



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

PELÍCULAS DE  $C_{60}$  FUNCIONALIZADAS CON  
AMINAS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
PROLIFERACIÓN CELULAR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

PRESENTA:

**Juan Nikandi Salinas González**

DIRECTOR DE TESIS:

Edgar Álvarez Zauco



México, D.F., 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

1. Datos del alumno

Salinas

González

Juan Nikandi

43 74 60 40

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

411001793

2. Datos del tutor

Dr.

Edgar

Álvarez

Zauco

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Juan Adrián

Reyes

Cervantes

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Lucía

Medina

Gómez

5. Datos del sinodal 3

M. en C.

María

Barrera

Esparza

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Citlali

Sánchez

Aké

7. Datos del trabajo escrito

Películas de C60 Funcionalizadas con Aminas: Síntesis, Caracterización y Proliferación Celular

72 p

2015

---

Películas de C<sub>60</sub> Funcionalizadas con Aminas:  
Síntesis, Caracterización y Proliferación Celular

Juan Nikandi Salinas González



*A mis padres.*



# Reconocimientos

---

En primer lugar quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias por haberme formado como Físico y ayudado a descubrir lo grandioso de la ciencia.

Al Programa Universitario de Estudios de la Diversidad Cultural y la Interculturalidad (PUIC) por aceptarme como becario y por brindarme una sólida ayuda para terminar mi licenciatura.

A los proyectos CONACyT 168294 y PAPIIT IN-113413 de apoyo a la investigación por financiar la presente empresa.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) por permitir el uso de equipos de espectroscopía Raman e IR para el análisis de las muestras sintetizadas.

Al Laboratorio Académico de Ingeniería Tisular y Medicina Traslacional de la Clínica Odontológica Cuauhtepc del FES Iztacala por el gran apoyo y disposición en la realización de las pruebas de proliferación celular.

Finalmente, agradezco a mi Familia por todo su enorme respaldo y confianza que depositan en mí: Josefa, Jesús, Ita y Chucho.





# Resumen

---

En éste trabajo se empleó la técnica de deposición física de vapor (PVD) para generar películas delgadas de Fullerenos  $C_{60}$  las cuales presentan pureza mayor al 95 % y espesor de (ca.) 100 nm. Éstas fueron obtenidas usando técnica de vacío a unos  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr y por evaporación térmica del Fullerenos. Se realizó una funcionalización con aminas y posteriormente fueron caracterizadas por espectroscopía vibracional, se midió su absorbancia, conductividad y se efectuaron pruebas de proliferación celular.

Las películas generadas fueron funcionalizadas con las aminas 1,5-Diaminonaftaleno o 1,8-Octanodiamina. La reacción de funcionalización se realizó por la técnica de fase de gas a  $10^{-3}$  Torr. Los tiempos de reacción utilizados fueron de 190 °C por 3 horas para 1,5-Diaminonaftaleno y 150 °C por 4 horas para 1,8-Diaminooctano.

Todas las películas fueron calentadas a 120 °C por dos horas en vacío dinámico para eliminar la amina que no reaccionó. Posteriormente se realizó una prueba de solubilidad en tolueno para verificar la efectividad de la reacción, las muestras así tratadas sólo sirvieron de referencia y fueron desechadas.

Las muestras funcionalizadas (libres de tolueno) fueron estudiadas mediante espectroscopía vibracional. Se obtuvieron los espectros Raman, IR y UV-visible de las muestras para mostrar la existencia de aminas y de enlaces entre Fullerenos y el reactante en cuestión en la película funcionalizada. Utilizando la espectroscopía UV-visible fue posible calcular el gap óptico de todas las muestras utilizando el método de Tauc. Por otro lado, fue medida la conductividad longitudinal y transversal de las películas.

Finalmente, se realizó una prueba de proliferación celular de las muestras con la finalidad de comparar la afinidad celular de las películas funcionalizadas y la prístina. Las células empleadas para efectuar el cultivo fueron fibroblatos y para medir la proliferación se realizó un ensayo MTT (bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolio).



# Índice general

---

Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XIII
<b>1. Marco teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Fullerenos $C_{60}$	1
1.1.1. Estructura	1
1.1.2. Espectroscopía Raman, IR y UV-visible.	3
1.2. Crecimiento de películas delgadas	5
1.3. Funcionalización	6
1.4. Aminas	7
1.5. Técnicas de Caracterización	9
1.5.1. Espectroscopía Raman e IR	9
1.5.2. Espectroscopía UV-Visible	10
1.6. Biocompatibilidad del $C_{60}$	12
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>15</b>
2.1. Obtención de películas delgadas de Fullerenos	15
2.2. Funcionalización	17
2.3. Caracterización	18
2.3.1. Espectroscopía vibracional y UV-visible	18
2.3.2. Conductividad eléctrica	19
2.4. Pruebas de proliferación celular	20
<b>3. Resultados y Análisis</b>	<b>25</b>
3.1. Espectroscopía Raman	25
3.2. Espectroscopía IR	28
3.3. Espectroscopía UV-visible	31
3.4. Conductividad eléctrica	32
3.5. Pruebas de proliferación celular	33
<b>4. Conclusiones</b>	<b>43</b>

<b>A. Apéndice</b>	<b>45</b>
A.1. Espectro Raman de Aminas . . . . .	45
A.2. Espectro IR de Aminas . . . . .	45
A.3. Hibridación $sp^2$ del carbono . . . . .	46
A.4. Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Anti-Stokes . . . . .	46
<b>Bibliografía</b>	<b>49</b>

# Índice de figuras

---

1.1. Molécula de Fullerenos $C_{60}$ con enlaces simples $a_5$ y dobles $a_6$ . Cada pentágono es rodeado de cinco caras hexagonales. . . . .	1
1.2. Espectro Raman de la molécula de $C_{60}$ . . . . .	5
1.3. Espectro UV-Visible de Fullerenos $C_{60}$ por HPLC . . . . .	5
1.4. Entrelazamiento de moléculas de $C_{60}$ con 1,8-octanodiamina (E.V. Basiuk, E.A. Zauco V.A. Basiuk, 2006). . . . .	7
1.5. Diaminas primarias utilizadas en el presente trabajo para realizar la funcionalización en fase de gas de películas delgadas de $C_{60}$ . . . . .	7
1.6. Entrelazamiento de los grupos amina del DAN con moléculas de $C_{60}$ en la funcionalización. . . . .	8
1.7. Vibraciones simétricas y antisimétricas moleculares. . . . .	9
1.8. Vibraciones en IR. . . . .	10
1.9. Diagrama esquemático de posibles transiciones electrónicas, moleculares vibracionales y rotacionales. . . . .	10
2.1. Diagrama de conexiones de la cámara de vacío, bomba turbomolecular, bomba mecánica y válvulas. . . . .	16
2.2. Circuito empleado para calentar con una fuente alterna el filamento de Tungsteno con Fullerenos. . . . .	16
2.3. Rampa de incremento de voltaje de la fuente. La fuente incrementa la temperatura del filamento con $C_{60}$ . . . . .	17
2.4. Incremento de temperatura del filamento al aumentar en el tiempo el voltaje de la fuente. Las incertidumbres asociadas son más pequeñas que los puntos. . . . .	17
2.5. Ampolleta de tubo pyrex. En el interior se encuentra el reactante y la película delgada de Fullerenos $C_{60}$ a funcionalizar. . . . .	17
2.6. Ampolleta colocada en el interior del horno, termopar conectado a un multímetro para medir la temperatura del horno y variac. . . . .	18
2.7. Películas en deshumificación. Se colocan películas del mismo reactante en un matrás en vacío dinámico por dos horas a temperatura de 120 °C. . . . .	18
2.8. Dispositivo experimental empleado para medir la conductividad superficial de las películas prístina y funcionalizadas. . . . .	19

2.9. Dispositivo experimental empleado para medir la conductividad transversal de las películas y sustrato de Si. . . . .	20
2.10. Cultivo de fibroblastos y depósito de fluido de cultivo sobre las películas y sustrato de silicio. . . . .	21
3.1. Espectro Raman de película prístina de $C_{60}$ obtenida. Obsérvense los picos característicos del Fullerenos $C_{60}$ en 493, 1465 y 1571 $cm^{-1}$ . . . . .	25
3.2. Espectros Raman de película prístina y funcionalizada con DAN. Se muestran los modos de la película prístina en negro y funcionalizada en azul. . . . .	26
3.3. Espectros Raman de película prístina y funcionalizada con 1,5-DAN en la región de 1350 a 1600 $cm^{-1}$ . . . . .	26
3.4. Espectros Raman de película prístina y funcionalizada con 1,8-DO en la región de 1350 a 1600 $cm^{-1}$ . Aparecen en negro los modos y gráfica de la película prístina y en rojo la funcionalizada. . . . .	27
3.5. Espectro Raman en la región de 1300 a 1600 $cm^{-1}$ de película prístina (negro) y funcionalizada con 1,8-DO (rojo). Nótese el corrimiento del modo $A_g(2)$ y modificación de la banda de película funcionalizada alrededor de 1571 $cm^{-1}$ . . . . .	27
3.6. Espectro raman de película funcionalizada y prístina alrededor del modo $H_g(7)$ . Los modos y gráfica de película prístina aparecen en negro y funcionalizada en rojo. Se indican dos modos del 1,8-DO en azul em película funcionalizada. . . . .	27
3.7. Espectro IR de película prístina (negro) y funcionalizada con 1,5-DAN (rojo). Obsérvense los modos característicos de Fullerenos $C_{60}$ en ambos espectros. . . . .	28
3.8. Espectros de película prístina (negro), funcionalizada con DAN (rojo) y de DAN monomérico en pastilla de KBr (azul) alrededor del modo $F_{1u}(3)$ . Se aprecian dos modos del DAN sólo en película funcionalizada. . . . .	28
3.9. Espectros IR de película prístina (negro), funcionalizada (rojo) y de DAN monomérico en pastilla de KBr (azul). En película funcionalizada aparecen indicios del DAN y el modo de Fullerenos en 1429 $cm^{-1}$ se modifica. . . . .	29
3.10. Espectro IR de película prístina (en negro) y funcionalizada (rojo) con 1,8-diaminooctano. Fueron identificados los modos del Fullerenos $C_{60}$ . . . . .	29
3.11. Espectro IR de película prístina y funcionalizada. Los modos $F_{1u}(3)$ y $F_{1u}(4)$ se corren al azul por 5 $cm^{-1}$ en película funcionalizada. . . . .	29
3.12. Espectro IR de película prístina (en negro), funcionalizada (rojo) y del 1,8-diaminooctano (azul) en la región de 2700 a 3100 $cm^{-1}$ . Se aprecia una banda y dos modos $\nu(CH_2)$ (stretching) en película funcionalizada debido a DO. . . . .	30
3.13. Absorbancia de película prístina (negro), funcionalizada con DAN (rojo) y DO (azul). Se indican en negro los modos del $C_{60}$ en película prístina. . . . .	31

3.14. Gráficos de Tauc encontrados para película prístina (negro), funcionalizada con DAN (rojo) y DO (azul). Se muestra en verde el ajuste lineal utilizado para obtener el gap óptico en cada caso. . . . .	31
3.15. Conductividad superficial de película prístina de C <sub>60</sub> y funcionalizadas con 1,5-DAN y 1,8-DO. . . . .	32
3.16. Conductividad transversal de película prístina de C <sub>60</sub> y funcionalizadas con 1,5-DAN y 1,8-DO. Se muestra también la conductividad del sustrato de Silicio. . . . .	33
A.1. Espectro Raman de 1,5-Diaminonaftaleno en la región de 1200 a 1700 cm <sup>-1</sup> . Nótese la gran intensidad relativa de uno de los modos en 1380 cm <sup>-1</sup> . . . . .	45
A.2. Espectro Raman de 1,8-Diaminooctano en la región de 1200 a 1700 cm <sup>-1</sup> . Obsérvese la banda entre 1400 y 1500 cm <sup>-1</sup> de gran intensidad relativa. . . . .	45
A.3. Espectro IR de 1,5-diaminonaftaleno en pastilla de KBr. . . . .	46
A.4. Espectro IR de 1,8-diaminooctano en pastilla de KBr. . . . .	46
A.5. Carbonos con hibridación sp <sup>2</sup> en el etileno. Se muestran los enlaces $\sigma$ y $\pi$ (Chemwiki Educational 2010). . . . .	46
A.6. Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Anti-Stokes para un mismo fotón incidente con energía $h\nu_0$ . . . . .	47





# Índice de tablas

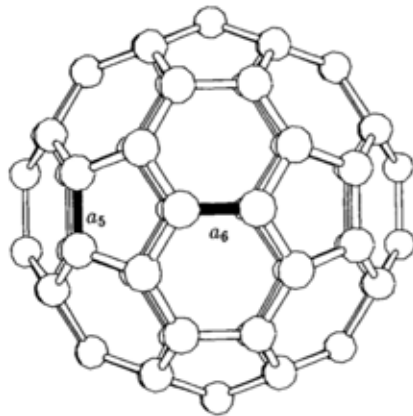
---

1.1. Solubilidad de la molécula de $C_{60}$ en solventes comunmente usados . . . .	2
1.2. Propiedades de la molécula de $C_{60}$ . . . . .	3
1.3. Modos vibracionales opticamente activos en la molécula de $C_{60}$ . . . . .	4
3.1. Gap óptico estimado por el método de Tauc para películas prístina y funcionalizadas. . . . .	32
3.2. Conductividad superficial eléctrica en región óhmica de películas prístina y funcionalizadas. . . . .	33
3.3. Conductividad transversal eléctrica en región óhmica de las películas. . .	34
3.4. Tasa de proliferación celular de películas delgadas, incubación por 7 días.	34
3.5. Tasa de proliferación celular de películas delgadas, incubación por 14 días.	35



### 1.1. Fullerenos $C_{60}$

Desde el descubrimiento del "*Buckminsterfullerene*" ( $C_{60}$ ) en 1985 por Kroto, Kurl y Smalley [1], la comunidad científica e industrial ha realizado un esfuerzo por emplearlo en la síntesis de varios tipos de materiales nanoestructurados. La pobre solubilidad del  $C_{60}$  en compuestos orgánicos comunes (ver Tabla 1.1.1) ha generado la exploración de métodos que mejoren esta condición de los Fullerenos para brindar una expansión en sus aplicaciones, por ejemplo: enlazarlo con grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminas o alcoholes [2].



**Figura 1.1:** Molécula de Fullerenos  $C_{60}$  con enlaces simples  $a_5$  y dobles  $a_6$ . Cada pentágono es rodeado de cinco caras hexagonales.

### 1.1.1. Estructura

La molécula de Fullerenos  $C_{60}$  tiene forma de icosaedro truncado con 60 carbonos en cada uno de sus vértices de acuerdo con los resultados de NMR (resonancia magnética nuclear) [3]. Un icosaedro regular tiene 90 ejes de igual longitud, 60 vértices equivalentes, 12 caras pentagonales y 20 hexagonales. En cada cara pentagonal del  $C_{60}$  se encuentran enlaces simples C-C en la unión de un pentágono y hexágono. La longitud de los enlaces simples  $a_5$  (Figura 1.1) es 1.46 Å determinada con NMR [3, 4, 5, 6] y 1.455 Å de acuerdo a mediciones realizadas con dispersión de neutrones [6]. Los enlaces dobles tienen una longitud  $a_6$  de 1.40 Å medida por medio de NMR y de 1.391 Å encontrada a partir de dispersión de neutrones (Figura 1.1). En varias descripciones del  $C_{60}$  se desprecia la diferencia de longitud entre éstos enlaces ( $a_5 - a_6 \approx 0.06\text{Å}$ ) y es típicamente considerado como un icosaedro regular.

Solubilidad de la molécula de $C_{60}$		
Solvente	Solubilidad <sup>a</sup> (mol/L)	Solubilidad <sup>b</sup> (mg/ml)
1,2-diclorobenceno	$3.7 \times 10^{-2}$	26.6
1,2-diclorometilbenceno	$1.2 \times 10^{-2}$	8.64
Carbón disulfuro	$1.1 \times 10^{-2}$	7.92
Tolueno	$3.9 \times 10^{-3}$	2.8
Benceno	$2.3 \times 10^{-3}$	1.6
Decano	$9.9 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-2}$
Hexano	$6.0 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-2}$
Acetona	$1.0 \times 10^{-6}$	$7.2 \times 10^{-4}$
Agua	$1.8 \times 10^{-24}$	$1.2 \times 10^{-21}$

<sup>a</sup> Datos de [7].

<sup>b</sup> Utilizando la masa molar del  $C_{60}$  igual a 720.642 g/mol (sesenta veces la del carbono).

**Tabla 1.1:** Solubilidad de la molécula de  $C_{60}$  en solventes comunmente usados

Cada carbono en el  $C_{60}$  se encuentra enlazado con otros tres por un doble enlace y dos simples. Átomos de carbono con éste tipo de conectividad son referidos usualmente como carbonos "sp<sup>2</sup>" ya que se utilizan el orbital 2s y dos orbitales 2p (2p<sub>x</sub> y 2p<sub>y</sub>) para formar el enlace  $\sigma$ . El orbital 2p faltante (2p<sub>z</sub>) es responsable del enlace  $\pi$ . Un ejem-

de carbonos con hibridación  $sp^2$  se muestra en la Figura A.5 (Ver Apéndice) para el etileno. Algunas propiedades de la molécula de Fullerenos C<sub>60</sub> se muestran en la Tabla 1.2.

Cantidad	Valor	Referencia
Anillos pentagonales	12	-
Anillos hexagonales	20	-
Distancia C-C promedio	1.44 Å	[8]
Longitud de enlace C-C pentagonal	1.46 Å	[4]
Longitud de enlace C-C hexagonal	1.40 Å	[4]
Diámetro promedio <sup>a</sup>	7.10 Å	[5]
Diámetro exterior <sup>b</sup>	10.34 Å	-
Momento de inercia	$1.0 \times 10^{-43} \text{ kg m}^2$	[9]
Volumen por molécula	$1.87 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$	-
Energía de enlace por átomo	7.40 eV	[10]
Primer potencial de ionización	7.58 eV	[11]
Segundo potencial de ionización	11.5 eV	[12]
Brecha óptica	1.65 eV	[13]
Conductividad eléctrica película <sup>c</sup>	$10^{-14} \text{ S/cm}$	[14]

<sup>a</sup> Valor obtenido con NMR. El valor geométrico calculado para el diámetro es 7.09 Å

<sup>b</sup> Considerando que el grosor de la nube  $\pi$  alrededor de la esfera del C<sub>60</sub> es similar a la distancia interplanar del grafito (3.35 Å)

<sup>c</sup> En condiciones estándar de presión y temperatura.

**Tabla 1.2:** Propiedades de la molécula de C<sub>60</sub>.

### 1.1.2. Espectroscopía Raman, IR y UV-visible.

Mediante la teoría de grupos se encuentra que los modos vibracionales de una molécula de C<sub>60</sub> pueden ser clasificados dependiendo de su simetría y son un total de 46 frecuencias intramoleculares distintas dadas por las simetrías

$$\Gamma = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + F_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad (1.1)$$

indicando el subíndice  $g$  simetrías pares y  $u$  impares, ésta definida a su vez por la simetría del eigenvector bajo la operación de inversión. Las representaciones irreducibles del grupo de simetría icosaédrica son indicadas por las letras  $A, F, G$  y  $H$ .

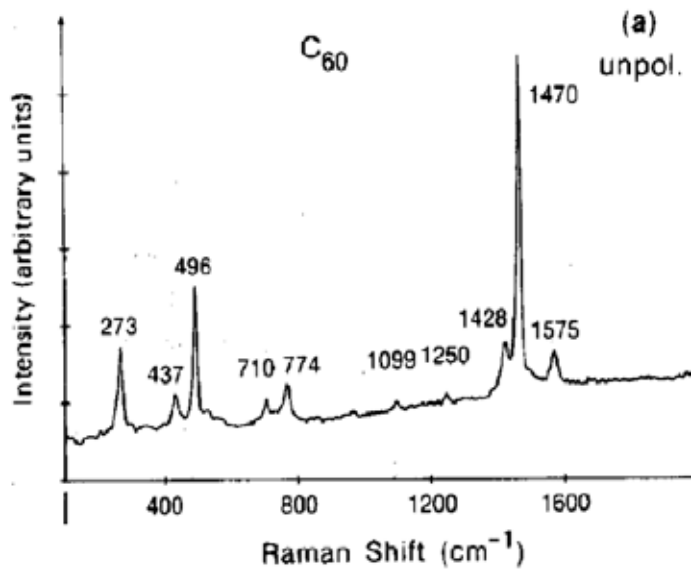
La teoría de grupos además predice [15] que sólo 10 de las 46 frecuencias vibracionales distintas son Raman-activas y corresponden a las simetrías  $2A_g$  y  $8A_g$  y 4 de éstas frecuencias son IR-activas ( $F_{1u}$ ) siendo las 32 frecuencias restantes ópticamente silenciosas. En la Tabla 1.3 se indican las frecuencias Raman-activas e IR-activas de la molécula de Fullerenó.

Modos Raman-activos		Modos IR-activos	
Simetría	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Simetría	Frecuencia(cm <sup>-1</sup> )
$A_g(1)$	496.0	$F_{1u}(1)$	526.5
$A_g(2)$	1468.0	$F_{1u}(2)$	575.8
$H_g(1)$	273.0	$F_{1u}(3)$	1182.9
$H_g(2)$	430.0	$F_{1u}(4)$	1429.2
$H_g(3)$	710.0		
$H_g(4)$	774.0		
$H_g(5)$	1099.0		
$H_g(6)$	1244.0		
$H_g(7)$	1428.0		
$H_g(8)$	1575.0		

**Tabla 1.3:** Modos vibracionales ópticamente activos en la molécula de C<sub>60</sub> [16] [15] .

En el espectro Raman predominan dos modos dados por las simetrías  $A_g(1)$  y  $A_g(2)$ . El modo de "respiración" corresponde a  $A_g(1)$ , se encuentra en los 496 cm<sup>-1</sup> y está asociado a iguales desplazamientos radiales de todos los átomos de carbono de la molécula de C<sub>60</sub>. El modo "pentagonal pinch mode" debido a  $A_g(2)$  presenta encogimiento de los anillos pentagonales y expansión de los hexagonales, este modo se encuentra en los 1468 cm<sup>-1</sup>. En la Figura 1.2 se muestra el espectro Raman de Fullerenó, en el se observan los distintos modos, nótese la gran diferencia de intensidades del modo de respiración y

pinch con respecto a los demás.

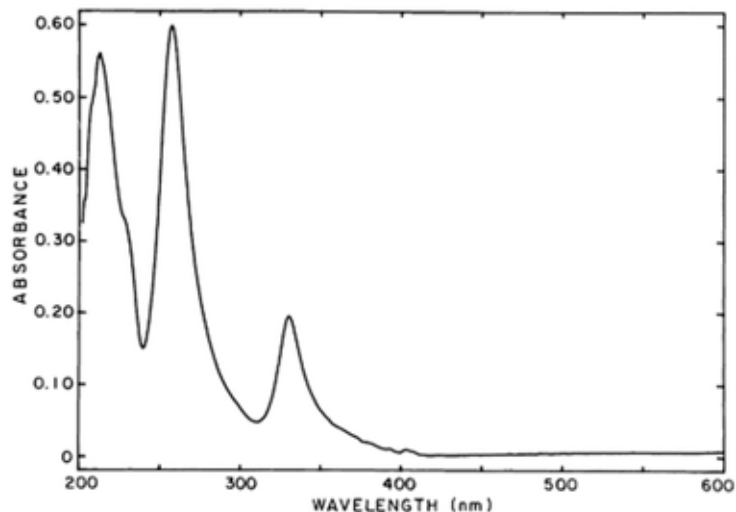


**Figura 1.2:** Espectro Raman de la molécula de  $C_{60}$  (D. Bethune et al. 1991) [17].

La espectroscopía Raman e IR son complementarias. Esto es debido a que corresponden a distintas transiciones vibracionales. En particular, las moléculas centrosimétricas presentan la llamada regla de exclusión mutua: los modos Raman-activos son silenciosos en IR y viceversa.

El espectro de UV-visible del Fullerenos  $C_{60}$  presenta ciertas bandas de absorción máxima, lo cual se observa en la Figura 1.3. Específicamente, disuelto en hexano (pobre absorbancia debajo de la longitud de onda de luz UV),  $C_{60}$  exhibe alta absorbancia en el UV a 211, 256 y 328 nm, un pico de menor absorbancia a 410 y picos de mucha menor absorbancia en el rango visible centrados en 492, 540, 568, 591 y 621 nm [18]





**Figura 1.3:** Espectro UV-Visible de Fullerenos C<sub>60</sub> por HPLC (High Performance Liquid Chromatography) [19].

### 1.2. Crecimiento de películas delgadas

Las películas delgadas de C<sub>60</sub> se producen principalmente mediante dos métodos: depósito a partir de soluciones saturadas y por deposición física de vapor (PVD) por lo que las técnicas utilizadas pueden clasificarse en métodos: físicos o químicos.

Los métodos químicos funcionan mediante la acción de un fluido precursor. Las películas obtenidas por soluciones saturadas tienen el inconveniente de que pueden retener cierta cantidad de solvente en el interior de la película. Ésta forma de depósito forma agregados no uniformes y más aún, las propiedades de la película pueden variar dependiendo de la manera en que el solvente es eliminado.

Por su parte, dentro de los métodos físicos se encuentra la deposición física de vapor (PVD). La deposición física presenta muy baja contaminación al realizarse en vacío y al darse el depósito molecular los materiales son en alto grado conformados por monocristales. Las técnicas involucradas en el depósito de películas delgadas de Fullerenos por PVD son la ablación láser y la evaporación térmica. La ablación láser presenta un buen control de depósito pero la fluencia del láser puede ser suficiente para generar daño en la molécula de C<sub>60</sub> y fracturarla.

En este trabajo se empleó la técnica de deposición por evaporación térmica, misma que es simple y no modifica la estructura de los fullerenos.

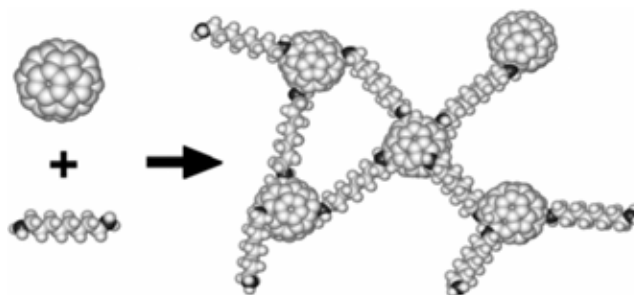
### 1.3. Funcionalización

La principal ventaja de la funcionalización radica en el incremento de la solubilidad de los derivados. La baja solubilidad del  $C_{60}$  en la mayoría de los solventes orgánicos es contrarrestada gracias a la adición de compuestos orgánicos a la molécula, generando nuevos materiales. Experimentalmente se ha encontrado que algunos cambios en estructuras con  $C_{60}$  ocurren por excitación de fotones [20], [21] electrones [22] y como resultado de la aplicación presiones elevadas [23]. Un tipo frecuente de modificación en la estructura de fullerenos es la funcionalización.

Funcionalizar consiste en agregar un grupo funcional (conjunto de átomos unidos a una cadena carbonada) específico a la molécula en cuestión. La funcionalización puede ocurrir por métodos químicos en los cuales las aplicaciones (incremento de solubilidad, disminución de toxicidad, etc.) son amplias debido a la gran gama de grupos funcionales que son posibles adherir a la molécula. La funcionalización puede ocurrir por enlaces químicos entre  $C_{60}$  y los grupos funcionales (covalente) o por interacciones hidrofóbicas o apilamiento  $\pi - \pi$  (no covalente). En el caso de modificación por funcionalización covalente, se ocasiona un cambio en las bandas características de Raman e IR del fullereno. En la funcionalización no covalente las propiedades físicas son conservadas ya que no se modifica su estructura. Puede ocurrir que la molécula utilizada para funcionalizar sea tal que pueda enlazarse con dos moléculas adyacentes de Fullereno, lo cual se conoce como polimerización y en tal caso éste entrelazamiento provoca que la película delgada en cuestión disminuya su solubilidad (por ejemplo en tolueno).

#### Funcionalización en fase de gas

Se ha reportado que la técnica más utilizada para llevar a cabo polimerización en películas delgadas hasta ahora es la fotopolimerización en la cual el Fullereno es sometido a luz visible o ultravioleta con energías fotónicas mayores a 1.7 eV [20], [24], [25] en ausencia de oxígeno diatómico. Éste proceso es denominado fotopolimerización y modifica la solubilidad del  $C_{60}$  en tolueno. Se sugiere [20] que en tal proceso ocurren enlaces covalentes C-C entre moléculas de  $C_{60}$  generando una estructura polimérica. Además de que tal método modifica la solubilidad de la película en tolueno, también origina cambios en las características químicas y electrónicas [26], [27], [28]. Además, la fotoirradiación provoca la formación de otras formas carbonosas [26]. Otra forma de polimerización es la llamada funcionalización por método de soluciones, la cual involucra el uso de solventes orgánicos y la producción de desechos dañinos. Por las razones anteriores es necesaria la utilización de un método alternativo para producir dichas fases poliméricas. Tal método es la funcionalización en fase de gas.

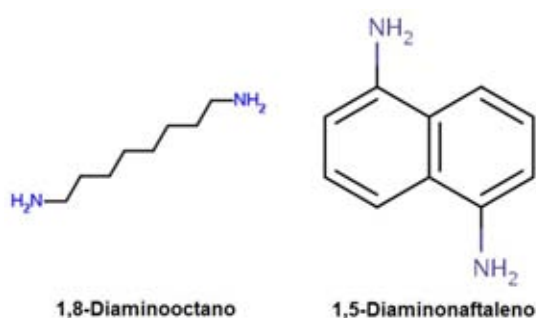


**Figura 1.4:** Entrelazamiento de moléculas de  $C_{60}$  con 1,8-octanodiamina (E.V. Basiuk, E.A. Zauco V.A. Basiuk, 2006).

Uno de los antecedentes más importantes es la funcionalización de  $C_{60}$  en polvo con nonilamina [29], tal proceso ocurrió en fase de gas a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , produciendo una adición entre 3 y 6 moléculas de amina por cada molécula de Fullerenos. Se ha buscado a partir de tal resultado el obtener funcionalización en películas delgadas de  $C_{60}$  con estabilidad similar a la obtenida en fotopolimerización. Se ha reportado que la funcionalización con 1,8-octanodiamina [30] en fase de gas a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  reduce considerablemente la solubilidad en tolueno de las películas y produce entrelazamiento entre dos moléculas de Fullerenos (cross-linking).

## 1.4. Aminas

Las aminas son compuestos derivados del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y se denominan primarias, secundarias o terciarios según sean sustituidos uno, dos o tres hidrógenos. Las aminas tienen la característica de poseer átomos de nitrógeno con hibridación  $sp^2$  y tres enlaces sencillos con otros elementos [31].

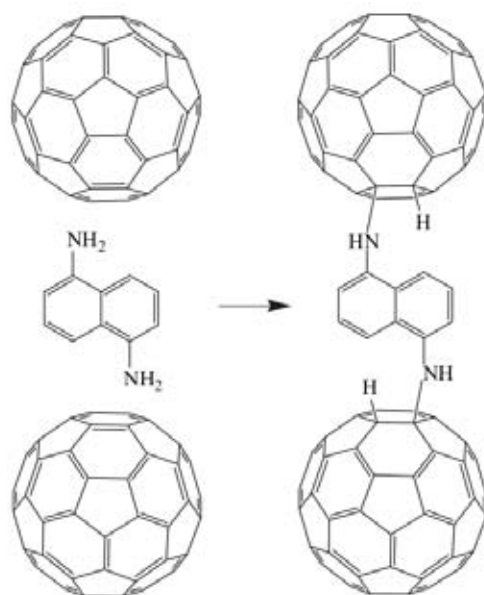


**Figura 1.5:** Diaminas primarias utilizadas en el presente trabajo para realizar la funcionalización en fase de gas de películas delgadas de  $C_{60}$ .

En el presente trabajo se realizó la funcionalización de las películas delgadas de  $C_{60}$  con dos tipos de diaminas primarias. Éstos compuestos son el 1,5-Diaminonaftaleno (1,5-DAN) y 1,8-Diaminooctano (1,8-DO) (ver Figura 1.5). El uso de tales moléculas es debido a que pueden enlazarse con el fullereno  $C_{60}$ , funcionalizando la película; además de ser las aminas grupos funcionales presentes en las proteínas, las película funcionalizadas se espera inerte e incluso una buena superficie para llevar a cabo cultivo celular.

El DAN tiene temperatura de evaporación (bp) de  $215^{\circ}\text{C}$ , mientras la del DO es de  $225^{\circ}\text{C}$  a 1 atm. En las reacciones de funcionalización éstas sustancias alcanzan la fase de gas a temperaturas menores debido al vacío.

El 1,5-Diaminonaftaleno (DAN) está formado por dos anillos aromáticos y dos grupos amina en los carbonos 1 y 5. Ambos grupos amina son ávidos de enlazarse a dos moléculas próximas de  $C_{60}$  en funcionalización en fase de gas de acuerdo al siguiente esquema



**Figura 1.6:** Entrelazamiento de los grupos amina del DAN con moléculas de  $C_{60}$  en la funcionalización [32].

## 1.5. Técnicas de Caracterización

### 1.5.1. Espectroscopía Raman e IR

El efecto Raman fue repetidamente predicho por Smekal (1923), Heisenberg (1925), Schrödinger (1926) y Dirac (1927) aplicando mecánica cuántica a moléculas. Raman y sus colegas identificaron experimentalmente tal fenómeno en febrero de 1928 [33]. Como Raman fue el primero en publicar un espectro de luz dispersada conteniendo líneas de frecuencia desplazada, recibió el premio Nobel de física el 11 de Diciembre de 1930 "por su trabajo de la 'difusión' de la luz y por el descubrimiento del efecto que lleva su nombre" [33].

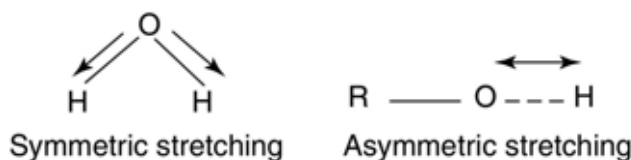
En un espectro Raman es graficada la intensidad (u.a.) de luz dispersada con respecto a la diferencia entre la frecuencia Raman  $\nu_s$  y la de excitación  $\nu_0$  (en  $\text{cm}^{-1}$ )

$$\frac{\nu_0 - \nu_s}{c} [\text{cm}^{-1}] \quad (1.2)$$

Las transiciones Raman obedecen la regla de selección

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_e \neq 0 \quad (1.3)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula,  $Q_k$  es la coordenada normal del modo vibracional  $k$  y  $e$  es la configuración molecular de equilibrio. Los modos que satisfacen tal regla de selección se denominan modos Raman-activos.



**Figura 1.7:** Vibraciones simétricas y antisimétricas moleculares [34].

En espectroscopía IR se dan intercambios energéticos correspondientes a modos vibracionales moleculares que tienen un cambio en el momento dipolar de la molécula, a éste tipo de vibraciones se les denomina antisimétricas. Debido a que las reglas de selección son distintas para Raman e IR ambas técnicas se consideran complementarias.

En la Figura 1.7 se muestra un ejemplo de vibraciones simétricas y antisimétricas para un par de moléculas. Las vibraciones simétricas corresponden a modos Raman-activos, mientras que las antisimétricas a IR activos. Los modos de vibración IR se clasifican de acuerdo a las letras  $\nu$  (stretching),  $\delta$  (scissoring),  $\omega$  (wagging),  $\rho$  (rocking) y  $\tau$  (twisting)

(ver Figura 1.8).

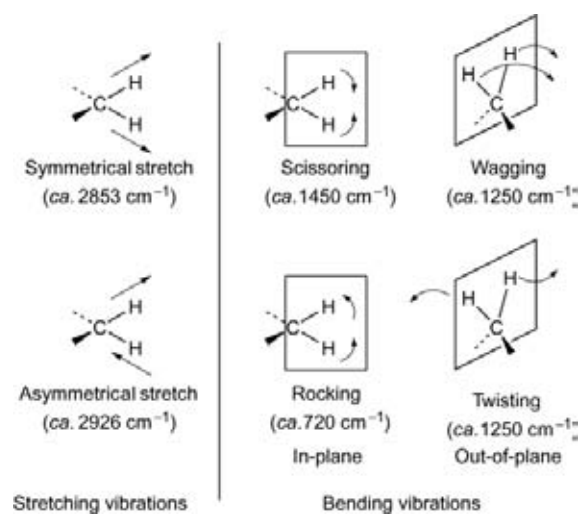


Figura 1.8: Vibraciones en IR [35].

### 1.5.2. Espectroscopía UV-Visible

El rango visible del espectro electromagnético se encuentra entre los 400 y 750 nm [36] y el UV entre 200 a 400 nm [37]. Absorciones en el rango UV-visible promueven las transiciones de estado base a estados excitados vibracionales o incluso rotacionales. Las transiciones entre niveles vibracionales o rotacionales requieren menor energía; se dan por absorción infrarroja (vibracionales) y microondas (rotacionales) [37], ver Figura 1.9.

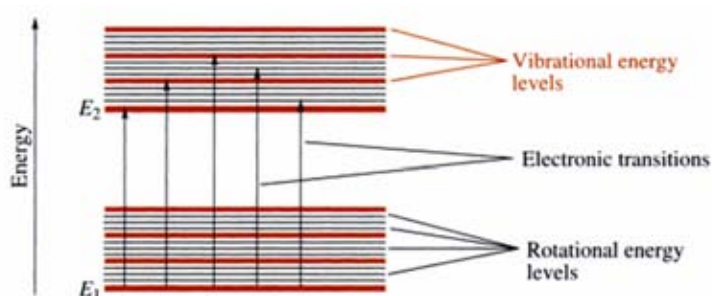


Figura 1.9: Diagrama esquemático de posibles transiciones electrónicas, moleculares vibracionales y rotacionales [37].

La espectroscopía UV-visible consiste en medir la absorción de la luz a diferentes longitudes de onda de una muestra. El espectro observado es una combinación de las

transiciones electrónicas o moleculares.

Según la ley de Beer-Lambert

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.4)$$

en un espectro UV-visible es medida la absorbancia de la muestra definida como [36]

$$A = -\log(I/I_0) \quad (1.5)$$

siendo  $I$  la intensidad inicial de un haz incidente normal monocromático e  $I_0$  la intensidad del haz al pasar por la muestra. El coeficiente de absorción  $\alpha$  es igual a

$$\alpha = \frac{A}{x} \quad (1.6)$$

y por tanto es posible calcularlo conociendo la absorbancia  $A$  y el espesor  $x$  de la película de Fullerenos.

Los espectros de absorción son obtenidos mediante la medición de la reflectancia difusa de la muestra mediante la expresión [38]

$$A = R_{máx} - R \quad (1.7)$$

Siendo  $R_{máx}$  la reflectancia difusa máxima y  $R$  la reflectancia difusa. De esta forma es fijado el valor mínimo de absorbancia a cero.

El brecha óptica  $E_g$  de las películas fue calculado según la expresión propuesta por Tauc, Davis y Mott [39]

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \xi(h\nu - E_g) \quad (1.8)$$

con  $\xi$  una constante de proporcionalidad,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia y  $n = 2$  para estos semiconductores. El procedimiento consiste en graficar  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  respecto a  $h\nu$  ajustando una recta tangente a la curva en el punto de inflexión en el límite de absorción óptica.

## 1.6. Biocompatibilidad del C<sub>60</sub>

Los Fullerenos tienen la capacidad dual de tanto anclarse a radicales libres como de generarlos. Esto depende de la superficie de funcionalización y del ambiente. En cultivo celular, C<sub>60</sub> prístino participa como agente de inducción de estrés oxidativo y toxicidad provocada a través de peroxidación lipídica. In vivo, C<sub>60</sub> prístino induce estrés oxidativo y peroxidación lipídica en peces. En contraste, funcionalizaciones de grupo carboxil y aminoácidos son menormente tóxicas y son altamente antioxidantes [40].

Es crítico considerar que los nanomateriales pueden provocar respuestas biológicas adversas aún cuando la mayoría del material es inherentemente biocompatible. Tal es el caso del Fullerenol compuesto sólo por carbón. Este material se espera bioinerte basándose en experiencias con carbón. El C<sub>60</sub> prístino en ambiente acuoso forma agregados que muestran una marcada toxicidad. Sorprendentemente, modificaciones de superficie relativamente menores de la molécula de C<sub>60</sub> puede esencialmente eliminar la citotoxicidad. Esto muestra la importancia de caracterización biológica rigurosa de nuevos nanomateriales antes de ser empleados en sistemas biológicos, sobre todo porque es escaso el conocimiento de la relación estructura/función de partículas biocompatibles [41].

Se ha encontrado [42] que el Fullerenol C<sub>60</sub> en 20 ppb (20 ng/ml) en soluciones acuosas (nano-C<sub>60</sub>) es citotóxico en células humanas de carcinoma de hígado (HepG2) y fibroblastos dérmicos (HDF). Luego de 30 horas de exposición, las células comienzan a exhibir membranas permeables y oxidación lipídica. En contraste, el Fullerenol (C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub>) no exhibe toxicidad bajo los límites de su solubilidad. Esto provee una llamativa evidencia que grupos funcionales solubles en agua en la superficie de la molécula de Fullerenol disminuye dramáticamente la toxicidad de C<sub>60</sub> prístino.

En años recientes, estudios de fullerenos funcionalizados con varias aplicaciones en el campo biomédico han visto un incremento significativo. La técnica usada más común es reaccionar C<sub>60</sub> prístino con un polímero funcionalizado. Tres ejemplos son: (a) polímeros ácido-funcionalizados, (b) polímeros anexados con el grupo funcional aldehído, (c) el Fullerenol es funcionalizado de tal manera a fin de formar un monómero, que puede entonces ser polimerizado. La polimerización de monómeros de C<sub>60</sub> ha sido usualmente realizada por condensación, aunque existen ejemplos de polimerización por adición. La amplia reactividad de los dobles enlaces del C<sub>60</sub> es una desventaja potencial de este enfoque porque mayor reacción de éstos dobles enlaces resultarán en la pérdida de las propiedades requeridas del Fullerenol.

Los Fullerenos son fuertemente electroattractores. Esto afecta su comportamiento químico, pueden reaccionar fácilmente con nucleófilos, tales como pequeñas aminas. Hay muchos sitios reactivos (en principio tantos como los 30 dobles enlaces) para reaccionar en el Fullerenol, uno puede adherir muchas aminas al producto. En la práctica, de 10 a 12 aminas parece ser el límite de adición al C<sub>60</sub> [43].





## Desarrollo experimental

---

### 2.1. Obtención de películas delgadas de Fullerenos

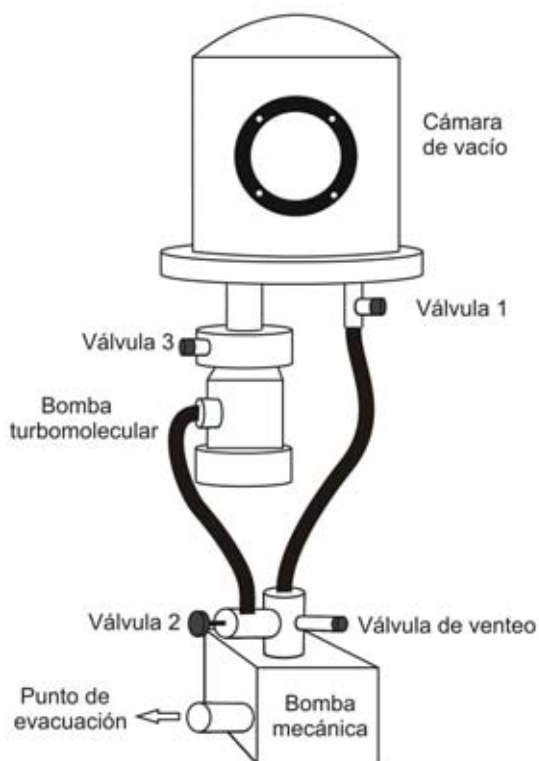
Para obtener las películas de Fullerenos sobre sustrato de Silicio se requiere un proceso inicial de limpieza del sustrato, su colocación en una cámara de vacío y el arreglo experimental de un filamento con Fullerenos dentro de tal cámara. La rampa de calentamiento del filamento es una de las partes más importantes por lo que el circuito requiere una previa verificación de adecuada conductividad. En este capítulo es detallado el proceso de obtención de las películas delgadas.

#### Limpieza de sustrato de Si

Se utilizó una oblea de Silicio (Wafer World, Inc) con orientación  $(100)\pm 1^\circ$  y espesor 350-400  $\mu\text{m}$ . La oblea es cortada en elementos de 1x1 cm o 1x2 cm, mismos que son empleados como sustratos de las películas delgadas a obtener. Cada elemento es limpiado con 2-propanol (J.T. Baker), agua destilada (J.T. Baker) y un limpiador ultrasónico (BRANSON 2510).

#### Vacío

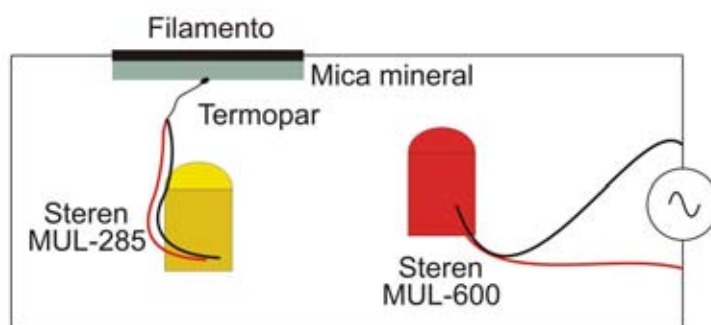
Se utilizó una bomba de vacío turbomolecular Alcatel ATP 80 asistida por una bomba mecánica Alcatel Pascal 2010 C2. El diagrama de conexiones de la cámara de vacío con las bombas y válvulas utilizadas son mostradas en la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Diagrama de conexiones de la cámara de vacío, bomba turbomolecular, bomba mecánica y válvulas.

### Circuito de calentamiento de filamento

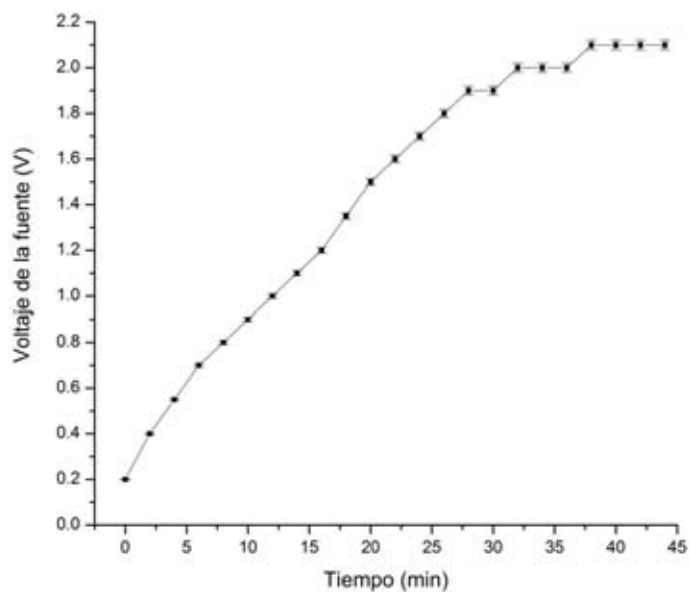
Fue utilizado el circuito de la Figura 2.2 para calentar el filamento con Fullerenos. Este circuito tiene una fuente de corriente alterna conectada al filamento de Tungsteno de unos 3 cm de longitud. Separado del filamento por una mica mineral fue colocado un termopar. El multímetro Steren MUL-285 posee un error porcentual de 0.7% en el intervalo de 0 a 400 mV para voltaje directo mientras que el Steren MUL-600 uno de 1.0% en el mismo rango pero para voltaje alterno. Dichos errores asociados son reportados en las gráficas de las rampas de temperatura de calentamiento del filamento con Fullerenos.



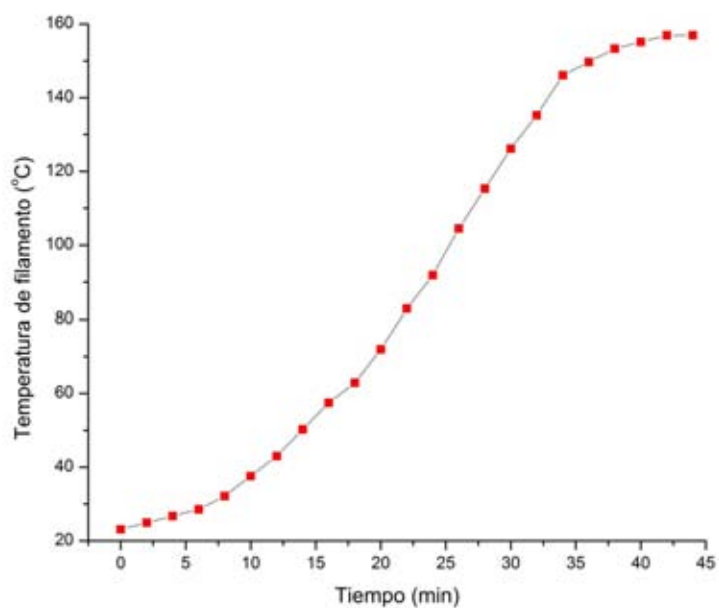
**Figura 2.2:** Circuito empleado para calentar con una fuente alterna el filamento de Tungsteno con Fullerenos.

El circuito anterior es verificado con una prueba de conductividad adecuada, para ello, se seleccionó la opción de conductividad del multímetro y se colocaron los electrodos en varias zonas del circuito.

Alcanzado el vacío requerido ( $2.0 \times 10^{-6}$  Torr) se incrementó el voltaje de la fuente para calentar el filamento con Fullerenos. Inicialmente se utilizaron distintas rampas de calentamiento, encontrando que la que generaba el espesor de 100 nm de la película corresponde a la de la Figura 2.3. Se observó que al calentar rápidamente el filamento, el fullereno eventualmente se salía del mismo y la película era de bajo espesor, por otro lado, al evaporar durante mucho tiempo la película incrementaba su espesor. La rampa de la Figura 2.3 se utilizó en posteriores procesos de evaporación y reproducibilidad de las películas. El incremento de temperatura de filamento correspondiente a ésta rampa se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.3:** Rampa de incremento de voltaje de la fuente. La fuente incrementa la temperatura del filamento con  $C_{60}$ .



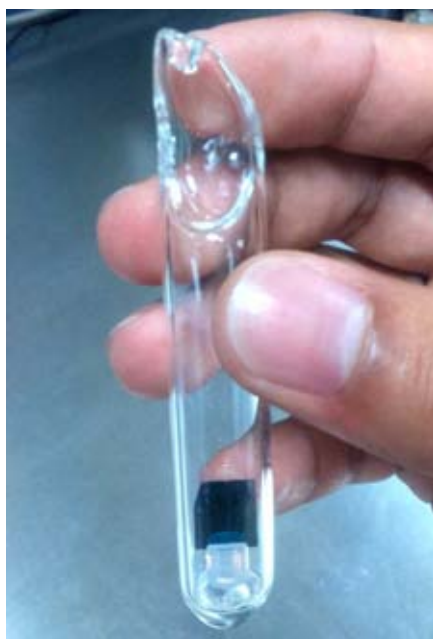
**Figura 2.4:** Incremento de temperatura del filamento al aumentar en el tiempo el voltaje de la fuente. Las incertidumbres asociadas son más pequeñas que los puntos.

## 2.2. Funcionalización

Las películas delgadas obtenidas fueron funcionalizadas con 1,5-Diaminonaftaleno y otras con 1,8-Octanodiamina por el método de funcionalización en fase de gas.

Se utilizó tubo de vidrio borosilicatado (Pyrex) el cual presenta una temperatura de fusión de unos 820 °C y es ideal para realizar la funcionalización. El tubo sirvió para realizar ampolletas en vacío dinámico; es sellado por uno de sus extremos utilizando un soplete. Se colocaron 5 mg de reactante (diaminonaftaleno u octanodiamina según el caso).

Una vez colocados los elementos mencionados en el interior del tubo se realiza vacío con una bomba mecánica. Las ampolletas (ver Figura 2.5) se obtienen al sellar el otro extremo del tubo usando soplete.



**Figura 2.5:** Ampolleta de tubo pyrex. En el interior se encuentra el reactante y la película delgada de Fullerenos  $C_{60}$  a funcionalizar.

Cada ampolleta de un solo reactante se coloca en un horno (Figura 2.6). En el horno sólo cabe una ampolleta a calentar. La temperatura del horno es medida con un termopar conectado a un multímetro.

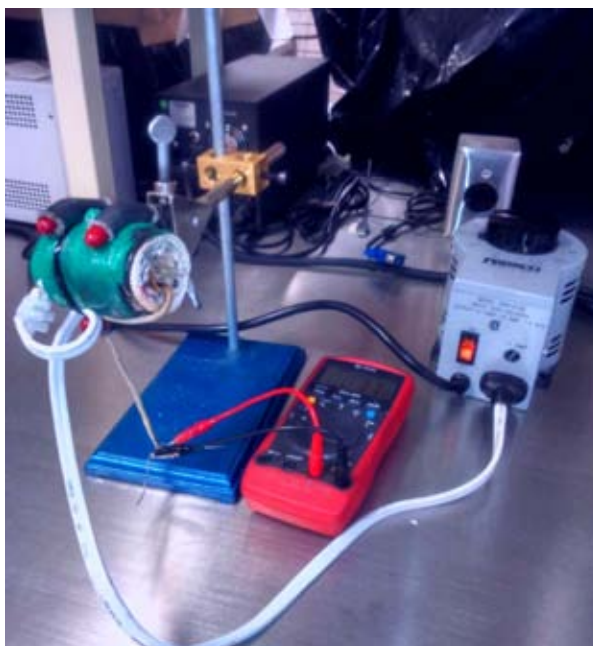
La rampa de temperatura depende del tipo de reactante de la ampolleta. En el caso de 1,5-Diaminonaftaleno las ampolletas se colocaron durante diez minutos en el interior

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

del horno a temperatura inicial de 30 °C y fue incrementada. Una vez alcanzados los 190 °C las ampollas se dejan en el horno durante 4 horas. Es de considerar que la temperatura de evaporación del fullereno es de ~ 600 °C [44] por lo que la película permanece en el silicio durante el tratamiento.

Para la 1,8-Diaminooctano se utilizó una temperatura inicial de 30 °C la cual fue incrementada . Una vez que la temperatura del horno llegó a los 150 °C, ésta se mantuvo durante 3 horas.



**Figura 2.6:** Ampolleta colocada en el interior del horno, termopar conectado a un multímetro para medir la temperatura del horno y variac.

Concluida la reacción, la película funcionalizada se retira rompiendo la ampolleta. Las películas requieren un proceso de deshumificación para eliminar la amina que no ha reaccionado e impurezas tales como la humedad. Para realizar éste proceso las películas funcionalizadas se sometieron a calentamiento en vacío dinámico durante dos horas a temperatura de ~120 °C (ver Figura 2.7).



**Figura 2.7:** Películas en deshumificación. Se colocan películas del mismo reactante en un matríz en vacío dinámico por dos horas a temperatura de 120 °C.

Para comprobar que efectivamente se logró la funcionalización de las películas (además de realizar espectroscopía Raman e IR para verificar ésto) se llevó a cabo un análisis cualitativo observando su solubilidad en tolueno. Se colocaron unos 20 ml de tolueno en un pequeño recipiente y se depositó la película en el interior, en seguida la película fue sostenida con pinzas y agitada. El proceso se ejecuta tanto con películas funcionalizadas como prístinas de C<sub>60</sub>.

## 2.3. Caracterización

### 2.3.1. Espectroscopía vibracional y UV-visible

Las películas delgadas tanto prístinas como funcionalizadas se caracterizaron con espectroscopía vibracional. Las técnicas usadas fueron espectroscopía Raman, IR y UV-visible. A continuación se detalla el equipo utilizado y el proceso de obtención de los espectros en cada caso.

Se obtuvieron los espectros Raman utilizando un espectrómetro de dispersión Raman Almega XR equipado con un microscopio BX52 y láser de 532 nm de Nd:YVO<sub>4</sub> como fuente de excitación enfocado sobre la muestra con una lente Olympusx10 (área efectiva ~3 $\mu$ m). Un enfoque adecuado mejora el espectro Raman mismo que se logra con ayuda



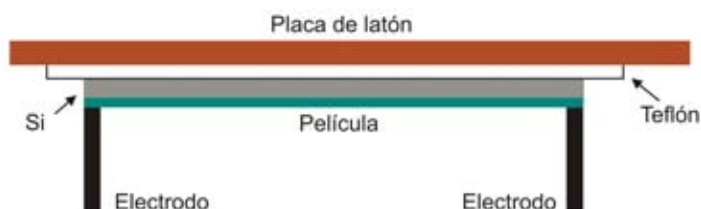
del microscopio.

Los espectros IR se obtuvieron con la ayuda de un equipo Nexus 670 Thermo-Nicolet, radiando sobre la muestra a temperatura ambiente y presión atmosférica.

En el caso de espectroscopía UV-visible se utilizó un espectrómetro Shimadzu UV-vis 2600 equipado con una esfera de integración para poder medir la reflectancia difusa de las películas.

### 2.3.2. Conductividad eléctrica

Se midió la conductividad eléctrica superficial y transversal a dos puntas de las películas y sustrato de Si. Fue utilizado para las mediciones un picoamperímetro Keithley 6487, éste sirvió como fuente de potencial y medidor de corriente.



**Figura 2.8:** Dispositivo experimental empleado para medir la conductividad superficial de las películas prístina y funcionalizadas.

En el caso de la medición de la conductividad superficial, la muestra se colocó entre dos electrodos metálicos paralelos haciendo contacto únicamente en los extremos como aparece en la Figura 2.8. El teflón sirve como aislante de tal forma que la corriente sólo circula por la muestra.

Para medir la conductividad transversal de las películas se hizo contacto con ambas caras de la muestra y en toda su superficie. Para ello se utilizaron dos placas de latón colocando primero la muestra sobre una de ellas. Posteriormente la otra placa se colocó sobre la muestra (Figura 2.9) de tal forma que la corriente sólo circula por la muestra en cuestión. La curva de corriente voltaje es encontrada con ayuda del software del picoamperímetro.



**Figura 2.9:** Dispositivo experimental empleado para medir la conductividad transversal de las películas y sustrato de Si.

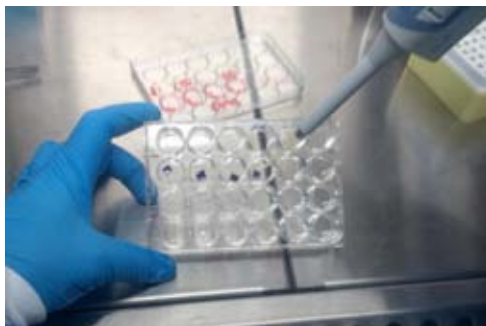
## 2.4. Pruebas de proliferación celular

Se realizó una prueba de proliferación celular en películas prístina y funcionalizadas. Las pruebas fueron realizadas en el Laboratorio Académico de Ingeniería Tisular y Medicina Traslacional de la Clínica Odontológica Cuauhtepc del FES Iztacala.

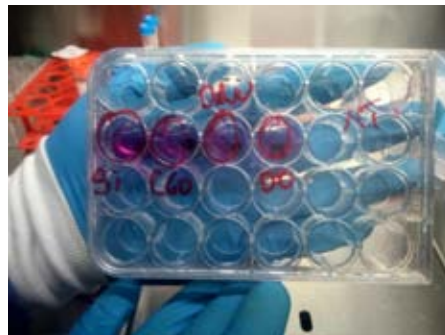
La medición de la tasa de proliferación celular tiene por objetivo estimar la toxicidad de las películas además de conocer la diferencia en proliferación dependiendo del tipo de amina utilizada para la funcionalización. Las células utilizadas fueron fibroblastos debido a su eficiente proliferación.

Para medir la proliferación celular fue efectuado el ensayo MTT. El ensayo MTT constituye un método rápido, eficiente y fiable de valorar el crecimiento y la citotoxicidad de cultivos con la ventaja de no utilizar materiales radiactivos. En los ensayos MTT se utiliza la sal del MTT (bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazolio) porque en eucariotas la enzima mitocondrial succinato deshidrogenasa puede reducir el MTT soluble y amarillo, convirtiéndolo en un producto azul intenso e insoluble (MTT formazán) [45]. En el ensayo se mide la absorbancia de la solución MTT y MTT formazán (producido por las células vivas) utilizando una longitud de onda (varía entre 500 y 600 nm). Menor absorbancia indica mayor cantidad relativa de MTT en la solución y por tanto menor proliferación celular.

El sustrato de silicio y las películas prístina y funcionalizadas fueron cortadas en elementos de 5 mm de lado. Posteriormente las muestras se esterilizaron siendo sujetas a radiación UV durante 10 min por lado y colocadas por separado en pozos cilíndricos. Son retirados de la incubadora los fibroblastos a cultivar colocando 100  $\mu$ l de ellos sobre cada muestra (Figura 2.10(a)) y posteriormente se depositó líquido de cultivo (en morado Figura 2.10(b)). Un conjunto de muestras se colocaron en el interior de la incubadora por siete días (y otras por catorce) a 37.5 °C para que ocurriera la proliferación.



((a)) Gotas con fibroblastos sobre muestras.



((b)) Fluido de cultivo para la proliferación.

**Figura 2.10:** Cultivo de fibroblastos y depósito de fluido de cultivo sobre las películas y sustrato de silicio.

Transcurridos los siete días (o catorce en el caso del otro conjunto de muestras), las muestras se extrajeron de la incubadora y se retiró el fluido de cultivo de cada pozo. También fueron sometidas a un lavado con antibiótico, mismo que después fue retirado de los pozos. Posteriormente se coloca una solución de  $6 \mu\text{l}$  de MTT y  $64 \mu\text{l}$  de isopropanol en cada pozo. Las muestras con la solución se cubren con aluminio para evitar la entrada de la luz, ya que el MTT modifica sus propiedades en presencia de ésta. Las muestras se incuban por 3 horas a  $37.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Transcurrido éste tiempo, son retiradas de incubadora y se colocan  $100 \mu\text{l}$  de solución buffer de solubilización por muestra. Se incuba todo un día. Transcurrido éste tiempo la solución ( $170 \mu\text{l}$  en total) de MTT, isopropanol y buffer de cada muestra es extraída y dividida en dos ( $85 \mu\text{l}$ ). Ésto se hace para tomar dos mediciones. Luego se mide la absorbancia de la solución, la cual es mayor si existe mayor proliferación celular.

## Resultados y Análisis

---

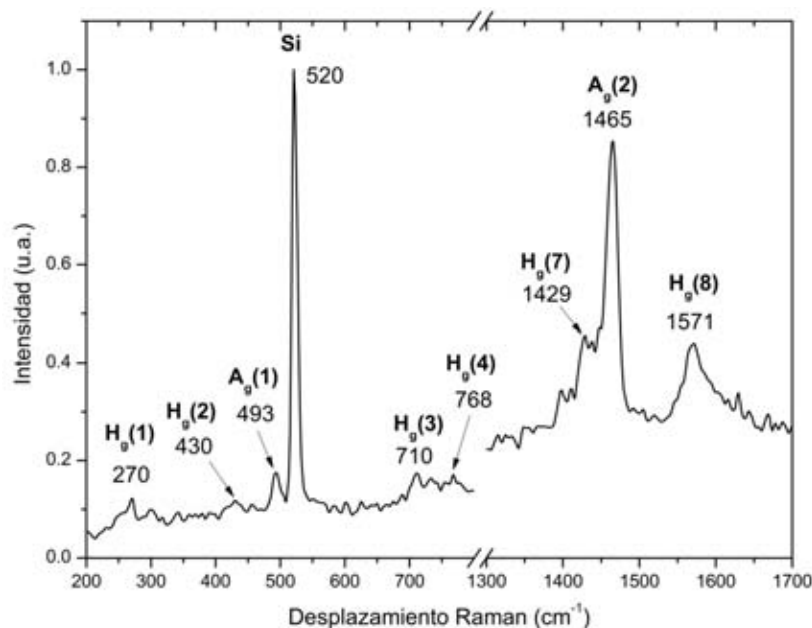
Los resultados de las pruebas de solubilidad en tolueno, muestran una marcada reducción de solubilidad en películas de  $C_{60}$  tratadas con 1,5-Diaminonaftaleno y 1,8-Diaminooctano. No ocurre lo mismo con película prístina, en cuyo caso el Fullerenos  $C_{60}$  es totalmente retirado del sustrato. La reducción de la solubilidad de las películas tratadas con aminas, muestran indicios de funcionalización cuya confirmación se muestra con el análisis de su espectroscopía.

### 3.1. Espectroscopía Raman

Se obtuvieron los espectros Raman de película prístina y funcionalizada con 1,5-Diaminonaftaleno o 1,8-Diaminonaftaleno (de ahora en adelante nos referiremos a éstos compuestos como 1,5-DAN y 1,8-DO o simplemente DAN y DO respectivamente).

#### Funcionalización con 1,5-Diaminonaftaleno

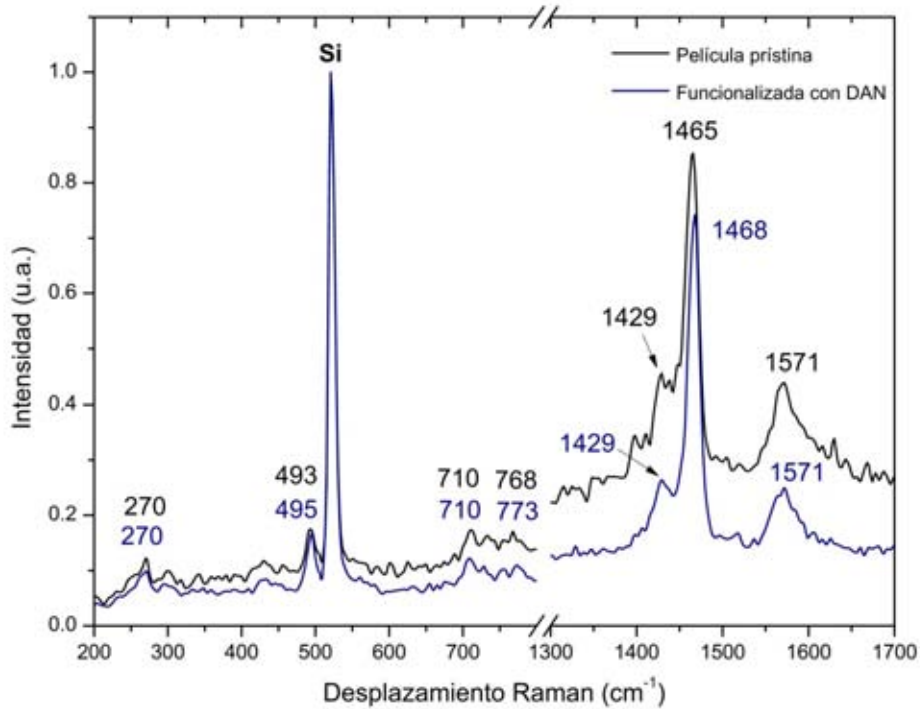
El espectro Raman (Figura 3.1) de la película prístina obtenida muestra ocho de los diez modos normales de Fullerenos  $C_{60}$ . Se observan tres modos pronunciados: alrededor de  $493\text{ cm}^{-1}$  el modo de respiración asociado a  $A_g(1)$ , en  $1465\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $A_g(2)$  (PPM) y en  $1571\text{ cm}^{-1}$  relacionado con  $H_g(8)$ . Además aparece el modo de primer orden del silicio con gran intensidad ubicado en  $520\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.1:** Espectro Raman de película prístina de  $C_{60}$  obtenida. Obsérvense los picos característicos del Fullerenos  $C_{60}$  en 493, 1465 y 1571  $cm^{-1}$ .

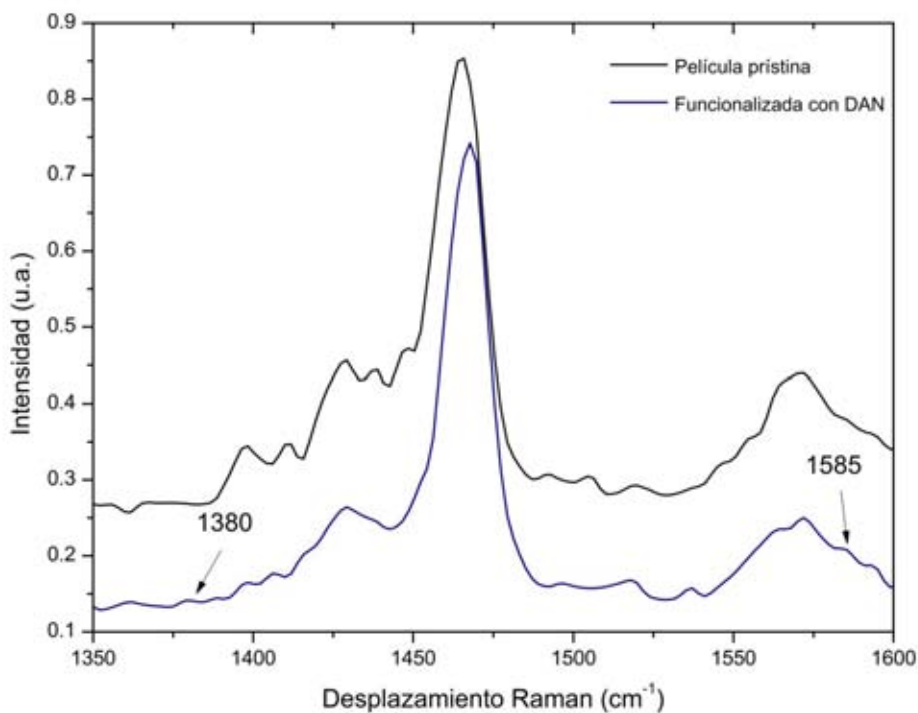
Se muestran en la Figura 3.2 los espectros Raman de película prístina y funcionalizada con DAN. Existe un corrimiento hacia el azul del modo  $H_g(4)$  alrededor de los 768  $cm^{-1}$  de 5  $cm^{-1}$  de la película funcionalizada. Éste modo involucra vibraciones tangenciales de los anillos pentagonales y hexagonales del Fullerenos. El espectro de película funcionalizada con DAN exhibe también un ligero corrimiento del modo  $A_g(2)$  (PPM) hacia el azul. Éste modo en particular es muy sensible a cambios en la simetría de la molécula de  $C_{60}$  [46] y su corrimiento está en concordancia con los resultados de funcionalización de  $C_{60}$  con 1,8-Diaminooctano reportado en [30], [47].

El espectro Raman de la película funcionalizada presenta dos modos asociados a DAN no apreciables en el espectro de película prístina (Figura 3.3). Éstos dos modos se ubican en 1380 y 1585  $cm^{-1}$  y son los de mayor intensidad relativa en el espectro Raman de DAN monomérico (ver Apéndice). La banda en 1585  $cm^{-1}$  se debe a las vibraciones de los enlaces C=C de los anillos aromáticos del naftaleno y la banda intensa en 1380  $cm^{-1}$  corresponde a los grupos amina del naftaleno disustituido [48].



**Figura 3.2:** Espectros Raman de película prístina y funcionalizada con DAN. Se muestran los modos de la película prístina en negro y funcionalizada en azul.

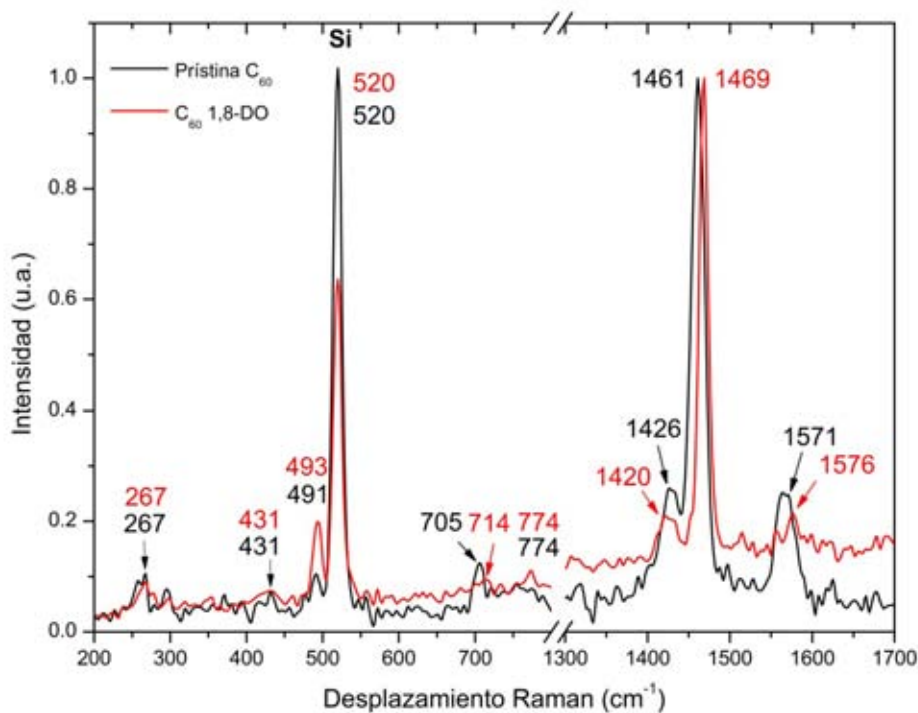
La aparición de ambos modos no sólo indica la presencia de DAN, sino de DAN que ha reaccionado con la molécula de Fullerenos  $C_{60}$ . Tal aseveración radica en el tratamiento posterior de la película, recordando que fue calentada a temperatura de evaporación del DAN en vacío dinámico, garantizando sólo la presencia de DAN que sí reaccionó con la película de  $C_{60}$ . Por su parte, la banda del modo  $A_g(2)$  se corre hacia el azul, indicando que gran parte de las moléculas de  $C_{60}$  modifican su simetría generando desplazamientos Raman de mayor frecuencia.



**Figura 3.3:** Espectros Raman de película prístina y funcionalizada con 1,5-DAN en la región de 1350 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

### Funcionalización con 1,8-Diaminooctano

Por otro lado, se encontró el espectro Raman de película funcionalizada con 1,8-diaminooctano. En la Figura 3.4 se observan corrimientos al azul en película funcionalizada mayores a  $5 \text{ cm}^{-1}$  en tres de los ocho modos del  $\text{C}_{60}$ . Éstos modos desplazados se ubican en 714, 1469 y  $1576 \text{ cm}^{-1}$ . Se encontró también un ligero corrimiento del modo de respiración ubicado en  $493 \text{ cm}^{-1}$  indicando una modificación en los desplazamientos radiales de los átomos de carbono en el Fullerenio. El mayor corrimiento ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) se presenta en el modo  $H_3(3)$  en los  $714 \text{ cm}^{-1}$ , el cual involucra desplazamientos tangenciales del Fullerenio.

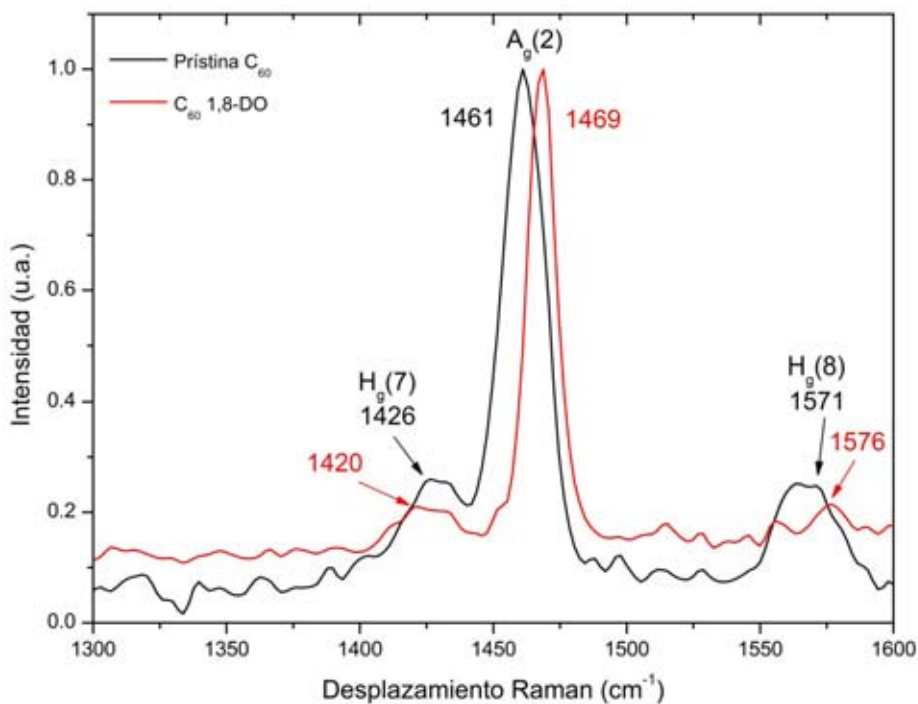


**Figura 3.4:** Espectros Raman de película prístina y funcionalizada con 1,8-DO en la región de  $1350$  a  $1600$   $\text{cm}^{-1}$ . Aparecen en negro los modos y gráfica de la película prístina y en rojo la funcionalizada.

Gran fluorescencia de la película funcionalizada se observa en la región mayor a  $1300$   $\text{cm}^{-1}$  (ver Figura 3.5) lo cual puede atribuirse a nuevos enlaces. El modo  $A_g(2)$  ( $1461$   $\text{cm}^{-1}$ ) presenta un corrimiento al azul de  $8$   $\text{cm}^{-1}$ , éste modo es muy sensible a modificaciones de la simetría de la molécula de  $\text{C}_{60}$  por lo que se sugiere la aparición de nuevos enlaces [49]. A su vez el modo  $H_g(8)$  se corre por  $5$   $\text{cm}^{-1}$  y la banda se modifica en gran medida.

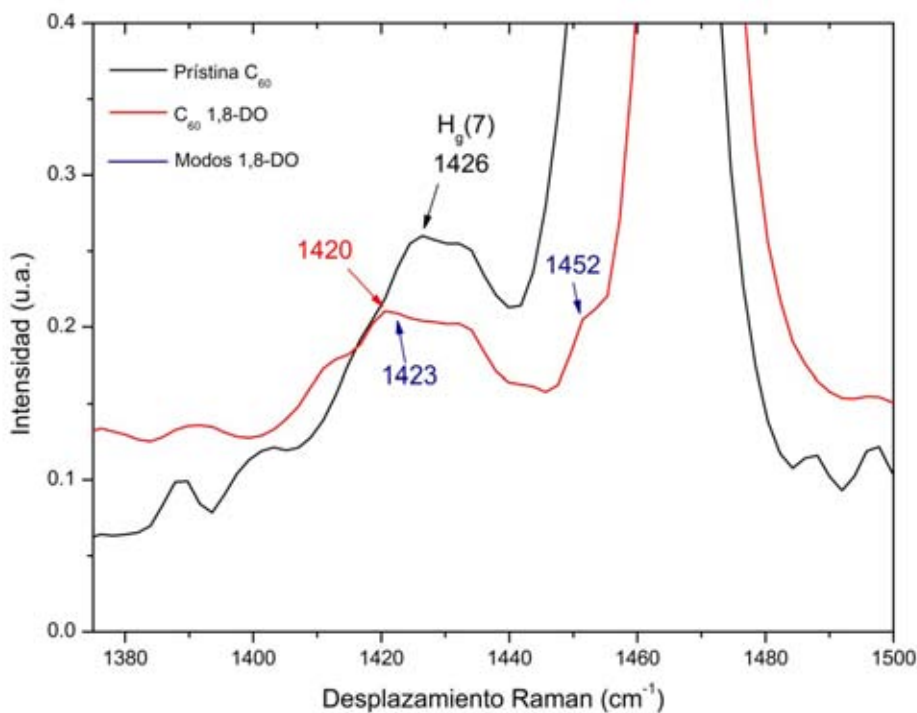


### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS



**Figura 3.5:** Espectro Raman en la región de 1300 a 1600 cm<sup>-1</sup> de película prístina (negro) y funcionalizada con 1,8-DO (rojo). Nótese el corrimiento del modo A<sub>g</sub>(2) y modificación de la banda de película funcionalizada alrededor de 1571 cm<sup>-1</sup>.

Dos modos del 1,8-DO se manifiestan en película funcionalizada alrededor del modo H<sub>g</sub>(7) en 1426 cm<sup>-1</sup>. La Figura 3.6 muestra un acercamiento a ésta zona, apareciendo en azul los modos de gran intensidad relativa en el espectro Raman de 1,8-DO monomérico (ver Apéndice, Figura A.2). Se aprecia ensachamiento de la banda del modo H<sub>g</sub>(7) en película funcionalizada y se sugiere es debido al acoplamiento del modo del 1,8-DO en 1423 cm<sup>-1</sup>. Por su parte, el modo en 1452 cm<sup>-1</sup> del DO se ve reflejado en película funcionalizada (ver Figura 3.6). Esto se manifiesta en un desplazamiento hacia el rojo de una zona del modo PPM del Fullerenó en película funcionalizada.



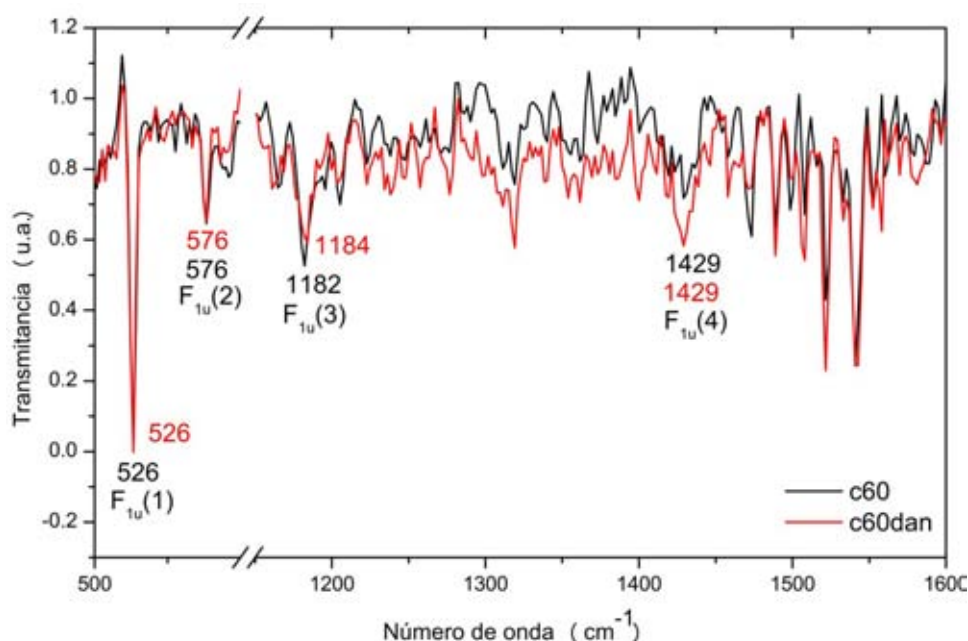
**Figura 3.6:** Espectro raman de película funcionalizada y prístina alrededor del modo  $H_g(7)$ . Los modos y gráfica de película prístina aparecen en negro y funcionalizada en rojo. Se indican dos modos del 1,8-DO en azul en película funcionalizada.

## 3.2. Espectroscopía IR

### Funcionalización con 1,5-Diaminonaftaleno

El espectro IR de la película prístina y funcionalizada con 1,5-Diaminonaftaleno (1,5-DAN) se muestra en la Figura 3.7. Fueron identificados tanto en película prístina como funcionalizada los modos de vibración característicos del Fullerenos  $C_{60}$  en 526 ( $F_{1u}(1)$ ), 576 ( $F_{1u}(2)$ ), 1184 ( $F_{1u}(3)$ ) y 1429  $cm^{-1}$  ( $F_{1u}(4)$ ) indicando la presencia de  $C_{60}$  después de la funcionalización. Los modos en 526 y 576  $cm^{-1}$  no se modifican en película funcionalizada, la intensidad relativa del modo  $F_{1u}(3)$  se ve ligeramente disminuida, mientras que la del modo en 1429  $cm^{-1}$  se intensifica. Un ligero corrimiento en película funcionalizada es apreciable en el modo  $F_{1u}(3)$ .

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

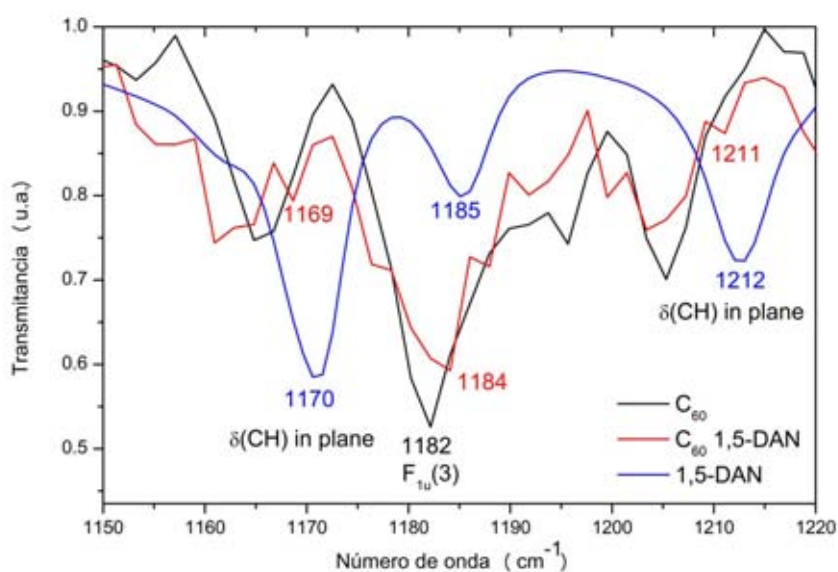


**Figura 3.7:** Espectro IR de película prístina (negro) y funcionalizada con 1,5-DAN (rojo).

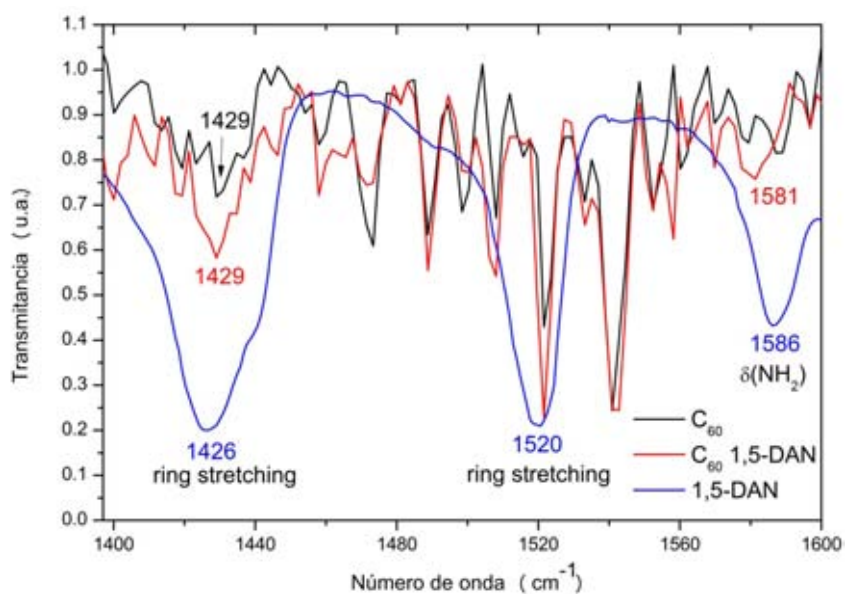
Obsérvense los modos característicos de Fullerenos C<sub>60</sub> en ambos espectros.

La Figura 3.8 muestra indicios de presencia de DAN en película funcionalizada. Alrededor del modo  $F_{1u}(3)$  fueron identificados dos modos de DAN únicamente en película funcionalizada. Éstos dos modos se encuentran en 1169 y 1211 cm<sup>-1</sup> y corresponden a vibraciones CH en el plano (scissoring) del DAN (ver Apéndice , Figura A.3).

La banda  $F_{1u}(4)$  del Fullerenos en 1429 cm<sup>-1</sup> en película funcionalizada presenta mayor intensidad relativa por un acoplamiento con la banda del DAN (ver Figura 3.9). Esto indica la presencia de DAN luego de la funcionalización. El ensanchamiento de ésta banda puede deberse tanto al DAN como a los enlaces covalentes con Fullerenos. Dos indicios más de presencia de DAN en película funcionalizada se observan en 1520 y 1581 cm<sup>-1</sup>. A pesar de que el modo en 1520 cm<sup>-1</sup> se observa en ambas películas, es notable su incremento de intensidad en película funcionalizada y se debe al modo de respiración de los anillos aromáticos del DAN [50]. Es apreciable la formación de una banda en película funcionalizada alrededor de los 1582 cm<sup>-1</sup>, ésta se debe a la banda del DAN ubicada alrededor de los 1586 cm<sup>-1</sup>.



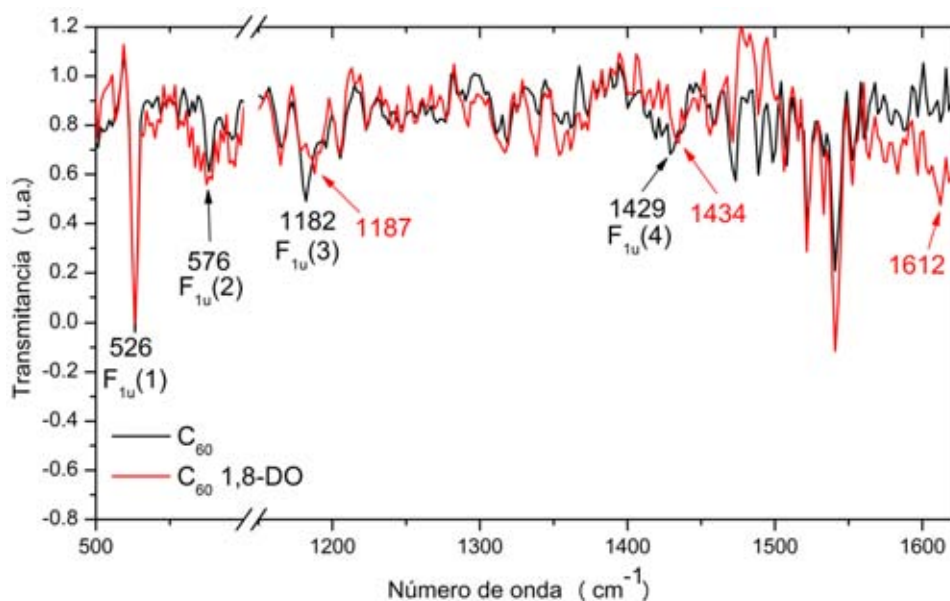
**Figura 3.8:** Espectros de película prístina (negro), funcionalizada con DAN (rojo) y de DAN monomérico en pastilla de KBr (azul) alrededor del modo  $F_{1u}(3)$ . Se aprecian dos modos del DAN sólo en película funcionalizada.



**Figura 3.9:** Espectros IR de película prístina (negro), funcionalizada (rojo) y de DAN monomérico en pastilla de KBr (azul). En película funcionalizada aparecen indicios del DAN y el modo de Fullerenó en  $1429 \text{ cm}^{-1}$  se modifica.

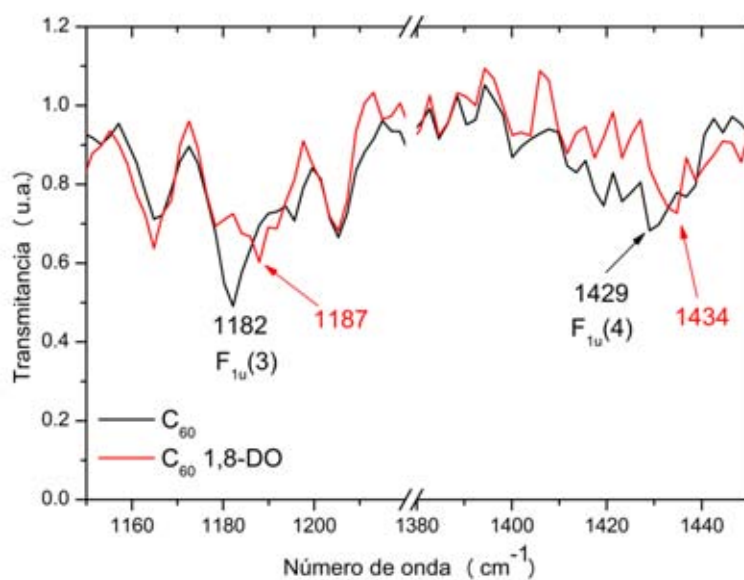
### Funcionalización con 1,8-Diaminooctano

En el caso del espectro IR de película funcionalizada con 1,8-diaminooctano (Figura 3.10) fueron identificados con gran intensidad los modos  $F_{1u}(1)$  y  $F_{1u}(2)$  del Fullerenio  $C_{60}$  lo cual muestra la presencia de la molécula después de la funcionalización. Se encontró también el modo  $\delta(NH_2)$  del 1,8-Diaminooctano (ver Apéndice, Figura A.4) sólo en película funcionalizada en  $1612\text{ cm}^{-1}$ .

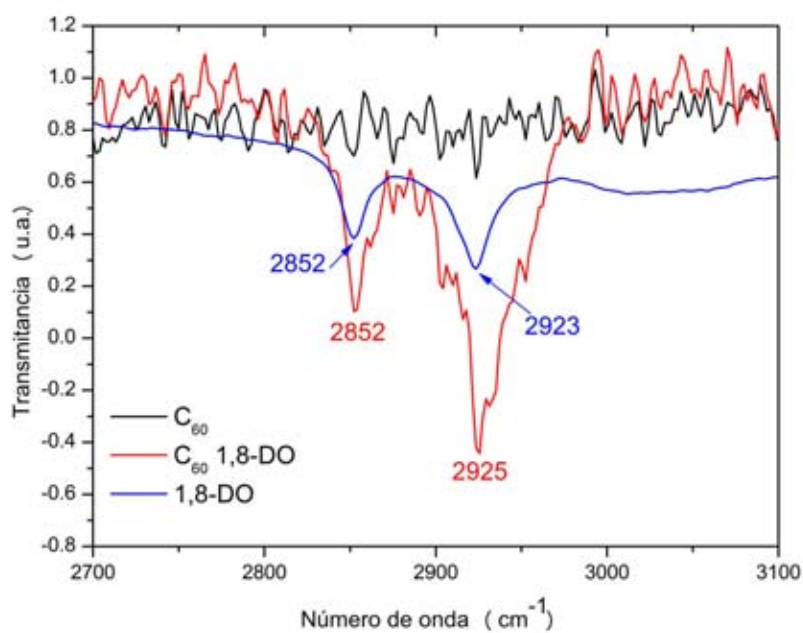


**Figura 3.10:** Espectro IR de película prístina (en negro) y funcionalizada (rojo) con 1,8-diaminooctano. Fueron identificados los modos del Fullerenio  $C_{60}$ .

Dos modos presentan un corrimiento al azul de  $5\text{ cm}^{-1}$  en las bandas de Fullerenio en  $1187\text{ (}F_{1u}(3)\text{)}$  y en  $1429\text{ cm}^{-1}\text{ (}F_{1u}(4)\text{)}$  (Figura 3.11) lo cual indica cambios en la simetría de la molécula y nuevos enlaces. En la Figura 3.12 se aprecia el espectro de película funcionalizada y prístina en la región de los  $2700\text{ a }3100\text{ cm}^{-1}$  en donde además se ha agregado el espectro IR de 1,8-diaminooctano. Se encontraron dos bandas en película funcionalizada que no exhibe la prístina. Tales bandas están asociadas a DO (ver Apéndice, Figura A.4) y los modos de vibración son asignados a estiramiento  $\nu(CH_2)$  simétrico y antisimétrico en  $2852$  y  $2923\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [51], [52]. Los modos del DO encontrados en película funcionalizada coinciden. Esto sugiere que el esqueleto principal de la amina (octano) no forma nuevos enlaces; la funcionalización ocurre entonces por enlaces entre el grupo amina y el Fullerenio.



**Figura 3.11:** Espectro IR de película prístina y funcionalizada. Los modos  $F_{1u}(3)$  y  $F_{1u}(4)$  se corren al azul por  $5\text{ cm}^{-1}$  en película funcionalizada.

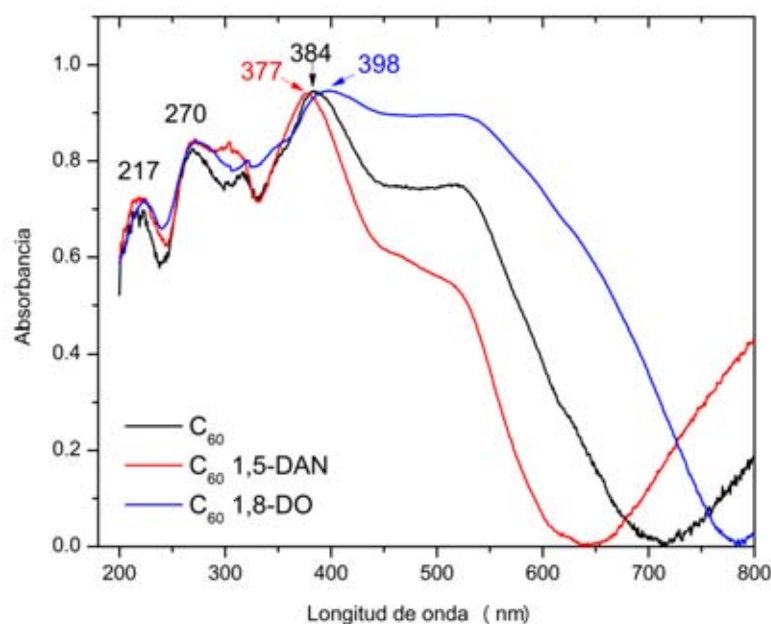


**Figura 3.12:** Espectro IR de película prístina (en negro), funcionalizada (rojo) y del 1,8-diaminooctano (azul) en la región de  $2700$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ . Se aprecia una banda y dos modos  $\nu(\text{CH}_2)$  (stretching) en película funcionalizada debido a DO.

### 3.3. Espectroscopía UV-visible

En la Figura 3.13 se muestran los espectros de absorbancia de película prístina y funcionalizadas. Se encontraron en película prístina las bandas características del Fullerenos en 217, 270 y 384 nm. Estas bandas también son perceptibles en las películas funcionalizadas con un ligero corrimiento en las de menor longitud de onda pero con un corrimiento marcado en la banda alrededor de los 384 nm. En el caso de 1,5-DAN ésta se corre al azul por 7 nm, ubicándose en los 377 nm mientras que en película funcionalizada con 1,8-DO se desplaza al rojo por 14 nm, siendo perceptible en los 398 nm. Tales corrimientos pueden deberse a la diferencia que existe entre las nubes electrónicas del DAN y DO. También pueden originarse debido a la formación de nuevos enlaces de las aminas con el  $C_{60}$ , mismos que fueron verificados con espectroscopía vibracional.

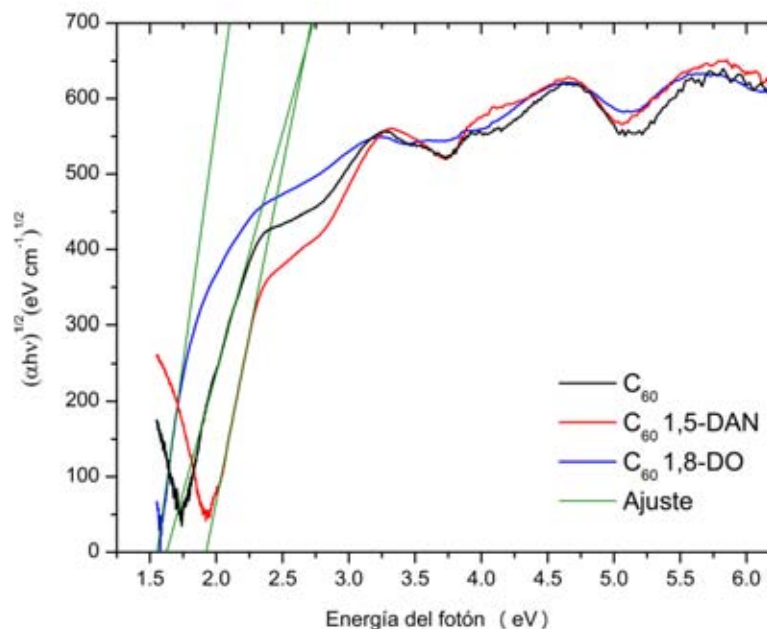
La película prístina exhibe una banda en la región de 450 a 700 nm que se encoge en DAN y ensancha en DO, además el mínimo de absorbancia alrededor de los 700 nm se desplaza en DAN al azul mientras que en DO lo hace hacia el rojo. En la región de los 200 a 350 nm ambas películas funcionalizadas presentan una absorbancia ligeramente mayor que la prístina.



**Figura 3.13:** Absorbancia de película prístina (negro), funcionalizada con DAN (rojo) y DO (azul). Se indican en negro los modos del  $C_{60}$  en película prístina.

Fue utilizado el método de Tauc para estimar el gap óptico (brecha óptica) de las películas prístina y funcionalizadas. Los gráficos de Tauc encontrados se muestran en

la Figura 3.14. La intersección del ajuste lineal con el eje de energía es el gap óptico  $E_g$  de la película en cuestión. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1. El gap de película prístina está en concordancia con el valor de 1.65 eV en contrado por S. Site et al. [13]. La película funcionalizada con DAN presenta un gap mayor al de película prístina mientras que para DO se reduce.



**Figura 3.14:** Gráficos de Tauc encontrados para película prístina (negro), funcionalizada con DAN (rojo) y DO (azul). Se muestra en verde el ajuste lineal utilizado para obtener el gap óptico en cada caso.

#### Gap óptico por Método de Tauc

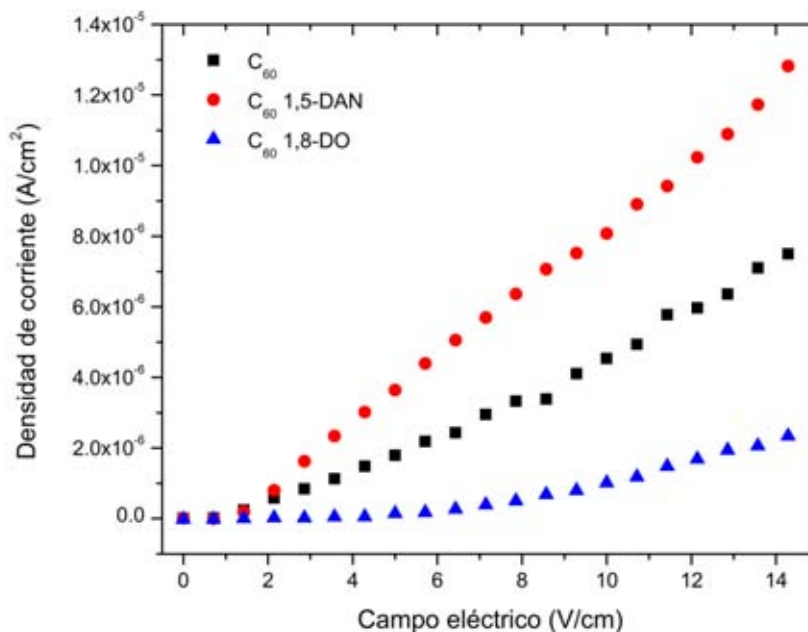
Película	Gap óptico $E_g$
Prístina $C_{60}$	1.62
$C_{60}$ 1,5-DAN	1.96
$C_{60}$ 1,8-DO	1.55

**Tabla 3.1:** Gap óptico estimado por el método de Tauc para películas prístina y funcionalizadas.



### 3.4. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica superficial de las películas funcionalizadas, en comparación con película prístina de  $C_{60}$ , es mayor en 1,5-DAN mientras que disminuye para 1,8-DO (ver Figura 3.15).



**Figura 3.15:** Conductividad superficial de película prístina de  $C_{60}$  y funcionalizadas con 1,5-DAN y 1,8-DO.

Se calculó la conductividad eléctrica superficial utilizando un ajuste por mínimos cuadrados en la región óhmica de las películas, es decir, donde la densidad de corriente se comporta linealmente con el campo eléctrico aplicado. Se consideraron sólo aquellos datos de la región mayor a 6 V/cm para realizar tal ajuste. En tal región, la densidad de corriente está relacionado con el campo eléctrico aplicado según la expresión

$$J = \sigma E \quad (3.1)$$

donde  $J$  es la densidad de corriente (en A/cm²),  $\sigma$  la conductividad eléctrica (en S/cm) y  $E$  es el campo eléctrico (en V/cm).

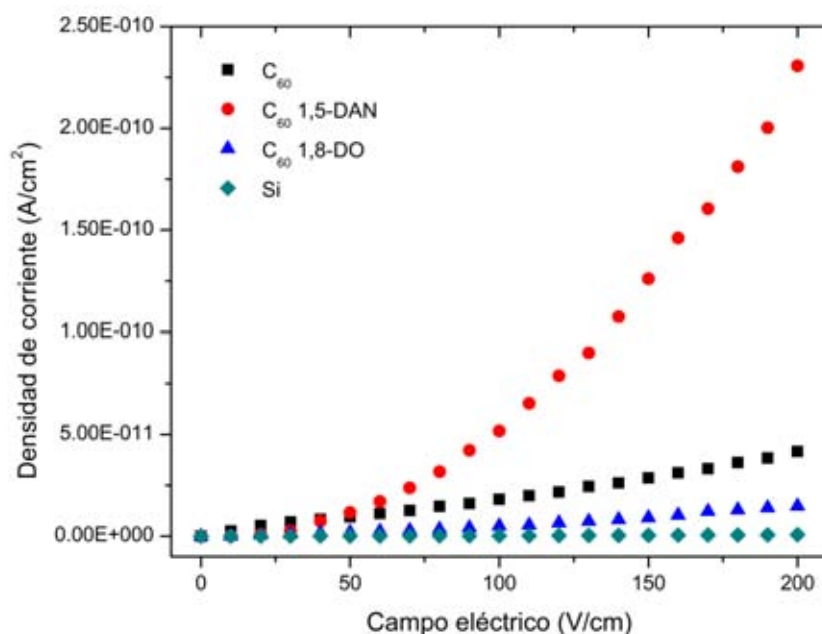
En la Tabla 3.2 se muestra la conductividad superficial encontrada para las películas. Se observó que la conductividad está relacionada con las propiedades de las diaminas primarias utilizadas en la funcionalización. La conductividad en película con DAN aumenta probablemente por las características del 1,5-Diminaftaleno y sus anillos aromáticos, los cuales tienen gran densidad de carga y facilitan la conducción. En el caso de película

funcionalizada con DO, la conductividad se ve disminuida quizá por la cadena alifática del 1,8-Diaminooctano, la cual posee carbonos con hibridación  $sp^3$  y reducen el flujo de carga a través de ellos.

Conductividad eléctrica superficial	
Película	Conductividad (S/cm)
Prístina $C_{60}$	$(6.49 \pm 0.19) \times 10^{-7}$
$C_{60}$ 1,5-DAN	$(9.48 \pm 0.23) \times 10^{-7}$
$C_{60}$ 1,8-DO	$(2.69 \pm 0.95) \times 10^{-7}$

**Tabla 3.2:** Conductividad superficial en región óhmica de películas prístina y funcionalizadas.

En el caso de la conductividad transversal se obtuvo un comportamiento parecido. En la Figura 3.16 se aprecia que la conductividad es mayor en película funcionalizada con DAN mientras que para DO se reduce.



**Figura 3.16:** Conductividad transversal de película prístina de  $C_{60}$  y funcionalizadas con 1,5-DAN y 1,8-DO. Se muestra también la conductividad del sustrato de Silicio.

Se realizó un ajuste lineal en la región óhmica en cada caso de acuerdo a la ecuación

3.1. Tal ajuste se realizó para la región mayor a 100 V/cm. Los resultados obtenidos así para conductividad transversal se exhiben en la Tabla 3.3. De acuerdo con tales datos, la conductividad de la película prístina es muy cercana a lo reportado en [14]. La conductividad de la película funcionalizada con DAN se incrementa por un orden de magnitud. Por su lado, la conductividad de película funcionalizada con DO se reduce. Es de notar que la conductividad transversal es mucho menor a la superficial en todos los casos, indicando que el transporte en la superficie es más eficiente.

Conductividad eléctrica transversal	
Película	Conductividad (S/cm)
Prístina C <sub>60</sub>	$(2.43 \pm 0.04) \times 10^{-13}$
C <sub>60</sub> 1,5-DAN	$(1.86 \pm 0.06) \times 10^{-12}$
C <sub>60</sub> 1,8-DO	$(1.09 \pm 0.04) \times 10^{-13}$

Tabla 3.3: Conductividad transversal en región óhmica de las películas.

### 3.5. Pruebas de proliferación celular

Para determinar la tasa de proliferación celular fue utilizada la ecuación

$$TPC = \frac{Abs.promedio}{VRA} \times 100 \quad (3.2)$$

donde *Abs.promedio* es la absorbancia promedio encontrada con el espectrofotómetro y *VRA* es un valor de referencia de absorbancia correspondiente a máxima proliferación. El valor de *VRA* se obtiene sin utilizar muestra alguna y realizando el ensayo MTT (con misma cantidad de células de cultivo, MTT, isopropanol y solución buffer) con cultivo celular por 7 o 14 días. Para cultivo celular de 100  $\mu$ l de fibroblastos por 7 días el valor de referencia *VRA* es 0.232 mientras que para 14 días es de 0.368. Dichos datos fueron proporcionados por el personal del laboratorio.

La Tabla 3.4 muestra la absorbancia de la solución de MTT de las películas delgadas. Mayor absorbancia corresponde a una mayor tasa de proliferación celular. Los datos encontrados muestran una baja tasa de proliferación en la película prístina, lo cual era de esperarse ya que el C<sub>60</sub> se ha encontrado [42] citotóxico en carcinoma de hígado aún en pequeñas cantidades (20 ng/ml). En contraparte, la película funcionalizada con 1,8-Diaminooctano muestra una gran proliferación celular, éste resultado está en concordancia con [40] donde se menciona que el C<sub>60</sub> funcionalizado con aminas es enormemente tóxico. La proliferación en película funcionalizada con 1,8-DO alcanza a ser

incluso mayor a la del sustrato de silico. Una ligera mejora en proliferación celular es observada en el caso de película funcionalizada con 1,5-DAN.

<b>Proliferación celular en películas delgadas</b>		
Película	Abs. promedio	Tasa de proliferación
Sustrato (Si)	0.1985	85.56 %
Prístina C <sub>60</sub>	0.1255	54.09 %
C <sub>60</sub> 1,5-DAN	0.1280	55.17 %
C <sub>60</sub> 1,8-DO	0.2100	90.51 %

**Tabla 3.4:** Tasa de proliferación celular de películas delgadas prístina y funcionalizadas por ensayo MTT. Incubación celular de fibroblastos por 7 días.

En el caso de la Tabla 3.5 los datos de proliferación celular de películas prístina y funcionalizadas son muy parecidos y de baja proliferación. Ésto puede deberse a que se observó que las películas comienzan a deteriorarse luego de exponerse durante mucho tiempo (catorce días) a fluido de cultivo. Tal reducción de película en el sustrato y su dispersión en el fluido de cultivo pudo contribuir a una disminución drástica de proliferación en películas funcionalizadas. Las películas funcionalizadas muestran mejor proliferación que el sustrato. Los resultados de baja proliferación encontrados pueden deberse también a contaminación del medio de cultivo, ya que es notoria la reducción en proliferación del Si en comparación con el cultivo por siete días.

<b>Proliferación celular en películas delgadas</b>		
Película	Abs. promedio	Tasa de proliferación
Sustrato (Si)	0.148	40.21 %
Prístina C <sub>60</sub>	0.191	51.90 %
C <sub>60</sub> 1,5-DAN	0.183	49.72 %
C <sub>60</sub> 1,8-DO	0.176	47.82 %

**Tabla 3.5:** Tasa de proliferación celular de películas delgadas prístina y funcionalizadas por ensayo MTT. Incubación celular de fibroblastos por 14 días.



## Conclusiones

---

Se empleó la técnica de deposición física de vapor (PVD) para generar películas delgadas de Fullerenos  $C_{60}$  de alta pureza (mayor al 95 %) y espesor de (ca.) 100 nm. La técnica de funcionalización en fase de gas empleada se ve reflejada en la disminución de la solubilidad de las películas en tolueno.

La espectroscopía vibracional Raman e IR sugiere la presencia de enlaces covalentes entre el Fullerenos  $C_{60}$  y las aminas utilizadas.

La espectroscopía UV-visible revela modificación de bandas del Fullerenos. El gap óptico aumenta para 1,5-Diaminonaftaleno y disminuye para 1,8-Diaminooctano en comparación con película prístina debido a la diferencia que existe entre las nubes electrónicas del DAN y DO.

La conductividad superficial y transversal de película funcionalizada con DAN se observan superiores a la película prístina mientras que para DO se reducen. En el caso de región óhmica, la conductividad transversal de película funcionalizada con DAN es de un orden de magnitud mayor que la prístina.

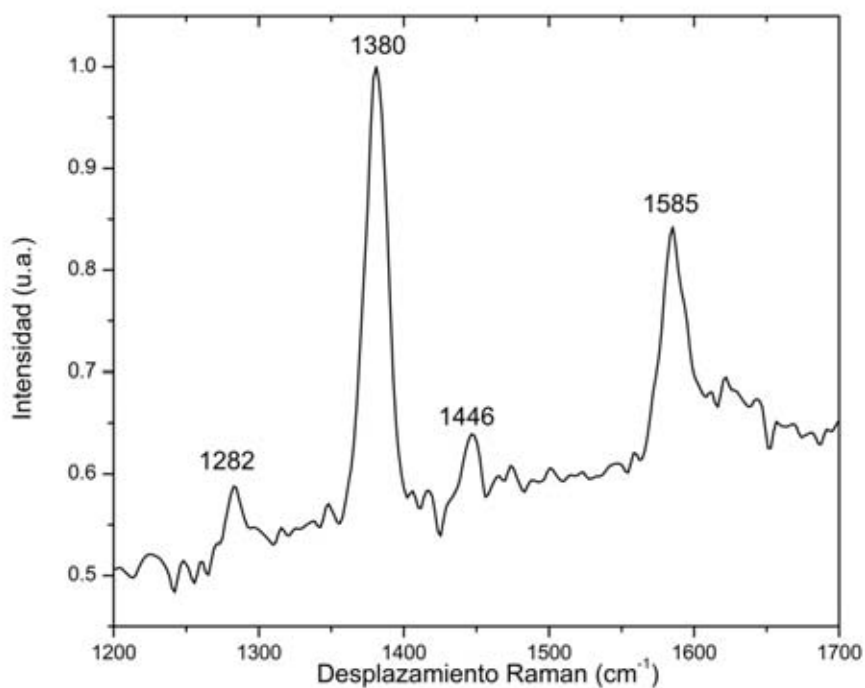
La conductividad superficial es varios órdenes de magnitud mayor que la transversal en todos los casos, lo cual muestra un mecanismo de transporte más eficiente en la superficie.

Las pruebas de proliferación celular muestran una mayor tasa de proliferación en película funcionalizada con 1,8-Diaminooctano para cultivo celular de fibroblastos por 7 días. No ocurre lo mismo con 1,5-Diaminonaftaleno en cuyo caso tal película funcionalizada presenta una tasa de proliferación celular menor y muy parecida a la prístina de  $C_{60}$ .



### A.1. Espectro Raman de Aminas

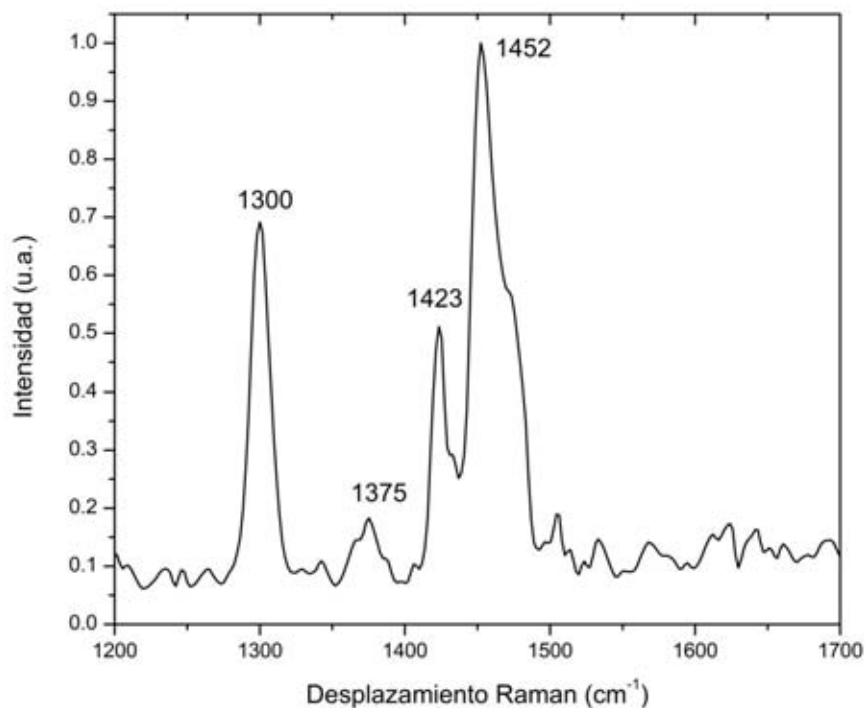
Se obtuvo el espectro Raman de 1,5-DAN monomérico. El espectro obtenido presenta gran fluorescencia y sólo se reportan modos vibracionales que sobresaltan del mismo. Los modos normales de mayor intensidad se indican en la Figura A.1.



**Figura A.1:** Espectro Raman de 1,5-Diaminonaftaleno en la región de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Nótese la gran intensidad relativa de uno de los modos en 1380  $\text{cm}^{-1}$ .



También fue obtenido el espectro Raman del 1,8-Diaminooctano monomérico. Éste espectro presenta baja fluorescencia en comparación con el 1,5-DAN debido a su composición cristalina.



**Figura A.2:** Espectro Raman de 1,8-Diaminooctano en la región de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Obsérvese la banda entre 1400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  de gran intensidad relativa.

## A.2. Espectro IR de Aminas

Fueron obtenidos los espectro IR del 1,5-DAN y 1,8-DO monoméricos en pastilla de KBr. Se identificaron los modos característicos de cada compuesto y se indican en cada caso sus asignaciones de acuerdo con [50] para DAN y [51], [52] para DO.

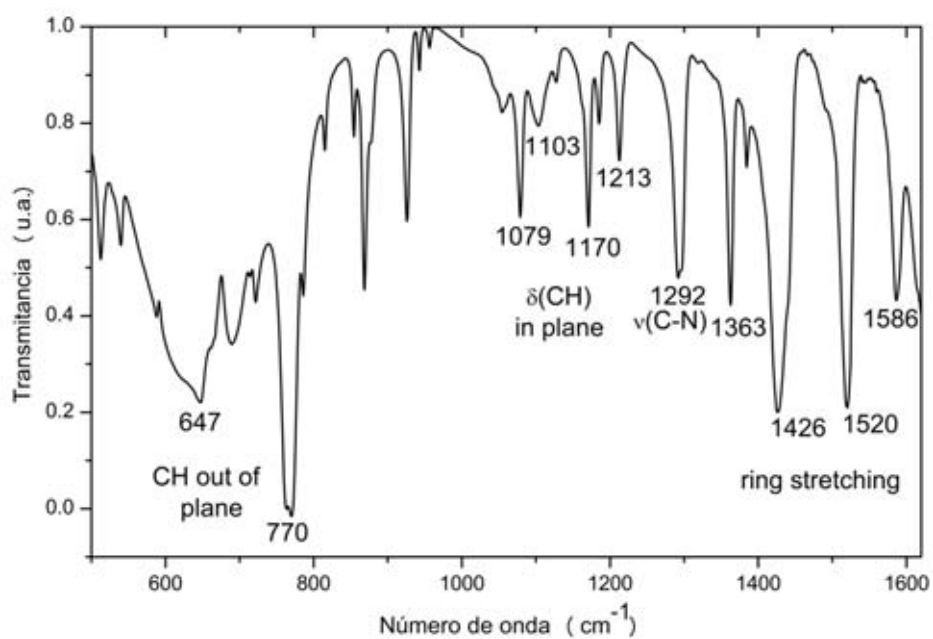


Figura A.3: Espectro IR de 1,5-diaminonaftaleno en pastilla de KBr.

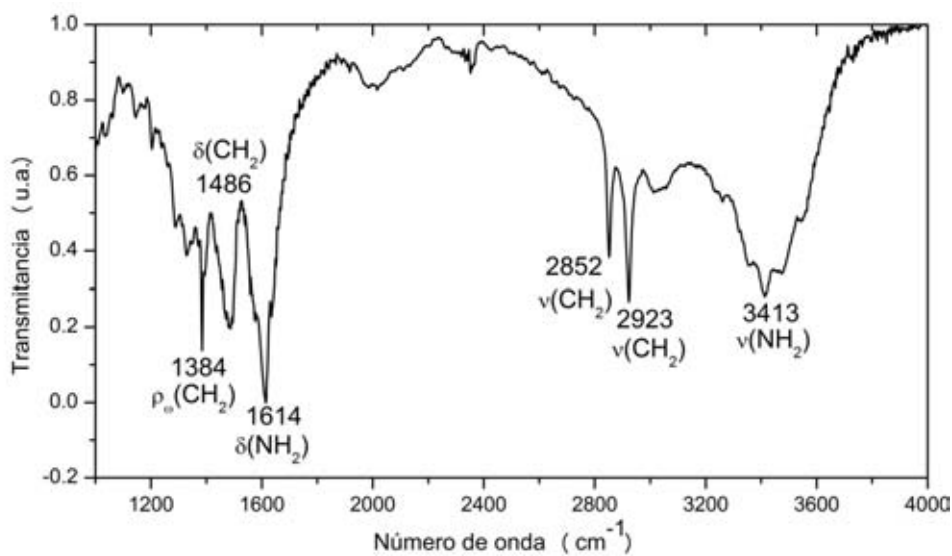
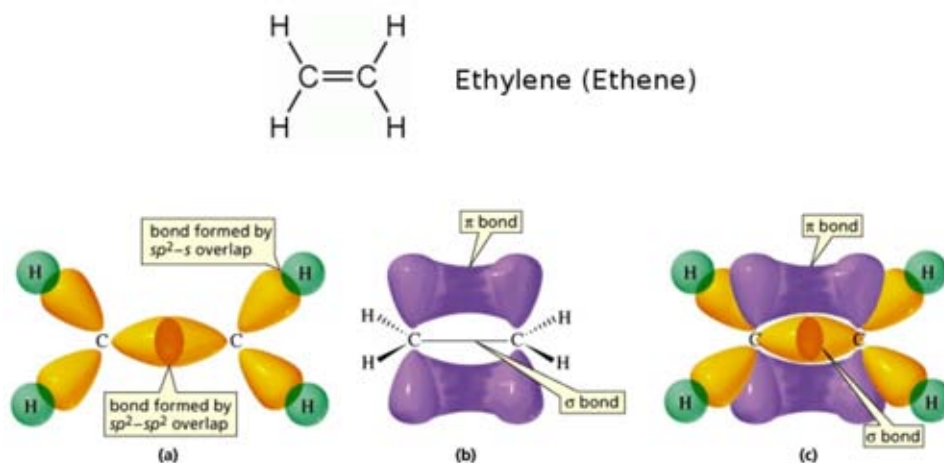


Figura A.4: Espectro IR de 1,8-diaminooctano en pastilla de KBr.

### A.3. Hibridación $sp^2$ del carbono

Todos los átomos de carbono de la molécula de  $C_{60}$  presentan hibridación  $sp^2$ . Un ejemplo de carbonos con hibridación  $sp^2$  se muestra en la Figura A.5 para el etileno. En (a) se observan para cada carbono tres orbitales híbridos  $sp^2$  (resultado del orbital  $2s$  y dos orbitales  $2p$ ) en amarillo, dos de ellos forman enlaces con átomos de hidrógeno y el restante un enlace con el carbono adyacente. En (b) se muestra el enlace sigma debido al traslape de los orbitales híbridos  $sp^2$  de los carbonos. El enlace  $\pi$  es resultado del traslape de los orbitales  $2p_z$ . En (c) se observan los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  responsables del doble enlace entre ambos carbonos. Sustituyendo los átomos de hidrógeno del etileno por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  es fácil ver cómo se forman los enlaces para cada carbono en la molécula de  $C_{60}$ .



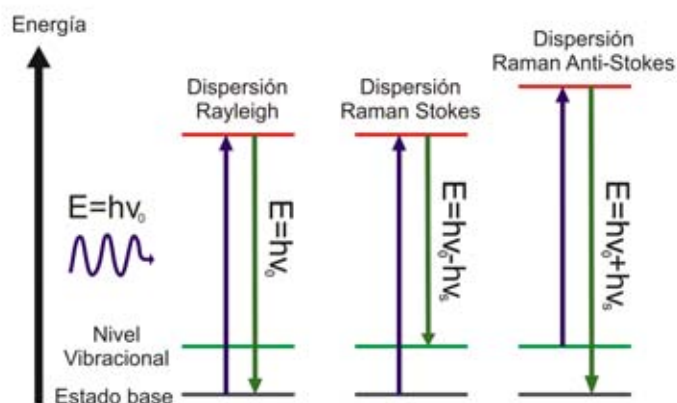
**Figura A.5:** Carbonos con hibridación  $sp^2$  en el etileno. Se muestran los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  (Chemwiki Educational 2010).

### A.4. Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Anti-Stokes

Si un cuanto de luz  $h\nu_0$  colisiona con una molécula, una dispersión elástica, i.e. dispersión Rayleigh con energía  $h\nu_0$  tiene la mayor probabilidad de llevarse a cabo. El proceso inelástico, durante el cual cambia la energía vibracional, tiene mucha menor probabilidad ( $1$  en  $10^8$ ); es llamado dispersión Raman.

De acuerdo con la distribución de Boltzmann, muy pocas moléculas se encuentran en el estado vibracional excitado de tal forma que una transición del estado de baja energía a la energía vibracional de la molécula tiene mayor probabilidad emitiéndose un cuanto

de energía  $h\nu_0 - h\nu_s$  y se nombra dispersión Raman Stokes. Como sus intensidades son mayores que las líneas anti-Stokes, únicamente éstas son las que aparecen en el espectro Raman [33]. En la Figura A.6 se muestra esquemáticamente cada tipo de dispersión.



**Figura A.6:** Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Anti-Stokes para un mismo fotón incidente con energía  $h\nu_0$ .

Un fotón con energía  $h\nu_0$  colisiona con la molécula, llevándola a un nivel energético más alto. El resultado es la emisión de un fotón con energía distinta en el caso de dispersión inelástica o Raman. Se distinguen entonces dos tipos de dispersión inelástica, siendo la más probable la Stokes. La energía del fotón emitido permite determinar el valor del nivel vibracional molecular.



# Bibliografía

---

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. *Nature*, (318,162), 1985. [1](#)
- [2] N. Martin and F. Giacalone. *Fullerene Polymers*. Wiley-VCH, 2009. [1](#)
- [3] A. K. Abdul-Sada R. Taylor, J. P. Hare and H. W. Kroto. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, 1423, 1990. [1](#)
- [4] R. D. Johnson, G. Meijer, and D. S. Bethune. C<sub>60</sub> has icosahedral symmetry. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8983–8984, ISSN 0002-7863, 1990. [1](#), [3](#)
- [5] R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni. Fullerene structure and dynamics: a magnetic resonance potpourri. *Acc. Chem. Res.*, 25, 169–175, ISSN 0001-4842, 1992. [1](#), [3](#)
- [6] J. C. Matthewman K Prassides T. J. S Dennis J. P. Hare H. W. Kroto R. Taylor W. I. F. David, R. M. Ibberson and D. R. M. Walton. *Nature (London)*, 353, 147, 1991. [1](#)
- [7] K. Kadish D. Francis. *Handbook of Carbon Nano Materials. Medicinal and Bio-related Applications*. World Scientific Publishing, Singapore, 2012. [2](#)
- [8] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton. Crystal structure and bonding of ordered c60. *Nature*, 353, 147–149, 1991. [3](#)
- [9] C. Christides, T. John, S. Dennis, K. Prassides, R. L. Cappelletti, D. A. Neumann, and J. R. D. Copley. Rotational dynamics of solid c70 : A neutron-scattering study. *Phys. Rev.*, 49, 2897–2903, 1994. [3](#)
- [10] S. Saito and A. Oshiyama. Electronic and geometric structures of c70. *Phys. Rev.*, 44, 11532–11535, 1991. [3](#)
- [11] J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke and I.V. Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, 188, 159, 1992. [3](#)

- [12] H. Steger, J. de Vries, B. Kamke, W. Kamke and T. Drewello. *Chem. Phys. Lett.*, 194,452, 1992. [3](#)
- [13] S. Saito and A. Oshiyama. Cohesive mechanism and energy bands of solid c60. *Phys.Rev. Lett.*, 66, 2637–2640, 1991. [3](#), [31](#)
- [14] R. Ziolo, M. Machonkin, D. Huffman, J. Mort and M. Ferguson. Electrical conductivity studies of undoped solid films of c60/70. *Chem. Phys. Lett.*, 186, 284–286, 1991. [3](#), [33](#)
- [15] S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. Elsevier Science, 1996. [4](#)
- [16] M. Matus and H. Kuzmany. *Applied Physics A*, (56,241-248), 1993. [4](#)
- [17] D. Bethune, G. Meijer, W. Tang, et al. *Chemical Physics Letters*, (179), 1991. [5](#)
- [18] H. Ajie, M. Alvarez, S.J. Anz, et al. *J. Phys. Chem.*, 94:8630-8633, 1990. [5](#)
- [19] H.W.Kroto, J.E. Fischer and D. Cox. *The fullerenes*. Pergamon Press, USA, 1993. [5](#)
- [20] A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, and I. J. Amster. Photoinduced polymerization of solid c60 films. *Science, New Series*, 259, 955–957, 1993. [6](#)
- [21] C. Yeretjian, K. Hansen, F. Diederichi, and R. L. Whetten. Coalescence reactions of fullerenes. *Nature*, 359, 44–47, 1992. [6](#)
- [22] Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman, and J. H. Weaver, “. Electron stimulated polymerization of solid c60. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 577–579, 1994. [6](#)
- [23] H. Yamawaki, M. Yoshida, Y. Kakudate, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, K. Aoki, R. Ruoff, R. Malhotra, and D. Lorents. Infrared study of vibrational property and polymerization of fullerene c60 and c70 under pressure. *J. Phys. Chem.*, 97, 11161–11163, 1993. [6](#)
- [24] P. Zhou, A. M. Rao, K.-A. Wang, J. D. Robertson, C. Eloi, M. S. Meier, S. L. Ren, X.-X. Bi, P. C. Eklund, and M. S. Dresselhaus. Photo-assisted structural transition and oxygen diffusion in solid c60 films. *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2871–2873, 1992. [6](#)
- [25] E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E. Basiuk, J. Saniger-Blesa, and M. Villagran-Muniz. Polymerization of c60 fullerene thin films by uv pulsed laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, 248, 243–247, 2005. [6](#)
- [26] R. Käsmaier, S. Lätsch, and H. Hiraoka. Irradiation of solid c60 films with pulsed uv-laser-light: Fabrication of a periodic submicron c60 structure and transformation of c60 into a different carbon phase. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 63, 305–313, 1996. [6](#)

- 
- [27] G. Z. Li and C. U. Pittman. Photoluminescence of fullerene-doped copolymers of methyl methacrylate during laser irradiation. *J. Mater. Sci.*, 38, 3741–3746, 2003. [6](#)
- [28] U. Zhokhavets, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, S. Sensfuss, E. Klemm, and D. A. M. Egbe. Anisotropic optical properties of conjugated polymer and polymer/fullerene films. *Thin Solid Films*, 444, 215–220, 2003. [6](#)
- [29] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. P. Shabel'nikov, V. G. Golovaty, J. O. Flores, and J. M. Saniger. Reaction of silica-supported fullerene c60 with nonylamine vapor. *Carbon*, 41, 2339–2346, 2003. [7](#)
- [30] E. V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco and V. V. Basiuk. *Chemical crosslinking in C<sub>60</sub> thin films*, page 453–462. Springer, Germany, 2006. [7](#), [26](#)
- [31] Stephen A. Lawrence. *Amines: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004. [7](#)
- [32] E. Loran, E. Zauco, V. Basiuk, et al. *American Scientific Publishers*, (5569-5573), 2011. [8](#)
- [33] Bernhard Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH, Alemania, 1995. [9](#), [47](#)
- [34] B. Stuart. *IR Spectroscopy Fundamentals and Applications*. John Wiley Sons, 2004. [9](#)
- [35] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz. *Introduction to Spectroscopy*. Harcourt Brace College Publishers, 1996. [10](#)
- [36] B.J. Clark, T. Frost and A. Russell. *UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling*. Chapman Hall, London, fourth edition, 1993. [10](#)
- [37] R. Anderson, D. Bendell and P. Groundwater. *Organic Spectroscopic Analysis*. The royal Society of chemistry, Cambridge, 2004. [10](#)
- [38] A. B. Murphy. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 2007. [11](#)
- [39] E. Martínez. Propiedades electrónicas de películas delgadas multicapa de fullereno c<sub>60</sub> con tetrafenilporfirina. Master's thesis, UNAM, 2014. [11](#)
- [40] K.D. Sattler. *Handbook of Nanophysics*. CRC Press, Washington, D.C., 2011. [12](#), [34](#)
- [41] J. Polak, editor. *Advances in Tissue Engineering*. Imperial Colledge Press, London, 2008. [12](#)
-



- [42] C. Sayes, J. Fortner, W. Guo, et al. *Nano Letters*, 4, 1881-1887(10), 2004. [12](#), [34](#)
- [43] J. Salamone, editor. *Polimeric Materials*. CRC Press, USA, 1996. [12](#)
- [44] Eiji sawa. Perspectives of fullerene nanotechnology. *Springer*. pp. 275, ISBN 978-0-7923-7174-8, 2002. [17](#)
- [45] J. Rodríguez, V. Vicente , and M. Contreras. Valor del ensayo colorimétrico con mtt en el estudio del crecimiento y citotoxicidad in vitro de líneas de melanoma. *Patología*, 30, 1:18-27, 1997. [21](#)
- [46] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.*, B 61, 14095–14107, 2000. [26](#)
- [47] V. Meza-Laguna, E. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, D. Acosta-Najarro and V. Basiuk. Cross-linking of C<sub>60</sub> films with 1,8-diaminooctane and further decoration with silver nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7:3563–3571, 2007. [26](#)
- [48] George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley and Sons, LTD, England, 2001. [26](#)
- [49] E.ínez-Loran@, Edgar Alvarez-Zauco, V. A. Basiuk, E. V. Basiuk and M. Bizarro. Fullerene thin films functionalized by 1,5-diaminonaphthalene: Preparation and properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 5569-5573, 2011. [27](#)
- [50] K. Jackowska, J. Bukowska, M. Jamkowski. Synthesis, electroactivity and molecular structure of poly(1,5-diaminonaphthalene). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 388, 101-108, 1995. [28](#), [45](#)
- [51] M. Herrera-Alonso , A. Abdala, M. McAllister, I. Aksay, and R. Prud'homme. Intercalation and stitching of graphite oxide diaminoalkanes. *Langmuir*, 23,21, 2007. [29](#), [45](#)
- [52] E. Kasap and A. Ozbay. Infrared spectroscopic study of the hofman-daon-type clathrates: M(1,8-diaminooctane)ni(cn)<sub>4</sub>.g (m=co, ni or cd; g= aromatic guest molecules). *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 28: 335-347, 1997. [29](#), [45](#)