

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES HÍBRIDOS POR LA COORDINACIÓN DE COMPLEJOS TETRAAZA-MACROCÍCLICOS DE NI(II) A ÓXIDO DE GRAFENO Y POLÍMEROS CARBOXILADOS"

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CRISTINA CECILIA OCAMPO BRAVO

DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO, 2019



Universidad Nacional Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	Dra. Lioudmila Fomina
VOCAL:	Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
VOCAL:	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
VOCAL:	Dr. Ernesto Rivera García
SECRETARIO:	Dr. Alfonso Ramón García Márquez

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de bionanotecnología del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)-UNAM bajo la asesoría de la **Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva**, con el apoyo económico otorgado por DGAPA-UNAM (IN-100118), CONACyT (Proyecto No. 250655) y beca de maestría (No. De Becario: 629498).

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM y al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ICAT-UNAM, por brindarme los espacios y los medios necesarios para realizar el presente trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me fue otorgada para realizar mis estudios de maestría (No. De Becario: 629498).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los rubros concedidos en el proyecto CONACyT (Proyecto No. 250655).

A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico por los recursos otorgados a través del proyecto DGAPA-UNAM (IN-100118).

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE, ICAT) y a la Dra. Selene Rubí Islas por su apoyo con los equipos de espectroscopía infrarroja, Raman y ultravioleta visible.

A mi asesora de tesis, la Dra. Elena Golovataya, por su apoyo, por sus buenos consejos, por todos los conocimientos compartidos conmigo y por permitirme realizar el estudio bajo su guía.

Al Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko por apoyo, en particular con los cálculos computacionales, comentarios y aportes para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Víctor Meza Laguna por su contribución en la obtención de micrografías SEM y espectros EDS.

Al técnico Alberto Huerta Delfino por su contribución en la obtención de mediciones de susceptibilidad magnética en la balanza de Evans.

A los miembros del Honorable jurado: Dra. Lioudmila Fomina, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, Dr. Ernesto Rivera García y Dr. Alfonso Ramón García Márquez, por dedicar su valioso tiempo a la revisión de esta tesis y sus comentarios que enriquecieron el trabajo.

Índice de contenido

Al	breviaturas	1
Fi	guras y tablas	1
Re	esumen	5
Al	bstract	6
1.	Antecedentes	7
	1.1 Materiales con propiedades magnéticas	7
	1.2 Medición de Susceptibilidad magnética	7
	1.3 Níquel y sus compuestos de coordinación	9
	1.4 Macrociclos	11
	1.4.1 Teoría de ácidos y bases duros y blandos	12
	1.4.2 Tamaño de la cavidad y diámetro catiónico	13
	1.4.3 Medio de reacción	14
	1.5 Polímeros	15
	1.5.1 Propiedades de polímeros carboxilados	15
	1.5.2 Polímeros con propiedades paramagnéticas	16
	1.6 Química computacional	18
	1.6.1 Método <i>ab initio</i>	18
	1.6.2 Cálculos semiempíricos (SE)	18
	1.6.3 Teoría funcional de densidad	19
	1.6.4 Mecánica molecular	19
	1.6.5 Dinámica molecular	20
	1.7 Grafeno y óxido de grafeno	21
	1.7.1 Reactividad química y funcionalización de óxido de grafeno	22
	1.7.2 Papel de óxido de grafeno	24
	1.7.3 Aplicaciones – dispositivos espintrónicos	24
	2.1 Objetivos generales	26
	2.2 Objetivos particulares	26
	2.3 Hipótesis	26
3.	Desarrollo experimental	27
	3.1 Obtención de los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)	27
	3.2 Procedimiento de funcionalización de polímeros carboxilados con complejos tetraaz macrocíclicos de Ni(II)	a- 28

3.3 Consideraciones generales en cálculos computacionales
3.4 Elaboración de papel de óxido de grafeno29
3.5 Funcionalización de papel de GO con $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$
4. Funcionalización de polímeros carboxilados con complejos tetraaza-macrocíclicos de
Ni(II)
4.1 Resultados y discusión
4.2 Conclusiones particulares
5. Cálculos computacionales
5.1 Cálculos computacionales
Energía de reacción de formación y energía de adición49
5.2 Discusión de resultados
6. Funcionalización de papel de óxido de grafeno por coordinación con complejos tetraaza- macrocíclicos de Ni(II)
6.1 Resultados y discusión
6.2 Conclusiones particulares64
7. Conclusión General
Referencias
Anexo I: Materiales y técnicas de caracterización72
Materiales72
Técnicas de caracterización73
Anexo II: Espectros FTIR de polímeros y p-GO funcionalizados con complejos tetraaza- macrocíclicos de Ni(II)
Anexo III: Cálculo de correcciones diamagnéticas
Anexo IV: Energía absoluta de polímeros funcionalizados con 1 a 20 unidades de complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)

Abreviaturas

PSSEI	Por sus siglas en inglés	
NP	Nanopartícula	
PEI	Polietilenimina	
PAA	Ácido poliacrílico (PSSEI, polyacrylic acid)	
PGA	Ácido poligalacturónico (PSSEI, polygalacturonic acid)	
PAMA	Ácido poli(acrílico-co-maléico) (PSSEI, poly(acrylic acid-co-maleic acid))	
SE	Método semiempírico	
DFT	Teoría funcional de densidad (PSSEI, density functional theory)	
MM	Mecánica molecular (PSSEI, molecular mechanics)	
MD	Dinámica molecular (PSSEI, Molecular Dynamics	
GO	Óxido de grafeno (PSSEI, graphene oxide)	
p-GO	Papel de óxido de grafeno (PSSEI, graphene oxide paper)	
p-GO f	Papel de óxido de grafeno funcionalizado (PSSEI, functionalized graphene oxide paper)	
SEM	Microscopía electronica de barrido (PSSEI, scanning electron microscope)	
FTIR	Espectroscopía de transmission de infrarrojo con transformada de Fourier	
	(PSSEI, Fourier transform infrared spectroscopy)	
UV-Vis	Espectrometría Ultravioleta-Visible	
EDS	Espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (PSSEI, energy dispersive X-ray spectroscopy)	

Figuras y tablas

Figura 1. Desdoblamiento de orbitales d en presencia de campos cristalinos cuadrado y octaédrico,
respectivamente10
Figura 2. Logaritmo de la constante de formación de complejos de éter acíclico y éter corona con
potasio en metanol
Figura 3. Valores de logK _f para complejos 1:1 en metanol a 25 °C. Donde los radios iónicos de Na ⁺ , K ⁺ y
Cs ⁺ son 190, 266 y 338 pm, respectivamente, mientras que los éteres corona son (a) ciclohexil-15-
corona-5, (b) 18-corona-6 y (c) dibenzo-21-corona-7 ³⁹
Figura 4. Complejo de $[Ni(tet b)]^{2+}$ y ácido acético ⁴²
Figura 5. Representación de efecto del incremento en el pH sobre un polímero carboxilado16
Figura 6. Ruta sintética de polímeros paramagnéticos basados en PEI 65
Figura 7. Polímero orgánico con propiedades paramagnéticas desarrollado por Korshak y sus
colaboradores
Figura 8. Catión de [Ni(cyclen)] ²⁺ optimizado mediante mecánica molecular. Los átomos se consideran
como cuerpos (sin electrones) unidos por resortes (enlaces)19

Figura 9. (a) Hoja de grafeno (b) Estructura de GO (modelo Lerf-Klinowski) ⁸⁶	22
Figura 10. Formación de un enlace covalente con red de carbono 96	23
Figura 11. π-π stacking sobre red de carbono ⁹⁶	23
Figura 12. Ácidos carboxílicos localizados en la periferia de las hojas de GO	23
Figura 13. Esquema de estructura epitaxial gr/Co/Pt(111)/. ¹¹¹	25
Figura 14. Coordinación de complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) en medio básico a	grupos
carboxilato de los polímeros ácido poliacrílico (PAA) (a), ácido poligalacturónico (PGA) (b)	y ácido
poli(acrílico-co-maléico) (PAMA) (c)	
Figura 15. Funcionalización de grupos carboxilato de óxido de grafeno con complejos de te	traaza-
macrocíclicos de Ni(II)	29
Figura 16. Disolución de compuestos de Ni(II) vertida sobre p-GO (a) y sistema de filtraci	ón por
gravedad (b)	
Figura 17. Espectros FTIR de los polímeros PAA, PGA y PAMA	31
Figura 18. Espectros Raman de los polímeros PAA, PGA y PAMA	
Figura 19. Muestras de $[Ni(cyclen)(ClO_4)_2 (a), [Ni(cyclam)(ClO_4)_2 (b) y [Ni(tet b)(ClO_4)_2 (c))]$	33
Figura 20. Muestras de polímeros funcionalizados por enlace de coordinación con complejos te	traaza-
macrocíclicos de Ni(II). Fila superior: PAA (a), PGA(d) y PAMA (g) funcionalizados con [Ni(cycl	len)] ²⁺ .
Fila central: PAA (b), PGA(e) y PAMA (h) funcionalizados con [Ni(cyclam)] ²⁺ . Fila inferior: P	AA (c),
PGA(f) y PAMA (i) funcionalizados con [Ni(tet b)] ²⁺	34
Figura 21. Espectros FTIR del complejo [Ni(cyclen)(ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y	PAMA
funcionalizados con [Ni(cyclen)] ²⁺	
Figura 22. Espectros Raman del complejo [Ni(cyclen)(ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y	PAMA
funcionalizados con [Ni(cyclen)] ²⁺	
Figura 23. Espectros FTIR del complejo [Ni(cyclam)(ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y	PAMA
funcionalizados con [Ni(cyclam)] ²⁺	
Figura 24. Espectros Raman del complejo [Ni(cyclam)(ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y	PAMA
funcionalizados con [Ni(cyclam)] ²⁺	
Figura 25. Espectros FTIR del complejo $[Ni(tet b)(ClO_4)_2 y de los polímeros PAA, PGA y$	PAMA
funcionalizados con [Ni(tet b)] ²⁺	
Figura 26. Espectros Raman del complejo $[Ni(tet b)(ClO_4)_2 y de los polímeros PAA, PGA y$	PAMA
funcionalizados con [Ni(tet b)] ²⁺	41
Figura 27. Espectros UV-Visible del complejo $[Ni(cyclen)(ClO_4)_2 y de los polímeros PAA, PGA y$	r PAMA
funcionalizados con [Ni(cyclen)] ²⁺	43
Figura 28. Espectros UV-Visible del complejo $[Ni(cyclam)(ClO_4)_2 y de los polímeros PAA, PGA y$	7 PAMA
funcionalizados con [Ni(cyclam)] ²⁺	
Figura 29. Espectros UV-Visible del complejo $[Ni(tet b)(ClO_4)_2 y de los polímeros PAA, PGA y$	' PAMA
funcionalizados con [Ni(tet b)] ²⁺	45
Figura 30. Acido poligalacturónico (PGA) funcionalizado con 5 complejos [Ni(cyclen)] ²⁺ . Est	ructura
optimizada con MM (a) y estructura optimizada después de MD a 373 K (b)	50
Figura 31. Δ Erxn y Δ Ead de funcionalización de PAA con[Ni(cyclen)] ²⁺	51
Figura 32. Δ Erxn y Δ Ead de funcionalización de PAA con [Ni(cyclam)] ²⁺	52
Figura 33. Δ Erxn y Δ Ead de funcionalización de PGA con [Ni(cyclen)] ²⁺	53
Figura 34. Δ Erxn y Δ Ead de funcionalización de PGA con [Ni(cyclam)] ²⁺	54
Figura 35. Muestra de p-GO (a) y p-GO f con $[Ni(cyclam)]^{2+}$ (b) y $[Ni(tet b)]^{2+}$ (c)	56
Figura 36. Pruebas de dispersión en agua e isopropanol para la muestra de papel de p-GO (a) y	p-GO f
con $[Ni(cyclam)]^{2+}$ (b) y $N[Ni(tet b)]^{2+}$ (c) (1 mg de muestra en 2 mL de disolvente). Las im	iágenes
fueron tomadas inmediantamente después de haberlas sometido a un baño ultrasónico por 10 n	ninutos
(parte superior) y 24 horas después de ello (parte inferior)	57

Figura 48. Espectros FTIR de PAMA, [Ni(cyclam)(ClO₄)₂ y del producto de la funcionalización química.

```
77
```

Figura 49. Espectros FTIR de PAMA, [Ni(tet b)(ClO_4)₂ y del producto de la funcionalización química...78 **Figura 50.** Espectros FTIR de p-GO, [Ni(cyclam)(ClO_4)₂ y del producto de la funcionalización química...79 **Figura 51.** Espectros FTIR de p-GO, [Ni(tet b)(ClO_4)₂ y del producto de la funcionalización química....79

Tabla 1. Constantes de Pascal para correcciones diamagnéticas 19. 9
Tabla 2. Ácidos y bases duros y blandos ³⁶ 12
Tabla 3. Logaritmo de constantes de formación de cationes metálicos con macrociclos de 18 miembros.
Tabla 4. Logaritmo de constantes de formación a 25°C de la coordinación de diciclohexil-18-corona-6 a
cationes metálicos en diferentes disolventes14
Tabla 5. Logaritmo de constantes de formación de complejos [Ni(macrociclo tetraaza)] ²⁺ en metanol a
25°C
Tabla 6. Términos de Campos de Fuerza comunes. 20
Tabla 7. Resumen de métodos sintéticos para la elaboración de GO22
Tabla 8. Señales FTIR de los polímeros PAA, PGA y PAMA. 31
Tabla 9. Señales Raman de los polímeros PAA, PGA y PAMA. 32
Tabla 10. Señales de espectros FTIR del complejo $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(cyclen)] ²⁺
Tabla 11. Señales de espectros Raman del complejo [Ni(cyclen)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(cyclen)] ²⁺
Tabla 12. Señales de espectros FTIR del complejo [Ni(cyclam)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(cyclam)] ²⁺
Tabla 13. Señales de espectros Raman del complejo [Ni(cyclam)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(cyclam)] ²⁺

Tabla 14. Señales de espectros FTIR del complejo [Ni(tet b)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(tet b)] ²⁺
Tabla 15. Señales de espectros Raman del complejo [Ni(tet b)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(tet b)] ²⁺
Tabla 16. Señales de espectros UV-Vis de [Ni(cyclen)](ClO ₄) ₂ , [Ni(cyclam)](ClO ₄) ₂ y [Ni(tet b)](ClO ₄) ₂
. Transiciones correspondientes a geometría <u>cuadrada</u>
Tabla 17. Señales de espectros UV-Vis de [Ni(cyclen)](ClO ₄) ₂ . Transiciones correspondientes a
geometría octaédrica
Tabla 18. Señales de espectros UV-Vis del complejo [Ni(cyclen)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(cyclen)] ²⁺
Tabla 19. Señales de espectros UV-Vis del complejo [Ni(cyclam)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA y
PAMA funcionalizados con [Ni(cyclam)] ²⁺
Tabla 20. Señales de espectros UV-Visible del complejo [Ni(tet b)](ClO ₄) ₂ y de los polímeros PAA, PGA
y PAMA funcionalizados con [Ni(tet b)] ²⁺ 45
Tabla 21. Resultados experimentales para la determinación de susceptibilidad magnética. 46
Tabla 22. Susceptibilidad magnética, χ_g y susceptibilidad magnética molar, χ_M .47
Tabla 23. Susceptibilidad magnética corregida y momento magnético permanente
Tabla 24. Energía de reacción para la formación de complejos PAA-n[Ni(cyclen)] ²⁺ .y energía de adición
de un complejo [Ni(cyclen)] ²⁺ .a la cadena polimérica
Tabla 25. Energía de reacción para la formación de complejos PAA-n[Ni(cyclam)] ²⁺ de Ni(II) y la
energía de adición de un complejo[Ni(cyclam)] ²⁺ a la cadena polimérica
Tabla 26. Energía de reacción para la formación de complejos PGA-n[Ni(cyclen)] ²⁺ . de Ni(II) y la
energía de adición de un complejo [Ni(cyclen)] ²⁺ . a la cadena polimérica
Tabla 27. Energía de reacción para la formación de complejos PGA-n[Ni(cyclam)] ²⁺ de Ni(II) y la
energía de adición de un complejo [Ni(cyclam)] ²⁺ a la cadena polimérica
Tabla 28. Energía absoluta y energía de reacción asociada a los polímeros funcionalizados con 20
complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)55
Tabla 29. Señales FTIR de p-GO
Tabla 30. Señales FTIR de p-GO funcionalizado con compuestos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)
Tabla 31. Señales Raman de p-GO prístino y funcionalizado con compuestos tetraaza-macrocíclicos de
Ni(II) ¹¹³
Tabla 32.Mediciones experimentales de muestras diamagnéticas (GO, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y
$[Ni(tet b)](ClO_4)_2)$ al igual que muestras de GO funcionalizadas para cálculo de susceptibilidad
magnética
Tabla 33. Determinación del momento magnético permanente de p-GO funcionalizado con complejos
tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)
Tabla 35. Correcciones diamagnéticas de macrociclos-tetraaza 80
Tabla 36. Correcciones diamagnéticas de monómeros (contemplando grupo carboxilato) 80
Tabla 37. Energía absoluta de PAA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclen)] 81
Tabla 38. Energía absoluta de PAA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclam)] 81
Tabla 39. Energía absoluta de PGA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclen)]82
Tabla 40. Energía absoluta de PGA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclam)]82

Resumen

El presente trabajo de investigación está basado en el estudio de la funcionalización de estructuras químicas de elevada masa molecular que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico, polímeros carboxilados y óxido de grafeno, con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) mediante enlace de coordinación. La modificación química se llevó a cabo en fase líquida y sin necesidad de emplear condiciones de temperatura o presión elevadas. Posteriormente, los sistemas obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas y se evaluaron los cambios en sus propiedades físicas y químicas. El trabajo está compuesto por tres capítulos principales.

En el primer capítulo, se presenta la elaboración de materiales híbridos con propiedades paramagnéticas, conformados por tres polímeros carboxilados modificados químicamente por enlace de coordinación con tres complejos macrocíclicos de Ni(II). La funcionalización de los polímeros resultó en notables cambios en los espectros FTIR y Raman, donde destacan señales que ponen en evidencia la presencia de los macrociclos en la estructura. Por otra parte, tras la coordinación del centro metálico de los compuestos tetraaza-macrocíclicos a la cadena polimérica, se observa un cambio en el espectro UV-Vis, el cual denota una alteración en su geometría de coordinación. Mediante la determinación de susceptibilidad magnética, se comprobó que los híbridos obtenidos poseen propiedades paramagnéticas.

En el segundo capítulo, se estudia el comportamiento en disolución de los polímeros funcionalizados empleando herramientas teóricas. La geometría de cada sistema se optimizó por minimización de energía mediante cálculos de mecánica molecular acompañados de dinámica molecular en el programa HyperChem 7.0. Se descartó que la elevada solubilidad de los híbridos obtenidos en medio acuoso se debiese a la presencia de grupos carboxilato no funcionalizados y estabilizados por interacciones ión-dipolo con el disolvente, los cuales fuesen consecuencia de un impedimento estérico relacionado con la proximidad entre los grupos carboxilato y el volumen de los macrociclos. De acuerdo con los valores de energía de adición secuencial de cada complejo de Ni(II) a la cadena polimérica, se concluyó que la dificultad para obtener los productos sólidos se relaciona con la interferencia (o competencia) de las moléculas del disolvente.

Por último, se trabaja con papel de óxido de grafeno para determinar si éste puede adquirir propiedades paramagnéticas tras una funcionalización con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II), de manera similar al óxido de grafeno en polvo ¹. Mediante espectroscopía FTIR y Raman, la presencia de los macrociclos en los compuestos híbridos se hizo evidente con la aparición de nuevas señales y cambios en la relación de intensidades I_D/I_G , respectivamente. El contenido de Ni en las muestras, determinado con la técnica EDS (1-3% en peso), es responsable de las propiedades paramagnéticas que exhibieron los híbridos obtenidos.

En conjunto, los resultados muestran la posibilidad de sintetizar materiales híbridos con propiedades paramagnéticas por medio de una síntesis sencilla y eficiente sin necesidad de usar condiciones drásticas y disolventes orgánicos como medio de reacción. La coordinación de las especies de Ni(II) a los grupos carboxilato permite la generación de centros paramagnéticos localizados sobre estructuras químicas de elevado peso molecular.

Abstract

The present work is based on the study of the coordination functionalization of highmolecular-weight chemical structures that contain carboxylic groups, such as acid functional polymers and graphene oxide, with tetraaza-macrocyclic complexes of Ni(II). The chemical modification was carried out in liquid phase and without the need to employ drastic conditions of temperature or pressure. Afterwards, the systems were characterized by means of different spectroscopic techniques and the changes in their physical and chemical properties were evaluated. The present study is composed of three main chapters.

In the first chapter, the preparation of hybrid materials with paramagnetic properties, composed by three acid functional polymers chemically modified by coordination functionalization with three macrocyclic complexes of Ni(II), is presented. The functionalization of the polymers resulted in notorious changes in the FTIR and Raman spectra, with the emerging characteristic bands corresponding to macrocyclic structures evidence their presence in the functionalized systems. Additionally, after the coordination of the metallic center of the macrocyclic complexes to the polymeric chain, a change in the UV-Vis spectra is observed, as the coordination geometry is altered. By measuring the magnetic susceptibility of the obtained hybrids, it was determined that they exhibit paramagnetic properties.

In the second chapter, the behavior in aqueous solution of the functionalized polymers is studied by employing theoretical tools. Each system's geometry was optimized in the software HyperChem 7.0 by minimizing its energy through molecular mechanic calculations accompanied by molecular dynamics. The hypothesis that the high solubility of the synthesized hybrids in aqueous medium was due to the presence of non-functionalized carboxylate groups that were stabilized by ion-dipole interaction with the solvent, and which could be the result of the steric impediment related to the proximity between carboxylate groups and the volume of the macrocycles, was discarded. According to the energy values of the sequential addition of each Ni(II) complex to the polymeric chain, it was determined that obtaining solid samples proved to be a difficult task because of the interference (or competition) of the solvent's molecules.

In the last chapter, graphene oxide paper was functionalized with two tetraaza-macrocyclic Ni(II) complexes to determine if it would exhibit paramagnetic properties, similar to functionalized graphene oxide powder ¹. Through FTIR and Raman spectroscopy, the presence of the macrocycles in the hybrids was observed due to the emergence of new bands and changes in the intensity relationship I_D/I_G , respectively. The nickel content in the samples, determined with the technique EDS (1-3% in weight), is responsible for the paramagnetic behavior of the obtained hybrids.

As a whole, the results show the possibility of synthesizing hybrid materials with paramagnetic properties obtained by a facile and efficient technique, without the need to appeal to neither drastic reaction conditions nor organic solvents as reaction mediums. The coordination of the tetraazamacrocyclic complexes of Ni(II) to the carboxylate groups allows the generation of localized paramagnetic centers in high-molecular-weight chemical structures.

1. Antecedentes

1.1 Materiales con propiedades magnéticas

Las especies magnéticas han sido ampliamente estudiadas por su gran potencial en aplicaciones biomédicas ^{2,3}, biotecnológicas ⁴, catalizadores heterogéneos ^{5,6}, dispositivos espintrónicos, entre otros ^{7,8}. Las nanopartículas (NPs) magnéticas son comúnmente empleadas para dichos fines, mas se ha observado que su funcionamiento adecuado depende de su estabilidad en diversas condiciones. Los principales problemas que enfrenta su uso son: la agregación, el control sobre sus dimensiones, la compatibilidad limitada en ciertos ambientes y la necesidad de una funcionalización superficial ⁹.

Las NPs magnéticas poseen grandes constantes de momento magnético y una respuesta rápida ante un campo magnético aplicado, en particular cuando su tamaño se encuentra en un intervalo de 10-20 nm, puesto que se comportan como un átomo gigante paramagnético ¹⁰. Sin embargo, un problema inevitable con dicho tamaño es su inestabilidad ya que para reducir la energía asociada con la relación área/volumen, las nanopartículas se aglomeran. Adicionalmente, estas poseen una elevada reactividad química y, en ciertos casos, se oxidan fácilmente, lo cual resulta en una pérdida de estabilidad y capacidad de dispersión ¹¹. Los centros magnéticos se protegen mediante recubrimientos orgánicos (como polímeros o surfactantes) o inorgánicos (sílice o carbono), aunque también se pueden emplear recubrimientos con ligantes funcionales para aplicaciones específicas ¹².

Otra categoría de especies con propiedades magnéticas de gran interés es el resultado de la combinación de componentes orgánicos e inorgánicos para generar un híbrido sólido ¹³. A diferencia del caso de las nanopartículas, el carácter magnético se extiende a lo largo de todo el material y no son susceptibles a una agregación. En general, estos están conformados por redes inorgánicas extensas o centros paramagnéticos localizados (principalmente de metales de transición o cationes de lantánidos), los cuales están unidos por una base diamagnética orgánica que regula el intercambio magnético de forma eficiente.

Las propiedades magnéticas de los materiales híbridos se pueden regular o modular mediante funcionalización química, al igual que con cambios en el tamaño, en la geometría y en la coordinación de la parte inorgánica a la base orgánica ¹⁴. Dependiendo de la modalidad mediante la cual los dos componentes estén unidos, el material híbrido resultante puede presentar comportamientos físicos característicos de ambos (por ejemplo, NPs magnéticas adsorbidas sobre óxido de grafeno ¹⁵), o bien, nuevas propiedades pueden surgir como resultado de la formación de enlaces ¹⁶.

1.2 Medición de Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética de una muestra puede determinarse empleando una balanza de Evans, donde una muestra se coloca entre los dos polos de un imán, ante lo cual esta presenta una repulsión o atracción al campo magnético, dependiendo si se trata de una muestra diamagnética o paramagnética, respectivamente. El equipo mide la fuerza que la muestra ejerce sobre los imanes permanentes que se encuentran suspendidos. Lo anterior se lleva a cabo midiendo la corriente que debe ser aplicada para mantener a los imanes fijos, una vez que el campo magnético interactúa con la muestra. La corriente aplicada es directamente proporcional a la fuerza ejercida por la muestra y se registra como la lectura R en la pantalla de la balanza de Evans ¹⁷. La susceptibilidad magnética másica se calcula mediante la ecuación:

$$\chi_g = \frac{C \cdot h \cdot (R - R_0)}{(m - m_0) \cdot 10^9} \quad \left[\frac{erg}{G^2 \cdot g}\right] \quad (1.1)$$

Donde:

C- constante de calibración de la balanza,

h- altura de la columna de la muestra en el tubo (cm),

 $R y R_0$ - lectura en pantalla de balanza del tubo con y sin muestra, respectivamente,

 $m y m_0$ - masa del tubo con y sin muestra, respectivamente.

Para obtener la susceptibilidad magnética molar es necesario multiplicar el valor calculado por la masa molar del compuesto:

$$\chi_M = \chi_g \cdot MM \quad \left[\frac{erg}{G^2 \cdot mol}\right] \quad (1.2)$$

Dependiendo del comportamiento de un material ante la presencia de un campo magnético externo, todos los materiales pueden ser clasificados como diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticas (o antiferromagnéticos), lo cual se ve reflejado en el signo de la susceptibilidad magnética (χ) de un material.

Los materiales diamagnéticos son aquellos que se magnetizan en dirección opuesta a un campo magnético externo y son repelidos por un imán. Por otra parte, los materiales paramagnéticos poseen una estructura electrónica de capa abierta con electrones desapareados. Los momentos magnéticos están distribuidos de forma aleatoria en todo el material, por lo cual el momento magnético total de éste es nulo. Sin embargo, al someter a dicho material a un campo magnético externo, éste se magnetiza en dirección paralela al mismo mas la magnetización culmina al ser removido. Por último, los materiales ferromagnéticos están compuestos por dominios cuya dirección de magnetización no es la misma a la total. Su susceptibilidad magnética es sumamente alta por lo que al someterlos a un campo magnético débil, los momentos magnéticos quedan orientados en una sola dirección, lo cual se mantiene constante incluso al removerlo. Por encima de la temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnéticos comunes ¹⁸.

La susceptibilidad molar tiene contribuciones diamagnéticas además de las paramagnéticas puesto que el diamagnetismo es una propiedad de todos los átomos en las moléculas. Por lo tanto, para obtener el valor de la susceptibilidad paramagnética es necesario restar las contribuciones diamagnéticas a χ_M . La susceptibilidad diamagnética, a diferencia de la paramagnética, tiene valores negativos, es independiente de la temperatura y los valores correspondientes a diversos átomos, grupos funcionales o moléculas, se encuentran reportados en la literatura. A continuación, en la tabla 1, se presentan algunos ejemplos de constantes de Pascal para diferentes especies.

$$\chi_M = \chi_{paramagnetismo} + \chi_{diamagnetismo}$$
(1.3)

$$\chi_{corr} = \chi_M - \chi_{diamagnetismo} = \chi_M - \sum correcciones \ diamagnéticas \tag{1.4}$$

Tabla 1. Constantes de Pascal para correcciones diamagnéticas 19.

Especie	Corrección diamagnética $\left(10^{-6}rac{cm^3}{mol} ight)$
Ni ²⁺	-12.8
OH^-	-12.0
$O_{2(carboxilato)}^{-}$	-7.95
N	-5.55
С	-6.00
Н	-2.93
0	-4.61

El número de electrones desapareados para metales de transición 3d se calcula mediante el momento magnético permanente:

$$\mu = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \beta^2} (\chi_{corr} T)} \quad (1.5)$$
$$\mu = 2.84 \sqrt{\chi_{corr} \cdot T} = \sqrt{n(n+2)} \quad (1.6)$$

Donde T es la temperatura absoluta en que se midió la susceptibilidad y n el número de electrones desapareados ²⁰.

1.3 Níquel y sus compuestos de coordinación

El níquel posee una masa atómica de 58.69 $\frac{g}{mol}$, el número atómico 28 y una configuración electrónica $[Ar]3d^84s^2$. Dicho elemento forma compuestos de coordinación con diversos estados de oxidación (-1 a 4), aunque el más común es +2 ($[Ar]3d^8$). Los complejos de Ni(II) tienen números de coordinación 4, 5 y 6 y, de acuerdo con éste, pueden adoptar una serie de geometrías. Los complejos de Ni(II) con geometría octaédrica y tetraédrica se caracterizan por tener propiedades paramagnéticas, mientras que aquellos con una cuadrada son diamagnéticos ²¹.

Los complejos de Ni(II) con geometría cuadrada pueden coordinar ligantes adicionales al estar en disolución, estableciendo así un equilibrio químico entre complejos tetra, penta y hexacoordinados. Lo anterior implica que en presencia de ciertos disolventes o moléculas de ligantes, los complejos cuadrados y diamagnéticos pueden ser transformados en especies octaédricas y paramagnéticas. El cambio en las propiedades magnéticas de los compuestos de Ni(II) se explica mediante la teoría de campo cristalino y el desdoblamiento de los orbitales *d* en presencia de distintos tipos de campos cristalinos, como se observa en la figura 1.



Diamagnético

Todos los electrones se encuentran apareados y por lo tanto su espín total es cero. En presencia de un campo magnético, el compuesto será repelido. Dos electrones se encuentran desapareados y por lo tanto su espín total es diferente a cero. En presencia de un campo magnético, el compuesto será atraído.

De acuerdo con la ecuación 1.6, l momento magnético esperado de Ni(II) es 2.83 MB

Figura 1. Desdoblamiento de orbitales d en presencia de campos cristalinos cuadrado y octaédrico, respectivamente.

La teoría del campo cristalino considera el efecto electrostático de un campo de ligantes en las energías de los orbitales de la capa de valencia del metal. En el caso de los metales de transición, el tipo y grado de desdoblamiento de los orbitales *d* depende de la geometría del campo, el catión metálico y los ligantes. En los complejos cuadrados, la mayor interacción de M^{n+} con los ligantes es en el orbital $d_{x^2-y^2}$, por lo cual los electrones del metal experimentan una mayor repulsión en dicho orbital, lo cual resulta en que éste sea el de mayor energía. A continuación, se sitúan los orbitales d_{xy} y d_{z^2} , mientras que los de menor energía son d_{xz} y d_{yz} . Por otra parte, en presencia de un campo cristalino octaédrico, los orbitales *d* se desdoblan en un conjunto de tres orbitales degenerados de menor energía (t_{2g}) y un conjunto de energía Δ_0^{22} .

Los compuestos de metales de transición que tienen orbitales *d* que están parcial o totalmente desocupados, absorben determinadas longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético, lo cual implica que generalmente son coloridos. Dichas absorciones dependen de la geometría del complejo, estado de oxidación del metal y brecha energética entre orbitales con diferente energía. Los complejos octaédricos de Ni(II) son de color azul, púrpura y verde, mientras que aquellos con geometría cuadrada son de color rojo, amarillo o café ²³.

1.4 Macrociclos

Los heteromacrociclos son estructuras cíclicas conformadas de al menos nueve átomos, donde tres o más, son átomos donadores (O, S ó N) y de acuerdo a ellos, se nombran como éteres corona, tiocoronados o azocoronados, mas también hay ciclos con mezclas de átomos donadores ²⁴. Existe una gran variedad de compuestos macrocíclicos, los cuales pueden ser clasificados de acuerdo a su estructura (2D ó 3D), origen (natural o sintético), si son flexibles o rígidos, si son inertes o responden ante cierto estímulo, entre otros ²⁵. Estos compuestos tienen múltiples aplicaciones, entre las cuales destacan tratamiento de agua, catálisis, entrega de fármacos y máquinas moleculares artificiales ^{26–29}.

La complejación de cationes metálicos con compuestos macrocíclicos da como resultado la formación de compuestos de coordinación de elevada estabilidad química. En la naturaleza, estos se pueden encontrar en diversos sistemas biológicos, tales como la clorofila, la hemoglobina y la vitamina B12. En estos casos, el centro metálico se retiene tan eficientemente en la cavidad del macrociclo que su función biológica no se ve afectada por efecto de la temperatura y pH del medio o bien, por reacciones de demetalación y degradación ³⁰. En general, los sistemas catión metálico-macrociclo poseen una estabilidad adicional sobre aquella de sus análogos de cadena abierta, lo cual se conoce como "efecto macrocíclico", como se observa en la figura 2.



Figura 2. Logaritmo de la constante de formación de complejos de éter acíclico y éter corona con potasio en metanol.

En términos termodinámicos, el efecto macrocíclico depende tanto de factores entálpicos como entrópicos. En el caso del término entálpico, se observa que éste está favorecido por la formación de múltiples enlaces y por la fuerza del enlace catión metálico-átomo donador, la cual es mayor por efectos inductivos. Por ejemplo, en el caso de los macrociclos tetraaza, los átomos de carbono donan densidad electrónica a través de enlaces sigma, por lo tanto, la densidad electrónica en un átomo de N es mayor en una amina secundaria que en una primaria. Por otra parte, la formación del complejo Mⁿ⁺-Macrociclo está favorecida entrópicamente puesto que los ciclos ya cuentan con una organización y orientación previa para poder establecer una fuerte interacción con un átomo metálico, a diferencia de sus análogos lineales ³¹⁻³³.

La constante de formación para un complejo Mⁿ⁺-Macrociclo depende principalmente de tres factores: el efecto de ácidos y bases duros y blandos, el tamaño del anillo/radio catiónico y del medio de reacción ³⁴.

$$M^{n+} + L \rightleftharpoons [ML]^{n+} \qquad \qquad K = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]}$$

Donde:

M^{n+} -	catión metálico,	ML^{n+} -	complejo $M^{n+} - macrociclo$,
L-	macrociclo,	Κ-	constante de formación.

1.4.1 Teoría de ácidos y bases duros y blandos

La dureza química hace referencia a la resistencia que imponen átomos, iones o moléculas a la deformación o polarización de su nube electrónica. Por otra parte, las especies blandas son aquellas que son muy susceptibles a ser polarizadas ³⁵. La identificación de una especie como dura o blanda se lleva a cabo de forma empírica por medio de las tendencias en las estabilidades de los complejos que forman. En general se observa que los ácidos duros tienden a unirse a las bases duras mientras que los ácidos blandos tienden a unirse con bases blandas.

En términos generales, las especies blandas y duras son descritas de la siguiente forma ²²:

•Base blanda: átomo donador, elevada polarizabilidad, baja electronegatividad, fácilmente oxidable y con orbitales vacíos de baja energía.

•Base dura: átomo donador, baja polarizabilidad, elevada electronegatividad, difícil de reducir y presenta orbitales vacíos con elevada energía (difíciles de acceder).

•Ácido blando: átomo aceptor, baja carga positiva, radio grande, polarizable, posee electrones de valencia fáciles de excitar.

•Ácido duro: átomo aceptor, elevada carga positiva, radio pequeño, no polarizable, no tiene electrones de valencia fáciles de excitar.

Ácidos Duros	Ácidos Intermedios	Ácidos Blandos
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sn ²⁺ , Al ³⁺ , Se ³⁺ , Ga ³⁺ ,	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Sn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , SO ₂ , R ₃ C ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Cs ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺
\ln^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ir^{3+}		M ^o (átomos metálicos)
Bases Duras	Bases Intermedias	Bases Blandas
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₆ H ₅ N, N ₂	R ₂ S, RSH, RS ⁻
CH ₃ CO ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Br ⁻ , NO ²⁻ , SO ₃ ²⁻	I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
CI-, CO ₃ ²⁻ , CIO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻		R_3P , R_3As , (RO) ₃ P
ROH, RO ⁻ , R_2O		CN-, RCN, CO
$\rm NH_3$, $\rm RNH_2$, $\rm N_2H_4$		

Tabla 2. Ácidos y bases duros y blandos ³⁶.

	18-corona-6	2-tio-18-corona-6 1-aza-18-corona-6		2-aza-18-corona-6	
<i>K</i> ⁺	6.10	1.15	3.90	2.04	
Ag^+	1.60	4.34	3.30	7.08	

Tabla 3. Logaritmo de constantes de formación de cationes metálicos con macrociclos de 18 miembros.

1.4.2 Tamaño de la cavidad y diámetro catiónico

El tamaño de la cavidad de los macrociclos juega un rol importante en la estabilidad de los complejos. En general, se observa que cuando la tensión del enlace D-Mⁿ⁺ es menor (donde D se refiere al átomo donador del macrociclo y Mⁿ⁺ al catión), la estabilidad es mayor, lo cual ocurre cuando el tamaño de la cavidad va de acorde con el tamaño del catión metálico ^{37,38}. Lo anterior se ejemplifica en la figura 3.

Figura 3. Valores de log K_f para complejos 1:1 en metanol a 25 °C. Donde los radios iónicos de Na^+ , K^+ y Cs^+ son 190, 266 y 338 pm, respectivamente, mientras que los éteres corona son (a) ciclohexil-15-corona-5, (b) 18-corona-6 y (c) dibenzo-21-corona-7³⁹.



1.4.3 Medio de reacción

Los compuestos corona son solubles en disolventes de distintas polaridades, tales como agua, metanol, benceno y cloroformo, lo cual se debe a la presencia de átomos donadores y cadenas alifáticas en su estructura. En general, se observa que la constante de formación de los complejos M^{n+} – macrociclo es mayor en un medio lipofílico, en comparación con un medio hidrofílico. Esto se debe a que en el primero, los grupos alifáticos quedan expuestos hacia el disolvente mientras que los átomos donadores y su densidad electrónica están direccionados hacia el centro de la cavidad, por lo cual la coordinación del catión metálico es más eficiente. Por otra parte, en un medio hidrofílico, ocurre justamente lo opuesto: los átomos donadores y pares de electrones libres interactúan con el disolvente mientras que los grupos alifáticos quedan apuntados hacia el centro del ciclo. Es importante considerar que en disolventes altamente apolares, la estabilidad de los complejos se verá afectada por la baja solvatación de las especies catiónicas ³⁸⁻⁴⁰.



La síntesis de complejos pseudo-octaédricos y paramagnéticas de Ni(II) se puede llevar a cabo empleando como precursor complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II). Los macrociclos cyclen, cyclam y tet *b* tienen numerosas ventajas sobre sus congéneres puesto que se ha observado que Ni(II) forma compuestos de alta estabilidad química con ciclos de 14 miembros ⁴¹ y que poseen átomos donadores de N, ya que ambos son especies con dureza intermedia. A pesar de que existen otros macrociclos que generan complejos de estabilidad química elevada, tales como la porfirina y la ftalocianina, estos son moléculas híperconjugadas y rígidas que no permiten un cambio en la geometría de coordinación del centro metálico.

Previamente, se ha comprobado que el complejo $[Ni(tet b)]^{2+}$ puede adquirir una conformación doblada, permitiendo la coordinación de dos átomos de oxígeno del ácido acético ^{42,43}, como se observa en la figura 4. La coordinación de ligantes bidentados como grupos carboxilato a los complejos de Ni(II) con los macrociclos cyclen, cyclam y tet *b* implica una modificación en la geometría de coordinación del centro metálico (cuadrado a octaédrico) y por ende, un cambio en sus propiedades magnéticas.



Figura 4. Complejo de [*Ni(tet b*)]²⁺ y ácido acético ⁴².



Tabla 5. Logaritmo de constantes de formación de complejos $[Ni(macrociclo tetraaza)]^{2+}$ en metanol a 25°C.

1.5 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas que se caracterizan por tener una masa molecular muy elevada y que están compuestos por unidades repetitivas, llamadas monómeros. Estos materiales se clasifican de acuerdo con el tipo de síntesis, crecimiento de la macromolécula, estructura y propiedades ⁴⁶. Las propiedades químicas y físicas de los polímeros no sólo dependen de los monómeros que los componen, sino también de la estereoquímica del enlace, del largo de la cadena, su habilidad para cristalizar o permanecer amorfos en distintas condiciones, entre otros ¹⁸.

1.5.1 Propiedades de polímeros carboxilados

Las propiedades físicas de los polímeros se pueden estudiar mediante el concepto de "contribuciones de grupos adicionales", el cual está basado en la idea de que sus propiedades están determinadas, en parte, por la suma de contribuciones de los grupos estructurales y funcionales presentes en cada monómero. Es necesario considerar que dicha suposición sólo será válida cuando la influencia de cualquier grupo en un monómero no se vea afectada por la naturaleza de otros grupos ⁴⁷. En el caso de los polímeros que poseen grupos de ácido carboxílico en su estructura, se observa que estos tienen un impacto sobre su solubilidad y reactividad química.

En un medio acuoso, los polímeros con grupos de ácido carboxílico tienden a formar geles, lo cual se debe a que cuando las moléculas del disolvente penetran al polímero, éste se hincha en lugar de disolverse. Dichas moléculas son incorporadas por el polímero en una estructura tridimensional ¹⁸. En un medio alcalino, la solubilidad de dichos polímeros es notablemente mayor como consecuencia de la desprotonación de los grupos de ácido carboxílico y extensión de las cadenas en el medio circundante promovido por la repulsión entre cargas negativas ⁴⁸,

como se aprecia en la figura 5. A su vez, la solubilidad de estas especies en un pH elevado depende de factores adicionales, tales como el grado de carboxilación en la estructura polimérica, la naturaleza hidrofílica del resto de los componentes principales, configuración de la cadena, temperatura, entre otros ^{49–51}. Los grupos carboxilato del polímero ionizado resultante serán susceptibles a coordinarse a especies electropositivas, tales como cationes metálicos.





1.5.2 Polímeros con propiedades paramagnéticas

La mayor parte de las moléculas orgánicas y polímeros poseen propiedades diamagnéticas porque tienen estructuras electrónicas de capa cerrada y todos los espines electrónicos están apareados. En el caso de las moléculas orgánicas, las excepciones son los radicales libres, los cuales poseen un electrón desapareado y propiedades paramagnéticas. Por otra parte, también se han reportado polímeros con propiedades paramagnéticas, los cuales se distinguen por contener radicales, metales de transición o elementos de tierras raras en su estructura ¹⁸.

Los materiales poliméricos magnéticos son de gran interés por sus aplicaciones en entrega de fármacos ^{3,52}, separación celular y de ADN ^{53,54}, catálisis ^{55,56}, remediación ambiental ^{57,58} y sensores ⁵⁹. La preparación de polímeros magnéticos se basa principalmente en la hibridación de polímeros con nanopartículas metálicas de compuestos inorgánicos de hierro, níquel y cobalto ^{60,61}. Adicionalmente, existen otras especies conocidas como metalo-polímeros, los cuales constan de metales de transición o iones paramagnéticos coordinados sobre una cadena polimérica ^{62,63}. Este carácter es consecuencia del fuerte acoplamiento de los espines de los iones metálicos con el ligante orgánico polimérico ⁶⁴.

La síntesis de un polímero paramagnético basado en polietilenimina (PEI) fue reportado en el 2015 por Yu y sus colaboradores ⁶⁵. El polímero PEI $(-CH_2CH_2NH_n)$, fue empleado por el elevado contenido de nitrógeno, el cual es el responsable de la complejación de haluros de hierro a la cadena polimérica. El material paramagnético se obtuvo mediante la cuaternización del N, intercambio iónico por resina (IRA-400) y complejación de *FeCl*₃. El

procedimiento de funcionalización del polímero PEI se encuentra resumido a continuación en la figura 6. Se observó que la susceptibilidad magnética de las muestras funcionalizadas fue proporcional al contenido de hierro ((10.7 - 41.6) × $10^{-6} \frac{emu}{g}$ y 14-20%, respectivamente), lo cual implica que el comportamiento magnético puede ser modulado para aplicaciones potenciales en separación de catalizadores y liberación controlada de fármacos.



Figura 6. Ruta sintética de polímeros paramagnéticos basados en PEI 65.

En 1987, Korshak y sus colaboradores ⁶⁶ reportaron el primer polímero orgánico ferromagnético, el cual está compuesto por una cadena de polidiacetileno y radicales nitroxilo (figura 7). El compuesto se obtuvo mediante la polimerización de un biradical paramagnético estable, 1,4-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-oxi-4-piperidil-1-hidroxi)-butadieno (BIPO). A pesar de que la fracción cristalina que presentaba propiedades ferromagnéticas fue muy pequeña, se pudo determinar que la temperatura de Curie del material es 44 \pm 20 *K*.



Figura 7. Polímero orgánico con propiedades paramagnéticas desarrollado por Korshak y sus colaboradores.

Los polímeros ácido poliacrílico (PAA, polyacrylic acid), ácido poligalacturónico (PGA, polygalacturonic acid) y ácido poli(acrílico-co-maléico) (PAMA, poly(acrylic acid-co-maleic

acid) poseen un grupo de ácido carboxílico en cada monómero, a excepción de PAMA, el cual contiene dos grupos de este tipo en la segunda unidad monomérica. El PAA es un polímero altamente higroscópico, inerte a la salud humana y con un pKa de 4.5, por lo cual tiene distintas aplicaciones comerciales, tales como en entrega de fármacos, en pañales reutilizables, entre otros [^{67,68}]. El PGA se obtiene a partir de la degradación de la pectina, la cual se encuentra comúnmente en la pared celular primaria de células vegetales, y posee un pKa de 3.7⁶⁹. Por último, el PAMA es polímero sumamente ácido, con potenciales aplicaciones en recuperación de metales y que posee tres valores de pKa que corresponden a los monómeros PAA (pKa=4.5) y PMA ($pKa_1 = 1.83 y pKa_2 = 6.07$)^{70,71}. Los tres polímeros poseen al menos un grupo de ácido carboxílico por monómero, el cual puede ser desprotonado en medio básico. Lo anterior resulta en un grupo carboxilato capaz de coordinar las especies catiónicas [Ni(macrociclo - tetraaza)]²⁺, formando así centros magnéticos localizados de alto espín electrónico.

1.6 Química computacional

La química computacional (o modelado molecular) consiste en una serie de técnicas para investigar computacionalmente problemas químicos y es una herramienta sumamente útil para complementar observaciones experimentales o aportar bases para predecir resultados de experimentos. Las principales interrogantes químicas que se investigan computacionalmente son: geometría molecular, energía de moléculas y estados de transición, reactividad química, espectros IR, UV y RMN y propiedades físicas, entre otros. A continuación, se presentan las principales herramientas de la química computacional ⁷²⁻⁷⁷:

1.6.1 Método ab initio

Cálculos basados en mecánica cuántica y sin inclusión de datos experimentales. El método resuelve la ecuación de Schrödinger para una molécula y proporciona su energía y función de onda. La ecuación de Schrödinger no tiene solución para moléculas con más de un electrón, por lo tanto, es necesario aplicar aproximaciones.

Ejemplo de aplicación: La función de onda es una función matemática que puede ser empleada para calcular la distribución electrónica y, a partir de ella, se puede conocer cuán polar es una molécula y los sitios susceptibles a ataque nucleofílicos o electrofílicos.

1.6.2 Cálculos semiempíricos (SE)

De manera similar al método *ab initio*, los cálculos están basados en la ecuación de Schrödinger, sin embargo, se emplean más aproximaciones y se recurre a ciertas omisiones. Los errores introducidos por las omisiones se corrigen empleando resultados experimentales (geometría o entalpía de formación), o resultados de cálculos *ab initio* (parametrización). Si la molécula estudiada es similar a moléculas en la base de datos usada para parametrizar el método, los resultados serán buenos.

Ejemplo de aplicación: descripción de compuestos orgánicos pues contienen pocos elementos y las moléculas son de tamaño moderado.

1.6.3 Teoría funcional de densidad

Los cálculos de funcional de densidad también están basados en la ecuación de Schrödinger, sin embargo, el método DFT no calcula la función de onda, sino que determina la energía de una molécula a partir de la densidad electrónica. La energía se representa como un funcional de la densidad, mientras que la densidad de carga es la combinación lineal de los productos internos de las funciones spin-orbital. En este método, las integrales correspondientes a la repulsión Coulómbica se realizan sobre la densidad electrónica, la cual es una función tridimensional. Esto le confiere una ventaja sobre otros métodos *ab initio*, así como una mayor velocidad y exactitud comparable. El costo computacional es menor que el de cálculos realizados con la técnica *ab initio*, mas es mayor que aquellos ejecutados como SE, por lo que los sistemas que se pueden estudiar con DFT no son tan grandes.

1.6.4 Mecánica molecular

La mecánica molecular (MM, Molecular Mechanics) está basada en las leyes de la mecánica clásica, donde se considera a una molécula como una colección de cuerpos (átomos) unidos por resortes (enlaces) y no se toma en consideración la densidad electrónica, como se muestra en la figura 8. Esto último es una desventaja frente a los métodos cuánticos puesto que la mecánica molecular no aporta información sobre la reactividad química de una molécula, como su comportamiento electrofílico o nucleofílico. El principio de este modelo está basado en la transferencia de parámetros, es decir, el gasto energético asociado a un movimiento en concreto será el mismo en todas las moléculas. Por ejemplo, un carbono sp³ quedará descrito por los mismos parámetros en distintas moléculas y para que la trasferencia de parámetros describa adecuadamente una molécula, estos deben ser distintos a los correspondientes a carbonos con hibridación sp² y sp o carbonos en sistemas aromáticos.



Figura 8. Catión de $[Ni(cyclen)]^{2+}$ optimizado mediante mecánica molecular. Los átomos se consideran como cuerpos (sin electrones) unidos por resortes (enlaces).

Esta técnica computacional se emplea principalmente para predecir la energía potencial se sistemas que posean un gran número de átomos, tales como polímeros y biomoléculas, a bajo costo computacional respecto a los métodos cuánticos. Mediante la modificación geométrica de una molécula, se llega a un mínimo energético con lo cual se obtiene la energía total minimizada y una geometría optimizada. La expresión de energía obtenida mediante MM consiste en la suma algebraica de ecuaciones clásicas, las cuales describen diversos aspectos de una molécula, tales como estiramientos y torsiones de enlace, interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno.

Ecuación (i)

$$E_{Total} = \sum E_{enlaces} + \sum E_{\acute{a}ngulos} + \sum E_{diedros} + \sum E_{int.electrost\acute{a}ticas} + \sum E_{van \, der \, Waals}$$

Las constantes en la ecuación se obtienen de información espectroscópica o de cálculos *ab initio.* Por otra parte, una serie de ecuaciones con sus constantes asociadas se conoce como "campo de fuerza", los cuales pueden ser parametrizados para que describan mejor una clase específica de moléculas. Algunos ejemplos de campos desarrollados para el estudio de biomoléculas, compuestos orgánicos y polímeros son AMBER, CHARMM, MM1, MM2, MM3 y MM4.

Nombre		Uso]	Término Energético		
Arn	nónico	Estiramiento de enlace		$k(l - l_0)^2$		
Armónico		Modificación de ángulo	$k(\theta - \theta_0)^2$			
Со	seno	Torsión	$k[1 + \cos(n\theta)]$			
Leonard-Jones 6-12		van der Waals	$4k\left(\frac{A}{r}\right)^{12}-\left(\frac{B}{r}\right)^{6}$			
Leonard-Jones 10-12		van der Waals	$4k\left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^{10}$			
Coulomb		Electrostática	$rac{q_1q_2}{4\piarepsilon_0 r}$			
Taylor		Estiramiento y Torsión	$k(\theta - \theta_0)[(l_1 - l_{1_0})(l_2 - l_{2_0})]$			
Morse		Estiramiento de enlace	$D_e [1 - e^{-a(l-l_0)}]^2$			
Donde:						
l	<i>l</i> Distancia de enlace		r	Distancia de no enlace		
θ Ángulo de enlace		q	Carga			
<i>k</i> , <i>a</i> , <i>A</i> , <i>B</i> Constantes particulares para elementos en cierto estado de hibridación			D_e	Energía de disociación		
n Número entero						

Tabla 6. Términos de Campos de Fuerza comunes.

1.6.5 Dinámica molecular

Las simulaciones computacionales se llevan a cabo con la finalidad de entender las propiedades de ensamblaje de moléculas en términos de su estructura y de las interacciones microscópicas entre ellas, lo cual sirve como un complemento a los resultados obtenidos mediante técnicas experimentales. La dinámica molecular (MD, molecular dynamics) es una técnica con la cual se simula el movimiento de moléculas para obtener información de todos los posibles niveles energéticos, conformaciones, entre otros. Por ejemplo, MD puede ser empleado para simular el movimiento de una enzima mientras cambia de forma al enlazarse a un sustrato. El comportamiento del sistema depende del tiempo y por lo general, la energía del sistema se calcula empleando MM. Una simulación de MD consta de los siguientes pasos:

1. Se establecen las posiciones iniciales de los átomos, sin importar que la geometría disponible no corresponda a una optimizada y a continuación, se selecciona la

velocidad de los átomos, la cual obedece la distribución de Boltzmann para la velocidad.

- 2. Se calcula del momento de cada átomo, tomando en consideración su velocidad y masa, al igual que de las fuerzas que actúan sobre cada átomo, partiendo de las expresiones de energía.
- 3. Se calcula la posición nueva de los átomos un breve tiempo después, al igual que de sus velocidades y aceleraciones.
- 4. Las iteraciones se repiten hasta que el sistema alcanza un equilibrio, el cual no es la configuración de menor energía, sino que es la más razonable para el sistema con una energía dada.
- 5. Las coordenadas atómicas se guardan y después de cierto número de iteraciones, se obtiene una lista denominada como trayectoria. Una vez que se ha recolectado suficiente información, las trayectorias se analizan para obtener información del sistema en cuestión, como movimientos vibracionales, coeficientes de difusión, entre otros.

1.7 Grafeno y óxido de grafeno

El carbono es un elemento capaz de adoptar diferentes formas cristalinas, conocidas como alótropos, conformadas por átomos de carbono enlazados con distintas hibridaciones y cuya estabilidad depende de la temperatura y presión. Su configuración electrónica, 1s²2s²2p², permite que éste pueda formar orbitales híbridos de tipo sp, sp² y sp³. Los alótropos macroscópicos del carbono más conocidos son el diamante y el grafito, mas también existen alótropos nanoestructurados conocidos como nanomateriales de carbono (NMC) ^{78,79}.

En la actualidad los NMC, tales como los nanodiamantes, fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafeno, son de gran importancia para la nanociencia y nanotecnología moderna por su tamaño y alta estabilidad química. El grafeno y el óxido de grafeno (figura 9) son de particular interés químico puesto que poseen una monocapa de gran área superficial que al ser modificada químicamente, se pueden obtener nuevas funcionalidades ⁸⁰.

En grafeno es una red compuesta de átomos de carbono enlazados con una geometría hexagonal e hibridación sp². Dicha monocapa posee propiedades muy interesantes, tales como un elevado módulo de Young (~1.0 *TPa*), buena conductividad térmica (~5000 $\frac{W}{mK}$) y eléctrica (~15000 $\frac{S}{cm^2V}$), al igual que un coeficiente de expansión térmico bajo ⁸¹. Su síntesis de puede llevar a cabo de diferentes maneras y sobre distintos sustratos, con lo cual se obtienen hojas de distintos tamaños, calidades (presencia de defectos e impurezas), y precios. Los métodos de obtención más comunes son el depósito de vapor químico (CVD, Chemical Vapor Deposition), la exfoliación mecánica y la reducción de óxido de grafeno ⁸².

La baja capacidad de dispersión del grafeno en disolventes orgánicos limita su manejo y aplicación, por lo que su derivado oxidado ha recibido gran interés. El óxido de grafeno (GO, graphene oxide) consiste en una monocapa grafítica compuesta principalmente por regiones aromáticas, así como grupos alifáticos oxigenados que se encuentran distribuidos aleatoriamente ⁸³. En la superficie basal se observan alcoholes y éteres, mientras que en los bordes o defectos de gran tamaño se encuentran ácidos carboxílicos. La presencia de grupos oxigenados le confiere propiedades distintas respecto del grafeno, como un carácter hidrofílico, elevada reactividad química y propiedades de aislante ^{84,85}.



Figura 9. (a) Hoja de grafeno (b) Estructura de GO (modelo Lerf-Klinowski) 86.

En general, el óxido de grafeno se obtiene mediante la exfoliación oxidativa de grafito con oxidantes fuertes, seguida por sonicación ^{87,88}. La síntesis "top-down" del GO conlleva a que no se obtengan hojas uniformes, y por lo tanto, su tamaño y relación atómica C:O:H depende del material de partida y de las condiciones de oxidación ⁸⁹. Entre los métodos más comunes para la obtención de dicho nanomaterial se encuentran los de Staudenmaier ⁹⁰, Brodie ⁹¹, Hofmann ⁹², Hummers ⁹³ y Tour ⁹⁴.

Método	Oxidante	Medio de reacción	Relación carbono- oxígeno	Relación de intensidades I_D/I_G	Resistencia de transferencia de carga $(R_{CT})^a(k\Omega)$
Staudenmaier	KClO ₃	HNO ₃ fumante	1.17	0.89	1.74
Brodie	KClO ₃	$HNO_3 + H_2SO_4$	-	-	-
Hofmann	KClO ₃	<i>HNO</i> 3 no fumante	1.15	0.87	1.68
Hummers	$KMnO_4 + NaNO_3$	H ₂ SO ₄ concentrado	0.84	0.87	1.98
Tour	KMnO ₄	$H_2SO_4 + H_3PO_4$	0.74	0.85	2.15

Tabla 7. Resumen de métodos sintéticos para la elaboración de GO.

1.7.1 Reactividad química y funcionalización de óxido de grafeno

La modulación de las propiedades físicoquímicas del óxido de grafeno se consigue mediante modificaciones químicas, las cuales se puede realizar con la formación de enlaces covalentes (amidación, esterificación, sustitución nucleofílica, entre otras), o bien, aprovechando distintos tipos de interacciones, tales como no covalentes (puente de hidrógeno, π - π stacking o de van der Waals) y electrostáticas. De acuerdo con el tipo de funcionalización se puede cambiar la hidrofobicidad, conductividad eléctrica y estabilidad térmica y mecánica. Las modificaciones químicas conllevan a que el GO tenga múltiples aplicaciones tecnológicas, por ejemplo en capacitores, sensores, baterías de litio y biomedicina ⁹⁵.

• Funcionalización covalente

La funcionalización covalente del GO no es selectiva puesto que los múltiples grupos oxigenados son susceptibles a diferentes tipos de reacciones. A continuación, se presentan algunos ejemplos de las reacciones con los grupos funcionales del GO:

(i) Ácidos carboxílicos: pueden ser activados tras un tratamiento con SOCl₂ seguido por ataques nucleofílicos.

(ii) Epóxidos: se abren fácilmente en condiciones ácidas o por ataques nucleofílicos.

(iii) Hidroxilos: ataque nucleofílico a cetonas.

La funcionalización también se puede llevar a cabo sobre el soporte de carbono, lo cual altera la estructura electrónica (cambio de hibridación sp² a sp³).

• Funcionalización no covalente

La ventaja de este tipo de funcionalización es que el soporte permanece inalterado, sin embargo, es tan débil que se puede remover con disolvente.

Por ejemplo, la interacción π - π ocurre entre regiones de elevada y baja densidad electrónica. La fuerza depende del número de anillos aromáticos presentes en la molécula adsorbida y de la curvatura de contacto entre la región aromática de la molécula y la superficie del material grafítico ⁹⁷.

• Interacciones electrostáticas

Los grupos de ácido carboxílico en el GO se encuentran en los bordes de las láminas, o bien, en defectos muy grandes. Tras someter al material a un medio básico, estos se desprotonan y los grupos carboxilato resultantes pueden interactuar con especies electropositivas.

Por ejemplo, en estudios realizados con cationes de metales alcalinotérreos, se ha observado un notable incremento en la dureza del GO funcionalizado (10-200%), al igual que una precipitación más rápida de dispersiones de dicho material. Lo anterior se debe al entrecruzamiento de hojas de GO propiciado por los cationes divalentes ⁹⁸.



Figura 10. Formación de un enlace covalente con red de carbono ⁹⁶.



Figura 11. π - π stacking sobre red de carbono ⁹⁶.



Figura 12. Ácidos carboxílicos localizados en la periferia de las hojas de GO.

1.7.2 Papel de óxido de grafeno

El papel de óxido de grafeno (p-GO, graphene oxide paper) es una membrana que consiste en un arreglo de múltiples capas compuestas por hojas individuales de GO y separadas por una distancia intersticial promedio de 6-11 Å ⁹⁹. Debido a que el óxido de grafeno es altamente hidrofílico, moléculas de agua se almacenan en las vacancias localizadas entre las capas, incluso después de un secado prologado. Las hojas individuales de óxido de grafeno se encuentran interconectadas mediante una red no uniforme de puentes de hidrógeno, los cuales están regulados por los grupos funcionales oxigenados del GO y las moléculas de agua ¹⁰⁰.

El gran interés por el p-GO surge por sus interesantes propiedades macroscópicas, tales como una elevada flexibilidad y dureza ¹⁰¹ y porque su morfología plana y delgada posibilita que pueda ser empleado en materiales de blindaje, filtros químicos, barreras conductoras y dispositivos electrónicos ¹⁰². Adicionalmente, los grupos funcionales oxigenados presentes en el GO también pueden ser explotados en el GOP, lo cual posibilita modular sus propiedades fisicoquímicas. Un método comúnmente empleado para obtener papel de óxido de grafeno es mediante el aprovechamiento de la elevada capacidad de dispersión del GO en distintos medios, en particular en agua. En primer lugar, se genera una dispersión homogénea de GO y a continuación, esta se filtra al vacío, o bien, se evapora el disolvente ¹⁰³.

1.7.3 Aplicaciones – dispositivos espintrónicos

Los dispositivos espintrónicos son de gran interés tecnológico puesto que se requiere una menor cantidad de energía para cambiar un estado de espín, comparado con controlar corrientes y cargas. Esto implica que los procesos se llevan a cabo más rápidamente y sin tanta pérdida de energía en forma de calor. Su funcionamiento depende de la adecuada generación, manipulación y detección de espines electrónicos ¹⁰⁴. La posibilidad de emplear nanomateriales de carbono en dispositivos espintrónicos ha sido evaluada en diferentes investigaciones debido a su estabilidad térmica y mecánica, al igual que por las vastas posibilidades que ofrecen los materiales funcionalizados ¹⁰⁵.

Un ejemplo de estos estudios fue reportado por Ajejas y sus colaboradores ¹⁰⁶, quienes elaboraron un dispositivo constituido por una capa ferromagnética de cobalto colocada entre Pt(111) crecido sobre un sustrato de MgO(111) y una capa de grafeno, como se muestra en la figura 13. De acuerdo con los resultados reportados, la adición de grafeno en la superficie brinda varias ventajas, entre las cuales destacan el incremento de anisotropía magnética y una protección eficiente contra oxidación. Para su elaboración, primero se depositó Pt sobre una muestra comercial de sustrato de MgO(111) hasta obtener una capa de 30 nm de grosor. Sobre ello, se hizo crecer una capa epitaxial de grafeno mediante depósito de vapor químico de etileno a 1025 K. A continuación, se evaporaron películas de Co encima del grafeno por medio de epitaxia molecular por haz (MBE, molecular beam epitaxy) a temperatura ambiente. Por último, la temperatura se elevó gradualmente hasta llegar a 550 K con la finalidad de activar el proceso de intercalación del Co y evitando así que se mezclasen los metales.



Figura 13. Esquema de estructura epitaxial gr/Co/Pt(111)/.¹¹¹

La funcionalización del óxido de grafeno en polvo por medio de interacciones electrostáticas con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) ($[Ni(cyclam)]^{2+}y [Ni(tet b)]^{2+}$) ha sido estudiada previamente y se ha demostrado que la la formación de complejos de alto espín electrónico es posible ¹. Lo anterior se logró sin necesidad de condiciones drásticas (en fase líquida, en medio básico y a una temperatura moderada de 80°C). Una posible aplicación es en dispositivos espintrónicos orgánicos, donde la información se representaría por el momento magnético de moléculas o átomos depositados sobre la superficie de óxido de grafeno.

2. Objetivos e hipótesis

2.1 Objetivos generales

- Obtener materiales híbridos a partir de polímeros carboxilados mediante la coordinación de complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) a los grupos carboxilatos presentes en la cadena polimérica y estudiar sus propiedades espectroscópicas y magnéticas.
- Determinar mediante mecánica y dinámica molecular si la elevada solubilidad de los polímeros funcionalizados con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) se debe a efectos ocasionados por impedimentos estéricos.
- Obtener materiales híbridos a partir de óxido de grafeno mediante la coordinación de complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) a los grupos carboxilatos presentes en la red y estudiar sus propiedades espectroscópicas, morfológicas y magnéticas.

2.2 Objetivos particulares

- Realizar la funcionalización de los polímeros PAA, PGA y PAMA por enlace de coordinación con los complejos o [*Ni(cyclen)*]²⁺, [*Ni(cyclam)*]²⁺ y [*Ni(tetb)*]²⁺.
- Caracterizar los polímeros funcionalizados mediante espectroscopía FTIR, UV-Visible y Raman, y evaluar las propiedades magnéticas de los polímeros prístinos y funcionalizados empleando una balanza de Evans.
- Empleando el programa HyperChem 7.0, elaborar y optimizar las geometrías correspondientes a polímeros PAA y PGA, complejos tetraaza-macrocíclicos [Ni(cyclen)]²⁺ y [Ni(cyclam)]²⁺, al igual que de las especies funcionalizadas.
- Obtener energía total de sistemas tras optimizar las geometrías con MM y posterior a someterlos a una dinámica molecular, al igual que determinar la energía de reacción de formación y energía de adición de las especies.
- Realizar la funcionalización de papel de óxido de grafeno por enlace de coordinación con los complejos [Ni(cyclam)]²⁺ y [Ni(tetb)]²⁺.
- Caracterizar el papel de óxido de grafeno funcionalizado mediante espectroscopía FTIR y Raman; estudiar los cambios morfológicos del papel de GO funcionalizado mediante microscopía electrónica SEM y realizar una cuantificación del Ni presente en las muestras mediante la técnica EDS acoplada al sistema; y evaluar las propiedades magnéticas del p-GO y p-GO f empleando una balanza de Evans.

2.3 Hipótesis

La funcionalización por enlace de coordinación de estructuras químicas de elevado peso molecular que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico, polímeros carboxilados y óxido de grafeno, con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) resulta en la obtención de compuestos híbridos con centros paramagnéticos localizados.

3. Desarrollo experimental

3.1 Obtención de los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)

Los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) se elaboraron a partir de la complejación de acetato de Ni(II) tetrahidratado con el macrociclo en relación molar 1:1. La reacción se llevó a cabo en condiciones de reflujo a 60 °C durante 3 horas, empleando metanol como medio de reacción y a continuación, se adicionó ácido perclórico. El ligante *tet b* (*rac*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) se sintetizó de acuerdo al proceso reportado en la literatura ^{107,108}.

(a) Preparación del complejo [*Ni(cyclen)*](*ClO*₄)₂





[Ni(tetb)](ClO₄)₂

3.2 Procedimiento de funcionalización de polímeros carboxilados con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)

Se adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH , solución al 28-30%) gota a gota a una mezcla de un complejo tetraaza-macrocíclico de Ni(II) y un polímero, hasta ajustar el pH a 14. El sistema se calentó a 60 °C durante una hora para solubilizar los reactivos y se mantuvo con agitación constante durante 72 horas adicionales. El pH del sistema se mantuvo constante añadiendo NH_4OH cuando fuese necesario. Las muestras sólidas de los compuestos resultantes no se obtuvieron mediante métodos convencionales de precipitación, por lo cual las disoluciones se congelaron en cajas de Petri abiertas. Tras dos semanas, el disolvente se evaporó lentamente y se pudo recuperar una muestra sólida.



Figura 14. Coordinación de complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) en medio básico a grupos carboxilato de los polímeros ácido poliacrílico (PAA) (a), ácido poligalacturónico (PGA) (b) y ácido poli(acrílico-co-maléico) (PAMA) (c).

3.3 Consideraciones generales en cálculos computacionales

Los polímeros PAA y PGA se representaron mediante una cadena compuesta por 20 unidades monoméricas y en ambos casos, estos se trazaron desde un inicio con grupos carboxilato y se emplearon grupos metilo como terminaciones de las cadenas. Por otra parte, los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) fueron trazados y optimizados por separado y no se tomó en consideración el contraión correspondiente (perclorato). El motivo por el cual no se contempló el polímero PAMA para los cálculos se debe a que el arreglo de los dos tipos de monómeros es aleatorio. Por otra parte, la especie catiónica $[Ni(tetb)]^{2+}$ tampoco se consideró para los cálculos debido a que el control sobre la estereoquímica del macrociclo resulta complicado.

Para la formación de los sistemas funcionalizados se emplearon tanto las cadenas poliméricas como los compuestos de Ni(II) previamente optimizados. En total, se generaron 11 sistemas (1-10 y 20 complejos de Ni(II) enlazados) y nuevamente, no se tomó en cuenta el contraión correspondiente (hidróxido).

Las especies estudiadas son sumamente flexibles por lo cual presentan múltiples mínimos locales energéticos. Con la finalidad de obtener un mínimo energético que estuviese más próximo al global, se realizó una dinámica molecular sobre las estructuras previamente optimizadas. Tras obtener una gráfica en la cual se representa la energía total del sistema a lo largo de la dinámica, se seleccionó un punto donde se encontrase el mínimo global visible. Partiendo de dicho punto, nuevamente, se llevó a cabo una optimización MM+.

Set up en HyperChem 7.0 (de Hypercube Inc.)

Molecular mechanics Optimization (MM+)

Dinámica Molecular

Simulation Temperature: 373 K

- Algoritmo: Polak-Ribière (gradiente conjugado)
- Run time: 10 ps
- Gradiente RMS (root mean square):
 0.001 kcal / Å·mol
- Average and graph: Total energy

3.4 Elaboración de papel de óxido de grafeno

En un vial, se colocan 40 mg de GO y 6 mL de agua destilada, y a continuación, la dispersión se somete a un baño ultrasónico durante 5 minutos. Posteriormente, se agita manualmente y se toman 5.5 mL de la dispersión, lo cual se filtra empleando un filtro de acetato de celulosa. Una vez que el papel está prácticamente seco, se retira del sistema de filtrado y se coloca dentro de un desecador al vacío.

3.5 Funcionalización de papel de GO con $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$

10 mg de complejo de Ni(II) se dispersaron en 10 mL de agua destilada a 70 °C y se vertieron sobre un papel de GO, el cual estaba fijado sobre un filtro de acetato de celulosa en un sistema de filtrado. Se adicionó hidróxido de amonio concentrado gota a gota hasta obtener un pH=12 y se cerró el sistema, permitiendo así que se llevase a cabo un filtrado por gravedad durante 24 horas. Por último, se realizaron lavados con EtOH frío y el papel se almacenó en un desecador. A continuación, en la figura 16, se presenta el sistema de funcionalización de p-GO con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II).



Figura 15. Funcionalización de grupos carboxilato de óxido de grafeno con complejos de tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)





Figura 16. Disolución de compuestos de Ni(II) vertida sobre p-GO (a) y sistema de filtración por gravedad (b).

4. Funcionalización de polímeros carboxilados con complejos tetraazamacrocíclicos de Ni(II)

4.1 Resultados y discusión

Los polímeros PAA, PGA y PAMA se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja y Raman con la finalidad de comparar los grupos funcionales presentes antes y después de la funcionalización química con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II). Las señales de principal interés observadas en los espectros FTIR de los polímeros prístinos corresponden a los movimientos del grupo carbonilo, es decir, el estiramiento simétrico de C=O, localizado en un intervalo de 1740-1700 cm⁻¹, y el estiramiento de C-O acompañado de la deformación de O-H, localizado en un intervalo de 1440-1395 cm⁻¹. Adicionalmente, en los espectros se observan otras señales que los polímeros tienen en común, tales como aquellas correspondientes al estiramiento de grupos alifáticos y aquellas debidas a puentes de hidrógeno intermoleculares. En el caso de los espectros Raman obtenidos, se observan las mismas señales debidas a los grupos funcionales que conforman a los monómeros, con la diferencia de que el estiramiento simétrico de C=O se localiza en un intervalo de 1726-1600 cm⁻¹.


Figura 17. Espectros FTIR de los polímeros PAA, PGA y PAMA.

Tabla 8. Señales	FTIR de los polímeros	PAA, PGA y PAMA.

Número de onda (cm ⁻¹)			(cm ⁻¹)	Modo vibracional	
PAA	PGA	PAMA	Intervalo reportado	correspondiente	
			109		
3221	3436	3455	3550-3230 (m-s)	Puentes de hidrógeno intermoleculares	
2944	2922	2931	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -	
	2852		2870-2840 (m)	Sym str –CH ₂ -	
1713	1735	1720	1740-1700 (vs)	Sym str C=0	
1455	1427	1406	1440-1395 (w)	C-O str y O-H def	
	1070		1150-1060 (vs)	Asym C-O-C str	
	1019		1140-820 (v)	Sym C-O-C str	
936	945	970	970-875 (m)	Vib fuera del plano –OH de ácido carboxílico	
	661		660-600 (m-br)	Vib fuera del plano –OH de alcohol 2°	



Figura 18. Espectros Raman de los polímeros PAA, PGA y PAMA.

Tabla 9. Señales Raman de los polímeros PAA, PGA y PAMA.

	Desplazar	niento Ram	an (cm-1)	Modo vibracional		
PAA	PGA	PAMA	Intervalo reportado	correspondiente		
			109			
	654		660-600 (w)	Vib fuera del plano –OH de alcohol 2°		
863	855	899	970-875 (w-m)	Vib. O-HO (-COOH, diméro)		
	1086		1150-1060 (w)	Assym C-O-C str		
1320		1236	1320-1210 (w-s)	C-O str. (-COOH, diméro)		
1452	1350	1406	1440-1395 (w-m)	C-O str y O-H def (ácido carboxílico)		
1683	1726	1600	1685-1640(w-m)	Sym str C=0		
2940	2942		2940-2915 (m)	Assym str –CH ₂ -		

Los compuestos $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ son sólidos cristalinos anaranjados, un color característico de complejos de Ni(II) con geometría cuadrada. En el caso de la síntesis de $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$, se obtuvo una disolución azul que corresponde a la presencia de un complejo de Ni(II) con geometría octaédrica. A diferencia de los macrociclos cyclam y tet *b*, cyclen está compuesto por un anillo de 12 miembros y no 14. Al ser menor el tamaño de la cavidad, éste no puede coordinarse coplanarmente al centro metálico tan eficientemente, por lo tanto, el catión se coordina adicionalmente a moléculas del disolvente.



(a) (b) (c) Figura 19. Muestras de $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ (a), $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ (b) y $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ (c).

La funcionalización por enlace de coordinación de los polímeros dio como resultado compuestos violetas, lo cual se asocia a complejos octaédricos de Ni(II). En general, se observa que la tonalidad de las muestras depende principalmente del ligante macrocíclico empleado.



Figura 20. Muestras de polímeros funcionalizados por enlace de coordinación con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II). Fila superior: PAA (a), PGA(d) y PAMA (g) funcionalizados con $[Ni(cyclen)]^{2+}$. Fila central: PAA (b), PGA(e) y PAMA (h) funcionalizados con $[Ni(cyclam)]^{2+}$. Fila inferior: PAA (c), PGA(f) y PAMA (i) funcionalizados con $[Ni(tet b)]^{2+}$.

Los espectros FTIR de los materiales funcionalizados con complejos tetraaza-macrocíclicos tienen notables diferencias respecto de las muestras poliméricas prístinas. La primera diferencia se debe a que, al someter a los polímeros a un medio básico, los ácidos carboxílicos se desprotonan, lo cual resulta en grupos carboxilato. Lo anterior se comprueba mediante la desaparición de las dos señales correspondientes a los ácidos y a la presencia de dos nuevas señales ubicadas en intervalos de 1695-1549 cm⁻¹ y 1440-1335 cm⁻¹, las cuales se deben al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo CO_2^- . El segundo cambio notorio es la aparición de una señal de gran intensidad debida al estiramiento simétrico del enlace C-N-C de las aminas secundarias de los macrociclos y que se ubica en un intervalo de 1145-1130 cm⁻¹.

Adicionalmente, hay señales que están presentes en los espectros FTIR de los polímeros antes y después de la funcionalización. Las señales anchas, correspondientes a puentes de hidrógeno y que están ubicadas en 3400 cm⁻¹, aproximadamente, tiene orígenes distintos en los polímeros prístinos y en aquellos funcionalizados. En el caso de los primeros, estas se atribuyen a los grupos de ácidos carboxílicos, mientras que en los segundos se deben a los macrociclos tetraaza y a iones amonio unidos a los grupos carboxilato que no fueron funcionalizados, se observan señales en los intervalos 2940-2915 cm⁻¹ y 2870-2840 cm⁻¹ las cuales se atribuyen a los estiramientos de los grupos alifáticos presentes tanto en los monómeros que conforman a la cadena polimérico como a los macrociclos tetraaza.

En el caso de los espectros Raman nuevamente se confirma la desprotonación de los grupos de ácido carboxílico presentes en la base polimérica y la presencia de macrociclos tetraaza. En los espectros obtenidos de los materiales funcionalizados se observan señales correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carboxilato, las cuales se ubican en los intervalos 1440-1400 cm⁻¹ y 1695-1540 cm⁻¹, respectivamente. Por otra parte, tras la funcionalización química con complejos de Ni(II), además de la señal debida al estiramiento asimétrico de $-CH_2$ - en el intervalo 2940-2915 cm⁻¹, se observan señales adicionales de grupos alifáticos, tales como el estiramiento simétrico de $-CH_2$ - en el intervalo 2885-2865 cm⁻¹ y el estiramiento asimétrico de $-CH_3$ en el intervalo 2975-2950 cm⁻¹, en el caso de las muestras funcionalizadas con $[Ni(tet b)]^{2+}$. Como segunda evidencia de la presencia de los macrociclos, se tienen señales debidas al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-N-C de una amina secundaria en 1145-113 cm⁻¹ y 1190-1170 cm⁻¹, respectivamente. Por último, se observa una señal ancha en 3200 cm⁻¹ aproximadamente, la cual se atribuye a puentes de hidrógeno (N-H).

Figura 21. Espectros FTIR del complejo $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.



Donde cada unidad de complejo de Ni(II) se encuentra coordinado a un grupo carboxilato de la base polimérica y cuyo contraión es un hidróxido.

Tabla 10. Señales de espectros FTIR del complejo $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.

		Núme	Modo vibracional		
[Ni(cyclen)] ²⁺	PAA	PGA	PAMA	Intervalo reportado ¹⁰⁹	correspondiente
3418	3432	3352	3422	3350-3310 (s)	Puentes de H (N-H)
2921	2919	2920	2923	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -
2852	2848	2842	2868	2870-2840 (m)	Sym str –CH ₂ -
	1626	1622	1618	1695-1549 (s)	Assym str CO_2^-
1449				1480-1440 (m)	>CH ₂ Scissor Vib.
	1403	1400	1400	1440-1335 (m-s)	Sym str CO_2^-
1093	1147	1146	1142	1145-1130 (m-s)	Sym str C-N-C de amina 2°
		1111		1150-1060 (vs)	Assym str C-O-C de éter
		675		710-570 (m-br)	Vib fuera del plano –OH de alcohol 2°



Figura 22. Espectros Raman del complejo $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.

Tabla 11. Señales de espectros Raman del complejo $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.

	Desplaz	zamiento Ra	Modo vibracional		
[Ni(cyclen)] ²⁺	PAA	PGA	PAMA	Intervalo reportado ¹⁰⁹	correspondiente
		853		890-820 (s)	Sym str C-O-C
1080	1117	1105	1118	1145-1130 (w-m)	Sym str. C-N-C
		1388		1430-1370 (m-w)	Vib en plano –OH de alcohol 2°
	1410	1423	1437	1440-1400 (m-s)	Sym str CO_2^-
1450			1462	1480-1440 (m)	>CH ₂ Scissor Vib.
		1609		1695-1540 (w)	Asym str. CO_2^-
		2889	2886	2885-2865 (m-s)	Sym str –CH ₂ -
2988		2931	2940	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -
3155	3210	3214	3292	3500-3300 (w)	Puentes de H (N-H)

Figura 23. Espectros FTIR del complejo $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclam)]^{2+}$.



Tabla 12. Señales de espectros FTIR del complejo $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclam)]^{2+}$.

	Número de onda (cm ⁻¹)			Modo vibracional	
$[Ni(cyclam)]^{2+}$	PAA	PGA	PAMA	Intervalo	correspondiente
				reportado ¹⁰⁹	
3415	3475	3411	3411	3500-3300 (w)	Puentes de H (amina secundaria alifática)
2938	2922	2917	2926	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -
2876	2854	2856	2860	2870-2840 (m)	Sym str –CH ₂ -
	1640	1640	1614	1695-1549 (s)	Assym str CO ₂ -
1456				1480-1440 (m)	>CH ₂ Scissor Vib.
	1403	1400	1402	1440-1335 (m-s)	Sym str CO ₂ -
1145	1123	1148	1140	1145-1130 (m)	Sym str. C-N-C
		1120		1150-1060 (vs)	Assym str C-O-C de éter
		644		710-570 (m-br)	Vib fuera del plano –OH de alcohol 2°
627	632		632	630-620 (s)	Str. <i>ClO</i> ₄ –



Figura 24. Espectros Raman del complejo $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclam)]^{2+}$.

Tabla 13. Señales de espectros Raman del complejo $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclam)]^{2+}$.

	Desplaz)	Modo vibracional		
[Ni(cyclan)] ²⁺	PAA	PGA	PAMA	Intervalo	correspondiente
		861		890-820 (s)	Sym str C-O-C
1130	1110	1090	1105	1145-1130 (w-m)	Sym str. C-N-C
1180				1190-1170 (m)	Assym str C-N-C
		1425	1440	1440-1400 (m-s)	Sym str CO ₂
1472	1471		1482	1480-1440 (m)	>CH ₂ Scissor Vib.
	1628		1647	1695-1540 (w)	Asym str. CO_2^-
2891	2888	2899	2893	2885-2865 (m-s)	Sym str –CH ₂ -
2948	2949	2969	2941	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -
3199	3294	3226	3294	3500-3300 (w)	Puentes de H (N-H)

Figura 25. Espectros FTIR del complejo $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(tet b)]^{2+}$.



Tabla 14. Señales de espectros FTIR del complejo $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(tet b)]^{2+}$.

Número de onda (cm ⁻¹)					Modo vibracional
[Ni(tet b)] ²⁺	PAA	PGA	PAMA	Intervalo	correspondiente
				reportado 109	
3467	3447	3352	3400	3500-3300 (w)	Puentes de H (amina secundaria alifática)
2960	2926	2935	2928	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -
2861	2863	2870	2847	2870-2840 (m)	Sym str –CH ₂ -
	1639	1647	1622	1695-1549 (s)	Assym str CO ₂ -
1457				1480-1440 (m)	>CH ₂ Scissor Vib.
	1399	1400	1404	1440-1335 (m-s)	Sym str CO ₂ -
1372				1385-1335 (m-s)	>C(CH ₃) ₂ Vibración
1352				1385-1335 (m-s)	(2 señales con intensidad similar)
1144	1135	1143	1130	1145-1130 (m)	Sym str. C-N-C
		1119		1150-1060 (vs)	Assym str C-O-C de éter
		631		710-570 (m-br)	Vib fuera del plano –OH de alcohol 2°
630	632	624	624	630-620 (s)	Str. <i>ClO</i> ₄ –





Tabla 15. Señales de espectros Raman del complejo $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(tet b)]^{2+}$.

	Desplaz	zamiento Ra	Modo vibracional		
[Ni(tet b)] ²⁺	PAA	PGA	PAMA	Intervalo reportado ¹⁰⁹	correspondiente
		853		890-820 (s)	Sym str C-O-C
1151				1145-1130 (w-m)	Sym str. C-N-C
1178	1181	1180	1179	1190-1170 (m)	Asym str C-N-C
		1375		1430-1370 (m-w)	Vib en plano –OH de alcohol 2°
	1429	1434	1426	1440-1400 (m-s)	Sym str CO_2^-
1475	1458	1460	1460	1480-1440 (m)	>CH ₂ Scissor Vib.
2945	2921	2926	2929	2940-2915 (m-s)	Asym str –CH ₂ -
2987	2962	2963	2968	2975-2950 (m)	Asym str. –CH ₃
3205	3269	3269	3270	3500-3300 (w)	Puentes de H (N-H)

Los espectros electrónicos UV-Visible proporcionan información sobre la coordinación y geometría de los complejos. Los complejos de Ni(II) hexacoordinados y con una geometría octaédrica presentan tres transiciones permitidas por las reglas de espín (${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$, ${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$ y ${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$), mientras que los aquellos con geometría cuadrada sólo presentan dos (${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}A_{2g}$ y ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}E_{g}$)^{110,111}.

Los espectros UV-Visible de los complejos $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ presentan dos señales que corresponden a las transiciones electrónicas permitidas para complejos de Ni(II) con una geometría cuadrada. Por otra parte, el espectro del $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ está compuesto por múltiples señales, las cuales se sitúan en intervalos correspondientes tanto a transiciones electrónicas de compuestos con geometría cuadrada como octaédrica. Lo anterior indica que el catión metálico forma dos especies: una con geometría cuadrada ($[Ni(cyclen)]^{2+}$) y otra con geometría octaédrica ($[Ni(cyclen)(H_2O)]^{2+}$).

Tabla 16. Señales de espectros UV-Vis de $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$. Transiciones correspondientes a geometría <u>cuadrada</u>.



Tabla 17. Señales de espectros UV-Vis de $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$. Transiciones correspondientes a <u>geometría octaédrica</u>.

	a .	Longitud de c	Transición	
NH	2+	Resultado	Reportado en	correspondiente
HN		experimental	literatura	
Ni	2ClO ₄ -	350, 390	500-330	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$
H ₂ O	4	654, 732	720-540	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$
OH ₂		Fuera de la ventana espectral del equipo	1200-900	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$
	-	espectral del equipo	1200 900	$\pi_{2g}(\Gamma) \rightarrow \Gamma_{2g}(\Gamma)$

Por otra parte, los espectros UV-Vis de polímeros funcionalizados con los complejos presentan dos de las señales características de los complejos de Ni(II) con una geometría octaédrica. El cambio en los espectros indica que los centros metálicos se coordinaron adecuadamente a los grupos carboxilato de los polímeros.



Figura 27. Espectros UV-Visible del complejo $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.

Tabla 18. Señales de espectros UV-Vis del complejo $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.

	Longitud	de onda (nm)		
PAA	PGA	PAMA	Intervalo	Transición electrónica
			reportado	(geometría octaédrica)
386	369	395	500-330	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$
572	578	661	720-540	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$
Fuera de l	a ventana es	pectral		
	del equipo		1200-900	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$





Tabla 19. Señales de espectros UV-Vis del complejo $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(cyclam)]^{2+}$.

8. 20.	Longitud	de onda (nm)		-
PAA	PGA	PAMA	Intervalo	Transición electrónica
8			reportado	(geometría octaédrica)
360	339	356	500-330	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$
551	543	550	720-540	$^{3}A_{2g}(F) \rightarrow ~^{3}T_{1g}(P)$
Fuera de l	a ventana es	pectral		5 5
	del equipo	-	1200-900	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$

Figura 29. Espectros UV-Visible del complejo $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(tet b)]^{2+}$.



Tabla 20. Señales de espectros UV-Visible del complejo $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y de los polímeros PAA, PGA y PAMA funcionalizados con $[Ni(tet b)]^{2+}$.

2	Longitud	de onda (nm)		
PAA	PGA	PAMA	Intervalo	Transición electrónica
<i></i>			reportado	(geometría octaédrica)
365	366	363	500-330	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$
572	573	574	720-540	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$
Fuera de l	a ventana es	pectral		5 5
	del equipo		1200-900	${}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$

La coordinación de los compuestos macrocíclicos de Ni(II) (diamagnéticos) a los grupos carboxilato de los polímeros puede dar como resultado un material con propiedades paramagnéticas. El estudio de dicha propiedad se realizó empleando una balanza de Evans con la finalidad de obtener una evidencia en el cambio de espín de los centros de Ni(II). A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos:

Compuesto	$m_{0}\left(g ight)$	R_0	$m\left(g ight)$	R	<i>h</i> (<i>cm</i>)	T (K)
PAA	0.5429	-2	0.6343	-4	1.83	297.15
PGA	0.5569	-3	0.6378	-5	1.78	297.15
$PAA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	0.5429	-2	0.6433	26	2.12	296.15
$PGA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	0.5569	-3	0.6275	40	1.75	296.15
$PAMA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	0.5571	-3	0.6271	54	1.60	296.15
$[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$	0.7184	-2	0.7705	-4	1.56	296.15
$PAA + [Ni(cyclam)]^{2+}$	0.8227	-3	0.9124	24	1.81	293.15
$PGA + [Ni(cyclam)]^{2+})$	0.8202	-3	0.8686	14	2.04	293.15
$PAMA + [Ni(cyclam)]^{2+}$	0.8201	-3	0.9055	25	1.99	293.15
$[Ni(tet b)](ClO_4)_2$	0.8195	-3	0.9149	-5	1.82	295.15
$PAA + [Ni(tet b)]^{2+}$	0.5442	-2	0.6257	23	1.91	297.15
$PGA + [Ni(tet b)]^{2+}$	0.5569	-3	0.6122	22	2.22	298.15
$PAMA + [Ni(tet b)]^{2+}$	0.5428	-3	0.5891	21	1.67	297.15

Tabla 21. Resultados experimentales para la determinación de susceptibilidad magnética.

*No es posible realizar mediciones de PAMA ni de $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ puesto que ambos se encuentran disueltos en un medio acuoso.

El comportamiento diamagnético de los polímeros y de los compuestos $[Ni(macrociclo)](ClO_4)_2$ es evidenciado por las lecturas negativas de la balanza de Evans (R). Por otra parte, las lecturas R de todos los polímeros que han sido sometidos a un proceso de funcionalización por enlace de coordinación con los compuestos de Ni(II) son positivas, lo cual indica que estas presentan un carácter paramagnético, en concordancia con lo esperado para compuestos de coordinación de Ni(II) con geometría octaédrica.

A partir de los datos experimentales, se realizaron los cálculos apropiados para obtener la susceptibilidad magnética (χ_g) y la susceptibilidad magnética molar(χ_M) de los compuestos sintetizados (tabla 20). Por último, empleando un valor corregido de la susceptibilidad magnética molar (χ_{corr}) se determinó el momento magnético efectivo de cada muestra funcionalizada (μ_{eff}) (tabla 21). La obtención de la suma de las contribuciones diamagnéticas se encuentra descrita en el anexo III.

Compuesto	Masa Molar	Χg	Хм
	$\left(\frac{g}{mol}\right)$	$\times 10^{-9} \left[\frac{erg}{G^2 \cdot g} \right]$	$\times 10^{-6} \left[\frac{erg}{G^2 \cdot mol} \right]$
$PAA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	319.96	595.15	190.43
$PGA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	424.08	1070.40	453.94
$PAMA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	363.96*	1308.40	476.94
$PAA + [Ni(cyclam)]^{2+}$	348.04	547.14	190.43
$PGA + [Ni(cyclam)]^{2+}$	452.16	719.58	325.37
$PAMA + [Ni(cyclam)]^{2+}$	370.04*	655.24	242.46
$PAA + [Ni(tet b)]^{2+}$	432.08	589.93	254.89
$PGA + [Ni(tet b)]^{2+}$	536.30	1007.89	540.53
$PAMA + [Ni(tet b)]^{2+}$	459,91*	869.34	399.82

Tabla 22. Susceptibilidad magnética, χ_g y susceptibilidad magnética molar, χ_M .

Tabla 23. Susceptibilidad magnética corregida y momento magnético permanente.

Compuesto	Susceptibilidad magnética molar χ_m $\left(\times 10^{-6} \frac{cm^3}{mol}\right)$	Suma de correcciones diamagnéticas* $\left(\times 10^{-6} \frac{cm^3}{mol}\right)$	Susceptibilidad magnética corregida χ_{corr} $\left(10^{-6} \frac{cm^3}{mol}\right)$	Momento magnético efectivo µ _{eff} (MB)
$PAA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	190.43	-180.95	371.37	0.94
$PGA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	453.94	-227.43	681.37	1.28
$PAMA + [Ni(cyclen)]^{2+}$	476.94	-194.90	671.11	1.27
$PAA + [Ni(cyclam)]^{2+}$	190.43	-221.13	411.56	0.98
$PGA + [Ni(cyclam)]^{2+})$	325.37	-267.61	592.98	1.18
$PAMA + [Ni(cyclam)]^{2+}$	242.46	-228.11	470.57	1.05
$PAA + [Ni(tet b)]^{2+}$	254.89	-275.83	530.73	1.13
$PGA + [Ni(tet b)]^{2+}$	540.53	-322.31	862.84	1.44
$PAMA + [Ni(tet b)]^{2+}$	399.82	-282.80	682.62	1.28

Los valores calculados de momento magnético efectivo son menores a los esperados para un catión metálico con dos electrones desapareados (2.83 MB), lo cual posiblemente se debe a que no todos los grupos carboxilato presentes en los polímeros han sido funcionalizados, interacciones Ni-Ni . Al comparar los resultados obtenidos, se observa que μ es mayor para los polímeros funcionalizados con $[Ni(tet b)]^{2+}$, y que los compuestos híbridos con mayor respuesta paramagnética, son aquellos que tienen como base la cadena polimérica de ácido poligalacturónico (PGA).

4.2 Conclusiones particulares

La obtención de los compuestos híbridos conformados por polímeros funcionalizados con complejos tetraaza de Ni(II) se consiguió mediante una reacción en medio básico y sin necesidad de emplear condiciones de temperatura o presión drásticas, seguido por un proceso de liofilización lento para obtener una muestra sólida. La elaboración de materiales con centros paramagnéticos localizados de Ni(II) se demostró mediante el estudio y la comparación de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos precursores y finales.

Mediante las espectroscopías FTIR y Raman se obtuvo evidencia de que tras las reacciones de funcionalización se desprotonaron los ácidos carboxílicos presentes en los polímeros y que los materiales resultantes contienen complejos tetraaza-macrocíclicos en su estructura. El primer punto se hace evidente por la desaparición de las señales propias de grupos –COOH y a la presencia de señales debidas a grupos carboxilato, mientras que el segundo se observa principalmente por la señal correspondiente el estiramiento simétrico del enlace C-N-C de las aminas secundarias. Los espectros UV-Visible aportan evidencia de un cambio en la geometría de coordinación de Ni(II) tras la reacción entre los polímeros y los compuestos [Ni(macrociclo)](ClO_4)₂, lo cual implica una cambio en el campo cristalino y por ende, en las propiedades magnéticas de los sistemas. Por último, todos los materiales híbridos mostraron un comportamiento paramagnético al ser sometidos a un campo magnético externo en una balanza de Evans.

5. Cálculos computacionales

5.1 Cálculos computacionales

La obtención de los productos funcionalizados con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) sólidos no fue un procedimiento trivial ni expedito puesto que los métodos convencionales de precipitación no resultaron útiles. Con la finalidad de comprender el comportamiento en disolución de dichos compuestos se emplearon herramientas teóricas, en particular cálculos de MM para optimizar la geometría por minimización de energía, acompañados de dinámica molecular. Los cálculos computacionales se llevaron a cabo empleando el programa HyperChem 7.0 y la simulación de la funcionalización se limitó a los polímeros PAA y PGA funcionalizados con los cationes [Ni(cyclen)]²⁺ y [Ni(cyclam)]²⁺.

Energía de reacción de formación y energía de adición

• Energía de reacción de formación

La energía de reacción es el resultado de la diferencia entre la energía absoluta del polímero funcionalizado con *n* complejos de Ni(II) y la suma de las energías absolutas de las especies que lo componen (Ecuación (i)).

Ecuación (ii)

$$\Delta E_{rxn}^{\circ} = \sum E_{prod} - \sum E_{react} = E_{Polimero+nComplejoNi(II)} - (nE_{complejoNi(II)} + E_{polimero})$$

Donde:

ΔE_{rxn}°	Energía de reacción
$E_{Polimero+nComplejo Ni(II)}$	Energía absoluta del polímero funcionalizado con <i>n</i> complejos de Ni(II)
n	Número de complejos de Ni(II) enlazados a cadena polimérica
$E_{comple jo Ni(II)}$	Energía absoluta de un complejo tetraaza macrocíclico de Ni(II)
E _{polímero}	Energía absoluta de la cadena polimérica

• Energía de adición secuencial

La energía de adición de un enlace a un sistema no es un valor constante debido a que depende de varios parámetros independientes:

(a) La naturaleza electrónica de los átomos involucrados en el enlace: En este factor se incluye la hibridación de los átomos y la naturaleza de los sustituyentes adicionales (enlaces polarizados o sistemas de deslocalización electrónica)

(b) La demanda estérica de los sustituyentes: Un enlace formado entre átomos con sustituyentes voluminosos es usualmente más débil comparado con un sistema con menor demanda estérica

(c) La estabilidad relativa de los productos formados: los productos pueden cambiar su geometría por efectos de rehibridación o bien, puede haber una estabilización como consecuencia de deslocalización electrónica.

Tomando lo anterior en consideración, se calcula la energía de adición de un complejo de Ni(II) a la cadena polimérica, lo cual es el resultado de la diferencia energética entre la energía absoluta del polímero funcionalizado con *n* complejos de Ni(II) y la suma de la energía absoluta del polímero funcionalizado con *n-1* complejos de Ni(II) y la energía absoluta de un complejo tetraaza macrocíclico de Ni(II) (Ecuación (ii)).

Ecuación (iii)

 $\Delta E_{adición \ secuencial \ de \ Complejo \ de \ Ni(II)} = E_{Polímero+nComplejo \ Ni(II)} - (E_{Polímero+(n-1)Complejo \ Ni(II)} + E_{Complejo \ Ni(II)})$

Donde:

$\Delta E_{adiciónsecuencial)}$	Energía de adición de un complejo de Ni(II) a la cadena polimérica
$E_{Polimero+nComplejo Ni(II)}$	Energía absoluta del polímero funcionalizado con <i>n</i> complejos de
	Ni(II)
п	Número de complejos de Ni(II) enlazados a cadena polimérica
$(E_{Polimero+(n-1)Complejo Ni(II)})$	Energía absoluta del polímero funcionalizado con <i>n-1</i> complejos
	de Ni(II)
E _{complejo Ni(II)}	Energía absoluta de un complejo tetraaza macrocíclico de Ni(II)

En sistemas flexibles, como polímeros, se emplea la dinámica molecular para encontrar un mínimo energético más próximo al global puesto que hay múltiples configuraciones geométricas posibles. Al incorporar una temperatura de forma explícita en la simulación, los movimientos atómicos y moleculares son asistidos por energía cinética para superar barreras de energía potencial. Al estar dotado con esta energía adicional, el sistema accede a diferentes configuraciones geométricas de menor energía que hubiesen sido inaccesibles mediante una técnica en la cual no se incluyese una temperatura mayor a 0 K, como se observa en la figura 23.



(a)

(b)

Figura 30. Ácido poligalacturónico (PGA) funcionalizado con 5 complejos $[Ni(cyclen)]^{2+}$. Estructura optimizada con MM (a) y estructura optimizada después de MD a 373 K (b).

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Energía de reacción $\Delta E_{rxn} \left(\frac{kcal}{mol}\right)$	Energía de adición secuencial de complejos de Ni(II) $E_{adición}\left(rac{kcal}{mol} ight)$
PAA-1Ni	10	-44.65	
PAA-2Ni	7,13	-117.43	-72.78
PAA-3Ni	5,10,15	-166.63	-49.20
PAA-4Ni	4,8,12,16	-224.93	-58.29
PAA-5Ni	3,7,10,13,17	-300.05	-75.11
PAA-6Ni	3,6,9,12,15,18	-246.71	53.33
PAA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	-344.54	-97.83
PAA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	-479.86	-135.31
PAA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	-504.19	-24.33
PAA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	-567.64	-63.44
PAA-20Ni	1 a 20	-961.78	*

Tabla 24. Energía de reacción para la formación de complejos PAA-n $[Ni(cyclen)]^{2+}$ y energía de adición de un complejo $[Ni(cyclen)]^{2+}$ a la cadena polimérica.

*No se puede calcular puesto que no se cuenta con E de PAA-19Ni.

Figura 31. $\Delta E_{rxn} y \Delta E_{ad}$ de funcionalización de PAA con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.



Funcionalización de PAA con [Ni(cyclen)]

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Energía de reacción $\Delta E_{rxn} \left(\frac{kcal}{mol} \right)$	Energía de adición secuencial de complejos de Ni(II) $E_{adición}\left(\frac{kcal}{mol}\right)$
PAA-1Ni	10	-64.812	
PAA-2Ni	7,13	-133.26	-68.45
PAA-3Ni	5,10,15	-206.62	-73.35
PAA-4Ni	4,8,12,16	-269.91	-63.28
PAA-5Ni	3,7,10,13,17	-338.29	-68.38
PAA-6Ni	3,6,9,12,15,18	-425.85	-87.55
PAA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	-465.92	-40.06
PAA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	-534.98	-69.05
PAA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	-626.58	-91.60
PAA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	-690.24	-63.66
PAA-20Ni	1 a 20	-1,395.23	*

Tabla 25. Energía de reacción para la formación de complejos PAA-n $[Ni(cyclam)]^{2+}$ de Ni(II) y la energía de adición de un complejo $[Ni(cyclam)]^{2+}$ a la cadena polimérica.

*No se puede calcular puesto que no se cuenta con E de PAA-19Ni.

Figura 32. $\Delta E_{rxn} y \Delta E_{ad}$ de funcionalización de PAA con $[Ni(cyclam)]^{2+}$.



Funcionalización de PAA con [Ni(cyclam)]

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Energía de reacción $\Delta E_{rxn} \left(\frac{kcal}{mol}\right)$	Energía de adición secuencial de complejos de Ni(II) $E_{adición}\left(rac{kcal}{mol} ight)$
PGA-1Ni	10	-47.46	
PGA-2Ni	7,13	-132.50	-85.03
PGA-3Ni	5,10,15	-169.50	-37.00
PGA-4Ni	4,8,12,16	-247.49	-77.99
PGA-5Ni	3,7,10,13,17	-266.52	-19.02
PGA-6Ni	3,6,9,12,15,18	-348.01	-81.48
PGA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	-426.72	-78.71
PGA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	-458.87	-32.14
PGA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	-522.04	-63.16
PGA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	-583.54	-61.50
PGA-20Ni	1 a 20	-1204.50	*

Tabla 26. Energía de reacción para la formación de complejos PGA-n $[Ni(cyclen)]^{2+}$ de Ni(II) y la energía de adición de un complejo $[Ni(cyclen)]^{2+}$ a la cadena polimérica.

*No se puede calcular puesto que no se cuenta con E de PGA-19Ni

Figura 33. $\Delta E_{rxn} y \Delta E_{ad}$ de funcionalización de PGA con $[Ni(cyclen)]^{2+}$.



Funcionalización de PGA con [Ni(cyclen)]

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Energía de reacción $\Delta E_{rxn} \left(\frac{kcal}{mol} \right)$	Energía de adición secuencial de complejos de Ni(II) $E_{adición}\left(rac{kcal}{mol} ight)$
PGA-1Ni	10	-69.00	
PGA-2Ni	7,13	-153.87	-84.86
PGA-3Ni	5,10,15	-219.96	-66.09
PGA-4Ni	4,8,12,16	-275.78	-55.82
PGA-5Ni	3,7,10,13,17	-360.04	-84.25
PGA-6Ni	3,6,9,12,15,18	-420.51	-60.47
PGA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	-492.94	-72.42
PGA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	-543.60	-50.66
PGA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	-624.35	-80.74
PGA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	-617.66	6.69
PGA-20Ni	1 a 20	-993.64	*

Tabla 27. Energía de reacción para la formación de complejos PGA-n $[Ni(cyclam)]^{2+}$ de Ni(II) y la energía de adición de un complejo $[Ni(cyclam)]^{2+}$ a la cadena polimérica.

*No se puede calcular puesto que no se cuenta con E de PGA-19Ni.

Figura 34. $\Delta E_{rxn} y \Delta E_{ad}$ de funcionalización de PGA con $[Ni(cyclam)]^{2+}$.



Funcionalización de PGA con [Ni(cyclam)]

5.2 Discusión de resultados

La primer hipótesis propuesta para explicar la elevada solubilidad de los polímeros funcionalizados con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) en medio acuoso fue que este fenómeno se relacionaba a impedimentos estéricos, los cuales pudiesen estar ocasionados por la proximidad entre los grupos carboxilato y el volumen de los macrociclos. En el caso de que quedasen grupos carboxilato vacantes, el producto de funcionalización permanecería con cargas negativas y por lo tanto, quedaría estabilizado en disolución acuosa por interacciones ion-dipolo. Dicha hipótesis se probó obteniendo la energía de reacción correspondiente a la funcionalización de cadenas poliméricas, integradas por 20 unidades monoméricas, con 1 a 20 complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II).

De acuerdo con los cálculos realizados, de manera general para los dos polímeros (PAA y PGA) funcionalizados con unidades de $[Ni(cyclen)]^{2+}$ y $[Ni(cyclam)]^{2+}$, se observa que la energía de reacción toma valores más negativos a medida que se adicionan más unidades de Ni(II) a la cadena polimérica. Lo anterior se debe a que aún con el incremento notable en la energía absoluta de los polímeros completamente funcionalizados, la energía del sistema se ve compensada por la formación de los múltiples enlaces carboxilato-Ni(II).

Tabla 28. Energía absoluta y energía de reacción asociada a los polímeros funcionalizados con 20 complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II).

Especie	Dinámica molecular*	Energía de reacción
_	$E_{absoluta}\left(\frac{kcal}{mol}\right)$	$\Delta E_{rxn} \left(\frac{kcal}{mol} \right)$
$PAA + 20[Ni(cyclen)]^{2+}$	1045.300171	-961.786478
$PAA + 20[Ni(cyclam)]^{2+}$	1138.440796	-1,395.239893
$PGA + 20[Ni(cyclen)]^{2+}$	1069.93396	-1204.502400
$PGA + 20[Ni(cyclam)]^{2+}$	1705.99036	-993.645441

*Resultados de optimización MM+ tras dinámica molecular, tomados de Anexo IV.

La energía de reacción calculada para los cuatro sistemas estudiados señala que la funcionalización de los grupos carboxilato presentes en cada una de las unidades monoméricas no sólo es factible, sino que es un proceso altamente favorable termodinámicamente (exotérmico). La elevada flexibilidad de la cadena polimérica permite esta se reestructure para poder incorporar a los complejos de Ni(II).

Como segundo enfoque, se propuso estudiar la energía de adición secuencial de cada complejo de Ni(II) a la cadena polimérica. De manera general se observa que la energía de la formación del enlace $CO_2^- - Ni^{2+}$ no es una cantidad constante puesto que depende del ambiente molecular de los fragmentos considerados. El comportamiento de la energía de adición es oscilante, lo cual podría sugerir que en los máximos locales, la adición de una molécula de agua u amonio es más factible que la de un complejo tetraaza-macrocíclico de Ni(II). De acuerdo con todo ello, se puede concluir que la dificultad para obtener los productos sólidos no se debe a impedimentos estéricos, sino que debe atribuirse a la interferencia (o competencia) de las moléculas del disolvente.

6. Funcionalización de papel de óxido de grafeno por coordinación con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)

6.1 Resultados y discusión

La coordinación de los centros metálicos a los grupos carboxilato presentes los en el papel de óxido de grafeno generan cambios macroscópicos visibles. La formación de complejos de Ni(II) con geometría octaédrica distorsionada modifica la superficie del papel pues incrementa la rugosidad, incluso llegando a generar algunas rupturas.



Figura 35. Muestra de p-GO (a) y p-GO f con $[Ni(cyclam)]^{2+}$ (b) y $[Ni(tet b)]^{2+}$ (c)

La capacidad de dispersión del p-GO en disolventes, tales como agua e isopropanol, cambia con alteraciones en su estructura química (figura 24 (a)). Para estudiar dicha propiedad, se coloca 1 mg de muestra en 2 mL de disolvente y cada mezcla se somete a un baño ultrasónico durante 10 minutos. En la figura 36, se observa que el p-GO se dispersa en agua y, en menor medida, en isopropanol, lo cual se debe a los grupos oxigenados presentes en la red. Una vez que han transcurrido 24 horas desde el tratamiento en baño ultrasónico, se observa que la muestra p-GO dispersada en isopropanol ha precipitado en mayor cantidad que aquella en agua, lo cual se debe a que posee una mayor afinidad por este último.

En las muestras de p-GO f con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II), se observa una notable diferencia desde un inicio en cuanto a su capacidad de dispersión en los dos medios (figura 24 (b) y (c)). En el caso de los sistemas en isopropanol, la dispersión inicial de $GO+[Ni(cyclam)]^{2+}$ y de $GO+[Ni(tet b)]^{2+}$ es muy limitada y tras 24 h, la mayor parte ha precipitado, lo cual puede atribuirse a la presencia de especies cargadas en la red (iones $[Ni(macrociclo)]^{2+}$ y amonio, al igual que grupos carboxilato). El efecto de dichos cationes y grupos carboxilato también se ve reflejado en la capacidad de dispersión de los dos papeles de GO funcionalizados en agua. En un inicio, ambos híbridos se dispersan en el disolvente mas después de 24 horas precipitan, a diferencia del GO prístino, lo cual puede deberse a la naturaleza hidrofóbica de los macrociclos y a interacciones electrostáticas entre cationes y hojas adyacentes.



Figura 36. Pruebas de dispersión en agua e isopropanol para la muestra de papel de p-GO (a) y p-GO f con $[Ni(cyclam)]^{2+}$ (b) y $[Ni(tet b)]^{2+}$ (c) (1 mg de muestra en 2 mL de disolvente). Las imágenes fueron tomadas inmediantamente después de haberlas sometido a un baño ultrasónico por 10 minutos (parte superior) y 24 horas después de ello (parte inferior)

Los espectros FTIR del GO antes y después de la funcionalización presentan diferencias notables. En el caso del espectro FTIR del GO prístino, se observan señales de baja intensidad en 2923 y 2851 cm⁻¹, las cuales corresponden a grupos alquilo (-CH). Adicionalmente, se cuenta con una serie de señales debidas a los grupos oxigenados en la estructura, entre las cuales destacan las de ácido carboxílico en 1732 y 1445 cm⁻¹. Las señales en 1234 y 758 cm⁻¹ corresponden a grupos epóxido y alcohol, propios del óxido de grafeno.

Por otra parte, en los espectros de los sistemas p-GO f se observan nuevamente señales correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de grupos alifáticos, los cuales en parte se deben a los macrociclos tetraaza. Una segunda evidencia de la presencia de dichos macrociclos es la señal intensa cercana a 1100 cm⁻¹ que se atribuye al estiramiento simétrico del enlace C-N-C de una amina secundaria. Por otra parte, tras haber sometido al GO a un medio básico, las señales correspondientes a ácidos carboxílicos desaparecen y se observan las señales correspondientes al grupo carboxilato en 1620 y 1400 cm⁻¹, aproximadamente. Por último, observa una señal ancha y de gran intensidad en 3440 cm⁻¹, la cual se atribuya a iones amonio unidos a los grupos COO- que no fueron funcionalizados con el complejo de Ni(II).



Figura 37. Espectros FTIR antes y después de la funcionalización de p-GO con compuestos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II).

Tabla 29. Señales FTIR de p-GO.

Número de onda (cm ⁻¹)		Modo vibracional
GO paper	Intervalo reportado 112	correspondiente
2923	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -
2851	2870-2840 (m)	Sym str –CH ₂ -
1732	1740-1700 (vs)	Sym str C=0
1577	1590-1575 (v)	C=C conjugado con C=C
1234	1270-1030 (s)	Sym str C-O-C
758	800-750 (m)	C-O def vib

	Número de onda (cm	-1)	Modo vibracional
$GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$	$GO + [Ni(tetb)]^{2+}$	Intervalo reportado 109,112	correspondiente
3481	3440	3350-3310 (s)	N-H
2921	2921	2940-2915 (m-s)	Assym str –CH ₂ -
2851	2849	2870-2840 (m)	Sym str –CH ₂ -
1617	1635	1695-1549 (s)	Assym str CO ₂ -
1400	1436	1440-1335 (m-s)	Sym str CO ₂ -
1093	1115	1145-1130 (m-s)	Sym str C-N-C de
			amina 2°
788	773	800-750 (m)	C-O def vib

Tabla 30. Señales FTIR de p-GO funcionalizado con compuestos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II).

Los espectros Raman de las muestras de p-GO prístino y funcionalizado con complejos de Ni(II) presentan dos señales características: las bandas D y G, ubicadas en 1350 y 1587 cm⁻¹, respectivamente. La banda D es un indicio de la cantidad de defectos presentes en la red sp² y del desorden de los átomos de carbono. En el caso del p-GO, esta posee una intensidad elevada por efecto de los múltiples grupos oxigenados en su estructura. Por otra parte, la banda G corresponde a la vibración en el plano de los átomos de carbono con hibridación sp². Adicionalmente, en los tres sistemas se observan los sobretonos 2D y D+G, ubicados en 2693 y 2915 cm⁻¹, respectivamente.

Los espectros de los compuestos funcionalizados tienen las mismas señales que el espectro del p-GO, lo cual indica que la adición de los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) no dañó la estructura principal del óxido de grafeno. A pesar de que no se observan las señales correspondientes a los macrociclos, sí hay un cambio notorio en los espectros, lo cual se observa mediante el incremento en la relación de intensidades I_D/I_G tras la funcionalización, la cual sirve como una medida de los defectos presentes en la red. En el GO prístino, la relación I_D/I_G es 0.96 y tras su funcionalización, esta aumenta a 1.03 y 1.06 para $GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$ y $GO + [Ni(tet b)]^{2+}$, respectivamente. El crecimiento en la intensidad de la banda D puede estar asociado a los carbonos con hibridación sp³ presentes en los macrociclos tetraaza.

Tabla	31.	Señales	Raman	de	p-GO	prístino	у	funcionalizado	con	compuestos	tetraaza-
macro	cícli	cos de Ni	(II) ¹¹³								

-	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	I_D/I_G
GO paper prístino	1350	1587	0.96
$GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$	1350	1383	1.03
$GO + [Ni(tet \ b)]^{2+}$	1351	1587	1.06

Figura 38. Espectros Raman antes y después de la funcionalización de p-GO con compuestos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II).



La caracterización morfológica del p-GO antes y después de la funcionalización se llevó a cabo mediante SEM, con lo cual se obtuvieron imágenes de la cara superior del papel, la cara que estuvo en contacto con el filtro y su sección transversal. Las micrografías obtenidas se presentan en la Figura 39.

El p-GO posee superficies homogéneas y suaves, con algunos bordes irregulares que son el resultado de los grupos oxigenados en la red y del apilamiento aleatorio de las hojas individuales de GO (figura 39 a y 39 b). Por otra parte, en su sección transversal se observan las hojas de óxido de grafeno apiladas y compactadas (figura 39 c).

Los cambios morfológicos del p-GO f con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) son especialmente evidentes en la cara que estuvo en contacto directo con la disolución de Ni(II) en medio básico (figura 39 d y 39 g). En comparación con la cara superior del papel de GO prístino, el papel funcionalizado con $[Ni(cyclam)]^{2+}$ y $[Ni(tetb)]^{2+}$ muestra una mayor cantidad de dobleces, arrugas y pliegues. Por otra parte, la cara que estuvo en contacto con el filtro se torna más irregular tras la funcionalización (figura 39 e y 39 h).

La sección transversal de las muestras funcionalizadas no es compacta como en el caso del material prístino y es el resultado de la introducción de macrociclos en los bordes y defectos de las hojas de óxido de grafeno donde se sitúan los grupos carboxilato (figura 39 f y 39 i). Lo anterior indica que la coordinación del centro metálico a los grupos carboxilato no sólo se llevó a cabo en la superficie del papel, sino que también las capas internas sujetas a una modificación química.



Figura 39. Microscopías SEM de p-GO (a-c) y de p-GO f con $[Ni(cyclam)]^{2+}$ (d-f) y $[Ni(tetb)]^{2+}$ (g-i). (De izquierda a derecha: cara superior de papel, cara que estuvo en contacto con papel filtro y sección transversal).

La cuantificación de níquel presente en las muestras de p-GO f se llevó a cabo mediante la técnica EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), acoplada a un sistema SEM-EDS. En el caso de la muestra de $GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$, el intervalo del porcentaje de Ni hallado en el muestreo de seis zonas diferentes es 1.37-2.81%, mientras que para el sistema $GO + [Ni(tet b)]^{2+}$ es 1.63-1.93%.



Figura 40. Espectros EDS representativos de (a) $GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$ y (b) $GO + [Ni(tet b)]^{2+}$ junto con los intervalos de porcentaje en peso y atómico obtenidos de seis mediciones (tres mediciones por cada lado de la oblea de óxido de grafeno).

Tomando en consideración que se ha comprobado que la coordinación de los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) a los grupos carboxilato en la estructura del GO puede dar como resultado la formación de centros paramagnéticos y que se comprobó la presencia de níquel en p-GO f, se procedió a determinar la susceptibilidad magnética de los materiales. El estudio de dicha propiedad se llevó a cabo empleando nuevamente una balanza magnética de Evans y a temperatura ambiente. A continuación, en la tabla 32, se presentan los resultados experimentales obtenidos:

Tabla 32. Mediciones experimentales de muestras diamagnéticas (GO, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y $[Ni(tetb)](ClO_4)_2$) al igual que muestras de GO funcionalizadas para cálculo de susceptibilidad magnética.

Muestra	$m_{0}\left(g ight)$	R_0	$m\left(g ight)$	R	h (cm)	T(K)
p-GO	0.8194	-4	0.8455	-6	1.08	290.15
$[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$	0.7184	-2	0.7705	-4	1.56	296.15
$[Ni(tetb)](ClO_4)_2$	0.8195	-3	0.9149	-5	1.82	295.15
$GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$	0.8256	-3	0.8521	14	1.02	290.15
$GO + [Ni(tet b)]^{2+}$	0.8304	-3	0.8479	15	1.03	291.15

Las mediciones R de los compuestos precursores son negativas mientras que las de p-GO f son positivas. Lo anterior indica que partiendo de dos especies diamagnéticas es posible obtener un compuesto híbrido con propiedades paramagnéticas.

No es posible conocer la masa molar de las muestras de GO funcionalizadas, por lo tanto, la susceptibilidad magnética molar se calcula considerando la cantidad de níquel presente en la muestra, empleando la siguiente ecuación:

$$\chi_m = \chi_g \times \frac{MM_{Ni}}{\%Ni} \times 100$$

Donde $MM_{Ni} = 58 \frac{g}{mol}$ y el porcentaje en peso de níquel se toma a partir del promedio de seis mediciones elementales obtenidas por EDS.

Tabla 33. Determinación del momento magnético permanente de p-GO funcionalizado con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II).

Muestra	% peso Ni promedio	$\times 10^{-9} \left[\frac{\chi_g}{G^2 \cdot g} \right]$	$ imes 10^{-4} \Big[rac{\chi_M}{G^2 \cdot mol} \Big]$	Momento magnético efectivo μ_{eff} (MB)
p-GO		-83.11		
$GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$	2.03	660.35	18.87	2.10
$GO + [Ni(tet b)]^{2+}$	1.74	1058.78	35.29	2.87

El momento magnético permanente calculado para los sistemas $GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$ y $GO + [Ni(tet b)]^{2+}$ es cercano al valor calculado para un catión metálico con dos electrones desapareados (2.83 MB), aun cuando no se realizaron correcciones por efecto de las contribuciones diamagnéticas. La naturaleza paramagnética del papel de GO funcionalizado con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) indica que el centro metálico se coordinó adecuadamente con los grupos carboxilato, formando un complejo pseudo-octaédrico de alto espín electrónico. El resultado indica que la formación de la formación de materiales híbridos tipo $GO + [Ni(macrociclo)]^{2+}$ mediante un procedimiento corto y sencillo no sólo es factible en óxido de grafeno en polvo pues el papel de GO puede actuar como una membrana capaz de captar y coordinar a los cationes metálicos mediante los grupos carboxilato en su estructura.

6.2 Conclusiones particulares

La coordinación de complejos $[Ni(cyclam)]^{2+}$ y $[Ni(tetb)]^{2+}$ a grupos carboxilato del óxido de grafeno se consiguió mediante una reacción en medio básico, con condiciones suaves y una metodología sencilla. Lo anterior quedó demostrado mediante la comparación y el estudio de las propiedades químicas, espectroscópicas, morfológicas, elementales y magnéticas de los materiales híbridos sintetizados.

La capacidad de dispersión de los materiales híbridos en agua e isopropanol fue notablemente menor a aquella del papel de GO prístino, lo cual se debe a la presencia de especies cargadas en la red y a la naturaleza hidrofóbica de los macrociclos. Mediante las espectrocopías FTIR y Raman se obtuvo evidencia de la presencia de los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) por medio de la señal correspondiente al estiramiento C-N-C de una amina secundaria y a cambios en la relación de intensidades I_D/I_{C} , respectivamente.

Los cambios morfológicos observados en las microcopías SEM indican que la formación de complejos como geometría octaédrica distorsionada alteran notablemente la superficie y sección transveral del papel de óxido de grafeno. A pesar de que el porcentaje de níquel en los materiales híbridos es relativamente bajo (2.03 y 1.74% en $GO + [Ni(cyclam)]^{2+}$ y $GO + [Ni(tet b)]^{2+}$, respectivamente, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante EDS), estos cuentan con propiedades paramagnéticas observables en una balanza de Evans.

7. Conclusión General

En el estudio de la funcionalización de dos tipos de estructuras químicas de elevada masa molecular que poseen grupos carboxílicos (polímeros y óxido de grafeno), con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II), se empleó una ruta sintética en medio básico y fase líquida que evita el uso de reactivos adicionales y condiciones de reacción drásticas. El tiempo y la temperatura inicial de reacción adecuados dependieron del sistema en cuestión: 72 h y 60 °C en el caso de la funcionalización de los polímeros y 24 h y 70 °C para el papel de GO.

La disolución en un medio acuoso de los polímeros PAA, PGA y PAMA, al ser especies altamente higroscópicas, se consiguió ante un incremento en la temperatura y en el pH del medio. La desprotonación de los grupos de ácidos carboxílicos presentes en la cadena polimérica, permitió su funcionalización por enlace de coordinación con los cationes de complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II). Las técnicas espectroscópicas FTIR y Raman indican la presencia de los macrociclos en las muestras funcionalizadas y por medio de espectrofotometría UV-Vis, se descarta que estos sólo se encuentren físicamente adsorbidos, incluso después de los lavados realizados. Lo anterior se debe a que los cambios en las señales de los espectros UV-Vis corresponden a que la geometría de coordinación del centro metálico pasó se ser cuadrada a octaédrica, en el caso de los complejos con cyclam y tet *b*, y de una mezcla de dos geometrías a una totalmente octaédrica en el caso del complejo con cyclen.

Por otra parte, la funcionalización de óxido de grafeno con los cationes $[Ni(cyclam)]^{2+}$ y $[Ni(tet b)]^{2+}$ se comprobó que no sólo es posible en polvo, puesto que el papel de GO puede actuar como una membrana capaz de coordinar los centros metálicos en sus grupos carboxilato ante un medio básico. Debido a que el sistema donde se llevó a cabo la reacción no permitía que la temperatura se mantuviese caliente durante un periodo prolongado, se recurrió a un mayor tiempo de reacción, lo cual probó ser adecuado pues se determinó que la el porcentaje en peso de Ni en los híbridos obtenidos se encuentra en un intervalo de 1-3%. La funcionalización química genera cambios en la morfología de los papeles de GO y también se observan cambios en los espectros FTIR y Raman que indican la presencia de los macrociclos en las muestras.

Las propiedades paramagnéticas de los híbridos con base polimérica y de GO indican que la conversión del centro metálico de bajo espín a uno de alto espín electrónico se llevó acabo adecuadamente tras la funcionalización por enlace de coordinación sobre los grupos carboxilato. Los valores de momento magnético permanente del híbrido de GO son mayores que aquellos de los híbridos de polímeros. Lo anterior posiblemente se debe a que en el caso del primero, la reacción está favorecida ya que tanto los cationes como el GO poseen estructuras planas, mientras que en el caso del segundo, existe una competencia de los cationes con las moléculas del disolvente, como se determinó mediante los cálculos teóricos.

Los resultados de este trabajo muestran que a través una técnica sencilla y ecológicamente viable, se pueden obtener híbridos con propiedades paramagnéticas, lo cual abre las puertas hacia su estudio y aplicación en diversas áreas, tales como en catálisis y dispositivos espintrónicos.

Referencias

- 1. Basiuk, V., Alzate-Carvajal, N., Henao-Holguín, L. V., Rybak-Akimova, E. V. & Basiuk, E. V. Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel(II): Generation of paramagnetic centers. *Appl. Surf. Sci.* **371**, 16–27 (2016).
- 2. Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K. & Dobson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. Appl. Phys.* **36**, R167–R181 (2003).
- 3. Arruebo, M., Fernández-Pacheco, R. & Ibarra, R. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nano Today* **2**, 22–32 (2007).
- 4. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *J. Biosci. Bioeng.* **100**, 1–11 (2005).
- 5. Lu, A.-H. *et al.* Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **43**, 4303–4306 (2004).
- 6. Tsang, S. C., Caps, V., Paraskevas, I., Chadwick, D. & Thompsett, D. Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **43**, 5645–5649 (2004).
- 7. Bucak, S., Jones, D. A., Laibinis, P. E. & Hatton, T. A. Protein separations using colloidal magnetic nanoparticles. *Biotechnol. Prog.* **19**, 477–484 (2003).
- 8. Martin, C. R. & Kohli, P. The emerging field of nanotube biotechnology. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2**, 29–37 (2003).
- Son, S. J., Reichel, J., He, B., Schuchman, M. & Lee, S. B. Magnetic Nanotubes for Magnetic-Field-Assisted Bioseparation, Biointeraction, and Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 7316–7317 (2005).
- 10. Wang, J. *et al.* Microfluidic synthesis of ultra-small magnetic nanohybrids for enhanced magnetic resonance imaging. *J. Mater. Chem. C***3**, 12418–12429 (2015).
- 11. Lu, A.-H., Salabas, E. L. & Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222–1244 (2007).
- 12. Sun, C., Lee, J. S. & Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1252–1265 (2008).
- 13. Small, A. & Johnston, J. Novel hybrid materials of magnetic nanoparticles and cellulose fibers. *J. Colloid Interface Sci.* **331**, 122–126 (2009).
- 14. Rao, C. N. R., Cheetham, A. K. & Thirumurugan, A. Hybrid inorganic–organic materials: a new family in condensed matter physics. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 83–202 (2008).
- 15. Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B. & Gupta, S. N. Graphene Oxide–MnFe2O4 Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17426–17436 (2014).
- Abellán, G., Martí-Gastaldo, C., Ribera, A. & Coronado, E. Hybrid Materials Based on Magnetic Layered Double Hydroxides: A Molecular Perspective. *Acc. Chem. Res.* 48, 1601– 1611 (2015).
- 17. Magnetic Susceptibility Balance. *Sherwood Scientific, Ltd* Available at: http://www.sherwood-scientific.com/msb/msbindex.html. (Accessed: 1st November 2019)
- 18. Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*. (Spinger, 2007).
- 19. Bain, G. A. & Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **85**, 532 (2008).
- 20. Magnetic Susceptibility. *La Salle University* Available at: http://www1.lasalle.edu/~prushan/IC-articles/Magnetic%20Susceptibility-Handout.pdf. (Accessed: 1st November 2019)
- 21. Lancaster, Jr. & Jack R. *The bioinorganic chemistry of nickel.* **108**, (VCH Verlagsgesellschaft, 1989).
- 22. Atkins, P. & Overton, T. *Inorganic Chemistry*. (OUP Oxford, 2010).
- 23. Sutton, D. *Espectros Electrónicos de los metales de Transición*. (Reverte S.A., 1985).
- 24. Marsault, E. & Peterson, M. L. Macrocycles Are Great Cycles: Applications, Opportunities, and Challenges of Synthetic Macrocycles in Drug Discovery. *J. Med. Chem.* **54**, 1961–2004 (2011).
- 25. Liu, Z., Nalluri, S. K. M. & Stoddart, J. F. Surveying macrocyclic chemistry: from flexible crown ethers to rigid cyclophanes. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2459–2478 (2017).
- 26. Shetty, D., Khedkar, J. K., Park, K. M. & Kim, K. Can we beat the biotin–avidin pair?: cucurbit[7]uril-based ultrahigh affinity host–guest complexes and their applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 8747–8761 (2015).
- 27. Barrow, S. J., Kasera, S., Rowland, M. J., del Barrio, J. & Scherman, O. A. Cucurbituril-Based Molecular Recognition. *Chem. Rev.* **115**, 12320–12406 (2015).
- 28. Isaacs, L. Stimuli Responsive Systems Constructed Using Cucurbit[n]uril-Type Molecular Containers. *Acc. Chem. Res.* **47**, 2052–2062 (2014).
- 29. Assaf, K. I. & Nau, W. M. Cucurbiturils: from synthesis to high-affinity binding and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 394–418 (2014).
- Lindoy, L. F., Park, K.-M. & Lee, S. S. Metals, macrocycles and molecular assemblies macrocyclic complexes in metallo-supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 42, 1713– 1727 (2013).
- 31. Melson, G. *Coordination Chemistry of Macrocyclic compounds*. (Plenum Press, 1989).
- 32. Lindoy, L. F. The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes by L. F. Lindoy. *Cambridge Core* (1989). Available at: /core/books/chemistry-of-macrocyclic-ligand-complexes/C6991551F8EF94069AEE091C66498D0D. (Accessed: 8th May 2019)
- 33. Steed, J. W. & Gale, P. A. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials.* **8**, (Wiley, 2012).
- 34. Kaya, S., Kariper, S. E. & Kaya, C. Effect of Some Electron Donor and Electron Acceptor Groups on Stability of Complexed According to the Principle of HSAB. *J. New Results Sci.* **4**, 82–89 (2014).
- 35. Datta, A., Sadhu, A., Santra, S. & Shivaprasad, S. M. Pd nanoparticle concentration dependent self-assembly of Pd@SiO2 nanoparticles into leaching resistant microcubes. *Chem. Commun.* **50**, 10510–10512 (2014).
- 36. Pearson, R. G. *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*. (Wiley-VCH, 1997).
- 37. Izatt, R. M., Pawlak, Krystyna., Bradshaw, J. S. & Bruening, R. L. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules. *Chem. Rev.* **95**, 2529–2586 (1995).
- 38. Izatt, R. M. *et al.* Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction. *Chem. Rev.* **85**, 271–339 (1985).
- 39. De Jong, F. & Reinhoudt. Stability and Reactivity of Crown-Ether Complexes. **17**, 279–433 (1980).
- 40. Chen, L., Grootenhuis, P. D. J. & Bos, M. Stability constants for some divalent metal ion/crown ether complexes in methanol determined by polarography and conductometry. *Anal. Chim. Acta* **201**, 117–125 (1987).
- 41. Izzat, R. *Macrocyclic and Supramolecular Chemistry*. (John Wiley & Sons, Inc., 2016).
- Basiuk, E. V., Basiuk, V. V., Gomez-Lara, J. & Toscano, R. A. A Bridged High-Spin Complex Bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl- 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicarboxylate Diperchlorate Monohydrate. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 38, 45–56 (2000).

- 43. Basiuk, E. V., Basiuk, V. & Hernández-Ortega, S. (C-rac-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-κ4N)(nicotinato-0,0')nickel(II) perchlorate. *Acta Crystrallographica Section C***C57**, (2001).
- 44. Weeks, J. M., Taylor, M. R. & Wainwright, K. P. Formation constants for complexes of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,7-diacetic acid and the crystal structure of its nickel(II) complex. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **0**, 317–322 (1997).
- 45. Evers, A. Stability of the complex of nickel(II) with cyclam. *Inorganica Chim. Acta* **160**, 245–248 (1989).
- 46. Carey, F. *Química Orgánica*. Polímeros Sintéticos, (McGraw Hill, 2006).
- 47. van Krevelen, D. W. & Nijenhuis, K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. (Elsevier, 2009).
- 48. Husband, J. C. & Adams, J. M. Shear-induced aggregation of carboxylated polymer latices. *Colloid Polym. Sci.* **270**, 1194–1200 (1992).
- 49. Muroi, S., Hosoi, K. & Ishikawa, T. Alkali solubility of carboxylated polymer emulsions. *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1963–1978 (1967).
- 50. Okubo, M., Kanaida, K. & Matsumoto, T. Production of anomalously shaped carboxylated polymer particles by seeded emulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **265**, 876–881 (1987).
- 51. Okubo, M., Kanaida, K. & Matsumoto, T. Preparation of carboxylated polymer emulsion particles in which carboxyl groups are predominantly localized at surface layer by using the seeded emulsion polymerization technique. *J. Appl. Polym. Sci.* **33**, 1511–1516 (1987).
- 52. Bilalis, P., Chatzipavlidis, A., Tziveleka, L.-A., Boukos, N. & Kordas, G. Nanodesigned magnetic polymer containers for dual stimuli actuated drug controlled release and magnetic hyperthermia mediation. *J. Mater. Chem.* **22**, 13451–13454 (2012).
- 53. Chung, T.-H., Chang, J.-Y. & Lee, W. C. Application of magnetic poly(styrene–glycidyl methacrylate) microspheres for immunomagnetic separation of bone marrow cells. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1635–1638 (2009).
- 54. Bavelloni, A., Piazzi, M., Raffini, M., Faenza, I. & Blalock, W. L. Prohibitin 2: At a communications crossroads. *IUBMB Life* **67**, 239–254 (2015).
- 55. Fujii, S., Hamasaki, H., Abe, H., Yamanaka, S. & Ohtaka, A. One-step synthesis of magnetic iron-conducting polymer–palladium ternary nanocomposite microspheres with applications as a recyclable catalyst. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4427–4430 (2013).
- 56. Liu, B., Zhang, D., Wang, J., Chen, C. & Yang, X. Multilayer Magnetic Composite Particles with Functional Polymer Brushes as Stabilizers for Gold Nanocolloids and Their Recyclable Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **117**, 6363–6372 (2013).
- 57. Pavía-Sanders, A., Zhang, S., Flores, J. A., Sanders, J. E. & Raymond, J. E. Robust Magnetic/Polymer Hybrid Nanoparticles Designed for Crude Oil Entrapment and Recovery in Aqueous Environments. *ACS Nano* **7**, 7552–7561 (2013).
- 58. Takafuji, M., Ide, S., Ihara, H. & Xu, Z. Preparation of Poly(1-vinylimidazole)-Grafted Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Metal Ions. *Chem. Mater.* **16**, 1977–1983 (2004).
- 59. Yan, H., Cheng, X. & Sun, N. Synthesis of Multi-core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Microspheres for Rapid Recognition of Dicofol in Tea. *J. Agric. Food Chem.* **61**, 2896–2901 (2013).
- 60. Cavallini, M., Gomez-Segura, J., Ruiz-Molina, D., Massi, M. & Albonetti, C. Magnetic Information Storage on Polymers by Using Patterned Single-Molecule Magnets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 888–892 (2005).
- 61. He, L., Wang, M., Ge, J. & Yin, Y. Magnetic Assembly Route to Colloidal Responsive Photonic Nanostructures. *Acc. Chem. Res.* **45**, (2012).

- 62. Rajca, A. Organic Diradicals and Polyradicals: From Spin Coupling to Magnetism? *Chem. Rev.* **94**, 871–893 (1994).
- 63. Döbbelin, M., Jovanovski, V., Llarena, I., Marfil, L. J. C. & Cabañero, G. Synthesis of paramagnetic polymers using ionic liquid chemistry. *Polym. Chem.* **2**, 1275–1278 (2011).
- 64. Miller, J. S. The quest for magnetic polymers—caveat emptor. *Adv. Mater.* **4**, 435–438 (1992).
- 65. Yu, X., Yuan, X., Zhao, Y. & Ren, L. Synthesis of paramagnetic polymers based on polyethyleneimine (PEI). *RSC Adv.* **5**, 92207–92211 (2015).
- 66. Korshak, Y. V., Medvedeva, T. V. & Ovchinnikov, A. A. Organic Polymer Ferromagnet. *Nature* **326**, 370–372
- 67. Ritthidej, G. C. Nasal Delivery of Peptides and Proteins with Chitosan and Related Mucoadhesive Polymers. *Pept. Protein Deliv.* 47–68 (2011). doi:10.1016/B978-0-12-384935-9.10003-3
- 68. Wiśniewska, M., Urban, T., Grządka, E., Zarko, V. I. & Gun'ko, V. M. Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica–alumina. *Colloid Polym. Sci.* **292**, 699–705 (2014).
- 69. Stoddart, R. W., Spires, I. P. & Tipton, K. F. Solution properties of polygalacturonic acid. *Biochem. J.* **114**, 863–870 (1969).
- 70. Mohanty, S., Das, B. & Dhara, S. Poly(maleic acid) A novel dispersant for aqueous alumina slurry. *J. Asian Ceram. Soc.* **1**, 184–190 (2013).
- 71. Jiao, A.-Y., Li, Z.-S. & Bao, L.-C. Poly(acrylic acid-co-maleic acid) for the enhanced treatment of Cu (II)-loaded aqueous solution and its reuse by ultrafiltration–electrolytic process. *Desalination* **322**, 29–36 (2013).
- 72. Errol, L. *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics.* (2003).
- 73. Young, D. C. *Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems.* (2001).
- 74. Schlick, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide An Interdisciplinary Guide*. (Springer).
- 75. Cygran, R. T. Molecular Modeling Theory: Applications in the Geoscience. *Rev. Minerol. Geochem.* (2001).
- 76. Allen, M. P. Introduction to Molecular Dynamics Simulation. *John von Neumann Institute for Computing* (2004).
- 77. Myerson, A. S. Molecular Modeling Applications in Crystallization. *Cambrige Univ.* (2005).
- 78. Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.* **9**, 868 (2010).
- 79. Falcao, E. H. & Wudl, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**, 524–531 (2007).
- 80. Liu, J., Tang, J. & Gooding, J. J. Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene. *J. Mater. Chem.* **22**, 12435–12452 (2012).
- 81. Saini, D. Synthesis and functionalization of graphene and application in electrochemical biosensing. *Nanotechnol Rev* **5**, 393–416 (2016).
- 82. Suk, J. W., Piner, R. D., An, J. & Ruoff, R. S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**, 6557–6564 (2010).
- 83. Zhu, Y., Murali, S. & Cai, W. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications Zhu 2010 Advanced Materials. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
- 84. R. Dreyer, D., Park, S., W. Bielawski, C. & S. Ruoff, R. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010).
- 85. Pei, S. & Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **50**, 3210–3228 (2012).

- 86. He, H., Klinowski, J. & Forster, M. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53–56 (1998).
- 87. Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H.-M. & Ren, W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nat. Commun.* **9**, 145 (2018).
- 88. Dreyer, D. R., Todd, A. D. & Bielawski, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5288–5301 (2014).
- 89. Moo, J. G. S., Khezri, B., Webster, R. D. & Pumera, M. Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption. *ChemPhysChem* **15**, 2922–2929 (2014).
- 90. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1481–1487 (1898).
- 91. Brodie, B. C. On the Atomic Wight of Graphite. *Philos Trans R Soc Lond.* **14**, 249–259 (1859).
- 92. Hofmann, U. & König, E. Untersuchungen über Graphitoxyd. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **234**, 311–336 (1937).
- 93. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339–1339 (1958).
- 94. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A. & Sun, Z. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
- 95. Yang, X., Cheng, C., Wang, Y., Qiu, L. & Li, D. Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage. *Science* **341**, 534–537 (2013).
- 96. Aarhus University. Graphene Chemistry. *Org. Surf. Chem.* (2014).
- 97. Wang, H., Yang, Y., Liang, Y., Robinson, J. T. & Li, Y. Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium–Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Lett.* **11**, 2644–2647 (2011).
- Park, S., Lee, K.-S., Bozoklu, G., Cai, W. & Nguyen, S. T. Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. *ACS Nano* 2, 572–578 (2008).
- 99. Medhekar, N. V., Ramasubramaniam, A., Ruoff, R. S. & Shenoy, V. B. Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties. *ACS Nano* **4**, 2300–2306 (2010).
- 100. Chen, H., Müller, M. B., Gilmore, K. J., Wallace, G. G. & Li, D. Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper. *Adv. Mater.* **20**, 3557–3561 (2008).
- 101. Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D. & Dommett, G. H. B. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **448**, 457 (2007).
- 102. Lee, W., Jung, B. M. & Byun. Simultaneous enhancement of mechanical, electrical and thermal properties of graphene oxide paper by embedding dopamine. *Carbon* **65**, 296–304 (2013).
- 103. Joshi, R. K., Alwarappan, S. & Yoshimura, M. Graphene oxide: the new membrane material. *Appl. Mater. Today* **1**, 1–12 (2015).
- 104. Feng, Y. P., Shen, L., Yang, M., Wang, A. & Zeng, M. Prospects of spintronics based on 2D materials. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **7**, e1313 (2017).
- 105. Hill, E. W., Geim, A. K., Novoselov, K., Schedin, F. & Blake, P. Graphene Spin Valve Devices. *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2694–2696 (2006).
- 106. Ajejas, F., Gudín, A., Guerrero, R., Anadón Barcelona, A. & Diez, J. M. Unraveling Dzyaloshinskii–Moriya Interaction and Chiral Nature of Graphene/Cobalt Interface. *Nano Lett.* **18**, 5364–5372 (2018).

- 107. Hay, R. W., Lawrance, G. A. & Curtis, N. F. A convenient synthesis of the tetra-azamacrocyclic ligands trans-[14]-diene, tet a, and tet b. *J. Chem. Soc. Perkin* 1 0, 591–593 (1975).
- 108. Tait, A. M., Busch, D. H. & Curtis, N. F. *5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclo-Tetradecane-2, ll-Diene (5,7,7,12,14,14-Me6 [141 -4,ll-Diene-l,4,8,1 l-N4) Complexes.* (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
- 109. Long, D. A. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 905–905 (2004).
- 110. Cotton, F. A., Wilkinson, G. & Murillo, A. C. *Advanced Inorganic Chemistry*. (John Wiley & Sons, Inc., 1999).
- 111. Curtis, N. F. & Curtis, Y. M. Some Nitrato-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions. *Inorg. Chem.* **4**, 804–809 (1965).
- 112. Jucureanu, V., Matei, A. & Avram, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46**, 502–520 (2016).
- 113. Bîru, E. I. & Iovu, H. Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy. *Raman Spectrosc.* (2018). doi:10.5772/intechopen.73487

Anexo I: Materiales y técnicas de caracterización

Materiales

Los complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) se elaboraron empleando cyclen (1,4,7,10-Tetraazaciclododecano, pureza de 97%), cyclam(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, pureza de 98%), acetato de Ni(II) tetrahidratado ($Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O_{,}$ pureza de 99.9%), ácido perclórico ($HClO_4$, solución al 70%), hidróxido de amonio (NH_4OH , solución al 28-30%), metanol (CH_3OH anhidro, pureza de 99.8%), etanol (CH_3CH_2OH anhidro, pureza de 99.8%) e isopropanol ($CH_3CH(OH)CH_3$ anhidro, pureza de 99.8%) adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich, Inc.

Los polímeros funcionalizados, poly(acrylic acid) (PAA, $(C_3H_4O_2)_n$) $M_v \sim 450,000$, polygalacturonic acid (PGA, $(C_6H_8O_6)_n$) $M_r \sim 25,000 - 50,000$ (lit.) y poly(acrylic acid-comaleic acid) solution (PAMA, $[(C_3H_4O_2)_x(C_4H_4O_4)_y]$) $M_w \sim 3,000,50 \text{ wt.} \% \text{ in } H_2O$, fueron adquiridos en Sigma Aldrich, Inc.

El óxido de grafeno empleado para la elaboración de p-GO fue obtenido de CheapTubes Inc. Está reportado que fue sintetizado por el método de Hummers y que posee una pureza del 99%. El tamaño de las hojas se encuentra entre 300 y 800 nm mientras que el espesor es de 0.7-1,2 nm (material multicapa).

Técnicas de caracterización

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron empleando un espectrómetro Nicolet Nexus 670 y las mediciones fueron realizadas a presión y temperatura ambiente. Las pastillas se elaboraron mezclando la muestra en cuestión (2% de la masa total de la pastilla) y KBr. Los espectros Raman fueron adquiridos en el Microscopio Witec confocal AF acoplado a espectroscopía Raman. Se empleó el láser de luz verde (532 nm) con una potencia de 3.56 mW; las mediciones se realizaron bajo condiciones de presión y temperatura ambiente y sin interferencia de luz externa. Los espectros Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se recolectaron en un intervalo de 200-800 nm en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR de Agilent.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza Sherwood Scientific, a temperatura ambiente y empleando tubos especiales de vidrio de borosilicato de alta pureza (libre de impurezas paramagnéticas). La geometría perfectamente cilíndrica de los tubos permite conocer el volumen contenido con tan solo medir la altura de la columna de la muestra. En primer lugar, se pesa un tubo propio de la balanza de susceptibilidad magnética (m_0) y se registra su lectura en la balanza (R_0). A continuación, la muestra se muele finamente en un mortero de ágata y posteriormente se introduce dentro del tubo, asegurando un buen empaquetamiento para evitar la presencia de oxígeno, el cual contribuye al efecto paramagnético. La altura de la columna (h) se registra con un Vernier, se determina la masa del tubo con la muestra (m) y se introduce en la balanza (R).

Los cálculos computacionales fueron desarrollados en colaboración en el grupo del doctor Vladimir Basiuk.

La caracterización morfológica del GOp funcionalizado con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II) se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), para lo cual se empleó un equipo JEOL J5M-6510LV operando en 20 kV. La cuantificación de níquel presente en las muestras funcionalizadas se realizó mediante la la técnica EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), acoplada a al mismo sistema (SEM-EDS).

Anexo II: Espectros FTIR de polímeros y p-GO funcionalizados con complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)



Figura 42. Espectros FTIR de PAA, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química. |PAA



Figura 43. Espectros FTIR de PAA, $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.



Figura 44. Espectros FTIR de PGA, $[Ni(cyclen)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.





Figura 45. Espectros FTIR de PGA, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.

Figura 46. Espectros FTIR de PGA, $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.





Figura 47. Espectros FTIR de PAMA, [Ni(cyclen)](ClO₄)₂ y del producto de la funcionalización

Figura 48. Espectros FTIR de PAMA, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.



Figura 49. Espectros FTIR de PAMA, $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.





Figura 50. Espectros FTIR de p-GO, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.

Figura 51. Espectros FTIR de p-GO, $[Ni(tet b)](ClO_4)_2$ y del producto de la funcionalización química.



Anexo III: Cálculo de correcciones diamagnéticas

Compuesto	Cyclen	Cyclam	Tet b
Fórmula	$C_8 H_{20} N_4$	$C_{12}H_{24}N_4$	$C_{16}H_{36}N_4$
Estructura		\frown	
	_NH HN	NH HN	Ť Ť
			\sim
Suma	$\sum D_{1} = -6.00(8) - 2.93(20)$	$\sum D_{1} = -6.00(12) - 2.93(24)$	$\sum D_{1} = -6.00(16) - 2.93(36)$
$\left(10^{-6} cm^3\right)$	$\sum B_{l} = 0.00(0) = 2.00(20)$	$\sum D_{l} = 0.00(12) - 2.00(21)$	$\sum D_{l} = 0.00(10) - 2.00(00)$
$\left(\frac{10}{mol} \right)$	- 5.55(4)	- 5.55(4)	- 5.55(4)
Suma de Ó			
correcciones	-128.8	-164.52	-223.68
diamagnéticas			
$\left(10^{-6}\frac{cm^3}{mol}\right)$			

Tabla 34. Correcciones diamagnéticas de macrociclos-tetraaza

Tabla 35. Correcciones diamagnéticas de monómeros (contemplando grupo carboxilato)



Anexo IV: Energía absoluta de polímeros funcionalizados con 1 a 20 unidades de complejos tetraaza-macrocíclicos de Ni(II)

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Sin dinámica molecular $E_{absoluta}$ $\left(\frac{kcal}{mol}\right)$	Dinámica molecular $E_{absoluta} \left(\frac{kcal}{mol}\right)$
PAA		95.817253	80.589249
[Ni(cyclen)]		101.394608	101.394600
PAA-1Ni	10	165.726685	137.332993
PAA-2Ni	7,13	189.115982	165.944366
PAA-3Ni	5,10,15	228.059189	218.138138
PAA-4Ni	4,8,12,16	278.032074	261.233856
PAA-5Ni	3,7,10,13,17	313.269775	287.511200
PAA-6Ni	3,6,9,12,15,18	455.258759	442.243683
PAA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	478.44104	445.802094
PAA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	448.209351	411.884369
PAA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	506.530365	488.941193
PAA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	628.939575	526.889343
PAA-20Ni	1 a 20	1070.81604	1045.300171

 Tabla 36. Energía absoluta de PAA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclen)]

Tabla 37. Energía absoluta de PAA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclam)]

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Sin dinámica molecular $E_{absoluta}\left(rac{kcal}{mol} ight)$	Dinámica molecular $E_{absoluta} \left(\frac{kcal}{mol}\right)$
PGA		95.817253	80.589249
[Ni(cyclam)]		122.654579	122.654572
PGA-1Ni	10	151.714172	138.431229
PGA-2Ni	7,13	207.196945	192.630142
PGA-3Ni	5,10,15	262.435425	241.925293
PGA-4Ni	4,8,12,16	319.789124	301.292328
PGA-5Ni	3,7,10,13,17	381.193329	355.566162
PGA-6Ni	3,6,9,12,15,18	441.414703	390.661163
PGA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	510.455078	473.249786
PGA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	658.167542	526.845581
PGA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	616.402222	557.899963
PGA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	685.153137	616.887939
PGA-20Ni	1 a 20	1251.994873	1138.440796

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Sin dinámica molecular $E_{absoluta}\left(\frac{kcal}{mol}\right)$	Dinámica molecular $E_{absoluta}\left(rac{kcal}{mol} ight)$
PGA		318.452637	246.544357
[Ni(cyclen)]		101.3946	101.3946
PGA-1Ni	10	363.696106	300.475311
PGA-2Ni	7,13	407.402008	316.833069
PGA-3Ni	5,10,15	449.070313	381.225464
PGA-4Ni	4,8,12,16	495.152893	404.622772
PGA-5Ni	3,7,10,13,17	547.974304	486.992188
PGA-6Ni	3,6,9,12,15,18	566.757935	506.8974
PGA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	616.892639	529.581848
PGA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	670.854187	598.827209
PGA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	712.564819	637.05426
PGA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	747.002747	676.94281
PGA-20Ni	1 a 20	1122.125366	1069.93396

Tabla 38. Energía absoluta de PGA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclen)]

Tabla 39. Energía absoluta de PGA funcionalizado con 1 a 20 unidades de [Ni(cyclam)]

Compuesto	Posiciones funcionalizadas	Sin dinámica molecular $E_{absoluta} \left(\frac{kcal}{mol}\right)$	Dinámica molecular $E_{absoluta}\left(\frac{kcal}{mol}\right)$
PGA		318.452637	246.544357
[Ni(cyclam)]		122.654579	122.654572
PGA-1Ni	10	378.448395	300.193481
PGA-2Ni	7,13	436.560638	337.983032
PGA-3Ni	5,10,15	496.404083	394.546722
PGA-4Ni	4,8,12,16	550.455383	461.377869
PGA-5Ni	3,7,10,13,17	610.165222	499.776184
PGA-6Ni	3,6,9,12,15,18	664.880554	561.953369
PGA-7Ni	2,5,7,11,14,16,19	739.588867	612.185974
PGA-8Ni	1,4,7,10,11.13,17,20	795.146606	684.173401
PGA-9Ni	1,4,7,10,12,14,17,20	839.08606	726.078003
PGA-10Ni	1,3,5,7,9,11,13,15,17,19	971.586609	855.429096
PGA-20Ni	1 a 20	1893.35413	1705.99036