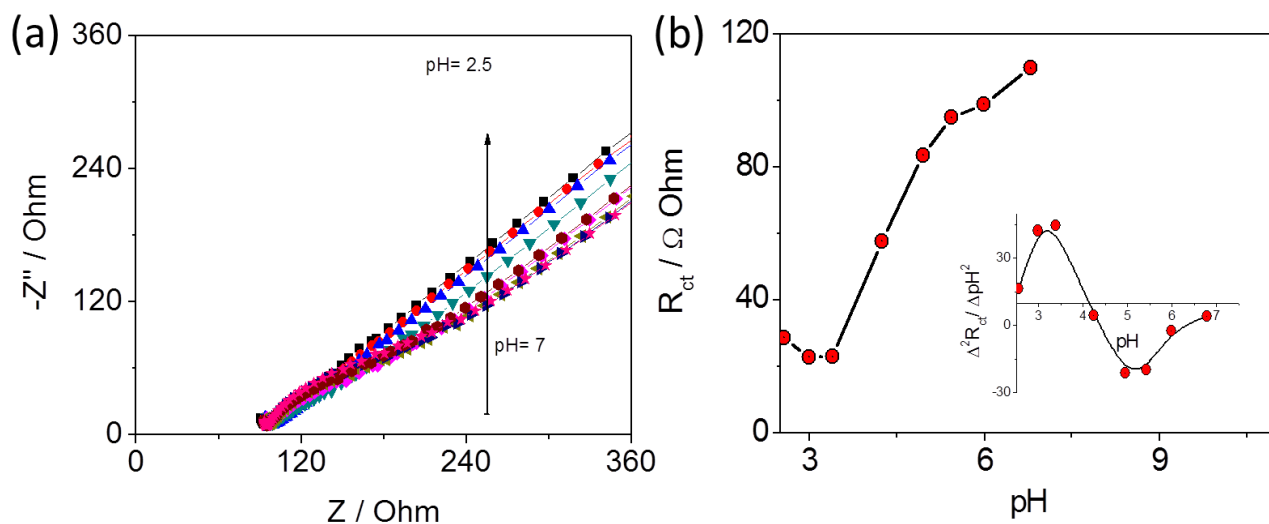


Fig. 6-4) Gráficos de Nyquist para GCE/G1-NH₂ en solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} de diferente pH. b) Curva de titulación impedimétrica. Condiciones experimentales: C_{dendrón}: 1,0 mM; t_{incubación}: 5 hs; Solución de Fe(CN)₆^{4-/3-} 2 mM preparada en PBS 0,1 M (pH 7,0)

Es conocida la acidez de las aminas aromáticas en solución, particularmente la anilina (bencenammina) posee un valor de pKa que ronda los 4,6 [14] [15]. Si el anillo aromático posee más sustituyentes, éstos pueden afectar la acidez o basicidad de la molécula especialmente si se encuentran en posición *orto* (o) y *para* (p) [16]. Un grupo tomador de electrones como es el grupo nitro aumenta la acidez respecto de la anilina presentando pKa de 2,5 (m-) o 1,0 (o-). Un grupo donador de electrones como el grupo amino en posición *para* aumenta la basicidad presentando un pKa de 6,1 aproximadamente, mientras en posición *meta* el efecto no es tan marcado, presentando pKa de 4,9 [17].

En el caso de la molécula de G1-NH₂, es posible considerar el efecto del grupo amino unido al anillo en posición *meta*, lo que haría esperar un valor de pKa superior a 4,6. La disminución en el valor experimental encontrado puede explicarse de diferentes maneras. Por un lado se tiene la co-existencia del grupo amina con el grupo carboxílico presente en el punto focal

del dendrón. En el capítulo anterior se explicó el valor de pKa encontrado para las superficies modificadas con los dendrones G1-NO₂ y G2-NO₂ suponiendo que tanto los grupos periféricos como el punto focal se encuentran disponibles en la superficie del electrodo ^[18]. Por otro lado, numerosos trabajos sostienen que al adsorber una molécula sobre un sustrato disminuye su pKa ^[19]. Compton y colaboradores informan un comportamiento similar para Bis(3-aminopropil)polietilenglicol que presenta una disminución en su valor de pKa de 9,7 a 7,1 al adsorberse como monocapa sobre una superficie de carbono ^[20]. En el caso de G1-NH₂ adsorbido sobre una superficie de carbono, el valor de pKa obtenido posiblemente esté relacionado al hecho de tener disponibles tanto el grupo amino como el grupo ácido carboxílico, es decir que probablemente los dendrones se ordenan paralelamente a la superficie por interacciones de tipo π - π *stacking* en algunos sectores exponiendo ambos grupos.

6-2-2 Estudios microscópicos de la superficie de carbono funcionalizada con G1-NH₂

6-2-2-1 Estudio topográfico mediante Microscopía de Fuerza Atómica

La Figura 6-5-a) muestra la modificación de la superficie de HOPG a partir de una concentración 0,3 mM de G1-NH₂ durante un tiempo de incubación de 15 s y la Figura 6-5-b) muestra la superficie de HOPG modificada con una solución 1,0 mM de G1-NH₂ con un tiempo de incubación de 15 min. De esta forma es posible evaluar el comportamiento bajo diferentes grados de cubrimiento. La imagen (a) muestra la adsorción de este dendrón sobre carbono a tiempos cortos con depósitos nanométricos homogéneamente distribuidos en la superficie y algunas zonas que presentan islas en sus primeros estadios de formación. El perfil de altura correspondiente que se observa en (b), muestra que el dendrón se adsorbe a la superficie con diferentes geometrías, de forma similar a lo encontrado para G1-NO₂, mostrando alturas que podrían asociarse al dendrón ubicado de forma vertical a la superficie (cercana a 2,0 nm) y otras relacionadas a una posición paralela a la misma cercana a 1,5 nm, sin considerar la rugosidad del sustrato. En el inserto del gráfico (b) se muestra el histograma de altura correspondiente donde se observa un máximo a aproximadamente 0,4 nm que se asocia con el sustrato y unos pocos eventos con alturas hasta 1,5 nm asociados a la posición vertical así como también alturas menores asociadas a posiciones oblicuas o intermedias. Estas disposiciones espaciales están en concordancia con las esperadas para interacciones π - π *stacking* y uniones puente de hidrogeno,

que predicen este tipo de organización ^{[21] [22]}. La Figura 6-5-c) muestra la correspondiente imagen tridimensional, a partir de la cual se calculó el porcentaje de cubrimiento considerando el depósito dendrítico como colinas y al sustrato como valle (definiendo al sustrato como los eventos de altura menor a 0,6 nm) y obteniéndose un valor de cubrimiento aproximado de 20 %.

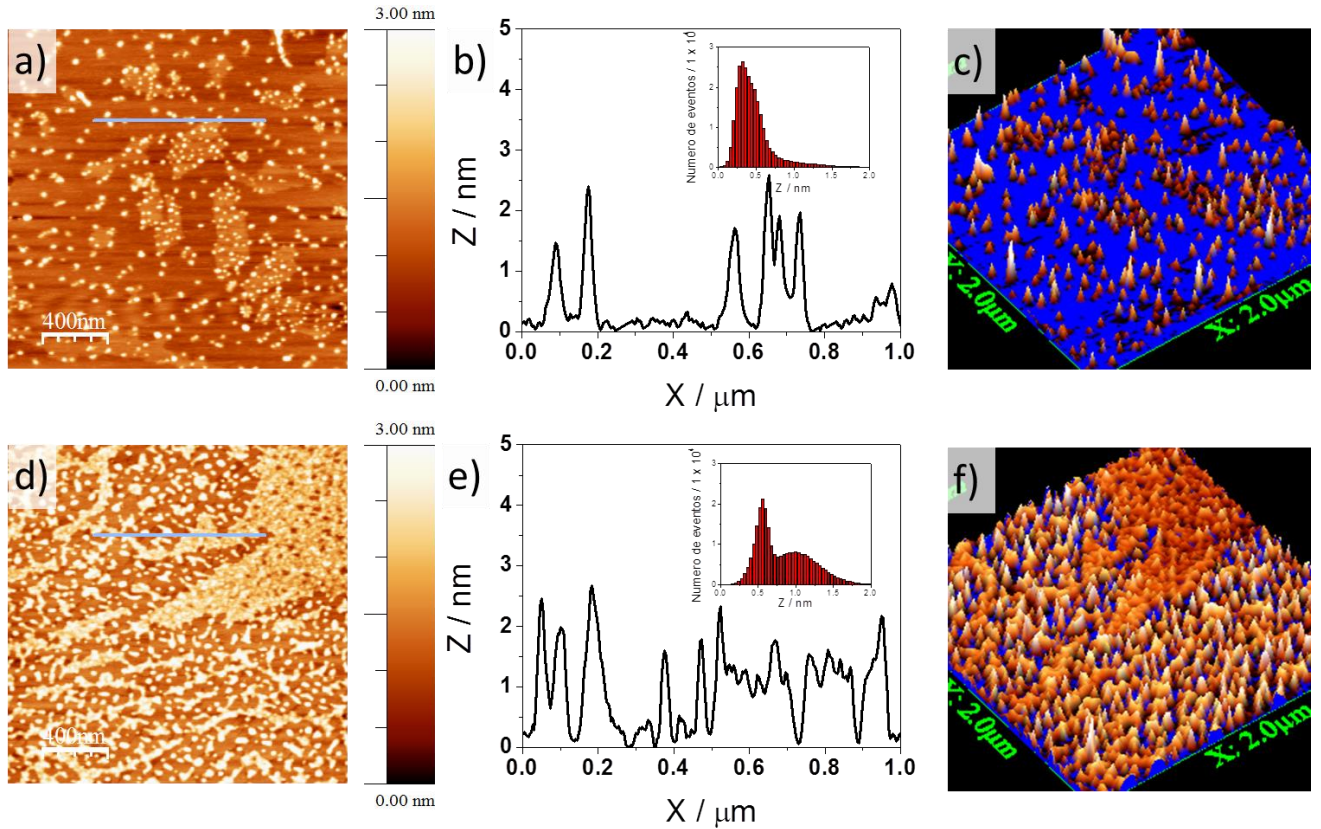


Fig. 6-5) Imagen AFM topográfica (2 μm x 2 μm) de HOPG incubado con a) G1-NH₂ 0,3 mM por 15 segundos y d) G1-NH₂ 1 mM por 15 minutos. Se muestran los perfiles de altura, histogramas e imágenes 3D para la imagen (a) en: (b y c) y para la imagen (d) en: (e y f).

El análisis topográfico de la Figura 6-5-d) muestra una superficie más cubierta con depósitos aislados, homogéneamente distribuidos y además la formación de islas compactas y capas más definidas. El perfil de altura correspondiente en (e) muestra que los depósitos aislados poseen mayores alturas (cercasas a los 2,2 nm) asociándose al dendrón perpendicular a la superficie mientras que la zona compacta o de monocapa presenta una altura inferior (cercana a 1,5 nm) correspondiéndose a una posición más paralela. Es posible observar un mayor ordenamiento en la zona de la isla y una adsorción preferencialmente paralela, probablemente

Capítulo 6

favorecida por interacciones adsorbato-adsorbato más fuertes respecto a las interacciones adsorbato-sustrato y probablemente direccionadas por la formación de uniones puente de hidrogeno. De forma similar a lo encontrado en los resultados electroquímicos se observó un predominio de interacciones adsorbato-adsorbato al aumentar la concentración del dendrón sobre la superficie (y en este caso además el tiempo de incubación) disminuyendo la distancia intermolecular entre ellos y favoreciendo su interacción. A diferencia de lo encontrado a bajos recubrimientos, el histograma correspondiente mostró dos máximos, el primero asociado al sustrato y cercano a 0,5 nm y el segundo asociado al depósito dendrítico a 1,0 nm aproximadamente, el mismo está relacionado a una adsorción preferentemente paralela u oblicua del dendrón; así mismo se observan eventos con alturas mayores. En la imagen tridimensional (f) se observan las diferencias de altura para la zona de la isla respecto a los depósitos aislados. El porcentaje de cubrimiento calculado en este caso es de 64 %.

Se encontró que superficies con porcentajes de cubrimiento cercano al 20 % evidencia depósitos aislados homogéneamente distribuidos, mientras que las superficies con porcentaje de cubrimiento de 64 % muestran agregados moleculares compactos además de los depósitos aislados. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos por EIE, donde se predecía interacciones de tipo de exclusión entre los adsorbatos vecinos para grados de cubrimiento menores al 20 % e interacciones de tipo atractivas para cubrimientos mayores.

A diferencia de las superficies modificadas con G1-NO₂, donde la adsorción de los dendrones se distribuye homogéneamente hasta completar una monocapa, la superficie de carbono modificada con G1-NH₂ se caracterizó por la formación de agregados desde sus primeros estadios o como islas compactas. Ambos dendrones comparten el esqueleto orgánico diferenciándose únicamente por los grupos funcionales periféricos, esta diferencia provoca un gran cambio en el comportamiento y estructuración de la película. Los grupos amino permiten la formación de uniones puente de hidrógeno que favorece la agregación de las moléculas y se suman a las interacciones de tipo π - π *stacking*. Sherrill y colaboradores realizaron estudios sobre este tema en base a bencenos sustituidos y concluyeron que al poseer dos grupo amino unidos al anillo bencénico, las interacciones de tipo π - π *stacking* entre ellos dichos anillos son más fuertes respecto al anillo bencénico sin sustituir ^[23]. Este podría ser el caso del dendrón G1-NH₂, dado que al poseer dos grupos amino en cada anillo aromático, las interacciones de tipo π - π *stacking* con otro dendrón son más fuertes, favoreciéndose así las interacciones adsorbato-adsorbato respecto

a las interacciones adsorbato-sustrato. Este efecto acuerda con lo descrito por EIE para grados de cubrimiento mayor a 20 %.

6-2-2-2 Estudio de las propiedades viscoelásticas de HOPG dendronizado

El modo de operación más común del AFM es el de amplitud modulada (AM-AFM). En AM-AFM el *cantilever* es excitado a su frecuencia de resonancia (o cerca de ésta) y la oscilación de la amplitud es usada como parámetro de retroalimentación para sensar la topografía de la superficie de la muestra. Adicionalmente pequeñas variaciones en las propiedades del material pueden ser mapeadas registrando el desplazamiento de fase entre la fuerza impulsora y la oscilación de la punta, que está relacionada con la disipación en el sistema punta-muestra ^[24]. Una superficie con diferentes propiedades mecánicas y adhesivas provoca un desplazamiento en la señal de fase y este fenómeno es utilizado para obtener imágenes de fase junto con la imagen topográfica, las cuales son capaces de mostrar cambios en las propiedades viscoelásticas del material ^[25].

En muchas ocasiones la imagen de fase es capaz de producir un alto contraste en la estructura fina del material que raramente es observado en la imagen topográfica. Durante el barrido de la punta, por ejemplo en el caso de una amortiguación debido a una superficie viscosa o de adhesión de la punta a la superficie por interacciones hidrofóbicas, se produce un desfasaje en la fase de oscilación que refleja las variaciones en la viscoelasticidad del sustrato ^[26]. Cualquier límite de una discontinuidad en el material causado por una diferencia en las propiedades del material puede ser reflejado en la imagen de fase. Por este motivo, la imagen de fase es muy efectiva para visualizar fragmentaciones, roturas, contaminantes, diferencias en las propiedades viscoelásticas, etc ^{[27] [28]}.

La Figura 6-6) muestra comparativamente las imágenes topográficas, de fase y tridimensionales para superficies de HOPG incubadas durante 15 minutos en solución 1 mM de G1-NH₂ (a-c-e) y G1-NO₂ (b-d-f). Puede observarse que en iguales condiciones de incubación la superficie modificada con G1-NH₂ se encuentra parcialmente cubierta y presentando zonas cubiertas de manera homogénea con zonas compactas o islas (a), a diferencia de lo encontrado con G1-NO₂ que presenta la superficie casi completamente cubierta (b).

Capítulo 6

En la imagen de fase de la superficie HOPG/G1-NH₂ (c) es posible observar dos comportamientos bien diferenciados. En primer lugar, para los depósitos aislados, la imagen de fase muestra una marcada diferencia de contraste respecto a la superficie de HOPG más clara indicando diferencias en las propiedades viscoelásticas e indicando que los depósitos dendríticos ordenados de esta manera son más blandos. En segundo lugar, en las zonas de agregados, la imagen de fase muestra un contraste semejante al HOPG desnudo, indicando que ambas superficies presentan propiedades viscoelásticas similares. Es posible explicar este comportamiento considerando un mayor ordenamiento de las estructuras en la zona de agregados, la cual presenta menor altura promedio y probablemente un mayor grado de compactación, lo que le otorga mayor dureza. En el caso de HOPG modificado con G1-NO₂ la imagen de fase (d) discrimina en detalle las zonas con dendrón (oscuras) y las zonas de HOPG sin modificar indicando que existen claras diferencias en las propiedades viscoelásticas entre ambas, presentando mayor dureza, es decir un contraste más claro, en la zona de HOPG sin modificar.

La imagen 3D para HOPG modificado con G1-NH₂ (e) muestra en contraste de colores más claros los depósitos aislados de mayor altura que se corresponden con las zonas oscuras en la imagen de fase. Así mismo, la zona de la isla se muestra más compacta, con una altura menor y por último, en la zona central, se tiene la presencia de una pequeña isla mucho más alta que los depósitos aislados (zona más clara). La imagen 3D para HOPG modificado con G1-NO₂ (f) muestra un cubrimiento homogéneo y parejo de la superficie, con depósitos que se corresponden con las zonas oscuras en la imagen de fase.

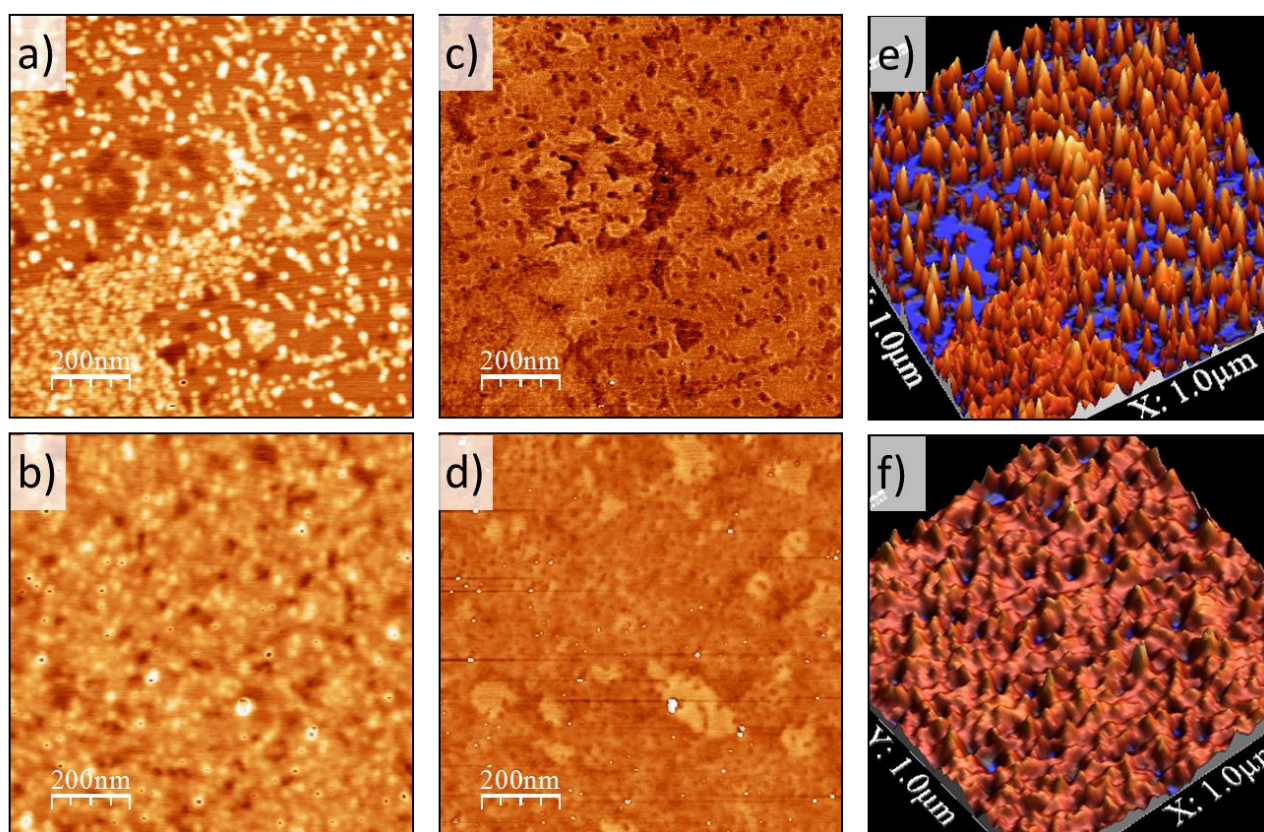


Fig. 6-6) Imagen AFM topográfica, de fase y 3 D topográfica (1 μm x 1 μm) de HOPG incubado en una solución 1 mM de G1-NH₂ (a, c y e respectivamente) y de G1-NO₂ (b, d y f respectivamente), ambos por 15 minutos.

6-2-2-3 Estudio de las propiedades eléctricas de HOPG dendronizado mediante KPFM

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica con sonda Kelvin (KPFM) permiten analizar las propiedades eléctricas de la superficie además de su topografía. En esta sección se muestran los resultados de KPFM obtenidos para superficies de HOPG modificadas con soluciones diluidas de G1-NO₂ y G1-NH₂ a tiempos cortos de incubación. Bajo estas condiciones se obtiene un grado de cubrimiento que permite utilizar al sustrato de HOPG como referencia interna en la imagen para evaluar la diferencia de potencial de contacto local (LCPD, por sus silabas en ingles de *local contact potential difference*) de la película dendrítica.

En la Figura 6-7-a) se muestra la imagen AFM de una superficie de HOPG modificada con G1-NO₂ 0,3 mM por 15 segundos de tiempo de incubación. En este caso, se caracterizó la topografía con una punta convencional de AFM de nitruro de silicio. La misma muestra se

Capítulo 6

analizó utilizando una punta conductora recubierta de cromo/platino empleada para KPFM (sonda Kelvin) y la imagen topográfica correspondiente se muestra en la Figura 6-7-b). Entre las imágenes topográficas de AFM y KPFM se pudo encontrar una clara diferencia. La punta convencional posee un radio pequeño menor a 20 nm y es capaz de definir mejor los agregados superficiales, por el contrario la imagen registrada con la punta recubierta de KPFM presenta islas compactas de tamaño similar pero que parecen estar completamente llenas y no se observa los detalles en el interior de cada isla. Las puntas empleadas en KPFM poseen un radio mayor al estar recubiertas y por lo tanto pierden resolución espacial en el plano x-y.

El mapeo del potencial superficial correspondiente a la imagen topográfica (b) se muestra en la Figura 6-7-c). Es posible ver un contraste directo respecto a la imagen topográfica, es decir coinciden las zonas claras en el mapeo de potencial superficial con las zonas cubiertas con dendrón y las zonas oscuras con partes descubiertas del HOPG. Esto es un indicio de una diferencia de potencial superficial mayor en la región con G1-NO₂ respecto a las regiones con HOPG desnudo. Al estar la punta en contacto con una capa que posee grupos aceptores de electrones, como lo son los sustituyentes nitro, se requiere de mayor energía para quitar un electrón de su capa de valencia produciendo la diferencia de potencial observada.

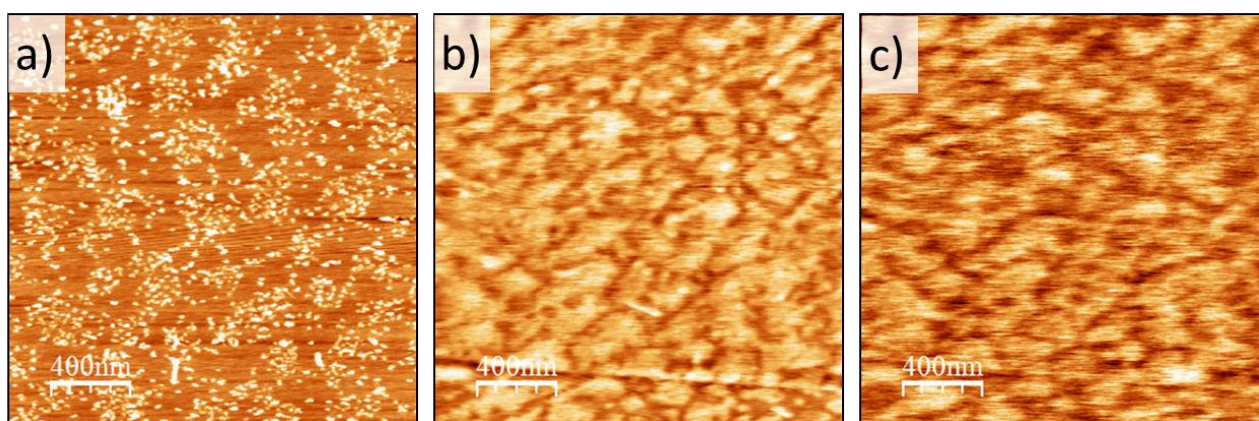


Fig. 6-7) Imagen AFM topográfica (2 μm x 2 μm) de HOPG incubado durante 15 segundos en una solución de G1-NO₂ 1,0 mM, tomada con (a) una punta convencional de AFM y (b) una punta conductora recubierta de cromo/platino. En (c) se muestra la imagen de KPFM de la imagen (b).

En KPFM el tamaño de la punta y su forma, limita la máxima resolución que es posible alcanzar, esto se debe al tamaño finito de la misma que provoca una desestimación en el potencial

medido respecto de su valor real. Las mediciones de KPFM se llevan a cabo sensando las fuerzas electrostáticas entre la punta y el área de la muestra debajo de la misma. Debido a la naturaleza de largo alcance de este tipo de interacciones el área de la superficie muestreada se expande decenas de nanómetros fuera del área que está directamente debajo de la punta. Por lo tanto el potencial superficial medido se corresponde a toda el área efectiva bajo la punta ^[29] y ello lleva a una resolución en el plano x - y aún menor que para la imagen AFM topográfica.

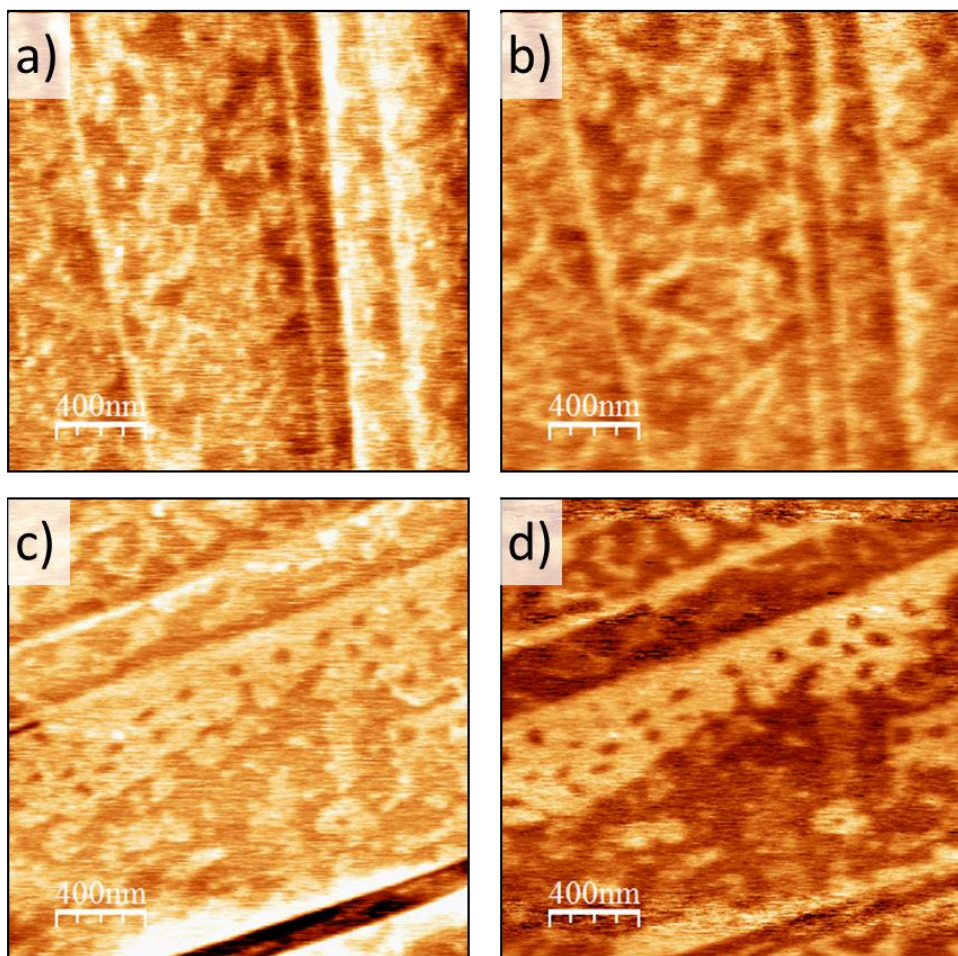


Fig. 6-8) Imagen AFM ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) (a) topográfica y de (b) KPFM de HOPG incubada durante 15 segundos en una solución de G1-NO₂ 0,3 mM. En (c y d) se repite para una muestra diferente preparada en iguales condiciones

En la Figura 6-8 se muestra nuevamente dos superficies de HOPG modificadas con G1-NO₂ 0,3 mM por 15 segundos de tiempo de incubación. Puede observarse un contraste

Capítulo 6

directo entre las imágenes topográficas (a-c) y los mapeos de potencial superficial (b-d). Estas imágenes tomadas con una punta recubierta -similar a la anterior- muestra una mayor resolución lateral pudiendo resolver depósitos aislados de menos de 100 nm. De la misma forma se observa una mejor definición en la imagen de Kelvin, con una mayor resolución en los valores de potencial superficial.

A partir de las imágenes es evidente que la técnica de Microscopia de Fuerza por sonda Kelvin depende de las características de la punta, ya sea para la obtención de un valor de función trabajo para un dado material, en la resolución de la imagen o en el valor de diferencia de potencial registrado.

La Figura 6-9 muestra las imágenes de topografía y potencial superficial para sustratos de HOPG modificados con G1-NH₂ o G1-NO₂ luego de una incubación de 15 segundos en soluciones de concentración 1,0 mM. Estas imágenes fueron obtenidas empleando la misma punta a fin de desprejar los cambios en la función trabajo de la punta. En la imagen topográfica (a) de la Figura 6-9 es posible ver agregados nanométricos aislados de acuerdo a lo esperado para bajos grados de cubrimiento en superficies modificadas con G1-NH₂. La imagen de potencial superficial (b) exhibe un contraste inverso respecto a la imagen topográfica, con dominios oscuros coincidentes con los depósitos de G1-NH₂, mostrando un potencial superficial negativo respecto a HOPG para las áreas dendronizadas. En la imagen de AFM de la Figura 6-9-c) se muestra la red entrecruzada de G1-NO₂ característica para bajos grados de cubrimientos y la correspondiente imagen de potencial superficial (d) exhibe un contraste directo respecto a la imagen topográfica, con zonas claras coincidentes con los depósitos de dendrón, encontrándose un potencial superficial positivo respecto a HOPG desnudo.

Los resultados de KPFM muestran propiedades eléctricas contrarias para la superficie de HOPG modificada con los distintos dendrones. Esta respuesta opuesta está en buen acuerdo con el hecho de poseer en sus estructuras grupos periféricos distintos con propiedades eléctricas muy diferentes. Los grupos amino de G1-NH₂ son donores de electrones. Si se considera la función trabajo como la mínima energía necesaria para remover un electrón desde el estado fundamental para un dado material ^[30] resulta lógico que se requiera menos energía para extraer un electrón de una película con características donoras de electrones respecto al HOPG. Por otro lado, G1-NO₂ posee en su estructura grupos nitro, este grupo es aceptor de electrones lo que haría más difícil el

remover un electrón de su capa de valencia, requiriéndose mayor energía para extraerlo respecto a HOPG desnudo.

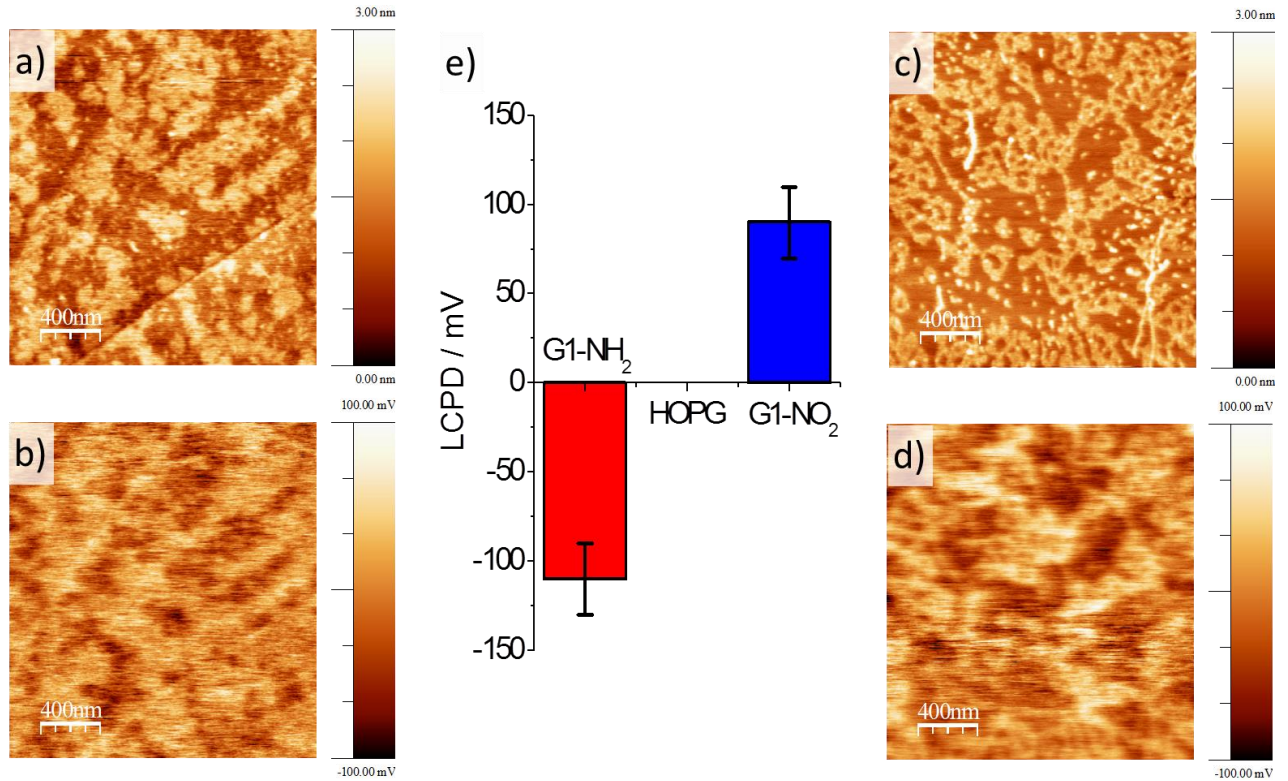


Fig. 6-9) Imagen AFM ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) topográficas y de KPFM de HOPG modificado con G1-NH₂ (a) y (b), respectivamente y G1-NO₂ (c) y (d), respectivamente. En (e) se muestra el gráfico de diferencia de potencial local de contacto (LCPD) en función del tipo de superficie. Condiciones experimentales: $C_{\text{dendrón}} = 1,0\ \text{mM}$; $t_{\text{incubación}} = 15\ \text{segundos}$.

En la Figura 6-9-e) se muestran esquemáticamente los valores promedio para la diferencia de potencial de contacto local (LCPD) para superficies de HOPG modificadas con G1-NH₂ y con G1-NO₂, respecto a HOPG desnudo. El valor de LCPD para G1-NH₂ es de $-(11 \pm 3) \times 10\ \text{mV}$ aproximadamente, mientras que el valor de LCPD para G1-NO₂ es de $(9 \pm 3) \times 10\ \text{mV}$ aproximadamente.

6-3 Conclusiones parciales

La inmovilización del dendrón G1-NH₂ sobre la superficie se realizó por incubación en solución generando la formación espontánea de una película estable sobre el electrodo. Como el dendrón G1-NH₂ no posee en su estructura grupos funcionales electroactivos, el estudio electroquímico de la película formada se realizó de manera indirecta empleando una sonda redox de comportamiento conocido. Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se caracterizaron las propiedades eléctricas de las películas dendríticas, se determinó el pK_a superficial y estos resultados sumados a la caracterización por microscopía brindaron información detallada sobre el proceso de adsorción. Los procesos de adsorción responden al modelo de Frumkin evidenciando dos comportamientos diferentes para baja (20 %) y alta (80 %) concentración superficial. A bajas concentraciones superficiales, el dendrón se distribuye homogéneamente sobre la superficie, este proceso es dominado por interacciones de exclusión entre adsorbatos vecinos. A altas concentraciones las moléculas tienden a aglomerarse debido a las interacciones atractivas entre adsorbatos vecinos. Las energías involucradas en la adsorción están comprendidas dentro de los valores típicos de especies fisiadsorbidas.

En este capítulo se puso el énfasis en el efecto del grupo funcional periférico del dendrón comparando los resultados de G1-NH₂ con los obtenidos para G1-NO₂. Los resultados evidencian claras diferencias atribuibles al tipo de interacción entre adsorbatos particular para cada dendrón. Si bien ambos dendrones, debido a la presencia de anillos aromáticos en su esqueleto, pueden interactuar tanto con el sustrato como con otros adsorbatos mediante interacciones del tipo π - π *stacking*, el dendrón G1-NH₂ puede además formar enlace puente de hidrogeno. Esta diferencia explica que pueda aglomerarse cuando las interacciones adsorbato-adsorbato predominan en detrimento de las interacciones adsorbato-sustrato.

Finalmente, se analizó la morfología de autoensamblado por AFM y se obtuvieron simultáneamente mapas de potencial superficial local de las superficies de HOPG modificadas con los dendrones G1-NH₂ y G1-NO₂ mediante microscopía de fuerza atómica por sonda Kelvin (KPFM). Esta técnica permitió obtener imágenes que revelan diferencias en el contraste eléctrico de la superficie y que pueden ser asociadas al potencial superficial de la muestra. Se evaluó el efecto del grupo funcional periférico observándose un aumento del potencial superficial para G1-NO₂ que es consistente con un grupo periférico aceptor de electrones y una disminución

del potencial superficial para G1-NH₂ en buen acuerdo con la presencia de grupos donores de electrones en la periferia.

Bibliografía:

- [1] J.-P. Aime, P. D. Santis, C. Albonetti, F. C. D. Schryver, F. Biscarini, R. Eby, M. Brandbyge, A. Gigler, M. Cavallini, J. Gomez-Herrero, S. D. Feyter, S. Hong, F. Jackel, N. Lorente, O. Marti, J. Jang, M. Savino, P. Samori, P. Williams, "*Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging, Manipulation of Molecules and Nanostructures*", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [2] J. I. Paez, M. Martinelli, V. Brunetti, M. C. Strumia, "Dendronization: A Useful Synthetic Strategy to Prepare Multifunctional Materials", *Polymers* **2012**, *4*, 355-395.
- [3] M. Ornatska, K. N. Bergman, M. Goodman, S. Peleshanko, Valeriy V. Shevchenko, V. V. Tsukruk, "Role of functionalized terminal groups in formation of nanofibrillar morphology of hyperbranched polyesters", *Polymer* **2006**, *47*, 8137-8146.
- [4] M. E. Marques, A. A. P. Mansur, H. S. Mansur, "Chemical functionalization of surfaces for building three-dimensional engineered biosensors", *Applied Surface Science* **2013**, *275*, 347-360.
- [5] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 013705.
- [6] F. Yu, S. Chen, Y. Chen, H. Li, L. Yang, Y. Chen, Y. Yin, "Experimental and theoretical analysis of polymerization reaction process on the polydopamine membranes and its corrosion protection properties for 304 Stainless Steel", *Journal of Molecular Structure* **2010**, *982*, 152-161.
- [7] A. Muthurasu, V. Ganesh, "Electrochemical characterization of self-assembled monolayers (SAMs) of silanes on indium tin oxide (ITO) electrodes-tuning electron transfer behaviour across electrode-electrolyte interface", *Journal of colloid and interface science* **2012**, *374*, 241-249.
- [8] F. Yu, S. Chen, H. Li, L. Yang, Y. Yin, "Application of Self Assembled 6-aminohexanol layers for corrosion protection of 304 stainless steel surface", *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4990-4995.
- [9] E. D. Farias, V. Brunetti, J. I. Paez, M. C. Strumia, M. C. Passeggi, J. Ferron, "Work function maps and surface topography characterization of nitroaromatic-ended dendron films on graphite", *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* **2014**, *20*, 61-65.
- [10] Y.-C. Chen, Y.-J. Yang, T.-Y. Juang, L.-H. Chan, S. A. Dai, F. M. C. Chen, W.-C. Su, R.-J. Jeng, "Dendronized organic-inorganic nonlinear optical hybrid materials with homogeneous morphology", *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 1852-1858.
- [11] G. Zuo, X. Liu, J. Yang, X. Li, X. Lu, "Study of the adsorption kinetics of thiol-derivatized porphyrin on the surface of gold electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *605*, 81-88.
- [12] S. Karakashev, E. Manev, A. Nguyen, "Interpretation of negative values of the interaction parameter in the adsorption equation through the effects of surface layer heterogeneity", *Advanced Colloid Interface Sci* **2004**, *112*, 31-36.
- [13] J.-h. Liu, Z.-w. Zhan, M. Yu, S.-m. Li, "Adsorption behavior of glycidoxypropyl-trimethoxy-silane on titanium alloy Ti-6.5Al-1Mo-1V-2Zr", *Applied Surface Science* **2013**, *264*, 507-515.
- [14] Y. Zeng, X. Chen, D. Zhao, H. Li, Y. Zhang, X. Xiao, "Estimation of pKa values for carboxylic acids, alcohols, phenols and amines using changes in the relative Gibbs free energy", *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *313*, 148-155.
- [15] L. Zuo, W. Song, T. Shi, C. Lv, J. Yao, J. Liu, Y. Weng, "Adsorption of aniline on template-synthesized porous carbons", *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *200*, 174-181.
- [16] R. T. Morrison, R. N. Boyd, "*Química orgánica*", Pearson Educación, **1998**.
- [17] KEVIN C. GROSS, PAUL G. SEYBOLD, "Substituent Effects on the Physical Properties and pKa of Aniline", *International Journal of Quantum Chemistry* **2000**, *80*, 1107-1115.
- [18] E. D. Farias, J. I. Paez, M. C. Strumia, A. M. Baruzzi, M. C. G. Passeggi, V. Brunetti, "Self-assembly of the second-generation of nitroaryl-ended dendrons onto carbon", *Electrochimica Acta* **2014**, *134*, 76-83.

- [19] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, D. Bélanger, "Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups", *Langmuir* **1997**, *13*, 6805-6813.
- [20] P. Abiman, G. G. Wildgoose, A. Crossley, J. H. Jones, R. G. Compton, "Contrasting pKa of protonated bis(3-aminopropyl)-terminated polyethylene glycol "Jeffamine" and the associated thermodynamic parameters in solution and covalently attached to graphite surfaces", *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 9663-9667.
- [21] T. F. Headen, C. A. Howard, N. T. Skipper, M. A. Wilkinson, D. T. Bowron, A. K. Soper, "Structure of π - π Interactions in Aromatic Liquids", *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 5735-5742.
- [22] A. L. Ringer, M. O. Sinnokrot, R. P. Lively, C. D. Sherrill, "The effect of multiple substituents on sandwich and T-shaped pi-pi interactions", *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 3821-3828.
- [23] A. L. Ringer, M. O. Sinnokrot, R. P. Lively, C. D. Sherrill, "The Effect of Multiple Substituents on Sandwich and T-Shaped π - π Interactions", *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 3821-3828.
- [24] NANOTEC, "NANOTEC SPM User Manual", Vol. 1, **2012**.
- [25] D. Johnson, N. Hilal, W. R. Bowen, in *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**, pp. 1-30.
- [26] J. Tamayo, R. Garcia, "Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy", *Applied Physics Letters* **1997**, *71*, 2394.
- [27] H. Liu, S. Fu, J. Y. Zhu, H. Li, H. Zhan, "Visualization of enzymatic hydrolysis of cellulose using AFM phase imaging", *Enzyme and Microbial Technology* **2009**, *45*, 274-281.
- [28] R. Leach, in *Fundamental Principles of Engineering Nanometrology (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, **2014**, pp. 133-204.
- [29] A. Liscio, V. Palermo, P. Samorì, "Nanoscale Quantitative Measurement of the Potential of Charged Nanostructures by Electrostatic and Kelvin Probe Force Microscopy: Unraveling Electronic Processes in Complex Materials", *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 541-550.
- [30] J.-P. Aimé, P. D. Santis, M. Cavallini, J. Gómez-Herrero, F. Jäckel, N. Lorente, R. Lazzaroni, S. Myung, R. Paparcone, P. Viville, P. Samorì, "Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging. Manipulation of Molecules and Nanostructures.", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.

CAPÍTULO 7

Boltorn[®]H30 y H40
Sobre superficies de carbono



Boltorn®H30 y H40 sobre superficies de carbono

Los polímeros hiperramificados (por sus siglas en inglés: HB) pueden ser sintetizados con mayor facilidad respecto al proceso de síntesis de los dendrímeros como se indicó anteriormente en el capítulo 2 y a pesar de tener una estructura menos controlada que los dendrímeros, son capaces aún de presentar efecto dendrítico. El *efecto dendrítico* hace referencia al aumento sinérgico de la actividad de la molécula multivalente debida a la acción cooperativa de los numerosos grupos periféricos presentes en la molécula. La similitud estructural con los dendrímeros otorga las mismas propiedades exo/endo-receptoras propias de las moléculas dendríticas, siendo capaces también de encapsular nanoestructuras en su interior e interactuar con el entorno sinérgicamente.

Debido a que las propiedades de los polímeros hiperramificados tales como solubilidad, polaridad, punto de fusión, capacidad de entrecruzamiento, viscosidad, rigidez (temperatura de transición vítrea), estabilidad térmica, etc. pueden ser adaptadas, es posible desarrollar materiales y dispositivos sumamente interesantes a partir de estos polímeros^[1].

Las superficies hiperfuncionalizadas y multiramificadas que se obtienen modificando una superficie con los polímeros hiperramificados resultan en extremo útiles para generar una amplia variedad de arquitecturas poliméricas, que dependiendo de la naturaleza del grupo funcional periférico y la naturaleza del esqueleto, resultan adecuadas para una gran variedad de aplicaciones en áreas como química supramolecular, biomateriales ^[2], materiales híbridos ^[3], nanotecnología, dispositivos moleculares, etc. ^[4]. Por ejemplo para el diseño de dispositivos optoelectrónicos se han empleado polímeros hiperramificados basados en poli-(fenileno-vinileno) (PPV), poli-(β - β -dibromo-etinil estireno), poli-(arileno/vinileno) y poli-arileno, poli-anilinas, etc ^[1]. En cuanto a aplicaciones terapéuticas, están siendo ampliamente estudiados los polímeros hiperramificados biocompatibles y biodegradables, siendo los ejemplos más representativos los polímeros hiperramificados basados en poliéteres (HPG), poliésteres (Boltorn®H_x), polifosfatos

(HPHEEP), polisacáridos (HPS), poliamidas (HPAMAM), etc. Las aplicaciones en estos casos consisten en la encapsulación o conjugación (mediante la interacción con los numerosos grupos funcionales periféricos) de alguna droga y la liberación controlada en el sitio de acción o la incorporación de algún agente de diagnóstico, resultando en algunos casos en dispositivos teranósticos (son útiles para diagnóstico y terapia al mismo tiempo) ^[5]. En campos como la química analítica los polímeros hiperramificados han sido extensamente aplicados en áreas como pretratamiento de muestras, inmunosensores, detección y extracción de metales pesados, diagnóstico, etc. Por ejemplo, polímeros hiperramificados conteniendo grupos capaces de formar uniones puente de hidrogeno y anillos aromáticos han sido empleados como adsorbentes para extracción en fase sólida mediante interacciones no covalentes^[6]. Los polímeros hiperramificados debido a su estructura con numerosos grupos periféricos han sido empleados también como emuladores sintéticos de enzimas, que han mostrado ser útiles en catálisis homogénea y ser capaces de replicar su capacidad de encapsulación así como también unirse a otras moléculas ^[7].

La principal ventaja de reemplazar dendrímeros de altas generaciones por otras moléculas dendríticas como los polímeros hiperramificados, reside en que estos últimos son sintéticamente más accesibles y pueden obtenerse con mayor rapidez, facilidad y a gran escala ^{[8] [9]}. Todas estas características así como también sus potenciales aplicaciones hacen que el interés en estas moléculas se haya incrementado considerablemente los últimos años, hecho que se ve reflejado en el aumento del número de publicaciones relacionadas a los mismos.

El polímero Boltorn®H30 es un poliéster hiperramificado de tercera generación basado en el ácido 2,2-bis-hidroximetil propiónico que tiene 32 grupos funcionales -OH en promedio por molécula. Esta molécula alifática presenta en solución una forma aproximadamente globular con un diámetro promedio de 3,0 nm ^[10] con un *core* o cavidad endoreceptora que puede ser aprovechada para la incorporación de iones u otras moléculas pequeñas.

En este capítulo, se analiza la adsorción espontánea de Boltorn®H30 sobre sustratos de carbono para generar una superficie nanoestructurada capaz de captar cationes metálicos en su interior. Luego, estas películas se llevan a una celda electroquímica con el fin de reducir electroquímicamente el catión y generar estructuras metálicas usando el polímero hiperramificado como plantilla o *template* ^{[11] [12]}. Comparativamente se estudió el efecto en la generación del polímero hiperramificado como *template*, modificándose la superficie también con Boltorn®H40.

El polímero Boltorn®H40 es de cuarta generación, está basado también en el ácido 2,2-bis-hidroximetil propiónico y posee en promedio 64 grupos funcionales -OH por molécula.

7-1 Condiciones experimentales

Sustrato de carbono

Para las mediciones electroquímicas se empleó como sustrato un electrodo de trabajo de carbono vítreo (GCE) (CHI Instruments, Inc. Austin, TX) de 3,0 mm de diámetro. El mismo, previo a la modificación fue pulido usando alúmina (Buehler) de 1,0 y 0,3 μm y enjuagado con abundante agua Milli-Q (Millipore Corp., USA). Luego del pulido, el electrodo fue llevado al ultrasonido durante 1 minuto y secado bajo flujo de nitrógeno.

Para los estudios de microscopías se emplearon como sustratos unas placas cuadradas de carbono vítreo (GC) y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) (SPI Supplies - Structure Probe, Inc. West Chester, USA), de 1 cm^2 de área cada una. El sustrato CG fue pulido usando alúmina (Buehler) de 1,0 y 0,3 μm y enjuagado con abundante agua Milli-Q, luego fue colocado en un baño con agua en el ultrasonido durante 1 minuto y secado bajo flujo de nitrógeno. El sustrato de HOPG previo a la modificación fue exfoliado empleando cinta adhesiva simple faz, 3M®.

Modificación de la superficie de carbono

Para los estudios de adsorción del polímero hiperramificado sobre la superficie de carbono, se incubó el sustrato (GCE o HOPG) en solución de dimetilsulfóxido (DMSO) conteniendo Boltorn® H30. Este proceso se realizó a diferentes condiciones de concentración de dendrón y durante diferentes tiempos de incubación que se aclaran oportunamente en cada caso.

La incorporación de cobre sobre la superficie se realizó mediante dos métodos. Mientras el primero consiste en incubar la superficie previamente modificada con Boltorn®H30 en soluciones de CuCl_2 50,0 mM variando los tiempos de incubación, el segundo consiste en la modificación de la superficie mediante *drop-casting* de una mezcla conteniendo Boltorn®H30 (saturado) y CuCl_2 a diferentes concentraciones. Las mezclas empleadas para *drop-casting* se

prepararon utilizando como solvente dimetilformamida (DMF) y agua en proporción (10:90) V/V y se agregaron las cantidades respectivas de Boltorn® y CuCl₂, posteriormente se llevaron a un baño ultrasónico durante 30 min. Se analizaron cinco mezclas en las que varió la concentración de CuCl₂, manteniendo la solución saturada del HB, denominándose: *Mezcla (A)*, (B), (C), (D) y (E) a las de 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 y 50,0 mM, respectivamente. De manera similar se prepararon mezclas conteniendo Boltorn®H40 en reemplazo de Boltorn®H30 denominándose de igual forma a las mezclas pero adicionándole un apóstrofe al nombre para diferenciarlas: *Mezcla (B')* 10,0 mM.

Soluciones electrolíticas

Se utilizaron como electrolito varias soluciones: una solución amortiguadora de fosfatos (PBS) 0,1 M pH 7,0 que fue preparada disolviendo las sales K₂HPO₄/KH₂PO₄ en agua; soluciones acuosas de KCl 0,1 M y soluciones de K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ y Ru(NH₃)₆Cl₃/Ru(NH₃)₆Cl₂, preparadas disolviendo las respectivas sales en PBS 0,1 M. En todos los casos se empleó agua ultrapura obtenida por destilación del agua de red y tratada posteriormente con un sistema MilliQ provisto por la empresa Millipore. Este equipo posee filtros de resina de intercambio iónico y de carbón activo, con los que se alcanzan resistividades de 18 MΩ cm. Las soluciones electrolíticas fueron desoxigenadas por burbujeo de N₂ durante 10 minutos antes de las mediciones electroquímicas.

Mediciones electroquímicas

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos conteniendo un electrodo de trabajo (GCE), un contraelectrodo de platino y un electrodo de Ag/AgCl/KCl (3M) de referencia. Se empleó para realizar las mediciones un analizador electroquímico multifunción (Ch. Instruments). Los voltamperogramas fueron registrados en el intervalo de -0,80 a 0,60 V con una velocidad de barrido de 0,10 Vs⁻¹, a menos que se indique lo contrario. Los espectros de impedancia se obtuvieron al potencial de circuito abierto con una amplitud de 0,01 V en la perturbación en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 0,01 Hz.

Mediciones de microscopía

Para la obtención de las imágenes de AFM se empleó un equipo electrónico comercial de Nanotec Electrónica SL operando al aire en modo contacto intermitente (*tapping mode*) a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se emplearon puntas comerciales de nitruro de silicio de frecuencia de oscilación de 70 kHz y constante de fuerza nominal de 0,05-0,1 N.m⁻¹ con radio de curvatura menor a 20 nm. La adquisición y el procesamiento de las imágenes se realizaron mediante el software de uso libre WSxM 5.0 ®^[13].

Para la obtención de las imágenes de SEM se empleó el microscopio FE-SEM Sigma perteneciente al Laboratorio de Microscopia Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), FaMAF-UNC, sin aplicar recubrimiento alguno a las muestras. Los diámetros de partículas se calcularon empleando el programa de libre acceso ImageJ^[14].

7-2 Resultados y Discusión.

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos para superficies de carbono modificadas con polímeros hiperramificados Boltorn®H30. En primer lugar, se describen los resultados obtenidos de la caracterización macroscópica del sistema, enfocándose en el estudio de las propiedades fisicoquímicas de la película formada indirectamente por métodos electroquímicos. Se estudia seguidamente la superficie empleando las técnicas de AFM y SEM. Se evalúa además la capacidad de encapsular nanoestructuras de cobre en su interior y se estudia comparativamente el material híbrido generado empleando en este caso el polímero hiperramificado Boltorn® H40.

7-2-1 Modificación de sustratos de carbono con Boltorn® H30

7-2-1-1 Estudios por métodos electroquímicos

El polímero hiperramificado Boltorn®H30 no posee en su estructura grupos electroactivos, por ello, una forma de estudiar el proceso de adsorción del polímero sobre una dada superficie es mediante la evaluación de su capacidad para inhibir las reacciones de transferencia de carga de sondas redox. La adsorción espontánea de Boltorn®H30 sobre carbono se exploró por Voltamperometría Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica empleando dos cuplas redox de comportamiento conocido con especies electroactivas cargadas

positiva y negativamente. La Figura 7-1 muestra los perfiles potenciodinámicos en soluciones de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ 2,0 mM y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 2,0 mM para electrodos de carbono vítreo pulidos y modificados por incubación en solución de Boltorn®H30 25,0 mM. A un tiempo de incubación de 30 min (a y b) se observó una pequeña disminución en la corriente de pico (i_p) de la cupla redox de carga negativa, desde un valor de 26,2 μA para el electrodo pulido a un valor de 24,6 μA para el electrodo modificado y junto con un pequeño desplazamiento en los potenciales de pico de aproximadamente 5 mV, indicando una pequeña inhibición a la transferencia de carga y ninguna alteración para la cupla cargada positivamente.

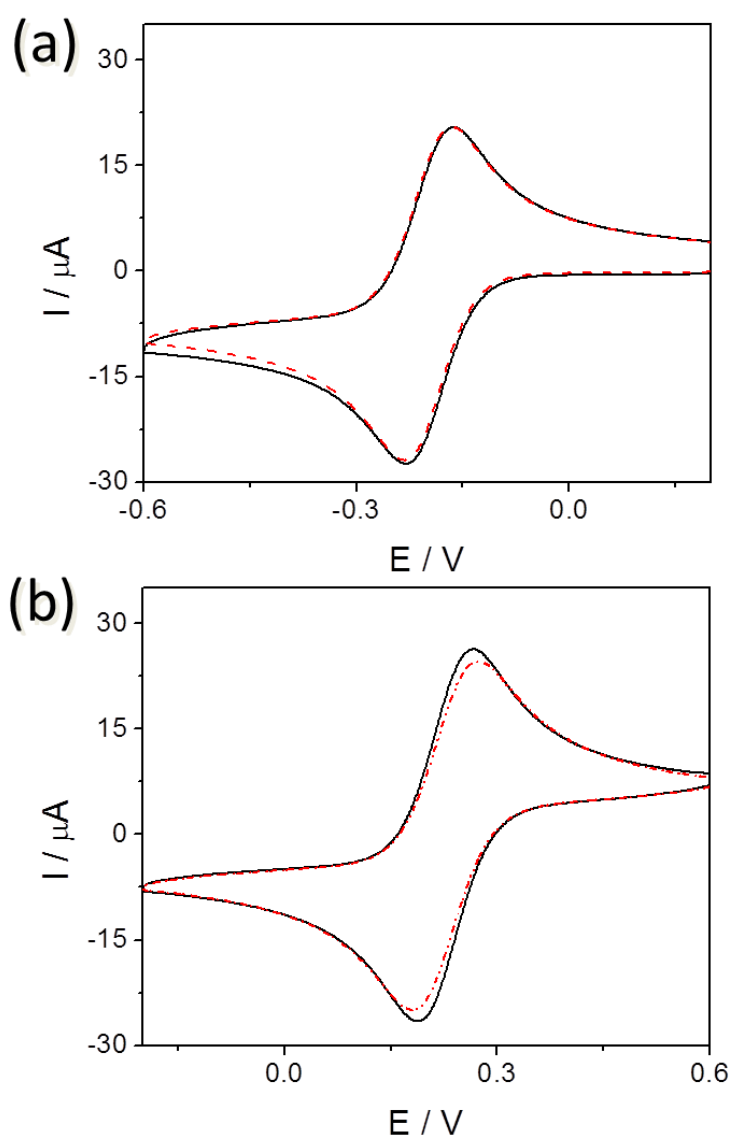


Fig. 7-1) Respuesta voltamperométrica obtenida para GCE (—) y GCE modificado con Boltorn® H30 durante un tiempo de incubación de 30 minutos en soluciones 2,0 mM de a) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ (---) y b) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ (·-·-). Condiciones experimentales: $C_{\text{H30}} = 25,0 \text{ mM}$, PBS 0,1 M (pH 7,0)

Por otra parte y de igual manera, la Figura 7-2 muestra, comparativamente con GCE desnudo, los voltamperogramas obtenidos para electrodos modificados durante un tiempo de incubación de 24 hs evidencian en este caso una disminución en la corriente de pico en presencia de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ (a) desde un valor de 19,8 a 14,3 μA luego de la modificación con un desplazamiento en los potenciales de pico de 20 mV aproximadamente y un marcado bloqueo a la reacción de transferencia electrónica en presencia de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ como puede observarse en la Figura (b).

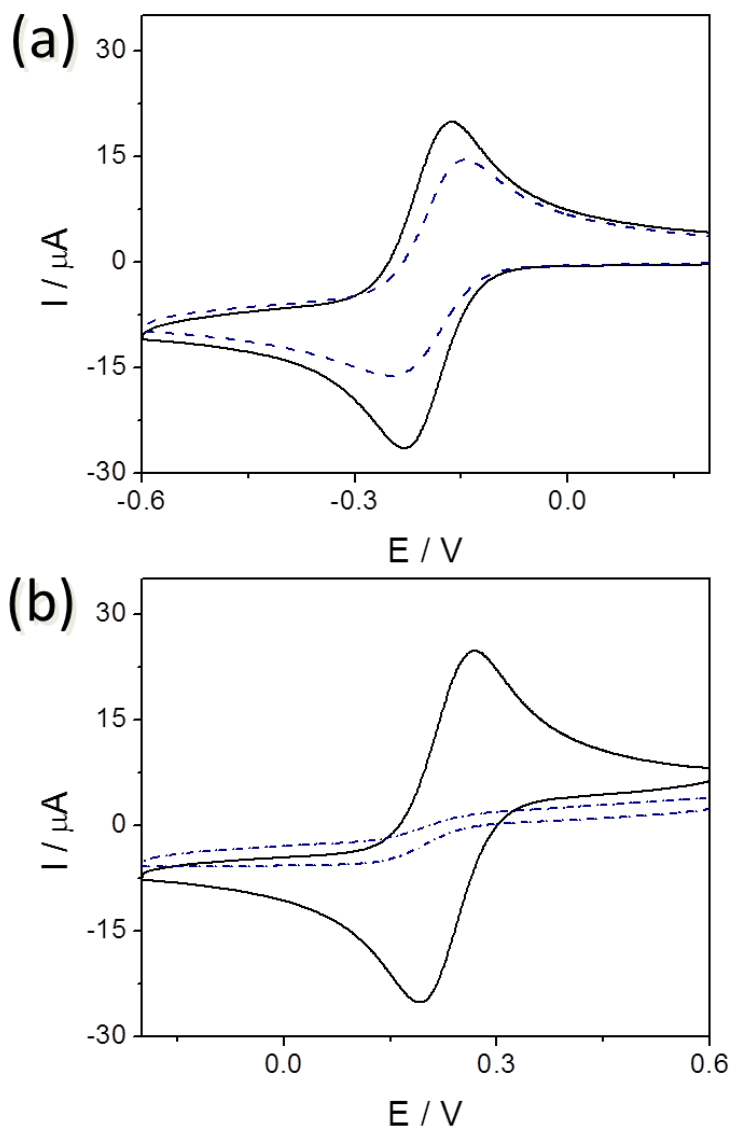


Fig. 7-2) Respuesta voltamperométrica obtenida para GCE (—), GCE modificado con Boltorn® H30 durante un tiempo de incubación de 24 horas en soluciones 2,0 mM de a) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ (---) y b) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ (-.-.-) Condiciones experimentales: $C_{\text{HIB}} = 25 \text{ mM}$; PBS 0,1 M (pH 7,0).

Debido al mayor bloqueo a la transferencia de carga frente a la cupla redox de carga negativa, se escogió utilizar esta cupla para evaluar de manera indirecta el grado de cubrimiento modificando ya sea el tiempo de incubación en la solución del hiperramificado o la concentración del polímero.

La Figura 7-3 muestra los voltamperogramas cíclicos asociados a la reacción de transferencia electrónica de la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4/3-}$ en solución 2,0 mM para GCE y para electrodos modificados con Boltorn®H30 25,0 mM a diferentes tiempos de incubación. Es posible observar que efectivamente la señal electroquímica de la cupla redox disminuye con el aumento del tiempo de incubación del electrodo en soluciones de Boltorn®H30. Con objeto de analizar detalladamente este efecto, se continuaron los estudios electroquímicos empleando EIE ^[15].

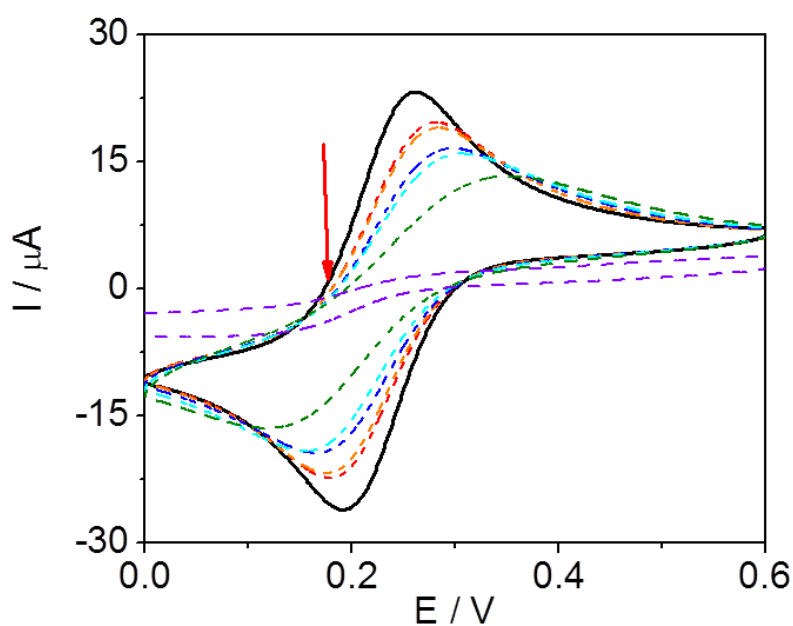


Fig. 7-3) Respuesta voltamperométrica obtenida en solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4/3-}$ 2 mM para GCE (—) y GCE modificado con Boltorn® H30 (---) a diferentes tiempos de incubación, siendo los mismos ascendentes en el sentido de la flecha (1, 5, 15, 24, 60 min., 24 hs.). Condiciones experimentales: $C_{\text{HB}} = 25,0 \text{ mM}$

Las Figuras 7-4-a) y b) corresponden a los gráficos de Nyquist obtenidos con GCE y electrodos modificados con Boltorn®H30 hasta un tiempo de incubación de 60 minutos en

presencia de la cupla redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4/3-}$ y entre 2 y 68 hs, respectivamente. Se observa en ambos gráficos un aumento progresivo de la resistencia a la transferencia de carga a medida que aumenta el tiempo de incubación. Los resultados se ajustaron empleando la respuesta eléctrica del circuito equivalente de Randles ^[16] que se muestra inserto en la Figura 7-4-b) y los valores de R_{ct} se graficaron en función del tiempo de incubación (Figura 7-3-c). Se observa un aumento progresivo de R_{ct} con el tiempo de incubación sin llegar en estas condiciones a un valor estacionario. Este comportamiento es completamente diferente al encontrado para los dendrones descritos en los capítulos 5 y 6, los cuales forman una monocapa compacta sobre el electrodo y presentan un valor máximo de R_{ct} a tiempos largos de incubación o alta concentración de dendrones. Esta diferencia puede estar relacionada con la posibilidad, en el caso de Boltorn®H30, de formar agregados moleculares estabilizados por interacciones puente hidrógeno entre $-\text{OH}$ vecinos que lleva a la generación de películas con más de una capa.

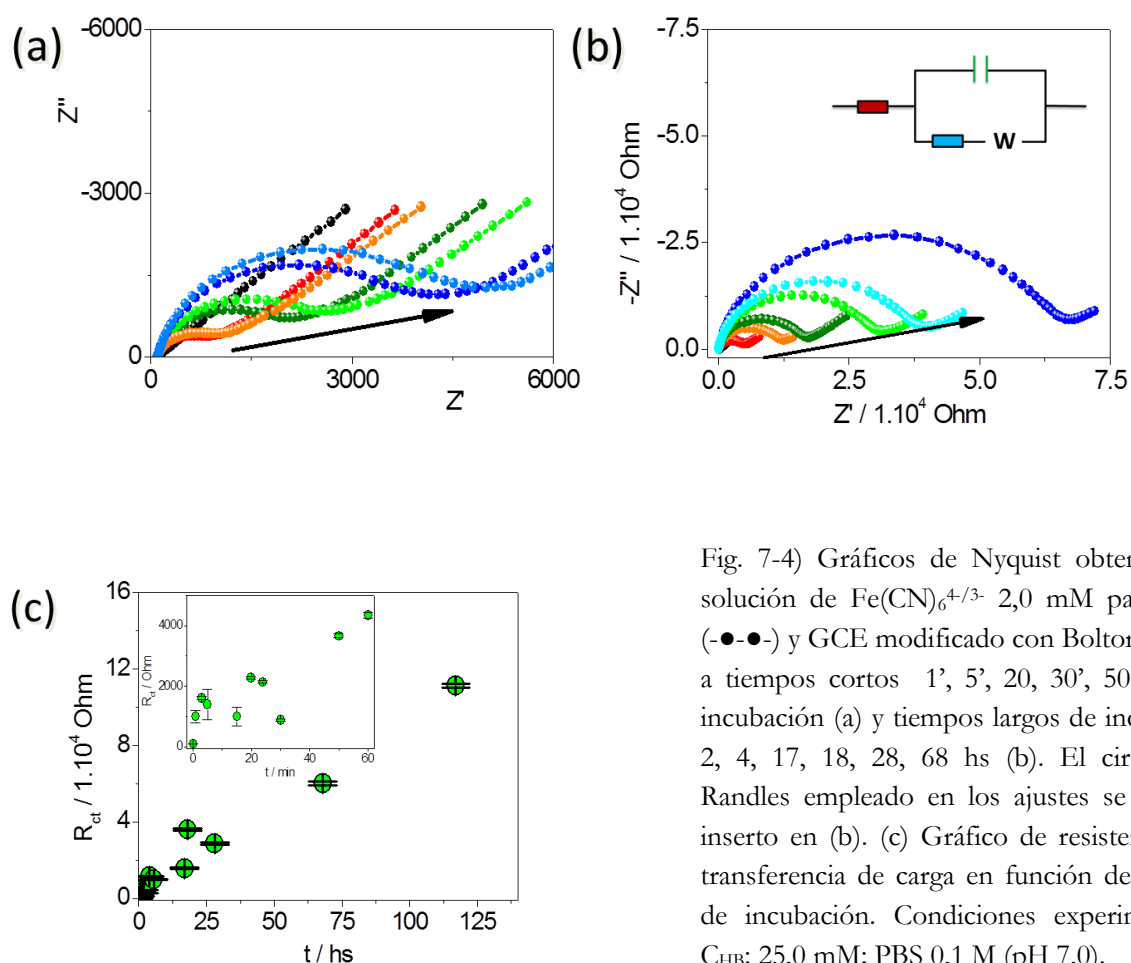


Fig. 7-4) Gráficos de Nyquist obtenidos en solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4/3-}$ 2,0 mM para GCE (-●-●-) y GCE modificado con Boltorn® H30 a tiempos cortos 1', 5', 20, 30', 50', 60' de incubación (a) y tiempos largos de incubación 2, 4, 17, 18, 28, 68 hs (b). El circuito de Randles empleado en los ajustes se muestra inserto en (b). (c) Gráfico de resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de incubación. Condiciones experimentales: C_{HB} : 25,0 mM; PBS 0,1 M (pH 7,0).

Con el fin de caracterizar el proceso de adsorción se analizó la respuesta eléctrica obtenida para electrodos modificados con Boltorn® H30 en solución a tiempos largos de incubación y su dependencia con la concentración del polímero. En la Figura 7-5 se muestra la dependencia de la R_{ct} , calculada a partir de los gráficos de Nyquist, y la concentración de Boltorn® H30. La Figura 7-5 muestra la respuesta sigmoidea encontrada correspondiente a una isoterma de tipo V según la clasificación de IUPAC ^[17] que son características de interacciones adsorbato-sustrato débiles y la energía de adsorción de la primera capa es similar a la de las capas subsiguientes. Este tipo de respuesta es común en sólidos porosos, lo que indicaría un cubrimiento parcial de la superficie ^[18].

Considerando las características estructurales de esta molécula, un poliéster-poliol hiperramificado que posee más de 30 grupos $-OH$ en su estructura, puede ser capaz de interactuar con otros grupos $-OH$ de moléculas vecinas mediante la formación de uniones puente de hidrógeno. En ese caso es posible que la interacción adsorbato-adsorbato sea mayor que la interacción adsorbato-sustrato, lo que llevaría a la formación de multicapas.

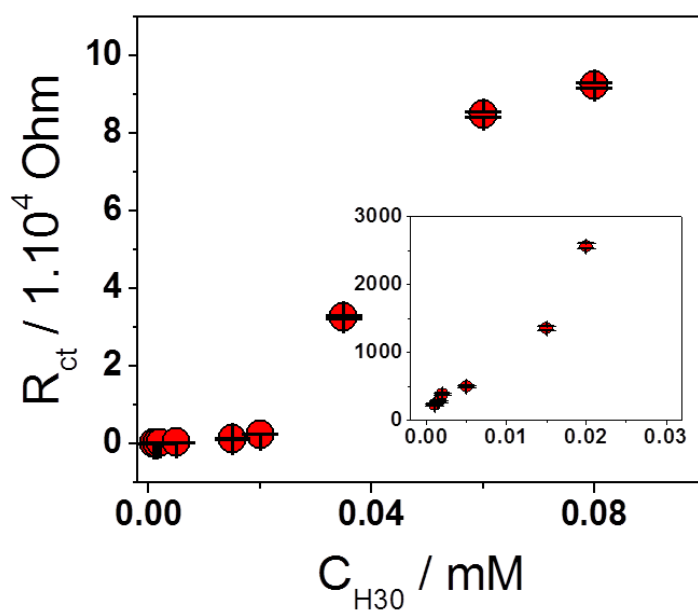


Fig. 7-5) Isotherma de adsorción de Boltorn® H30 sobre GCE asociada a la R_{ct} en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 2 mM. Condiciones experimentales: $t_{\text{incubación}} = 4,5$ hs.

7-2-1-2 Microscopías de superficies de carbono modificadas con Boltorn® H30

La Figura 7-6 muestra en la parte superior las imágenes topográficas de las superficies de HOPG modificadas con Boltorn® H30 25 mM a diferentes tiempos de incubación que varían desde los 30 segundos a tiempos mayores a 3 Hs. A tiempos de incubación cortos, se puede observar la adsorción del polímero en una distribución uniforme sobre toda la superficie. Al aumentar el tiempo de incubación comienza la formación de agregados moleculares favorecido por las interacciones atractivas entre adsorbatos. Para un tiempo de incubación de 15 minutos ya es posible observar la formación de islas definidas y compactas, así como también agregados moleculares de estructura dendrítica de mayor altura considerando que los mismos son más claros que el resto en la imagen. Estos resultados indican que la interacción adsorbato-adsorbato se encuentra favorecida respecto la interacción adsorbato-sustrato, en buen acuerdo con la posibilidad de formar uniones puente de hidrógeno entre vecinos. A tiempos de incubación largos se observa la formación de aglomerados de forma aproximadamente esférica de gran tamaño y altura que cubren prácticamente toda la superficie de HOPG.

A la derecha de las imágenes topográficas se observan los perfiles transversales correspondientes a las líneas marcadas en las imágenes topográficas. La molécula Boltorn® H30 posee en solución una estructura globular y un diámetro promedio de 3,0 nm ^[10]. Los perfiles transversales muestran una altura promedio de 2,5 nm a tiempos cortos de incubación, indicando una pequeña contracción de la molécula al adsorberse sobre la superficie. Para un tiempo de incubación intermedio (15 minutos), el perfil muestra una altura similar para los depósitos aislados mientras que las islas formadas muestran alturas correspondientes a la mitad de su valor, siendo cercanas a 1,5 nm. Por último, la superficie modificada es heterogénea a un tiempo de incubación de 4,5 hs mostrando zonas de HOPG desnudo y zonas con adsorción de distintas alturas, donde los aglomerados presentan alturas cercanas a los 15,0 nm.

La apariencia tipo esponja con zonas que presentan descubierto el sustrato, similar a los poros, y regiones de grandes aglomerados, está en buen acuerdo con la isoterma tipo V observada, que comúnmente describe el comportamiento de sólidos porosos.

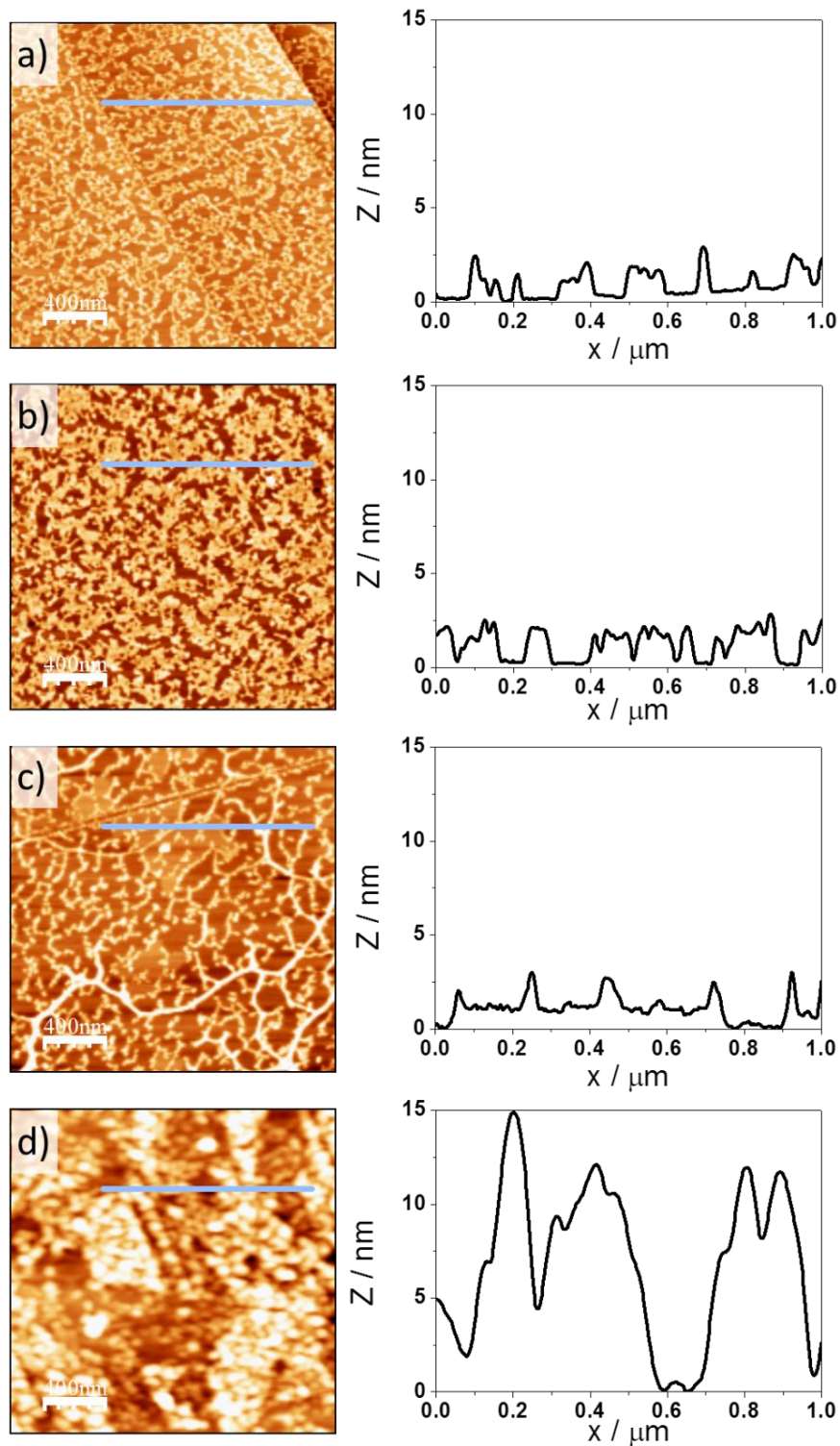


Fig. 7-6) Imágenes AFM topográficas ($2,0 \mu\text{m} \times 2,0 \mu\text{m}$) de HOPG incubado con Boltorn® H30 25,0 mM a diferentes tiempos de incubación: (a) 30", (b) 60", (c) 15', y (d) 4,5 hs. A su derecha, los perfiles transversales respectivos

En la Figura 7-7 se muestran las imágenes de fase correspondientes a las imágenes topográficas de la Figura 7-6. De manera general, las diferencias en los contrastes de color en la imagen de fase son indicativas de diferencias en las propiedades viscoelásticas de los materiales. Las zonas más blandas del sustrato provocan un desfase en la amplitud de oscilación de la punta al interactuar con ésta, respecto a zonas duras, lo que se traduce en zonas oscuras y claras en las imágenes, respectivamente. Así, a partir de las imágenes de fase se puede inferir que las propiedades viscoelásticas de los depósitos de Boltorn®H30 sufren un cambio importante a medida que aumenta el tiempo de incubación; son más blandos que el HOPG para incubaciones cortas (30 seg.), pasan por un estadio similar al HOPG a tiempos medios (60 seg.), para finalmente ser más rígidos que el sustrato a tiempos de incubación largos (> 15 min). Es decir que a medida que aumenta el tiempo de incubación las moléculas de Boltorn®H30 se ordenan y luego incluso se aglomeran, observándose en las imágenes de fase una inversión del contraste. Las islas compactas muestran un color más claro, indicativo de una mayor rigidez respecto a los depósitos aislados, y los depósitos aislados presentan mayor rigidez que el sustrato de HOPG. Por último, a tiempos largos de incubación, se observan las zonas cubiertas con depósitos globulares con colores más claros en la imagen de fase, indicando un depósito compacto y de mayor dureza, posiblemente debido al gran número de interacciones puente hidrógeno.

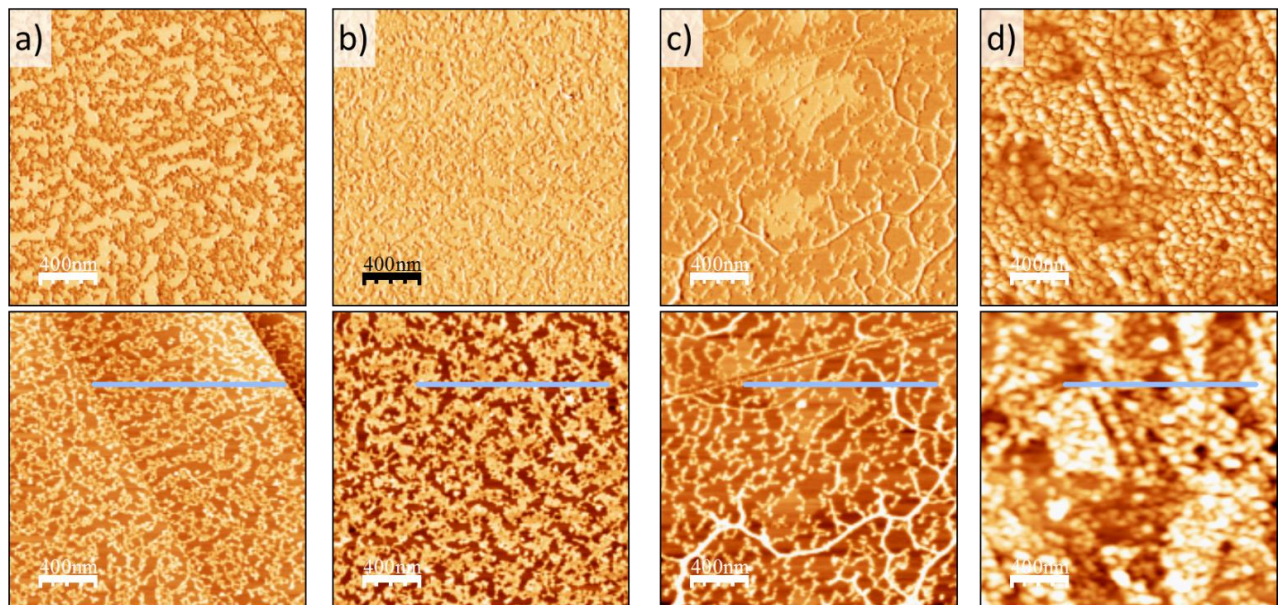


Fig. 7-7) Imágenes AFM de fase ($2,0 \mu\text{m} \times 2,0 \mu\text{m}$) de HOPG incubado con Boltorn® H30 25 mM a diferentes tiempos de incubación: (a) 30", (b) 60", (c) 15', y (d) 4,5 hs, correspondiente a la Figura 7-6) las cuales se muestran a modo comparativo en la parte inferior

7-2-1-3 Incorporación de cobre en sustratos de carbono modificado con Boltorn® H30: modificación vía incubación o 'dip-coating'

La superficie de carbono modificada con Boltorn®H30 durante un tiempo de incubación largo da lugar a la formación de una película porosa que se utilizó para incorporar nanoestructuras de cobre en su interior. La metodología propuesta en este caso consistió en poner en contacto el electrodo modificado con Boltorn®H30 con una solución conteniendo CuCl_2 de manera de incorporar cationes Cu^{2+} a la estructura porosa y luego su posterior reducción de Cu^{2+} a Cu^0 . La incorporación de cobre a la capa orgánica se realizó por contacto directo del sustrato dendronizado con una solución de CuCl_2 durante un tiempo determinado y luego se llevó a cabo la reducción del catión cobre a cobre metálico.

En primera instancia se evaluó la reducción por un método químico empleando borohidruro de sodio como agente reductor. Cada etapa de trabajo de esta metodología se caracterizó indirectamente a través de los cambios en la respuesta voltamperométrica del electrodo en presencia de la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4/3-}$.

En la Figura 7-8 se muestran los perfiles potenciodinámicos registrados para el electrodo de carbono sin modificar y luego para cada etapa de derivatización. En primer lugar, se observa un bloqueo parcial del electrodo a la transferencia de carga de la cupla cuando se modifica con el polímero hiperramificado Boltorn®H30. Al incorporar luego los cationes cobre, la corriente de pico disminuye. Una vez que se agrega el reductor químico se ve un aumento en la corriente de pico debido posiblemente a que la presencia de cobre metálico favorece la transferencia de carga de la cupla. Se encontró un comportamiento similar al incubar durante más tiempo. Lamentablemente la prueba control se realizó sobre la superficie GCE/Boltorn®H30 sin incorporar cobre y en contacto con la solución reductora de borohidruro de sodio encontrándose también un aumento en la corriente de pico. En consecuencia, no es posible atribuir la mejora en la transferencia de carga solamente a la presencia del cobre metálico. Por este motivo, se llevó a cabo la reducción del Cu^{2+} incorporado por otra vía, en este caso, empleando métodos electroquímicos.

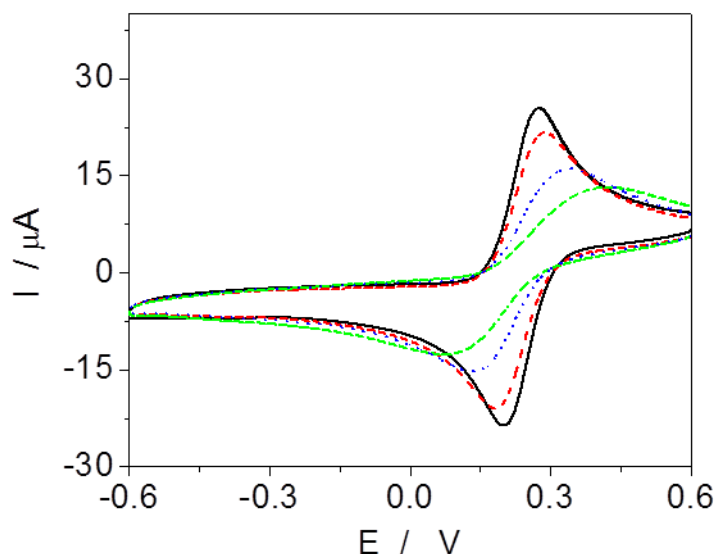


Fig. 7-8) Respuesta voltamperométrica entre 0,60 y -0,60 V, obtenida en solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 2,0 mM para GCE (—), GCE modificado con Boltorn®H30 durante un tiempo de incubación de 5 hs (GCE/Boltorn® H30(5)) (---); GCE/Boltorn® H30(5) incubando en solución de CuCl_2 50,0 mM durante 40 min (GCE/Boltorn® H30(5)/ CuCl_2 (40')) (-.-.-) y GCE/Boltorn® H30(5)/ CuCl_2 (40') incubado en solución de NaBH_4 durante 10 min (GCE/Boltorn® H30/ CuCl_2 /RedQca) (....). Condiciones experimentales: C_{HB} : 25,0 mM; v : 0,10 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; PBS 0,1 M (pH 7,0)

La Figura 7-9 muestra el perfil potenciodinámico en KCl obtenido para un electrodo de carbono vítreo incubado sucesivamente en solución de Boltorn®H30 25,0 mM y en solución de CuCl_2 50 mM. En este caso, se realizó un barrido de potencial a 0,10 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ partiendo desde 0,80 V (potencial inicial) en una ventana de trabajo de 0,80 a -1,00 V. En el primer barrido en sentido negativo, se observó un pico de corriente catódico a 0,08 V que se atribuye a la reducción del Cu^{2+} atrapado en la película polimérica a Cu^{1+} . Este valor es menos positivo respecto a la reducción de Cu^{2+} a Cu^{1+} en solución (0,29 V) ^{[19] [20]}. Es conocido que en un medio conteniendo cloruros el intermediario Cu^{1+} se estabiliza por formación de complejos ^[19]. Luego, continuando con el barrido se observa un segundo pico de corriente catódica a -0,41 V correspondiente a la reducción de Cu^{1+} a Cu^0 (siendo este valor igual a -0,44 V para la reducción de Cu^{1+} a Cu^0 en solución ^[21]). En el barrido en sentido positivo se ve la oxidación de Cu^0 a Cu^{1+} (E_{c1} : -0,13 V (1) y E_{c1} : -0,01 V (2)) y la oxidación de Cu^{1+} a Cu^{2+} (E_{c2} : 0,08 V (3) y E_{c2} : 0,26 V (4)). Cada uno de estos procesos presenta dos picos de corriente superpuestas las cuales están asociadas a

diferencias en la energía necesaria para que ocurran los procesos de oxidación de los depósitos de cobre en el interior de la película polimérica y en la superficie ^[22]. En los barridos subsiguientes, se observó una disminución en la corriente de pico para todos los procesos, excepto para la oxidación de Cu^0 a Cu^{1+} con un aumento en la corriente de pico y además la convolución de los dos picos en una sola señal (1) y (2). Se observa también una disminución importante en el ancho de pico de corriente anódica correspondiente al pasaje de Cu^{1+} a Cu^{2+} . Estos resultados son consistentes con la pérdida de cationes cobre que difunden al seno de la solución en barridos sucesivos.

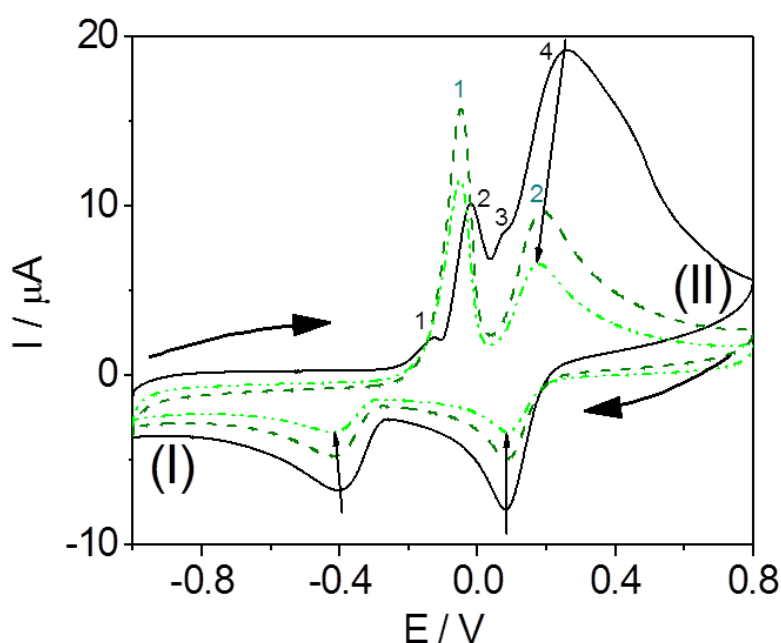


Fig. 7-9) Respuesta voltamperométrica para GCE/Boltorn® H30(2 hs)/CuCl₂(19 hs). Se muestra el primer (—), segundo (---) y tercer (-.-.-) ciclo de barrido. Condiciones experimentales: C_{HB} = 25,0 mM; C_{CuCl₂} = 50,0 mM; C_{KCl} = 0,1 M.

En la Figura 7-10 se muestran los diferentes estadios de modificación de la superficie del electrodo a través de imágenes de microscopía confocal. Se observa en (a) la superficie del electrodo luego de la incubación en Boltorn®H30 25,0 mM por un tiempo de 2 hs encontrándose una superficie heterogénea con reflejos tornasolados. La imagen en (b) muestra la superficie luego de la incubación en solución de CuCl₂ 50,0 mM por 19 hs. En este caso, la superficie se encontró completamente reestructurada mostrando una superficie mayoritariamente

lisa probablemente por la formación de complejos entre el Cu^{2+} y los numerosos grupos funcionales $-\text{OH}$ pertenecientes a las moléculas dendríticas. En (c) se muestra la superficie luego de la reducción electroquímica a cobre metálico observándose una superficie casi completamente cubierta de cobre presentando solo algunos sectores cubiertos de otro material, probablemente polimérico. Por último, en (d) la imagen muestra la superficie luego de redissolver el cobre superficial, observándose un color celeste característico de la sal de cobre hidratada.

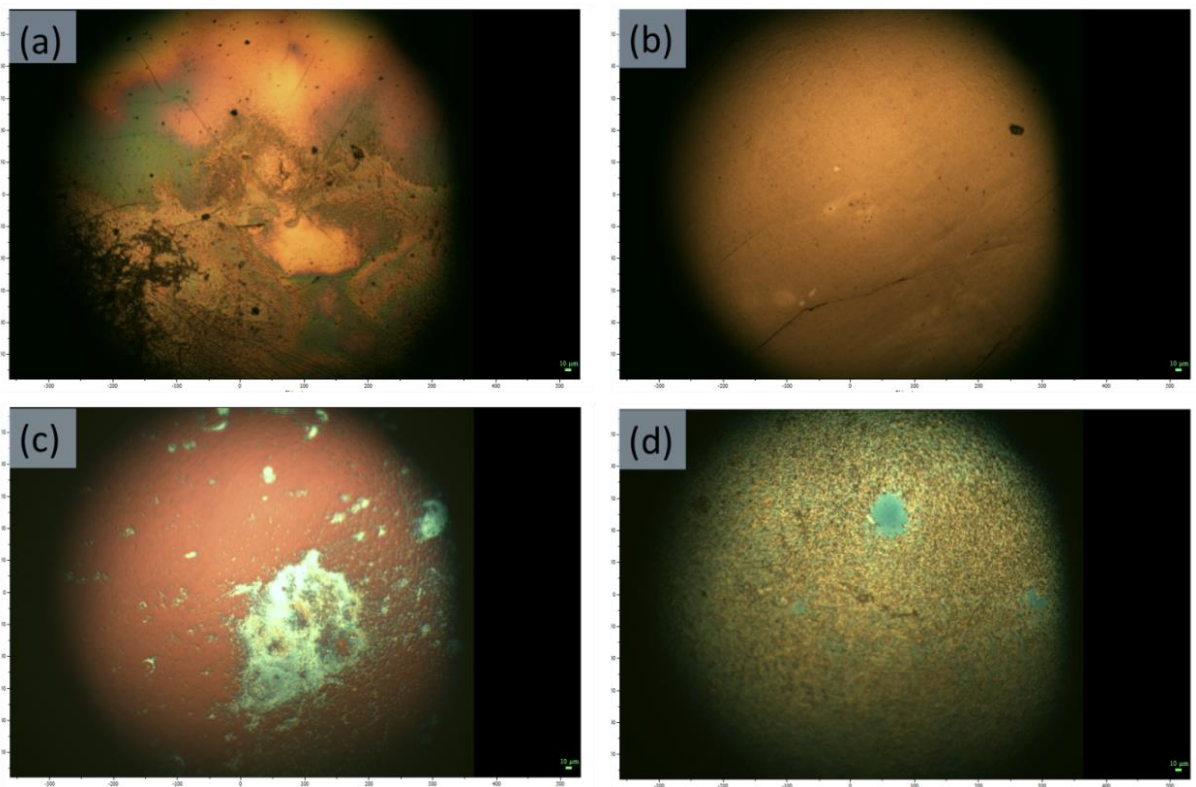


Fig. 7-10) Imágenes obtenidas con microscopio confocal de GCE modificado con: a) Boltorn®H30 de concentración 25,0 mM durante un tiempo de incubación de 2 hs -Boltorn® H30(25 mM)(2 hs)-; b) Boltorn® H30(25 mM)(2 hs) incubado en CuCl_2 50 mM durante 19 hs - Boltorn® H30(25 mM)(2hs)/ CuCl_2 (50 mM)(19hs)-; c) Boltorn® H30(25 mM)(2hs)/ Cu^0 , reducido electroquímicamente y d) Boltorn® H30(25 mM)(2hs)/ Cu^0 redissuelto.

7-2-1-4 Imágenes de microscopía de los sustratos de carbono modificados con Boltorn® H30 con cobre incorporado

Con el fin de complementar los estudios electroquímicos, se examinaron mediante AFM las superficies de carbono vítreo y de HOPG modificadas con Boltorn®H30 y Cu.

Capítulo 7

En la Figura 7-11 se muestran las imágenes topográficas y de fase con dos magnificaciones diferentes para carbono vítreo (GC) y HOPG derivatizado con el polímero y cobre electrodepositado. La superficie de carbono vítreo modificada muestra arreglos globulares de Boltorn® H30 homogéneamente distribuidos y algunas rayas, probablemente como consecuencia del pulido (Figuras 7-11 (a) y (b) izquierda). Las imágenes de fase muestran depósitos aislados de un material de mayor dureza que el polímero, los cuales podrían atribuirse a depósitos de cobre. Las imágenes de HOPG modificado muestran una superficie uniformemente cubierta con una zona que parece el sustrato desnudo. Además, en este caso se encontraron depósitos de gran altura (400 nm aproximadamente) que podrían asociarse al cobre depositado; las imágenes de fase permiten observar en mayor detalle la estructuración superficial de los depósitos y a vez muestran que tanto los depósitos como el sustrato de HOPG presentan propiedades viscoelásticas similares.

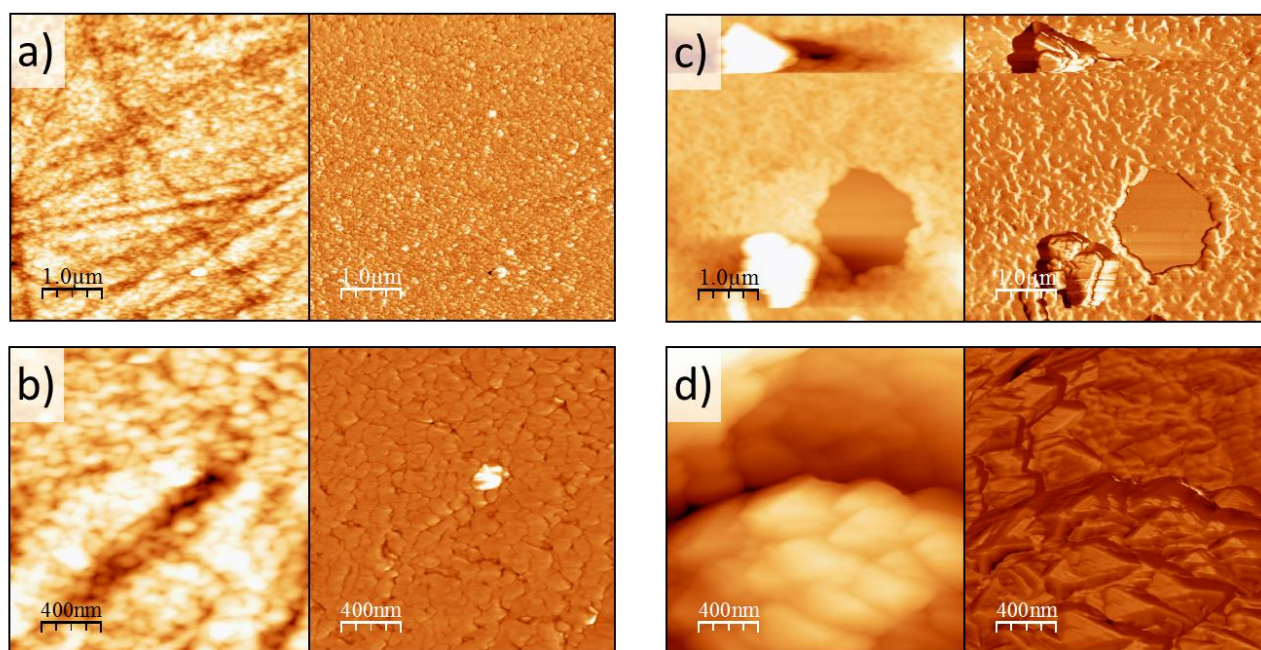


Fig. 7-11) Imágenes topográficas y de fase de a) 5,0 μm x 5,0 μm y de b) 2,0 μm x 2,0 μm, para GC incubado en solución de Boltorn® H30 25,0 mM durante 3 hs y en solución de CuCl₂ 50,0 mM durante 3 hs y posteriormente electrodepositado, e imágenes topográficas y de fase de c) 5,0 μm x 5,0 μm y de d) 2,0 μm x 2,0 μm, para HOPG incubado en solución de Boltorn® H30 25,0 mM durante 3 hs y en solución de CuCl₂ 50,0 mM durante 3 hs y posteriormente electrodepositado.

A fin de identificar la identidad de dichas estructuras se evaluó la superficie con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) acoplada con un espectrómetro dispersivo en energías (EDS).

En la Figura 7-12 se muestra la superficie de carbono vítreo modificada empleando un detector de electrones secundarios *In Lens* donde se observan detalles de la topografía de la superficie y además, la misma zona observada con el detector de electrones retrodifundidos (BSD). En este caso, puede observarse la presencia en la muestra de regiones claras, que dan cuenta de zonas con mayor número atómico promedio, que según el espectro de EDS se corresponden a regiones que contienen cobre. Se encontró que efectivamente el cobre se encuentra depositado aunque los depósitos obtenidos por esta vía son dispersos y heterogéneos en forma y tamaño.

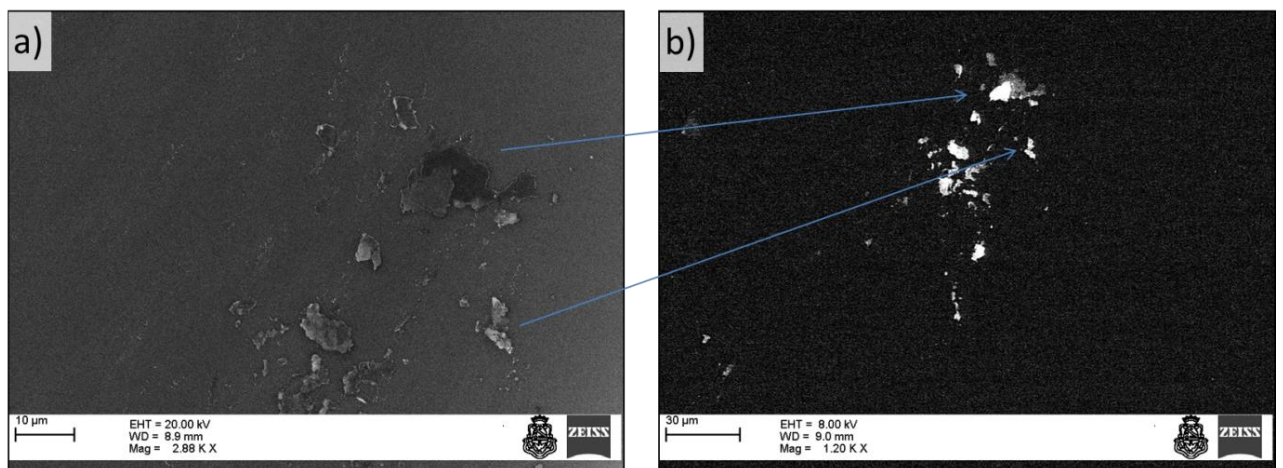


Fig. 7-12) Imágenes SEM obtenidas con el detector (a) In Lens y (b) BSD, para CG modificado incubado en una solución de Boltorn®H30 25 mM durante 3 hs y posteriormente en una solución de CuCl_2 50 mM durante 3 hs y posteriormente electrodepositado.

7-2-1-5 Funcionalización de superficies de carbono con cobre y Boltorn® H30 vía 'drop-casting'

Se evaluó un segundo protocolo de modificación superficial, en este caso a la superficie de carbono pulida se le colocó una gota de una mezcla preparada en dimetilformamida (DMF): H_2O en proporción 10:90 con Boltorn®H30 (saturada) y CuCl_2 en diferentes concentraciones (Ver sección: 7.1). Luego de la colocación de la gota se dejó evaporar el solvente. Esta metodología se conoce como *drop-casting*. Posteriormente se colocó la superficie de carbono

Capítulo 7

modificada en una celda electroquímica y se procedió a reducir electroquímicamente el catión cobre a cobre metálico mediante la aplicación de pulsos de potencial a $-0,50$ V. Como consecuencia de esta metodología de preparación, se espera que la superficie posea mayor cantidad de cobre incorporado dentro de la película polimérica. Debe hacerse notar que esta modificación del electrodo deja sobre la superficie una película pobremente adherida que al estar en contacto con el electrolito soporte tiende a desprenderse del electrodo; por ello fue necesario aplicar el pulso de potencial inmediatamente después de colocar el electrodo en el electrolito.

La Figura 7-13 muestra las imágenes topográficas y de fase a dos magnificaciones diferentes para la superficie de carbono derivatizada por *drop-casting* de la *Mezcla B*, antes y después de la electrodeposición metálica.

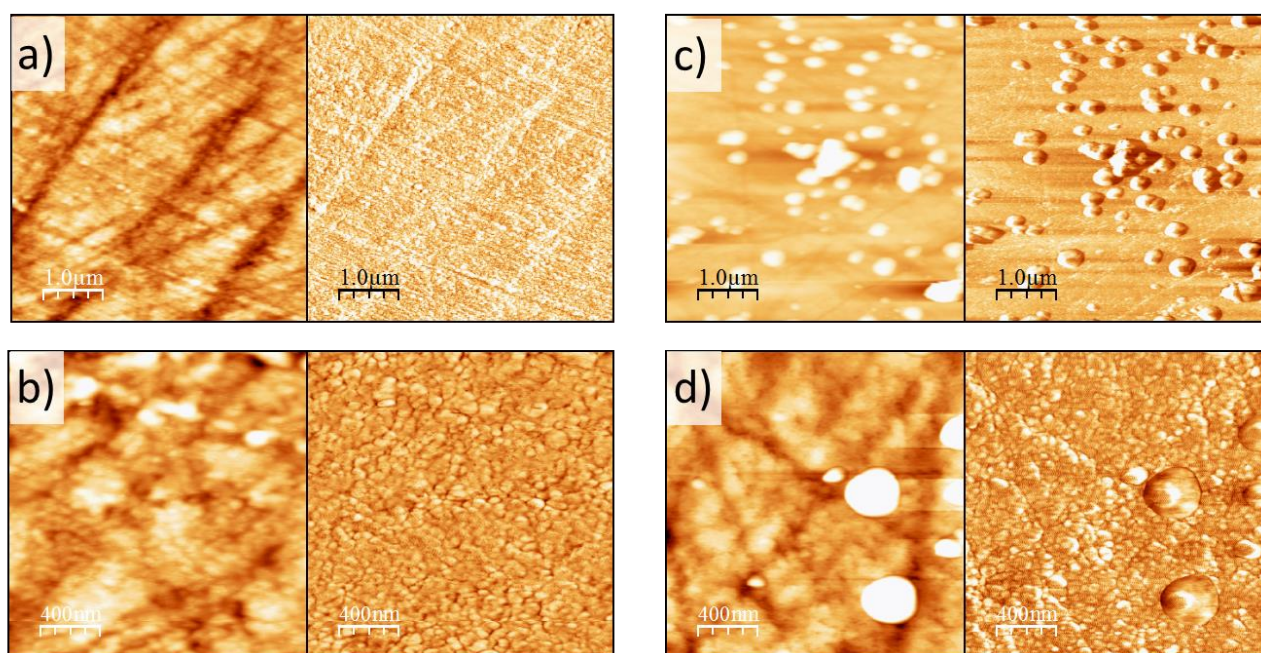


Fig. 7-13) Imágenes AFM ($5,0 \mu\text{m} \times 5,0 \mu\text{m}$) y ($2,0 \mu\text{m} \times 2,0 \mu\text{m}$), topográficas y de fase de GC derivatizado mediante *drop-casting* con la *Mezcla B*, antes (a) y (b) y luego (c) y (d) de la electrodeposición del cobre incorporado

Las imágenes topográficas (a) y (b) muestran la formación de una capa delgada sobre la superficie que no impide observar también las líneas del pulido. Sus correspondientes imágenes de fase permiten ver con mayor detalle que la película está compuesta por granos de tamaño similar. Luego de la electrodeposición de cobre, las imágenes topográficas (c) y (d) muestran la

aparición de estructuras de 300 nm de diámetro aproximadamente con alturas de entre 180-200 nm. Estos depósitos presentan un color diferente en la imagen de fase, indicando algún tipo de diferencias en las propiedades viscoelásticas, presumiblemente asociada a los depósitos de cobre.

Con el fin de identificar la naturaleza de los depósitos generados, se evaluó la superficie mediante microscopía electrónica de barrido acoplada con un espectrómetro dispersivo en energías (EDS). La Figura 7-14-a) muestra la superficie modificada empleando un detector de electrones secundarios *In Lens* observándose nanoestructuras pequeñas homogéneamente distribuidas y algunas estructuras de tipo dendríticas de mayor tamaño. La misma superficie y sector fue observada con el detector BSD (Figura 7-14-b) mostrando un color claro en los depósitos lo que da cuenta que las nanoestructuras pertenecen a una elemento de mayor número atómico que el carbono. Al observar el espectro EDS se confirmó que las estructuras son de cobre metálico; en la Figura 7-14-c) se muestra un mapeo realizado para la línea $K_{\alpha 1}$ de Cu mostrando la presencia de dicho material.

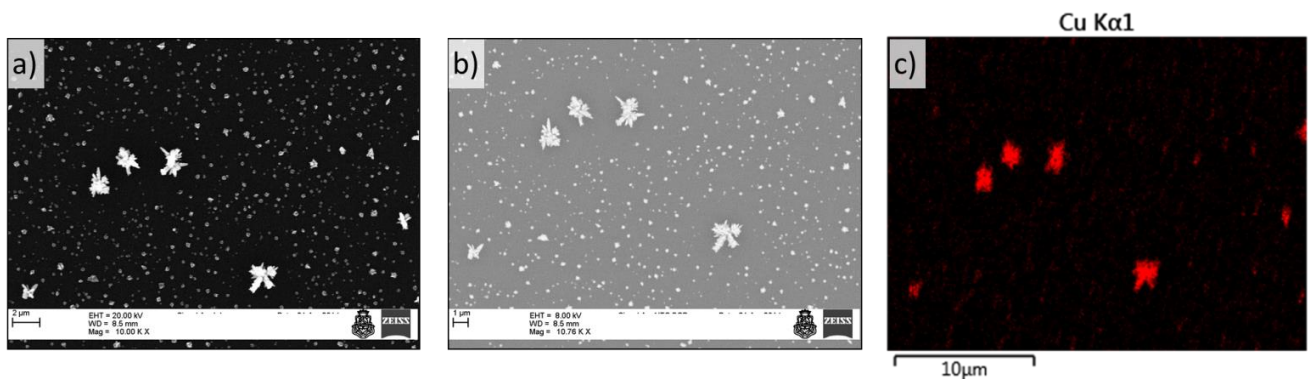


Fig. 7-14) Imágenes SEM de la superficie de carbono derivatizada por *drop-casting* de Mezcla B obtenida con el detector a) *In Lens*, b) BSD. En c) Mapeo de la línea $K_{\alpha 1}$ de Cu obtenida con el detector EDS.

Una vez identificada la naturaleza de los depósitos obtenidos, se evaluó también el efecto de la concentración de cobre en la mezcla. La Figura 7-15 muestra comparativamente imágenes SEM obtenidas con el detector de electrones secundarios *In Lens*, para sustratos de carbono modificados por *drop-casting* con las mezclas A, B y C (descriptas en sección 7.1), donde la Mezcla A es la que contiene la menor proporción de cobre.

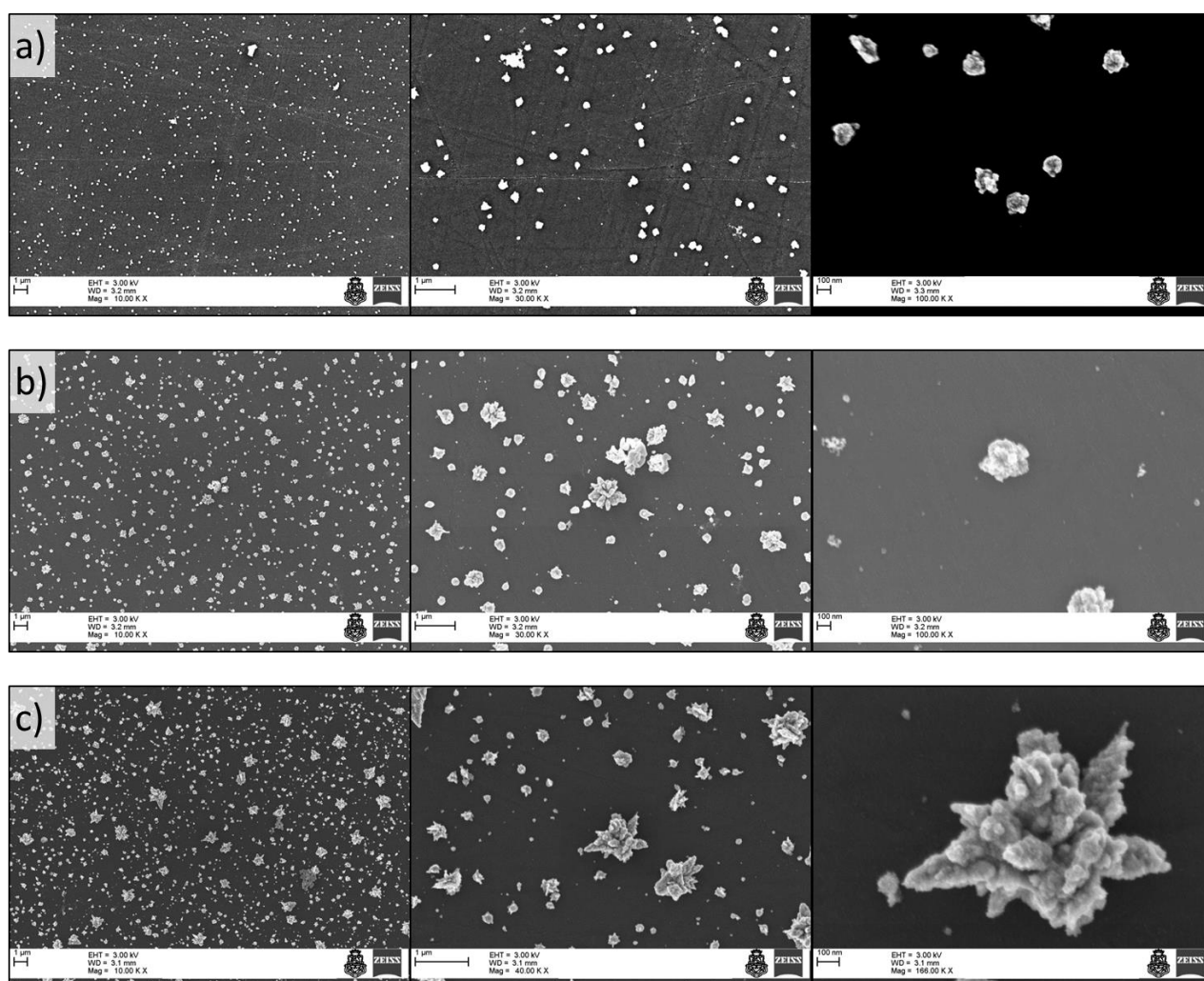


Fig. 7-13) Imágenes SEM obtenidas a tres magnificaciones diferentes empleando el detector *In Lens* de superficies de carbono derivatizadas por *drop-casting* con a) *Mezcla A*; b) *Mezcla B* y c) *Mezcla C*.

Para soluciones con baja concentración de cobre (*Mezcla A*), se encontraron depósitos más bien del tipo circular con un diámetro medio de $(18 \pm 4) \times 10$ nm. Estas estructuras se mantienen en la superficie derivatizada con la *Mezcla B*. Con el aumento de la concentración de cobre se ve el crecimiento de algunos de los depósitos circulares formando estructuras rosetadas o estrelladas con un diámetro medio de $(5 \pm 2) \times 10^2$ nm. A concentraciones aún mayores (*Mezcla C*), las estrellas antes descritas crecen en tamaño y estructura hasta formar dendritas de un diámetro aproximado de $(12 \pm 2) \times 10^2$ nm. La superficie derivatizada con la *Mezcla C* mantiene además las estructuras encontradas para concentraciones menores de cobre, es decir a aquellas

correspondientes a diámetros promedios similares a las de las *Mezclas A* y *B* (nanoestructuras circulares de $(25 \pm 4) \times 10$ nm y nanoestructuras rosetadas de $(52 \pm 9) \times 10$ nm).

7-2-1-6 Boltorn®H30 como dispersante en la modificación vía 'drop-casting'

El polímero Boltorn®H30 cumple un rol fundamental en el control de las nanoestructuras de cobre obtenidas. La capacidad de acomplejar los cationes cobre limita las opciones estructurales en el proceso de electrodeposición. Con fines comparativos se muestra en la Figura 7-14 superficies de carbono derivatizadas por *drop-casting* de soluciones que no contienen Boltorn®H30 en su composición (con concentraciones de cobre similares a las de la *Mezcla B*) y la *Mezcla B*. En este caso, se observa que en ausencia del polímero, los depósitos de cobre son irregulares siendo en (a) en su mayoría dendríticos y muy heterogéneos, presentando zonas con depósitos en capas, en (b) son amorfos e irregulares, muestran además zonas desnudas. Podemos establecer que la presencia de Boltorn®H30 cumple una función de agente homogeneizador y como se observa en (c) la distribución de los depósitos es de forma similar a lo observado con otras moléculas dendríticas que funcionan de *template* limitando la morfología del depósito [23] [24] [25] [26].

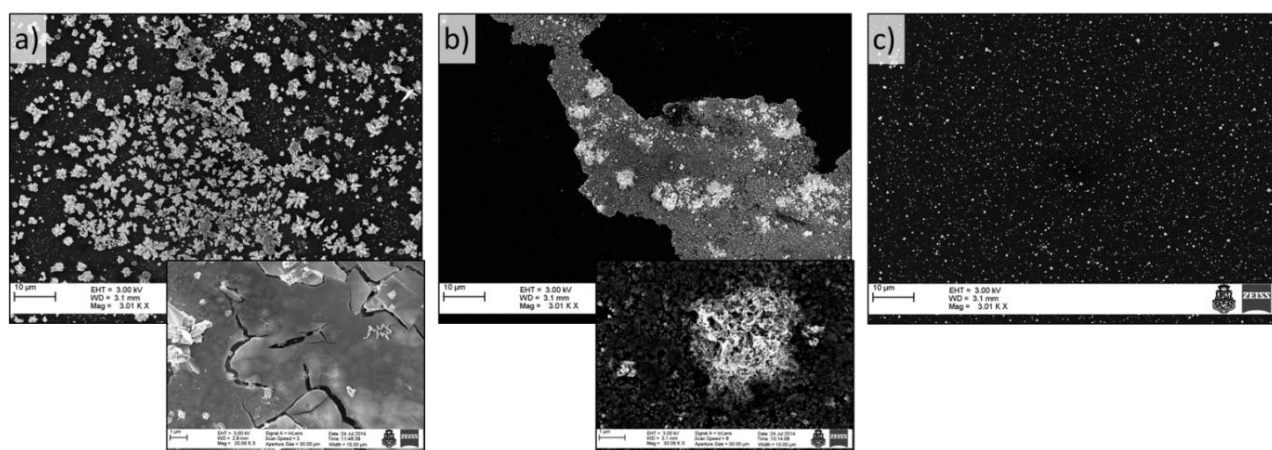


Fig. 7-14) Imágenes SEM obtenidas empleando el detector *In Lens* de superficies de carbono derivatizadas por *drop-casting* con (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{CuCl}_2$ (10 mM), (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}/\text{CuCl}_2$ (10 mM), ambas en dos zonas y con magnificaciones diferentes y (c) *Mezcla B* ($\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}/$ Boltorn® H30(s)/ CuCl_2 (10 mM)).

7-2-2 Modificación de sustratos de carbono con Boltorn®H40

Con el objeto de analizar la influencia de la generación del HB en su capacidad para incorporar cationes cobre, se exploró también la derivatización de la superficie de carbono con Boltorn®H40. La cuarta generación del polímero hiperramificado contiene 64 grupos funcionales –OH en promedio, es decir el doble de grupos funcionales que Boltorn®H30.

7-2-2-1 Caracterización morfológica de la electrodeposición de cobre

La Figura 7-15 muestra de manera comparativa la superficie de carbono derivatizada por *drop-casting* con la *Mezcla B* y con la *Mezcla B'* que contiene Boltorn®H40 en su composición.

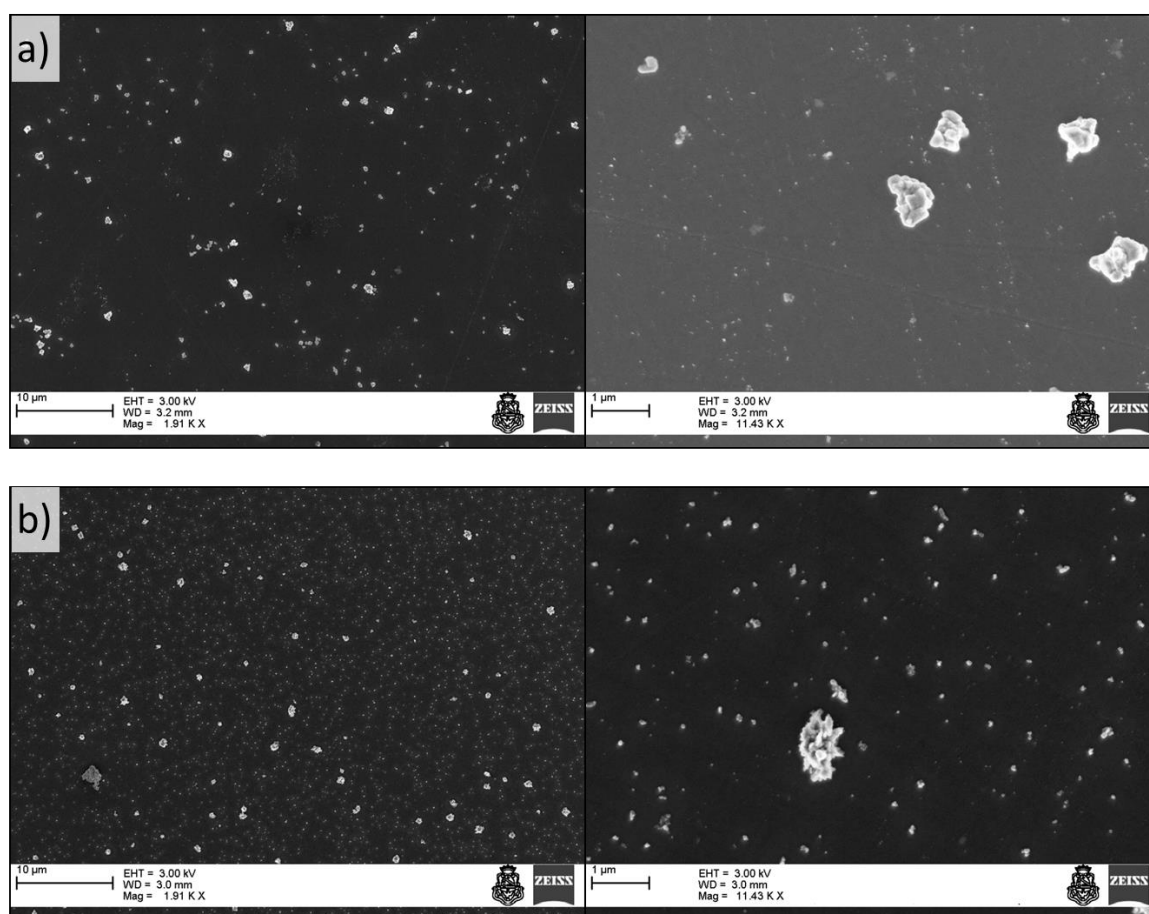


Fig. 7-15) Imágenes SEM obtenidas empleando el detector In Lens de superficies de carbono derivatizadas por *drop-casting* con (a) *Mezcla B* (H₂O/DMF/ Boltorn® H30(s)/ CuCl₂ (10 mM)) y (b) *Mezcla B'* (H₂O/DMF/ Boltorn® H40(s)/ CuCl₂ (10 mM)), a dos magnificaciones diferentes, empleando KCl 0,1 M como electrolito soporte en la celda electroquímica

Las imágenes evidencian más dispersión y un cubrimiento mayor al modificar con Boltorn®H40; aun así, independientemente de la generación del polímero, se encontró en ambos casos dos tamaños diferentes de depósitos de cobre. Por un lado para la superficie derivatizada con Boltorn®H30 (a) se encontraron nanoestructuras ligeramente esféricas con un diámetro promedio de $(12 \pm 4) \times 10 \text{ nm}$ y depósitos con forma de roseta redondeada con diámetro promedio de $(7 \pm 1) \times 10^2$. Por otro lado, para la superficie derivatizada con Boltorn® H40 (b) se encontraron nanoestructuras esféricas con un diámetro promedio de $(9 \pm 3) \times 10 \text{ nm}$ y depósitos de forma de estrella con picos más agudos, de un diámetro promedio de $(95 \pm 1) \times 10^2$. El electrolito soporte empleado en la celda electroquímica durante la electrodeposición de cobre en este caso es KCl 0,1 M.

Con objeto de analizar la influencia del electrolito soporte en la electrodeposición del cobre incorporado en la matriz polimérica, se evaluó el comportamiento utilizando una solución reguladora de fosfato de pH 7. La Figura 7-16 muestra la superficie de carbono derivatizada por *drop-casting* con las *Mezclas B y B'*. En primer lugar se observan grandes diferencias respecto a la electrodeposición de cobre en KCl. Las superficies muestran depósitos esféricos y de mayor tamaño al emplear como *template* el polímero Boltorn®H30. En contraste la superficie modificada con Boltorn®H40 presenta depósitos monodispersos y homogéneamente distribuidos sobre toda la superficie, a diferencia de lo observado anteriormente en KCl, con cristales de menor tamaño que los obtenidos modificando con Boltorn®H30.

Del análisis de las imágenes se obtuvo para la superficie derivatizada con la *Mezcla B* conteniendo Boltorn®H30 que los depósitos poseen tamaños que varían desde los 300 nm hasta 1 μm , con un diámetro promedio de $(6 \pm 2) \times 10^2 \text{ nm}$, manteniéndose constante la forma tipo roseta. La distribución superficial no es completamente uniforme, se encuentran zonas con mayor densidad de depósitos así como zonas libres de material. En tanto que la superficie derivatizada con la *Mezcla B'* conteniendo Boltorn®H40 presenta depósitos de un mismo tamaño, con un diámetro promedio de $(19 \pm 3) \times 10 \text{ nm}$, de forma esférica y uniformemente distribuidos.

Los resultados indican que el efecto del electrolito soporte en la electrodeposición metálica juega un papel muy importante. Cuando se utiliza un electrolito soporte que contiene iones Cl^- , el catión Cu^{2+} puede formar dos complejos diferentes, con los grupos $-\text{OH}$ del polímero Boltorn® o bien, con los aniones Cl^- del electrolito. Probablemente, este sea el motivo

por el cual se observan mayoritariamente dos tamaños de depósitos al electrodepositar en solución de KCl mientras que al utilizar PBS todos los depósitos presentan un tamaño similar. Posiblemente en el primer caso exista una competencia por los cationes Cu^{2+} favorecida para el solvente, el cual se encuentra en mayor proporción respecto a los polímeros adsorbidos generando probablemente las estructuras dendríticas de mayor tamaño. En ese caso los depósitos pequeños se corresponden a los estabilizados por formación de complejos con los $-\text{OH}$ del hiperramificado Boltorn® que se encuentran firmemente adsorbidos a la superficie.

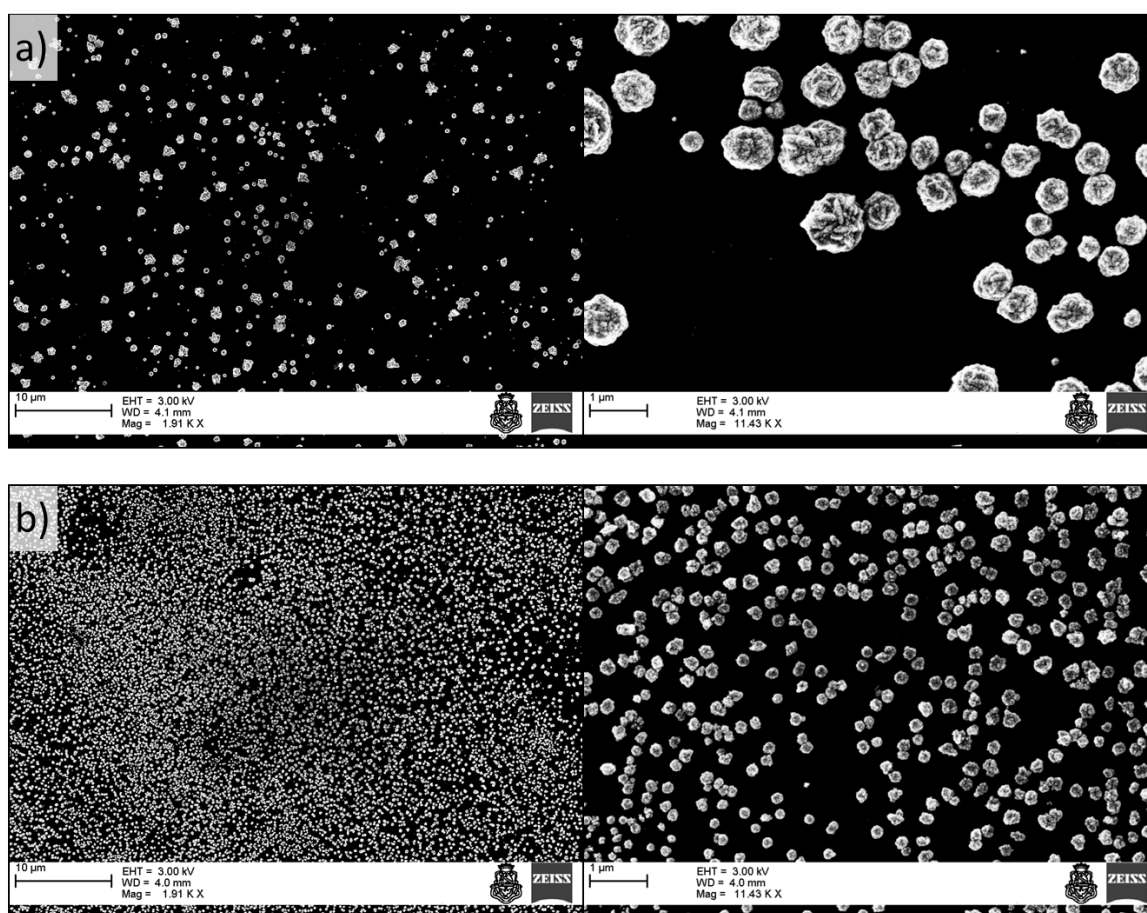


Fig. 7-16) Imágenes SEM obtenidas empleando el detector InLens de superficies de carbono derivatizadas por *drop-casting* con a) *Mezccla B* ($\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}/ \text{Boltorn}^\circledR \text{H30(s)}/ \text{CuCl}_2$ (10 mM)) y con b) *Mezccla B'* ($\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}/ \text{Boltorn}^\circledR \text{H40(s)}/ \text{CuCl}_2$ (10 mM)), a dos magnificaciones diferentes, empleando PBS 0,1 M como electrolito soporte en la celda electroquímica.

7-3 Conclusiones Parciales

Se analizó en primer término la adsorción espontánea de Boltorn®H30 sobre carbono por el método de *dip-coating*, encontrándose que responde a una isoterma tipo V similar a la que muestran los sólidos porosos. Como este polímero no posee grupos funcionales electroactivos en su estructura, el estudio electroquímico de la película formada se realizó de manera indirecta empleando una sonda redox de comportamiento conocido. Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se caracterizaron las propiedades eléctricas de las películas dendríticas y estos resultados sumados a la caracterización por microscopía brindaron información detallada sobre el proceso de adsorción. Se observó una distribución homogénea de los adsorbatos sobre la superficie a baja concentración superficial mientras que a mayores cubrimientos los adsorbatos tienden a aglomerarse debido posiblemente a las uniones puente hidrógeno que se pueden establecer entre moléculas vecinos. Estas plataformas resultaron adecuadas para incorporar cationes metálicos en su interior simplemente mediante incubación en soluciones de cobre y posterior reducción electroquímica del catión para depositar nanoestructuras metálicas de cobre en la matriz polimérica.

Se evaluó también una segunda metodología de modificación superficial basada en la técnica de *drop-casting*, en la que el catión metálico se incorpora a la superficie junto con el polímero cuando se evapora el solvente y deja depositada sobre el electrodo una capa polimérica delgada. Si bien esta película es lábil, cuando se coloca en solución electrolítica y rápidamente se aplica un pulso de potencial para reducir el catión puede dar lugar a nanoestructuras de cobre uniformemente distribuidas sobre el electrodo.

Finalmente se evaluó el efecto de la generación del polímero hiperramificado comparando las superficies nanoestructuradas generadas con Boltorn®H30 y Boltorn®H40. El aumento de la generación del dendrón permitió un mayor control en el tamaño de las nanoestructuras metálicas. La solución electrolítica empleada para la electrodeposición metálica también es otro factor importante para el control del tamaño y forma de las nanopartículas metálicas, ya que en presencia de cloruro se observaron depósitos con dos tamaños bien diferenciados.

Bibliografía

- [1] C. Gao, D. Yan, "Hyperbranched polymers: from synthesis to applications", *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 183-275.
- [2] D. Wang, T. Zhao, X. Zhu, D. Yan, W. Wang, "Bioapplications of hyperbranched polymers", *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 4023-4071.
- [3] R. Soleyman, M. Adeli, "Impact of dendritic polymers on nanomaterials", *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 10-24.
- [4] Y. Zheng, S. Li, Z. Weng, C. Gao, "Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications", *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 4091-4130.
- [5] Y. Huang, D. Wang, X. Zhu, D. Yan, R. Chen, "Synthesis and therapeutic applications of biocompatible or biodegradable hyperbranched polymers", *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 2794-2812.
- [6] F. Sun, X. Luo, L. Kang, X. Peng, C. Lu, "Synthesis of hyperbranched polymers and their applications in analytical chemistry", *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 1214-1225.
- [7] K. Kirkorian, A. Ellis, L. J. Twyman, "Catalytic hyperbranched polymers as enzyme mimics; exploiting the principles of encapsulation and supramolecular chemistry", *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 6138-6159.
- [8] M. Jikei, M.-a. Kakimoto, "Hyperbranched polymers: a promising new class of materials", *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1233-1285.
- [9] B. I. Voit, A. Lederer, "Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures—Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects", *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5924-5973.
- [10] E. Žagar, M. Žigon, "Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid—Determination of structure, solution and bulk properties", *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 53-88.
- [11] L. Yao, W. Yang, J. Yang, L. He, J. Sun, R. Song, Z. Ma, W. Huang, "Preparation and catalytic ability to reduce hydrogen peroxide of Ag nanoparticles highly dispersed via hyperbranched copolymer", *Nanoscale* **2011**, *3*, 916-918.
- [12] S. Sekowski, N. Cheval, O. Liszka, V. Astachov, C. Fowkes, A. Fahmi, "Synthesis and characterisation of hybrid materials based on gold nanoparticles and HBP hyperbranched polyesters: Preparation of "volcano-rings" nanostructures", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *417*, 170-178.
- [13] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 013705-013713.
- [14] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nature methods* **2012**, *9*, 671-675.
- [15] J. Wang, "*Analytical electrochemistry*", 3rd ed. ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [16] J. A. G. Fernández, "*Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, **1989**.
- [17] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
- [18] J. M. A. Martín, "*Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **1993**.
- [19] P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina, E. Gómez, "Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Experimental Approach", *Electrochimica Acta* **2015**, *164*, 187-195.
- [20] M. Ammam, B. Keita, L. Nadjo, I.-M. Mbomekalle, J. Franssaer, "Encapsulated-polyoxometalates in surfactant/silica gel hybrid films: Electrochemical behavior and main characteristics", *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 3213-3222.

- [21] P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez, "Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media", *Electrochimica Acta* **2014**, *123*, 285-295.
- [22] A. Mahmoud, B. Keita, L. Nadjó, O. Oung, R. Contant, S. Brown, Y. de Kouchkovsky, "Coupled electron and proton transfers: compared behaviour of oxometalates in aqueous solution or after entrapment in polymer matrices", *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *463*, 129-145.
- [23] M. R. Knecht, M. G. Weir, V. S. Myers, W. D. Pyrz, H. Ye, V. Petkov, D. J. Buttrey, A. I. Frenkel, R. M. Crooks, "Synthesis and Characterization of Pt Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles: Effect of the Template on Nanoparticle Formation", *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 5218-5228.
- [24] S. L. Sewell, R. D. Rutledge, D. W. Wright, "Versatile biomimetic dendrimer templates used in the formation of TiO₂ and GeO₂", *Dalton Transactions* **2008**, 3857-3865.
- [25] D. Arrington, M. Curry, S. Street, G. Pattanaik, G. Zangari, "Copper electrodeposition onto the dendrimer-modified native oxide of silicon substrates", *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 2644-2649.
- [26] L. Qian, X. Yang, "Dendrimer films as matrices for electrochemical fabrication of novel gold/palladium bimetallic nanostructures", *Talanta* **2008**, *74*, 1649-1653.

CAPÍTULO 8

Superficies derivatizadas
con Boltorn[®]:

detección de peróxido de hidrogeno



Superficies derivatizadas con Boltorn®: detección de peróxido de hidrogeno

El desarrollo de técnicas para la determinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es muy relevante ya que se considera uno de los analitos más importantes implicado en diversos campos, tales como blanqueo de papel, procesamiento de alimentos^{[1] [2]}, industria textil, análisis ambiental, productos de limpieza, procesamiento de minerales, celdas de combustible, biosensores enzimáticos, etc.^{[3] [4]}. Asimismo, el peróxido de hidrogeno es un fuerte agente oxidante caracterizado por una estructura química con electrones desapareados. Esto lo hace un compuesto altamente reactivo con habilidad de dañar macromoléculas celulares incluyendo proteínas, lípidos y ácidos nucleicos. El peróxido de hidrógeno es corrosivo a la piel y a los ojos y sus vapores pueden irritar el tracto respiratorio, además su ingesta puede producir burbujas de oxígeno o embolia a raíz del mismo^[5] resultando en un compromiso hemodinámico que incluye colapso cardiovascular^[6]. Por todo ello es que se han empleado para su detección numerosas técnicas entre las que se pueden nombrar, quimioluminiscencia^[7], fluorescencia^[8], cromatografía^[9], espectrofotometría^[10], etc. siendo algunas complejas o que requieren mucho tiempo de medida. La detección electroquímica tiene sus ventajas sobre otras técnicas debido a su alta sensibilidad, selectividad, e inmediata respuesta, por ello, los métodos electroquímicos han sido ampliamente desarrollados para la detección de H_2O_2 ^{[11] [12]}. Varios interferentes causan problemas para su detección sobre electrodos de carbono debido a que ocurre a valores de sobrepotencial alto y por este motivo se recurre a métodos basados en enzimas que muestran tanto una selectividad como sensibilidad intrínseca debido a que la reacción enzimática puede considerarse de por sí efectiva^[13]. Durante las últimas décadas se ha investigado particularmente el diseño de biosensores de H_2O_2 basados en la reacción de transferencia electrónica directa entre el electrodo y peroxidasa inmovilizada^[14] y se ha observado que si bien el empleo de enzimas es ventajoso, en

algunos casos la estabilidad de los dispositivos así como la capacidad de reutilizarlos se ve limitada por la naturaleza intrínseca de las mismas. En ese sentido, el diseño de sensores no enzimáticos o estrategias *enzyme-free* pueden ofrecer ventajas que compensan la falta de enzima en el electrodo exhibiendo una respuesta electrocatalítica.

Estos últimos años se ha dedicado considerable atención a la reducción de H_2O_2 a potenciales relativamente bajos en presencia de nanopartículas (NPs) metálicas, las cuales se han convertido en sustitutas de las enzimas en la catálisis de H_2O_2 , debido a que pueden disminuir los sobrepotenciales a los que ocurre la reducción frente a los valores encontrados con electrodos sin adición de NPs ^[4]. Los metales nobles muestran una notable actividad catalítica a la reducción de H_2O_2 ^{[15] [16]}, pero su costo alienta el desarrollo de otros electrocatalizadores de menor precio y eficaces tales como cobre electrodepositado ^{[3] [17] [18]}.

La modificación de la superficie del electrodo de manera de otorgarle nuevas o mejoradas propiedades es sumamente importante. En este sentido, el empleo de moléculas de arquitectura dendrítica como son los polímeros hiperramificados que poseen cavidades en su interior y son capaces de incorporar nanopartículas, pasa a ser una estrategia de modificación novedosa para el desarrollo de plataformas nanoestructuradas de forma controlada. La incorporación de cationes metálicos dentro del polímero y su interacción mediante los numerosos grupos funcionales periféricos, permite captarlos de manera sencilla sobre la superficie del electrodo. La posterior reducción de los cationes a metal permite en consecuencia generar nanopartículas empleando la matriz polimérica como *template*. En este trabajo de tesis se utilizan las superficies derivatizadas con Boltorn® con el fin de inmovilizar NPs de cobre para la detección electroquímica de H_2O_2 .

El mecanismo de electroreducción de H_2O_2 incluye los siguientes pasos ^{[15] [19] [20] [21]}:

- (1) $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{OH}_{\text{AD}} + \text{OH}^-$
- (2) $\text{OH}_{\text{AD}} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$
- (3) $2 \text{OH}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

donde OH_{AD} es la especie adsorbida y la que determina la velocidad de la reacción global; por lo tanto, una superficie capaz de brindar sitios de unión al adsorbato es la que presentará un comportamiento electrocatalítico para la reducción de H_2O_2 .

En este capítulo se analizan las posibles aplicaciones de las plataformas híbridas desarrolladas con Boltorn®H30 y cobre en la detección electroquímica de H_2O_2 . Además, se analiza la respuesta electrocatalítica de superficies derivatizadas con Boltorn®H40 y cobre para evaluar si hay algún efecto de la generación del polímero hiperramificado en la respuesta analítica de la plataforma sensora.

8-1 Condiciones experimentales

Sustrato de carbono

Para las mediciones electroquímicas se empleó como sustrato de carbono un electrodo de trabajo de carbono vítreo (GCE) (CHI Instruments, Inc. Austin, TX) de 3 mm de diámetro (área geométrica de $0,07 \text{ cm}^2$). El electrodo fue previamente pulido usando alúmina (Buehler) de $1,0 \mu\text{m}$ y $0,3 \mu\text{m}$ y enjuagado con abundante agua Milli-Q (Millipore Corp., USA). Luego del pulido el electrodo fue llevado a baño en ultrasonido durante 1 minuto y secado bajo flujo de nitrógeno.

Modificación de la superficie de carbono

La incorporación de cobre sobre la superficie se realizó mediante los dos métodos antes descritos: incubando en soluciones de CuCl_2 50 mM la superficie previamente modificada con Boltorn®H30 (*dip-coating*), y por otro lado la modificación de la superficie mediante *drop-casting* de las mezclas conteniendo Boltorn®H30 (saturado) y CuCl_2 de diferentes concentraciones. *Mezcla A* (5 mM); *Mezcla B* (10 mM); *Mezcla C* (15 mM), *Mezcla D* (25 mM) y *Mezcla E* (50 mM). De manera similar se prepararon mezclas conteniendo Boltorn®H40 en reemplazo de Boltorn®H30 denominándose de igual forma pero adicionándole un apóstrofe al nombre para diferenciarlas: *Mezcla B'* (10 mM). Posteriormente, la superficie dendronizada fue sometida a un pulso de potencial de $-0,5 \text{ V}$ con objeto de reducir el catión cobre a cobre metálico.

Soluciones electrolíticas

Se utilizaron dos electrolitos: una solución amortiguadora de fosfatos (PBS) que fue preparada disolviendo las sales $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,1 M en agua y una solución acuosa de KCl 0,1 M. En todos los casos se empleó agua ultrapura obtenida por destilación del agua de red y tratada posteriormente con un sistema MilliQ provisto por la empresa Millipore. Este equipo

posee filtros de resina de intercambio iónico y de carbón activo, con los que se alcanzan resistividades de 18 M Ω cm. Las soluciones electrolíticas fueron desoxigenadas previo a las medidas electroquímicas por burbujeo de N₂ durante 10 minutos.

Medidas electroquímicas

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos conteniendo un electrodo de trabajo (GCE), un contraelectrodo de platino y un electrodo de Ag/AgCl/KCl (3M) como electrodo de referencia, empleando un analizador electroquímico multipropósito (Ch. Instruments). Los voltamperogramas se obtuvieron en el intervalo de -1,20 a 0,00 V con una velocidad de barrido de 0,10 Vs⁻¹ a menos que se indique lo contrario. Para las mediciones de cronoamperometría se aplicó un potencial de -0,30 V o bien -0,40 V registrando la corriente en función del tiempo.

8-2 Resultados y discusión

8-2-1 Desarrollo de un sensor de H₂O₂ empleando la superficie de carbono modificada vía incubación

Como se comentó en el capítulo anterior, una de las formas de incorporar cobre a la superficie de carbono es mediante incubación en solución de Boltorn®H30 25,0 mM y posteriormente, una nueva incubación en solución de CuCl₂ 50,0 mM. Luego a esta superficie derivatizada se le aplica un potencial de -0,50 V de manera de generar por vía electroquímica la reducción de los cationes Cu²⁺ (incorporados en la matriz) a cobre metálico. El electrodo de carbono derivatizado de esta forma se empleó para detectar H₂O₂ en solución por cronoamperometría.

Se estudió comparativamente la detección de H₂O₂ a -0,30 V con un electrodo de carbono vítreo pulido y con uno modificado de la manera antes descripta. La Figura 8-1-a) muestra la respuesta cronoamperométrica. Se observó que no hay una respuesta en corriente para el electrodo pulido con los agregados sucesivos de H₂O₂, en tanto que el electrodo derivatizado mostró caídas de corriente en respuesta a la concentración de peróxido de hidrógeno en la celda de medida. La Figura 8-1-b) muestra la curva de calibración correspondiente la cual presentó una sensibilidad de $(34 \pm 1) \times 10^3$ nA.M⁻¹. Estos resultados muestran que la modificación superficial

tiene un efecto catalítico para la detección de la especie H_2O_2 a igual sobrepotencial comparativamente con el electrodo sin modificar.

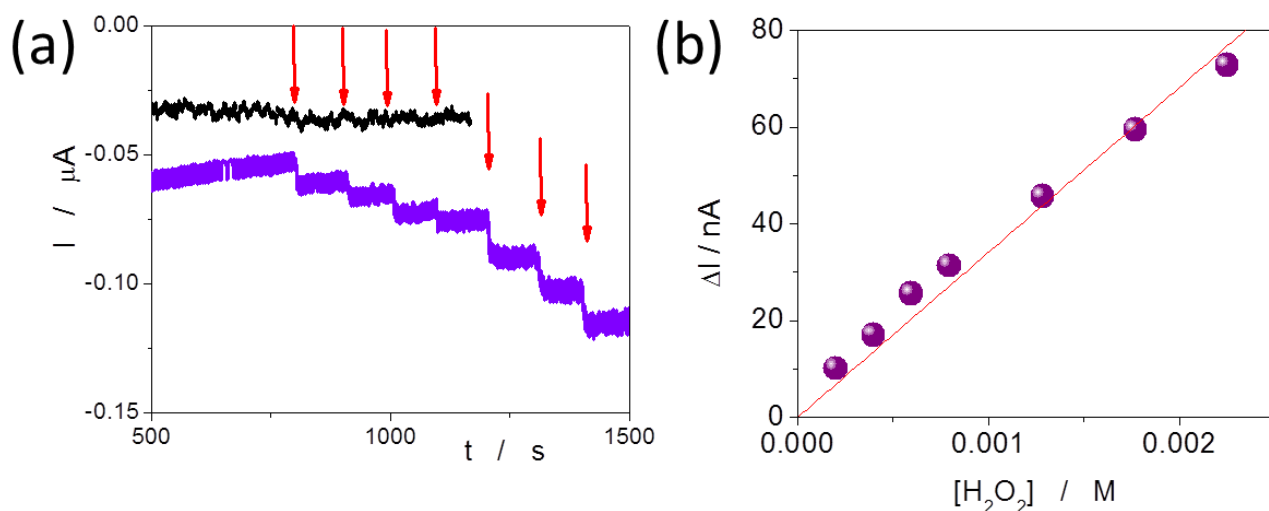


Fig. 8-1-a) Cronoamperogramas obtenidos para GCE desnudo (—) y GCE modificado con Boltorn®H30(3hs)/Cu(3hs) (—) frente a agregados de 30 y 60 μL de H_2O_2 (0,1 M). En (b) la curvas de calibración obtenidas para GCE modificado) (-●-) detallándose el ajuste lineal correspondiente. Condiciones Experimentales: $C_{\text{HB}} = 25,0 \text{ mM}$; $C_{\text{CuCl}_2} = 50,0 \text{ mM}$; $E_{\text{electroreducción}} = -0,50 \text{ V}$; $E_{\text{detección}} = -0,30 \text{ V}$, PBS 0,1 M (pH 7,0).

Considerando la respuesta obtenida frente a agregados de H_2O_2 se evaluaron las condiciones de modificación de manera de optimizar la respuesta sensora. La Figura 8-2 muestra los cronoamperogramas registrados $-0,30 \text{ V}$ para GCE incubado en Boltorn®H30 (25,0 mM por 3 hs), variando el tiempo de incubación en la solución de CuCl_2 . En este caso, se observó un salto de corriente mayor para un tiempo de incubación de 3 hs sin encontrar una mejora aparente al aumentar el tiempo de incubación en la solución de CuCl_2 .

La Figura 8-3 muestra las curvas de calibración construidas en base a los saltos de corriente obtenidos con los agregados de H_2O_2 . La mayor sensibilidad en la respuesta frente a agregados de H_2O_2 se observa para un tiempo de incubación de 3 hs en CuCl_2 siendo la misma del orden del doble a la obtenida con 4 hs de tiempo de incubación.

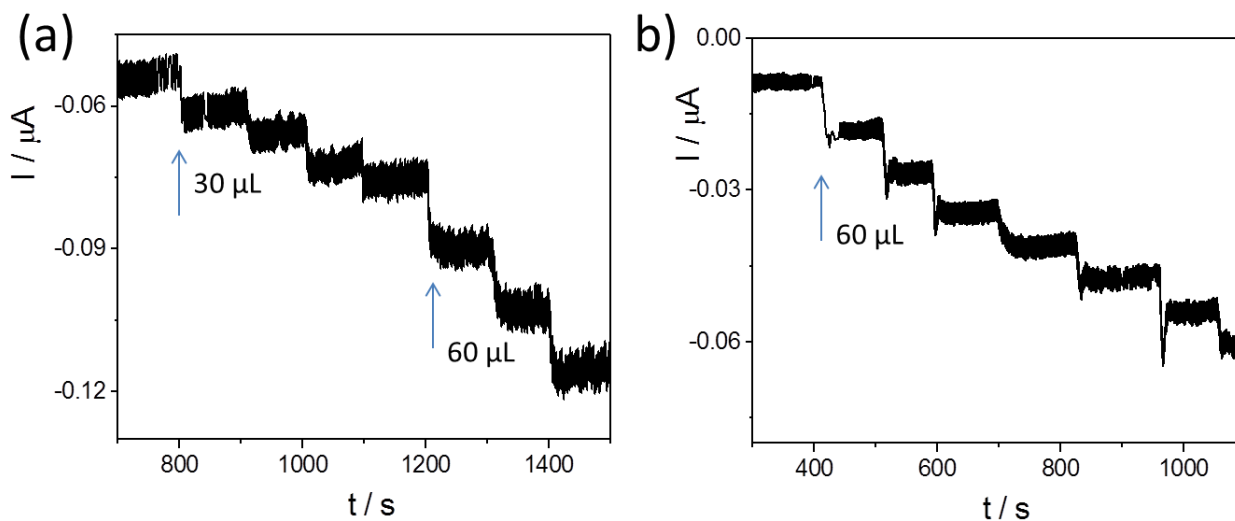


Fig. 8-2) Cronoamperogramas registrados aplicando un potencial de $-0,30$ V para GCE incubado en Boltorn®H30 25 mM durante 3 hs y posteriormente incubado en CuCl_2 50 mM durante (a) 3 hs, con agregados de 30 y 60 μL de H_2O_2 0,10 M; y (b) 4 hs, con agregados de 60 μL de H_2O_2 0,01 M. Condiciones Experimentales: $E_{\text{electroreducción}} = -0,50$ V; PBS 0,1 M (pH 7,0), Volumen de la celda = 25 mL.

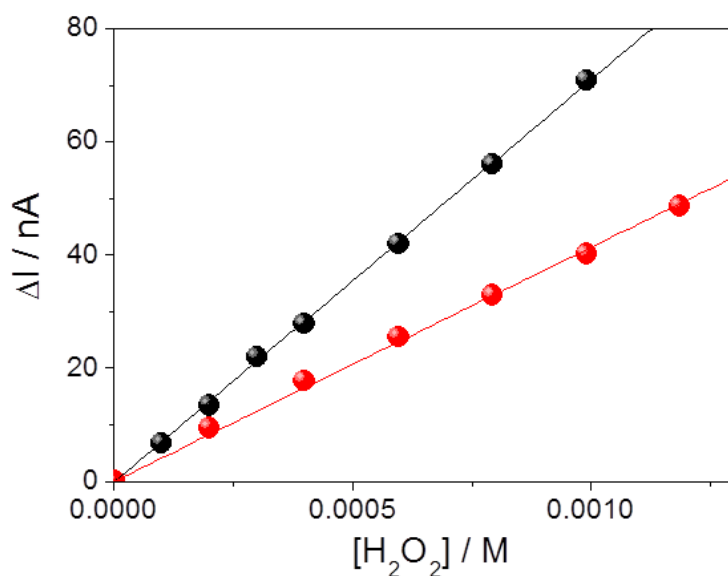


Fig. 8-3) Curvas de calibración obtenidas para GCE modificado con (●) Boltorn®H30 (3hs)/ CuCl_2 (3hs) y (●) Boltorn®H30 (3hs)/ CuCl_2 (4hs). Condiciones experimentales: $C_{\text{HFB}} = 25,0$ mM; $C_{\text{CuCl}_2} = 50,0$ mM; $E_{\text{electroreducción}} = -0,50$ V; $E_{\text{detección}} = -0,30$ V, PBS 0,1 M (pH 7,0).

De igual manera, se analizó en la respuesta cronoamperométrica la influencia del tiempo de incubación del electrodo de carbono en la solución de Boltorn®H30 25,0 mM. La Figura 8-4 muestra comparativamente las curvas de calibración construidas para agregados sucesivos de H_2O_2 a la celda de medida para un tiempo de incubación de 3 hs y de 16 hs. Se observa a tiempos largos de incubación una caída en la sensibilidad a $(10 \pm 1) \times 10^3 \text{ nA M}^{-1}$. Probablemente esto se deba al bloqueo parcial a la transferencia de carga encontrado en películas gruesas de Boltorn®H30. Considerando ambos resultados la condición de modificación optimizada se definió como la incubación en solución de Boltorn®H30 25,0 mM durante 3 hs seguida de la incubación en solución de $CuCl_2$ 50 mM durante 3 hs.

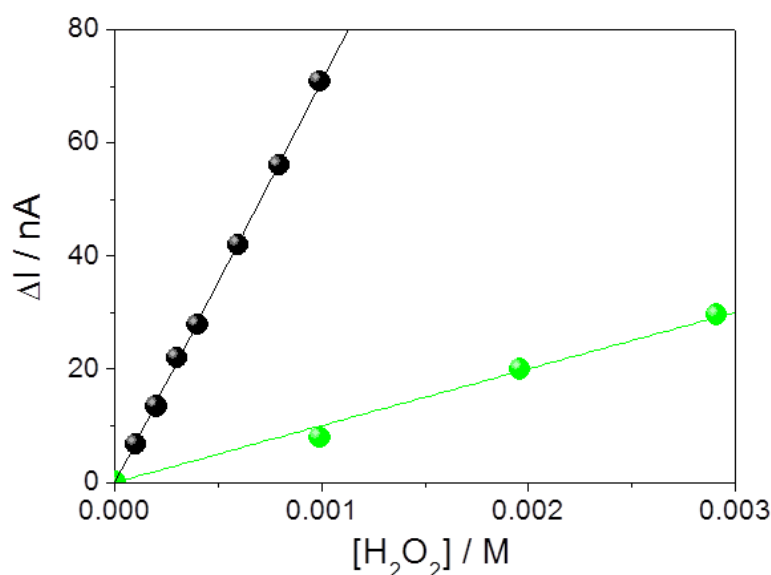


Fig. 8-4) Curvas de calibración obtenidas para GCE modificado con (●) Boltorn®H30 (3hs)/ $CuCl_2$ (3hs), (●) Boltorn®H30 (16hs)/ $CuCl_2$ (3hs). Condiciones experimentales: $C_{HB} = 25,0 \text{ mM}$; $C_{CuCl_2} = 50,0 \text{ mM}$; $E_{\text{electroreducción}} = -0,50 \text{ V}$; $E_{\text{detección}} = -0,30 \text{ V}$, PBS 0,1 M (pH 7,0).

La Figura 8-5 muestra a modo de comparación las curvas de calibración obtenidas con electrodos modificados por incubación sucesiva en Boltorn®H30/ $CuCl_2$ y electrodos modificados sólo con Boltorn®H30 o bien, sólo con Cu electrodepositado y sin la presencia del polímero. La respuesta observada indica que la superficie modificada con Boltorn®H30 no es buena para detectar H_2O_2 , mientras que los electrodos de carbono modificados con Cu sí pueden detectarlo aunque la respuesta no lineal ante los agregados los hace poco interesantes para su

aplicación analítica. Una posible explicación al comportamiento observado es que los depósitos de cobre en superficies de carbono derivatizadas con Boltorn sean más uniformes y probablemente se encuentren mejor distribuidos sobre la misma a diferencia de aquellos en una superficies de carbono sin modificar, y seguramente este hecho redundará en una respuesta lineal del electrodo en un intervalo más amplio.

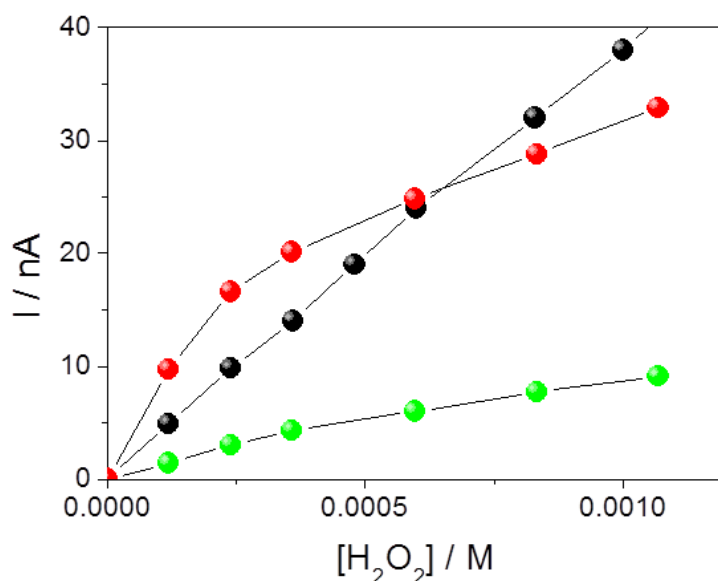


Fig. 8-5) Curvas de calibración obtenidas para GCE modificado con: (-●-) Boltorn®H30 (3hs)/CuCl₂ (3hs), (-●-) Boltorn®H30 (3hs); (-●-) CuCl₂ (3hs). Condiciones experimentales.: C_{H₂B}: 25,0 mM; C_{CuCl₂}: 50,0 mM; E_{electroreducción}: -0,50 V; E_{detección}: -0,30 V, PBS 0,1 M (pH 7,0)

Se evaluó la reproducibilidad en la respuesta obtenida para la superficie derivatizada así como también los parámetros analíticos. La Figura 8-6 muestran las curvas de calibración obtenidas para la detección de H₂O₂ empleando varios electrodos modificados por incubación, la barra de error en cada punto da cuenta de la desviación estándar. Se encontró una buena reproducibilidad en la respuesta, con un valor de sensibilidad por unidad de área de 0,6 mA M⁻¹ cm⁻² (con R² = 0,999). Se calcularon cifras de mérito como lo son el límite de detección (LOD) y el de cuantificación (LOQ) según ^[22]:

$$LOD = b + 3,3 SD$$

$$LOQ = b + 10 SD$$

siendo b la ordenada al origen y SD la desviación estándar de la muestra. De la regresión lineal se obtuvo un valor $SD = 0,3$ calculándose los parámetros correspondientes $LOD = 2,6 \times 10^{-5}$ M y $LOQ = 6,4 \times 10^{-5}$ M. Se definió un rango lineal de $[0,00007 - 0,00121]$ M.

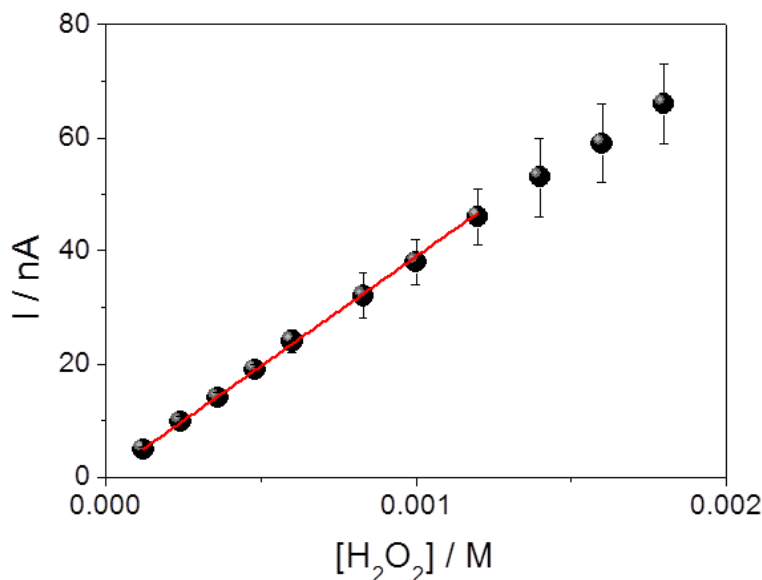


Fig. 8-6) Curvas de calibración obtenidas para GCE modificado con Boltorn®H30 (3hs)/CuCl₂ (3hs), [(—) ajuste lineal promedio]; Condiciones experimentales.: C_{H₃B}: 25 mM; C_{CuCl₂}: 50 mM; E_{electroreducción}: -0,5 V; E_{detección}: -0,3 V, PBS 0,1 M (pH7)

8-2-2 Desarrollo de un sensor de H₂O₂ empleando la superficie de carbono modificada vía ‘drop-casting’

La segunda forma de incorporar cobre a la superficie de carbono empleada durante esta tesis es la modificación vía *drop-casting*. Las mezclas empleadas en esta metodología contienen tanto Boltorn®H30 (saturado) y CuCl₂ en diferentes proporciones (Ver sección 8.1, modificación de la superficie de carbono). Como segundo paso de modificación, a la superficie derivatizada se le aplicó un potencial de -0,50 V con objeto de reducir los cationes Cu²⁺ incorporados en la matriz a cobre metálico. Esta plataforma así desarrollada se empleó también en la detección electroquímica de H₂O₂.

La Figura 8-7 muestra comparativamente las curvas de calibración correspondientes a la respuesta cronoamperométrica frente al agregado de H₂O₂ para las diferentes mezclas empleadas

en *drop-casting*. Es posible observar una gran diferencia en las señales de corriente para las *Mezcla D* y *E* respecto de las demás sin observarse además una respuesta lineal. Las mezclas que contienen menor proporción de cobre presentaron una menor sensibilidad pero con una respuesta lineal en el intervalo de concentraciones.

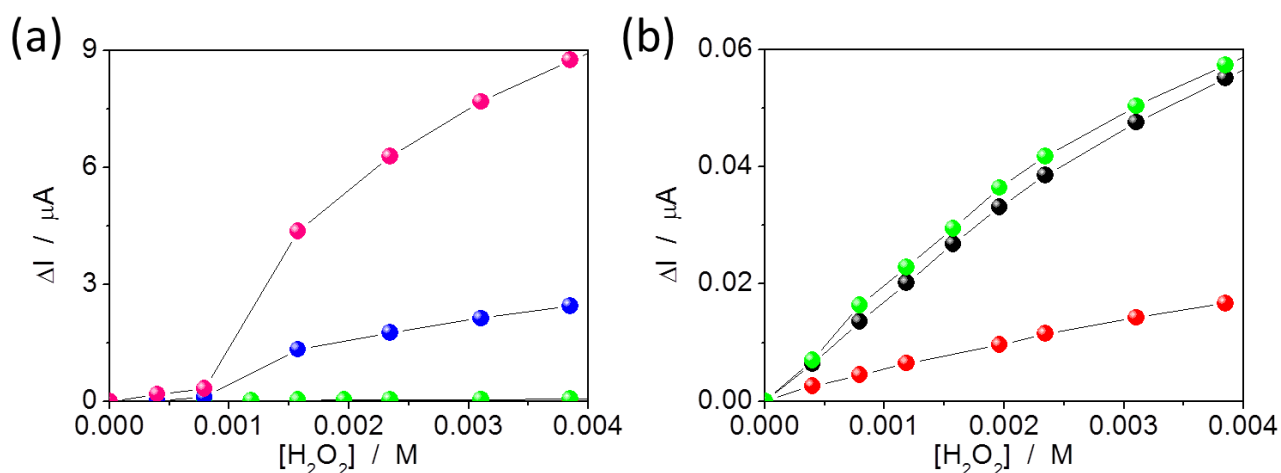


Fig. 8-7) Curvas de calibración obtenidas para agregados sucesivos de H_2O_2 0,1 M con GCE derivatizado por *drop-casting* con: (-●-) *Mezcla A* (5 mM), (-●-) *Mezcla B* (10 mM), (-●-) *Mezcla C* (15 mM), (-●-) *Mezcla D* (25 mM) y (-●-) *Mezcla E* (50 mM). Condiciones Experimentales: $E_{\text{electroreducción}} = -0,50$ V; $E_{\text{detección}} = -0,40$ V, $V_{\text{celda}} = 25,0$ mL; PBS 0,1 M (pH 7,0).

La mejor respuesta se obtiene empleando las *Mezcla A* y *Mezcla C*, por ello fueron seleccionadas para analizar la influencia de la solución electrolítica en la detección de H_2O_2 . La Figura 8-8 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos en solución de H_2O_2 5 mM preparada en KCl, NaOH y PBS 0,1 M para GCE desnudo y modificados via *drop-casting* empleando las mezclas *A* y *C*. Se observa una respuesta compleja con la ocurrencia de más de un proceso en solución de KCl (a) y NaOH (b) como electrolito soporte, mientras que en PBS (c) no se observaron señales asociadas a procesos de reducción acoplados. En este caso se pudo observar un aumento en las corrientes de reducción para los electrodos modificados, siendo este cambio más marcado para la superficie modificada con la *Mezcla C*, respecto al electrodo pulido, y asociado a la respuesta electrocatalítica para la reducción de H_2O_2 . Asimismo, el voltamperograma correspondiente a la derivatización empleando la *Mezcla C* muestra un aumento en la corriente capacitiva respecto a la *Mezcla A* que podría explicarse por un incremento en el área del electrodo debido a la mayor cantidad de cobre electrodepositado.

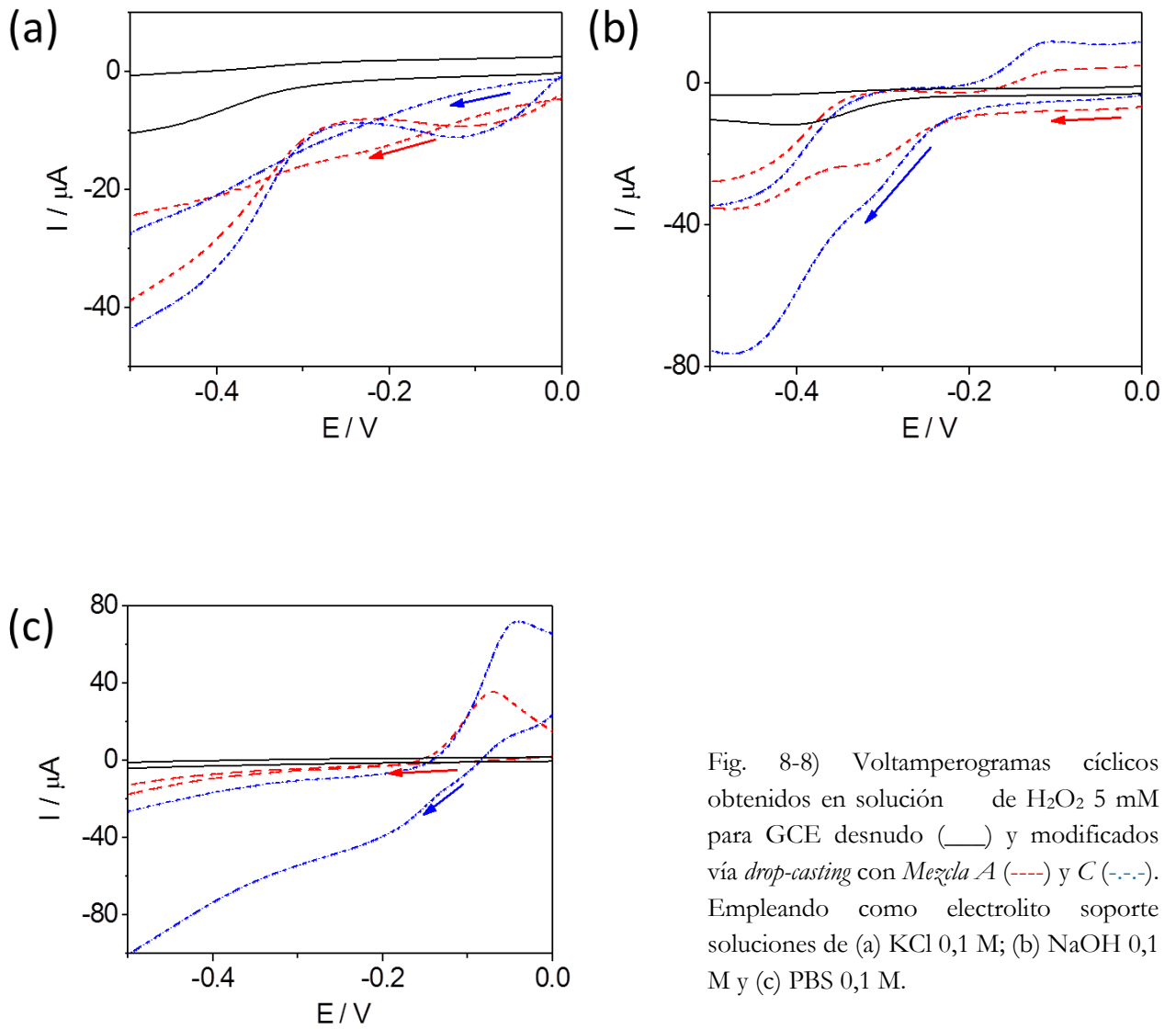


Fig. 8-8) Voltamperogramas cíclicos obtenidos en solución de H_2O_2 5 mM para GCE desnudo (—) y modificados vía *drop-casting* con Mezcla A (---) y C (-.-.). Empleando como electrolito soporte soluciones de (a) KCl 0,1 M; (b) NaOH 0,1 M y (c) PBS 0,1 M.

En la Figura 8-9 se muestran las curvas de calibración para electrodos derivatizados con la Mezcla A. Es posible observar una gran dispersión de los resultados encontrándose una baja reproducibilidad de esta plataforma. Comparativamente se realizaron estudios sobre la superficie de carbono derivatizada con la Mezcla C (no se muestran) y en ese caso se observó un aumento considerable en la señal de ruido probablemente asociada al aumento en la cantidad de cobre.

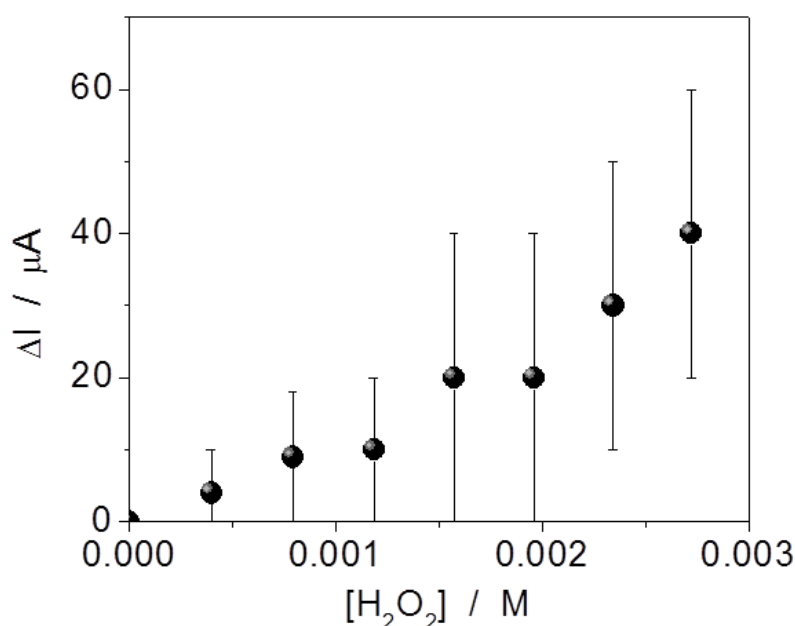


Fig. 8-9) Curvas de calibración obtenidas con GCE derivatizado por *drop-casting* con la *Mezcla A*, para agregados sucesivos de H₂O₂ 0,1 M. Condiciones experimentales: E_{electroreducción} = -0,5 V; E_{detección} = -0,4 V, V_{celda} = 25 mL; PBS 0,1 M (pH7).

Se evaluó la superficie derivatizada por *drop-casting* con la *Mezcla B* a fin de disminuir la cantidad de cobre en la preparación (respecto de la *Mezcla C*) disminuyendo a su vez la señal de ruido en las medidas. La Figura 8-10-a) muestra los cronoamperogramas obtenidos para la superficie de carbono derivatizada la cual contiene una concentración intermedia de cobre respecto a las *Mezclas A* y *C*. La Figura 8-10-b) muestra la curva de calibración obtenida encontrándose una mejoría en la reproducibilidad del electrodo así como una buena sensibilidad en la respuesta (200 mA M⁻¹ cm⁻²). Considerando la ordenada al origen así como también la desviación estándar (SD = 0,2) se calculó el límite de detección, de cuantificación y el rango lineal, obteniéndose: LOD = 5,1 10⁻⁵ M y LOQ = 14,8 10⁻⁵ M y un rango lineal entre [0,0001 - 0,0010] M.

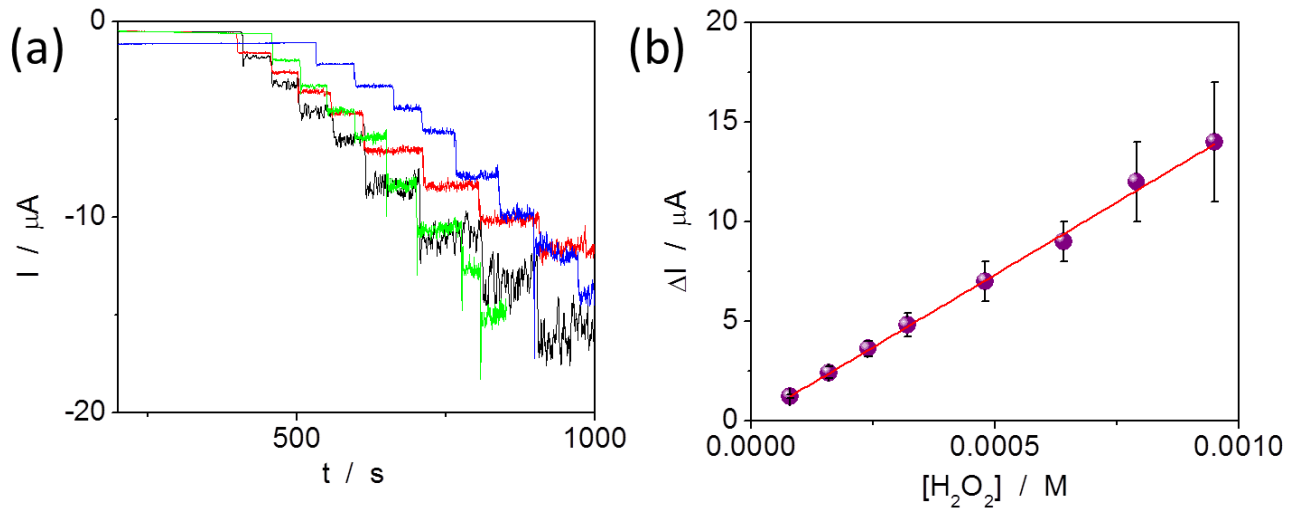


Fig. 8-10-a) Cronoamperogramas obtenidos con GCE derivatizado por *drop-casting* con la *Mezcla B*, para agregados sucesivos de H_2O_2 0,1 M. En (b) la curva de calibración correspondiente. Condiciones experimentales: $E_{\text{electroreducción}} = -0,50 \text{ V}$; $E_{\text{detección}} = -0,40 \text{ V}$, $V_{\text{celda}} = 25,0 \text{ mL}$; PBS 0,1 M (pH 7,0)

Por último se evaluó la estabilidad de la plataforma diseñada basada vía *drop-casting* con la *Mezcla B* midiendo curvas de calibración sucesivas. La Figura 8-11 muestra los resultados obtenidos por duplicado (a-b) donde en cada caso se observa una caída en la sensibilidad entre el 40 y 50 % para la cuarta determinación sucesiva de H_2O_2 . Estos resultados indican que la plataforma desarrollada vía *drop-casting* es apta para la detección de peróxido de hidrógeno en el rango de concentraciones descrito si bien la estabilidad del electrodo modificado no resultó óptima para su uso directo en sensores.

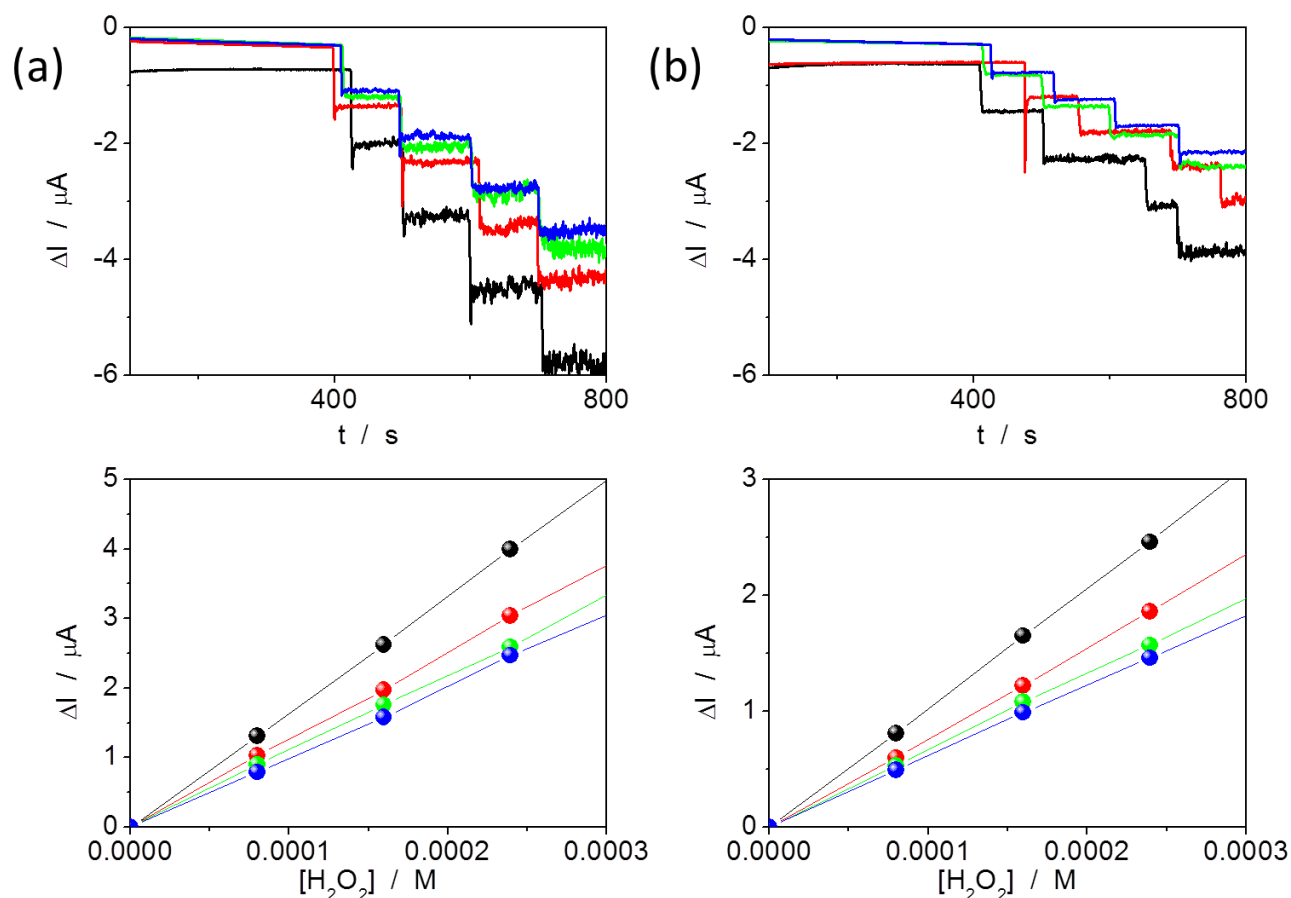


Fig. 8-11) a) Cronoamperogramas con sus respectivas curvas de calibración sucesivas en la parte inferior, obtenidas para GCE derivatizado por *drop-casting* con *Mezcla B* para agregados sucesivos de H₂O₂ 0,1 M; (b) duplicado. Condiciones experimentales: E_{electroreducción} = -0,50 V; E_{detección} = -0,40 V.

8-2-2-1 Ensayos de recuperación por el método de adición de estándar

Considerando la variación relativa de la sensibilidad para la superficie derivatizada con la *Mezcla B*, y asociando la misma a diferencias en la superficie del electrodo, se estudió la detección de H₂O₂ por el método de adición de estándar. De esta forma es posible descartar el efecto debido a heterogeneidades superficiales propias de la matriz polimérica.

Para evaluar la factibilidad del método en la detección de peróxido de hidrógeno se preparó una solución de H₂O₂ de concentración (0,300 ± 0,001) M y se determinó la concentración de la misma empleando el electrodo derivatizado con la *Mezcla B*. Para ello se tomó una alícuota de 20 μL de solución de H₂O₂ (0,300 ± 0,001) M y se agregó a la celda

Capítulo 8

electroquímica conteniendo un volumen de $(25,00 \pm 0,03)$ ml de PBS 0,1 M (Concentración de la muestra problema en la celda electroquímica: $(0,000240 \pm 0,000001)$ M).

En la Figura 8-12 se muestran los cronoamperogramas obtenidos así como las gráficas de ΔI vs. concentración de H_2O_2 para la determinación, por triplicado, de la concentración de la solución problema de H_2O_2 . Mediante sucesivos agregados de estándares de concentración conocida de H_2O_2 y a partir de la extrapolación de la recta de ajuste sobre el eje (-x), se obtuvieron los valores de concentración de la solución problema, los cuales como puede verse resultan próximos al valor verdadero encontrándose porcentajes de recuperación muy altos.

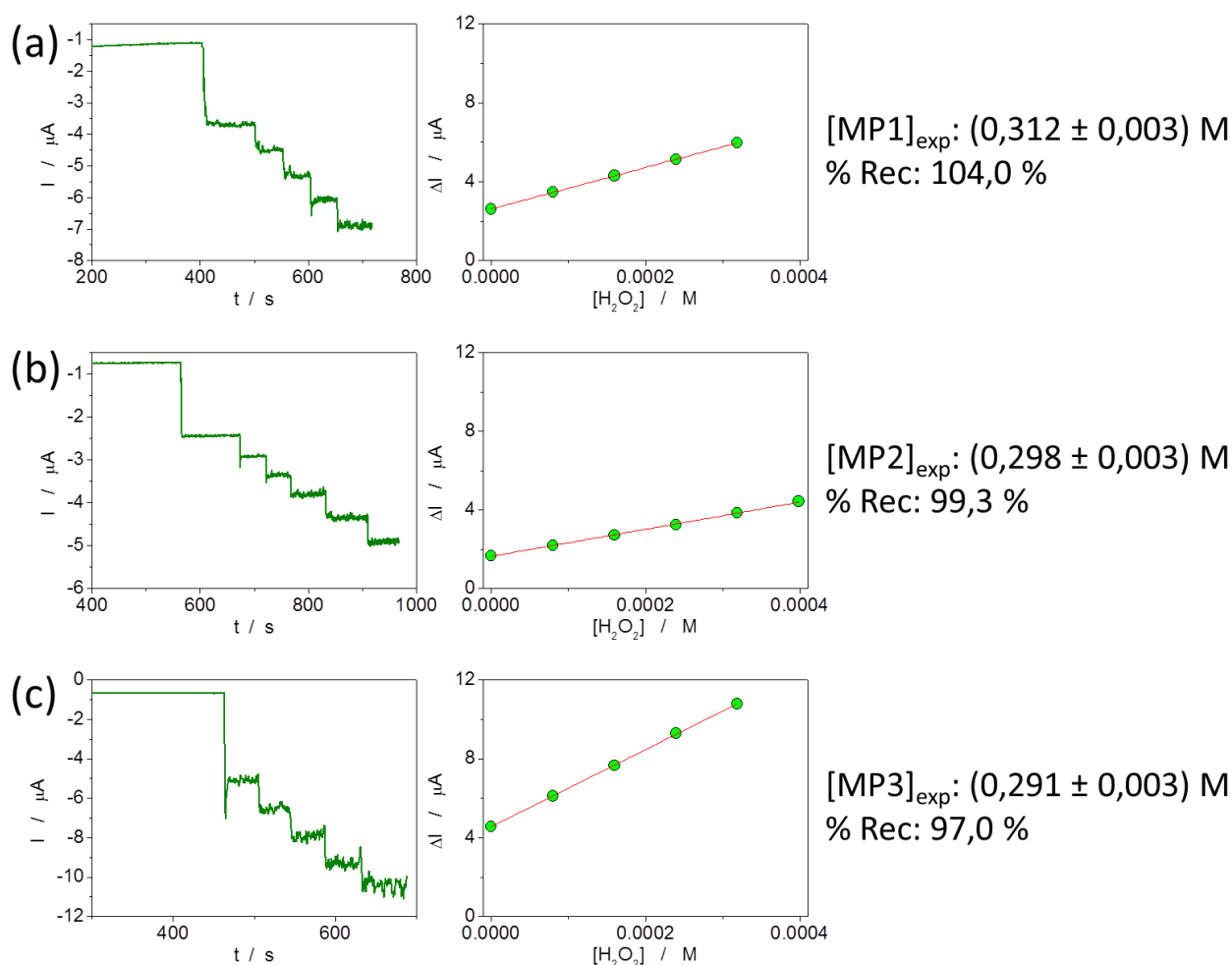


Fig. 8-12-a) Cronoamperogramas obtenidos para GCE derivatizado por *drop-casting* con *Mezcla B* para el agregado de 20 μ L de *Solución problema de H_2O_2* ($0,300 \pm 0,001$) M y los agregados sucesivos de los *estándares de H_2O_2* (20 μ L) acompañado de la gráfica de ΔI vs. $[H_2O_2]$ correspondiente; (b) y (c) duplicado y triplicado respectivamente. Condiciones experimentales: $E_{electroreducción} = -0,50$ V; $E_{detección} = -0,40$ V.

8-2-2-2 Estudio comparativo de las plataformas derivatizadas con Boltorn®H30 y Cu⁰ mediante incubación o *drop-casting*

En la Figura 8-13 se muestran las curvas de calibración obtenidas para ambas plataformas desarrolladas con Boltorn®H30 y cobre, ya sea por incubación o *drop-casting*, con el objeto de evidenciar la diferencia en las sensibilidades para cada una de ellas. La respuesta es sensiblemente mayor para la plataforma obtenida por *drop-casting* (200 mAM⁻¹cm⁻²) presentando una mayor desviación estándar para concentraciones mayores. Es probable que la diferencia en la sensibilidad se deba a la cantidad de cobre presente en la superficie, el cual provee de sitios de unión a la especie OH_{AD} que favorecerían la electroreducción del H₂O₂ en solución. Recordando los resultados obtenidos para las *Mezclas C, D y E*, que poseen una mayor proporción de cobre, la mayor dispersión en los resultados puede asociarse al ruido en la señal que aumenta con la concentración de H₂O₂ y es más marcado al aumentar la proporción de cobre depositado.

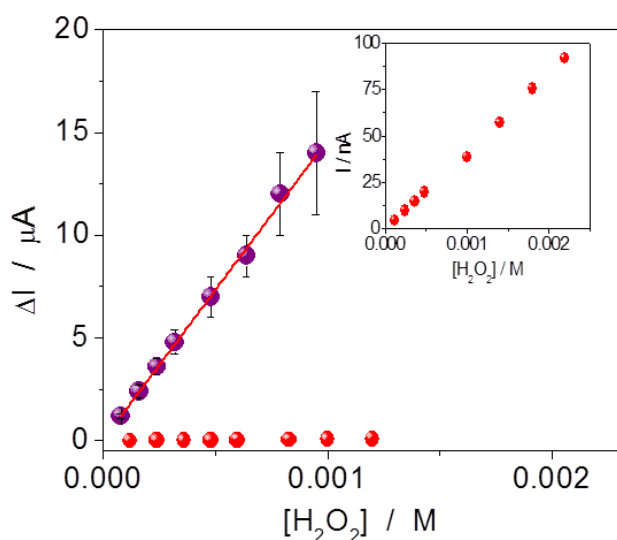


Fig. 8-13) Curvas de calibración obtenidas a un potencial de -0,40 V para agregados sucesivos de H₂O₂ 0,1 M, con GCE derivatizado por *drop-casting* con *Mezcla B* (●) y con GCE modificado con Boltorn®H30(3hs)/Cu(3hs) (●). En el inserto se muestra en otra escala la respuesta para (●). Condiciones experimentales: E_{Electrodeposición} = -0,50 V.

8-2-3 Detección de H₂O₂ con GCE derivatizado con Boltorn®H40 y cobre

Con objeto de evaluar si hay algún efecto de la generación del polímero hiperramificado en el sensor, se desarrollaron plataformas similares a las descritas en la sección anterior reemplazando el polímero por Boltorn®H40.

La Figura 8-14 muestra las curvas de calibración obtenida con GCE derivatizado ya sea mediante incubación en solución de Boltorn®H40 (3hs) y CuCl₂ (3hs) (a) o mediante *drop-casting* empleando la *Mezcla B'* (b), para agregados sucesivos de H₂O₂ 0,1 M. Se observa en una primera aproximación buen acuerdo entre los datos experimentales y la recta de ajuste, encontrándose en el primer caso una sensibilidad de 218 mAM⁻¹cm⁻², valor 400 % mayor al obtenido para la plataforma diseñada en iguales condiciones empleando Boltorn®H30. En el segundo caso, la sensibilidad obtenida es de 282 mAM⁻¹cm⁻², valor de orden similar al encontrado empleando Boltorn®H30.

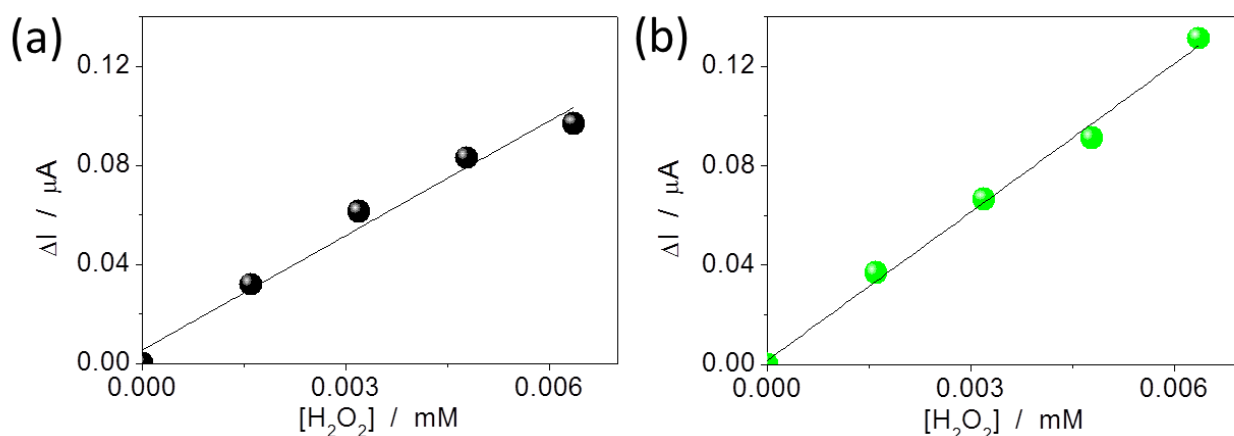


Fig. 8-14) Curvas de calibración obtenida para agregados sucesivos de H₂O₂ 0,001 M para (a) (●) CGE/Boltorn®H40(3hs)/Cu(3hs) y (b) (●) GCE derivatizado por *drop-casting* con *Mezcla B'*. Condiciones experimentales: E_{Electrodeposición} = -0,5 V, E_{Detección} = -0,4 V.

Así, al modificar el GCE por incubación sucesiva en Boltorn®H40 y CuCl₂ se encontró un efecto positivo con el aumento la generación del polímero hiperramificado, siendo probablemente que el tamaño mayor de Boltorn®H40 favorezca la incorporación de más cobre en su interior. En tanto que en la modificación vía *drop-casting* no hubo un efecto marcado en cuanto a la generación del polímero, y recordando las imágenes de microscopia electrónica, las superficies modificadas de esta forma presentaron proporciones similares de cobre electrodepositado en la superficie, llevando probablemente a sensibilidades similares en cuanto a la detección de H₂O₂ se refiere.

8-3 Conclusiones parciales

A lo largo de este capítulo se evaluó el empleo de diferentes plataformas desarrolladas en base a polímeros hiperramificados y cobre electrodepositado en la detección electroquímica de H_2O_2 . En una primera instancia, se estudió la superficie desarrollada mediante la incubación sucesiva en Boltorn®H30 y CuCl_2 evaluándose en estos casos los tiempos óptimos de incubación. La mejor respuesta en la detección de peróxido de hidrógeno se encontró para electrodos modificados por incubación sucesiva en Boltorn®H30 (3 hs), en CuCl_2 (3 hs) y luego, la electrodeposición del cobre incorporado. El electrodo modificado de esta forma fue evaluado como sensor de H_2O_2 encontrándose una respuesta lineal con la concentración, reproducible y con límites de detección y cuantificación del orden de 10^{-5} M. Así mismo, se encontró que la película del material polimérico ayuda a obtener una respuesta reproducible aumentando a su vez el rango lineal del sensor desarrollado.

En segunda instancia, se estudió la respuesta sensora de la plataforma desarrollada mediante *drop-casting* de una mezcla que contiene tanto Boltorn®H30 como CuCl_2 , evaluándose primeramente la proporción adecuada de cobre y encontrando una buena respuesta para la denominada *Mezcla B*, la cual contiene Boltorn®H30 saturado y CuCl_2 10 mM. En estas condiciones se encontró una mejoría en la reproducibilidad respecto de las demás proporciones. Por otro lado, de forma comparativa con la plataforma estudiada en la primera sección, la sensibilidad hacia la detección de H_2O_2 resultó un 500 % más elevada, aunque con una reproducibilidad menor.

A fin de estudiar el efecto de la generación del polímero hiperramificado se desarrollaron plataformas similares empleando Boltorn®H40. En este sentido se observó un marcado efecto de la generación del hiperramificado al desarrollar la película polimérica vía incubación e incorporar luego el cobre, presentando una sensibilidad mayor a la detección de H_2O_2 . Por otro lado, la superficie sensora diseñada via *drop-casting* empleando Boltorn®H40 no evidenció una mejoría en cuanto a la detección de H_2O_2 siendo en este caso independiente de la generación del dendrón.

Por último y con el fin de disminuir el efecto causado por la heterogeneidad en la superficie debido a la matriz polimérica, se detectó H_2O_2 por el método de adición de estándar, encontrándose una respuesta muy buena con porcentajes de recuperación cercanos al 100 %.

Capítulo 8

Es posible concluir que las plataformas desarrolladas empleando los polímeros hiperramificados Boltorn®H30 y Boltorn®H40 como *template* en el diseño de nanoestructuras de cobre generan plataformas híbridas que son muy prometedoras en la detección de H₂O₂.

- [1] Ş. Alpat, S. K. Alpat, Z. Dursun, A. Telefoncu, "Development of a new biosensor for mediatorless voltammetric determination of hydrogen peroxide and its application in milk samples", *Journal of applied electrochemistry* **2009**, *39*, 971-977.
- [2] J. Ping, J. Wu, K. Fan, Y. Ying, "An amperometric sensor based on Prussian blue and poly(o-phenylenediamine) modified glassy carbon electrode for the determination of hydrogen peroxide in beverages", *Food Chemistry* **2011**, *126*, 2005-2009.
- [3] D. Chirizzi, M. R. Guascito, E. Filippo, C. Malitesta, A. Tepore, "A novel nonenzymatic amperometric hydrogen peroxide sensor based on CuO@Cu₂O nanowires embedded into poly(vinyl alcohol)", *Talanta* **2016**, *147*, 124-131.
- [4] H. Song, Y. Ni, S. Kokot, "A novel electrochemical biosensor based on the hemin-graphene nano-sheets and gold nano-particles hybrid film for the analysis of hydrogen peroxide", *Analytica Chimica Acta* **2013**, *788*, 24-31.
- [5] P. Mellado T, F. Constanzo P, J. F. Miquel P, P. Ibáñez L, "Infarto encefálico por embolia aérea: Caso clínico", *Revista médica de Chile* **2005**, *133*, 453-456.
- [6] M. Abdollahi, A. Hosseini, in *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Academic Press, Oxford, **2014**, 967-970.
- [7] Y. B. Tsaplev, "Chemiluminescence determination of hydrogen peroxide", *J Anal Chem* **2012**, *67*, 506-514.
- [8] J. H. Lee, I. N. Tang, J. B. Weinstein-Lloyd, "A non-enzymatic method for the determination of hydrogen peroxide in atmospheric samples", *Analytical Chemistry* **1990**, *62*, 2381-2384.
- [9] H.-C. Hu, H.-J. Jin, X.-S. Chai, "Rapid determination of hydrogen peroxide in pulp bleaching effluents by headspace gas chromatography", *Journal of Chromatography A* **2012**, *1235*, 182-184.
- [10] M. Hoshino, S. Kamino, M. Doi, S. Takada, S. Mitani, R. Yanagihara, M. Asano, T. Yamaguchi, Y. Fujita, "Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide with osmium(VIII) and m-carboxyphenylfluorone", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *117*, 814-816.
- [11] H. S. Han, J.-M. You, H. Jeong, S. Jeon, "Electrochemical Sensing of H₂O₂ by the Modified Electrode with Pd Nanoparticles on Multi-Walled Carbon Nanotubes-g-Poly (Lactic Acid)", *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2014**, *14*, 4050-4057.
- [12] X. Qin, H. Wang, Z. Miao, J. Li, Q. Chen, "A novel non-enzyme hydrogen peroxide sensor based on catalytic reduction property of silver nanowires", *Talanta* **2015**, *139*, 56-61.
- [13] C.-J. Mao, X.-B. Chen, H.-L. Niu, J.-M. Song, S.-Y. Zhang, R.-J. Cui, "A novel enzymatic hydrogen peroxide biosensor based on Ag/C nanocables", *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, *31*, 544-547.
- [14] T. S. Wong, U. Schwaneberg, "Protein engineering in bioelectrocatalysis", *Current Opinion in Biotechnology* **2003**, *14*, 590-596.
- [15] Y. Zhou, G. Yu, F. Chang, B. Hu, C.-J. Zhong, "Gold-platinum alloy nanowires as highly sensitive materials for electrochemical detection of hydrogen peroxide", *Analytica Chimica Acta* **2012**, *757*, 56-62.
- [16] H. Mei, W. Wu, B. Yu, H. Wu, S. Wang, Q. Xia, "Nonenzymatic electrochemical sensor based on Fe@Pt core-shell nanoparticles for hydrogen peroxide, glucose and formaldehyde", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *223*, 68-75.
- [17] M. Roushani, B. Z. Dizajdizi, "Development of nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on catalytic properties of copper nanoparticles/Rutin/MWCNTs/IL/Chit", *Catalysis Communications* **2015**, *69*, 133-137.
- [18] H. Song, Y. Ni, S. Kokot, "A novel electrochemical sensor based on the copper-doped copper oxide nano-particles for the analysis of hydrogen peroxide", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *465*, 153-158.

- [19] G. Flätgen, S. Wasle, M. Lübke, C. Eickes, G. Radhakrishnan, K. Doblhofer, G. Ertl, "Autocatalytic mechanism of H₂O₂ reduction on Ag electrodes in acidic electrolyte: experiments and simulations", *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 4499-4506.
- [20] F. Meng, X. Yan, J. Liu, J. Gu, Z. Zou, "Nanoporous gold as non-enzymatic sensor for hydrogen peroxide", *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 4657-4662.
- [21] T. G. J. Van Venrooij, M. T. M. Koper, "Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode", *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1689-1696.
- [22] M. V. Pfaffen, Tesis Doctoral, "*Aplicaciones analíticas de un sistema de análisis por inyección de flujo con detección amperométrica*", Universidad Nacional de Córdoba (Departamento de Fisicoquímica), **2008**.

CAPÍTULO 9

Conclusiones finales



Conclusiones finales

En el campo de la nanotecnología aplicada a superficies, existe un gran interés en el desarrollo de películas con propiedades y estructuras definidas que sirvan de plataformas para el desarrollo de nuevos productos con aplicaciones específicas. El diseño y el control preciso de la estructura y la composición química superficial, así como el conocimiento de los procesos que conducen a las modificaciones superficiales son requisitos indispensables en el desarrollo de un material para un fin específico. La química de las moléculas dendríticas ha mostrado reunir un alto grado de versatilidad debido principalmente a sus propiedades endo y exo-receptoras, siendo las mismas excelentes bloques constructores hacia la obtención de materiales nanoestructurados y multifuncionalizados. En este sentido, la modificación de electrodos con películas dendronizadas nanoestructuradas permite modular sus propiedades electroquímicas con interacciones sinérgicas entre los componentes que la forman, resultando de gran interés su aplicación en el desarrollo de sensores electroquímicos.

El presente trabajo de tesis titulado “Diseño, preparación y caracterización de materiales dendronizados con aplicación en sensores electroquímicos” se enfoca en el empleo de moléculas dendríticas como bloques constructores para crear arquitecturas poliméricas sobre un sustrato de carbono, poniendo énfasis en la caracterización de sus propiedades electroquímicas y en su potencial aplicación en el desarrollo de plataformas sensoras. El objetivo general del trabajo es la modificación superficial de electrodos de carbono usando moléculas dendríticas (dendrones o polímeros hiperramificados), realizándose un estudio comparativo de las diferentes vías de funcionalización con objeto de optimizar sus propiedades de aplicación focalizadas en última instancia en la preparación de sensores electroquímicos.

A lo largo de la tesis se desarrollaron diferentes sistemas híbridos, por un lado los basados en dendrones: GCE/G1-NO₂, GCE/G2-NO₂ y GCE/G1-NH₂ y que se detallan en los capítulos 5 y 6, y aquellos basados en los polímeros hiperramificados Boltorn®: GCE/Boltorn®H30,

Capítulo 9

GCE/Boltorn®H40/Cu(0) y GCE/Boltorn®H30/Cu(0) cuyo estudio se muestra en los capítulos 7 y 8. Se plantearon conclusiones particulares referidas a cada uno de los sistemas desarrollados y de manera resumida los resultados obtenidos, por ejemplo la adsorción espontánea de las moléculas dendríticas, su estabilidad, las vías de modificación empleadas y sus aplicaciones, evidenciando que fue posible alcanzar satisfactoriamente los objetivos propuestos en este trabajo de tesis. En esta sección, y como conclusión final, se realizará un análisis abarcando otros puntos de vista referidos de forma global a los sistemas, comportamientos observados, técnicas y demás detalles de este trabajo.

Los análisis posibles de hacer son diversos en función de las distintas perspectivas que se consideren. En primer lugar, el uso de técnicas electroquímicas para obtener información acerca de los procesos que tienen lugar en la superficie resultó sumamente beneficioso. A partir del estudio de la respuesta electroquímica se pudieron analizar los procesos que tienen lugar en la interface así como también evaluar las propiedades y características del material estudiado. Además, estas técnicas no solo permitieron su aplicación en sistemas electroactivos, sino que mediante el empleo de cuplas redox de comportamiento conocido se estudiaron indirectamente las superficies que no poseían grupos electroactivos. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica resultó ser una herramienta muy valiosa otorgando información acerca de los procesos de adsorción, las características ácido-base de las películas y su estabilidad. El estudio simultáneo de las superficies empleando técnicas de microscopía y espectroscopía permitió corroborar los resultados electroquímicos así como también entender los procesos de adsorción y agregación de los sistemas sobre el sustrato o en solución. El abordaje de los sistemas desde diferentes enfoques empleando varias técnicas ayudaron al entendimiento del mismo, inclusive a asignar funciones a los diferentes componentes del material híbrido desarrollado, sea éste el papel del sustrato en el ordenamiento superficial, el rol del material orgánico en la nanoestructuración superficial, considerando por ejemplo la captura o la incorporación de otras nanoestructuras en su interior, la influencia del tipo de interacción factible de presentar los diferentes componentes del material, entre otras cosas.

El empleo de la Microscopía de Fuerza Atómica con Sonda Kelvin (KPFM) para mapear las superficies dendronizadas ha sido un aspecto importante de esta tesis. El sistema KPFM amplía el rendimiento de un microscopio de fuerza atómica clásico aplicando un potencial eléctrico a la sonda lo que permite medir las propiedades electrónicas de la superficie

simultáneamente con su topografía. Una de las propiedades que se revela es la función de trabajo de la superficie la cual está ligada por ejemplo a su actividad catalítica. En este caso, de forma comparativa para la superficie de *HOPG* modificadas con los dendrones G1-NH₂ y G1-NO₂ se obtuvieron los mapeos de la función trabajo empleando KPFM y las imágenes mostraron diferencias en el contraste eléctrico de la superficie asociadas a las diferencias en el potencial superficial. Esta técnica permitió evaluar el efecto del grupo funcional periférico en las características finales de la superficie, observándose un aumento del potencial superficial para G1-NO₂ que es consistente con un grupo periférico aceptor de electrones y una disminución del potencial superficial para G1-NH₂ en buen acuerdo con la presencia de grupos donadores de electrones en la periferia.

En segundo lugar, se destaca que las plataformas desarrolladas se generaron de manera simple y rápida mediante el autoensamblado de las moléculas dendríticas sobre la superficie. En todos los sistemas estudiados, la adsorción resultó ser espontánea y con valores de energía involucrada en este proceso comprendidos dentro de valores típicos de especies fisiadsorbidas. Las películas orgánicas autoensambladas resultaron estables permaneciendo sobre la superficie aún después de numerosos ciclos de barridos de potencial o luego de aplicar ultrasonido. Un análisis detallado de las posibles interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-sustrato permitió interpretar los resultados obtenidos. Hemos observado que los distintos tipos de interacciones que pueden presentar las moléculas orgánicas empleadas a lo largo de la tesis, cumplen un papel importante en el proceso de adsorción. Por ejemplo, se encontraron claras diferencias en las condiciones de incubación necesarias para la construcción de las isothermas de adsorción dependiendo del grupo periférico de dos dendrones que poseen igual esqueleto en su estructura. En el capítulo 5 se observó que el dendrón de segunda generación G2-NO₂ favorecido por un efecto cooperativo de los anillos aromáticos presentes en el esqueleto de la molécula se adsorbe sobre la superficie mucho más rápido que G1-NO₂. Los dendrones G1-NO₂ y G2-NO₂ como se ha comentado anteriormente interaccionan entre sí o con el sustrato por interacciones π - π *stacking* y no evidencian una adsorción preferencial sobre otro adsorbato o el carbono. Por otro lado, en el capítulo 6 se mostró que el dendrón G1-NH₂, puede interaccionar adicionalmente por formación de uniones puente de hidrógeno a través de los grupos periféricos del dendrón, esto favorece la interacción entre adsorbatos vecinos evidenciándose la formación de islas con agregados compactos cuando no todo el sustrato se ha cubierto. Las interacciones puente de hidrógeno también están presentes en los polímeros hiperramificados analizados en el capítulo 7.

En este último caso, los polímeros empleados poseen numerosos grupos $-OH$ periféricos capaces de participar también en uniones puente de hidrógeno con las moléculas vecinas y por ello, los resultados evidencian una mayor interacción adsorbato-adsorbato que la interacción adsorbato-sustrato cuando el grado de cubrimiento es alto.

Continuando con el análisis del proceso de adsorción, los ajustes de las isothermas de adsorción empleando el modelo de Frumkin permitieron extraer conclusiones sumamente importantes. Este análisis permitió corroborar lo discutido acerca de las interacciones laterales entre adsorbatos vecinos y las interacciones adsorbato-sustrato. Para los sistemas formados por los dendrones $G1-NO_2$ y $G2-NO_2$ se encontró un predominio de interacciones de exclusión entre los adsorbatos, lo que lleva a una adsorción uniforme sobre la superficie favorecida por la interacción adsorbato-sustrato. Este comportamiento fue claramente observado en las imágenes de AFM, encontrándose la superficie homogéneamente cubierta a bajas concentraciones superficiales, y presentando en los primeros estadios de formación de la película, redes entrecruzadas las cuales crecen y se interconectan de manera de cubrir completamente la superficie. En el caso del $G1-NH_2$, el ajuste con el modelo de Frumkin evidenció dos comportamientos diferentes para baja (20 %) y alta (80 %) concentración superficial. A bajos cubrimientos, el dendrón se distribuye homogéneamente sobre la superficie dominado por interacciones de exclusión entre adsorbatos vecinos, mientras que a altos grados de cubrimiento tiende a aglomerarse favorecido por interacciones atractivas entre adsorbatos vecinos. Estos resultados están en buen acuerdo con la presencia de uniones puente de hidrógeno entre adsorbatos vecinos, hecho que se hace evidente para altos grados de cubrimiento. El sistema formado por los polímeros hiperramificados Boltorn®H30 presentó un comportamiento que responde a una isoterma tipo V similar a la de sólidos porosos. En este caso, no se analiza la isoterma empleando el modelo de Frumkin debido a que hay indicios de multicapas. Las imágenes de AFM muestran redes entrecruzadas homogéneamente distribuidas sobre la superficie, las cuales al aumentar la concentración superficial crecieron en tamaño así como también en altura. En estadios intermedios se encontró la formación de islas compactas y en algunos casos multicapas, evidenciando la adsorción preferencial sobre otro adsorbato respecto al sustrato. Para concentraciones superficiales altas, la superficie claramente mostró el aspecto de un sólido poroso, encontrándose zonas con sustrato desnudo y aglomerados moleculares de Boltorn® de gran altura, presentando en todo momento un predominio de las interacciones adsorbato-adsorbato. Es importante destacar en este punto, que las plataformas dendronizadas

mostraron además las características propias de las moléculas dendríticas, en especial en relación a sus propiedades endo y exo-receptoras. Estas propiedades se aprovecharon para la encapsulación de cationes metálicos en la película polimérica lo que permitió generar nanoestructuras monodispersas de cobre metálico uniformemente distribuidas sobre el electrodo.

Finalmente, el desarrollo de esta tesis basada en el diseño racional del material híbrido orgánico/inorgánico, en la preparación de la superficie por diferentes vías de modificación y la caracterización fisicoquímica de los procesos involucrados en la superficie así como del material, llevó al desarrollo de materiales dendronizados con capacidad sensora de analitos de gran interés en el área de la medicina. Las superficies de carbono dendronizadas con grupos nitro-aromáticos mostraron ser eficientes en la detección de Cisteína, analito de interés en el diagnóstico temprano de enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer (AD). El desarrollo de arquitecturas supramoleculares de compuestos nitroaromáticos aporta selectividad al sistema en la detección de tioles, permitiendo una transferencia de carga facilitada, tiempo de respuesta menor y una mayor sensibilidad a la detección de L-Cisteína.

Las plataformas desarrolladas empleando los polímeros hiperramificados Boltorn®H30 y Boltorn®H40 como *template* en el diseño de nanoestructuras de cobre generan plataformas híbridas que son prometedoras en la detección de H₂O₂, mostrando una respuesta electrocatalítica a la reducción de peróxido de hidrógeno. Si bien la aplicabilidad de los mismos en dispositivos prácticos requiere aún de más estudios, es posible rescatar que el empleo de moléculas de tipo dendríticas en el desarrollo de sensores otorga al material características únicas, ya sea otorgando polifuncionalidad, nanoestructuración superficial o sitios de encapsulación, mejorando en algunos casos los parámetros analíticos respecto a superficies modificadas covalentemente con los mismos grupos funcionales de moléculas más sencillas.

Por último, y no menos importante, el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral que se llevó a cabo principalmente en el Departamento de Fisicoquímica, FCQ, UNC y en el Laboratorio de Física de Superficie e Interfaces (LASUI) perteneciente al Instituto de Física del Litoral (IFIS-Litoral, CONICET-UNL), planteó un trabajo interdisciplinario muy enriquecedor. El uso simultáneo de técnicas propias de cada dependencia y principalmente el grupo de trabajo conformado por químicos y físicos, le permitieron a mi tesis crecer y prosperar. Asimismo, no quiero dejar de destacar que el trabajo aquí presentado es el resultado también de una estrecha colaboración con el Laboratorio de Materiales Poliméricos del Departamento de Química

Capítulo 9

Orgánica, FCQ, UNC. Los resultados obtenidos indican que es posible combinar exitosamente metodologías de distintas disciplinas para el desarrollo de nuevos materiales con posibles aplicaciones en sensores electroquímicos.

Producción científica durante el periodo de tesis

- ***“Electrochemical comparison of two methods for polythionine electropolymerization and its relevance as amperometric detector”***

E. D. Farias, V. Pfaffen and P. I. Ortiz. *Electrochimica Acta* 105 (2013) p. 622– 628

- ***“Work functions maps and surface topography characterization of nitroaromatic-ended dendron films on graphite”***

Eliana D. Farías, Verónica Brunetti, Julieta I. Paez, Miriam C. Strumia, Mario C.G. Passeggi (Jr.) and Julio Ferrón. *Microscopy and Microanalysis* 20 (2014) p. 61-65

- ***“Self-assembly of the second-generation of nitroaryl-ended dendrons onto carbon”***

Eliana D. Farias, Julieta I. Paez, Miriam C. Strumia, Ana M. Baruzzi, Mario C.G. Passeggi (Jr.), and Verónica Brunetti. *Electrochimica Acta* 134 (2014) p. 76–83

- ***“Co_{100-x}Fe_x magnetic thick films prepared by electrodeposition”***

M. Del C. Aguirre; E. D. Farias; J. Abraham; S. Urreta. *Journal of Alloys and Compounds* 627 (2015) p. 393 - 401

- ***“Nanostructured films of hyperbranched polymeras template to metallic structures”***

Eliana D. Farías, Mario C. G. Passeggi (h), Verónica Brunetti. *Revista Matéria* 20 (2015) p. 772-778

- ***“Dendrimers and dendronized materials as nanocarriers”***

Eliana D. Farías, Lydia M. Bouchet, Verónica Brunetti and Miriam C. Strumia. Therapeutic Nanostructures - ELSEVIER (Vol I-V). *Capítulo de libro enviado el 20/09/2015*

