

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	3
AGRADECIMIENTOS	4
ÍNDICE DE CONTENIDOS	5
ÍNDICE DE TABLAS	8
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
CAPÍTULO 1 Introducción	11
1. Problemática actual sobre tratamiento de agua	12
2. Polímeros inteligentes (Smart Polymers) y Nano-Polímeros	13
2.1. Clasificación y características de los polímeros inteligentes	13
2.2. Usos y aplicaciones de los Polímeros inteligentes	15
3. Dendrímeros	17
3.1. Estructura, propiedades e interacciones comunes	18
3.2. Dendrímero PAMAM	19
3.3. Funcionalización de dendrímeros	21
4. Interacciones Metal-Polímero	22
CAPÍTULO 2 Hipótesis y Objetivos	24
1. Hipótesis	25
2. Objetivos	25
CAPÍTULO 3 Fundamentos	26
1. Complejos de coordinación	27
2. Bases teóricas de química computacional	34
CAPÍTULO 4 Metodología	44
I. Diseño de sistemas PAMAM-metal	45
II. Optimización geométrica de estructuras	47
III. Cálculo de energías de interacción (E_{Int}) específicas entre dendrímero-metal	47
CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión	49
1. PAMAM G0 no funcionalizado	50
1.1. Resultados Experimentales	50
1.2. Resultados computacionales	54
2. Resultados Grupos terminales	62
CAPÍTULO 6 Conclusiones	71
Referencias	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Purificación de agua mediante polímeros inteligentes.	13
Figura 1.2. Topologías de polímeros.....	15
Figura 1.3. Nanomateriales evaluados y utilizados para purificación de agua.	17
Figura 1.4. Esquema de la estructura de un dendrímero.	18
Figura 1.5. Representación esquemática de un dendrímero de segunda generación (G2).....	19
Figura 1.6. Estructura de un dendrímero PAMAM G5.....	20
Figura 3.1. Geometrías comunes para números de coordinación A) 2, B) y C) 4 y D) 6.	27
Figura 3.2. Esquema representativo de la teoría de enlace de valencia aplicada en la formación de H ₂	28
Figura 3.3. Representación gráfica de orbitales <i>d</i>	29
Figura 3.4. Representación gráfica de coordinación con geometría tetraédrica.	30
Figura 3.5. Geometría de coordinación de tipo cuadrado planar.	30
Figura 3.6. Energías de orbitales en geometría planar.	31
Figura 3.7. Separaciones relativas (Δ) de los orbitales <i>d</i> , por el campo cristalino en a) spín alto y b) spín bajo.	32
Figura 3.8. Absorción de luz de complejos metálicos.....	33
Figura 3.9. Esquema de orbitales moleculares de un complejo tipo ML ₆	34
Figura 3.10. Densidad de carga de valencia y de <i>core</i> a) en el estado fundamental del Si; b) en un estado excitado.	40
Figura 3.11. Superficie de energía potencial.....	42
Figura 3.12. Fragmento de salida de cálculo de frecuencias y correcciones energéticas.....	43
Figura 4.1. Fragmentos de dendrímero PAMAM-G0 a estudiar. a) Dendrímero PAMAM-G0, b) núcleo del dendrímero, c) unión de monómeros de amidoamina.	45
Figura 5.1. Esquema de la síntesis divergente de PAMAM-G0	50
Figura 5.2. Espectros de absorción de la solución de PAMAM G0 con diferentes concentraciones de soluciones acuosas de a) Cu ⁺² , b) Ni ⁺² y c) Zn ⁺²	52
Figura 5.3. Variación de la intensidad fotoluminiscente del PAMAM_G0 con respecto a la concentración de iones metálicos en la solución del dendrímero.....	53

Figura 5.4. Estructura optimizada del núcleo PAMAM G0 nivel B3LYP/6-311g(d,p), donde los sitios a) <i>centro</i> y b) <i>amida</i> son los lugares de coordinación con el metal.	55
Figura 5.5. Estructura optimizada del fragmento <i>rama</i> de PAMAM G0 nivel B3LYP/6-311g(d,p). a) corresponde al sitio de coordinación del metal.	55
Figura 5.6. Complejos optimizados fragmento <i>núcleo</i> en sitio <i>núcleo</i> para cada uno de los metales a nivel B3LYP/6-311g(d,p)//LANL2DZ, a) $Ni^{+2}_{m=1}$, b) Cu^{+2} , c) $Ni^{+2}_{m=3}$ y d) Zn^{+2}	57
Figura 5.7. Complejos optimizados fragmento <i>núcleo</i> en sitio <i>amida</i> de los metales a) $Ni^{+2}_{m=1}$ y b) Cu^{+2} a nivel B3LYP/6-311g(d,p)//LANL2DZ.	60
Figura 5.8. Complejos optimizados fragmento <i>rama</i> para cada uno de los metales a) Cu^{+2} , b) $Ni^{+2}_{m=1}$, c) $Ni^{+2}_{m=3}$ y d) con Zn^{+2} a nivel B3LYP/6-311g(d,p)//LANL2DZ.	61
Figura 5.9. Geometría optimizada de la unión de dos moléculas de arginina al amino terminal de PAMAM G0 a nivel semi-empírico PM6.....	63
Figura 5.10. Estructuras optimizadas de complejo argininas-metal con a) Cu(II), b) Ni(II) $m=1$, c) Ni(II) $m=3$ y d) Zn(II) a nivel semi-empírico PM6.....	64
Figura 5.11. Geometría optimizada de la unión de dos moléculas de lisina al amino terminal de PAMAM G0 a nivel semi-empírico PM6.....	65
Figura 5.12. Estructuras optimizadas de complejo lisinas-metal con a) Cu(II), b) Ni(II) singlete, c) Ni(II) triplete y d) Zn(II) a nivel semi-empírico PM6.....	66
Figura 5.13. Geometría optimizada de la unión de dos moléculas de asparagina al amino terminal de PAMAM G0 a nivel semi-empírico PM6.....	67
Figura 5.14. Estructuras optimizadas de complejo asparaginas-metal con a) Cu(II), b) Ni(II) singlete, c) Ni(II) triplete y d) Zn(II) a nivel semi-empírico PM6.	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Metales en estudio y sus características.	46
Tabla 5.1. Energía de fragmento núcleo y correcciones de ZPE y entalpía (valores expresados en u.a.).....	56
Tabla 5.2. Energías de interacción (E_{int}) para complejo Núcleo-Metal. $E_{\text{corregida}}$ incluye energía electrónica, ZPE y correcciones entálpicas.	56
Tabla 5.3. Distancias (en Å) entre el metal y átomos del núcleo en el sitio de unión 1.	59
Tabla 5.4. Energías de interacción para complejos Monómeros-Metal.....	60
Tabla 5.5. Energías de interacción de complejos Argininas-Metal. Valores en kcal/mol.	63
Tabla 5.6. Energías de interacción de complejos Lisinas-Metal. Valores en kcal/mol.....	65
Tabla 5.7. Energías de interacción de complejos Asparaginas-Metal. Valores en kcal/mol.	68
Tabla 5.8. Tabla comparativa de energías de interacción E_{int} grupo terminal-metal. Valores en kcal/mol.	69