

# ¿NANOMATERIALES DE NITRURO DE BORO CON ENLACES HOMONUCLEARES?

¿BORON NITRIDE NANOMATERIALS WITH HOMONUCLEAR BONDS?

Luz María Palomino Asencio (1)  
Noe Brígido Salvador (2)  
María Corazón Flores Bautista (3)  
Ernesto Chigo Anota (4)

<https://orcid.org/0000-0003-0053-5614>  
<https://orcid.org/0009-0004-9105-2881>  
<https://orcid.org/0000-0002-0683-4079>  
<https://orcid.org/0000-0001-6037-7123>

Año 10 No. 30

Recibido: 16/mayo/2023

Aprobado: 15/abril/2024

Publicado: 30/mayo/2024

(1, 2) Estudiantes de Doctorado en Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 72570, Puebla México

(3) Colaboradora de la Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 72570, Puebla México

(4) Cuerpo Académico Ingeniería en Materiales-Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 72570, Puebla México

luz.palomino@alumno.buap.mx

noe.brigido@alumno.buap.mx

corazon.flores@alumno.buap.mx

ernesto.chigo@correo.buap.mx(\*)

## RESUMEN

Los nanomateriales compuestos de átomos de boro y nitrógeno (comúnmente llamado nitruro de boro) han tenido gran interés desde el aislamiento de la monocapa de carbono o grafeno. Esto es debido a la diversidad de aplicaciones, entre ellas, sensores, medicina, en baterías, entre otras, Esto debido a sus diversas propiedades, entre ellas la alta estabilidad térmica, resistencia a la oxidación, propiedades mecánicas mejores que los nanotubos de carbono, etc. Siendo la característica esencial la de poseer enlaces de tipo heteronuclear (esto es, constituido de diferentes elementos químicos, tal como B-N). Lo que ha provocado que para ciertos tipos de moléculas orgánicas y/o inorgánicas el proceso de adsorción se dificulte, por lo que a través de la permutación de los átomos, aplicadas a diversas estructuras, se logró tener los enlaces homonucleares (enlaces constituidos del mismo tipo de elemento químico) permitiéndonos mejorías en dicho proceso de adsorción de diversas moléculas de interés.

Palabras claves: Grafeno, nitruro de boro, simulaciones moleculares, fullereno, enlaces homonucleares

## ABSTRACT

Nanomaterials composed of boron and nitrogen atoms (commonly called boron nitride) have been of significant interest since the isolation of the carbon or graphene monolayer. This is due to the diversity of applications, which include sensors, medicine, and batteries, among others. Diverse properties, such as high thermal stability, resistance to oxidation, and superior mechanical properties compared to carbon nanotubes, contribute to this. The key feature is its heteronuclear bond type, which consists of diverse chemical elements like B-N, leading to the formation of specific organic and/or inorganic molecules. The adsorption process is challenging, but occasionally, by applying atom permutations to different structures, we can create homonuclear bonds, which are made up of the same type of chemical element. This allows for improvements in the adsorption process of various molecules of interest.

Keywords: Graphene, boron nitride, molecular simulations, fullerene, homonuclear bonds.

## El nitruro de boro

2004 año del reporte del aislamiento de la monocapa de carbono tejida en forma de panal de abeja, esto es, constituida de una estructura geométrica hexagonal en dos dimensiones, llamado *grafeno*. Dicha estructura provocó una revolución en la nanotecnología debido a la diversidad de sus aplicaciones tecnológicas propuestas en la actualidad (Novoselov et al., 2004). Además, esta situación derivó en el otorgamiento en el 2010 (a André Geim y Kostantin Novoselov) de uno de los premios Nobel más rápidos de la historia. Posteriormente, un año más tarde, 2005, de igual manera se reporta el aislamiento de la monocapa de nitruro de boro o llamado "grafeno blanco" por su apariencia (Novoselov et al., 2005) y de iguales características físicas y químicas que su análogo el grafeno. Este es formado de átomos de boro y nitrógeno en hibridación  $sp^2$ , es decir, constituido por enlaces heteronucleares (formado de diferente tipo de elemento químico tal como B-N) con un valor alto en su energía de cohesión, alta resistencia a la oxidación, propiedades térmicas altas, etc., siendo así características muy atractivas también como su análogo de carbono para sus diversas aplicaciones tecnológicas registradas hasta la actualidad (Pakdel et al., 2014) tales como: diodos led que emiten luz blanca, o en nanomedicina. En esta última aplicación, los problemas de toxicidad para su biocompatibilidad (tanto para nanotubos como nanohojas) se han eliminado, debido a que se sabe, es totalmente dependiente de su tamaño, forma geométrica y estructura química (Şen et al., 2016; Mateti et al., 2018).

Aunque es necesario tener presente que este material fue sintetizado por primera vez en el año 1957 por la compañía General Electric con una estructura cúbica (en la literatura científica conocida como blenda de zinc) y llamado Borazon (Wentorf 1957, 1961). Lo extraordinario resultó en un trabajo reciente de 2014 en donde se menciona que es viable que este material crezca de manera natural en la región del Tibet (Dobrzhinetskaya et al., 2014).

Previo a esto, en 1998, se reporta la obtención del fullereno más pequeño en estos

tipos de elementos químicos,  $B_{12}N_{12}$  entre otras composiciones químicas (Golberg et al., 1998). Este está constituido por seis anillos de cuatro átomos, y ocho anillos de 6 átomos (Figura 1a) y el cual ha causado un revuelo por la gran cantidad de estudios por simulación de tipo molecular (entendido como propiedades locales) o periódico (propiedades en bulto) que se le han realizado debido a que se le ha propuesto como sensor de diversas moléculas de interés ya sean orgánicas y/o inorgánicas. De igual manera, la contribución y poder predictivo de la simulación a nivel periódico se dio en el año de 1994 con la propuesta y posterior síntesis del nanotubo de nitruro de boro de pared múltiple (Rubio et al., 1994). Teniendo en consideración tres formas de obtener dichas estructuras tubulares conocidas como: armchair, zig-zag y quiral. Destacando de este tipo de geometría tubular una de aplicaciones más interesantes (en la que no importa la forma como se obtenga su comportamiento electrónico siempre es la de un aislante), es decir, un prototipo de sensor (dispositivo logrado funcionalizando su superficie con polímeros y nanopartículas de platino) para la detección de glucosa resultando en una alta eficiencia y que esperamos se escale (Wu et al., 2011).

## Generando enlaces homonucleares

Con la finalidad de mejorar el proceso de adsorción de diversas moléculas orgánicas o inorgánicas sobre la superficie de estas estructuras llamadas de baja dimensión (de 0 a 2 dimensiones). Como uno de nuestros objetivos principales en el año 2015 se inició con la propuesta de diseñar bajo el esquema proporcionado por la simulación de tipo molecular, la consideración de obtener enlaces de tipo homonuclear, esto es, enlaces formado por el mismo tipo de átomos, es decir, enlaces boro-boro o nitrógeno-nitrógeno como *primera hipótesis* en nuestra línea de trabajo. Se tomó como base al fullereno de carbono en estructura  $C_{60}$  pero constituido de átomos de boro (en amarillo) y nitrógeno (en color azul) en la composición química de  $B_{24}N_{36}$  (Chigo et al., 2015). Resaltando un hexágono formado por 5 átomos de nitrógeno y uno de boro.

El procedimiento realizado fue el reemplazo de manera directa de los átomos de carbono por átomos de B y N provocando los enlaces homonucleares de nitrógeno (Figura 1b). En este caso se analizó la adsorción de la molécula de óxido nítrico (NO, por sus siglas en inglés) con la finalidad de protegerla de ser disociada o que logre formar otro compuesto con la molécula de superóxido ( $O_2^-$ ), el peroxinitrito (un oxidante), dada su importancia en el estrés oxidativo que puede derivar en la diabetes mellitus tipo II entre otras enfermedades actuales.

En el 2016 (Chigo et al., 2016), se propusieron estos enlaces sobre estructuras tubulares reemplazando los átomos de boro por nitrógeno (con enlaces homonucleares de boros) y viceversa (con enlaces homonucleares de nitrógenos) considerando la llamada estructura arm chair o silla con brazo, en los que una de las principales características es la transición de un material aislante a uno semiconductor y su bajo valor de la función trabajo, parámetro que se tiene conocimiento es vital para la fabricación de sensores. Por lo que esta estructura nos marca una línea de trabajo aún no explorada en profundidad.

Posteriormente, en el año 2019 se retomó al fullereno de composición química  $B_{12}N_{12}$  con la finalidad de generarle enlaces homonucleares. Este proceso se realizó primero a través de la permutación de átomos y que nos permite tener N posibles isómeros estables estructuralmente bajo el esquema del análisis vibracional y posteriormente se ha realizado un procedimiento refinado considerando el orden químico de la estructura a analizar (Escobedo et al., 2019, Figura 1c). Aquí se observó variaciones importantes en sus propiedades electrónicas y geometrías que nos permite tener una perspectiva de sus posibles aplicaciones basadas exclusivamente en dichos enlaces homonucleares. Derivado de esto, en el año 2021, como ejemplo, nos llevó a considerar un isómero de esta estructura en composición 24 átomos, tal como el de la observada en la Figura 1c. Esto se realizó para analizar la adsorción de una molécula con actividad insecticida como el imidacloprid

(Palomino et al., 2021, Figura 2), siendo el resultado una adsorción de tipo químico en donde se observa la disociación de un grupo funcional lo que nos permite ver el efecto favorable de dichos enlaces homonucleares sobre la molécula de prueba para conducirnos a una posible degradación.

Como *segunda hipótesis* en la que nos hemos basado, se reportan 14 nuevas estructuras de composición 28 átomos tomando como base a la estructura  $C_{28}$ . Variando la cantidad de átomos de boro o nitrógeno con geometrías tipo fullereno y bajo la consideración de estabilizarlas en carga eléctrica global aniónica (-1 e). Infiriéndoles un posible comportamiento magnético por la redistribución de carga debido a la aceptación de un electrón (Rodríguez et al., 2019 a), lo que nos proporciona otra opción para mejorar el proceso de adsorción debido a que se mejora los sitios con carga electronegativa. Esta situación nos lleva también a considerar su uso como medio de transporte de diversos sistemas moleculares para lograr aumentar su eficiencia, tal como sucede con ciertos fármacos de interés.

Como ejemplo de esta situación se analizó la adsorción del ácido acetilsalicílico considerando también el medio acuoso y que recientemente se le encontró actividad anticancerígena (Flores et al., 2022). Este sistema molecular es conocida comúnmente como aspirina, y que la adsorción sobre estas estructuras de composición 28 átomos que ya consideran estos tipos de enlaces homonucleares resultó en una interacción débil, fisisorción. Por lo que esto pudiese derivar que la estructura funcione como medio de transporte también logre liberar al fármaco de manera inmediata, mejorando su eficiencia, figura 3.

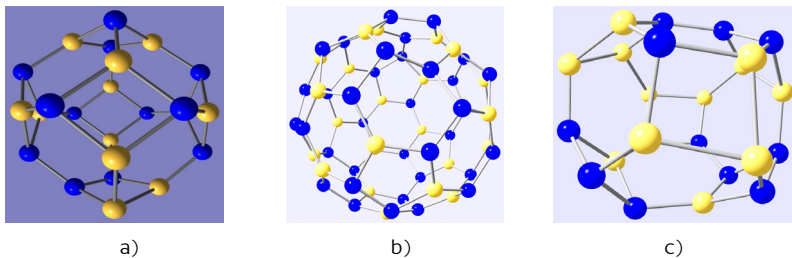


Figura 1. Estructuras: a)  $B_{12}N_{12}$  con enlaces heteronucleares B-N, b)  $B_{24}N_{24}$  con enlaces homonucleares N-N, c) isómero del  $B_{12}N_{12}$  con enlaces homonucleares B-B.

Otros interesantes ejemplos reportados en la literatura a nivel experimental es la adsorción de dopamina sobre superficies con carga negativa (Jodko-Piorecka et al 2013), o nucleobases del ADN induciéndoles carga negativa a través de la aplicación de un campo eléctrico sobre sistemas bidimensionales con carga negativa (Xie et al., 2019), resultando en una quimisorción. Basta mencionar que es viable sintetizar de manera experimental hojas de nitruro de boro, grafeno con carga positiva (Chu et al, 2020).

Finalmente, como *tercera hipótesis* en la que está en vías de desarrollo y aún no explorada en su totalidad, es el magnetismo intrínseco (natural) o inducido en dichas estructuras. Esto proveniente tanto de los átomos de boro como de los átomos de nitrógeno y que es posible tengan un impacto favorable y de gran importancia en dicho proceso de adsorción. Logrando observar su efecto en la interacción del fullereno  $B_{12}N_{12}$  sobre nanohojas de carbono (grafeno) y nitruro de boro con la finalidad de formar un compuesto que sirva como medio de transporte de moléculas de interés como fármacos (Escobar et al, 2019). Y como segundo ejemplo la adsorción de nucleobases del ADN (ácido desoxirribonucleico) sobre nanohojas que consideran este tipo de enlaces homonucleares (Ocotitla et al., 2021) provocando mejoras en el valor de la energía de adsorción comparado con el uso de diversas nanoestructuras reportadas en la literatura.

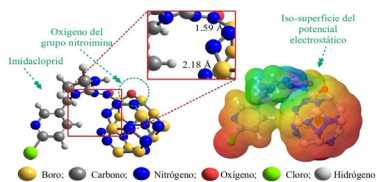


Figura 2. Interacción resultante entre un isómero de la estructura  $B_{12}N_{12}$  y la molécula de imidacloprid, resultando en una adsorción disociativa, amplificada en el recuadro. De igual manera se muestra la iso-superficie de potencial electrostático (comúnmente llamado MEP, por sus siglas en inglés) con la finalidad de observar la redistribución de la densidad de carga sobre el complejo.

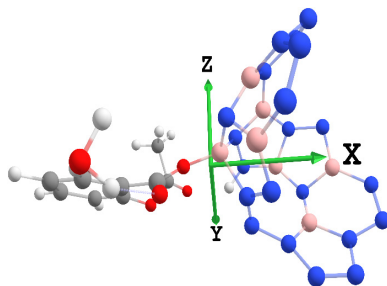


Figura 3. Interacción final débil (adsorción física) entre la molécula de la aspirina y la estructura de nitruro de boro en la composición de 28 átomos ( $B_7N_{21}$ ) tipo nanocono induciendo una posible liberación instantánea de dicho fármaco con actividad anticancerígena. En rojo: Oxígeno; en blanco: Hidrógeno; en rosa: Boro y en azul: Nitrógeno.

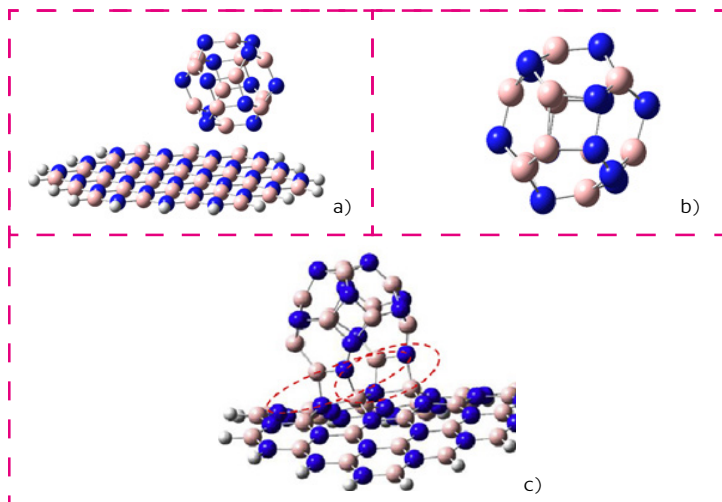


Figura 4. Interacción entre la hoja de nitruro de boro representada por un cluster o cumulo de átomos ( $B_{27}N_{27}H_{18}$ ) y el fullereno  $B_{12}N_{12}$  no modificado, b) fullereno modificado a través de la permutación de átomo induciendo enlaces homonucleares B-B y N-N en la cara cuadrada, c) interacción final (en fase gas y medio acuoso) entra la hoja de nitruro de boro y el fullereno modificado con enlaces homonucleares observándose como esta estructura atrapa a la estructura fullerénica.

## Perspectivas

En la actualidad, bajo el uso de la simulación molecular (conocido también como modelado *in silico*) y de acuerdo a la teoría del funcional de la densidad desarrollada por Walter Kohn y John Pople en la década de los 60s (lectura Nobel: Kohn, 1999) como herramienta de investigación se ha podido visualizar sus alcances predictivos, siendo de gran interés para complementar estudios experimentales. Ahora bien, en especial para estos sistemas de baja dimensión (en especial los fullerenos) tanto de baja como de alta composición química ( $B_4N_3$ ,  $B_{116}N_{124}$ ; Rodríguez 2019 b, 2020), siendo estos últimos lo que combinando los enlaces de tipo heteronuclear como homonuclear es posible provocarle una transición en su comportamiento electrónico de un material aislante a uno conductor (Rodríguez et al 2019a, 2019b), llevándonos a explorar en un futuro cercano su impacto sobre el proceso de adsorción entre otras aplicaciones.

Finalmente, en el año 2018 (Li et al, 2018) se reportó una propuesta de una posible ruta de síntesis a nivel teórico para la ob-

tención de estos tipos de nanomateriales conteniendo enlaces homonucleares, estos es, complejos de nitruro de boro modificados con titanio ( $Ti(BN)_n$  ( $n = 12-24$ )) y que esperamos se extrapole a otros sistemas de baja dimensión (tales como nanotubos y/o nanohojas).

Pero es de reconocerse que las propuestas teóricas por diversos grupos a nivel mundial hasta el momento nos han podido dar un gran panorama para sus potenciales aplicaciones actuales o futuras. Diversas áreas tales como sensores y/o transportadores de fármacos, de moléculas contaminantes, almacenadores de hidrógeno, para baterías basadas en ion-litio, corrosión o en las recientemente reportadas como compuestos que contienen este tipo de material para la regeneración de huesos y/o resinas dentales. Por lo que esto nos da un área de oportunidad a seguir explorando a estos nanomateriales de este tipo de elementos químicos y otros y que actualmente se encuentran en desarrollo en diversos trabajos de investigación (tesis de licenciatura y doctorado) orientándose a cuestiones medioambientalistas y de producción de energía.

## Declaración de no Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe conflicto de interés alguno

## Declaración de privacidad

Se sugiere ingresar los siguientes párrafos.

Los datos de este artículo, así como los detalles técnicos para la realización del experimento, se pueden compartir a solicitud directa con el autor de correspondencia.

Los datos personales facilitados por los autores a RD-ICUAP se usarán exclusivamente para los fines declarados por la misma, no estando disponibles para ningún otro propósito ni proporcionados a terceros.

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por las becas otorgadas de doctorado (Luz, Noe), a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) de la BUAP, al Cuerpo Académico BUAP-CA-177, al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México alojado en la BUAP (proyecto: 202204078C) y al Computo científico a través del CONICYT(Chile)/FONDEQUIP proyecto EQM18o18o por los recursos computacionales otorgados.

## Referencias

- Chigo Anota E., Escobedo Morales, A., Cocolletzi, H. H, López y López J. G. (2015) Nitric Oxide Adsorption on Non-Stoichiometric Boron Nitride Fullerene: Structural Stability, Physicochemistry and Drug Delivery Perspectives, *Physica E* 74, 538-543.
- Chigo Anota, E., Salazar Villanueva, M., García Toral, D., Tepech Carrillo, L., Melchor Martínez, Ma. R. (2016) Physicochemical properties the armchair non-stoichiometric Boron Nitride nanotubes: A density functional theory analysis, *Superlatt. Microstructures* 89, 319-328.
- Chu, T., Liu, D., Tian, Y., Li, Y., Liu, W., Li, G., Song, Z., Jian, Z., Cai, X. (2020) Cationic Hexagonal Boron Nitride, Graphene, and MoS<sub>2</sub> Nanosheets Heteroassembled with Their Anionic Counterparts for Photocatalysis and Sodium-Ion Battery Applications ACS Appl. *Nano Mater.* 3, 6, 5327-5334
- Dobrzynetska, L. F., Wirth R., Yang, J., Green, H.W., Hutcheon, I D., Weber, P.K., Grew, E. S. (2014) Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle, *Amer. Mineralogist* 99, 764-772.
- Escobar Carreto, J. Salazar Villanueva, M., Bautista Hernández, A., Cortes Arriagada, D, Chigo Anota, E. (2019) Interactions of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerenes on Graphene and Boron Nitride nanosheets. A DFT study, *J. Mol. Graph. Model.* 86, 27-34.
- Escobedo Morales, A., Tepech Carrillo, L., Bautista Hernández, A., Camacho García, H. L. Cortes Arriagada, D., Chigo Anota, E. (2019) Effect of Chemical Order in the Structural Stability and Physicochemical Properties of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Fullerenes, *Scientific Rep.* 9, 16521.
- Flores Bautista, M. C., Cortes Arriagada, Shakerzadeh, E., Chigo Anota E. (2022) Acetylsalicylic acid interactions with boron nitride nanostructures—A density functional analysis. *J. Mol Liquids* 355: 118980.
- Golberg, D. Bando, Y., Stephan, O., Kurashima, K. (1998) Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 73 (17), 2441.
- Jodko, Piorecka, Litwinienko, G. (2013) First Experimental Evidence of Dopamine Interactions with Negatively Charged Model Biomembranes, *ACS Chem. Neurosci.* 4, 7, 1114-1122
- Li, R., Wang, Y. (2019) Modification of boron nitride nanocages by titanium doping results unexpectedly in exohedral complexes, *Nature Comm.* 10, 4908.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Mozorov, S. V., Jjiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., y Firsov A.A. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306 (5696), 666-669.
- Novoselov, K. S., Jjiang, D., Shedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V.



V., Morozov, S. V., y Geim, A.K. (2005) Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Nat. Sci. Soc.* 102 (30), 10451-10453.

Kohn, W. (1999) Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253.

Mateti, S., Wong, C. S., Liu, Z., Yang, W., Li, Y., Li, L. H., Chen, Y. (2018) Biocompatibility of boron nitride nanosheets, *Nano Research* 11(1): 334–342

Ocotitla Muñoz, A. D., Escobedo Morales, A. Shakerzadeh, E., Chigo Anota, E. (2021). Effect of homonuclear bonds in the adsorption of DNA nucleobases on boron nitride nanosheets *J. Mol. Liquids* 322, 114951.

Pakdel, A., Bando, Y., y Golberg, D. (2014) Nano boron nitride flatland, *Chem. Soc. Rev.* 43, 934-959.

Palomino-Asencio, L., García-Hernández, E., Salazar-Villanueva, M., Chigo-Anota E. (2021) B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages with homonuclear bonds as a promising material in the removal/degradation of the insecticide imidacloprid, *Physica E* 126, 114456.

Rodríguez Juárez, A., Salazar Villanueva, M., Cortes Arriagada, D, Chigo Anota, E. (2019 a) Fullerene-like boron nitride cages B<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (x+y=28): Stabilities and electronic properties from Density Functional Theory computation, *J. Mol. Model.* 25 (1), 21.

Rodríguez Juárez, A., Ortiz-Chi, F., Borges-Martínez, M., Cárdenas-Jirón, G., Salazar Villanueva, M., Chigo Anota, E. (2019 b) Stability, Electronic and Optical Properties of the Boron Nitride cage (B<sub>47</sub>N<sub>53</sub>) from Quantum Mechanical calculations, *Physica E* 111, 118-126.

Rodríguez Juárez, A., Ortiz-Chi, F., Pinos-Ríos, R., Cárdenas-Jirón, G., Salazar Villanueva, M., Chigo Anota E. (2020) The Boron nitride (B<sub>116</sub>N<sub>124</sub>) fullerene: Stability and Electronic properties from DFT simulations, *Chem. Phys. Lett.* 741, 137097.

Rubio, A., Corkill, J. L., y Cohen M. L. (1994) Theory of graphitic boron nitride nanotubes, *Phys. Rev. B* 49, 508.

Şen, Ö., Emanet, M., Çulha., M. (2016) Chapter 3 - Biocompatibility evaluation of boron nitride nanotubes, *Micro and Nano Technol.* 41-56.

Wentorf, R.H. (1957) Cubic form of boron nitride. *J. Chem. Phys.*, 26, 956. ——— (1961) Synthesis of the cubic form of boron nitride. *J. Chem. Phys.*, 34, 809–812.

Wu, J., Yin, L. (2011) Platinum Nanoparticle Modified Polyaniline-Functionalized Boron Nitride Nanotubes for Amperometric Glucose Enzyme Biosensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 4354–4362.

Xie, H., Wan, Z., Liu, S., Zhang, Y., Tan, J. (2019) Charge-Dependent Regulation in DNA Adsorption on 2D Clay *Minerals, Scientific Reports* 9: 6808.