



Universidad
Zaragoza



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza



Modificación química de superficies para aplicaciones industriales

Trabajo de fin de grado

Autor: Enrique García Carrilero

2018/2019

Título: Modificación química de superficies para aplicaciones industriales

Autor: Enrique García Carrilero

Director: Dr. Santiago Martín Soláns

Departamento: Química Física

Lugar de realización: Laboratorio del Grupo de Investigación Platón
Facultad de Ciencias, Zaragoza

Índice

1. Resumen.....	5
2. Introducción y antecedentes.....	6
2.1 Definición química supramolecular.....	6
2.2 Cucurbit[n]urilos.....	6
2.3 Funcionalidad complejos “huésped-anfitrión”	6
3. Objetivos	9
3.1 Objetivos generales.....	9
3.2 Objetivos científicos.....	9
4. Parte experimental.....	10
4.1. Material	10
4.1.1. Compuestos objeto de estudio	10
4.1.2 Tipos de sustratos y reactivos utilizados.....	11
4.2. Técnicas usadas para la fabricación de la película formada por el complejo “huésped-anfitrión” y su caracterización.	12
4.2.1. Técnica de autoensamblaje (SA, self-assembly)	12
4.2.2. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	12
4.2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	13
4.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible. (UV-Vis)	13
5. Resultados y discusión	14
5.1. Estudio en disolución	14
5.2. Formación del complejo sobre un soporte sólido y su caracterización.....	15
5.2.1. Estudio del tiempo de incubación óptimo para la deposición del complejo sobre un soporte sólido.....	15
5.2.2. Caracterización de la película formada por el complejo “huésped-anfitrión” en un soporte sólido.....	16
5.3. [4+4] Fotodimerización del compuesto 1 sobre un soporte sólido.	17
6. Conclusiones.....	23
7. Bibliografía	23

1. Resumen

Este trabajo de fin de grado se enfoca en el ámbito de la Química Supramolecular, en concreto, en la formación de complejos huésped-anfitrión. Se ha estudiado la posibilidad de formación de este tipo de complejos sobre un soporte sólido, en concreto se ha usado un derivado de antraceno (huésped) y el cucurbit[8]urilo (anfitrión). Finalmente, se ha estudiado la reversibilidad de la reacción [4+4] fotodimerización.

Para la formación de complejo, se ha tenido en cuenta las propiedades químico-físicas de cada compuesto de partida, en términos de la afinidad de los mismos para la formación del complejo huésped-anfitrión sobre un soporte sólido, demostrándose tal formación mediante espectroscopía ultravioleta visible, microbalanza de cristal de cuarzo y microscopía de fuerza atómica.

Una vez formado el complejo sobre un soporte sólido, se ha estudiado la influencia de longitud de onda de irradiación y tiempo de irradiación a fin de obtener las condiciones experimentales óptimas para el estudio de la reversibilidad de la reacción [4+4] fotodimerización del derivado de antraceno en la cavidad del cucurbit[8]urilo.

Abstract

This report project focuses on the field of Supramolecular Chemistry, specifically, in the formation of host-guest complexes. The formation of this type of complexes onto a solid support is a main challenge. As, compounds we have used an anthracene derivative (guest) and the cucurbit [8] urilo (host). Finally, the reversibility of the [4 + 4] photodimerization reaction has been studied.

The host-guest complex was formed taking into account the physical-chemical properties of both compounds in order to study the affinity of both for forming this type of complexes. The characterization of the host-guest complex was carried out by UV-Vis spectroscopy, quartz crystal microbalance and atomic force microscopy.

Once the complex has been formed onto a solid support, the influence of the different physical variables such as wavelength and time of irradiation has been studied in terms to optimize the experimental conditions for studying the reversibility of the [4 + 4] photodimerization reaction.

2. Introducción y antecedentes

2.1 Definición química supramolecular.

La Química Supramolecular es la rama de la Química que se encarga del estudio de las interacciones intermoleculares, cubriendo las estructuras y funciones de las entidades debido a la unión de dos o más especies químicas. También se puede definir como “la química del enlace no covalente”, debido a las interacciones no covalentes entre un “host”, molécula anfitriona, y un “guest”, molécula huésped. Actualmente, esta Química Supramolecular se centra tanto en el reconocimiento molecular como en los procesos de autoensamblaje molecular.¹

En el reconocimiento molecular se produce la unión, de manera específica, entre una molécula llamada anfitrión, pudiendo ser un compuesto macrocíclico que contiene cavidades en su interior de distinto tamaño para así poder albergar otra molécula de menor tamaño denominada huésped, para formar los denominados compuestos supramoleculares “huésped-anfitrión”. Por otra parte, los procesos de autoensamblaje molecular originan agregados supramoleculares de manera ordenada tras la asociación de especies. Este fenómeno es resultado de las interacciones intermoleculares no covalentes, caracterizadas por su reversibilidad, las cuales pueden ser interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals, interacciones π - π , etc.

2.2 Cucurbit[n]urilos

Los cucurbit[n]urilos, (CBn), son unos macrociclos constituidos por “n” unidades de glucorilo, siendo “n” desde 5 hasta 10. Se trata de polímeros cíclicos con portales simétricos, los cuales se encuentran formados por átomos de oxígeno carbonílicos, creándose una cavidad en su interior, de carácter hidrofóbico. Son moléculas extraordinariamente receptoras para complejar cationes, debido a la electronegatividad de los grupos carbonilo.¹ La síntesis y aislamiento de este tipo de estructuras ha ido aumentando debido a su interés por su potencial como anfitrión supramolecular y su variedad de tamaños.

Los cucurbiturilos han llamado mucho la atención por sus altas constantes de unión de huéspedes catiónicos (hasta 10^{17} M^{-1}) y su potencial de aplicación supramolecular con un fuerte enfoque en contextos biológicos y farmacológicos, y problemas analíticos que comienzan a revelarse.

2.3 Funcionalidad complejos “huésped-anfitrión”

El uso de este tipo de complejos, sigue los principios de una codificación binaria (0 y 1)²⁻⁴ para poder lograr así el procesamiento de información de distintas señales, ya sea de tipo químico, fotónico o electroquímico. La finalidad es lograr un diseño de

moléculas que sean capaces de realizar una función predeterminada en el marco de distintas aplicaciones moleculares como la administración de fármacos, química de los materiales o aplicaciones inteligentes de detección molecular.⁵⁻¹¹ Entre las diferentes funciones, aquellas que implican una actividad de memoria pertenecen a las más exigentes en términos de su diseño químico.

Las actividades de investigación actuales, se centran en la implementación de bloqueos “flip-flops” y de bloqueos moleculares, siendo los interruptores fotocromicos los principales protagonistas de esta actividad. Para ello, los compuestos supramoleculares “huésped-anfitrión” son de gran interés, ya que aíslan los compuestos para no tener interacción alguna con otras especies.

En el presente trabajo, aprovechamos las propiedades de fijación específicas del macrociclo CB8, que a diferencia del CB6 o el CB7, homólogos más pequeños que comúnmente ofrecen espacio para una sola molécula huésped, permiten acomodar a dos huéspedes lo que resulta en la formación de complejos con una serie de propiedades distintas a las de los demás cucurbit[n]urilos. Entre ellas cabe destacar nuevas propiedades de emisión, como por ejemplo la fluorescencia o la conducción a la autoextinción fluorescente, o propiedades que facilitan las fotorreacciones intracomplejas debido a la preorganización resultante de los dos huéspedes.¹²⁻¹⁴

La utilización de un derivado de antraceno como huésped, es debido a su gran aromaticidad por parte del antraceno y a que contiene una cadena lateral de tetraalquilamonio cargada positivamente, que se sabe que interactúa eficientemente con los portales de CB8 revestidos de carbonilo. Las partes aromáticas de los huéspedes deben estar inmersas en la cavidad interna hidrofóbica del macrociclo, que conduce a un complejo 2: 1 (huésped: anfitrión). Esta situación, junto con una fuente de energía externa en forma de irradiación, puede dar lugar a una [4+4] fotodimerización,¹⁵ conocida de los antracenos (Figura 1)¹⁶. Se espera que los brazos de amonio estén orientados en direcciones opuestas, ocupando los dos portales del macrociclo y evite así la desestabilización del complejo por repulsión electrostática de las cargas positivas. Por otro lado, se puede producir una serie de reacciones secundarias no deseadas que pueden obstaculizar los esfuerzos para lograr una reversibilidad completa por cicloreversión¹⁵. Las reacciones de fotooxidación de los antracenos pueden interferir, especialmente cuando se trabaja con luz ultravioleta altamente energética. Esto puede evitarse, utilizando sistemas aromáticos pobres en electrones como en nuestro caso, el derivado de antraceno.

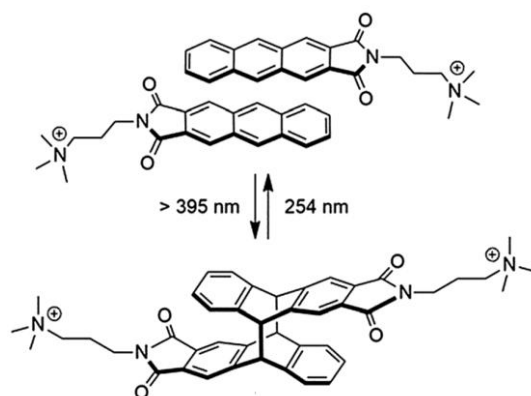


Figura 1. Esquema de la reacción reversible [4+4] fotodimerización entre el derivado de antraceno y su fotodímero.

La finalidad del trabajo de fin de grado es en una primera aproximación conseguir la deposición del complejo “huésped-anfitrión” formado en disolución sobre un soporte sólido y una vez logrado, reproducir la reacción de [4+4] fotodimerización realizada en el interior de la cavidad del CB8. Para ello se debe aprovechar las ventajas de las propiedades del CB8, entre ellas la del aislamiento con otras especies, para poder intentar realizar el proceso de bloqueo como interruptor de una manera satisfactoria, Figura 2. De esta manera se demuestra como el funcionamiento de un interruptor de bloqueo reversible entre un derivado de antraceno y su dímero [4+4], no funciona sin la presencia del macrociclo CB8, esto es sin la formación del complejo “huésped-anfitrión”.

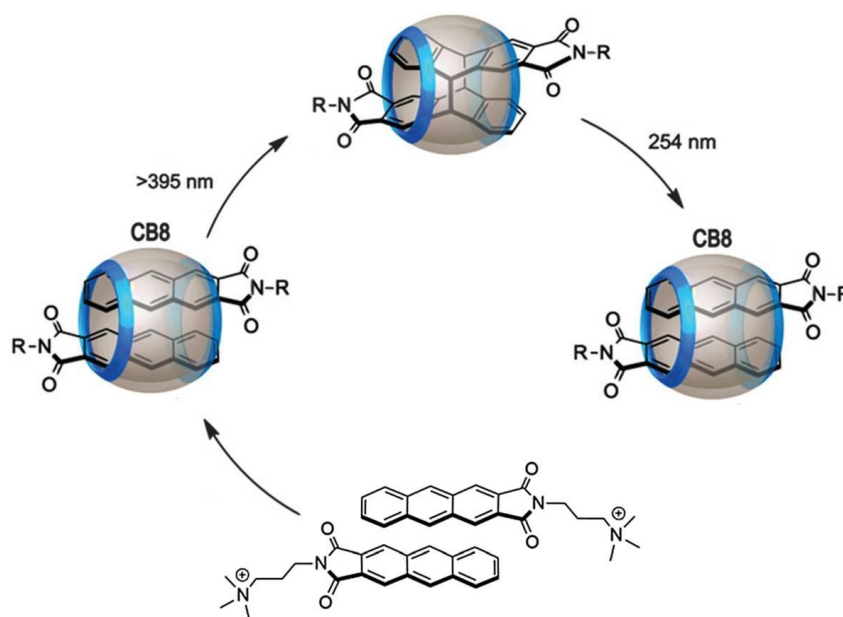


Figura 2. Esquema para llevar a cabo de forma reversible la [4+4] fotodimerización del derivado de antraceno en la cavidad del CB8

3. Objetivos

3.1 Objetivos generales.

Los objetivos generales de cualquier trabajo de fin de grado tienen como finalidad la orientación y su posterior demostración de las competencias adquiridas durante todo el grado. Estos objetivos pueden ser enfocados de dos maneras distintas, ya que éstos pueden ser tanto a nivel académico como a nivel didáctico.

Entre estos objetivos se pueden mencionar los siguientes:

- Desenvolverse en el laboratorio ante imprevistos.
- Consulta de datos y procedimientos en bibliografía científica.
- Capacidad de interpretar resultados y toma de decisiones.
- Manejo de programas informáticos y equipamiento a nivel científico.
- Trabajo en equipo.
- Conocimientos específicos de fenómenos superficiales.

3.2 Objetivos científicos.

El objetivo de este trabajo es investigar la posibilidad de formar sobre un soporte sólido y su caracterización de complejos “huésped-anfitrión” con aplicaciones como interruptores moleculares los cuales han sido formados previamente en disolución, y más concretamente:

- La capacidad de formar películas homogéneas y uniformes de estos complejos y su caracterización sobre un soporte sólido.
- La posibilidad de estudiar procesos fotoquímicos reversibles de estos compuestos “huésped-anfitrión” con vistas a su posible aplicación como interruptores moleculares.
- Interpretación de los resultados obtenidos para su posterior evaluación.

4. Parte experimental

4.1. Material

4.1.1. Compuestos objeto de estudio

Los compuestos usados para la realización de este trabajo de fin de grado han sido un derivado de antraceno, Figura 3, y el cucurbit-8-urilo (CB8), Figura 4.

El antraceno, es un hidrocarburo aromático policíclico que a temperatura ambiente es incoloro, pero al someterse a la radiación ultravioleta, muestra una coloración azul fluorescente. En este caso, se trata de un derivado de antraceno, Figura 3, el cual contiene el grupo antraceno, que interactuará eficientemente con la cavidad interna del CB8 formada por carbonilos, y una cadena lateral de tetraalquilamonio, quedando cargado positivamente lo que aumentará su interacción con el anfitrión. Así, mientras la parte aromática del derivado del antraceno está dentro de la cavidad interna hidrofóbica del macrociclo anfitrión, es de esperar que el brazo formado por la amina cuaternaria quede orientado de tal forma que cuando se forme el complejo “huésped-anfitrión” (2:1) ambos estén orientados en direcciones opuestas para evitar así la desestabilización del complejo por repulsión electrostática de las cargas positivas. Este compuesto fue sintetizado en el grupo del Dr. Uwe Pischel de la Universidad de Huelva.¹⁷ Este compuesto actuará como huésped (“guest”) en la formación del complejo.

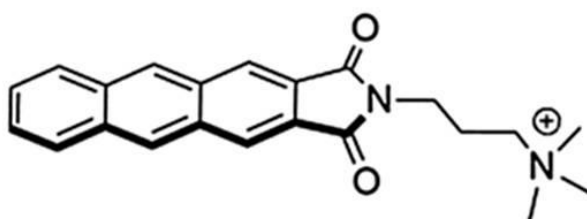


Figura 3. Estructura del derivado de antraceno usado en este TFG, 1.

El otro compuesto, es comercial, proporcionado por Sigma-Aldrich. Esta molécula, denominada cucurbit-8-urilo ($C_{48}H_{48}N_{32}O_{16}$), tiene una estructura macrocíclica formada por monómeros de glicolurilo ($=C_4H_2N_4O_2=$), siendo 8 el número de monómeros, los cuales se encuentran unidos a través de puentes de metileno ($-CH_2-$). Los átomos de oxígeno se sitúan a lo largo de los bordes de la banda orientados hacia el interior de la molécula formando una cavidad hidrofóbica, parcialmente cerrada, Figura 4, de un volumen de unos 480 \AA^3 que permite albergar hasta dos moléculas. Este compuesto actuará como el anfitrión en la formación del complejo entre ambos compuestos. Este compuesto está hidratado, aproximadamente un 20%, y contiene el ácido de cristalización HCl.

Estos compuestos pueden ser de gran interés, ya que pueden albergar una serie de especies neutras o catiónicas, destacando estas últimas, ya que tienen una afinidad particularmente alta a compuestos cargados positivamente o catiónicos mediante interacciones catión-dipolo. Esta afinidad se atribuye a los grupos carbonilo que recubren cada extremo de la cavidad y pueden interactuar con cationes de la misma forma que los éteres corona.

Una de las limitaciones de los cucurbit-n-urilos es la baja solubilidad en agua, la cual depende de su propia cavidad. Dependiendo del tamaño de ésta, se producen distintas interacciones en función de la afinidad con las sales. De esta manera los cucurbit-n-urilos de menor número de monómeros (6 ó 7) tienen una ligera solubilidad frente a los de mayor número (8), ya que son afines a sales de metales alcalinos, siendo solubles en agua.¹ En nuestro caso tenemos una molécula de 8 monómeros de glicolurilo, lo que resulta en una cavidad suficientemente grande para incluir dos moléculas, siendo insoluble en agua. Destaca la marcada interacción entre la molécula huésped electrodeficiente y el interior de la cavidad hidrofóbica rica en electrones.

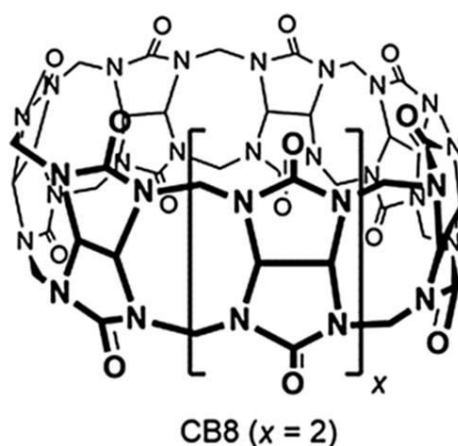


Figura 4. Estructura del cucurbiturilo usado en este trabajo, CB8.

4.1.2 Tipos de sustratos y reactivos utilizados.

Tabla 1: Distintos sustratos usados en este trabajo.

Sustrato	Método empleado	Limpieza	Datos comerciales
Mica	AFM	Exfoliación	Ted Pella Inc.
Cuarzo	Absorción en UV-Visible	Lavado con CHCl ₃ (2 horas en ultrasonidos), limpieza con EtOH, secado con N ₂	Hellma Analíticos
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo	Lavado con CHCl ₃ (1 hora), secado con N ₂	QCM 25, Stanford Research Systems

Tabla 2: *Reactivos usados en este trabajo.*

Reactivo	Uso	Datos comerciales	CAS
Cloroformo	Limpieza	Sigma-Aldrich 99 %, estabilizado con EtOH 1 %	67-66-3
Acetona	Limpieza	Panreac, QP, 99.5 %	67-64-1
Etanol	Limpieza	Panreac, absoluto, 99.5 %	64-17-5
Nitrógeno	Secado	Linde, 99.999 %	7727-37-9

4.2. Técnicas usadas para la fabricación de la película formada por el complejo “huésped-anfitrión” y su caracterización.

4.2.1. Técnica de autoensamblaje (SA, self-assembly)

La técnica de autoensamblaje, SA,¹⁸ consiste en la incubación de un sustrato en una disolución del compuesto de interés durante un intervalo de tiempo suficiente para permitir que las moléculas se adhieran sobre la superficie de forma espontánea a través de anclajes específicos de los grupos mediante el fenómeno denominado quimisorción, Figura 5.

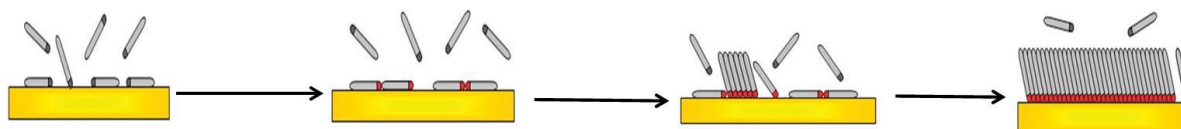


Figura 5. *Esquema de la técnica del autoensamblaje, SA.*

Este método tiene grandes ventajas ya que es sencillo, barato, relativamente rápido y sin necesidad de utilizar equipamiento especializado. Gracias a éstas, se podría utilizar a gran escala ya que no requiere una gran cantidad de moléculas para cubrir grandes superficies, pero presenta un grave inconveniente ya que es necesario interacciones específicas entre el sustrato y la molécula por lo que en la práctica esta técnica no puede aplicarse de forma general.

4.2.2. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Este dispositivo consta de un sensor de masa que permite detectar variaciones de hasta 10^{-9} gramos producidos al depositar un material sobre un cristal de cuarzo piezoeléctrico. Se basa en la aplicación de una diferencia de potencial en los dos extremos del cuarzo, recubiertos de oro, que produce una oscilación que se propaga por el cristal de cuarzo.

El dispositivo es sensible a las perturbaciones que se producen en la superficie, como puede ser la deposición de una capa fina, por lo que la variación de frecuencia producida se relaciona con la variación de masa¹⁹ por unidad de área en el cristal de cuarzo mediante la ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta f = - C_f \cdot \Delta m \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde Δf es el cambio de frecuencia, C_f es el factor de sensibilidad del cristal (con un valor de $56,6 \text{ Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, en este caso) y Δm la variación de masa por unidad de área.

Mediante esta técnica se puede calcular de manera muy precisa la masa depositada sobre el soporte. Para ello hay que medir la frecuencia de resonancia antes y después de realizar la transferencia. Una vez calculada la masa depositada, y conociendo el área del electrodo sobre el que se ha transferido y la masa de la molécula, se puede estimar la cantidad de moléculas por unidad de superficie.

El equipo usado fue una microbalanza de la marca Stanford Research Systems modelo QCM200 con un sensor QCM25, que es un disco fino de cuarzo con electrodos de oro circulares en ambas caras y cuya frecuencia fundamental de resonancia es 5 MHz.

4.2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se trata de una técnica que permite realizar un análisis mediante la obtención de imágenes de la superficie de una muestra a partir de fuerzas de atracción y repulsión que existen entre la punta piramidal afilada del microscopio y la superficie cuando se hace un escaneo de la muestra. Una vez realizado, se obtiene a través del software correspondiente, una imagen de la superficie analizada, es decir, obtenemos información de la topografía de la muestra a nivel nanométrico.

El equipo utilizado ha sido un microscopio de fuerza atómica Multimode 8, de la casa comercial Veeco, perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) usando una punta de silicio de Bruker con una constante de fuerza de 40 mN y operando a una frecuencia de resonancia de 300 kHz. Las imágenes se registraron a una velocidad de barrido de 1 Hz, en condiciones ambiente y empleando el método "tapping"²⁰.

4.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible. (UV-Vis)

Se trata de un tipo de espectroscopía que utiliza radiación electromagnética comprendida en un rango de longitud de onda de entre 150-1100 nm, para analizar los espectros de absorción o emisión de una sustancia. Este rango, pertenece a las regiones comprendidas entre la luz visible y las adyacentes, es decir, el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano.

La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón de la banda de valencia a un estado excitado. Los electrones, al absorber esa radiación producen una serie de transiciones electrónicas que pueden correlacionarse con el tipo de enlaces presentes en el compuesto para poder así realizar la identificación de los grupos de la molécula.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio UV-Vis y cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico así como sustratos de cuarzo. Todas las medidas fueron realizadas con un ángulo de incidencia de 90°.

5. Resultados y discusión

5.1. Estudio en disolución

Para poder estudiar la formación del complejo “huésped-anfitrión” sobre un soporte sólido mediante la formación de una monocapa homogénea es necesario comprobar su formación en disolución en primer lugar.

Para ello, se prepararon disoluciones tanto del derivado de antraceno, compuesto 1, como del curcubit[8]urilo, CB8, utilizando como disolvente agua Millipore Milli-Q, con una resistividad de 18,2 MΩ·cm. Para formar el complejo en disolución se siguieron las condiciones indicadas en la referencia del artículo,¹⁷ en cuanto a concentraciones de la disolución de ambos compuestos se refiere, siendo 10⁻⁵M para el compuesto 1 y 5·10⁻⁶M para el CB8, obteniéndose así una relación “huésped-anfitrión” 2:1.

Una vez preparada la disolución se obtuvo su espectro UV-Vis y se comparó con el obtenido para una disolución 10⁻⁵M del compuesto 1 en agua, Figura 6.

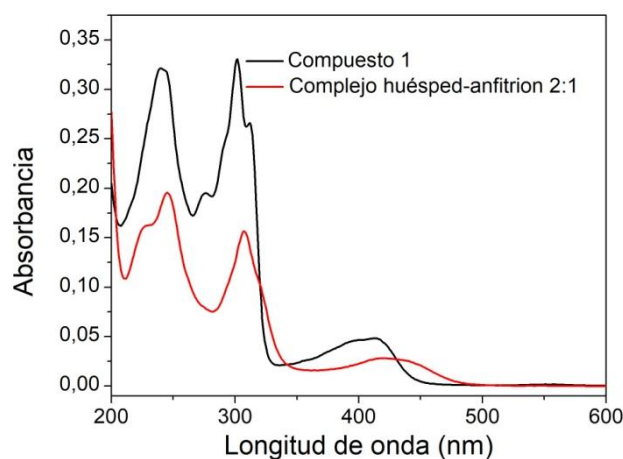


Figura 6. Espectros UV-Vis para el compuesto 1 y para el complejo “huésped-anfitrión” 2:1 formado, en disolución.

Como se puede observar, el espectro del compuesto 1 muestra bandas de absorbancia en torno a 240, 310 y 425 nm, todas ellas correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. El espectro del complejo “huésped-anfitrión” también muestra las mismas bandas que el compuesto 1 ya que el CB8 no da ninguna banda significativa en el espectro de absorción UV-Vis. Sin embargo, se observan dos diferencias fundamentales entre ambos espectros; la primera, un desplazamiento batocrómico, hacia mayores

longitudes de onda, de todas las bandas respecto al compuesto 1 y la segunda, una disminución en la intensidad de todas las bandas para el espectro del complejo “huésped-anfitrión”. Estos hechos corroboran la formación del complejo “huésped-anfitrión” en proporción 2:1 esto es, dos moléculas del derivado del antraceno en la cavidad interna del CB8 como ya fue demostrado por Carvalho y col.¹⁷

5.2. Formación del complejo sobre un soporte sólido y su caracterización.

5.2.1. Estudio del tiempo de incubación óptimo para la deposición del compuesto sobre un soporte sólido.

Una vez asegurada la formación de complejo en disolución, el siguiente paso fue estudiar la posibilidad de formar una película homogénea de dicho compuesto sobre un sustrato sólido, uno de los objetivos de este trabajo de fin de grado. Para ello, se hizo uso de la microbalanza de cristal de cuarzo, QCM. Así, se introdujo un sustrato de QCM en la disolución del compuesto “huésped-anfitrión” 2:1 y se determinó la variación de frecuencia del mismo a lo largo del tiempo de incubación. Una variación en la frecuencia será indicativo de una deposición de material sobre el sustrato acorde a la ecuación de Sauerbry (Ecuación 1), mientras que si no tiene lugar tal variación en la frecuencia, significa que no se deposita material.

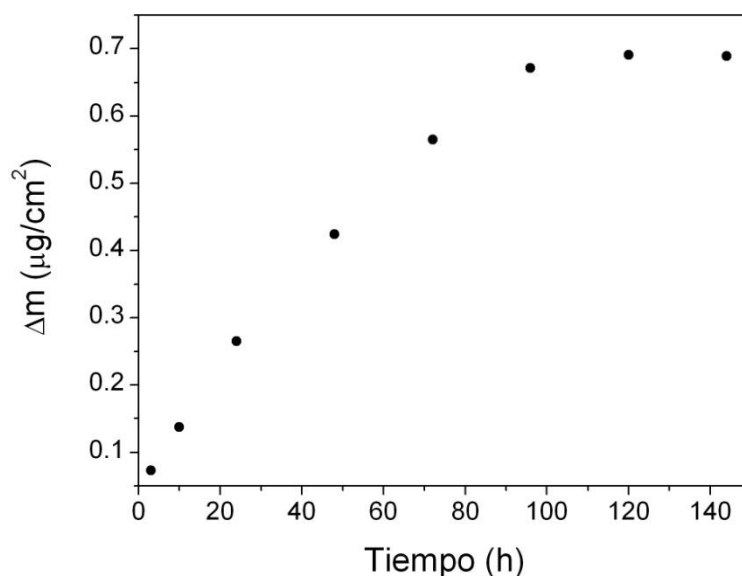


Figura 7. Representación de la variación de masa frente al tiempo.

La Figura 7, muestra como tiene lugar una variación de la masa depositada con el tiempo de incubación, lo cual indica que se produce la deposición de complejo formado en disolución sobre el sustrato de QCM. Asimismo, se observa que a partir de 96 horas de tiempo de incubación no se produce variación alguna en la masa

depositada, indicando que este es el tiempo para el cual tiene lugar una deposición completa del complejo sobre el sustrato.

El recubrimiento superficial obtenido a las 96 horas, acorde a la ecuación de Sauerbry, fue de $1,02 \cdot 10^{14}$ moléculas/cm². Si asumimos un área de 105 \AA^2 /molécula para el CB8²¹ y dado que las dos moléculas del compuesto 1 que forman el complejo se encuentran en la cavidad del CB8 por lo que no ocupan área efectiva nos da un recubrimiento superficial teórico de $0,95 \cdot 10^{14}$ moléculas/cm² en perfecto acuerdo al obtenido experimentalmente lo que parece indicar que se ha formado una monocapa homogénea y compacta del complejo “huésped-anfitrión” 2:1 sobre un soporte sólido.

5.2.2. Caracterización de la película formada por el complejo “huésped-anfitrión” en un soporte sólido.

Una vez realizado el estudio de formación del complejo en disolución y del tiempo necesario para la deposición del complejo sobre un sustrato sólido, se realizó la incubación de un sustrato de cuarzo durante 96 horas para demostrar la deposición del complejo sobre el mismo haciendo uso de la espectroscopía UV-Vis, Figura 8. Como puede observarse, aparecen las mismas bandas y en la misma posición que las formadas por el complejo en disolución, por lo que se puede afirmar que se ha logrado depositar el complejo “huésped-anfitrión” 2:1 formado en disolución sobre un soporte sólido, uno de los objetivos de este trabajo de fin de grado.

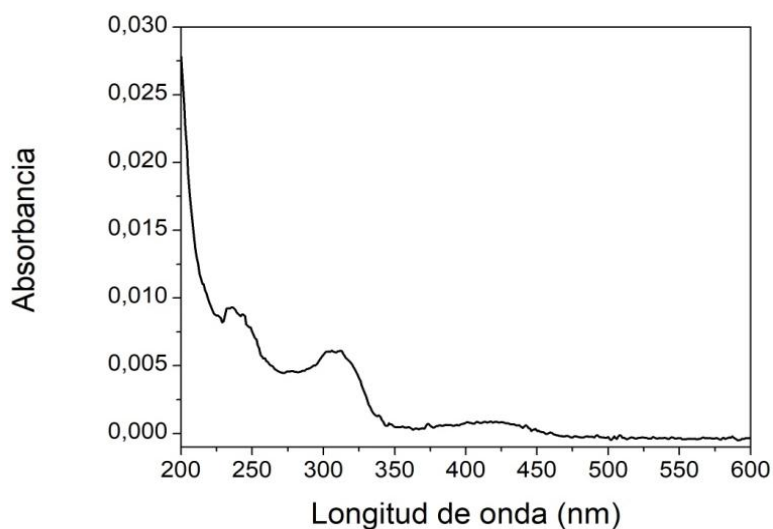


Figura 8. Espectro UV-Vis del complejo “huésped-anfitrión” depositado sobre un sustrato de cuarzo.

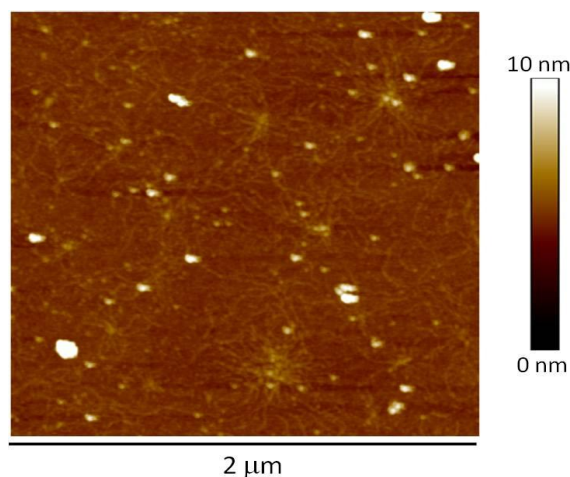


Figura 9. Imagen de AFM de una película del complejo “huésped-anfitrión” formada sobre la superficie de una mica.

Mediante la microscopía de fuerza atómica se llevó a cabo un estudio de la topografía de la monocapa del complejo formada sobre una mica después de 96 horas de incubación en una disolución del complejo “huésped-anfitrión” 2:1, Figura 9. En ella, se observa que se trata de una película bastante homogénea y uniforme aunque con algún agregado aislado sobre su superficie, siendo reconocibles por la brillantez de los mismos.

5.3. [4+4] Fotodimerización del compuesto 1 sobre un soporte sólido.

Una vez conseguido la formación de una monocapa de este complejo “huésped-anfitrión” sobre un sustrato sólido, el siguiente objetivo fue intentar llevar a cabo la [4+4] fotodimerización del compuesto 1 dentro de la cavidad del CB8 tal y como ocurre en disolución, pero en esta ocasión sobre un soporte sólido.

Para ello se irradió un sustrato de cuarzo sobre el cual se había depositado el complejo “huésped-anfitrión” 2:1 con una lámpara UV-Vis de 365 nm durante 30 minutos, tiempo estimado por Carvalho y col¹⁷ para lograrlo en disolución. Una evidencia de que ha tenido lugar la [4+4] fotodimerización del compuesto 1 en la cavidad del CB8 es la desaparición de la banda a 425 nm en el espectro UV-Vis. Por lo que este estudio se llevó a cabo sobre sustratos de cuarzo y mediante la espectroscopía UV-Vis. Sin embargo, como puede apreciarse en la Figura 10 se observa que 30 min de irradiación no son suficientes para lograr la desaparición de dicha banda. No obstante, dado que se había producido una reducción considerable de la intensidad de la banda, se irradió el sustrato con una lámpara UV-Vis de 254 nm durante 30 segundos a fin de comprobar la reversibilidad de la [4+4] fotodimerización del compuesto 1, como había sido demostrado en disolución. La reversibilidad de la [4+4] fotodimerización del compuesto 1 se confirmaría por el aumento de la intensidad de la banda a 425 nm una

vez irradiada la muestra a 254 nm así como de la banda entorno a 310. Es necesario indicar en este punto que la eficiencia de la reversibilidad de esta [4+4] fotodimerización es del 90% en disolución.¹⁷

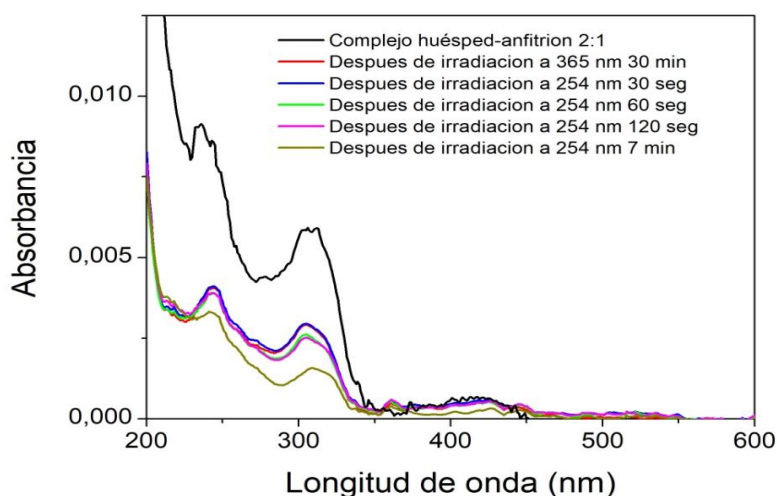


Figura 10. Espectros UV-Vis para el complejo “huésped-anfitrión” 2:1 sobre un soporte sólido y una vez irradiado a 365 nm o 254 nm a distintos tiempos.

Como puede observarse en la Figura 10, no hubo cambios significativos en la intensidad de la banda, por lo que se aumentó el tiempo de irradiación a la longitud de onda de 254 nm en 60 y 120 segundos, sin observarse cambios aparentes en la intensidad de la banda hasta que el tiempo de irradiación fue de 7 minutos, donde se observa la desaparición prácticamente de la banda a 425 nm así como una continua disminución de la intensidad de la banda a 310 nm. Estos resultados parecen indicar o bien que no tiene lugar la reacción de [4+4] fotodimerización del compuesto 1 sobre un soporte sólido como ocurre en disolución, que tiene lugar una degradación del compuesto 1 durante la irradiación o dado que después de 7 minutos de irradiación a 254 nm la banda a 425 nm desaparece, que la energía de la lámpara UV-vis a 365 nm durante 30 minutos de irradiación no fue suficiente para llevar a cabo la [4+4] fotodimerización del compuesto 1.

A fin de elucidar estas hipótesis, se llevó a cabo una metodología similar a la descrita con anterioridad pero modificando alguna de las condiciones experimentales como tiempo de irradiación, hasta 45 minutos a 365 nm, e incluso el uso de la variable térmica mediante la introducción del sustrato en un horno controlando la temperatura a 70 °C, a fin de facilitar la reacción [4+4] fotodimerización, es decir, lograr la desaparición de la banda a 425 nm indicativo del éxito de dicha reacción como fue observado en disolución.

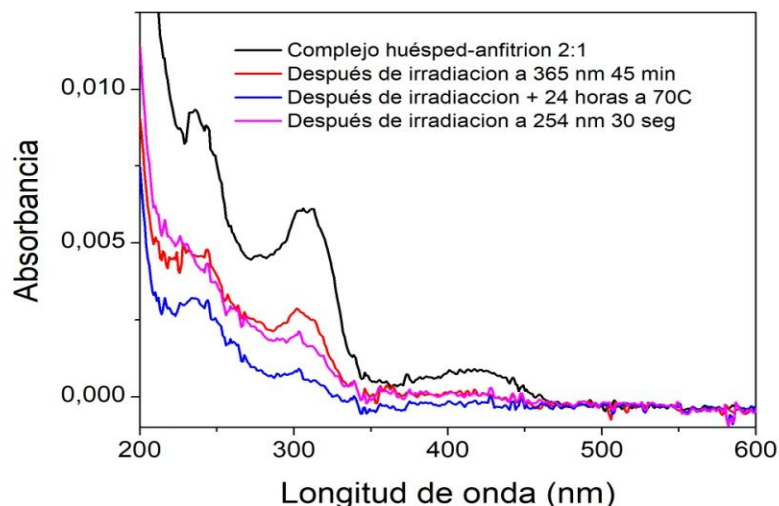


Figura 11. Espectros UV-Vis para el complejo “huésped-anfitrión” 2:1 sobre un soporte sólido y una vez irradiado a 365 nm durante 45 min más expuesto durante 24 horas a 70 °C y posterior irradiación a 254 nm durante 30 s.

En este nuevo método, Figura 11, pese al aumento de tiempo de irradiación a la longitud de onda de 365 nm a 45 minutos, no se consiguió la eliminación completa de la banda a 425 nm. Para intentar llegar a su eliminación total, se hizo uso del horno, introduciendo el sustrato en él durante 24 horas a una temperatura constante de 70°C. De igual manera que en el experimento anterior, al existir una disminución significativa de la banda, se irradió durante 30 segundos a 254 nm para comprobar la reversibilidad de la [4+4] fotodimerización del compuesto 1. Como se puede apreciar en la Figura 11, los resultados indican una mínima eficiencia en la reversibilidad de la [4+4] fotodimerización ya que se observó un aumento de la intensidad tanto de la banda a 425 como a 310 nm. De este modo se puede afirmar el proceso de reversibilidad [4+4] fotodimerización en soportes sólidos, de igual manera que en disolución, pero con menos eficiencia. Por otra parte, esta mala eficiencia puede ser resultado de la insuficiente longitud de onda de radiación que no consigue eliminar la banda a 425 nm en su totalidad ni aun con la influencia del efecto térmico.

Con el fin de poder aumentar la eficiencia de la reversibilidad de la [4+4] fotodimerización, siguiendo la misma metodología que los experimentos anteriores, se cambia la lámpara de 365 nm por una lámpara LED de 400 nm, siendo de una longitud de onda similar a la banda que se desea eliminar, reduciendo así el tiempo de irradiación a 15 minutos debido a su mayor energía de irradiación.

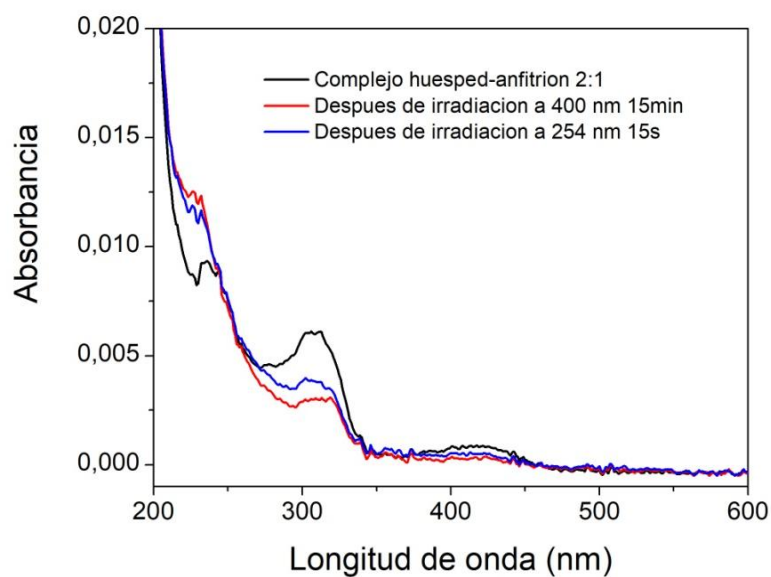


Figura 12. Espectros UV-Vis para el complejo “huésped-anfitrión” 2:1 sobre un soporte sólido y una vez irradiado a 400 nm durante 15 min y a 254 nm durante 15 s.

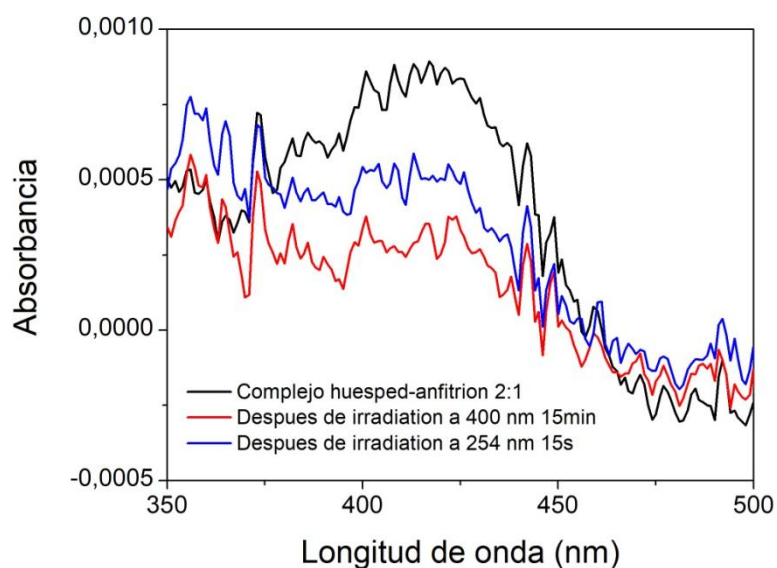


Figura 13. Ampliación de la zona de interés de los espectros UV-Vis mostrados en la Figura 12.

Como puede observarse en la Figura 12, se produce la eliminación completa de la banda a 425 nm así como una reducción considerable de la intensidad de la banda a 310 nm una vez irradiado el sustrato durante 15 min con la lámpara LED lo que parece indicar que ha tenido lugar la reacción [4+4] fotodimerización. Para comprobar la reversibilidad de la misma, se procedió a irradiar el sustrato durante 15 segundos a 254 nm. Como puede observarse, tanto en la Figura 12 como en la Figura 13, una ampliación de la zona de interés de la Figura 12, se observa como después de la

irradiación a 254 nm se produce un aumento de la intensidad tanto de la banda a 425 nm como de la banda a 310 nm lo que es indicativo de la reversibilidad de la reacción [4+4] fotodimerización del compuesto 1 dentro de la cavidad del CB8 y sobre un soporte sólido, cumpliéndose así el otro de los objetivos de este trabajo de fin de grado, el estudio de los procesos fotoquímicos reversibles que tenía lugar en disolución sobre un soporte sólido, con una eficiencia significativa.

A fin de estudiar la morfología de la muestra tras las distintas irradiaciones y así tener una visión de la película formada por el complejo “huésped-anfitrión” se llevaron a cabo medida, mediante la microscopía de fuerza atómica, Figura 14.

La imagen de la izquierda en la Figura 14, se corresponde a la Figura 9 descrita anteriormente, en la que se observa una película homogénea y uniforme con algún agregado puntual en su superficie. A continuación, después de la primera irradiación (15 min a 400nm), se muestra como la superficie no se dispone de una manera uniforme, observándose la formación de cierta estructura no observada con anterioridad y desapareciendo los agregados más brillantes. En la imagen de la derecha, una vez irradiada la muestra durante 15 segundos a 254 nm, se observa cómo se incrementa la formación de una estructura más rugosa y la aparición de agregados esto es, se produce una modificación de la estructura del complejo tras las sucesivas irradiaciones.

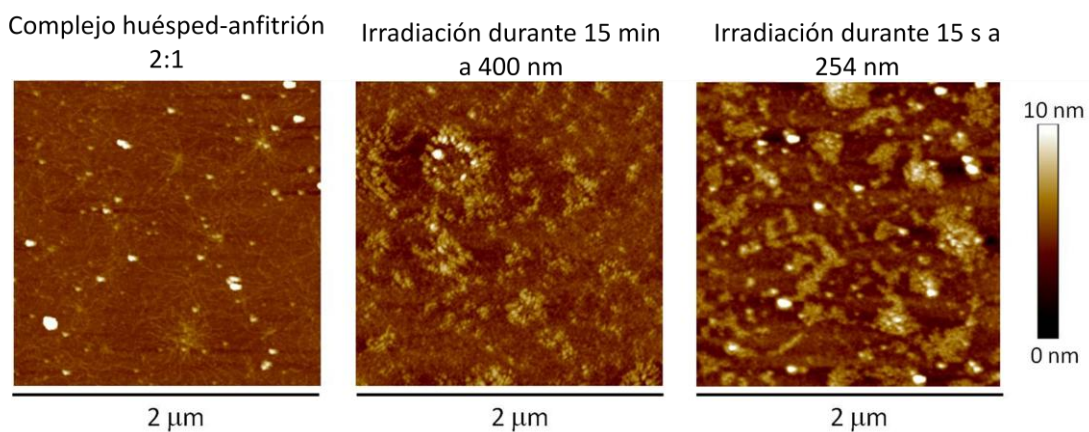


Figura 14. Imágenes de AFM del proceso reversible de la [4+4] fotodimerización.

Con el fin de conseguir la reversibilidad de [4+4] fotodimerización de una manera continuada, es decir, mediante un proceso de ciclación, se repitió sucesivamente las irradiaciones a las longitudes de ondas y tiempos óptimos ya utilizados anteriormente, Figura 15 y 16.

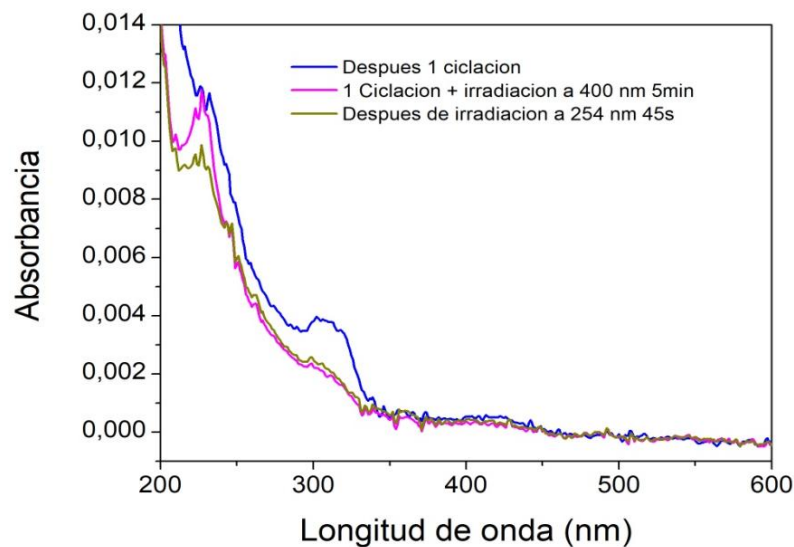


Figura 15. Espectros UV-Vis para el complejo “huésped-anfitrión” 2:1 una vez realizado un ciclo de irradiación y su posterior irradiación a 400 nm durante 5 min y a 254 nm durante 45 s.

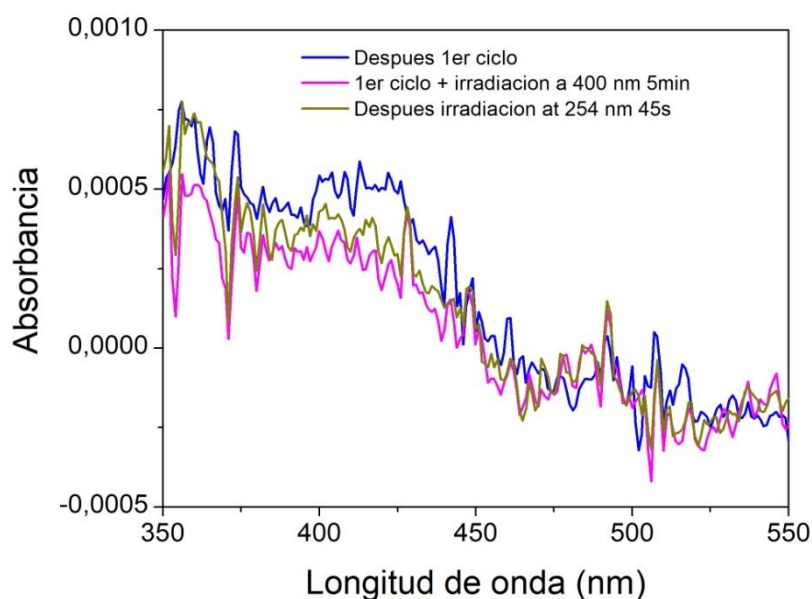


Figura 16. Ampliación de la zona de interés de los espectros UV-Vis mostrados en la Figura 15.

A la vista de los resultados, se observa que tras un primer ciclo de reversibilidad de la reacción [4+4] fotodimerización del compuesto 1, un segundo ciclo no parece ser muy efectivo ya que al irradiar a 400 nm durante 15 min la muestra aunque si se consigue una reducción considerable de la banda a 425 nm, tras la irradiación a 254 nm durante 15 s, sólo se consigue un pequeño aumento de la intensidad de las bandas a 425 y 310 nm. Por lo tanto, podemos concluir que una sucesiva ciclación del proceso reversible de la [4+4] fotodimerización no es tan efectiva tras un primer ciclo sobre un soporte sólido.

6. Conclusiones

Mediante la realización de este trabajo de fin de grado, se ha conseguido demostrar la formación de películas homogéneas del complejo “huésped-anfitrión” en proporción 2:1 del compuesto 1 y del CB8 sobre sustratos sólidos, con la presencia de algún agregado como fue observado por microscopía de fuerza atómica. Se trata de un gran avance, ya que este novedoso método para la formación de monocapas en sólidos parece ser prometedor debido a su facilidad y bajo coste.

Por otra parte, también se estudió el efecto fotoquímico reversible de la reacción [4+4] fotodimerización en este tipo de complejos en vistas a fabricar interruptores moleculares. Se ha conseguido la reversibilidad de dicha reacción en un primer ciclo como fue observado en disolución y por primera vez sobre un soporte sólido lo cual ha sido un logro a destacar aunque posteriores ciclos no mostraron tal reversibilidad.

La utilización de otras moléculas de interés en un futuro, podría hacer más eficaz la reversibilidad de este tipo de reacciones en vista a lograr interruptores moleculares eficientes sobre soportes sólidos.

7. Bibliografía

- 1) Márcia Isabel Duarte Pessêgo. Complejos supramoleculares derivados de cucurbit[7]urilos y de calix[4]arenos anfifílicos. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. **2014**.
- 2) K. Szacilowski, *Chem. Rev.*, 108, 3481-3548, **2008**.
- 3) J. Andréasson, U. Pischel, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 174-188, **2010**.
- 4) A. P. de Silva, *Molecular Logic-based Computation*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2013**.
- 5) A. P. de Silva, M. R. James, B. O. F. McKinney, D. A. Pears, S. M. Weir, *Nat. Mater.*, 5, 787-790, **2006**.
- 6) M. Hammarson, J. Andersson, S. M. Li, P. Lincoln, J. Andréasson, *Chem. Commun.*, 46, 7130-7132, **2010**.
- 7) Z. Xie, L. Wroblewska, L. Prochazka, R. Weiss, Y. Benenson, *Science*, 333, 1307-1311, **2011**.
- 8) M. Elstner, K. Weisshart, K. Müllen, A. Schiller, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 8098-8100, **2012**.
- 9) S. J. Chen, Y. H. Yang, Y. Wu, H. Tian, W. H. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 22, 5486-5494, **2012**.
- 10) S. Erbas-Cakmak, E. U. Akkaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 11364-11368, **2013**.
- 11) U. Pischel, J. Andréasson, D. Gust, V. F. Pais, *ChemPhysChem*, 14, 28-46, **2013**.
- 12) U. Pischel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 1356-1358, **2010**.
- 13) J. Andréasson, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Chem. Eur. J.* 15, 3936-3939, **2009**.
- 14) J. Andréasson, U. Pischel, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11641-11648, **2011**.
- 15) F. Biedermann, I. Ross, O. A. Scherman, *Polym. Chem.*, 5, 5375-5382, **2014**.

- 16) H. Bouas-Laurent, J. -P. Desvergne, in *Photochromism: Molecules and Systems*, ed. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 561-630, **2003**.
- 17) C. P. Carvalho, Z. Domínguez, J. P. De Silva, U. Pischel, *Chem. Commun.*, 51, 2698-2701, **2015**.
- 18) P. Cea, L. M. Ballesteros, S. Martín, *Nanofabrication*, 1, 96-117, **2014**.
- 19) M. A. Zalazara, F. A. Guarnieri, *Mecánica Computacional*, 28, 2123-2136, **2009**.
- 20) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir*, 1, 45-52, **1985**.
- 21) J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4844-4870, **2005**.