

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS CON ANTRACENO Y TIOUREAS PARA EL RECONOCIMIENTO DE ANIONES

Pilar Calero Rodríguez, Teresa Pardo Vicente*, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenon Galarza

RESUMEN

Se han sintetizado y caracterizado nanopartículas de sílice híbridas bi-funcionalizadas, y estudiado sus propiedades ópticas de emisión, en presencia de aniones, en disoluciones de acetonitrilo. Se prepararon derivados del alcoxilano N-butil-N'-[3-(trimetoxisil) propil] tiourea **1**, N-fenil-N'-[3-(trimetoxisil)propil]tiourea **2** y 3-((antraceno-10-il) metiltio)propiltriethoxisilano **3** que se usaron para funcionalizar nanopartículas de sílice LUDOX con un diámetro medio de 18 ± 2 nm. La funcionalización de la superficie de la nanopartícula tuvo dos enfoques diferentes: El primero, uniendo consecutivamente las dos subunidades, las nanopartículas eran funcionalizadas con el derivado del antraceno **3**, (NA sólido) y luego reaccionaban con el ligando correspondiente **1** ó **2** dando los sólidos NA-Pt₃ y NA-Bt₃. Segundo, con el anclaje simultáneo de las subunidades ligando **1** ó **2** y la de señal **3** en proporciones diferentes; de este modo se prepararon las nanopartículas NA₁Pt₁, NA₁Bt₁, NA₁Pt₂ y NA₁Bt₂. Las disoluciones en acetonitrilo de las nanopartículas de NA (5 mg en 20 mL) mostraron bandas del antraceno centradas a ca. 350, 370 y 390. En la excitación a 365 nm, se observó la banda de emisión típica con estructura fina en el rango 390-450 nm. Se realizó un estudio de la probable fluorescencia de las nanopartículas en presencia de aniones orgánicos e inorgánicos.

Palabras clave: antraceno, nanopartículas, tiourea, anión

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLE OF SILICA FUNCTIONALICED WITH ANTHRACENE AND THIOUREA FOR THE RECOGNITION OF ANIONS

ABSTRACT

Bi-functionalised hybrid silica nanoparticles have been synthesised, characterised and their optical emission properties in the presence of certain anions in acetonitrile solutions studied. The alkoxy silane derivatives N-butyl-N'-[3-(trimethoxysilyl) propyl] thiourea **1**, N-phenyl-N'-[3-(trimethoxysilyl)propyl]thiourea **2** and 3-((anthracene-10 yl) methylthio) propyltriethoxysilane **3** were prepared and used to functionalise LUDOX silica nanoparticles with a mean diameter of 18 ± 2 nm. The functionalization of the nanoparticle surface was carried out by two different approaches: The first approach relies in the consecutive grafting of the two subunits; in this protocol, the nanoparticles were first functionalised with anthracene derivative **3** (solid NA) and then reacted with the corresponding binding sites **1** or **2** resulting in solids NA-Pt₃ and NA-Bt₃. The second approach deals with the simultaneous grafting or **2** and the signalling subunit **3** in different ratios. This method was used for the preparation of

* Instituto de Química Molecular Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia
C/ Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España, tpardo@qim.upv.es

nanoparticles NA_1Pt_1 , NA_1Bt_1 , NA_1Pt_3 and NA_1Bt_3 . Acetonitrile suspensions of NA nanoparticles (5 mg in 20 mL) showed anthracene bands centred at ca. 350, 370 and 390. Upon excitation at 365 nm, the typical emission band with fine structure in the 390-450 nm range was observed. The work is completed with a prospective study of the fluorescence of the prepared nanoparticles in the presence of organic and inorganic anions.

Key words: anthracene, nanoparticles, thiourea, anion.

INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos hay un interés creciente en el desarrollo de nuevos conceptos de sensores y los adelantos conseguidos se hacen patentes en los numerosos trabajos sobre ello. En plan clásico, los sensores químicos se construyen por la combinación de dos grupos: las unidades del ligando y la de señal, conectadas a través de enlaces covalentes. El ligando, normalmente, se diseña o se selecciona teniendo presente el tamaño, forma y naturaleza de las especies químicas a ser coordinadas, y con suerte los resultados de las interacciones son selectivas con ciertos huéspedes. Por otro lado, la unidad de señal transforma la interacción del ligando-huésped en un cambio cromó-fluorogénico¹ o del potencial redox². Normalmente sólo se utiliza un tipo de unidad de señal en los sensores químicos, aunque se conocen casos donde los sensores contienen más de un tipo de unidades de señal³.

Los sensores químicos que producen modificaciones del comportamiento de fluorescencia de emisión presentan especial interés. Se han sintetizado y probado gran cantidad de sensores químicos fluorescentes para la detección de cationes metálicos⁴, aniones orgánicos e inorgánicos⁵ y especies neutras⁶.

Recientemente, y como una alternativa para el desarrollo de sondas fluorogénicas, las estructuras ensambladas en superficies presentan gran interés en química⁷. Muchos de estos sistemas involucran el uso de varias unidades químicas, relativamente simples, que se unen en la superficie de nanopartículas o sólidos nanoestructurados. Como resultado de la organización molecular en un soporte sólido, se obtienen nuevas propiedades funcionales de materiales híbridos que amplían sus aplicaciones⁸. Adicionalmente, desde un punto de vista supramolecular, la funcionalización de sólidos nanoestructurados con ciertos grupos para reforzar reconocimiento o cambiando efectos, es particularmente atractivo⁹. Así, la funcionalización de soportes inorgánicos con receptores y tintes fluorescentes pueden superar problemas de síntesis, mostrados en el clásico "punto de ligando-unidad de señal", logrando una proporción y una estrategia eficaz en la preparación de sistemas fluorogénicos.

La organización de moléculas fotoactivas y unidades coordinantes en la superficie de nanopartículas todavía es un campo relativamente reciente, que podría llevar al diseño de nuevos materiales híbridos para uso como etiquetas y/o sensores¹⁰. Además de los ejemplos citados de tintes de adsorción en la superficie de la nanopartícula, la unión covalente es necesaria para obtener adaptaciones estables y evitar reorganizaciones estructurales debido a redistribución del tinte adsorbido en la superficie o entre la superficie y la solución¹¹. También pueden sintetizarse nanopartículas de sílice de una manera fácil y su superficie puede ser modificada usando alcoxisilano¹². Esta versatilidad hace de las nanopartículas de sílice una opción buena como soporte para el injerto de tintes y unidades de coordinación, sobre todo, considerando que estos materiales son transparentes a la luz visible e inerte hasta donde la energía y el proceso de transferencia del electrón están inmersos. Esta aproximación también induce la generación de amplificación y efectos cooperativos asociados con el anclaje independiente del sitio ligando y fluoróforos en cercana proximidad al soporte de superficie¹³. Por ejemplo, esto permite intercomunicación entre ambas subunidades sin la necesidad de un

eslabón del enlace covalente directo entre ellos. También el injerto del receptor y el fluoróforo hacia la superficie de la nanopartícula puede inducir procesos cooperativos como reforzar las constantes del ligando¹⁴. Esta estrategia ha sido substancialmente empleada en el desarrollo de nanopartículas de sílice fluorescente para el reconocimiento de ciertos cationes de metal.

El uso de soportes de sílice, como nanopartículas o localmente superficies "piso", dirige a los nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos hacia la mejora del reconocimiento de iones. Sin embargo, hasta donde nosotros sabemos, sólo se ha descrito un ejemplo que trata de materiales híbridos que usan nanopartículas de sílice para sensores de aniones; este sistema híbrido está basado en la bifuncionalización de nanopartículas de superficie de sílice con un fotocromo del espiropirano como receptor cromogénico y un derivado de la tiourea como ligando¹⁵.

Teniendo presente estos hechos presentamos la síntesis de nuevos materiales híbridos basados en la funcionalización de nanopartículas de sílice con dos subunidades: la del ligando (receptor basado en tiourea) y la de la señal fluorescente (antraceno). Se ha realizado la síntesis, caracterización y estudios del comportamiento de la emisión de disoluciones de nanopartículas preparadas en presencia de ciertos aniones orgánicos e inorgánicos

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos son comerciales: fenilisotiocianato, butilisotiocianato, (3-aminopropil) trimetoxisilano, (3-mercaptopropil)trietoxisilano, 9-clorometilantraceno y disolución coloidal, al 30%, de nanopartículas de sílice de Ludox AS-30 Sílice de Sigma-Aldrich y se usaron sin purificación. Los disolventes fueron de calidad absoluta y para los aniones se utilizaron sales del tetrabutilamonio de Cl⁻, Br⁻, AcO⁻, BzO⁻, CN⁻, HSO₄⁻ y H₂PO₄⁻ y F⁻).

Medidas físicas e instrumentales

Se realizaron los espectros de NMR ¹H y ¹³C usando un espectrómetro de NMR Varian Géminis 300 MHz. Se tomaron los cambios químicos relativos al CHCl₃ residual. La multiplicidad se da como de costumbre. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Para la Microscopía de Electrón de Transmisión (TEM) se obtuvieron las imágenes de las partículas con un Philips CM10 que opera a 20 KeV. Las muestras para TEM fueron preparadas extendiendo una gota de solución de nanopartículas en HEPES sobre gradas estándar de carbono-cubierto cobre (200 malla). Se obtuvieron microanálisis de SEM usando un JEOL 6300 con un descubridor WDS de Instrumentos de Oxford. Las medidas de absorción UV-Vis fueron hechas con un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda-35. El comportamiento de fluorescencia se estudió con un FS900CDT. Todas las disoluciones para los estudios fotofísicos fueron previamente desgasadas. Las disoluciones de los aniones para los estudios fotofísicos (C = 1 x 10⁻² mol dm⁻³) se prepararon en acetonitrilo seco.

Síntesis

La síntesis de los derivados del alcoxisilano es un proceso conocido: reacción del (3-aminopropil)trimetoxisilano con isotiocianato de butilo e isotiocianato de fenilo se obtienen los derivados del trialcoxisilano **1** y **2** con rendimientos altos. El derivado trialcoxisilano **3** fue preparado por una reacción de sustitución nucleofílica entre (3-mercaptopropil)trietoxisilano y 9-clorometilantraceno.

Ejemplos:

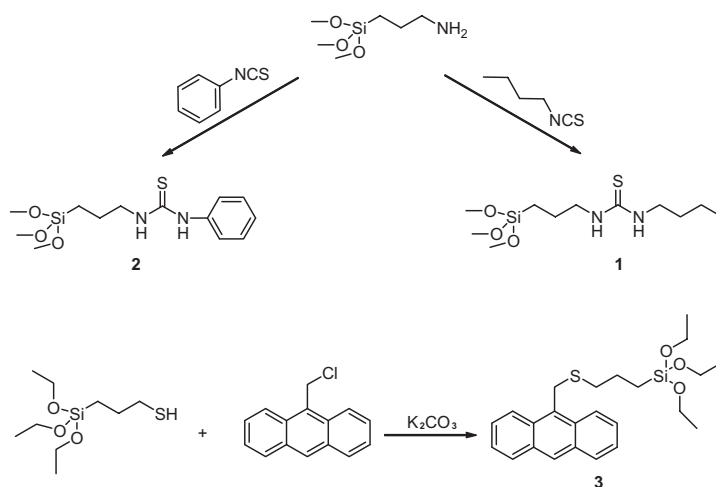
- *Síntesis de N-butil-N'-[3-(trimetoxisil)propil]tiourea (1)*
N-butil-N'-[3-(trimetoxisil) propil]tiourea fue sintetizado por reacción entre 3-aminopropiltrimetoxisilano (1,75 mL, 10 mmol) e isotiocianato del butilo (1,27 mL, 10 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) y con unas gotas de trietilamina (esquema 1). Después de 24 horas se eliminó el disolvente por evaporación y el producto se aisló como aceite amarillento (2,80 g, 95% peso).
- *Síntesis de nanopartículas de sílice funcionalizadas*
La funcionalización de nanopartículas de sílice con las subunidades de señal y ligando se realizó de dos formas: La primera basada en el injerto consecutivo de las dos subunidades; se funcionalizaron nanopartículas con mitades de antraceno; se preparó (NA), y los ligandos correspondientes (en exceso 3 molar al volumen en antraceno) se incorporaron en la superficie de la nanopartícula (NA-Bt₃, NA-Pt₃). La segunda forma fue la funcionalización de nanopartículas por injerto de ambas subunidades (en proporciones molares diferentes) a la vez; estas nanopartículas fueron llamadas N_xBty y N_xPty; los valores x e y indican la proporción de molar entre las subunidades señal y ligando.
- *Síntesis de nanopartículas funcionalizadas con antraceno (NA)*
3 (0,329, 0,75 mmol) se puso en un matraz de fondo redondo y se disolvió con etanol (100 mL), agua (50 mL) y ácido acético (50 mL). Se agregó una suspensión en agua de nanopartículas de sílice (12 mL LUDOX AS-30 sílice coloidal). La mezcla de la reacción se calentó a 80°C agitando durante 48 horas. Después, se evaporó el etanol bajo presión reducida y se agregó NaHCO₃ sólido a la suspensión hasta un valor del pH entre 5 y 6. Las nanopartículas de sílice se aislaron por centrifugación y se lavaron con agua y acetona. El sólido se secó en 70°C durante 16 h.
- *Síntesis de nanopartículas funcionalizadas con butil tiourea y antraceno (NA-Bt₃)*
Las nanopartículas de NA (0,75 g) y 1 (0,12 g, 0,7 mmol) fueron agregadas a acetonitrilo seco (50 mL). La mezcla resultante estuvo a reflujo durante 24 horas. Las nanopartículas sólidas se obtuvieron por centrifugación y se lavaron varias veces con agua y acetona. El sólido final se secó a 70°C durante 16 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Diseño, síntesis y caracterización

Los puntos de anclaje y las subunidades de señal utilizados en la preparación de las nanopartículas híbridas se muestran en el esquema 1. Las moléculas de ligandos 1 y 2 fueron preparadas por la reacción entre (3-aminopropil)trimetoxisilano y butilisotiocianato (para 1) y fenilisotiocianato (para 2) en diclorometano en presencia de trietilamina como catalizador.

Los productos finales se aislaron, con rendimientos casi cuantitativos, por evaporación de diclorometano y se caracterizaron por las técnicas normales. Los ¹H-NMR del compuesto **1** muestra los protones de tiourea N-H a 6,20 y 6,37 ppm. Los rasgos más importantes del ¹H-NMR espectro del compuesto **2** eran la aparición de los signos aromáticos en el rango de 7,05 a 7,20 nm y las señales de los protones de N-H de la mitad de tiourea centrados a 6,27 y 8,41 ppm. El cambio del campo bajo observado por los protones de tiourea en el receptor **2**, cuando se comparó con el **1**, está relacionado con la presencia del anillo aromático en la estructura del anterior. La formación de las mitades de tiourea en **1** y **2** también fue confirmada por la presencia de la señal del carbono cuaternario de la tiourea centrada a 181 nm en el ¹³C-NMR espectro.



Esquema 1. Síntesis y estructura de los derivados 1-3 del trialcoxilsilano

La síntesis del derivado del antraceno **3** se realizó por reacción de sustitución nucleofílica entre (3-mercaptopropil)trietoxisilano y 9-clorometilantraceno en acetonitrilo seco y carbonato de potasio con un rendimiento casi cuantitativo. Los $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **3** dan las señales típicas de la mitad del antraceno, i.e. dos tripletes centrados a 7,45 y 7,55 ppm, dos pares de dobletes a 8,00 y 8,33 ppm y un singlete centrado a 8,40 ppm. El espectro se completa con un singlete del metileno localizado entre el antraceno y el átomo de azufre centrado a 4,73 ppm y dos tripletes a 2,70 y 0,78 ppm asignados a las mitades del metileno entre los átomos de azufre y silicio.

Se seleccionaron nanopartículas de sílice como soportes inorgánicos para el injerto del anión ligando y la subunidad de señal, debido a su superficie localmente plana, las reacciones de funcionalización conocidas y la dispersión fácil en disolventes orgánicos. Se prepararon nanopartículas de sílice cubiertas usando los derivados del trialcoxisilil **1-3** con los procedimientos por Montalti¹⁶. En este proceso de síntesis, las nanopartículas de sílice disponibles comercialmente se calentaron a 70° C en una mezcla de agua:etanol:acético (1:2:1) en presencia de la subunidad de cubrimiento. La purificación consistió en la evaporación del etanol, neutralización del ácido acético con hidrogenocarbonato de sodio, centrifugación y lavados de las nanopartículas con acetona.

La funcionalización de la superficie de la nanopartícula se realizó de dos modos diferentes: el primero consistió en el injerto consecutivo de las dos subunidades; las nanopartículas se funcionalizaron con mitades del antraceno (NA sólido) y entonces reaccionaron en los correspondientes puntos del ligando **1** ó **2**, produciendo sólidos NA-Bt₃ y NA-Pt₃; el segundo se realizó al acercar de modo simultáneo **1** ó **2** y la subunidad de señal **3** en proporciones diferentes. Las nanopartículas diferentes fueron preparadas simplemente por modulación de las concentraciones de los derivados del alcoxisilano en la mezcla de la reacción. Este acercamiento produjo la preparación de nanopartículas identificadas como NA_xBt_y y NA_xPt_y, donde la ausencia del choque entre la subunidad de la señal y la del ligando indica el proceso de injerto simultáneo y los valores de x e y especifican las proporciones molares de las

subunidades de señal/ligando usadas en la mezcla de la reacción. Las nanopartículas NA₁Bt₁, NA₁Pt₁, NA₁Bt₃ y NA₁Pt₃ fueron preparadas por este procedimiento. Una representación esquemática de nanopartículas fluorescentes híbridas se muestra en la figura 1. Las cantidades de puntos de ligando y las subunidades de señal fijadas en los materiales diferentes fueron determinadas a través de análisis termogravimétrico y microanálisis de SEM (tabla 1).

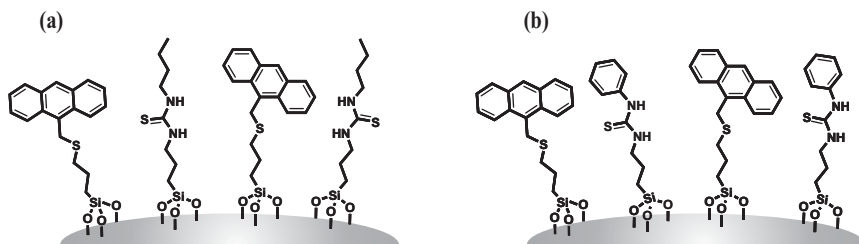


Figura 1. Representación esquemática de nanopartículas híbridas cubiertas de butiltiourea y antraceno(a) y feniltiourea y antraceno(b)

Tabla 1. Contenido de subunidades de señal y ligando en nanopartículas híbridas

	1 (mol/mol SiO ₂)	2 (mol/mol SiO ₂)	3 (mol/mol SiO ₂)	Distancia (Å)
NA	-	-	0,0042	22,1
NA-Pt ₃	-	0,0125	0,0042	11,7
NA-Bt ₃	0,0100	-	0,0042	12,8
NA ₁ Pt ₁	-	0,0086	0,0086	11,6
NA ₁ Bt ₁	0,0130	-	0,0130	9,4
NA ₁ Pt ₃	-	0,0052	0,0017	19,0
NA ₁ Bt ₃	0,0078	-	0,0026	14,8

En las dos etapas del proceso, el antraceno funcionalizado sólido NA fue sintetizado primero. Se obtuvo un sólido con un contenido final de 0,0042 mol 3/mol SiO₂. Se realizaron medidas de microscopía de transmisión de electrón (TEM) para determinar el tamaño y agregación de nanopartículas de NA. Las nanopartículas de sílice LUDOX cubiertas muestran un diámetro medio entre 18 ± 2 nm que cambiaron a 20 ± 2 nm cuando se une con 3 (NA sólido). Este aumento significativo en el diámetro medio se atribuyó a la capa de la superficie de la nanopartícula con la mitad del antraceno. El número de mitades del antraceno presente en una sola nanopartícula puede estimarse en base a tres parámetros: el contenido de antraceno (determinado por termogravimetría y microanálisis de SEM), los radios de la partícula y la superficie de las nanopartículas de LUDOX.

Para la preparación de sólidos NA-Pt₃ y NA-Bt₃, las nanopartículas de NA reaccionaron con 1 y 2, respectivamente, usando una proporción de subunidades 3:1 ligando-sígnal, en acetonitrilo a reflujo durante 24 horas. Se llevaron a cabo los análisis elementales y termogravimétrico para determinar la cantidad de puntos de unión con la superficie de las nanopartículas NA-Pt₃ y NA-Bt₃. Se determinó una proporción de 0,0100 y 0,0125 mmol de ligando /mmol SiO₂, para los materiales funcionalizados de butiltiourea y feniltiourea, en los

sólidos preparados. La proporción molar final entre las subunidades ligando y señal en NA-Bt₃ es 2,4 que en el caso de NA-Pt₃ es 3,0. La imagen de TEM de ambas nanopartículas híbridas muestra un diámetro medio de 20 ± 2 nm. Estas nanopartículas bifuncionalizadas soportan a 1100 moléculas unidas (la suma de subunidades de la unión y las de la señal). La media distancia entre dos subunidades 12,8 y 11,7 Å para NA-Bt₃ y NA-Pt₃, respectivamente.

Para estudiar el efecto ejercido en las propiedades de los materiales híbridos, un segundo anclaje se basó en el injerto simultáneo de las subunidades de ligando y de señal. A este respecto, se prepararon nanopartículas cubiertas caracterizadas por diferentes proporciones de las subunidades ligando-sílice usando los compuestos **1** y **2** y el derivado del antraceno **3** modificando la concentración del derivado del alcoxisilano en la mezcla de la reacción; se prepararon cuatro nanopartículas cubiertas. Cuando la proporción fue 1 molar se obtuvieron las nanopartículas cubiertas NA₁Pt₁ y NA₁Bt₁. La composición de cubierta para estas nanopartículas, según datos de termogravimetría y microanálisis de TEM, fue cercana a las mezclas de la reacción. Para mol antraceno/mol SiO₂ y mol tiourea/mol SiO₂ en NA₁Pt₁ fue 0,0086/0,0086 y para NA₁Bt₁ fue 0,0130/0,0130 (tabla 1). La cantidad diferente de grupos fijados en ambos pueden atribuirse al volumen de la subunidad butilo si se compara con el fenilo. La distancia media entre dos moléculas en NA₁Pt₁ es 11,6 Å, y la distancia entre dos subunidades en NA₁Bt₁ es 9,4 Å. Esto indica la formación de una monocapa más densa en la superficie de la nanopartícula con tiourea butilo como ligando. Por medio del TEM se determinó el diámetro medio de las nanopartículas bifuncionalizadas; ambas NA₁Pt₁ y NA₁Bt₁ presentaron casi el mismo diámetro medio (20 nm); la figura 2 muestra una imagen de ambas nanopartículas híbridas.

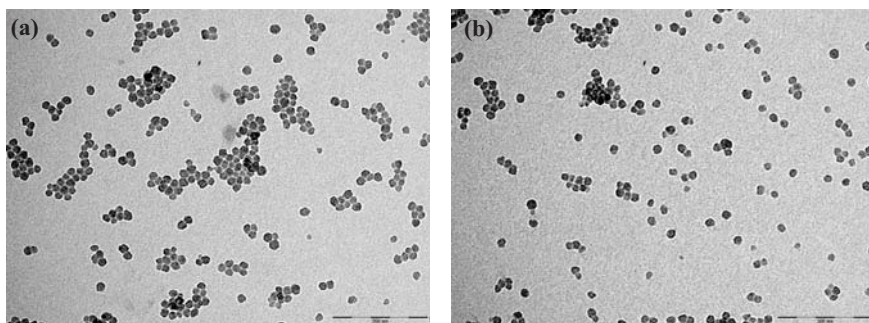


Figura 2. Imagen TEM de las nanopartículas híbridas NA₁Bt₁ (a) and NA₁Pt₁ (b)
En ambas imágenes las barras corresponden a 200 nm.

Las nanopartículas cubiertas NA₁Pt₃ y NA₁Bt₃ fueron preparadas por el mismo procedimiento pero cambiando la fracción molar de los componentes. En estos materiales la proporción entre unidades ligando y señal fue fijada a 3:1. La composición de recubrimiento para estas nanopartículas fue relativamente cercana a la presentada por la mezcla de la reacción. Las medidas de TEM para determinar el diámetro medio de las nanopartículas del bifuncionalizadas, mostraron diámetros medios de 20 nm para ambos sólidos NA₁Bt₃ y NA₁Pt₃.

Como una conclusión, una ventaja del segundo proceso es el hecho que sólo un paso de funcionalización asegura procedimientos de síntesis más rápidos y, también, la homogeneidad de la monocapa formada con el ligando.

Comportamiento de la emisión

Estas familias de nanopartículas cubiertas llevando antraceno como subunidad de señal fluorescente y tioureas como ligandos son posibles materiales híbridos sensores para reconocimiento de aniones por cambios en fluorescencia. Para verificar la habilidad de los materiales híbridos preparados para el reconocimiento selectivo de especies aniónicas se realizaron las medidas UV-visibles. Disoluciones de nanopartículas de NA (5 mg en 20 mL) en acetonitrilo mostraron las bandas del antraceno típicas centradas a ca. 350, 370 y 390 nm. Esto indica que el procedimiento usado para la preparación de nanopartículas bifuncionalizadas no cambió los rasgos fotoquímicos de la mitad del antraceno, básicamente. Los mismos rasgos UV-visibles se observaron en disoluciones de acetonitrilo (5 mg de nanopartículas en 20 mL de acetonitrilo seco) de NA-Bt₃, NA-Pt₃, NA₁Bt₁, NA₁Pt₁, NA₁Bt₃ y NA₁Pt₃ que muestran en todos los casos las bandas características de los grupos del antraceno.

Se midió la fluorescencia de las disoluciones nanoparticulares de NA en acetonitrilo. En la excitación a 365 nm, se observó la típica banda ancha de emisión con fina estructura en el rango 390-450 nm. Los espectros de emisión también fueron caracterizados por la ausencia de bandas de la emisión en el rango 450-600 nm típico de formación del excímero/excipleto. Esta ausencia de bandas en el salto a rojo indicó que no hay ninguna interacción entre las dos subunidades del antraceno casi localizadas (la distancia entre dos mitades del antraceno es ca. 22,1 Å). Teniendo en cuenta la distancia necesaria en solución para las formaciones del excímero, estimado para ser ca. 8 Å (en cloroformo), la ausencia de esta banda en el NA sólido parece ser lógica. La misma emisión y la ausencia de bandas en el cambio a rojo se encontró en disoluciones de acetonitrilo (5 mg en 20 mL) para las nanopartículas híbridas bifuncionalizadas de NA-Bt₃, NA-Pt₃, NA₁Bt₁, NA₁Pt₁, NA₁Bt₃ y NA₁Pt₃. La figura 3 muestra el espectro de la emisión para nanopartículas NA-Pt₃ en acetonitrilo (exc = 365 nm).

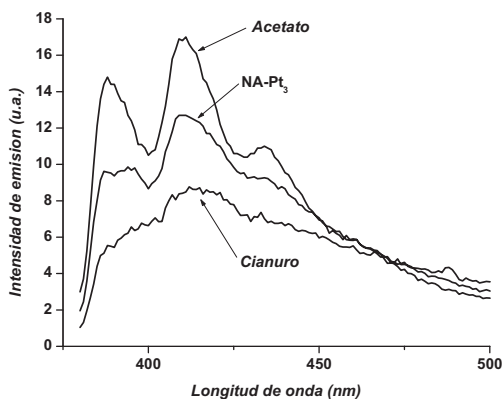


Figura 3. Espectro de fluorescencia de la partícula híbrida NAPT₃ en acetonitrilo ($\lambda_{exc} = 365$ nm) y en presencia de cianuro y acetato.

Para verificar la respuesta hacia un compuesto orgánico (acetato, benzoato) y a los aniones inorgánicos (fluoruro, cloruro, bromuro, cianuro, dihidrógeno fosfato y hidrógeno sulfato) se realizaron una serie de medidas de fluorescencia con disoluciones preparadas con nanopartículas cubiertas (5 mg) en acetonitrilo seco (20 mL) y se llevaron a cabo las valoraciones fluorimétricas con los aniones correspondientes. El primer material probado fue

NA; este sólido no contiene puntos ligando y sirve de modelo. La adición de cantidades crecientes de aniones a la disolución en acetonitrilo de NA indujo cambios despreciables en la intensidad de la banda de emisión del antraceno. La respuesta negativa observada es una consecuencia clara de la ausencia de puntos de anclaje en la superficie de nanopartículas de NA.

En un segundo paso se estudió el comportamiento de la emisión de nanopartículas bifuncionalizadas. Las tendencias generales en la intensidad de emisión observada con la adición de aniones se resume con el estudio detallado del comportamiento de disoluciones en acetonitrilo de nanopartículas NA-Pt₃. Se realizó la valoración fluorescente, con adición de aniones, a disoluciones de NA-Pt₃ en acetonitrilo (5 mg en 20mL de acetonitrilo seco) en presencia de 7 equivalentes del anión correspondiente. Se observaron tres comportamientos principalmente: (i) el cambio pobre, (ii) la mejora de fluorescencia y (iii) la mejora de la fluorescencia acoplada con un apagamiento al alcanzar una cierta cantidad de equivalentes del anión. Así, la suma de cantidades crecientes de anión sulfato ni indujo cambios pobres en la intensidad ni en la posición de las bandas de la emisión. Por otro lado, adición de cantidades crecientes de fosfato, acetato, benzoato, cloruro y bromuro indujeron un aumento moderado (aproximadamente 1,4-pliege) de la intensidad de emisión del antraceno. Se atribuye esta mejora en la coordinación de los aniones citados con el punto de unión de la feniltiourea en la superficie de las nanopartículas que restringe la movilidad del fluoroforo del antraceno excitado desactivando la posibilidad de excitación por los cauces no-emisivos, y llevando a un aumento en la intensidad de la emisión. El tercer comportamiento se observó con cianuro y fluoruro. A este respecto, la adición de cantidades crecientes de ambos aniones (hasta 5 equivalentes) a las disoluciones de acetonitrilo con nanopartículas NA-Pt₃ indujo una mejora en la intensidad de la emisión y, la suma de más equivalentes del anión indujo un apagado moderado de la intensidad de la emisión. Se explicarían esta mejora/disminución de la intensidad de la emisión del antraceno excitado teniendo presente el hecho que el cianuro y fluoruro son de los más básicos de todos los aniones que se probaron. La primera mejora de la emisión se asignaría a una cierta restricción en la movilidad del fluoroforo del antraceno excitado con el anión que liga, considerando que la suma de más equivalentes de los aniones básicos citados habría desprotonado la mitad de N-H unida directamente al anillo del fenil. Esta reacción de transferencia de protón creó una carga negativa en el lugar de unión que sería la responsable de apagar la intensidad de la emisión a través de un proceso PET. Estos procesos de coordinación-desprotonación del ligando urea y/o tiourea son bien conocidos y cuando se acoplan con tintes o unidades fluorescentes son empleados en sensores ópticos de aniones básicos en disolventes orgánicos. La figura 3 muestra el espectro de emisión para nanopartículas NA-Pt₃ en acetonitrilo (exc = 365 nm) en la presencia de acetato y cianuro. Sin embargo, los cambios moderados en la intensidad de la emisión observada son indicativos de perturbación débil de los estados electrónicos del fluoroforo del antraceno. Estos cambios son una consecuencia directa de las interacciones débiles presentadas entre el punto de unión de la tiourea injertada y el blanco de los aniones.

Para completar la caracterización de la interacción del nanopartículas con aniones, las constantes de ligando (constantes de adsorción) para la interacción de NA-Pt₃ con aniones en acetonitrilo, fueron determinadas realizando un análisis con los datos de la valoración de fluorescencia del tipo Langmuir, usando la ecuación (1).

$$I = I_L \frac{Kc}{1 + Kc} \quad ; \quad c = \frac{-\left\{ \frac{1}{K} + \frac{n_M}{V} - c_0 \right\} + \sqrt{\left(\frac{1}{K} + \frac{n_M}{V} - c_0 \right)^2 + \frac{4c_0}{K}}}{2} \quad (1)$$

Donde, K es una constante de adsorción para la interacción entre el anión correspondiente y los centros del reconocimiento fijados al sólido, y I y I_L son las intensidades observadas para una cierta concentración del anión y en presencia de un exceso de anión (el valor limitando), respectivamente. Adicionalmente, c_0 es el total añadido de sal (en mol L^{-1}) y nM es la cantidad del máximo de anión (en moles) que podría ser adsorbido en la monocapa, V es el volumen (en litros) donde el experimento se llevó a cabo. Esta ecuación puede aplicarse fácilmente al estudio de la interacción de ciertos huéspedes con nanopartículas funcionalizadas u otros soportes sólidos funcionalizados. Usando la ecuación 1 y los datos experimentales, se ha calculado las constantes de adsorción para los aniones acetato, cloruro, bromuro, benzoato, H_2PO_4^- y HSO_4^- , tabla 2.

Tabla 2. Valores de K obtenidos para la interacción de nanopartículas NA-Pt₃ y aniones en acetonitrilo.

	K^a
Acetato	2340
Cloruro	813
Bromuro	186
Benzoato	186
H_2PO_4^-	295
HSO_4^-	178

La figura 4 muestra la intensidad de la emisión del sólido NA-Pt₃ en presencia de cantidades crecientes de acetato y HSO_4^- en acetonitrilo y la representación de los datos experimentales con la ecuación 1. Como puede verse en la tabla 2, la interacción de los aniones con las nanopartículas produce constantes de adsorción K cuyos valores van del $K = 2340$ para el acetato, al $K = 178$ encontrado para HSO_4^- . El efecto del punto del ligando queda reflejado en la constante de estabilidad encontrada para el acetato ($K = 2340$); este anión forma la interacción termodinámica más estable con las nanopartículas y presenta la constante de adsorción más alta. Lo cual era de esperar debido a la estructura de la mitad de tiourea que mejora la unión del carboxilato para la formación de complejos. Si se considera el benzoato ($K = 186$) la constante es menor, debido al tamaño más grande del anión benzoato, si se compara con el acetato y supondría algún estorbo estérico en la coordinación con la mitad de la tiourea.

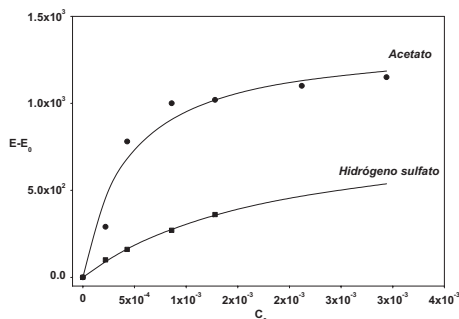


Figura 4. Cambios en la intensidad de la emisión ($\lambda_{\text{em}} = 411 \text{ nm}$) de la unidad del antraceno de las nanopartículas NA-Pt₃ en presencia de cantidades crecientes de acetato e hidrógeno sulfato. La intensidad de la emisión se ha normalizado a 1. La línea muestra el ajuste obtenido con la ecuación 1.

CONCLUSIONES

Se han hecho reaccionar nanopartículas de sílice con los derivados alcoxisilanos N-butyl-N'-[3(trimetoxisilil)propil]tiourea(1), N-fenil-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]tiourea (2) y 3-((antraceno-10-il)metiltio)propiltrióxosilano(3) para funcionalizar las nanopartículas con subunidades de tiourea y antraceno. El proceso de funcionalización se realizó de dos formas diferentes: (i) injerto consecutivo y (ii) injerto simultáneo de ambas subunidades. Se realizó el estudio de la fluorescencia de las nanopartículas híbridas. Se observaron las bandas de emisión y absorción típicas del antraceno. La adición de aniones a las disoluciones de nanopartículas híbridas en acetonitrilo indujo cambios moderados en la intensidad de la emisión con resultados moderados de selectividad. Las constantes de ligando (constantes de adsorción), para la interacción de NA-Pt₃ con aniones en acetonitrilo, se determinaron realizando un análisis del tipo Langmuir de los datos de la valoración de fluorescencia. A pesar de estos resultados este procedimiento es muy modular y permite la funcionalización de la superficie en varios puntos para las subunidades ligando y señal.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 486-516;
2. M.E. Padilla-Tosta, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, J. Soto, M.J.L. Tendero, *Chem. Commun.* 1997
3. M. Schmittel, H. -W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 893-896;
4. L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2000
5. L. Fabbrizzi, M. Lichelli, G. Rabaioli, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, 2000,
6. N. A. Rakow, A. Sen, M. C. Janzen, J. B. Ponder, K. S. Suslick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005,
7. L. Basabe-Desmots, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 993-1017;
8. A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 5924-5948
9. M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1783-1786;
10. A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 1028-1042;
11. M. Arduini, E. Rampazzo, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 721-727.
12. G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 3102-3104;
13. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, A. Zattoni, G. Falini, *Langmuir*, 2004, 20, 2989-2991
14. K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, T. Mori, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, 2562-2591.
15. P. Calero, E. Aznar, J. M. Lloris, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, F. Sancenón, *Chem. Commun.*, 2008, 1668-1670.
16. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. Falini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13540-13546.