



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE POLÍMEROS DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF Y SU EVALUACIÓN
COMO MEMBRANAS SELECTIVAS DE IONES EN SENSORES POTENCIOMÉTRICOS
NANOESTRUCTURADOS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Ana Belén Cuéllar Sánchez



CDMX

2018



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: **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**

VOCAL: **Profesor: Francisco Rojo Callejas**

SECRETARIO: **Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Margarita Romero Ávila**

2° SUPLENTE: **Profesor: Martha Verónica Escárcega Bobadilla**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 110, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA. DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SUPERVISORA TÉCNICA:

Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SUSTENTANTE:

Ana Belén Cuéllar Sánchez



A los programas de becas: Prepa Sí/Universitarios Sí, Becas Nacionales para la Educación Superior Manutención-UNAM y Programa de Alta Exigencia Académica, por los beneficios y apoyos brindados.

Así como al subprograma 127 "Formación Básica en Investigación", por la oportunidad de desenvolverme en un ambiente de trabajo y enseñanza.

A los programas FQ-UNAM-PAIP 5000-9158, UNAM-DGAPA-PAPIIT IA204018 y CONACYT CB-283975, por el apoyo brindado para la realización de esta Tesis.

Los resultados mostrados en este trabajo fueron presentados en el 52° Congreso Mexicano de Química y en la Jornada de la Investigación e Innovación 2017.



Índice

Índice	1
Índice de esquemas	3
Índice de gráficos	3
Índice de tablas	4
Índice de ilustraciones	4
Índice de ecuaciones	5
Abreviaturas	6
Capítulo 1. Resumen	9
Capítulo 2. Objetivos e hipótesis	10
2.1 Objetivo general.....	10
2.2 Objetivos particulares	10
2.3 Hipótesis	10
Capítulo 3. Antecedentes	10
3.1 Polímeros	11
3.2 Compuestos tipo Zn(salfen).	20
3.3 Membranas Selectivas.....	23
Capítulo 4. Desarrollo experimental	26
4.1 Generalidades	26
4.2 Síntesis y caracterización del complejo Zn(salfen).	27
4.3 Síntesis y caracterización del copolímero a (p-nBuA-MMA).	29
4.4 Síntesis y caracterización del terpolímero p-nBuA-MMA-Zn(salfen) (b y c).	30
4.5 Protocolo de preparación de los electrodos selectivos de iones (ESI).	31
4.5.1 <i>Introducción de un catión lipofílico en la MSI.</i>	32
4.6 Evaluación de la respuesta de los ESI como sensores potenciométricos nanoestructurados.....	32
4.6.1 <i>Evaluación de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia acetato.</i>	33
4.6.2 <i>Estudio de la respuesta potenciométrica de los ESI con respecto a iones selectos.</i>	33



Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados	34
5.1 Generalidades	34
5.2 Síntesis y caracterización del complejo 1.	34
5.3 Síntesis de los polímeros a, b y c.	36
5.4 Caracterización por ^1H RMN y ^{13}C RMN de los polímeros a, b y c.	37
5.5 Cálculo del grado de polimerización (GP) y peso molecular (\bar{M}_n) de a, b y c.	38
5.6 Estudio de las características térmicas de los polímeros a, b y c.	40
5.7 Aplicación de los polímeros como MSI en electrodos potenciométricos nanoestructurados.....	44
5.7.1 <i>Análisis de la homogeneidad de la MSI por MEB.</i>	45
5.7.2 <i>Características de la respuesta y determinación de los parámetros operativos de los ESI en condiciones óptimas de trabajo.</i>	46
5.7.3 <i>Estudio de la selectividad de los ESI en las condiciones óptimas de trabajo.</i>	48
5.8 Implicaciones funcionales de la síntesis de un material híbrido.	51
Capítulo 6. Conclusiones.....	53
Capítulo 7. Bibliografía	54
Apéndice.....	59



Índice de esquemas

Esquema 1. Reacción general de formación de una base de Schiff a partir de la condensación de un grupo carbonilo (proveniente de una cetona o un aldehído) con una amina primaria.	20
Esquema 2. Estructura general de los ligantes salfen, donde si R es igual a R' se tiene un ligante salfen simétrico y si R es diferente a R' se tiene un ligante salfen asimétrico.	21
Esquema 3. Interacciones oxofílicas entre el complejo tipo Zn(salfen) con una molécula AcOH o consigo mismo, observadas en diferentes estudios.	22
Esquema 4. Síntesis del complejo Zn(salfen).	27
Esquema 5. Síntesis del copolímero a.	29
Esquema 6. Síntesis de los terpolímeros b y c.	30

Índice de gráficos

Gráfico 1. Tendencia en T_g para los polímeros a, b y c.	42
Gráfico 2. Perfil de TGA para la descomposición de los polímeros a, b y c.	43
Gráfico 3. Tendencia en T_d para los polímeros a, b y c.	43
Gráfico 4. Perfil comparativo de la respuesta potenciométrica resultante de la evaluación de un ESI selecto para los polímeros b y c al ser evaluados bajo las mismas condiciones.	45
Gráfico 5. Respuesta hacia iones selectos del electrodo con mejor desempeño (polímero b).	48
Gráfico 6. Comparativo del coeficiente de selectividad con respecto a AcO^- entre electrodos cuya MSI está compuesta únicamente por el polímero b y aquellos en los que se incorporó un CL.	50
Gráfico 7. Respuesta dentro de los intervalos dinámicos hacia iones selectos del electrodo que incorpora CL.	51



Índice de tablas

Tabla 1. Correlación entre los picos seleccionados, su identificación y área.	38
Tabla 2. Datos resultantes para el GP de III, IV y 1.	39
Tabla 3. Valores obtenidos a partir de los datos de DSC y TGA.	41

Índice de ilustraciones

Ilustración 1. Comparación de la conformación de los polímeros por unidades monoméricas repetitivas y su arreglo como lamelas, con la estructura de un collar de cuentas.	11
Ilustración 2. Tipos de polímeros, según su composición y su arreglo estructural en la cadena principal.	13
Ilustración 3. Cristalinidad en los polímeros. Reminiscencia entre el acomodo que se puede tener en un cajón de calcetines, con el acomodo que tienen los polímeros en su estructura según su cristalinidad.	14
Ilustración 4. Relación cualitativa entre los cambios conformacionales en los polímeros con respecto a los parámetros determinados por DSC. ..	18
Ilustración 5. Representación de la estructura general de un dispositivo ESI.	24
Ilustración 6. Metodología representativa que se realiza en la técnica de Doctor Blade.	25
Ilustración 7. Apariencia de los diferentes polímeros sintetizados. a) 0% de 1, b) 2% de 1, c) 4% de 1.	37
Ilustración 8. a) Cálculo de \bar{M}_n para el polímero a. b) Cálculo de \bar{M}_n para los polímeros b y c.	40
Ilustración 9. Micrografías de electrodos selectos. a) Membrana constituida por el polímero a. b) Membrana constituida por el polímero b.	46



Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Ec. para calcular la masa molecular promedio en número de polímeros.	15
Ecuación 2. Ec. para calcular la masa molecular promedio en peso de polímeros.	15
Ecuación 3. Ec. de polidispersidad.	15
Ecuación 4. Ec. para el cálculo de la masa molecular promedio centrifugal para polímeros.	16
Ecuación 5. Ec. para calcular la masa molecular promedio viscoso para polímeros.	16
Ecuación 6. Ec. para el cálculo del GP de III a partir del área asociada a las señales de ^1H RMN identificadas para III y AIBN.	38
Ecuación 7. Ec. para la obtención del GP de 1 en la cadena polimérica.	39
Ecuación 8. Ec. de Nernst simplificada para el sistema analizado contra acetato.	46
Ecuación 9. Cálculo de β para el sistema analizado contra acetato.	47
Ecuación 10. Ec. para el cálculo de selectividad del electrodo hacia el ion X con respecto a acetato.	49



Abreviaturas

AcOH	Ácido acético
AIBN	Azobisisobutironitrilo
AcO ⁻	Ion acetato
APCI	Ionización química a presión atmosférica (Atmospheric-pressure chemical ionization)
ATR	Reflectancia Total Atenuada
br	Ancha (broad)
cm ⁻¹	1/centímetro
C	Carbono
C _{ar}	Carbono aromático
C _{cuat}	Carbono cuaternario
C _{CH}	Carbono perteneciente a grupo metino no aromático
C _{ipso-N}	Carbono sp ² enlazado con nitrógeno
C _{ipso-O}	Carbono sp ² enlazado con oxígeno
CL	Catión lipofílico
CHCl ₃	Cloroformo
°C	Grados centígrados
CH _{ar}	Hidrógeno aromático
CH _c	Hidrógeno en posición cis
CH _t	Hidrógeno en posición trans
¹³ C{ ¹ H} RMN o ¹³ C RMN	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C desacoplada de ¹ H
DSC	Calorimetría de Escaneo Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
DMSO-D ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
d	Doblete
dd	Doble de dobles
ddt	Doble de doble de triples
Đ	Polidispersidad
Ec.	Ecuación
ES	Ionización por electrospray
ESI	Electrodo Selectivo a Iones
ER	Elemento de reconocimiento
ERs	Elementos de reconocimiento
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
F ⁻	Ion fluoruro



GP	Grado de polimerización
Glu ⁻	Ion gluconato
h ⁻¹	1/hora
HMBC	Conectividad heteronuclear a enlaces múltiples (Heteronuclear Multiple Bond Connectivity)
H	Hidrógeno
H _{ald}	Hidrógeno de aldimina
HP	Homopolímero
h	Hora
¹ H RMN	Resonancia Magnética Nuclear de 1H
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de Indio dopado con óxido de Estaño
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
² <i>J</i> _{HH}	Constante de acoplamiento H-H a 2 enlaces de distancia
³ <i>J</i> _{HH}	Constante de acoplamiento H-H a 3 enlaces de distancia
⁴ <i>J</i> _{HH}	Constante de acoplamiento H-H a 4 enlaces de distancia
kV	Kilovolt
L ⁻¹	1/litro
mol ⁻¹	1/mol
mM	Concentración milimolar
M	Concentración molar
MS	Espectrómetro de Masas (Mass Spectrometer)
M _w	Masa molecular
\bar{M}_z	Masa molecular promedio centrifugal
\bar{M}_n	Masa molecular promedio en número
\bar{M}_w	Masa molecular promedio en peso
\bar{M}_v	Masa molecular promedio viscoso
m/z	Masa por unidad de carga
MSI	Membrana Selectiva a Iones
MHz	Megahercio
MMA	Metacrilato de metilo
MeOH	Metanol
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
mg	Miligramo
mL	Mililitro



mmol	Milimol
mV	Milivolt
m	Multiplete
% m/v	Porcentaje masa entre volumen
nBuA	Acrilato de <i>n</i> -butilo
N	Nitrógeno
PF ₆ TBA	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Tetrabutylammonium hexafluorophosphate)
ppm	Partes por millón
pol.	Polímero
PET	Poli(tereftalato de etileno)
QTOF	Cuadrupolo de tiempo de vuelo (Quadrupole Time-of-Flight)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SCN ⁻	Ion tiocianato
SH	Serie de Hofmeister
s	singulete
TGA	Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
t.a.	Temperatura ambiente
T _c	Temperatura de cristalización
T _d	Temperatura de descomposición
T _m	Temperatura de fusión
T _g	Temperatura de transición vítrea
t	Triplete
δ	Desplazamiento químico
μL	Microlitro
μm	Micrómetros
V _{CH, st}	Vibración de estiramiento de enlace C-H
V _{arom C-H, st}	Vibración de estiramiento de enlace C-H de carbono aromático
V _{vinil C-H, st}	Vibración de estiramiento de enlace C-H de carbono vinílico
V _{C=N, st}	Vibración de estiramiento de doble enlace C=N



Capítulo 1. Resumen

En años recientes, los polímeros han revolucionado la generación de nuevos materiales debido a la posible personalización de sus propiedades y características, por medio del adecuado diseño en las proporciones de combinado de los monómeros y la funcionalización de sus unidades monoméricas similares o diferentes entre sí. En este trabajo se retoma lo anterior para plantear la generación de nuevos terpolímeros en cuya estructura se incorpore un complejo Zn(salfen) que trabaje como ER, aprovechando e integrando los recientes descubrimientos en química supramolecular sobre nuevos ERs.

El presente trabajo se divide en cinco partes:

- La primera parte introduce los objetivos e hipótesis planteada para la realización del trabajo de investigación expuesto.
- Una segunda parte presenta los antecedentes necesarios a tener para la comprensión del proyecto, dando una visión general a la definición, clasificación y caracterización de polímeros. Asimismo, se sigue con la exploración de los compuestos tipo Zn(salfen), planteando su definición, su papel en el reconocimiento molecular y su uso como monómeros.
- La tercera parte muestra las metodologías experimentales llevadas a cabo y los resultados de la caracterización de los nuevos compuestos sintetizados. Así también, se muestran las metodologías de evaluación potenciométrica de los polímeros sintetizados como MSI.
- Una cuarta parte expone los resultados desarrollados en cada etapa experimental conjunto a su respectiva discusión.
- Finalmente, la quinta parte exhibe las conclusiones resultantes del estudio realizado.



Capítulo 2. Objetivos e hipótesis

2.1 Objetivo general

Sintetizar terpolímeros en cuya estructura esté insertado un complejo tipo Zn(salfen), para su posterior evaluación como MSI en electrodos potenciométricos selectivos a iones.

2.2 Objetivos particulares

- Desarrollar y optimizar la síntesis de terpolímeros usando como monómeros MMA, nBuA y un complejo tipo Zn(salfen) alílico (**1**), en diferentes proporciones.
- Evaluar el cambio en la selectividad iónica de los materiales sintetizados al introducir el compuesto **1** en la estructura de los polímeros.
- Diseñar, construir y evaluar por potenciometría, electrodos selectivos a iones usando como MSI los terpolímeros sintetizados.
- Analizar el comportamiento de los polímeros usados como MSI ante aniones selectos repartidos en la SH.
- Valorar la inserción de un catión lipofílico en la MSI como una alternativa de mejora en la selectividad de los materiales sintetizados.

2.3 Hipótesis

Se logrará el uso de **1** conteniendo un grupo alilo como monómero en la síntesis de los polímeros **b** y **c**, con lo cual, se espera que las propiedades de reconocimiento de **b** y **c** sean modificadas de forma significativa y resulten evidentes en potenciometría, derivando en la obtención de materiales con el funcionamiento dual de reconocimiento y matriz estructural aplicables como MSI.



Capítulo 3. Antecedentes

3.1 Polímeros

Se conoce comúnmente como polímero a una molécula de gran tamaño compuesta de unidades repetitivas unidas covalentemente, sean estas iguales o diferentes entre sí. Dichas moléculas se llaman monómeros, las cuales trabajan como bloques constructores de los polímeros.

Como si de un collar de cuentas se tratara, las pequeñas cuentas de dicho collar serían los monómeros, las cuales se ven unidas por medio de un hilo de forma lineal, convencionalmente (Ilustración 1). Sin embargo, estos collares de cuentas pueden ser entrelazados o acomodados de forma tal que se tengan estructuras más complejas, situación que se observa de forma similar en los polímeros, por medio de enlaces covalentes o por interacciones no covalentes.

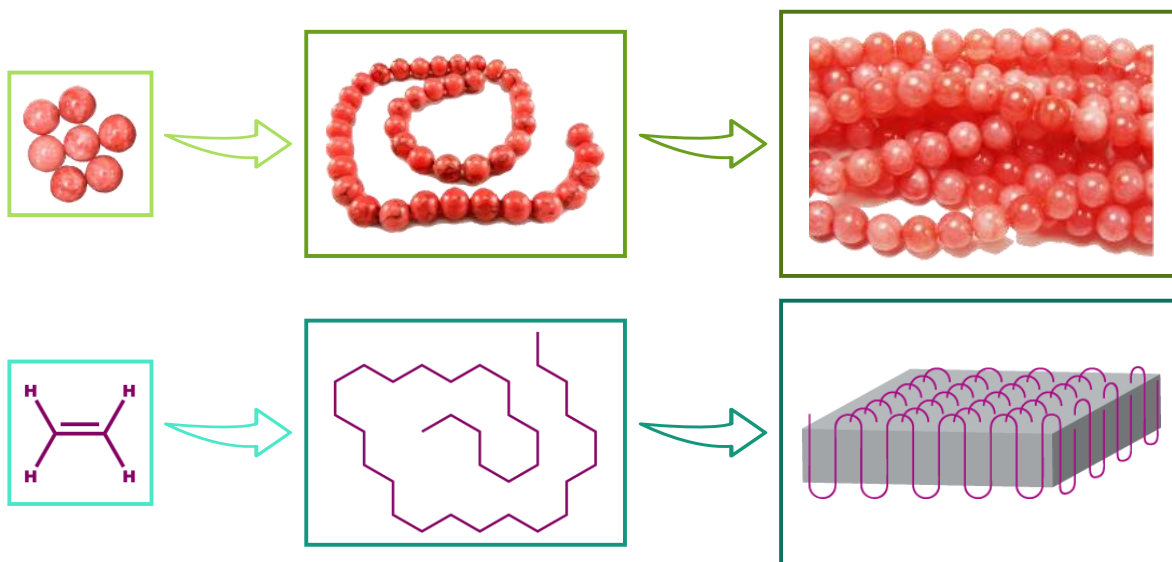


Ilustración 1. Comparación de la conformación de los polímeros por unidades monoméricas repetitivas y su arreglo como lamelas, con la estructura de un collar de cuentas.



Existe una gran variedad de polímeros que se pueden sintetizar, pueden ser lineales, con ramificaciones o con interconexiones en su estructura. Además, pueden estar compuestos de un solo monómero o de la combinación de dos o más monómeros diferentes, lo que se refleja en su amplio espectro de propiedades y de posibles aplicaciones. ¹

Un polímero formado por un sólo monómero es llamado homopolímero y aquel que se compone de dos monómeros distintos se llama copolímero. Si se compone de tres o cuatro monómeros se les llama terpolímeros y tetrapolímeros, respectivamente. Existen polímeros sintéticos con una mayor cantidad de monómeros diferentes en su estructura, sin embargo su uso y estudio es poco común.

Al tener más de un tipo de monómero, también se puede tener un diferente acomodo de estos en la cadena polimérica (Ilustración 2). Tomando como ejemplo dos monómeros diferentes, A y B, si dichos monómeros no tienen un arreglo en específico en la cadena, el polímero resultante es del tipo estadístico. Un caso específico dentro de esta categoría es el de los polímeros aleatorios, en los cuales el monómero B está en una proporción mucho menor que A, o viceversa, hasta el punto de que B puede o no estar en la cadena polimérica siguiendo una distribución de Bernoulli.

Por otro lado, si A y B se encuentran acomodados por bloques constituidos solo por A y otros sólo por B, se tiene un copolímero en bloque. Si A y B se alternan entre sí en la cadena principal, se tendrá un copolímero alternado. Por otro lado, si B aparece como una ramificación en la cadena principal conformada por A, a este tipo de polímeros se les conoce como copolímeros de injerto. Además se pueden tener ciertas combinaciones de los anteriores tipos de copolímeros. ²

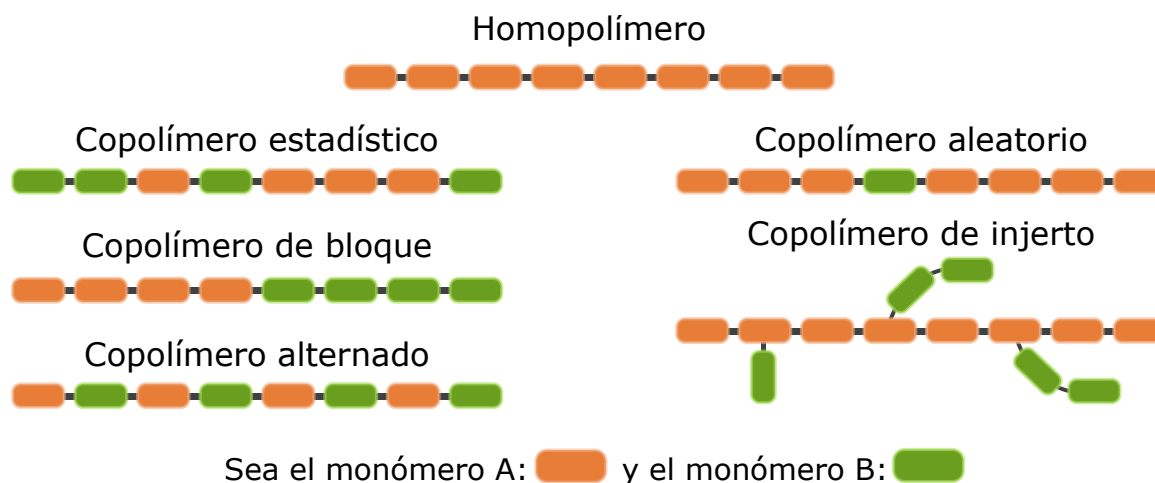


Ilustración 2. Tipos de polímeros, según su composición y su arreglo estructural en la cadena principal.

Además de las composiciones que pueden presentar los polímeros según el arreglo de sus monómeros en la cadena principal, los polímeros presentan un arreglo estructural por la interacción de las cadenas del mismo entre sí. Lo anterior genera que estas pueden estar altamente compactas en un arreglo específico o no tener un orden y estar altamente extendidas, así como todos los posibles arreglos intermedios.

A la característica de ciertos polímeros de adoptar un arreglo compacto con un orden y patrón en específico se le conoce como cristalinidad. Un polímero con alta cristalinidad se identifica por presentar en gran medida las características antes mencionadas, mientras que un polímero donde estas características no están presentes se le conoce como un polímero amorfo (Ilustración 3).^{3, 4} Sin embargo, la realidad es que en su mayoría los polímeros presentan una combinación de ambos comportamientos, donde solo ciertas partes de la cadena son las que tienen un arreglo ordenado y en patrón. Todos aquellos polímeros que cuentan con un grado de cristalinidad se les conoce como polímeros semicristalinos.

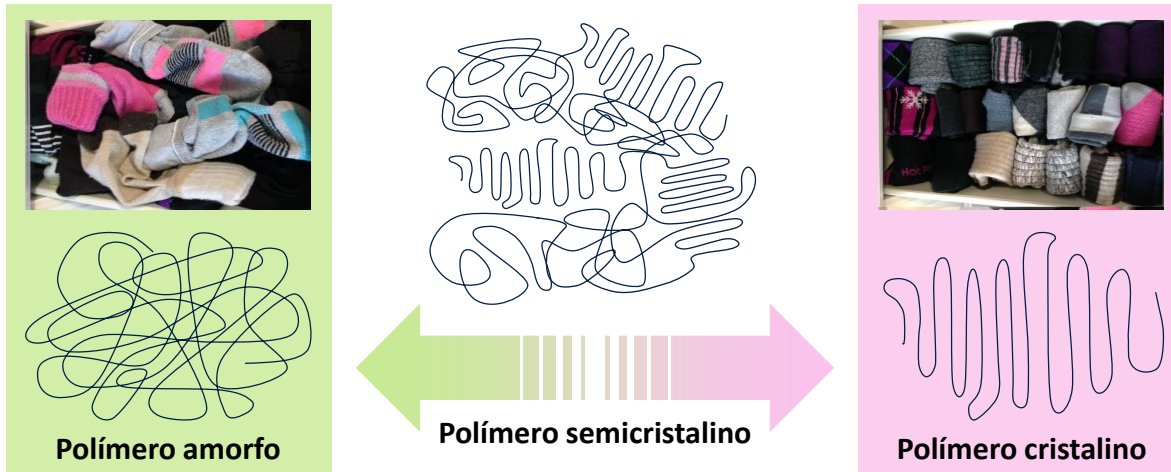


Ilustración 3. Cristalinidad en los polímeros. Reminiscencia entre el acomodo que se puede tener en un cajón de calcetines, con el acomodo que tienen los polímeros en su estructura según su cristalinidad.

Pese a su diversidad hay algunos rasgos característicos de un polímero, como lo es el tener un cierto número de unidades repetitivas en su estructura o el tener una masa molar grande con respecto a la que normalmente tendría una molécula orgánica convencional. De esta forma, una de las formas más sencillas de caracterizar a un polímero es la determinación de la cantidad de unidades repetitivas en su estructura, término que se conoce como grado de polimerización (GP). Dado que estas unidades repetitivas pueden o no ser iguales, el GP se determina con respecto al monómero del que estas provengan.

Adicionalmente, la masa molar de un polímero no se puede determinar de igual manera que la de cualquier otra molécula, porque siempre se tendrá una cierta distribución de tipo Gaussiana en el tamaño de la cadena y en el GP del polímero. Por lo anterior, al determinar su masa molecular, se estará en realidad determinando un valor representativo de dicha distribución.

Para la determinación de la masa molecular se emplean varias técnicas, cada una de ellas proporciona diferente información y tienen diferente



uso. Para facilitar la determinación de este parámetro y su aplicación, se definieron diferentes tipos de masa molecular en polímeros, siendo la masa molecular promedio en número (\bar{M}_n) la más directa de determinar y que corresponde a la expresión de la masa molecular con respecto al número de moléculas de una masa determinada. ⁵

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Ecuación 1. Ec. para calcular la masa molecular promedio en número de polímeros.

Ya que también existen técnicas donde lo que se obtiene es el fraccionamiento del polímero por la masa de cada fracción, es conveniente expresar la masa molecular con respecto a las fracciones en masa, definiéndose así la masa molecular promedio en masa (\bar{M}_w).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Ecuación 2. Ec. para calcular la masa molecular promedio en peso de polímeros.

Debido a como se calculan matemáticamente estos parámetros, se sabe que \bar{M}_n siempre será menor o igual a \bar{M}_w . De la comparación de ambos, se obtiene el parámetro de índice de polidispersidad (\mathfrak{D}), el cual brinda una medida de la amplitud de la dispersión de masas moleculares. ⁶

$$\mathfrak{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Ecuación 3. Ec. de polidispersidad.

Por otro lado, las técnicas de separación de fracciones basadas en microcentrifugación nos permiten conocer la masa molecular promedio centrifugal (\bar{M}_z).



$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

Ecuación 4. Ec. para el cálculo de la masa molecular promedio centrifugal para polímeros.

Así mismo hay técnicas que permiten la determinación del peso molecular a partir de la viscosidad de la disolución de un polímero, conociéndose a este parámetro como masa molecular promedio viscoso (\bar{M}_v). Estos últimos dos parámetros no son de un extenso uso, restringiendo los mismos a aplicaciones muy específicas en el área de polímeros.

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{(1+a)}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}$$

Ecuación 5. Ec. para calcular la masa molecular promedio viscoso para polímeros.

Los problemas que presenta la determinación de la masa molecular por la polidispersidad se ven reflejados de igual forma en algunas técnicas de caracterización de los polímeros, de forma específica en RMN. Dentro de esta técnica, los espectros obtenidos para polímeros se identifican por la presencia de señales anchas poco comunes en espectros de especies moleculares pequeñas.^{7, 8}

Esto último se debe a que, como se ha dicho, la polidispersidad del polímero genera que se encuentren muchos átomos en ambientes químicos extremadamente similares pero que tienen tiempos de relajación ligeramente distintos. Además de esto, en algunos polímeros se logra ver un fenómeno conocido como tacticidad.

El fenómeno de tacticidad se da cuando se tiene un centro estereogénico (o su potencial surgimiento en el polímero) en uno o varios de los átomos de los monómeros que componen la cadena principal del polímero, con lo



que dependiendo de su conformación los átomos a su alrededor tendrán una relajación distinta. Para ponerlo en palabras más simples, la relajación de los átomos alrededor del estereocentro dependerá de si los sustituyentes de todos estos se encuentran con la misma conformación, con una conformación alternada o sin ningún arreglo en particular entre ellos.

De los estudios en resonancia de polímeros, se obtiene información muy valiosa para la caracterización de estos, siendo una técnica que permite una determinación primaria de la estructura del polímero, de la pureza del mismo y de la composición. Con lo anterior, además se puede determinar \bar{M}_n y GP con respecto a los grupos terminales y, mediante estudios más complejos y/o detallados, identificar el tipo de tacticidad presente en cada caso.⁹

Otras técnicas de amplio uso para la caracterización de polímeros son los análisis térmicos, los cuales implican la medición física del cambio en una propiedad al variar la temperatura. Dentro de estas técnicas, destacan por su amplio uso la Calorimetría de Escaneo Diferencial (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por la técnica de DSC se determinan temperaturas de transición vítrea (T_g), temperaturas de cristalización (T_c) y temperaturas de fusión (T_m) de la muestra analizada (Ilustración 4). Estos parámetros son de gran interés para el uso aplicativo de los polímeros, ya que tienen una gran relación con las características que presentaran los mismos a una cierta temperatura de trabajo.¹⁰

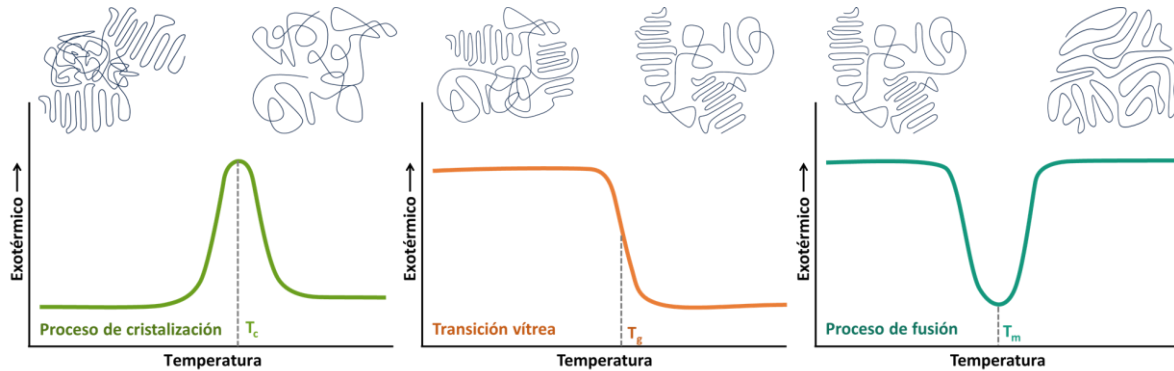


Ilustración 4. Relación cualitativa entre los cambios conformacionales en los polímeros con respecto a los parámetros determinados por DSC.

Los parámetros T_m y T_c no se presentan en todos los polímeros, estos se encuentran presentes sólo en polímeros semicristalinos y altamente cristalinos. Como resultado, T_m a veces no se presenta en los polímeros semicristalinos y en ocasiones no es posible determinar T_c en polímeros altamente cristalinos por limitantes propias de la técnica.

Sin embargo, todos los polímeros presentan T_g sean estos amorfos, semicristalinos o altamente cristalinos, cabe señalar que, el único caso de un polímero sin T_g es aquel que sea totalmente cristalino. Esto se debe a que en el caso de los polímeros semicristalinos y altamente cristalinos, estos presentan una abundante región amorfa que es capaz de experimentar una transición vítrea.⁵

En esos casos, esta transición se realiza sólo en las zonas amorfas y siempre a temperaturas menores a T_m . Como resultado, al calentar un polímero que presenta un grado de cristalinidad significativo, se hace que este pase primero por una transición de segundo orden en T_g y después por una transición de primer orden mientras las zonas cristalinas experimentan un verdadero cambio de fase en T_m .

De forma general una transición vítrea es un fenómeno observado en polímeros amorfos lineales, que ocurre a una temperatura definida. En



esta temperatura lo que sucede es que el polímero deja de tener un carácter frágil y vidrioso, pasando a ser menos rígido y más gomoso. La importancia de determinar este parámetro recae en el hecho de que, muchas de las propiedades y características físicas del polímero se ven afectadas por esta transición.

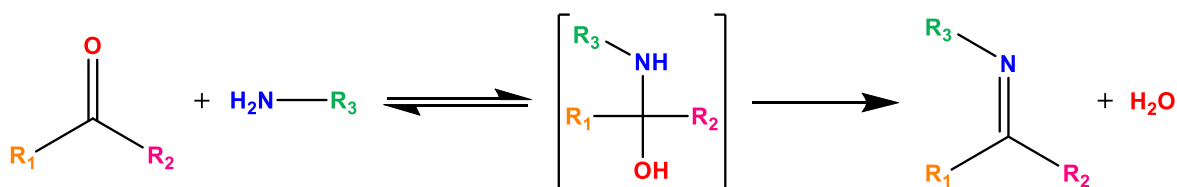
Otro parámetro de gran importancia para la caracterización de polímeros es la temperatura de descomposición (T_d). En dicha temperatura hay una pérdida de masa significativa debido a la degradación del polímero. Su determinación generalmente se realiza por la técnica de TGA cuando hay una pérdida másica de al menos 5% con respecto a la masa total. El interés hacia dicho parámetro se debe a que determina el intervalo de temperaturas en las cuales el polímero analizado puede ser utilizado, garantizando que se mantiene íntegra su estructura.^{4, 11}

Aunque pareciera que existe un abismo enorme entre la química de polímeros o macromolecular y la química molecular a la que se está acostumbrado, la realidad es que dicha línea es más bien borrosa y flexible. De esta manera, puede observarse que el punto clave para poder manejarse entre ellas reside en la ponderación de las propiedades observadas de la sustancia en cuestión.



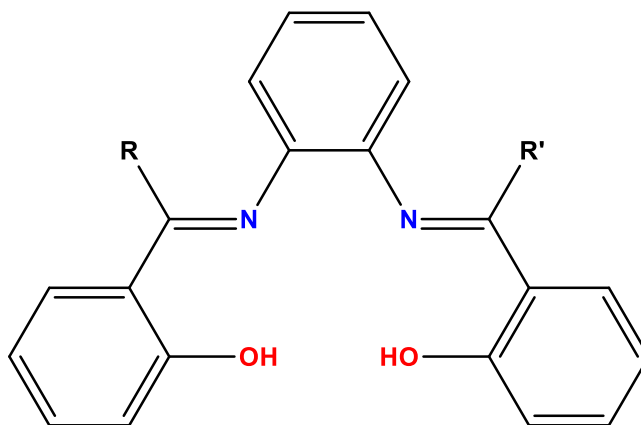
3.2 Compuestos tipo Zn(salfen).

Los compuestos tipo Zn(Salfen) están integrados por un ligante de la familia salfen el cual se encuentra coordinado a un ion Zn^{2+} . Los ligantes salfen son bases de Schiff (Esquema 1) que se componen de un ligante donador tetradentado N_2O_2 .¹²



Esquema 1. Reacción general de formación de una base de Schiff a partir de la condensación de un grupo carbonilo (proveniente de una cetona o un aldehído) con una amina primaria.

Los ligantes salfen pueden ser simétricos o asimétricos teniendo diferentes características cada uno (Esquema 2). Dentro de las ventajas que se obtienen con estos ligantes, está la posibilidad de la inmovilización de dichos compuestos o sus respectivos complejos metálicos en soportes heterogéneos u homogéneos. Facilitando su recuperación y reúso, pero permitiendo aun el acceso de los substratos al centro de reconocimiento del compuesto fijado, lo que en no sucede con los ligantes simétricos inmovilizados de forma doble.¹³



Esquema 2. Estructura general de los ligantes salfen, donde si R es igual a R' se tiene un ligante salfen simétrico y si R es diferente a R' se tiene un ligante salfen asimétrico.

Otra ventaja es que se tiene la posibilidad de hacer el refinamiento de la estructura al introducir diferentes grupos funcionales en la periferia de este tipo de ligantes, optimizando con esto la relación entre la reactividad y la estructura del complejo sintetizado.

Los ligantes tipo salfen, al formar complejos metálicos presentan características deseables para su aplicación en catálisis y en reconocimiento supramolecular.¹⁴

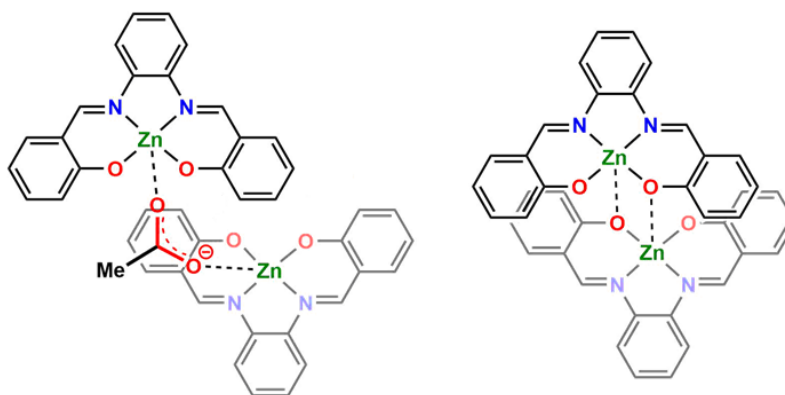
Dentro de los complejos metálicos con ligantes salfen, los complejos tipo Zn(Salfen) han sido reconocidos por su utilidad en estos campos en años recientes, derivado de la diversidad que presentan en las geometrías de coordinación accesibles por parte del ion Zn^{2+} y la alta reactividad que han presentado en varios complejos estudiados. Lo anterior los convierte en candidatos potenciales para su integración en nuevos materiales como bloques constructores para la regulación de características catalíticas, de selectividad o de reconocimiento.¹²

En el caso específico de este trabajo, se centrará la atención alrededor de las propiedades de reconocimiento de los complejos tipo Zn(Salfen),



característica que está altamente regida por el centro metálico de Zn, el cual se sabe que tiene un comportamiento oxofílico intrínseco, que también se presenta en las contrapartes coordinadas de tipo Zn(Salfen).^{15, 16}

Este comportamiento ha sido estudiado tanto con respecto a su naturaleza como a su explotación para el favorecimiento de la síntesis de algunos derivados de Zn(Salfen) o para la generación de agregados supramoleculares de gran tamaño compuestos por la propia molécula de estudio. En ambos casos se ve una fuerte interacción entre los centros metálicos y un oxígeno correspondiente a otra molécula presente o al mismo compuesto Zn(Salfen) (Esquema 3).^{17, 18, 19}



Esquema 3. Interacciones oxofílicas entre el complejo tipo Zn(salfen) con una molécula AcOH o consigo mismo, observadas en diferentes estudios.

Estos grandes arreglos supramoleculares antes mencionados se clasifican como polímeros supramoleculares, los cuales presentan características únicas. Sin embargo, no son el único tipo de polímero que se puede generar usando a los compuestos Zn(Salfen) como bloques constructores.

A la fecha, se han realizado muy escasos estudios sobre la formación de polímeros compuestos en su totalidad por un complejo Zn(Salfen) o en una proporción 1:1 con respecto a otro monómero. Los materiales generados por este tipo de polímeros tienen relevancia debido al arreglo



estructural que presentan o por sus características del tipo fotoeléctrico o luminiscente.^{20, 21}

Sin embargo, aquellos polímeros en los cuales el complejo Zn(Salfen) se encuentra como monómero secundario o en menor proporción, tienen una mayor relevancia, debido a que de forma convencional, en estos polímeros la principal característica que se explota al incorporar al compuesto salfen en su estructura, es la regulación del reconocimiento hacia una especie de interés.

3.3 Membranas Selectivas.

Una membrana selectiva se define como un sistema interfacial que delimita dos fases, el cual contiene un compuesto que muestra una preferencia por una especie en concreto. A dicho compuesto se le conoce como elemento de reconocimiento (ER), por lo que la membrana selectiva sirve como una matriz contenedora del ER con una permeabilidad adecuada a la especie de interés o analito.

Existen múltiples materiales con los cuales se componen las membranas selectivas sin embargo, en tiempos recientes, el foco se ha centrado en las membranas selectivas poliméricas, esto debido a sus características físicas, de permeación iónica y de procesamiento personalizable, por lo que su aplicación se hace más accesible.^{22, 23, 24}

Así mismo, este tipo de membranas selectivas permite una matriz de dispersión homogénea con una variedad muy grande de ERs, permitiendo su adecuada interacción con el analito. Esto se ha explotado para la construcción de electrodos selectivos a iones (ESI), ya que dicha interacción permite tener robustez y estabilidad en las señales obtenidas con el ESI. Al respecto, en diversos estudios se ha observado que dicha estrategia se traduce en un mejor desempeño y mayor estabilidad en las mediciones.²⁵



Un ESI se define como un dispositivo de medición potenciométrica que se compone de tres elementos principalmente: una membrana, un ER que tendrá como función el reconocimiento selectivo hacia una especie iónica particularmente y un transductor. Este último se encargará de la traducción de la interacción entre el ER y el analito en una señal eléctrica que pueda ser medible y cuantificable por un equipo externo. ²²

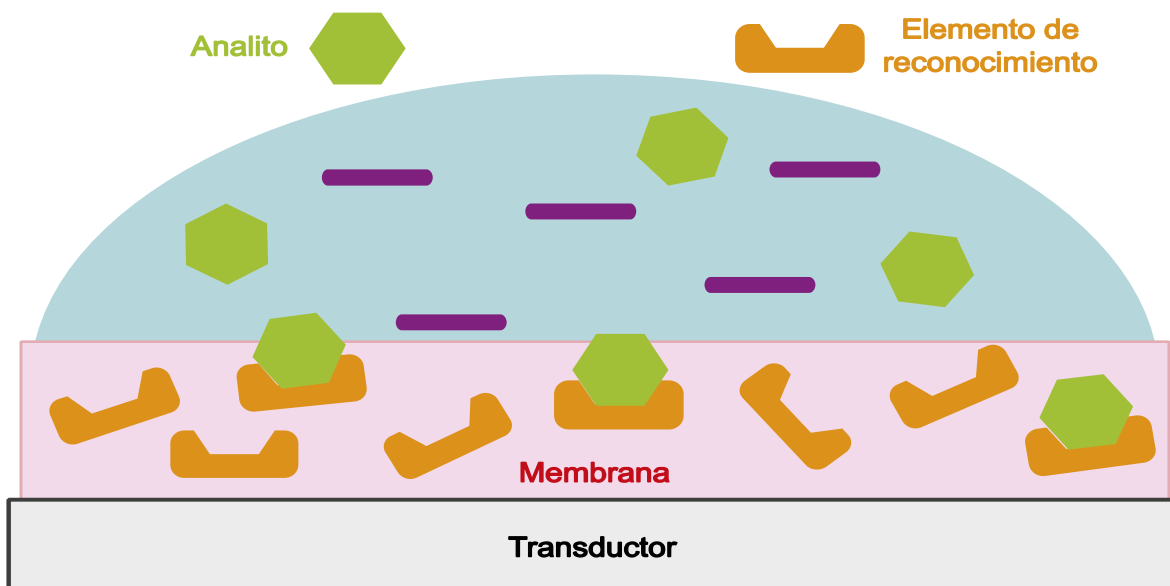


Ilustración 5. Representación de la estructura general de un dispositivo ESI.

Para el uso de las membranas selectivas poliméricas en los dispositivos ESI, estas deben ser depositadas en un sustrato por alguna técnica de procesamiento para deposición de películas delgadas. Como ejemplo, el proceso de Doctor Blade o "tape casting" es una de las técnicas usadas comúnmente para dicho fin y se caracteriza por tener una alta precisión. ²⁶

El procedimiento genérico de Doctor Blade consiste en la deposición de una disolución altamente concentrada, sobre un área específica en un sustrato, para realizar posteriormente un barrido en sentido horizontal por encima de esta área con una cuchilla ubicada perpendicularmente al sustrato. Con lo anterior, se obtiene una película delgada sobre el área



procesada, de la cual el espesor puede ser controlado ajustando la distancia entre la navaja y el sustrato o con la concentración del material que se busca depositar.²⁷

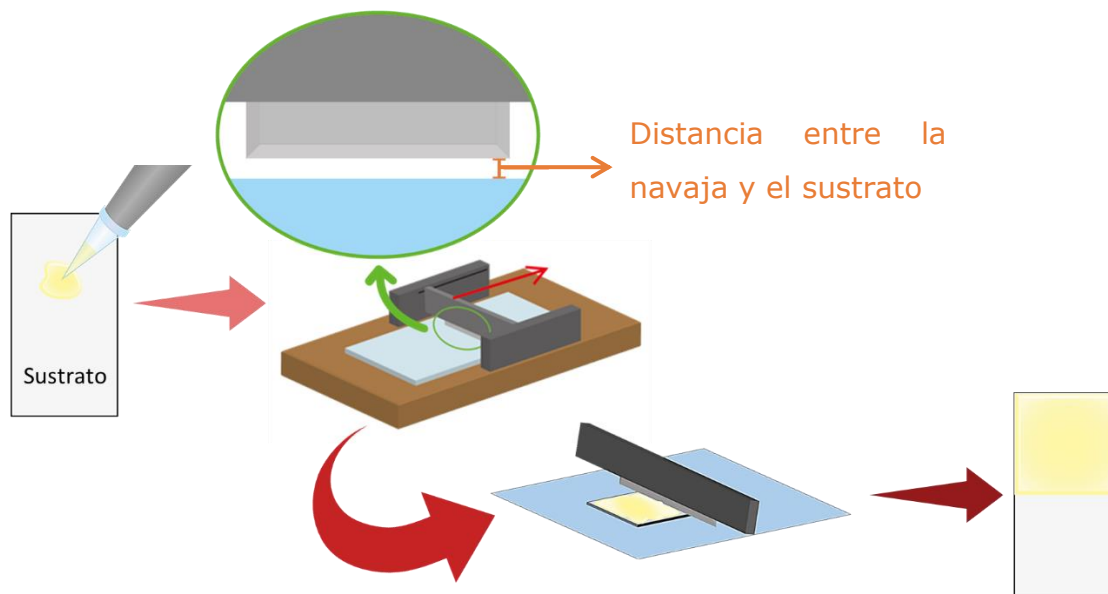


Ilustración 6. Metodología representativa que se realiza en la técnica de Doctor Blade.

Por otro lado, una de las grandes problemáticas que se tiene actualmente en el uso de membranas selectivas poliméricas para su aplicación en dispositivos ESI, es la fuga del ER en la muestra analizada, asociándose dicha fuga a una inestabilidad en la respuesta hacia el analito y a una mitigación en la misma, con respecto a los ciclos de uso.

Una solución poco explorada para sortear esta situación es la funcionalización del ER, de forma tal que sea posible incluirlo en la polimerización y que resulte en una parte estructural del polímero de la MSI, jugando el papel de un monómero minoritario. Por tal motivo, el diseño de polímeros con funcionamiento dual como ER y soporte estructural resulta de gran interés, tanto científico como tecnológico.



Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.1 Generalidades

Se utilizó ITO depositado sobre PET marca Sigma-Aldrich con resistencia superficial de 60Ω , grosor aproximado global de $127 \mu\text{m}$ y grosor del componente ITO de 1300 \AA . El agua destilada y desionizada utilizada en las mediciones fue obtenida a través de un desionizador Barnstead Nanopure marca Thermo Scientific.

Se utilizó resina epóxica transparente marca Devon modelo S5-28 y resina epóxica conductora con nanopartículas de plata Circuitworks Conductive Epoxy modelo CW2400, en distintas etapas de la construcción de los ESI.

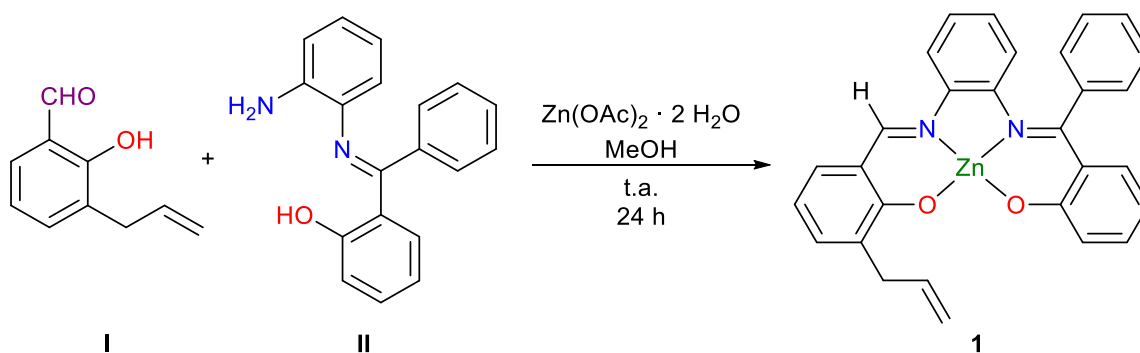
Los análisis para la caracterización de los compuestos sintetizados se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria de la Facultad de Química (USAII-FQ). La determinación del análisis elemental se llevó a cabo en un analizador Perkin Elmer 2400 para CHNS. Los experimentos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se realizaron utilizando un equipo Varian modelo VNMRS de 400 MHz, los desplazamientos químicos fueron referidos al disolvente deuterado.

Las micrografías de MEB se adquirieron en el equipo JEOL JSM-5900-LV. Los análisis de TGA se realizaron en un equipo TGA4000 marca Perkin Elmer. Los análisis de DSC se realizaron en un calorímetro DSC1 de la marca Mettler Toledo. El análisis de espectrometría de masas para el compuesto **1** fue adquirido con un espectrómetro marca Agilent modelo 6530 QTOF. Los espectros de IR fueron adquiridos en la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP) de la Facultad de Química de la UNAM, con un espectrofotómetro Cary 600 Series FTIR de Agilent Technologies.



Las determinaciones potenciométricas se llevaron a cabo en un arreglo adaptado de ocho electrodos de trabajo conectados en serie a un electrodo de referencia. Se usó como electrodo de referencia un electrodo de doble unión Ag/AgCl con disolución interna de KCl 3 mol L⁻¹ modelo InLab® Reference 51343190, marca Mettler-Toledo. El monitoreo se realizó utilizando un multímetro digital de 8 canales independientes, marca Lawson Labs modelo EMF-16.

4.2 Síntesis y caracterización del complejo Zn(salfen).



Esquema 4. Síntesis del complejo Zn(salfen).

A una disolución de cetimina **II** (585 mg, 2.03 mmol) en 10 mL de MeOH se adicionaron 0.35 mL de **I** (2.30 mmol) y se agregó Zn(OAc)₂ · 2H₂O (468 mg, 2.13 mmol) disuelto en 5 mL de MeOH. El sistema se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Se evaporó el disolvente, el sólido amarillo canario obtenido se lavó con MeOH frío, filtrado y secado al vacío. Se obtuvieron 708 mg (70%).

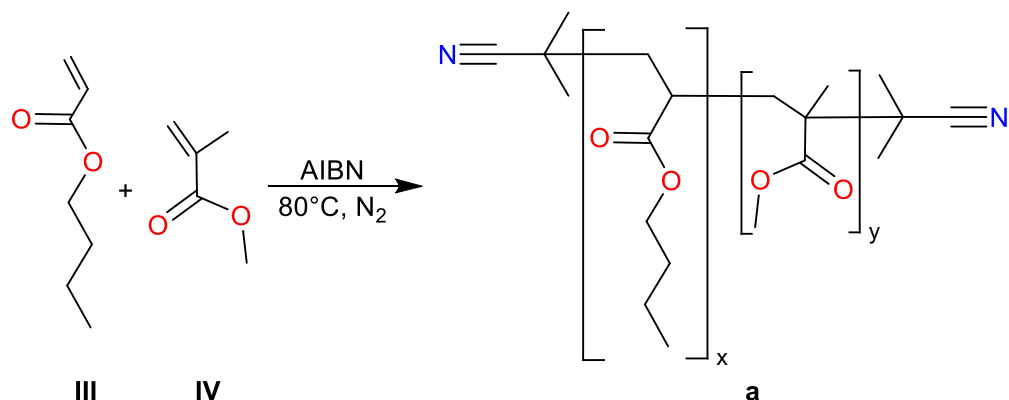
¹H RMN (400 MHz, DMSO-D₆) ppm: δ = 3.38 (d, ³J_{HH}=6.8 Hz, 2H; CH₂CH=CH₂), 5.00 (d, ³J_{HH}=9.9 Hz, 1H; CH_tH_c), 5.12 (d, ³J_{HH}=17.0 Hz, 1H; CH_cH_t), 6.07 (ddt, ³J_{HH}=13.8 Hz, ³J_{HH}=9.9 Hz, ³J_{HH}=6.9 Hz, 1H; CH_c=C), 6.27 (t, ³J_{HH}=7.2 Hz, 1H; CH_{ar}), 6.45 (t, ³J_{HH}=7.4 Hz, 1H; CH_{ar}), 6.49 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 1H; CH_{ar}), 6.77 (d, ³J_{HH}=8.7 Hz, 1H; CH_{ar}), 6.81 (t, ³J_{HH}=8.0 Hz, 1H; CH_{ar}), 6.87 (dd, ³J_{HH}=8.3 Hz, ⁴J_{HH}=1.9 Hz, 1H; CH_{ar}),



7.05-7.47 (m, 9H; CH_{ar}), 7.54 (d, ³J_{HH}=8 Hz, 1H; CH_{ar}), 8.84 (s, 1H; H_{ald}) ppm. ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, DMSO-D₆) ppm: δ = 34.41 (C_{CH₂CH=CH₂}), 112.14 (C_{ar}), 112.47 (C_{ar}), 115.01 (C_{CH=CH₂}), 116.83 (C_{ar}), 118.59 (C_{ar}), 120.46 (C_{cuat}), 123.16 (C_{ar}), 124.23 (C_{ar}), 125.37 (C_{ar}), 125.70 (C_{ar}), 128.20 (C_{ar}), 128.42 (C_{cuat}), 128.71 (C_{ar}), 132.36 (C_{cuat}), 133.19 (C_{ar}), 134.19 (C_{ar}), 134.29 (C_{ar}), 136.94 (C_{cuat}), 138.00 (C_{CH}), 139.58 (C_{cuat}), 139.97 (C_{cuat}), 162.68 (C_{ipso-N}), 170.15 (C_{ipso-N}), 172.53 (C_{ipso-O}), 173.43 (C_{ipso-O}) ppm. ν_{máx} (IR, ATR)/ cm⁻¹: 3064.33 (ν_{arom C-H, st}), 2973.70 (ν_{C-H, st}), 2898.49 (ν_{vinil C-H, st}), 1612.20 (ν_{C=N, st}). Espectrometría de masas (ESI-MS-QTOF): 517.08785 m/z [Zn(salfen)+Na]⁺. Análisis elemental calculado (%) para (C₂₉H₂₂N₂O₂Zn)₂·(C₂H₄O₂)·(H₂O)₄: C 64.12, H 5.02, N 4.99; obtenido C 60.16, H 4.50, N 5.00.



4.3 Síntesis y caracterización del copolímero a (p-nBuA-MMA).



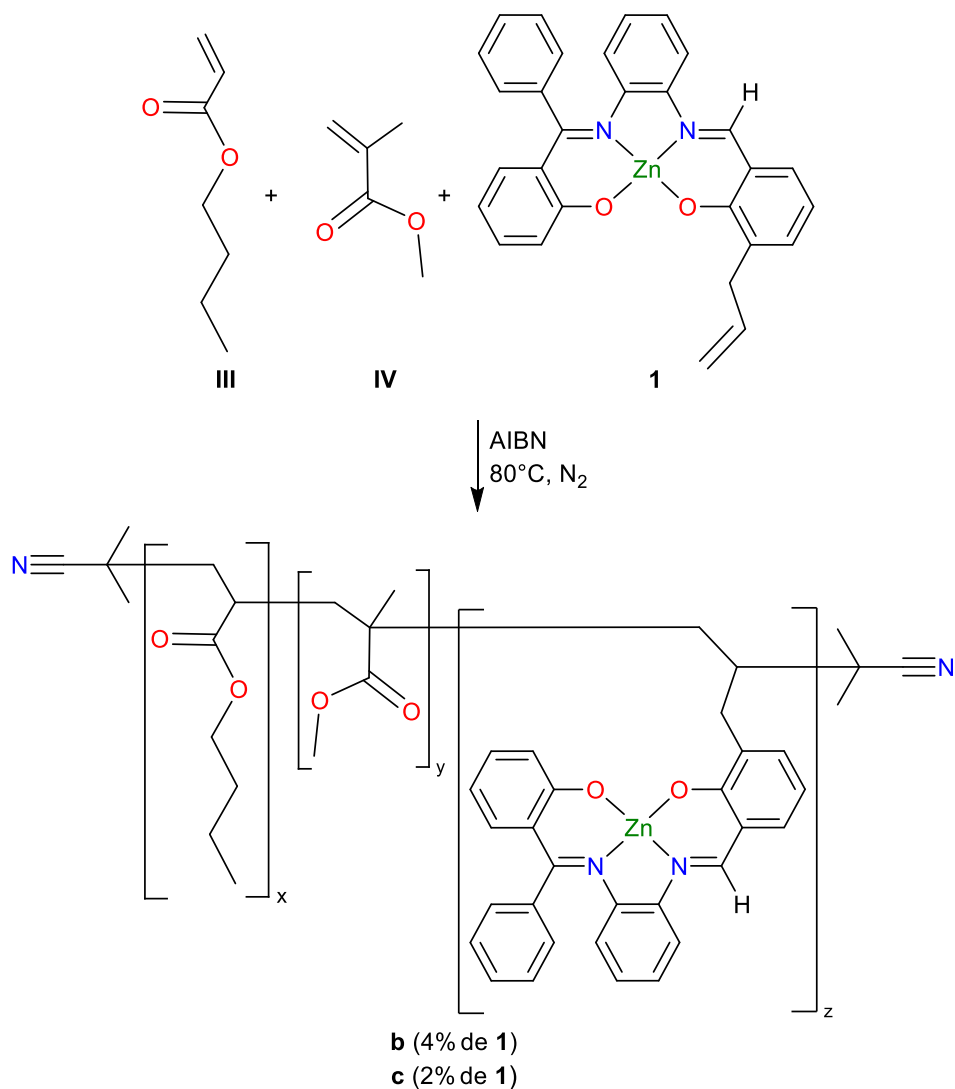
Esquema 5. Síntesis del copolímero a.

A 8 mL (56.18 mmol) de **III** se le agregaron 2 mL (18.78 mmol) de **IV**, bajo agitación y atmósfera inerte. Se añadieron 10 mg de AIBN como iniciador y se elevó la temperatura del sistema a 80 °C durante 30 minutos. El polímero resultante se disolvió en CHCl₃ y se procedió a su secado. Se obtuvieron 8.7 g (87%) de un sólido viscoso, denso, elástico y transparente.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) ppm: δ = 0.92 (br, m), 1.02 (br, s), 1.11 (br, s), 1.36 (br, m), 1.58 (br, s), 1.86 (br, s), 2.25 (br, s), 3.56 (br, m), 4.01 (br, s) ppm. ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, DMSO-D₆) ppm: δ = 13.84, 19.23, 30.46, 30.58, 30.64, 30.72, 30.75, 30.78, 45.23, 41.56, 51.86, 64.52, 174.67, 175.72 ppm. \bar{M}_n /g mol⁻¹: 2850. T_d (TGA): (296.07 – 411.07) °C. T_g (DSC): -28.0 °C.



4.4 Síntesis y caracterización del terpolímero p-nBuA-MMA-Zn(salfen) (b y c).



Esquema 6. Síntesis de los terpolímeros **b** y **c**.

Síntesis del polímero **b**: A 4.30 mL de **III** (30.2 mmol), se le agregaron 1.02 mL de **IV** (9.58 mmol) y 204.4 mg de **1** (0.41 mmol), se homogeneizaron con agitación a temperatura ambiente. Bajo atmósfera inerte y manteniendo la agitación se agregaron 10 mg de AIBN como iniciador. Se aumentó la temperatura a 80 °C por 30 minutos, manteniendo agitación constante. El polímero resultante se disolvió en



CHCl₃ y se procedió a su secado. Se obtuvo un polímero viscoso, denso, elástico y de color amarillo canario, con un rendimiento del 99 %.

b: ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) ppm: δ = 0.92 (br, s), 1.02 (br, s), 1.11 (br, s), 1.36 (br, m), 1.57 (br, s), 1.87 (br, s), 2.26 (br, s), 3.56 (br, m), 4.01 (br, s). ¹³C{¹H}-RMN (100 MHz, CDCl₃) ppm: 13.84, 19.23, 30.45, 30.58, 30.63, 30.71, 30.74, 30.77, 41.56, 51.85, 64.52, 174.66, 175.71. \bar{M}_n /g·mol⁻¹: 2770. T_d (TGA): (276.92 - 446.15) °C. T_g (DSC): - 27.6 °C.

Síntesis del polímero **c**: A 4.40 mL de **III** (30.7 mmol), se le agregaron 1.05 mL de **IV** (9.86 mmol) y 100.6 mg de **1** (0.20 mmol), se homogeneizaron con agitación a temperatura ambiente. Bajo atmósfera inerte y manteniendo la agitación se agregaron 10 mg de AIBN como iniciador. Se aumentó la temperatura a 80 °C por 30 minutos, manteniendo agitación constante. El polímero resultante se disolvió en CHCl₃ y se procedió a su secado. Se obtuvo un polímero viscoso, denso, elástico y de color amarillo canario, con un rendimiento del 97 %.

c: ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) ppm: δ = 0.92 (br, s), 1.03 (br, s), 1.11 (br, s), 1.36 (br, m), 1.58 (br, s), 1.88 (br, s), 2.27 (br, s), 3.56 (br, m), 4.02 (br, s). ¹³C{¹H}-RMN (100 MHz, CDCl₃) ppm: 13.86, 19.24, 30.46, 30.59, 30.64, 30.72, 30.75, 30.79, 41.53, 45.23, 51.84, 64.54, 174.69, 175.84. \bar{M}_n /g·mol⁻¹: 2640. T_d (TGA): (312.50 - 443.75) °C. T_g (DSC): -51.0 °C.

4.5 Protocolo de preparación de los electrodos selectivos de iones (ESI).

En un experimento típico para la deposición de las membranas selectivas de iones (MSI), se realizó una disolución (200 μL) del polímero de interés (**a**, **b** o **c**) en CHCl₃ a 20 % m/v, buscando con esto controlar el grosor de la película depositada. Se fijó una placa de ITO de 1.0 cm x 0.5 cm, dejando descubierto el lado conductor del electrodo. Se tomaron 15 μL de



la disolución previamente realizada y se aplicaron a la porción descubierta con una micropipeta.

Posteriormente se realizó el proceso de esparcimiento y homogeneización de la película depositada, mediante la técnica de Doctor Blade, controlándose la superficie activa y obteniéndose sistemas con un área activa de 0.05 cm^2 .

Cada sistema se secó a temperatura ambiente durante 24 h y posteriormente se realizó el soldado de las placas de ITO, en la zona no recubierta y conductora de las placas a un cable de cobre con resina conductora. Finalmente se hizo el aislamiento de la conexión con resina epóxica no conductora, dejando secar los ESI por 2 h a temperatura ambiente.

4.5.1 Introducción de un catión lipofílico en la MSI.

En un experimento típico se hicieron 5.0 mL de una disolución 16.1 mM de PF_6TBA (31.2 mg, 0.08 mmol) en CHCl_3 y se realizaron las diluciones correspondientes con CHCl_3 hasta tener una concentración final de 0.16 mM de PF_6TBA . De la disolución resultante se tomaron los 200 μL para hacer la disolución del polímero de interés, como se describe en la sección 4.5.

4.6 Evaluación de la respuesta de los ESI como sensores potenciométricos nanoestructurados.

En un experimento típico se emplearon 50 mL de KNO_3 10 mM (fuerza iónica 0.01 mol L^{-1}), a esta disolución se le denominó como solución matriz. Las determinaciones de diferencia de potencial se recolectaron en función del tiempo de forma automática por medio de un programa adaptado al potenciómetro multicanal, el cual era compatible con una hoja



de cálculo. Todas las determinaciones se realizaron bajo condiciones de temperatura constante (25 °C).

Para cada determinación se realizó un acondicionamiento previo de los ESI al sistema de medición, para lo cual se mantuvieron los ESI sumergidos en la disolución matriz, se monitoreo la señal durante aproximadamente 30 minutos, hasta observar la estabilización de la misma. Esto último fue realizado con el fin de disminuir la deriva observada y estabilizar la señal del sensor tras ser sumergido en el seno de la disolución matriz de KNO_3 .

4.6.1 Evaluación de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia acetato.

En un experimento típico, con el arreglo de celda potenciométrica y las condiciones antes descritas, se analizó la variación de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI a evaluar con respecto a AcO^- en el intervalo de concentraciones 10^{-12} – 10^{-4} mol L^{-1} . Para reproducir este intervalo en la celda, se implementaron una serie de adiciones sucesivas de alícuotas de volumen constante de disoluciones de concentración creciente, esperando entre cada adición el tiempo necesario para que la respuesta generada se estabilizara.

4.6.2 Estudio de la respuesta potenciométrica de los ESI con respecto a iones selectos.

En este estudio se observó la respuesta de los ESI con respecto a diferentes iones. Los iones por evaluar fueron: SCN^- , Glu^- y F^- , en un intervalo de concentraciones 10^{-12} a 10^{-4} mol L^{-1} . En un experimento típico su realización se llevó a cabo de forma análoga al descrito en la sección 0, con el arreglo de celda potenciométrica y las condiciones descritas en 4.6.



Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados

5.1 Generalidades

En este capítulo se llevará a cabo la discusión de los resultados obtenidos para la síntesis y caracterización de los compuestos **1**, **a**, **b** y **c**. Igualmente se presenta la aplicación de los nuevos materiales **b** y **c** como membranas selectivas de iones en sensores potenciométricos nanoestructurados, presentando el análisis de los resultados correspondientes a los estudios potenciométricos y a las micrografías realizadas por MEB de las membranas depositadas.

5.2 Síntesis y caracterización del complejo **1**.

La síntesis del complejo **1** se llevó a cabo mezclando una relación 1:1:1 de **I**, **II** y **Zn(OAc)₂·2H₂O**, en MeOH a temperatura ambiente. Obteniéndose un rendimiento de 70% tras la filtración y el lavado del producto obtenido.

A partir de los datos obtenidos por ¹H RMN se identificó la señal característica de la aldimina en 8.84 ppm, debido a su ambiente químico donde el protón correspondiente no se encuentra acoplado a ningún otro, la señal observada es un singulete. En 3.38 ppm se observa una señal dobleteada correspondiente al metileno adyacente al grupo alilo del compuesto **1**. Dicha señal presenta una ³J_{HH}=6.8 Hz que corresponde al acoplamiento hidrógeno-hidrógeno a tres enlaces de distancia para carbonos alifáticos.

Las señales observadas en 5.00 ppm y 5.12 ppm fueron asignadas a los protones geminales del grupo alilo. Dichos protones pudieron ser distinguidos según su isomería geométrica por las constantes de acoplamiento que presentaban las señales correspondientes. La señal en 5.00 ppm presenta una ³J_{HH}=9.9 Hz, valor correspondiente a protones en



posición *cis*. Por otro lado, la señal en 5.12 ppm muestra una $^3J_{HH}=17.0$ Hz, correspondiente a los protones en posición *trans*.

Las señales asignadas a H_{cis} y a H_{trans} se observan como dobletes, explicado esto por la interacción que existe entre ellos y el protón a tres enlaces de distancia, perteneciente al metino del grupo alilo. Estos presentan además otra J de menor valor ($^2J_{HH}=2.4$ Hz y $^2J_{HH}=2.2$ Hz, respectivamente) correspondiente al acoplamiento geminal que existe entre estos protones, confirmando la asignación realizada.

La señal establecida para el metino del grupo alilo se observa en 6.07 ppm como un ddt. Las J asociadas a esta señal nos indican el acoplamiento de este protón con el protón en posición *trans* del grupo alilo ($^3J_{HH}=13.8$ Hz), con el protón en posición *cis* ($^3J_{HH}=9.9$ Hz) y con los dos protones correspondientes al metileno adyacente ($^3J_{HH}=6.9$ Hz).

En el intervalo de 6.27 ppm a 7.54 ppm se observan una serie de señales que se adjudican a protones aromáticos, en su totalidad esta zona integra para 16 protones lo cual concuerda con la cantidad de protones aromáticos presentes en la estructura del compuesto **1**.

En los espectros de $^{13}C\{^1H\}$ RMN y HMBC se observan 9 señales de carbonos cuaternarios, las cuales corresponden al número de carbonos de este tipo presentes en **1**. En 162.68 ppm se observa la señal correspondiente al carbono de la aldimina, desplazamiento que es característico para este tipo de grupos. Las señales en 172.53 ppm y 173.43 ppm corresponden a los carbonos base oxígeno. Se destacan las señales observadas en 34.41 ppm, 115.01 ppm y 138.00 ppm, las cuales corresponden al metileno adyacente al grupo alilo, al metino del grupo alilo y carbono terminal del doble enlace, respectivamente. Además de 13 señales correspondientes a carbonos aromáticos, las cuales en conjunto



con 8 de las señales de carbonos cuaternarios, corresponden al total de carbonos esperados para los anillos aromáticos de **1**.

En el espectro de IR, se identifican los grupos funcionales presentes en el compuesto **1**, siendo las bandas observadas correspondientes al grupo vinilo (2898 cm^{-1}), a los grupos imino (1612.20 y 1564.00 cm^{-1}), a la presencia de carbonos alifáticos (en 2973.70 cm^{-1}) y a los anillos aromáticos (3064.33 cm^{-1}).

Los resultados del análisis elemental corresponden a lo calculado para una molécula del compuesto **1** media molécula de AcOH y cuatro moléculas de agua. Finalmente, por espectrometría de masas, se observa el pico en 517.08785 m/z correspondiente al ion $[\text{Zn}(\text{salfen})+\text{Na}]^+$.

5.3 Síntesis de los polímeros a, b y c.

La síntesis del polímero **a** se llevó a cabo mezclando **III** y **IV** en una proporción 8:2, bajo atmósfera inerte. A dicha mezcla se le añadieron 10 mg de AIBN y se elevó la temperatura del sistema a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Tras ser secado, se obtuvo un excelente rendimiento del 87%.

La síntesis del polímero **b** se llevó a cabo mezclando **III**, **IV** y **1** en una proporción 78.4:19.6:2.0 (8:2 nominal de **III:IV**) respectivamente, bajo atmósfera inerte. A dicha mezcla se le añadieron 10 mg de AIBN y se elevó la temperatura del sistema a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Tras ser secado, se obtuvo un excelente rendimiento del 97%.

La síntesis del polímero **c** se llevó a cabo de forma análoga a la realizada para el polímero **b**, anteriormente explicada, modificando las proporciones usadas para **III**, **IV** y **1**, siendo estas 76.8:19.2:4.0 respectivamente (8:2 nominal de **III:IV**). Tras ser secado, se obtuvo un excelente rendimiento del 99%.

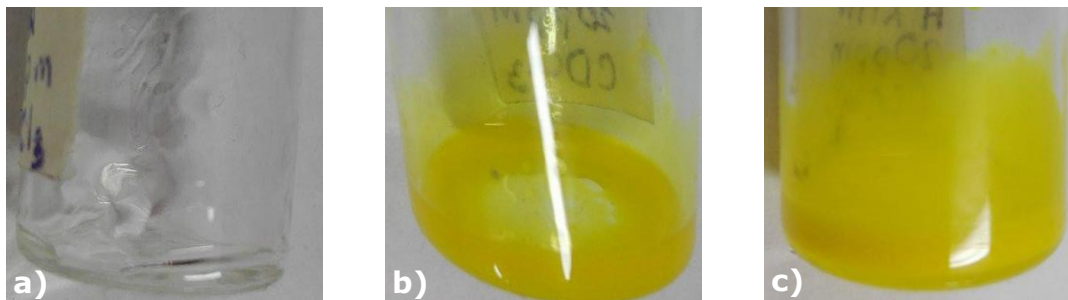


Ilustración 7. Apariencia de los diferentes polímeros sintetizados.

a) 0% de **1**, b) 2% de **1**, c) 4% de **1**.

5.4 Caracterización por ^1H RMN y ^{13}C RMN de los polímeros a, b y c.

La caracterización de los polímeros se llevó a cabo por comparación con trabajos previos similares descritos en la literatura, realizándose para los tres polímeros con los espectros obtenidos por las técnicas de ^1H RMN y ^{13}C RMN. ^{28, 29}

De los espectros obtenidos por ^1H RMN se enfatiza que las señales obtenidas para los tres polímeros coinciden en gran medida, observando variaciones entre ellos de centésimas en las señales comprendidas en el intervalo de 1.57 ppm a 2.27 ppm. Esto confirma la obtención de polímeros muy similares en el caso de las tres polimerizaciones, explicando las ligeras variaciones debido a las diferentes proporciones de los monómeros **III**, **IV** y **1** usadas en los polímeros **b** y **c**.

En los tres casos se destaca la señal en 0.92 ppm correspondiente al metilo de la cadena alifática proveniente de **III**, la cual no se desplaza en ninguno de los polímeros. Al igual que la señal en 4.01 ppm, correspondiente a los protones del carbono unido al oxígeno del éster de **III**.

De los espectros obtenidos por ^{13}C RMN se observan señales similares en los tres polímeros sintetizados, con cambios mínimos en las señales de



b y **c**. Se hace énfasis en la señal observada aproximadamente en 13.84 ppm, la cual correspondería al metilo de la cadena alifática de **III**. La señal en 30.46 ppm se asigna a los dos metilos provenientes del AIBN y la señal alrededor de 51.85 ppm se asigna al metilo unido al éster proveniente de **IV**.

5.5 Cálculo del grado de polimerización (GP) y peso molecular (\bar{M}_n) de **a**, **b** y **c**.

Como se describe en la literatura, se realizó el cálculo del grado de polimerización y del peso molecular de cada uno de los polímeros sintetizados. Este cálculo se realizó con los espectros obtenidos por ^{13}C RMN, utilizando el área correspondiente a las señales indicadas para identificar cada monómero (Tabla 1).^{30, 9}

Tabla 1. Correlación entre los picos seleccionados, su identificación y área.

j	III		IV		AIBN	
	δ [ppm]	Área (a_{III})	δ [ppm]	Área (a_{IV})	δ [ppm]	Área (a_{AIBN})
a	13.84	8.28	51.86	1.92	30.46	1.00
b	13.86	10.19	51.84	2.16	30.46	1.00
c	13.84	8.38	51.85	1.76	30.45	1.00

El GP de **III** en cada polímero se calculó utilizando la Ecuación 6. Donde lo que se realiza es la comparación de la señal bien resuelta correspondiente a **III** (señal ubicada aproximadamente en 13.84 ppm) con la señal identificada para el AIBN (señal del grupo terminal de la cadena, ubicada alrededor de 30.46 ppm). De forma análoga se realizó el cálculo para **IV**, utilizando la señal correspondiente.

$$x_j = \frac{a_{\text{III}} \cdot n_{\text{AIBN } j}}{a_{\text{AIBN } j}}$$

Ecuación 6. Ec. para el cálculo del GP de **III** a partir del área asociada a las señales de ^1H RMN identificadas para **III** y AIBN.



Dónde: x_j es el número de unidades monoméricas repetidas de **III** en el polímero j , a_{III} es el área del pico correspondiente a **III**, $n_{AIBN j}$ es el número de unidades repetidas en el polímero j que genera la señal de AIBN y $a_{AIBN j}$ es el área correspondiente a la señal identificada para AIBN para el polímero j .

Con el GP determinado para los monómeros **III** y **IV** utilizados, se realizó el cálculo para la obtención de la cantidad de unidades del compuesto **1** injertado en la cadena polimérica (Ecuación 7). Para lo cual se asumió la polimerización total de **1** agregado en la mezcla de reacción y se multiplicó el valor obtenido para el GP de cada monómero por un factor de corrección, de forma tal que todos los valores se pudieran redondear a números enteros.

$$z_j = \left(\frac{x_j + y_j}{100 - \%_{1j}} \right) \times \%_{1j}$$

Ecuación 7. Ec. para la obtención del GP de **1** en la cadena polimérica.

Dónde: z_j es el número de unidades monoméricas repetidas de **1** en el polímero j , x_j es el número de unidades monoméricas repetidas de **III** en el polímero j , y_j es el número de unidades monoméricas repetidas de **IV** en el polímero j y $\%_{1j}$ es el porcentaje de **1** en el polímero j .

Tabla 2. Datos resultantes para el GP de **III**, **IV** y **1**.

j	x	y	z	Unidades totales
a	34	8	—	42
b	40	8	1	49
c	34	8	2	44

Finalmente se realizó el cálculo de \bar{M}_n (Ilustración 8) mediante una ponderación de los pesos moleculares correspondientes a cada subunidad con respecto al grado de polimerización de cada una (Tabla 2).

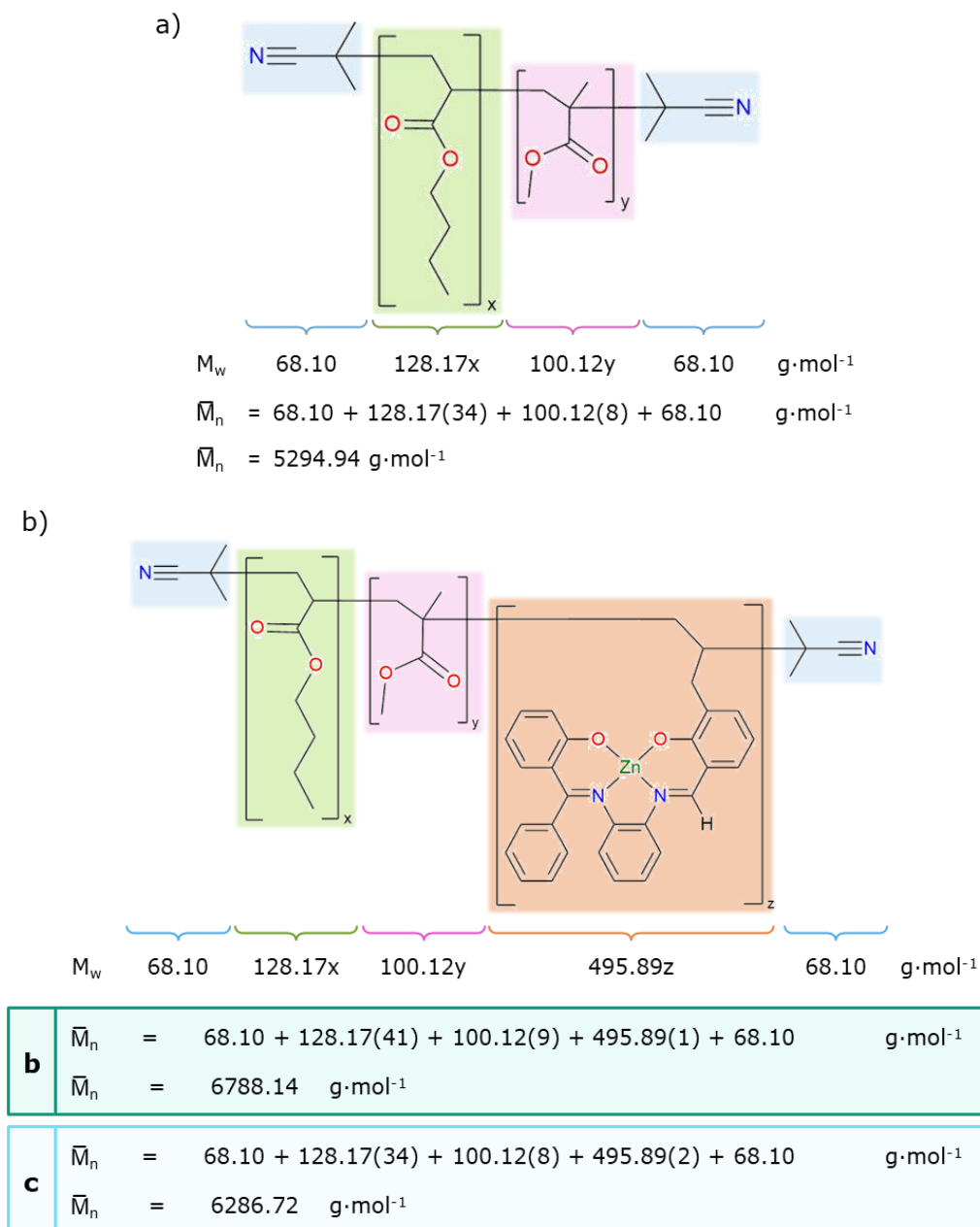


Ilustración 8. a) Cálculo de \bar{M}_n para el polímero **a**. b) Cálculo de \bar{M}_n para los polímeros **b** y **c**.

Un punto importante por resaltar es que la proporción 8:2 entre **III** y **IV** utilizada en un principio, permanece casi sin cambio en los polímeros resultantes. Así mismo se obtienen polímeros con largo de cadena similares y en todos los casos con más de 40 unidades monoméricas en su composición, generando polímeros con un \bar{M}_n por encima de los



5 000 g·mol⁻¹. Con ello se demuestra así los alcances de esta metodología, en la cual se han modificado las condiciones de reacción de forma tal que no se utilice disolvente en el medio de reacción.

5.6 Estudio de las características térmicas de los polímeros a, b y c.

Los polímeros sintetizados fueron sometidos a pruebas de TGA y DSC como parte de su caracterización, permitiendo de esta forma determinar la T_d y la T_g de cada uno.

Tabla 3. Valores obtenidos a partir de los datos de DSC y TGA.

Polímero	T _g [°C]	T _d [°C]
a	-28.0	296.07 - 411.07
b	-27.6	276.92 - 446.15
c	-51.0	312.50 - 443.75

A pesar de que los tres polímeros sintetizados varían en su composición, la diferencia principal entre ellos radica en el grado de polimerización de **1**, manteniendo prácticamente constante los componentes principales (**III** y **IV**) y las proporciones en las que se encuentran uno con respecto al otro (8:2). Esto se diseñó así, esperando modular las propiedades físicas del polímero obtenido con vista en su posterior aplicación.

Con esto en mente, se esperaba que la temperatura de transición vítrea de los polímeros obtenidos se encontrara en un punto medio entre la T_g reportada para el homopolímero de **III** y la T_g reportada para el homopolímero de **IV**. Dicha suposición se confirma con los datos obtenidos, donde se observa que las T_g de los tres polímeros se encuentran por encima de la T_g del monómero de mayor composición en los tres (ver Gráfico 1).^{31, 11}

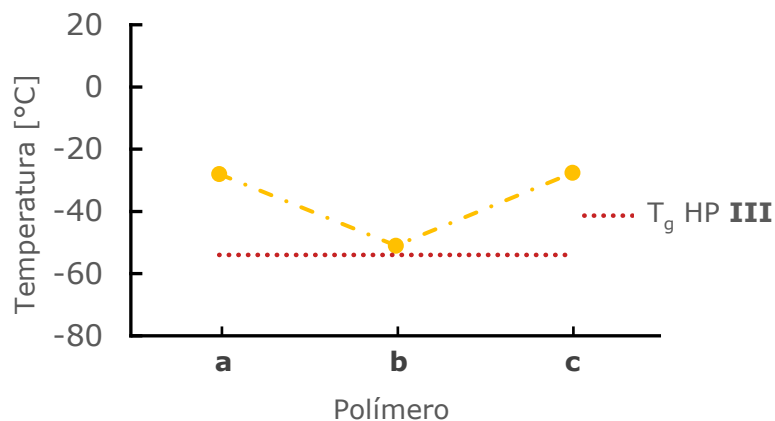


Gráfico 1. Tendencia en T_g para los polímeros **a**, **b** y **c**.

A partir los resultados obtenidos se observa que la inserción del complejo **1** en pequeñas cantidades en la cadena polimérica, genera una disminución en la T_g del polímero con respecto al copolímero **a**. Sin embargo, estas modificaciones a la T_g son mínimas y no se ven afectadas las características finales buscadas.

Con respecto a los datos obtenidos para los estudios de TGA, se observa una característica de gran interés. Como se muestra en la Tabla 3, el conjunto de polímeros que se trata en este trabajo exhibe una temperatura de descomposición alrededor de los 300 °C. Esto último representa muchas ventajas para su implementación en futuros dispositivos y en diferentes arreglos experimentales, como por ejemplo, su uso en condiciones extremas de temperatura, descartando la descomposición del material como un problema para su implementación a temperatura ambiente.

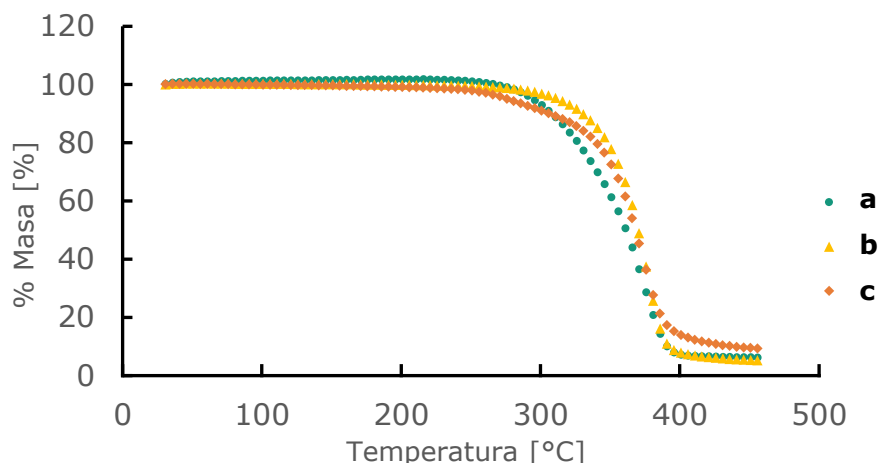


Gráfico 2. Perfil de TGA para la descomposición de los polímeros **a**, **b** y **c**.

En el caso de las temperaturas de descomposición, se observa una tendencia de disminución de las mismas, conforme la composición nominal de **1** aumenta (ver Gráfico 2 y Gráfico 3). Esto se puede atribuir a un menor ordenamiento en el seno del polímero, debido a la intrusión de un grupo voluminoso en la cadena polimérica, como lo es el complejo **1**. Dicho efecto se ve intensificado conforme aumenta la composición nominal de dicho complejo, de 0 % a 2 %, mientras que a 4 % se observa un efecto inverso.

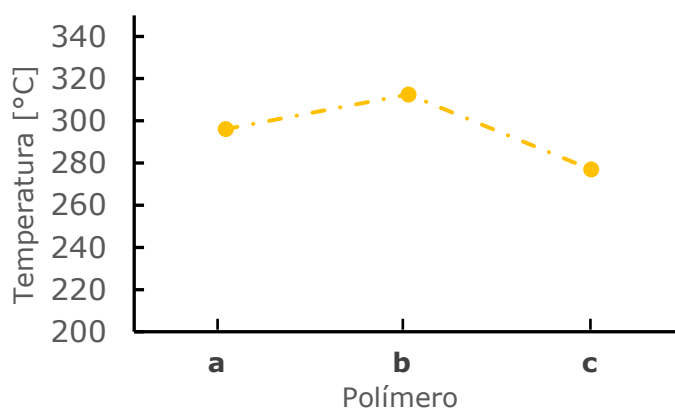


Gráfico 3. Tendencia en T_d para los polímeros **a**, **b** y **c**.



5.7 Aplicación de los polímeros como MSI en electrodos potenciométricos nanoestructurados.

Debido a la exitosa síntesis de los polímeros **a**, **b** y **c**, además de la presencia de las características físicas deseadas en los tres polímeros, se procedió a su aplicación como membranas selectivas de iones en electrodos potenciométricos nanoestructurados. Con ello se buscaron las condiciones óptimas para su trabajo y la determinación de los parámetros operativos de los mismos.

Para encontrar las condiciones óptimas de trabajo se realizaron estudios preliminares donde se varió el área activa del electrodo, la concentración (% m/v) del polímero al depositar las membranas y la composición nominal de **1** en el polímero.

Con respecto a las condiciones óptimas de trabajo, se identificó que el uso de electrodos depositados con el polímero **b**, con un área activa de 0.05 cm^2 , usando una disolución al 20% m/v del polímero en CHCl_3 y en una única evaluación, permitieron obtener mejores resultados. Específicamente, en estas condiciones se observaron los mejores intervalos dinámicos (intervalos de concentración de analito que ocasionasen respuesta lineal en los ESI) y valores de sensibilidad (pendiente de respuesta vs. concentración logarítmica de analito en el intervalo dinámico) para los electrodos con las características antes mencionadas, así como una respuesta coherente ante el ion evaluado (ver Gráfico 4). A raíz de lo anterior, los estudios posteriores se llevaron a cabo únicamente en los electrodos con las características elegidas. Ello permitió profundizar en el estudio en torno a los parámetros operativos de los electrodos elegidos y realizar estudios de selectividad para los mismos. Adicionalmente, ello permitió realizar un estudio preliminar para la mejora de la respuesta al introducir un CL en la MSI.

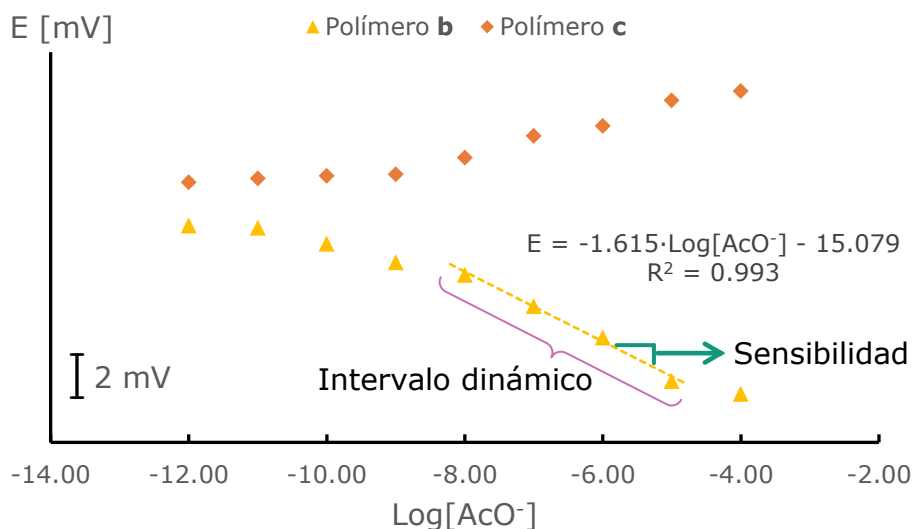


Gráfico 4. Perfil comparativo de la respuesta potenciométrica resultante de la evaluación de un ESI selecto para los polímeros **b** y **c** al ser evaluados bajo las mismas condiciones.

5.7.1 Análisis de la homogeneidad de la MSI por MEB.

Con el fin de observar la homogeneidad de los polímeros y de la membrana, se realizaron una serie de micrografías mediante MEB de las MSI depositadas. Este estudio se efectuó en electrodos selectos preparados con los polímeros **a** y **b**.

Como se muestra en Ilustración 9, se observa que las MSI depositadas con el polímero **a** y **b** tienen superficies altamente homogéneas, mostrando ambos la ausencia de agregados sólidos en la membrana. Estas observaciones son congruentes y esperadas para el polímero **a**, del cual se esperaría la ausencia de partículas suspendidas en la matriz polimérica.

Sin embargo, esto tiene una mayor importancia para el polímero **b**, ya que, junto con los resultados de caracterización, permite descartar que **1** se encuentre únicamente disperso en el polímero.



Por lo tanto, dadas las micrografías obtenidas y las evidencias antes mostradas en este trabajo, se puede establecer que se logró enlazar covalentemente a **1** con la cadena polimérica.

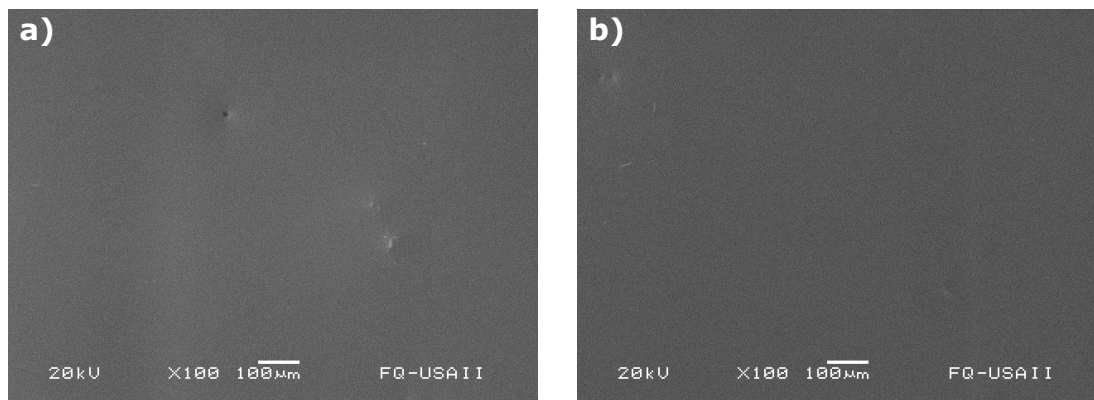


Ilustración 9. Micrografías de electrodos selectos. a) Membrana constituida por el polímero **a**. b) Membrana constituida por el polímero **b**.

5.7.2 Características de la respuesta y determinación de los parámetros operativos de los ESI en condiciones óptimas de trabajo.

A partir de los resultados obtenidos con los estudios de potenciometría de los electrodos con mejor desempeño, se determinó la sensibilidad, el intervalo dinámico, el tiempo de respuesta y la estabilidad del sistema. En este sentido, la respuesta obtenida fue modelada mediante la ecuación de Nernst simplificada (Ecuación 8), donde k y β son constantes características del electrodo usado y n es igual a la carga del analito (-1 para acetato).²²

$$E = k - \frac{\beta \cdot 59.16 \text{ mV}}{n} \log[\text{AcO}^-]$$

Ecuación 8. Ec. de Nernst simplificada para el sistema analizado contra acetato.

De forma general, la respuesta de los electrodos se caracterizó por tener una zona lineal (intervalo dinámico) en un intervalo concentraciones



variables en función de la composición de cada polímero. A concentraciones menores a dicha zona lineal, se presentó típicamente una zona donde no se observa respuesta significativa por parte del electrodo, mientras que a concentraciones superiores al intervalo dinámico se obtuvieron zonas donde se pierde el comportamiento lineal (ver Gráfico 4).

Para la determinación de la sensibilidad se tomaron los resultados potenciométricos de electrodos selectos en su zona lineal, obteniendo un valor de pendiente de $-1.615 \text{ mV} \cdot \text{década}^{-1}$ para el caso del polímero **b** (ver Gráfico 4). A partir del ajuste lineal realizado y la Ecuación 8, se obtuvo el valor de β como es mostrado a continuación (Ecuación 9).

$$\beta = \frac{-1.615 \text{ mV}}{-59.16 \text{ mV}} = 0.027$$

Ecuación 9. Cálculo de β para el sistema analizado contra acetato.

Este valor corresponde a un comportamiento subnernstiano, coherente con lo esperado para este tipo de sistemas. Este comportamiento se ha asociado en la bibliografía con la presencia de una capa de agua entre la membrana y el transductor del ESI, sumado a los múltiples equilibrios que se ven involucrados en el reconocimiento del analito. Estudios posteriores podrían confirmar las causas del comportamiento observado.^{28, 32}

El intervalo dinámico se determinó como las concentraciones en las cuales se observaba el comportamiento lineal de los electrodos, siendo este típicamente desde 10^{-8} a $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de AcO^- para el polímero **b**. El tiempo de respuesta se determinó como el promedio del tiempo que se tenía entre la adición de la alícuota correspondiente a la concentración de 10^{-8} de AcO^- en la celda hasta que se observaba una respuesta de electrodo



estable. Obteniéndose tiempos de respuesta de 5.10 minutos para el mismo caso.

Finalmente se realizó el estudio de la estabilidad de la señal del electrodo, para lo cual se obtuvo la desviación de una serie de datos de potencial del electrodo en estudio obtenidos en un periodo de 10 minutos, resultando en $0.4491 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$.

5.7.3 Estudio de la selectividad de los ESI en las condiciones óptimas de trabajo.

Seleccionadas las características de los electrodos con mejor desempeño, se realizó una serie de evaluaciones potenciométricas con respecto a iones selectos, mostrando los resultados en Gráfico 5.

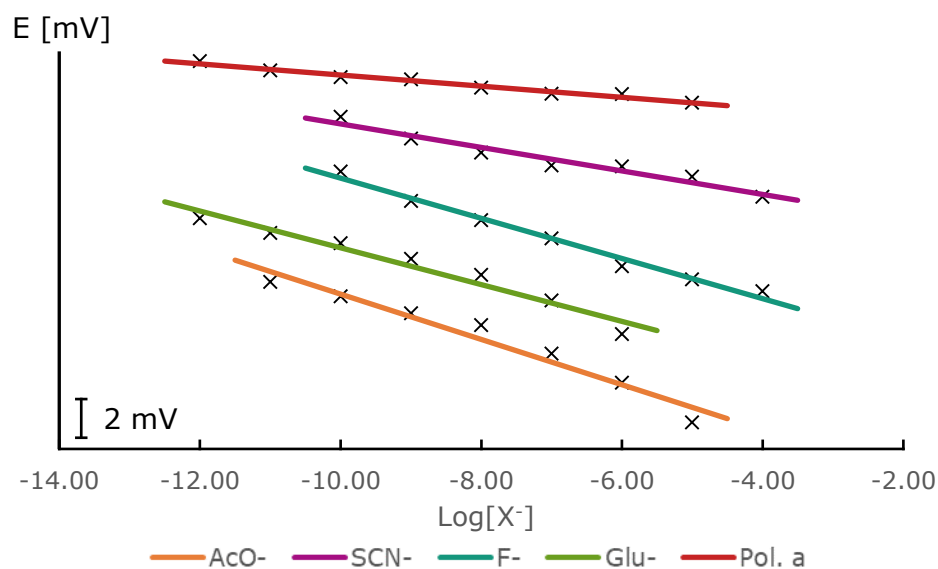


Gráfico 5. Respuesta hacia iones selectos del electrodo con mejor desempeño (polímero **b**).

De estos resultados, por medio de regresiones lineales se determinó la sensibilidad del electrodo con respecto a cada anión. Posteriormente, empleando dichos resultados, se obtuvo una aproximación comparativa de las constantes de selectividad (Ecuación 10) para cada anión con respecto a AcO^- .



$$K_{\text{AcO}^-, X} = \frac{\text{Respuesta a X}}{\text{Respuesta a AcO}^-}$$

Ecuación 10. Ec. para el cálculo de selectividad del electrodo hacia el ion X con respecto a acetato.

Los electrodos realizados mostraron una secuencia de afinidad con el siguiente orden: $\text{AcO}^- \sim \text{Glu}^- > \text{F}^- > \text{SCN}^-$ (ver Gráfico 6), la cual tiene similitud con un comportamiento anti-Hofmeister. En dichos resultados se observó que aquellos aniones más bajos en SH tienen una mayor respuesta que aquellos ubicados más alto en SH. Debido a la similitud lipofílica del polímero depositado con las membranas biológicas lipídicas, la tendencia que manifiesta es atípica.^{33, 34}

El origen de este comportamiento se explicaría por la incorporación del compuesto **1** en la estructura del polímero. La presencia de **1** aumenta la afinidad química del material por aniones oxofílicos debido a la presencia de Zn^{2+} en su estructura. Además, dicho componente perturbaría el acomodo de la cadena polimérica en la membrana, aumentando la permeabilidad iónica del material depositado.

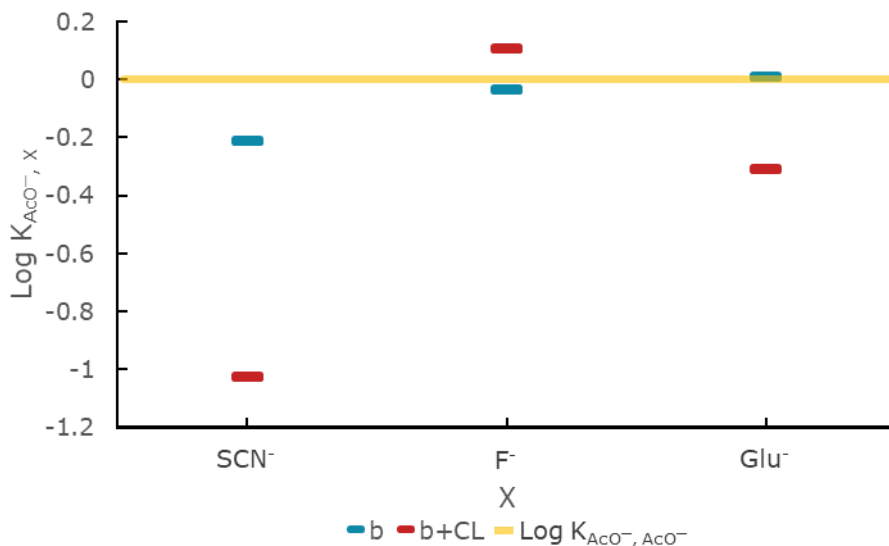


Gráfico 6. Comparativo del coeficiente de selectividad con respecto a AcO^- entre electrodos cuya MSI está compuesta únicamente por el polímero **b** y aquellos en los que se incorporó un CL.

Esta característica tiene grandes implicaciones en las aplicaciones futuras del material sintetizado, teniendo una propiedad que se presenta escasamente en este tipo de materiales y que es altamente buscada en años recientes, debido a los pocos compuestos con un exitoso reconocimiento hacia aniones altos en SH.³²

Finalmente se realizó un estudio exploratorio de los electrodos seleccionados integrando un CL en la MSI. Con ello se buscó al integrar este tipo de compuestos en las membranas poliméricas, la regulación de la sensibilidad y selectividad de los mismos hacia el ion de interés. Los experimentos realizados mostraron como resultado un aumento en la selectividad de los electrodos hacia AcO^- y F^- (ver Gráfico 7), abriendo un prometedor camino a seguir para la realización de futuros estudios en busca de la mejora del desempeño de los electrodos.

El efecto observado al integrar el CL en la membrana puede ser explicado por el reacomodo en la configuración espacial que tienen las cadenas



poliméricas al ser perturbadas por las cadenas alifáticas del ion lipofílico. Este reacomodo se ve reflejado en el aumento de la permeabilidad iónica hacia ciertas especies con un tamaño y capa de hidratación específicos, lo que conlleva a un mayor reconocimiento de dichas especies.³⁵

E [mV]

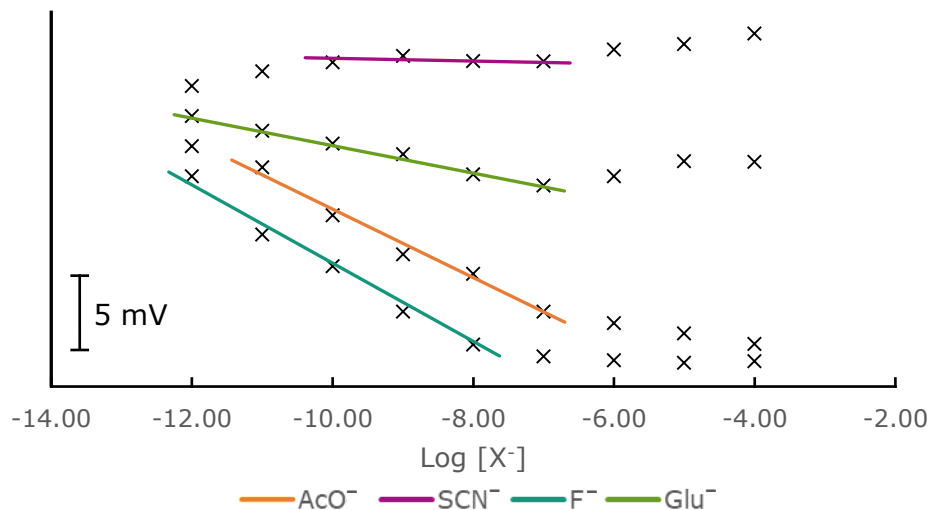


Gráfico 7. Respuesta dentro de los intervalos dinámicos hacia iones selectos del electrodo que incorpora CL.

5.8 Implicaciones funcionales de la síntesis de un material híbrido.

Una parte importante de resaltar e identificar en la metodología desarrollada en este proyecto, es la repercusión que tiene el control en las proporciones usadas de cada monómero que constituyen los polímeros sintetizados. Al realizar este control sobre las proporciones, se logra reproducir ciertas características físicas reportadas en otros trabajos, además de la estabilidad aparente por inspección visual de las MSI entre ciclos de uso y el reconocimiento iónico en estos materiales.



Las características descritas anteriormente, son fundamentales para mostrar la trascendencia del material desarrollado, puesto que se logró con éxito la síntesis de un material que integra en sí mismo una matriz de soporte estable, el reconocimiento modulable a una especie de interés y la particularidad de presentar un comportamiento poco común hacia especies difíciles de reconocer. Estas tres condiciones abren un abanico de posibilidades para la generación de nuevo conocimiento y tecnología.



Capítulo 6. Conclusiones

- Se realizó de forma exitosa la síntesis y caracterización del compuesto **1**, el cual se encuentra funcionalizado con un grupo alilo.
- El uso de una metodología de polimerización radicalaria en ausencia de disolvente permitió obtener los terpolímeros buscados, con \bar{M}_n por encima de los 5 000 g·mol⁻¹ y más de 40 unidades monoméricas en su composición.
- Los polímeros sintetizados presentaron características térmicas óptimas para su empleo en futuras aplicaciones, debido a su alta estabilidad térmica y adecuada transición vítrea.
- La inserción de un complejo tipo Zn(salfen) en la estructura del polímero permitió la modificación de las propiedades de reconocimiento iónico del material resultante en comparación a los materiales similares que no contienen dicho complejo.
- La composición y configuración del polímero permite la generación de un material con un comportamiento anti-Hofmeister.
- El uso de un catión lipofílico en la membrana permite una mejor selectividad ante AcO⁻ y F⁻.



Capítulo 7. Bibliografía

1. Nicholson, J. W., *The Chemistry of Polymers*, 3rd ed. (RSC Publishing, Dorchester, Dorset, UK, 2006).
2. Young, R. J. & Lovell, P. A., *Introduction to Polymers*, 3rd ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2011).
3. Kavesh, S. & Schultz, J. M., Meaning and Measurement of Crystallinity in Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **9** (5), 331-338 (1969).
4. Saldívar-Guerra, E. & Vivaldo-Lima, E. eds., *Handbook of polymer synthesis, characterization and processing* (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2013).
5. Campbell, D., Pethrick, R. A. & White, J. R., *Polymer Characterization. Physical Techniques* (CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2000).
6. Rane, S. S. & Choi, P., Polydispersity Index: How Accurately Does It Measure the Breadth of the Molecular Weight Distribution? *Chem. Mater.* **17**, 926 (2005).
7. Hatada, K. & Kitayama, T., *NMR Spectroscopy of Polymers* (Springer, Heidelberg, Baden, Alemania, 2004).
8. Wackerly, J. W. & Dunne, J. F., Synthesis of Polystyrene and Molecular Weight Determination by ^1H NMR End-Group Analysis. *J. Chem. Educ.* **94** (11), 1790-1793 (2017).
9. Izunobi, J. U. & Higginbotham, C. L., Polymer Molecular Weight Analysis by ^1H NMR Spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **88** (8), 1098-1104 (2011).



10. Kong, Y. & Hay, J. N., The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer* **43**, 3873-3878 (2002).
11. Karesoja, M. *et al.*, Grafting of Montmorillonite Nano-Clay with Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization: Blends with Poly(BuA-co-MMA). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **47**, 3086-3097 (2009).
12. Kleij, A. W., Zinc-centered salen complexes: versatile and accesible supramolecular building motifs. *Dalton Trans.* **24**, 4635-4639 (2009).
13. Kleij, A. W., Nonsymmetrical Salen Ligands and Their Complexes: Synthesis and Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009** (2), 193-205 (2009).
14. Haak, R. M. *et al.*, Acces to multinuclear salen complexes using olefin metathesis. *Dalton Trans.* **40**, 3352-3364 (2011).
15. Keij, A. W. *et al.*, ZnII-Salphen Complexes as Versatile Building Blocks for the Construction of Supramolecular Box Assemblies. *Chem. Eur. J.* **11**, 4743-4750 (2005).
16. Salassa, G. *et al.*, Extremely Strong Self-Assembly of a Bimetallic Salen Complex Visualized at the Single-Molecule Level. *J. Am. Chem. Soc* **134**, 7186-7192 (2012).
17. Escárcega-Bobadilla, M. V. *et al.*, Metal-directed assembly of chiral bis-Zn(II) Schiff base structures. *Dalton Trans.* **41**, 9766-9772 (2012).



18. Hui, J. K. H. & MacLachlan, M. J., Supramolecular Assembly of Zinc Salphen Complexes: Access to Metal-Containing Gels and Nanofibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7980-7983 (2007).
19. Wezenberg, S. J., Escudero-Adán, E. C., Benet-Buchholz, J. & Kleij, A. W., Anion-Templated Formation of Supramolecular Multinuclear Assemblies. *Chem. Eur. J.* **15**, 5695-5700 (2009).
20. Wang, J. *et al.*, Construction of Crystalline Zn-Salphen Microporous Polymer Frameworks and Their Nanostructured Carbons Through Supramolecular Assembly of 1D Shape-Persistent Polymers. *Macromol. Res.* **23** (4), 309-312 (2015).
21. Zhao, C., Sun, S., Tong, W. L. & Chan, M. C. W., Poly(Zn-salphen)-alt-(p-phenyleneethylene)s as Dynamic Helical Metallopolymers: Luminescent Properties and Conformational Behavior. *Macromolecules* **50** (17), 6896-6902 (2017).
22. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 8th ed. (W. H. Freeman and Company, New York, NY, USA, 2010).
23. Bakker, E. & Qin, Y., Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **78** (12), 3965-3984 (2006).
24. Lakshminarayanaiah, L., *Membrane Electrodes* (Academic Press, New York, NY, USA, 1976).
25. Mirkin, M. V. & Amemiya, S. eds., *Nanoelectrochemistry* (CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2015).
26. Williams, J. C., *Doctor-Blade Process. En: Ceramic Fabrication Processes. Treatise on Materials Science and Technology* (Academic Press, New York, NY, USA, 1976).



27. Berni, A., Mennig, M. & Schmidt, H., *Doctor Blade. En: Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* (Springer Science + Business Media, New York, NY, USA, 2004).
28. Camacho Cruz, L. A., *Síntesis de terpolímeros acrílicos conteniendo un complejo metálico de tipo salfen para su aplicación como elementos de reconocimiento aniónico en sensores potenciométricos nanoestructurados* (Tesis de Licenciatura, Ciudad de México, 2017).
29. Monroy-Barreto, M., Esturau-Escofet, N., Briseño-Terán, M. & Pérez-Vazquez, M. C., Microstructural characterization and thermal analysis of block copolymer of methyl methacrylate and n-butyl acrylate. *Int. J. Polym. Anal. Ch.* **17**, 515-523 (2012).
30. de la Fuente, J. L., Fernández-García, M., Fernández-Sanz, M. & Madruga, E. L., A Comparative Study of Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate Copolymerization Kinetics by Atom-Transfer and Conventional Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1415-1421 (2001).
31. Fernández-García, M., de la Fuente, J. L., Fernández-Sanz, M. & Madruga, E. L., Glass Transition Temperatures of Poly[(methyl methacrylate)-co-(butyl acrylate)] Synthesized by Atom-Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1046-1052 (2001).
32. Cremer, P. S. & Zhang, Y., Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10**, 658-663 (2006).

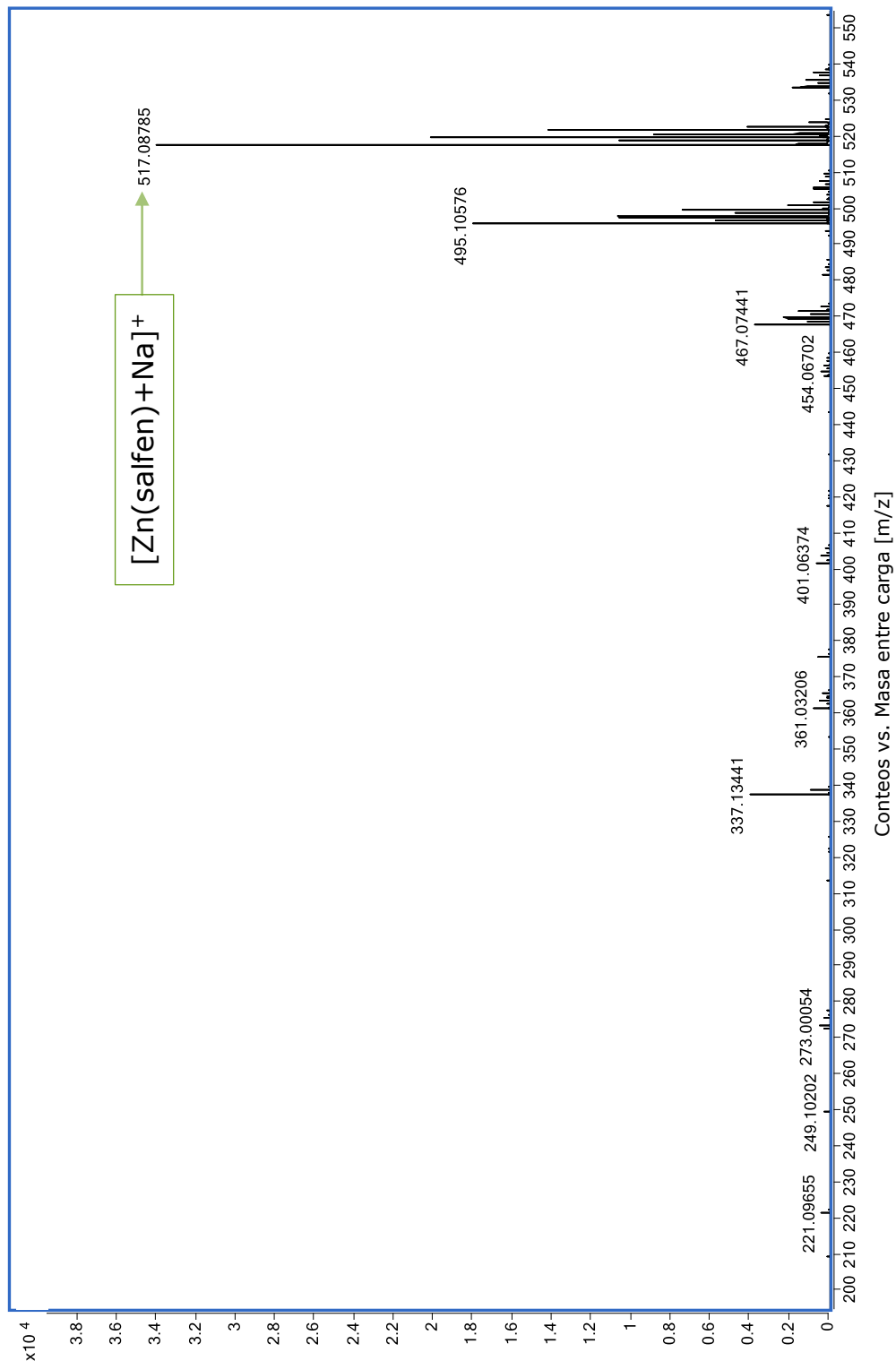


33. Schaller, U., Bakker, E., Spichlger, U. E. & Pretsch, E., Ionic Additives for Ion-Selective Electrodes Based on Electrically Charged Carriers. *Anal. Chem.* **66**, 391-398 (1994).
34. Wojciechowski, K., Hydratation energy or hydration force? Origin of ion-specificity in ion selective electrodes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* **16**, 601-606 (2011).
35. Wojciechowski, K., Kucharek, M., Wróblewski, W. & Warszynski, P., On the origin of the Hofmeister effect in anion-selective potentiometric electrodes with tetraalkylammonium salts. *J. Electroanal. Chem.* **638**, 204-211 (2010).



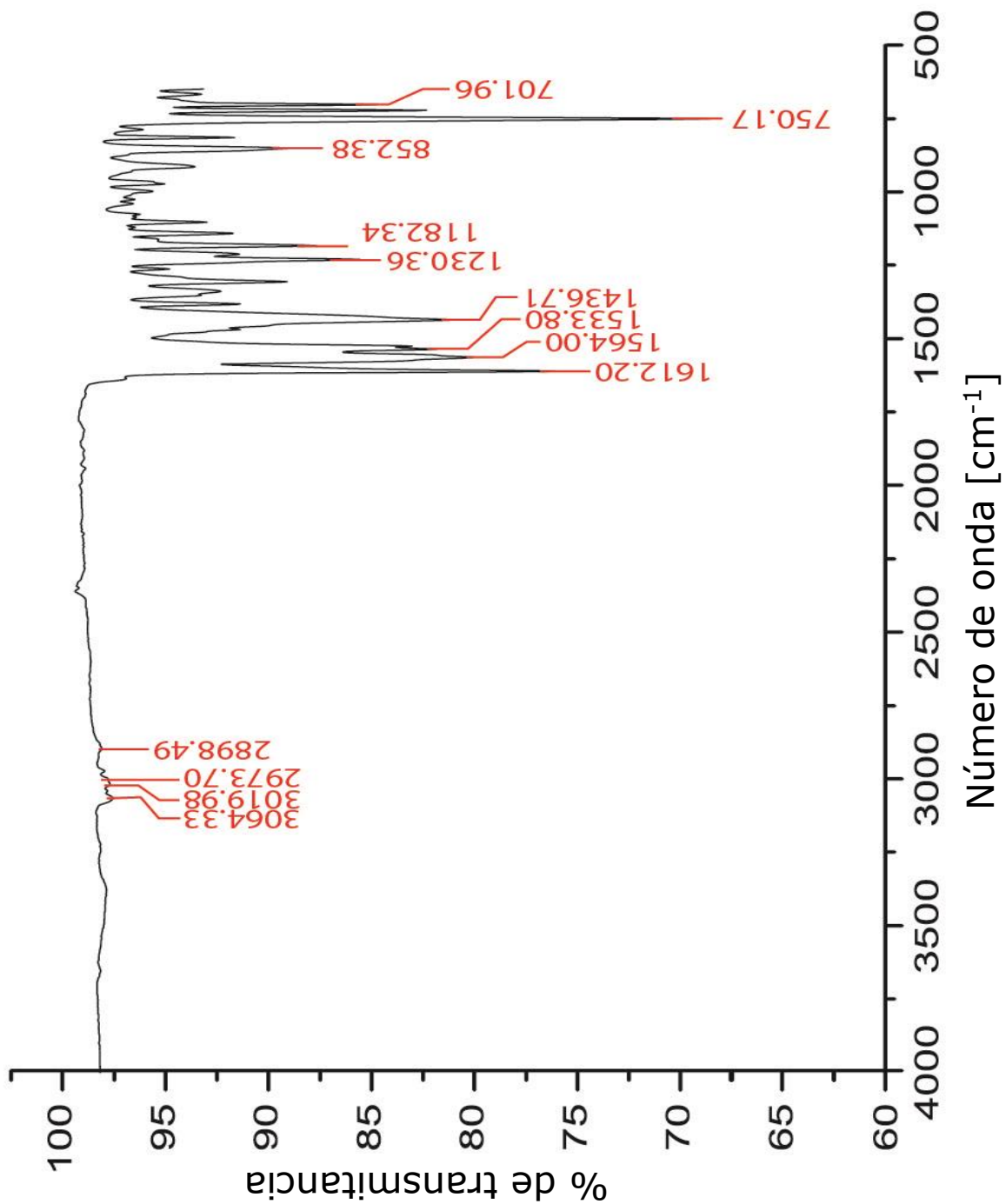
Apéndice

- **A1.** Espectro de Masas del compuesto **1**.



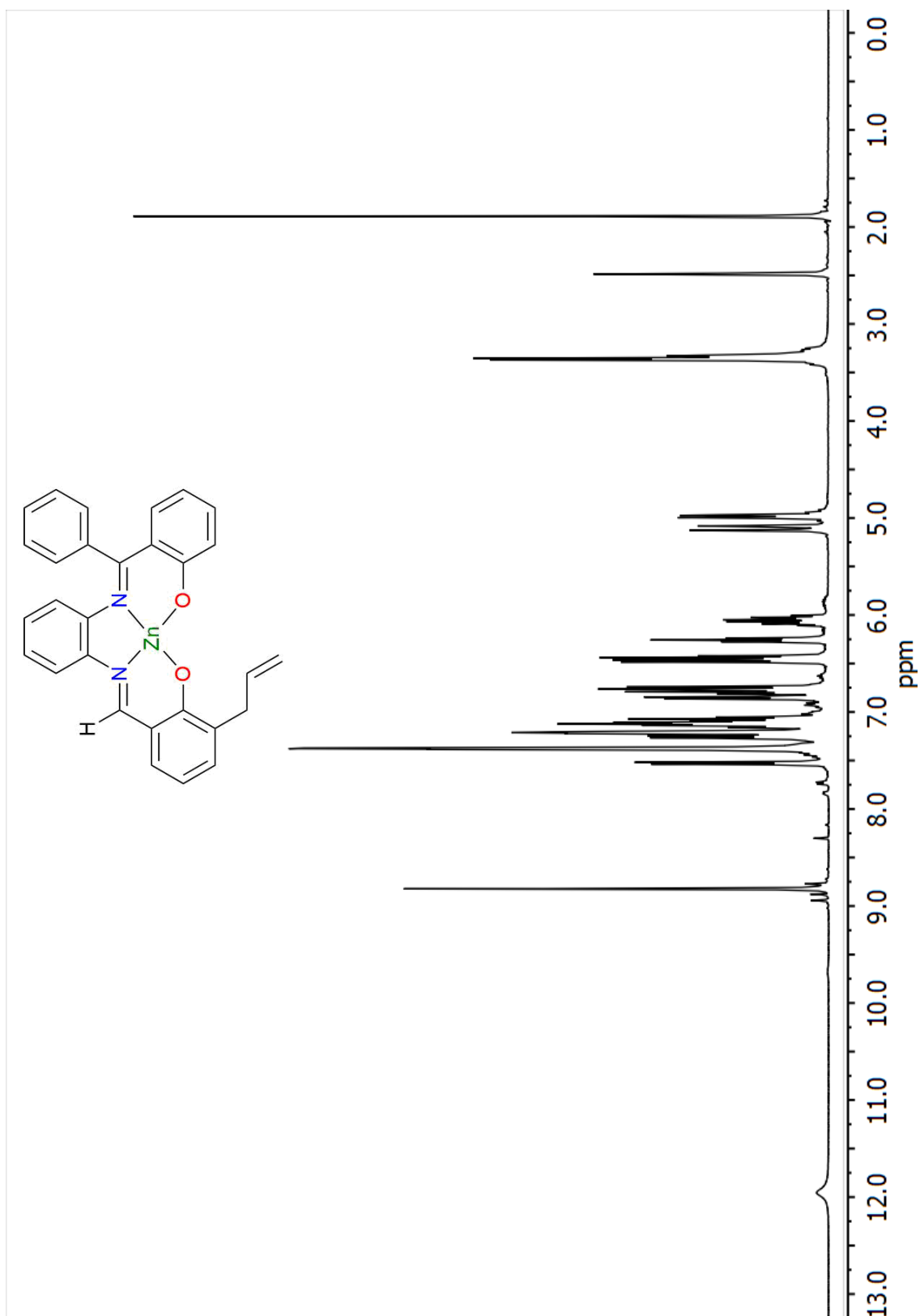


- **A2.** Espectro de FTIR de **1**.



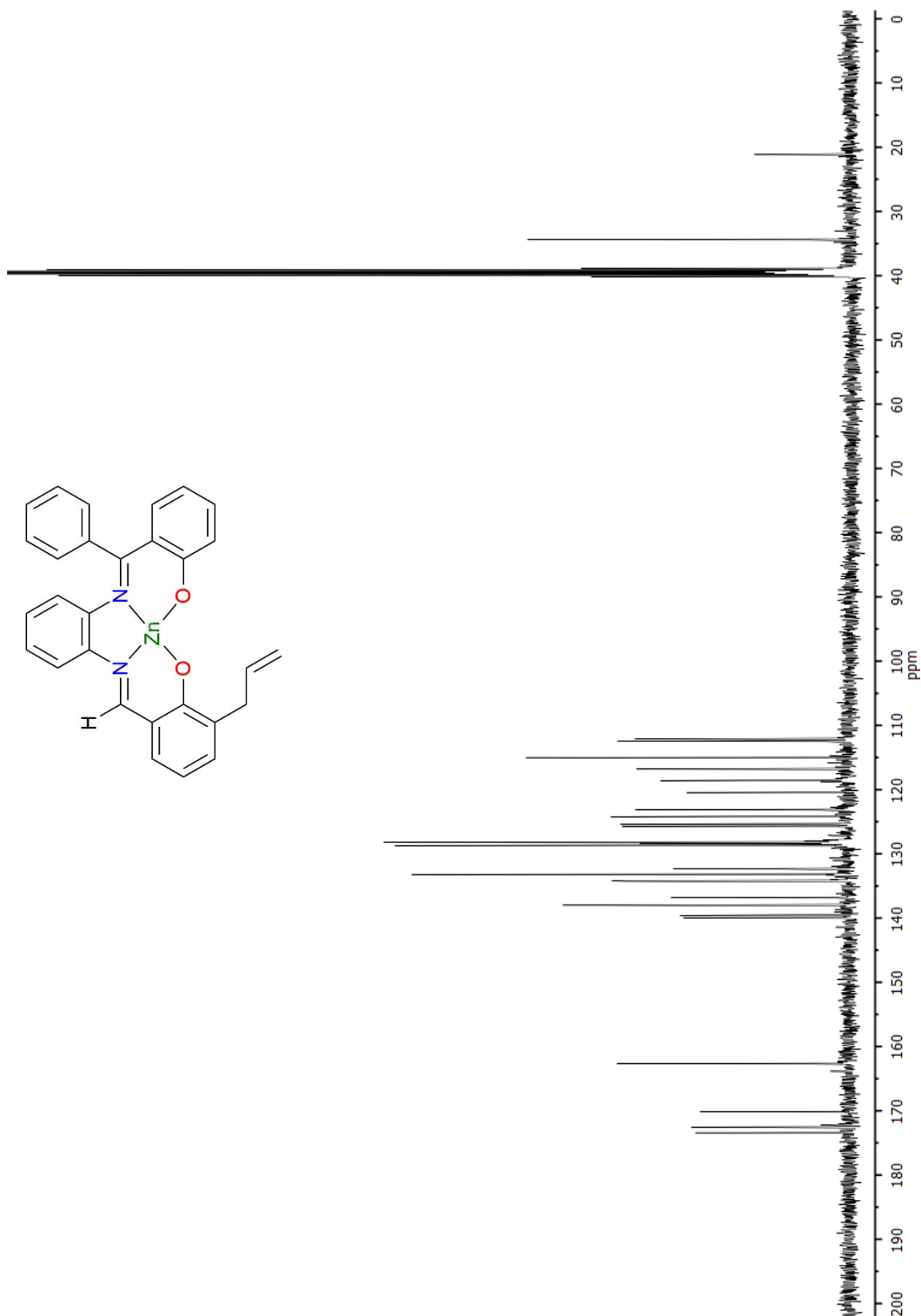


- **A3.** Espectro de ^1H RMN de **1** en DMSO-d_6 .



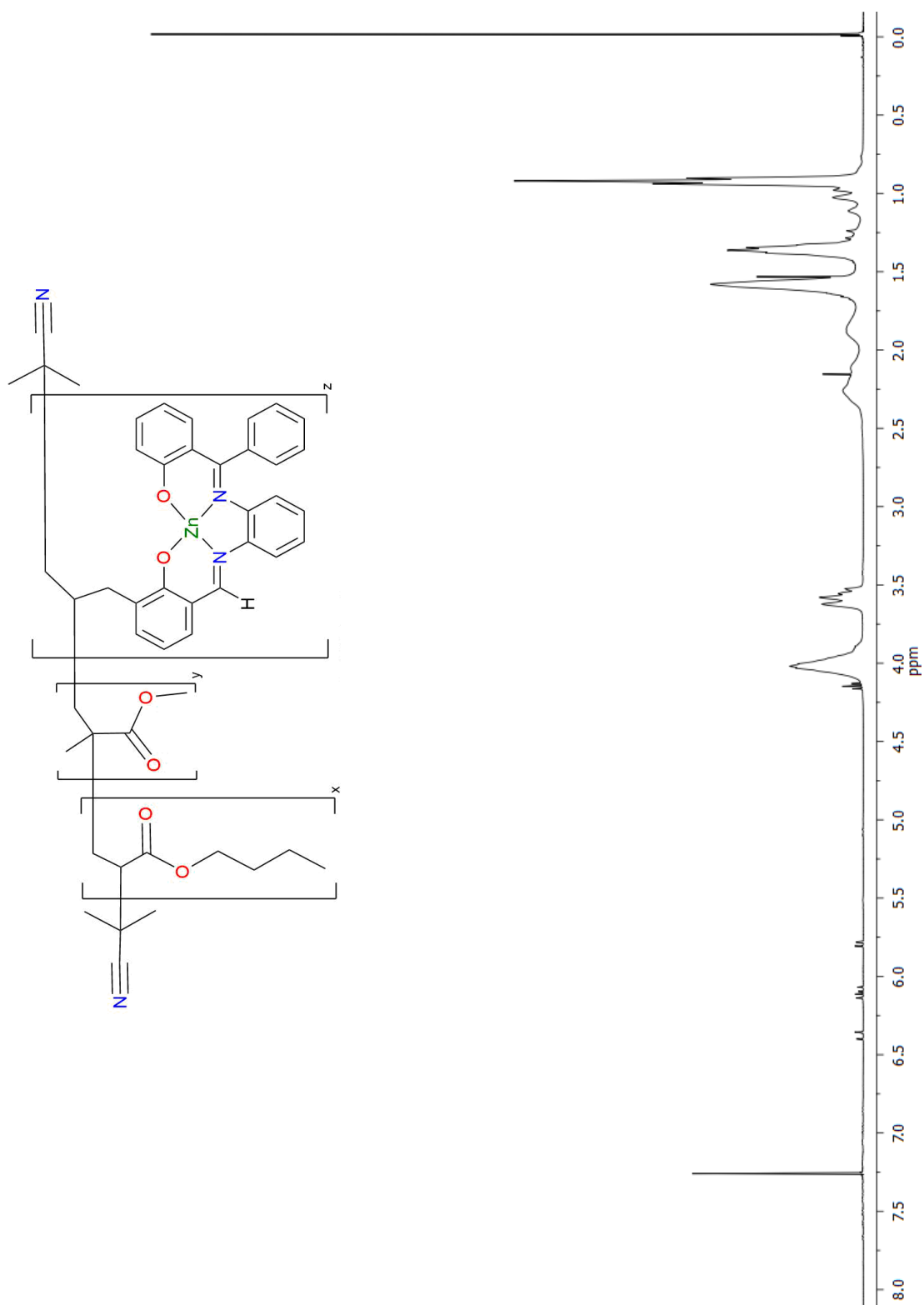


- **A4.** Espectro de ^{13}C RMN de **1** en DMSO-d_6 .



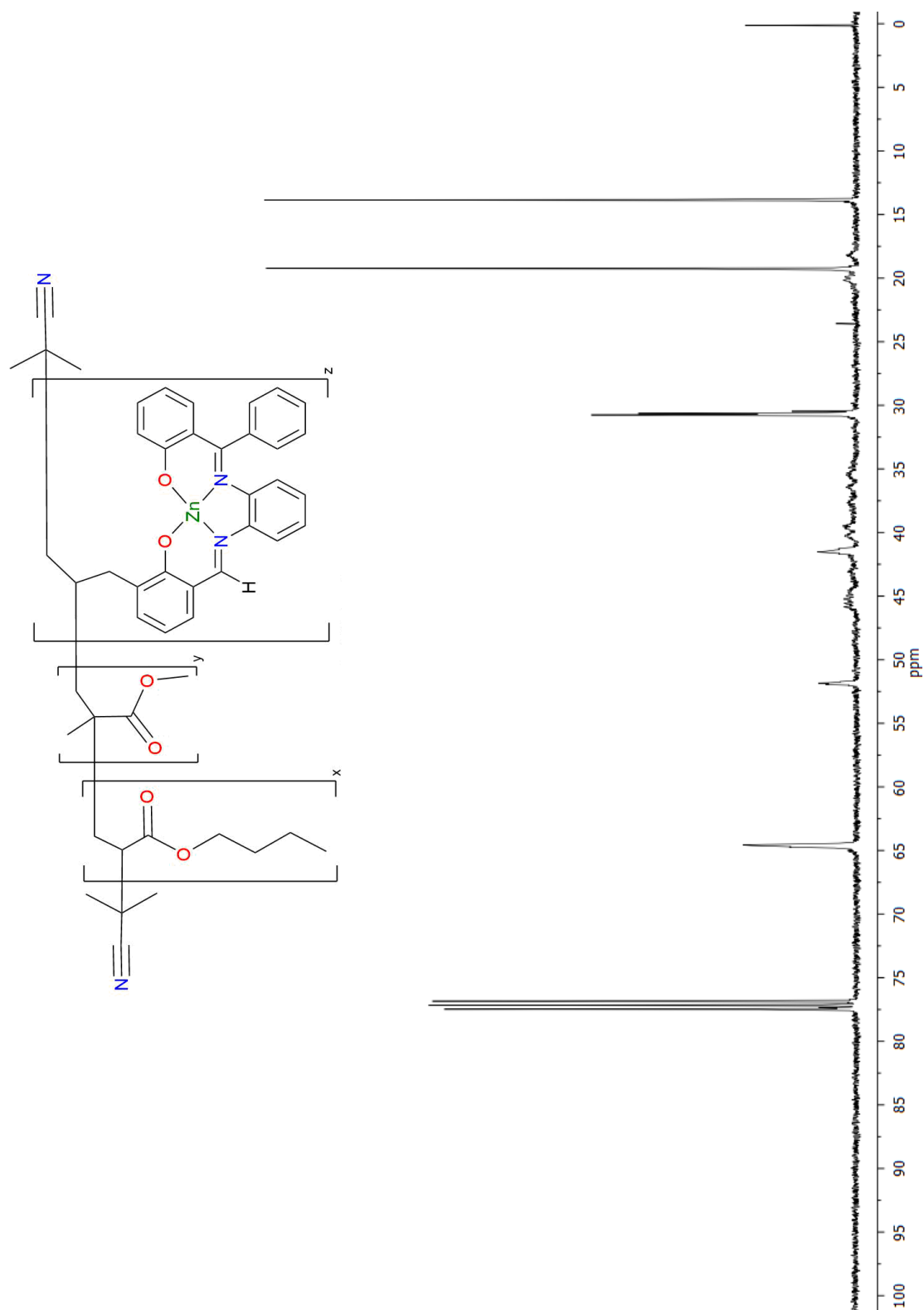


- **A5.** Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del terpolímero sintetizado (ejemplo representativo).





- **A6.** Espectro de ^{13}C RMN en CDCl_3 del terpolímero sintetizado (ejemplo representativo).





- **A7.** Gráfico obtenido por análisis térmico para los polímeros **a**, **b** y **c** obtenido por DSC.

