



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

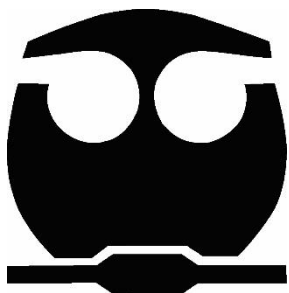
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
UN POLÍMERO MULTIFUNCIONAL
COMO SOPORTE PARA
TRANSFORMACIONES SÓLIDO-
SÓLIDO DE PELÍCULAS DELGADAS
DE ORO A NANOPARTÍCULAS.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

ROSAURA VELÁZQUEZ RAMÍREZ



CD. MX.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	ALDO ARELLANO HERNANDEZ
VOCAL:	ALFONSO RAMON GARCIA MARQUEZ
SECRETARIO:	MIKHAIL ZOLOTUKHIN
1er. SUPLENTE:	GUSTAVO ADOLFO ZELADA GUILLEN
2do SUPLENTE:	MARTHA V. ESCARCEGA BOBADILLA

EL PROYECTO SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO E-009 DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

CIRCUITO EXTERIOR, CIUDAD UNIVERSITARIA, C.P. 04510, DEL. COYOACÁN, MÉXICO, CDMX.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Mikhail Zolotukhin

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Olivia Hernández Cruz

SUSTENTANTE:

Rosaura Velázquez Ramírez

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en específico a mi querida Facultad de Química y al Instituto de Investigación en Materiales, por abrirme las puertas y ofrecerme sus instalaciones para la elaboración de este proyecto de licenciatura, por ser un segundo hogar, por brindarme todas las herramientas necesarias y por enriquecerme en todos los ámbitos; social, cultural y, sobre todo, académicamente, con lo cual se me permitió llegar hasta este punto.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por brindarme la oportunidad de pertenecer a su equipo de investigación, por la confianza y paciencia que me otorgó, por el apoyo que me brindó y por las enseñanzas y el conocimiento que me transmitió, por todo ello; muchas gracias.

A la Dra. Olivia Hernández Cruz, por introducirme al área de los polímeros, por compartirme su conocimiento y por el tiempo que invirtió para resolver mis dudas y revisar el presente texto.

A los miembros del jurado, por las aportaciones, observaciones y correcciones para enriquecer y mejorar este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número de proyecto 251693

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por dar parte del soporte financiero al presente trabajo mediante el proyecto PAPIIT-IN203517

Al Dr. Jorge Cárdenas y al Q. I. Gerardo Cedillo por la adquisición de los análisis de Resonancia Magnética Nuclear.

A la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales por los análisis de caracterización térmica.

Al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por permitirme el acceso al departamento de materiales de baja dimensionalidad para el uso del equipo de pulverización catódica.

Al Fis. Josué Romero Ibarra por el apoyo en microscopía SEM, TEM, STEM y AFM

Al Dr. Gonzalo González por la ayuda con el procesamiento para las imágenes de microscopía.

Al M. en C. Alberto López Vivas y a Alejandro Pompa por ayuda técnica.

Al M. en C. Salvador López Morales por la determinación de masas moleculares mediante GPC-MALS

A mis compañeros del laboratorio E009-IIM por resolver mis dudas, compartir su conocimiento y ofrecerme su amistad. En especial al Q. Cristopher Ibañez Pinacho que sin su valiosa colaboración algunos resultados de la presente tesis no hubiesen podido ser mostrados.

Y finalmente, un agradecimiento muy especial a mis padres, quienes me brindaron todas las herramientas necesarias para poder alcanzar esta meta: gracias por ayudarme y, queridos padres, este logro es de ambos; suyo y mío.

Resumen

Dentro de la ingeniería de materiales, existen dos ramas de alta importancia, las cuales abarcan los materiales poliméricos y los materiales metálicos. En la actualidad, existe una demanda constante de nuevos y mejores materiales que logren desempeñar los requisitos del sector científico-tecnológico. Por tal motivo, surge la necesidad de manufacturar materiales compuestos, en donde las propiedades de los materiales que lo componen se vean reforzadas; en nuestro caso, se hablará de un material fabricado por un componente polimérico y un componente metálico, o como se verá posteriormente en el presente texto, nanometálico. A dicho material compuesto se le asigna el nombre de *nanocomposito polimérico*.

En la presente tesis, se expone una nueva metodología para la síntesis de nanopartículas de oro soportadas en una matriz polimérica. Para la elaboración del material compuesto, se realizó como primer paso la síntesis polimérica y posteriormente, se depositó una capa delgada del material metálico mediante Depósito Físico de Vapor (PVD) sobre el material polimérico para finalmente realizarse la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas.

Las síntesis poliméricas se llevaron a cabo bajo la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos en condiciones no estequiométricas, mediante la cual se obtuvieron tres nuevos polímeros multifuncionales. Dichos productos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como la Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C ; así mismo, se realizó la caracterización térmica y el estudio de las propiedades del material.

El depósito metálico se realizó únicamente sobre una estructura polimérica, dado que no todas las estructuras poliméricas sintetizadas fueron clasificadas como sustratos adecuados para llevar a cabo las transformaciones espontáneas sólido-sólido de películas delgadas de oro a nanopartículas.

Finalmente, se realizaron importantes estudios sobre el efecto de la estructura y masa molecular del polímero al influir directamente a la síntesis de las nanopartículas de oro, en donde se obtuvieron resultados inesperados, mismos que serán discutidos en la presente tesis de licenciatura.

Abstract

Within the engineering of materials, there are two branches of high importance, which include polymeric and metallic materials. Currently, there is a constant demand for new and better materials that fulfill the requirements of the scientific-technological sector. For this reason, the need arises to manufacture composite materials, where the properties of the materials that compose it are reinforced; in our case, we will speak of a material manufactured by a polymeric component and a metallic component, or as will be seen later in this text, nanometallic. That composite material received the name *polymeric nanocomposite*.

In the present thesis, a new methodology for the synthesis of gold nanoparticles supported in a polymer matrix is exposed. For the elaboration of the composite material, the polymeric synthesis was carried out as a first step and later, a thin layer of the metallic material was deposited by Physical Vapor Deposition (PVD) on the polymeric material to finally realize the solid-solid spontaneous transformation of metallic thin films to nanoparticles.

The polymeric syntheses were carried out under the polyhydroxyalkylation reaction catalyzed by superacids under non-stoichiometric conditions, by which three new multifunctional polymers were obtained. These products were characterized by spectroscopic techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ^1H and ^{13}C ; likewise, the thermal characterization and the study of the properties of the material were carried out.

The metallic deposit was made only on a polymeric structure, since not all the polymeric structures synthesized were classified as suitable substrates to carry out the solid-solid spontaneous transformations of thin films of gold to nanoparticles.

Finally, important studies were carried out on the effect of the structure and molecular mass of the polymer, directly influencing the synthesis of gold nanoparticles, where unexpected results were obtained, which will be discussed in this thesis.

Índice General

Agradecimientos.....	iii
Resumen	v
Abstract.....	vi
Índice General.....	vii
Índice de Figuras	x
Índice de Tablas.....	xvii
Abreviaturas y símbolos empleados	xviii
Capítulo 1. Antecedentes.....	1
1.1. Polímeros	1
1.1.1. Historia y panorama actual	1
1.1.2. Introducción a los polímeros	2
1.1.3. Reacción de hidroxialquilación	3
1.1.4. Hidroxialquilación superácida.....	6
1.1.5. Reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos.....	8
1.1.6. Factores que influyen en la hidroxialquilación y polihidroxialquilación superácida	10
1.1.7. Aplicaciones de polímeros sintetizados por la reacción de hidroxialquilación catalizada por superácidos	17
1.2. Nanopartículas	18
1.2.1. Historia y panorama actual	18
1.2.2. Introducción a la nanociencia y nanotecnología	19
1.2.3. Clasificación de los nanomateriales	21
1.2.4. Métodos de síntesis de nanomateriales.....	23
1.2.5. Nanopartículas de Oro	24
1.3. Estado del arte: Nanocompositos poliméricos.....	32
1.3.1. Microencapsulación polimérica como estabilizante y dispersante de nanopartículas sintetizadas por métodos químicos.....	33
1.3.2. Nanopartículas soportadas en películas poliméricas delgadas	34

1.3.3.	Nanopartículas incrustadas en la superficie y dentro de polímeros.....	36
1.3.4.	Nanopartículas estabilizadas mediante dendrímeros	38
1.4.	Justificación del proyecto	40
1.4.1.	Elección de monómeros carbonílicos	42
1.4.2.	Elección del monómero aromático	43
1.5.	Objetivos	44
1.5.1.	Objetivo General.....	44
1.5.2.	Objetivos Particulares.....	44
Capítulo 2.	Procedimiento experimental.	45
2.1.	Reactivos, catalizadores y disolventes	45
2.2.	Metodología general para la síntesis de polímeros	47
2.2.1.	Sistema por adición directa.....	47
2.2.2.	Sistema por adición inversa.....	48
2.2.3 .	Purificación de polímeros	49
2.3.	Síntesis de polímeros	50
2.3.1.	Síntesis del polímero 1a.....	51
2.3.2.	Síntesis del polímero 1b	51
2.3.3.	Síntesis del polímero 1c.....	52
2.4.	Técnicas de caracterización de polímeros.....	52
2.4.1.	Pruebas de solubilidad.....	52
2.4.2.	Viscosidad inherente.....	53
2.4.3.	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)	53
2.4.4.	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	53
2.4.5.	Análisis termogravimétrico (TGA)	54
2.4.6.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	54
2.5.	Síntesis de nanopartículas metálicas	54
2.5.1.	Preparación de membranas poliméricas	54
2.5.2.	Depósito de películas delgadas de Au por pulverización catódica sobre el sustrato polimérico	55
2.6.	Caracterización de nanopartículas metálicas	56

Capítulo 3. Resultados y discusión.....	57
3.1. Policondensación de polímeros basados en ácido bromopirúvico.....	57
3.1.1. Análisis estructural	58
3.2. Policondensación de polímeros basados en bromopiruvato de metilo	61
3.3. Policondensación de polímeros basados en bromopiruvato de etilo.....	62
3.3.1. Estudio de la reacción.....	65
3.3.2. Análisis estructural	67
3.3.3. Mecanismo de reacción propuesto	76
3.3.4. Propiedades del polímero	78
3.3.5. Preparación de membranas poliméricas	83
3.4. Formación de nanopartículas metálicas	88
3.4.1. Efecto de la masa molecular polimérica sobre la síntesis de nanopartículas ..	92
3.4.2. Efecto de la presencia de grupos éter sobre la formación de nanopartícula...	98
3.4.3. Estudio del mecanismo de formación de las nanopartículas	100
Capítulo 4. Conclusiones.....	101
4.1. Trabajo a futuro.....	102
Bibliografía.....	103
Anexo A. Métodos de purificación.....	110
A-1. Destilación a presión ambiente	110
A-2. Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte.....	111
A-3. Destilación a vacío con atmósfera inerte	112
Anexo B. Técnicas analíticas.....	114
B-1. Viscosidad inherente	114
B-2. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR).....	116
B-3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	118
B-4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	120
B-5. Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).....	121
Anexo C. Resultados	123
C-1. Espectros de FT-IR	123
C-2. Espectros de RMN	129
C-3. Termogramas TGA	135

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema general de la reacción de hidroxialquilación.....	4
Figura 2. Síntesis de DDT mediante la reacción de hidroxialquilación.	4
Figura 3. Síntesis de Bisfenol A mediante la reacción de hidroxialquilación.....	5
Figura 4. Síntesis de trifenilmetano mediante la reacción de hidroxialquilación catalizada por TFSA.	7
Figura 5. Reacción de hidroxialquilación de cetonas gem-difenil-sustituidas catalizada por TFSA.	7
Figura 6. Síntesis de 3,3-diariloxoindoles derivados de isatina mediante hidroxialquilación catalizada por superácidos.	7
Figura 7. Polihidroxialquilación de isatinas con 4,4'-difenoxibenzofenona en TFSA.	9
Figura 8. Reacción general de polihidroxialquilación catalizada por superácidos.	9
Figura 9. Reacción de hidroxialquilación superácida de isatina con benceno. Ejemplo del efecto de la acidez del medio.....	11
Figura 10. Reacción de hidroxialquilación superácida de 2,2,2-trifluoroacetofenona con tolueno. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico.	12
Figura 11. Reacción de polihidroxialquilación superácida de 2,2,2-trifluoroacetofenona con 4,4'-difenoxibenzofenona. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico.	12
Figura 12. Reacción de polihidroxialquilación superácida de 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico.....	13
Figura 13. Reacción de polihidroxialquilación superácida de 2,7-dinitro-9-fluorenona con 4, 4'-difenoxibenzofenona. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico con sustituyentes electroattractores no adyacentes.	13
Figura 14. Polihidroxialquilación superácida de trifluoroacetona y 4,4'-dihidroxibenzofenona. Ejemplo del efecto no estequiométrico.	16

Figura 15. Relación entre la viscosidad de los polímeros (directamente proporcional a la masa molecular) con respecto al exceso del monómero carbonílico	16
Figura 16. Clasificación por dimensionalidad de los nanomateriales.	22
Figura 17. Enfoques top-down y bottom-up para la producción de nanomateriales.	23
Figura 18. Síntesis de AuNPs por el método de Turkevich	30
Figura 19. Diagrama esquemático de la microestructura interna del SCLPS. Los anillos oscuros del fenilo están en primer plano, mientras que los anillos claros están en el fondo, Un poro individual de la red reticulada se denota por la circunferencia	37
Figura 20. Síntesis general de AuNPs reportadas por Hernández-Cruz O. et al, 2016.	40
Figura 21. Estructura del PTBC, elucidada por RMN ^1H , ^{13}C , DEPT 90 y DEPT 135.	40
Figura 22. Micrografías SEM de (i) película metálica recién depositada y (ii) NPs formadas dos semanas posteriores al depósito ¹⁰³	41
Figura 23. Resultados de formación de NPs en diferentes matrices poliméricas (Resultados en proceso de publicación).	42
Figura 24. Elección de cetonas bromadas como monómeros carbonílicos.	43
Figura 25. Elección de monómero aromático.	43
Figura 26. Sistema por “Adición directa” para la síntesis general de polímeros.	47
Figura 27. Sistema por “Adición inversa” para la síntesis de polímeros.	48
Figura 28. Esquema del sistema de purificación de polímero por extracción con metanol frío.	49
Figura 29. Reacción general de síntesis. Condensación de 1,2-difenoxietano con los distintos monómeros carbonílicos bromados.	50
Figura 30. Espectro FT-IR del polímero 1a	59
Figura 31. Espectro de ^1H RMN del polímero 1a en DMFA- d_7	60
Figura 32. Espectro de ^{13}C RMN del polímero 1a en DMFA- d_7	60
Figura 33. Espectro FT-IR del polímero 1c	68

Figura 34. Espectro de ^1H RMN del polímero 1c en CDCl_3 .	71
Figura 35. Espectro de ^{13}C RMN del polímero 1c en CDCl_3 .	72
Figura 36. Espectro DEPT 135 del polímero 1c en CDCl_3 .	72
Figura 37. Espectro COSY del polímero 1c en CDCl_3 .	73
Figura 38. Espectro HSQC del polímero 1c en CDCl_3 .	73
Figura 39. Espectro de ^1H RMN del polímero 1c de baja masa molecular en CDCl_3 .	74
Figura 40. Espectro de ^{13}C RMN del polímero 1c de baja masa molecular en CDCl_3 .	75
Figura 41. Espectro DEPT-135 del polímero 1c de baja masa molecular en CDCl_3 .	75
Figura 42. Representación de los grupos terminales del polímero 1c .	76
Figura 43. Mecanismo de reacción propuesto de la polihidroxiálquilación superácida del polímero 1c .	77
Figura 44. Termograma TGA en atmósfera de N_2 del polímero 1c .	82
Figura 45. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c .	82
Figura 46. Termograma DSC en atmósfera de N_2 del polímero 1c .	83
Figura 47. Termograma TGA en atmósfera de N_2 de la membrana polimérica elaborada en diclorometano.	86
Figura 48. Termograma TGA en atmósfera de N_2 de la membrana polimérica elaborada en cloroformo.	86
Figura 49. Termograma TGA en atmósfera de N_2 de la membrana polimérica elaborada en cloroformo posterior al proceso de secado.	87
Figura 50. Micrografías SEM ampliación x25,000. Cambio observable en la película metálica debido a la transformación sólido-sólido a NPs. A) experimento en t_0 (día 0); B) experimento en t_3 (día 21); C) experimento en t_4 (día 28); D) experimento en t_5 (día 35).	88
Figura 51. Micrografías SEM ampliación x200,000 y distribución normal del diámetro de las NPs. A) Transformación ocurrida al t_1 (día 7); B) Transformación ocurrida al t_2 (día 14); C) Transformación ocurrida al t_3 (día 21); D) Transformación ocurrida al t_6 (día 42).	89

Figura 52. Micrografías SEM. A) Estructura cristalina tubular observada al t_3 (día 21); B) Estructuras cristalinas triangulares observadas al t_5 (día 35); C) Estructura cristalina hexagonal observada al t_8 (día 56).....	90
Figura 53. Micrografías STEM de nanocristales observados en el sustrato polimérico 1c tres meses posteriores al depósito de la película metálica.....	90
Figura 54. Micrografías STEM de nanocristales observados en el sustrato polimérico 1c cinco meses posteriores al depósito de la película metálica.	91
Figura 55. Espectro EDS del nanocomposito polímero-AuNPs correspondiente a la figura 52-A. Análisis de composición química.....	91
Figura 56. Espectroscopia de Energía Dispersiva. Análisis de la distribución de elementos presentes en la muestra.	92
Figura 57. Micrografías SEM estudio de la masa molecular. A1) Sustrato A t_1 ; A2) Sustrato A t_3 ; A3) Sustrato A t_5 ; A4) Sustrato A t_9 ; B1) Sustrato B t_1 ; B2) Sustrato B t_3 ; B3) Sustrato B t_5 ; B4) Sustrato B t_9	93
Figura 58. Gráficos de la distribución normal del diámetro de las nanopartículas en la transformación de los sustratos A y B a cuatro tiempos diferentes.....	94
Figura 59. Gráfico comparativo del crecimiento de las nanopartículas y el índice de polidispersidad en los sustratos A y B en diferentes tiempos.....	95
Figura 60. Micrografías SEM. A) Formación de cristales en el sustrato A al t_1 (7 días); B) Formación de cristales en el sustrato B al t_2 (14 días).....	97
Figura 61. Micrografías SEM: nuevas geometrías observadas en el sustrato A.	97
Figura 62. Estructura del polímero 2T reportada por Ibáñez P	98
Figura 63. Comparativa del crecimiento de nanopartículas esféricas al tiempo t_3 (día 21) entre: A) polímero 2T y B) polímero 1c , sustrato B.	99
Figura 64. Micrografía SEM: prueba de coalescencia en las AuNPs sobre sustrato polimérico 1c	100

Figura A.1. Destilación a presión ambiente.	110
Figura A.2. Esquema del sistema de destilación a presión ambiente con atmósfera inerte.	111
Figura A.3. Esquema del sistema para destilación a vacío con atmósfera inerte.	112
Figura B.1. Viscosímetro Ubbelohde.	115
Figura B.2. Funcionamiento interno de un equipo de IR.	117
Figura B.3. Espines nucleares en ausencia (izquierda) y en presencia (derecha) de un campo magnético.	118
Figura B.4. Esquema de los componentes básicos de un espectrómetro de RMN.....	119
Figura B. 5. Componentes generales de una termobalanza.	120
Figura B. 6. Esquema de un equipo para DSC.	121
Figura C. 1. Polímero 1c experimento 4	123
Figura C. 2. Polímero 1c experimento 6	124
Figura C. 3. Polímero 1c experimento 8	124
Figura C. 4. Polímero 1c experimento 9	125
Figura C. 5. Polímero 1c experimento 10	125
Figura C. 6. Polímero 1c experimento 12	126
Figura C. 7. Polímero 1c experimento 13	126
Figura C. 8. Polímero 1c experimento 14	127
Figura C. 9. Polímero 1c experimento 15	127
Figura C. 10. Polímero 1c experimento 16	128
Figura C. 11. Polímero 1c experimento 17	128
Figura C. 12. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 8	129

Figura C. 13. Espectro ^{13}C RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 8	130
Figura C. 14. Espectro DEPT 135 en CDCl_3 del polímero 1c experimento 8	130
Figura C. 15. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 10	131
Figura C. 16. Espectro ^{13}C RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 10	131
Figura C. 17. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 14	132
Figura C. 18. Espectro ^{13}C RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 14	132
Figura C. 19. Espectro DEPT 135 en CDCl_3 del polímero 1c experimento 14	133
Figura C. 20. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 16	133
Figura C. 21. Espectro ^{13}C RMN en CDCl_3 del polímero 1c experimento 16	134
Figura C. 22. Espectro DEPT 135 en CDCl_3 del polímero 1c experimento 16	134
Figura C. 23. Termograma TGA en N_2 del polímero 1c experimento 4	135
Figura C. 24. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 4 . ..	135
Figura C. 25. Termograma TGA en N_2 del polímero 1c experimento 6	136
Figura C. 26. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 6 . ..	136
Figura C. 27. Termograma TGA en N_2 del polímero 1c experimento 8	137
Figura C. 28. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 8 . ..	137
Figura C. 29. Termograma TGA en N_2 del polímero 1c experimento 9	138
Figura C. 30. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 9 . ..	138
Figura C. 31. Termograma TGA en N_2 del polímero 1c experimento 10	139
Figura C. 32. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 10 . 139	
Figura C. 33. Termograma TGA en N_2 del polímero 1c experimento 12	140
Figura C. 34. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 12 . 140	
Figura C. 35. Termograma TGA en N_2 del polímero 1c experimento 13	141

Figura C. 36. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 13 .	141
Figura C. 37. Termograma TGA en N ₂ del polímero 1c experimento 14	142
Figura C. 38. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 14 .	142
Figura C. 39. Termograma TGA en N ₂ del polímero 1c experimento 15	143
Figura C. 40. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 15 .	143
Figura C. 41. Termograma TGA en N ₂ del polímero 1c experimento 16	144
Figura C. 42. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c experimento 16 .	144

Índice de Tablas

Tabla 1. Definiciones disponibles de "nanomaterial"	20
Tabla 2. Clasificación por dimensionalidad de los nanomateriales	21
Tabla 3. Generalidades de los reactivos a usar.	46
Tabla 4. Generalidades de los disolventes y catalizadores a usar.....	46
Tabla 5. Condiciones de reacción para la síntesis del polímero 1a	58
Tabla 6. Condiciones de reacción para la síntesis del polímero 1b	62
Tabla 7. Condiciones de reacción para la síntesis del polímero 1c	64
Tabla 8. Estudio del efecto de la presencia de nitrobenzeno. Reacciones para la síntesis del polímero 1c con acidez y exceso carbonílico como variables fijas.	67
Tabla 9. Señales del espectro FT-IR del polímero 1c	69
Tabla 10. Solubilidad cualitativa del polímero 1c en diferentes disolventes orgánicos.....	79
Tabla 11. Valores de viscosidad inherente, η_{inh} de los polímeros con estructura 1c	80
Tabla 12. Preparación de membranas poliméricas por Spin coating.....	84
Tabla 13. Cálculo de desviación estándar y PDI de los sustratos A y B en los tiempos t_1 , t_3 , t_5 y t_9	96

Abreviaturas y símbolos empleados

%R	Porcentaje de rendimiento
η_{inh}	Viscosidad inherente
ATR	Reflexión total atenuada
AuNPs	Nanopartículas de oro
COSY	Espectroscopía de correlación homonuclear
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DEPT	Resonancia magnética nuclear por realce sin distorsión por transferencia de polarización
DMAAC	Dimetilacetamida
DMFA	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
FT-IR	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier
H_0	Función de acidez de Hammett
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HSQC	Coherencia múltiple cuántica heteronuclear
LABE	Detector de electrones retrodispersados de bajo ángulo
LSPR	Resonancia de plasmón superficial localizado
MSA	Ácido metanosulfónico
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz
PAMAM	Poliamidoamina
PDI	Índice de polidispersidad

PE	Polietileno
PEI	Polietilenimina
PEO	Oxido de polietileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPI	Polipropilenimina
PS	Poliestireno
PTBC	<i>(poly[[1,1':4'.1''-terphenyl]-4,4''-diyl(2-bromo-1-carboxyethylidene))</i>
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVD	Depósito físico de vapor
RMN	Resonancia magnética nuclear
SCLPS	Poliestireno de red polimérica rígida (Supercross-linked polystyrene)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SERS	Superficie mejorada de dispersión Raman
STEM	Microscopía electrónica de barrido y transmisión
STM	Microscopio de efecto túnel
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TFA	Ácido trifluoroacético
TFSA	Ácido triflico o ácido trifluorometanosulfónico
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TOAB	Bromuro de tetraoctilamonio
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Capítulo 1.

Antecedentes

1.1. Polímeros

1.1.1. Historia y panorama actual

En la ciencia de materiales, el principal objetivo es *generar materiales que cubran características específicas según sea la aplicación que se busque*. Además, dependiendo de la aplicación se deben tener en consideración las propiedades asociadas al material (mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas y químicas), saber por qué existen dichas propiedades, cómo se pueden alterar para hacer más adecuado al material y debe de ser posible medir dichas propiedades; así mismo, se deben considerar las condiciones bajo las cuales el material será usado (humedad, temperatura y presión), evaluar la economía del material y los efectos a largo plazo que producen en el ambiente ¹

Desde la accidental polimerización del cloruro de vinilo en 1838, el descubrimiento del poliestireno y la vulcanización del caucho en 1839, hasta la actualidad, los materiales poliméricos nos han rodeado extensamente. Nuestra vestimenta consta en ropa de poliéster o nailon, conducimos automóviles con neumáticos de caucho sintético, nuestros computadores y televisores están elaborados en gran medida con plásticos e incluso usamos órganos artificiales hechos de polímeros de silicona ². Los desarrollos en ciencia y tecnología más avanzados involucran estos materiales, por lo que algunos han llamado a este tiempo la *Era de los Polímeros* ³. **En la actualidad es imposible imaginar una sociedad sin polímeros sintéticos y la vida sin polímeros naturales.**

La ciencia y tecnología polimérica se ha desarrollado dramáticamente en las últimas décadas, por ende, la producción de polímeros (como los plásticos) ha ido en aumento. Para finales de los años 2000, la producción mundial de plásticos se cifró en 200 millones de toneladas por año. Se estima que una persona hace uso de aproximadamente 100 kg de plástico al año ³.

Es importante notar que los materiales poliméricos además de aportar en la investigación científica y tecnológica tienen una amplia diversidad de aplicaciones dentro de la sociedad,

tales como la biomedicina, adhesivos, materiales textiles, etc.; por lo cual su impacto económico en la fabricación de un sinnúmero de productos manufacturados y de consumo es de gran importancia.

Dentro de los materiales poliméricos más importantes se encuentra el plástico; en México, de acuerdo con INEGI 2014, la fabricación de bolsas, botellas y autopartes plásticas son las tres actividades de mayor significado económico por su aportación al valor de producción en la industria ya que se distribuyen en más de 4 mil 400 unidades económicas productoras de plástico presente en las 32 entidades federativas, siendo el Estado de México la entidad con mayor número de unidades de producción, seguida de León, Guanajuato; Guadalajara, Jalisco; e Iztapalapa en la Ciudad de México. Aportando el 2.5% del PIB manufacturero y con un crecimiento de 4.4% ⁴.

Por otro lado, de acuerdo a datos reportados en el *Perfil de la fabricación de productos de plástico* ⁵, INEGI 2015, la industria del plástico ocupa el 9° lugar dentro de las 86 ramas que conforman la industria manufacturera, teniendo un valor de producción de 292 mil millones de pesos, lo cual permite la generación de 179 mil 400 puestos de trabajo remunerados -260 mil de acuerdo con la Asociación Nacional de Industrias de Plástico- los cuáles se han mantenido estables desde 2003; solo para el caso de los trabajadores subcontratados en esta actividad hubo un aumento de 15% en 2003 a 31.2% en 2015.

Cabe destacar que en los últimos 12 años se ha registrado un crecimiento en el valor agregado de los precios de la industria de plástico, en comparación con la industria manufacturera; así mismo, la industria del plástico se ha logrado colocar dentro de las primeras 15 ramas con mayor valor en la venta de bienes y servicios en el extranjero.

1.1.2. Introducción a los polímeros

La palabra *polímero* tiene su origen en el griego, donde *–poli* significa muchos y *–meros* quiere decir partes, es decir que posee muchas partes. Un polímero es un material compuesto de *macromoléculas*; la IUPAC definió que *una macromolécula es una molécula con una masa molecular relativamente alta, cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades derivadas de moléculas de relativa baja masa molecular* ⁶. Dichas unidades de repetición pequeñas son llamadas *monómeros* ³.

La síntesis de polímeros recibe el nombre de *polimerización*, mientras que el número de unidades repetitivas que se encuentran en la cadena polimérica principal se le denomina *grado de polimerización*. La masa molecular de un polímero está dada por el producto de la masa molecular del monómero, o unidad repetitiva, y el grado de polimerización. En la síntesis de un polímero se obtiene una mezcla de compuestos con un intervalo de masas moleculares, es decir, las moléculas de un polímero formado no presentan un número

idéntico de unidades repetitivas. El grado de variación de las masas moleculares de un polímero recibe el nombre de *polidispersidad*⁷.

Las propiedades físicas de los polímeros dependen de la masa molecular que posea, así como de las interacciones y fuerzas de enlace presentes dentro y entre las cadenas^{3, 8}. La conformación estructural y los tipos de interacciones intermoleculares entre las cadenas poliméricas están dadas por la regularidad con que las unidades repetitivas aparecen en las cadenas y por su estereoquímica⁷.

Según sea la fuerza de las interacciones presentes entre las cadenas, los polímeros pueden presentar, en su estado sólido, estructuras altamente cristalinas, parcialmente cristalinas o estructuras amorfas. Propiedades como flexibilidad y resistencia mecánica son inherentes al material dependiendo de si presenta o no regiones cristalinas⁷.

Existe una clasificación general de los polímeros, de acuerdo con su origen, la cual los divide en naturales y sintéticos. Dentro del rubro de los polímeros sintéticos se encuentran los del tipo orgánico e inorgánico, mientras que los naturales, como su nombre lo indica, provienen directamente de la naturaleza y son comúnmente llamados biopolímeros³.

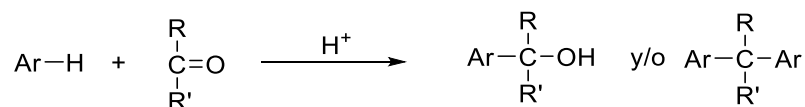
La formación de un polímero sintético se lleva a cabo mediante reacciones en cadena y reacciones en pasos, también llamados síntesis de adición y síntesis de condensación, respectivamente⁹. Las reacciones en cadena se basan en la adición sucesiva de monómeros a la cadena polimérica creciente hasta que se pierde la reactividad, mientras que en las reacciones en pasos, o de condensación, cualquier par de moléculas pueden reaccionar, generalmente debido a la eliminación de una molécula pequeña, por ejemplo, agua^{2, 9}.

Dentro de la química sintética, las reacciones que resaltan en la generación de polímeros son aquellas que permiten el acoplamiento directo C-C; entre ellas destacan las reacciones de Suzuki, Stille, Heck, Buchwald-Hartwig y la de Sonogashira¹⁰. Sin embargo, las reacciones anteriormente mencionadas poseen ciertas limitantes como son la inclusión de un metal dentro de la ruta sintética, la eficiencia de los catalizadores, la purificación de monómeros y productos generados, entre otras; por tal motivo, la búsqueda de reacciones más eficientes en la generación de polímeros continúa abierta.

1.1.3. Reacción de hidroxialquilación

La *reacción de hidroxialquilación* (Figura 1) es una reacción de condensación entre compuestos aromáticos con compuestos carbonílicos como aldehídos o cetonas en presencia de un ácido como catalizador¹¹. Esta reacción es una sustitución electrofílica aromática, que bien puede ser comparada con la famosa reacción de Friedel-Crafts catalizada por ácidos de Lewis. La reacción procede vía intermediarios reactivos

electrofilicos, específicamente por un carbocatión formado por el reactivo carbonílico y la catálisis ácida ¹². Dicha reacción posee dos pasos; el primero que genera un alcohol, y el segundo, en donde el producto anterior reacciona con otra molécula del compuesto aromático generando así un compuesto diarilado ^{11, 12}. Depende de las condiciones de reacción y de las estructuras de los reactivos la formación del carbinol o de ambos productos.



Donde R, R' = H, alquilo o arilo.

Figura 1. Esquema general de la reacción de hidroxialquilación.

La primera reacción de hidroxialquilación data en el año 1872 cuando A. Baeyer reportó la condensación de tricloroacetaldehído con benceno en presencia de ácido sulfúrico ¹³. Desde entonces y hasta la actualidad, esta reacción ha sido usada ampliamente en la química orgánica debido a sus importantes aplicaciones en la industria. Tal es el caso de la producción del DDT ¹¹ y del Bisfenol A ¹⁴ que, a pesar de encontrarse fuera del mercado actualmente, en su momento resaltaron ampliamente.

El diclorodifeniltricloroetano DDT se obtiene por la condensación del tricloroacetaldehído con clorobenceno en presencia de ácido sulfúrico ¹⁵ (Figura 2). El compuesto fue sintetizado por Othmar Zeidler en 1874 y le otorgó a Paul Hermann Müller el premio Nobel en medicina en 1948 por su descubrimiento como agente contra la malaria, salvando así millones de vidas ¹⁶. Así mismo, el DDT fue usado como uno de los principales componentes en los insecticidas para el control de plagas agrícolas y forestales. Sin embargo, en el año 1970, Suecia fue el primer país en prohibir su uso debido a su presencia ubicua y persistencia en el medio ambiente, a su acumulación en tejidos adiposos, al daño en las funciones neuroconductuales y a su posible efecto cancerígeno ¹⁷.

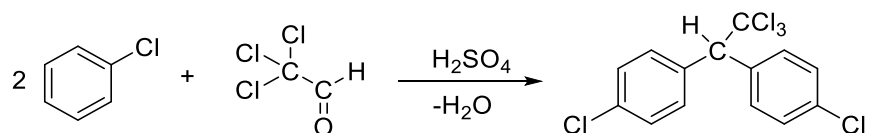


Figura 2. Síntesis de DDT mediante la reacción de hidroxialquilación.

En cuanto al Bisfenol A, fue sintetizado por primera vez en el año 1891 por Aleksandr Dianin a partir de la condensación de fenol y acetona usando como catalizador ácido sulfúrico (Figura 3). Dicho compuesto es usado en la síntesis de tintes o pigmentos ¹⁴ y, principalmente, era usado como monómero para la fabricación de plásticos de policarbonato y resinas epoxi destinados a la producción de envases para la industria alimentaria. Dado el contacto directo del compuesto con los alimentos, estudios de sus efectos sobre la salud han sido realizados, observando efectos tóxicos relacionados con la reproducción, el desarrollo, el metabolismo, entre otros. Por tales motivos, se estableció como medida cautelar la prohibición de la fabricación, exportación, importación y comercialización de cualquier envase de alimentos que contuviera Bisfenol A ¹⁸.

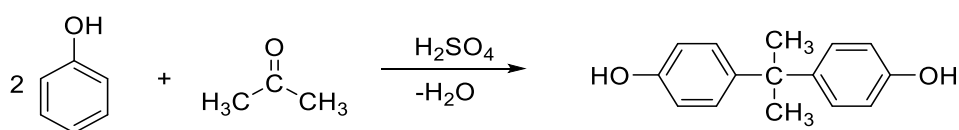


Figura 3. Síntesis de Bisfenol A mediante la reacción de hidroxialquilación.

Las reacciones de hidroxialquilación son de gran importancia para la química orgánica ya que permiten un acoplamiento directo C-C por la introducción de un grupo alquilo en el anillo aromático ¹⁹ y además permite la funcionalización de los compuestos aromáticos, generando así una alta gama de compuestos interesantes. Sin embargo, la reacción presenta dificultades para llevarla a cabo debido a la baja electrofilicidad de los compuestos carbonílicos, por lo que es un requerimiento que estos posean sustituyentes electroattractores para aumentar su reactividad hacia los compuestos aromáticos desactivados (como es el caso de la síntesis del DDT y la síntesis de Baeyer) o en su defecto, hacer uso de un compuesto aromático activado ¹² (como es el caso de la síntesis del Bisfenol A); además, la síntesis dirige a productos con isomería posicional (particularmente *orto* y *para* debido a la selectividad del anillo activado) ^{20, 21}.

Por dichas razones, la reacción de hidroxialquilación posee importancia y se ha continuado su estudio, enfocándose en los intermediarios que tienen lugar en esta reacción, para de esta forma obtener más y mejores productos.

1.1.4. Hidroxialquilación superácida

Uno de los temas de más ardua investigación dentro de la química orgánica es el estudio de los intermediarios reactivos que poseen altas energías o reactividades inusuales, y aún más arduo es estudiar cómo incrementar la reactividad de los intermediarios de reacciones bien conocidas para la obtención de nuevos productos²².

El claro ejemplo es la reacción de hidroxialquilación que, como se mencionó anteriormente, procede vía intermediarios carboxonio moderadamente electrofílicos por lo que fue motivo de estudio mejorar la electrofiliidad de estos frente a los compuestos aromáticos.

Fue el trabajo de G. Olah, ganador del Premio Nobel de Química en 1994, sobre la generación de especies superelectrofílicas en sistemas superácidos el que dio pauta a estudiar las reacciones del tipo Friedel-Crafts bajo condiciones altamente ácidas²³.

El término *superácido* fue acuñado por Hall y Conant en 1927²⁴. Sin embargo, fue hasta la década de los 60's, gracias a los estudios del ya mencionado G. Olah, que fue aceptado. Posteriormente, Gillespie propuso la definición de superácido como cualquier sistema ácido más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%, definición que actualmente sigue vigente^{25 26}.

G. Olah, dentro de su trabajo, propone la existencia de los *superelectrófilos*, especies que actúan como intermediarios en reacciones mediadas por superácidos, cuya reactividad electrofílica es más alta que la de los electrófilos comunes. Anteriormente se creía, en términos sencillos, que un superelectrófilo era un dicatión proveniente de la protonación de un electrófilo previamente existente. Sin embargo, correctamente debía definirse al superelectrófilo como una especie doblemente electrodeficiente proveniente de la *solvatación superelectrófila*, la cual involucra la interacción de los grupos electrodonadores de reactivos electrodeficientes (electrófilos) con los superácidos (fuertes electroaceptores)^{27, 28, 29}. Sin embargo, recientemente se demostró que los cálculos elaborados por Olah eran correctos solo en algunos sistemas, por lo que la presencia de un dicatión no es necesariamente correcta³⁰ ya que la diprotonación depende totalmente de la estructura de la molécula^{31, 32, 33}. Dado lo anterior, es necesario reevaluar la definición de superelectrófilo, siendo estas simplemente especies altamente reactivas generadas en un medio superácido.

Al ser los superelectrófilos especies muy reactivas, es posible llevar a cabo reacciones inusuales. De tal forma que las reacciones de hidroxialquilación pueden proceder satisfactoriamente en medio superácido sin necesidad de tener activado al compuesto aromático. Un claro ejemplo es el trabajo de Shudo y su equipo de investigación³⁴, quienes en 1995 demostraron que la reacción de benzaldehído con benceno en ácido trifluorometanosulfónico TFSA (sistema superácido) procede para la formación de trifenilmetano (Figura 4).

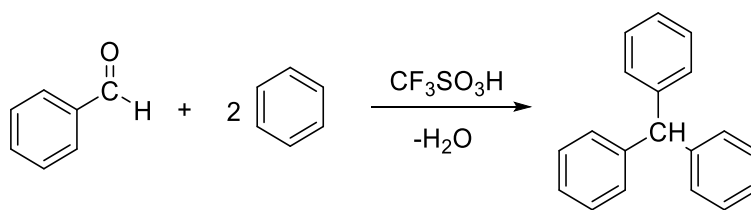
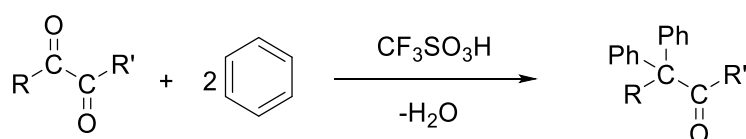


Figura 4. Síntesis de trifenilmetano mediante la reacción de hidroxialquilación catalizada por TFSA.

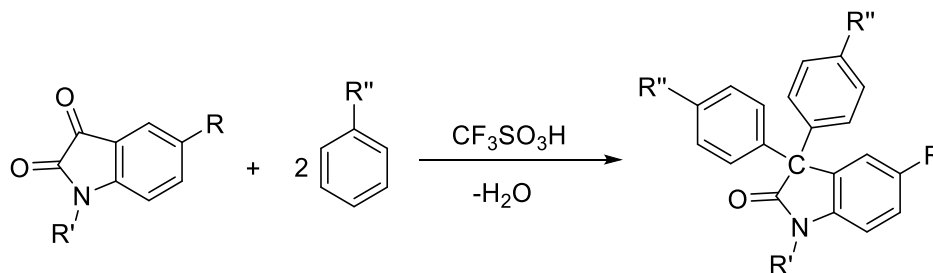
De igual forma, el equipo de investigación de Shudo ³⁵ reportó la formación de cetonas *gem*-difeníl-sustituídas en la reacción de hidroxialquilación de benceno con compuestos 1,2-dicarbonílicos (Figura 5). Se observó que dicha reacción en un medio débilmente ácido no procedía. Sin embargo, al incrementar la acidez del medio en ácido triflico, la reacción se acelera y permite la formación del producto, indicando así que en efecto la reacción procede vía superelectrófilos.



Donde: R= Me, Et
R'= Me, Et, Ph, MeO

Figura 5. Reacción de hidroxialquilación de cetonas *gem*-difeníl-sustituídas catalizada por TFSA.

También en 1998, Klumpp y su equipo, reportaron la reacción de isatina con compuestos aromáticos en TFSA, la cual, da lugar a la formación de 3,3-diariloxindoles con muy buenos rendimientos, generalmente del 90% o superiores ³⁶ (Figura 6).



Donde: R= H, Cl, F, NO₂
R'= H, CH₃, Ph
R''= H, CH₃, Cl, F, propilo

Figura 6. Síntesis de 3,3-diariloxindoles derivados de isatina mediante hidroxialquilación catalizada por superácidos.

Observando lo anterior, podemos decir que la reacción de hidroxialquilación catalizada por superácidos abrió una nueva rama dentro de la química orgánica, misma que contribuye de manera importante en la investigación y síntesis de nuevos materiales.

1.1.5. Reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos

Dentro de la química polimérica las reacciones de sustitución aromática de Friedel-Crafts han sido ampliamente exploradas y utilizadas debido a que se hace uso de monómeros baratos y disponibles y, además, los polímeros formados poseen propiedades prometedoras. Por otro lado, la síntesis polimérica por reacciones de Friedel-Crafts son consideradas no regioselectivas, dirigiendo así a la mezcla de isómeros. Así mismo, este tipo de reacciones generalmente son llevadas a cabo utilizando grandes cantidades de catalizadores, que pueden permanecer y contaminar a los polímeros formados ³⁷.

Sin embargo, a lo largo de los años, gracias a ellas se han podido fabricar polímeros lineales de alta masa molecular que posteriormente serían materiales comercializados como el polihidroxiarileno alquileo “Xylox” y las policetonas aromáticas “Stilan”, “Ultrapek” y “Declar” ³⁸.

Es importante mencionar que las síntesis poliméricas por reacciones Friedel-Crafts, hasta entonces, habían sido llevadas a cabo bajo electrófilos tradicionales ³⁰. Fue así como la teoría de activación superelectrófila presentó un cambio prometedor en la química de los polímeros.

En el año 2001, el Instituto de Investigación en Materiales, reportó por primera vez la generación de polímeros del tipo de los poliarilenoxidoles de alta masa molecular al hacer reaccionar isatina (un compuesto dicarbonílico) y compuestos aromáticos utilizando como catalizador ácido trifluorometanosulfónico (Figura 7) ²⁷.

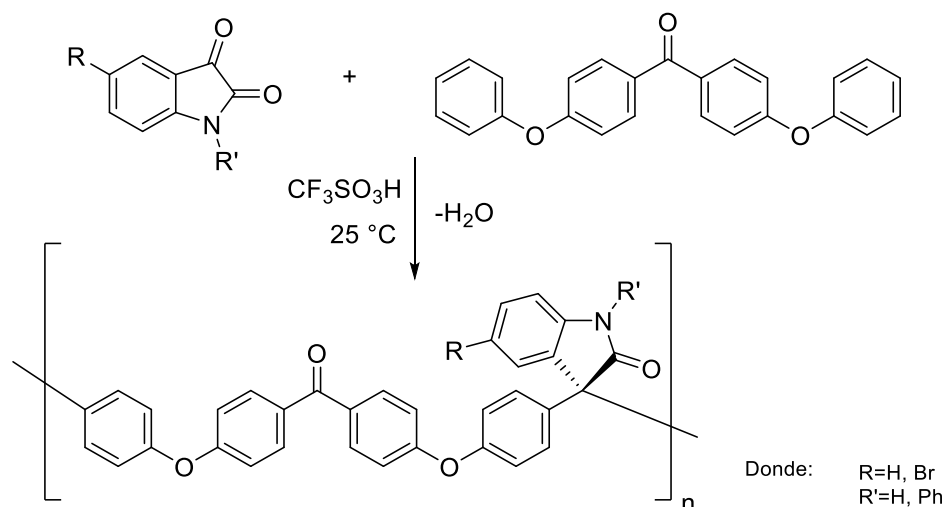


Figura 7. Polihidroxiálquilación de isatinas con 4,4'-difenoxibenzofenona en TFSA.

La reacción recibió el nombre de *polihidroxiálquilación catalizada por superácidos*, que de manera general es la reacción de formación de polímeros partiendo de un monómero con al menos un grupo carbonilo y un hidrocarburo aromático empleando un medio superácido como catalizador (Figura 8).

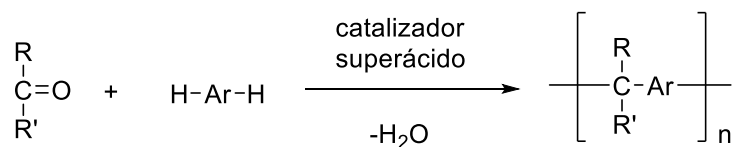


Figura 8. Reacción general de polihidroxiálquilación catalizada por superácidos.

La reacción de polihidroxiálquilación catalizada por superácidos ha sido pionera en la síntesis de polímeros con alto rendimiento, libres de catalizadores metálicos y que, además, son llevadas a cabo en un solo paso de síntesis. Esta novedosa reacción abre una nueva línea de investigación para la síntesis polimérica gracias a la alta electrofilicidad que el medio superácido brinda. En dicha rama, nuestro grupo de investigación permanece activo, siendo reconocido internacionalmente por sus aportaciones.

1.1.6. Factores que influyen en la hidroxialquilación y polihidroxialquilación superácida

En una gran variedad de estudios, tanto en cálculos teóricos como en resultados experimentales, la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos se ve afectada por diversos factores: i) la acidez del medio superácido, es decir, la energía de protonación del compuesto carbonílico, ii) el carácter electrofílico del compuesto carbonílico, iii) el carácter nucleofílico del compuesto aromático y iv) la estequiometría de la reacción. La modificación de estos factores permite ajustar la reactividad de los compuestos, permitiendo así controlar la cinética de la reacción³⁹.

1.1.6.1. Acidez del medio superácido

Un dogma fundamental de la química superelectrofílica sostiene que existe una dependencia entre el curso de una reacción y la acidez del medio en la que se encuentre; un aumento en la acidez del catalizador, favorece la formación de los intermediarios superelectrófilos, lo cual puede juzgarse gracias a los rendimientos de los productos en diversas reacciones^{29,38}.

Para poder discutir sobre la influencia de este factor, y considerando la limitada aplicabilidad de la escala de pH, es necesario introducir una escala cuantitativa de acidez para soluciones fuertemente ácidas; la *función de acidez de Hammett*, H_0 ²⁶. El valor de H_0 es característico de cada disolvente particular; para soluciones acuosas diluidas el valor de H_0 tiende al pH cuando la fuerza iónica tiende a cero y, para todos los demás disolventes, H_0 es una cantidad empírica que decrece al aumentar la acidez y que mide en una escala logarítmica la tendencia del disolvente a ceder protones a moléculas de bases sin carga iónica⁴⁰.

Ahora bien, conociendo la función de acidez de Hammett, es posible estudiar la dependencia del medio ácido en las reacciones de polihidroxialquilación. Tomemos como ejemplo la significativa dependencia de la acidez en las reacciones de isatina con benceno (Figura 9). Se observa que la alquilación no tiene lugar en la presencia de TFA ($H_0=-2.7$) a 25 °C en 12 horas. Adicionando 22% de ácido triflico ($H_0=-10.6$) la reacción procede obteniendo como producto 3,3-difeniloxindol con un rendimiento del 90%. La conversión total se logra en TFSA puro ($H_0=-14.1$) en 8 horas³⁶.

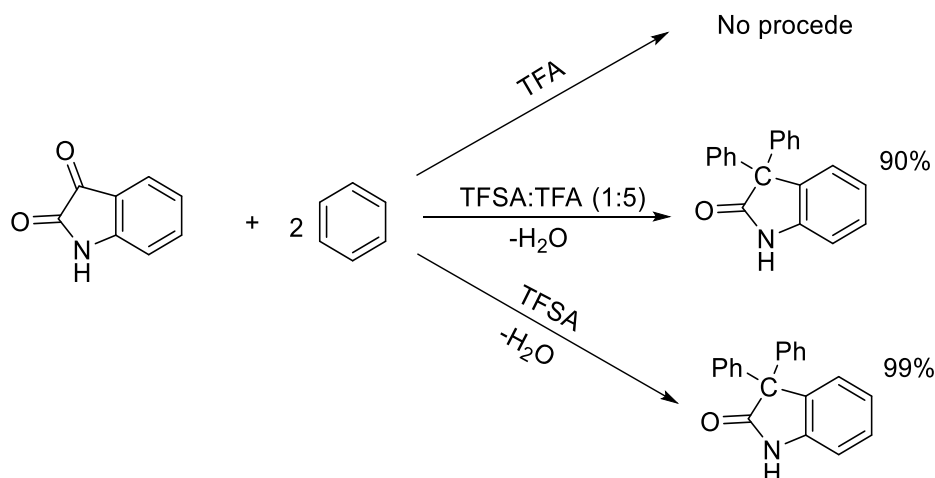


Figura 9. Reacción de hidroxialquilación superácida de isatina con benceno. Ejemplo del efecto de la acidez del medio.

1.1.6.2. Electrofilicidad del compuesto carbonílico

La reactividad (electrofilicidad) del superelectrófilo puede incrementarse por la presencia de grupos sustituyentes electroattractores. Estudios teóricos y experimentales demostraron que un electrófilo con un sustituyente electronegativo lleva más fácilmente a la formación del superelectrófilo en medio superácido, es decir, aumenta la electrofilia hacia compuestos aromáticos ²². Estudios computacionales sobre los efectos de la solvatación en ácido triflico, revelan que los grupos electroattractores favorecen la formación del complejo σ (incrementa la estabilidad y reduce la energía de activación de la formación), que como se verá más adelante, es el paso limitante de la reacción de sustitución electrofílica aromática ^{30, 41}.

Tal es el caso de la acetofenona que en presencia de TFSA no reacciona con benceno ni con tolueno. En cambio, al tener el compuesto carbonílico un sustituyente electrotractor, como trifluorometil, en principio se generaría un intermediario reactivo más electrofílico en medio superácido, permitiendo así que reaccione con los compuestos aromáticos no activados. En efecto, se observa que la reacción de condensación entre tolueno y 2,2,2-trifluoroacetofenona sí se lleva a cabo ⁴² (Figura 10).

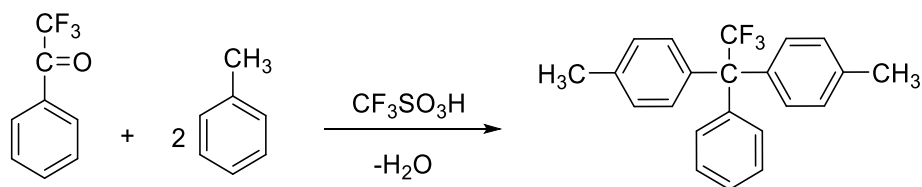


Figura 10. Reacción de hidroxialquilación superácida de 2,2,2-trifluoroacetofenona con tolueno. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico.

Claramente, el mismo principio es aplicado a la química de los polímeros, en donde se ha visto que es posible la polihidroxialquilación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con 4,4'-difenoxibenzofenona en medio ácido usando TFSA a temperatura ambiente por 10 horas, obteniendo así un polímero lineal, soluble y de alta masa molecular (Figura 11). Los análisis de RMN demostraron la selectividad de la reacción en posición *para* y, además, se obtuvo un rendimiento de reacción cercano al 100%^{22, 43}.

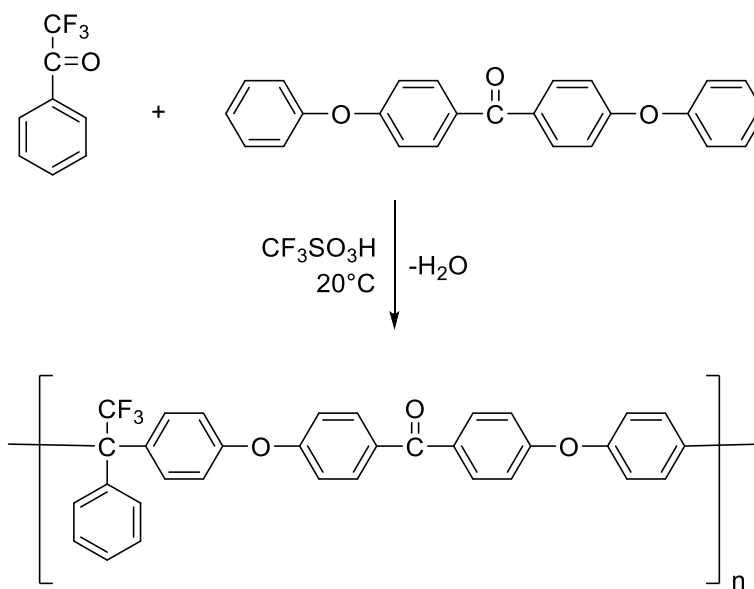


Figura 11. Reacción de polihidroxialquilación superácida de 2,2,2-trifluoroacetofenona con 4,4'-difenoxibenzofenona. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico.

Otro ejemplo, es la reacción entre 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo, bajo las mismas condiciones que el ejemplo anterior (Figura 12). Esta reacción, fue la primera polimerización del tipo Friedel-Crafts en usar un bifenilo no sustituido como comonómero. De igual forma, la reacción se muestra altamente selectiva en sustitución *para*. El rendimiento obtenido corresponde al 97%^{22, 37}.

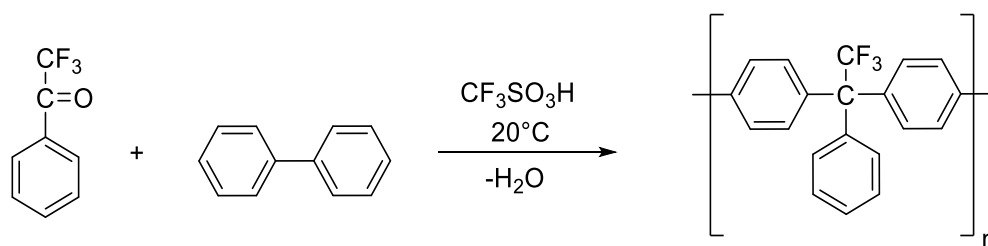


Figura 12. Reacción de polihidroalquilación superácida de 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico.

En los dos ejemplos anteriores, los sustituyentes electroattractores se encuentran adyacentes al centro del carbocatión. Sin embargo, se ha encontrado que puede haber un aumento de la electrofilicidad aún no estén adyacentes. El caso adecuado es el de la 9-fluorenona que en medio ácido con 4,4'-difenoxibenzofenona no reacciona, pero si se usa 2,7-dinitro-9-fluorenona, la reacción sí se lleva a cabo obteniendo un rendimiento cuantitativo (Figura 13).^{12, 22}.

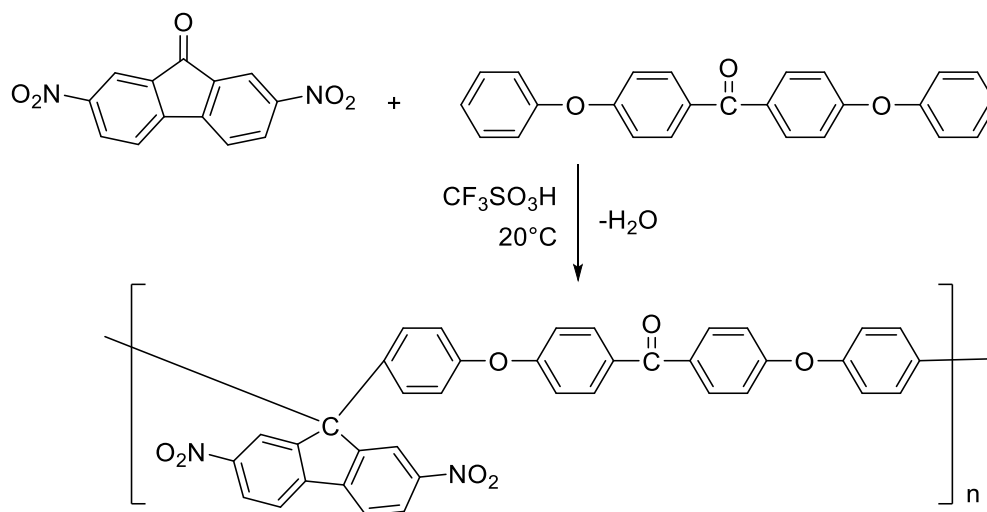


Figura 13. Reacción de polihidroalquilación superácida de 2,7-dinitro-9-fluorenona con 4, 4'-difenoxibenzofenona. Ejemplo del efecto de la electrofilicidad del compuesto carbonílico con sustituyentes electroattractores no adyacentes.

El incremento de la reactividad por los grupos sustituyentes no es la única ventaja, sino que también es de gran importancia mencionar que, al llevarse a cabo la polimerización, dichos grupos electroattractores se convertirán en sustituyentes de la cadena polimérica, lo cual conlleva a mejorar las propiedades físicas del polímero y además, a la generación de

materiales susceptibles a modificaciones químicas a través de los grupos funcionales presentes, ampliando así su potencial campo de aplicación.

1.1.6.3. Nucleofilicidad del compuesto aromático

El incremento de la nucleofilicidad del compuesto aromático mediante sustituyentes electrodonadores permite utilizar electrófilos menos reactivos para la síntesis de polímeros. De manera contraria, si el compuesto aromático contiene grupos electroattractores la nucleofilicidad disminuirá, provocando una conversión menor de reactivos a productos (rendimientos de reacción menores)³⁸.

Un ejemplo de lo anterior, son las reacciones de isatinas con compuestos aromáticos (véase sección 1.1.4, Figura 6) en donde el sustituyente del compuesto aromático tiene una gran importancia ya que influye drásticamente en la reactividad y por ende en el rendimiento de la reacción; los grupos electroattractores disminuyen drásticamente la reactividad, como es el caso de fluorobenceno, en donde el rendimiento obtenido es del 70%^{14,36}.

Por otro lado, los compuestos aromáticos también pueden experimentar protonación dado el medio superácido, lo cual, disminuye su nucleofilicidad y, entonces, puede influir negativamente en las reacciones de sustitución electrofílica. De tal manera que, se deberá disminuir la acidez del medio de reacción para disminuir la probabilidad de protonación del compuesto aromático y así, favorecer la reacción de polimerización³⁸.

1.1.6.4. Estequiometría de la reacción

Otro factor que contribuye en gran medida a la obtención de polímeros con características superiores es el *efecto no estequiométrico*.

En la teoría clásica de la policondensación en pasos, existen dos principios base:

- i. En un reactivo bifuncional, ambos grupos funcionales poseen la misma reactividad sin importar en qué etapa de la polimerización se encuentren, es decir, ambos grupos son igualmente reactivos sin importar el tamaño de la molécula a la que se unirá mientras no ocurran ciclaciones intramoleculares.
- ii. Un desbalance estequiométrico disminuye el grado de polimerización. Así mismo, al mantener cantidades equimolares de los reactivos, se obtienen polímeros lineales con la masa molecular más alta posible⁴⁴.

Sin embargo, existen ejemplos de polimerización en donde el primer principio es refutado, como es el caso de monómeros asimétricos toluen-2,4-diisocianato, propano-1,2-diol y butan-1,3-diol⁴⁵, en donde el grupo más reactivo reacciona primero. Generalmente la

primera velocidad de reacción de un monómero bifuncional es más rápida que la segunda, caso que ha sido extensamente estudiado. La situación opuesta, cuando la primera reacción aumenta la reactividad de la segunda, ha sido menos investigada.

Fue T. Endo en 1999 mediante su estudio de policondensación de 2,2-dicloro-1,3-benzodioxol y 4,4'-isopropilidendifenol quien reportó un incremento de la velocidad del segundo paso de reacción cuando dos grupos funcionales están presentes sobre un mismo átomo ⁴⁶. La importancia del mencionado estudio por Endo radica en que al haber un desbalance estequiométrico hay un incremento en el grado de polimerización, siempre y cuando la primera condensación del reactivo bifuncional mejore la segunda condensación. De igual forma, efectos positivos del desbalance estequiométrico son claramente observables en la policondensación de diclorobenceno con sulfuro de sodio ⁴⁷ y las reacciones de bromuro de metileno con sales de bisfenoles ⁴⁸.

Las reacciones mencionadas anteriormente, tienen en común que la polimerización se lleva a cabo en dos etapas, es decir que, para observar el *efecto no estequiométrico* se requieren dos etapas en la policondensación, siendo el segundo el más rápido. Una reacción recientemente estudiada que cumple con esta condición es la condensación de aldehídos y cetonas con compuestos aromáticos catalizadas por ácidos (reacción de hidroxialquilación) y por analogía la polihidroxialquilación catalizada por superácidos.

Un ejemplo del efecto no estequiométrico aplicado a la polihidroxialquilación superácida es la reacción entre trifluoroacetona y 4,4'-dihidroxibenzofenona en TFSA (Figura 14). Bajo la misma estequiometría esta reacción lleva a la formación de polímeros lineales. Sin embargo, cálculos teóricos de esta reacción demostraron que la energía de activación de Gibbs del primer paso es mayor que de la segunda, es decir, el primer paso es más lento, lo que podría permitir llevar a cabo una policondensación no estequiométrica. Guzmán-Gutiérrez ³⁹ reporta que, al usar un desbalance estequiométrico, se observa una disminución en el tiempo de reacción y un incremento dramático de la masa molecular del polímero, notándose así una dependencia entre la masa molecular y el exceso del compuesto carbonílico (Figura 15).

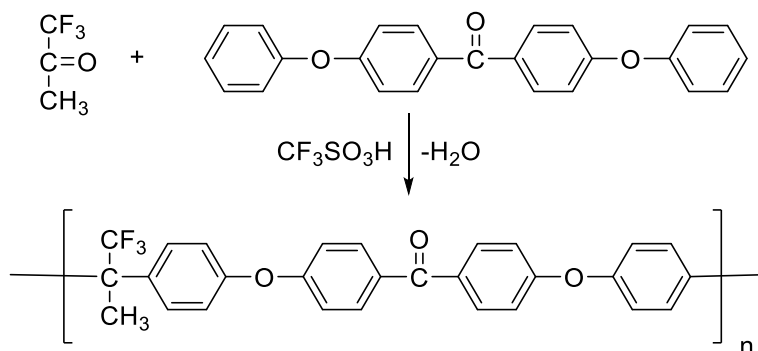


Figura 14. Polihidroalquilación superácida de trifluoroacetona y 4,4'-dihidroxibenzofenona. Ejemplo del efecto no estequiométrico.

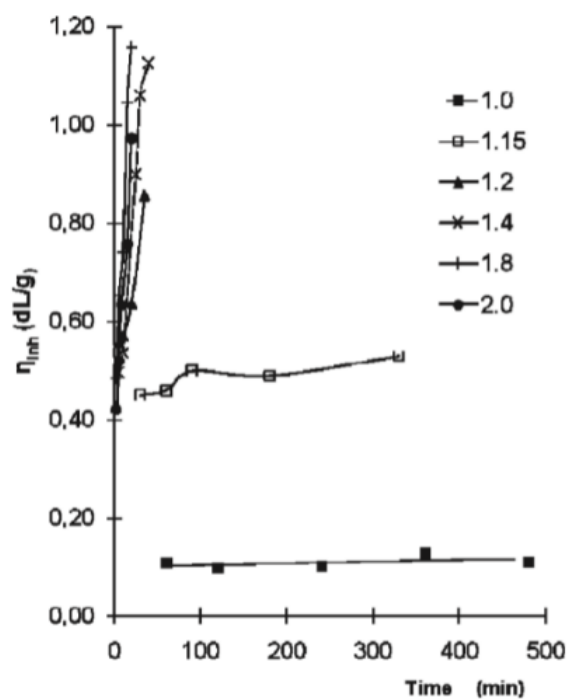


Figura 15. Relación entre la viscosidad de los polímeros (directamente proporcional a la masa molecular) con respecto al exceso del monómero carbonílico³⁹.

Es importante mencionar que el incremento de la fuerza ácida y la electrofilicidad del compuesto carbonílico incrementan la velocidad del primer paso de reacción, mientras que la disminución de la nucleofilicidad del compuesto aromático incrementa el segundo paso

de reacción respecto al primero. Por lo que **una relación apropiada entre la electrofilicidad del compuesto carbonílico, la nucleofilicidad del compuesto aromático, y la acidez del medio de reacción da como resultado un intermediario altamente reactivo, con lo que se permite llegar a las condiciones favorables para la polimerización no estequiométrica**³⁹.

En resumen, la utilización de este efecto es una herramienta poderosa para la obtención de polímeros con alta masa molecular llevados a cabo con tiempos de reacción pequeños y usando monómeros de baja reactividad.

1.1.7. Aplicaciones de polímeros sintetizados por la reacción de hidroxialquilación catalizada por superácidos

Cuando se produce un material, simultáneamente debe investigarse la relación de la estructura del material con las propiedades de este para posteriormente diseñar la ingeniería adecuada y postularse en un potencial campo de aplicación.

De manera general, los materiales poliméricos sintetizados por nuestro grupo de investigación mediante la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos han sido desarrollados, o poseen un alto potencial para desarrollarse, en campos de aplicación como: membranas de permeación de gases^{14, 49}, líquidos y desalinización del agua⁵⁰, óptica no lineal, OLEDs⁵⁰, fabricación de resinas epóxicas⁵¹, entre otras.

Recientemente, se descubrió una aplicación novedosa en el área de nanotecnología al obtener por primera vez nanopartículas de Au en una matriz polimérica multifuncional, misma que se sintetizó por la reacción de polihidroxialquilación superácida¹⁹. La síntesis de las nanopartículas se muestra como una metodología verde de alta eficiencia.

En este contexto, los polímeros sintetizados por polihidroxialquilación catalizada por superácidos se muestran prometedores como un nuevo método para la formación de nanopartículas metálicas. Para adentrarnos en ese tema es necesario saber con anticipación qué es una nanopartícula y cuáles son los métodos convencionales de síntesis. En el próximo capítulo, con la finalidad de comprender de manera profunda, se presenta una introducción a los nanomateriales.

1.2. Nanopartículas

1.2.1. Historia y panorama actual

Desde tiempos antiguos, diversas formas *nano* de la materia nos han rodeado. Uno de los primeros materiales reportados a escala nanométrica fue el oro coloidal, preparado por Faraday en 1856, al que llamó el “estado dividido del oro”. Los metales coloidales fueron los primeros nanomateriales en que los científicos fijaron su atención. Sin embargo, los coloides de metales nobles han sido usados desde el tiempo de los Romanos para brindarle color al vidrio. El ejemplo más antiguo del que se tiene conocimiento es la Copa de Licurgo, la cual contenía nanopartículas de oro y plata y que, debido a ello, causa un efecto dicróico; la copa se observa roja en luz transmitida y verde en luz reflejada. Fue así mismo el “oro dividido” el que, en los años de 1600, la medicina tradicional india, lo consideraba oro curativo ⁵².

A pesar de estos importantes ejemplos, la nanociencia comenzó a ganar popularidad hasta 1959, cuando Richard Feynman, premio Nobel de física, expuso en la American Physical Society su charla “*There’s plenty of room at the bottom*” en donde exponía las inmensas posibilidades que ofrece la miniaturización; manipulación directa de átomos individuales como una forma novedosa y poderosa de la química sintética ⁵³. Años después, en 1981, y gracias a la conferencia de Feynman, el microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) fue desarrollado, con el cual es posible obtener imágenes de la materia a escala nanométrica, lo que lo hace una herramienta imprescindible en el desarrollo de la nanotecnología ⁵⁴.

Con el paso de los años, el actual crecimiento de la tecnología sugería la innovación de los dispositivos existentes, reduciendo sus dimensiones hasta tocar la escala nanométrica. Fue en el año 2000, con la invención de la Pentium 4, que la tecnología llegó a un tamaño de 130 nm y evolucionó en 2004 a la Pentium 4 “Prescott” llegando a los 90 nm, encajando así en la definición de nanomaterial ⁵² (véase sección 1.2.2) y siendo el ejemplo perfecto de la importancia que la nanotecnología ha tenido desde entonces en nuestras vidas.

La investigación nanotecnológica va en crecimiento, de acuerdo a la comisión europea en 2004, con un gasto de investigación gubernamental a nivel mundial que ascendía a más de 3 mil millones de euros por año y que crece a una tasa anual del 20% y, además, una inversión de más 2 mil millones de euros provenientes de empresas privadas ⁵⁵. Para 2012, la cantidad total anual de nanomateriales en el mercado a nivel mundial se estimaba en aproximadamente 11 millones de toneladas, con un valor en el mercado de más de 20 billones de euros. De igual manera, en el año 2012, se reportó que la industria nanotecnológica ofreció directamente un estimado de 300 mil a 400 mil empleos en Estados Unidos, con una tendencia en aumento ⁵⁶.

Actualmente los nanomateriales están siendo desarrollados rápidamente, así como las aplicaciones en las que son utilizados. Muchos de estos materiales han tenido participación en aplicaciones innovadoras, algunas de ellas como es la catálisis, la electrónica, en paneles solares, en baterías, y en aplicaciones biomédicas incluyendo en el diagnóstico y terapias tumorales.

1.2.2. Introducción a la nanociencia y nanotecnología

La *nanociencia* y la *nanotecnología* están basadas en la manipulación de átomos y moléculas individuales para la elaboración de materiales a nivel macroscópico para diversas aplicaciones ⁵⁷. Debido al rápido desarrollo, la necesidad de una definición aceptada internacionalmente ha ganado más urgencia, por tal motivo, una serie de definiciones están actualmente disponibles, sin embargo, a pesar de su importancia, no hay una definición globalmente reconocida. Una mirada rápida a las definiciones existentes (Tabla 1) muestra que de manera general un *nanomaterial* es un material que tiene componentes estructurales aproximadamente de 1 a 100 nm, el cual posee propiedades específicas.

El desarrollo de novedosas estructuras a escala nanométrica ha sido uno de los temas de más interés y de investigación dentro de la ciencia de materiales en la última década dado que no siguen las leyes de la ciencia clásica; sus propiedades (eléctricas, magnéticas, solubilidad, reactividad, espectroscopia, entre otras) son afectadas por las leyes impredecibles de la mecánica cuántica, es decir, difieren de las propiedades que el mismo material posee al estar en una escala macrométrica, entonces, el ensamblaje de estas pequeñas piezas generará materiales con nuevos comportamientos ^{58, 59}. Además, las propiedades fisicoquímicas que presentan los nanomateriales dependen significativamente de su morfología (tamaño, forma y topografía superficial), del medio circundante y de su disposición en el espacio. De tal manera que encontrar la correlación de estos parámetros con las propiedades es un requerimiento fundamental para el descubrimiento y elaboración de nuevas aplicaciones y dispositivos ⁵⁷.

Tabla 1. Definiciones disponibles de "nanomaterial" ⁶⁰.

EU Novel food Regulation (2009)	"Nanomaterial de ingeniería" significa cualquier material producido intencionalmente que tenga una o más dimensiones del orden de 100 nm o menos o esté compuesto de partes funcionales discretas, ya sea internamente o en la superficie, muchas de las cuales tienen una o más dimensiones del orden de 100 nm o menos, incluidas estructuras, aglomerados o agregados, que pueden tener un tamaño superior al orden de 100 nm, pero conservan las propiedades que son características de la nanoescala.
The (US-) National Nanotechnology Initiative (2007)	Las dimensiones entre aproximadamente 1 y 100 nm se conocen como nanoescala. Las propiedades físicas, químicas y biológicas inusuales pueden surgir en los materiales a escala nanométrica. Estas propiedades pueden diferir de manera importante de las propiedades de bulto del material.
EC Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (2007-2009)	Un nanomaterial es cualquier material que se crea deliberadamente de manera que se compone de partes funcionales y estructurales discretas, ya sea internamente o en la superficie, muchas de las cuales tendrán una o más dimensiones del orden de 100 nm o menos. En 2009, SCENIHR propuso el uso de un límite de área de superficie específica (superior a 60 m ² /g) para considerar una sustancia particulada "nanomaterial".
European Medicines Agency (EMA) (2006)	Desde el nivel atómico, alrededor de 0.2 nm (2Å), hasta alrededor de 100 nm.
European Food Safety Authority (EFSA) (2009)	Nanoescala se refiere a una dimensión del orden de 100 nm e inferior. Sin embargo, hay efectos relacionados con el tamaño que pueden aparecer en un tamaño mayor.
UK Royal Society & Royal Academy of Engineering (2004)	Típicamente desde 100 nm hasta el nivel atómico (aproximadamente 0.2 nm).
Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) (2007)	El rango de tamaño suele estar entre 1 y 100 nm.
International Organization for Standardization (ISO) (2008)	

1.2.3. Clasificación de los nanomateriales

Los nanomateriales pueden ser clasificados de diversas formas: por su dimensionalidad, por su origen, por su composición, por su morfología e incluso por sus niveles de toxicidad. A continuación se describirán brevemente las clasificaciones más usadas.

1.2.3.1. Clasificación por dimensionalidad

De todas las clasificaciones existentes, esta es la más utilizada. Desde el punto de vista dimensional, los nanomateriales pueden ser clasificados en cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D⁶¹. A continuación, (Tabla 2) son presentadas las definiciones de las cuatro dimensionalidades, así como ejemplos de estas; de igual manera, se muestran esquemáticamente las cuatro categorías (Figura 16).

Tabla 2. Clasificación por dimensionalidad de los nanomateriales⁶¹.

Dimensión	Definición	Ejemplos
0D	Nanomateriales con todas sus dimensiones externas en la nanoescala.	• Puntos cuánticos • Nanopartículas • Dendrimeros
1D	Nanomateriales con dos dimensiones externas en la nanoescala y comúnmente una en la microescala.	• Nanofibras • Nanotubos • Nanocables • Nanobarras
2D	Nanomateriales con solamente una dimensión externa en la nanoescala y las demás comúnmente en la microescala.	• Películas delgadas • Nanorevestimientos • Nanoplatos
3D	Nanomateriales que muestran dimensiones internas en la nanoescala, pero sin dimensiones externas en la nanoescala.	• Nanocompositos • Materiales nanoestructurados (como estructuras nanoporosas y nanoprotuberancias)

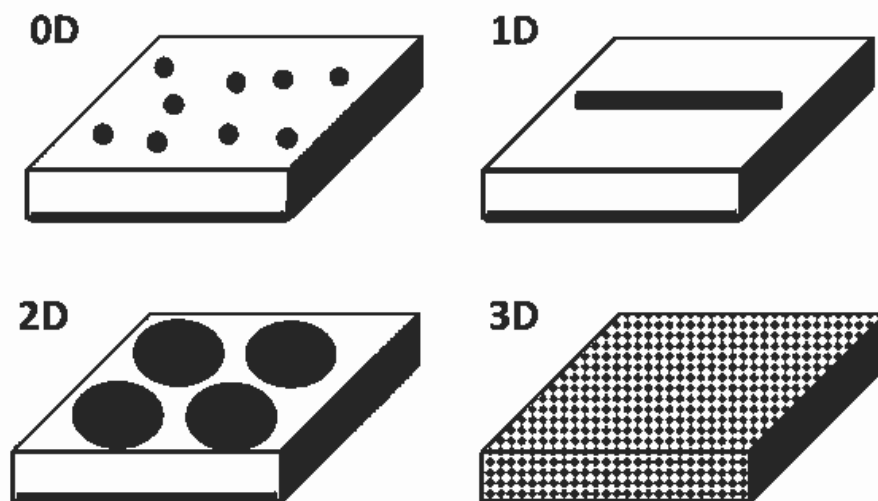


Figura 16. Clasificación por dimensionalidad de los nanomateriales⁶¹.

1.2.3.2. Clasificación por origen

Para comenzar en esta clasificación, los nanomateriales se pueden dividir en naturales o antropogénicos.

Los *nanomateriales naturales* son producidos por erupciones volcánicas, incendios forestales, tormentas de arena, entre otras. Además, los nanomateriales pueden encontrarse en la naturaleza dentro de organismos vivos, como, por ejemplo, la magnetita biogénica, una estructura cristalina ferromagnética asociada a la magnetorecepción de algunos animales o como la hidroxiapatita de calcio que es el constituyente nanocristalino más duro de los huesos.

En cuanto a los *nanomateriales antropogénicos*, estos se subdividen en dos categorías, dependiendo de si su formación fue intencional o no. Los primeros, son los nanomateriales a los que llamamos de ingeniería ya que son usados para diversas aplicaciones y se busca controlar sus dimensiones, forma y composición. Los no intencionales son aquellos producidos por las actividades humanas, como las máquinas de combustión interna, incineradores, vapores metálicos y poliméricos, entre otros⁶¹.

1.2.3.3. Clasificación por composición

Esta clasificación de los nanomateriales está basada en la naturaleza química de los constituyentes⁶¹. Las categorías son:

- Metálicos
- Óxidos metálicos.
- Silicatos, carbonatos y nitruros.
- Nano-objetos de carbono.
- Polímeros

La primera categoría que corresponde a los *nanomateriales metálicos*, pueden ser tanto metales puros como aleaciones. Estos materiales han tenido gran popularidad debido a su amplia gama de aplicaciones en campos como la medicina, óptica, electrónica, catálisis, entre otras. Posteriormente, abarcaremos más a profundidad esta categoría dado que es parte del motivo de estudio del presente trabajo.

1.2.4. Métodos de síntesis de nanomateriales

Existe una gran variedad de técnicas que son capaces de crear nanoestructuras en diversos grados de calidad, velocidad y costo. De manera general, estas técnicas de fabricación se dividen en dos enfoques; *Top-down* y *Bottom-up* (Figura 17).

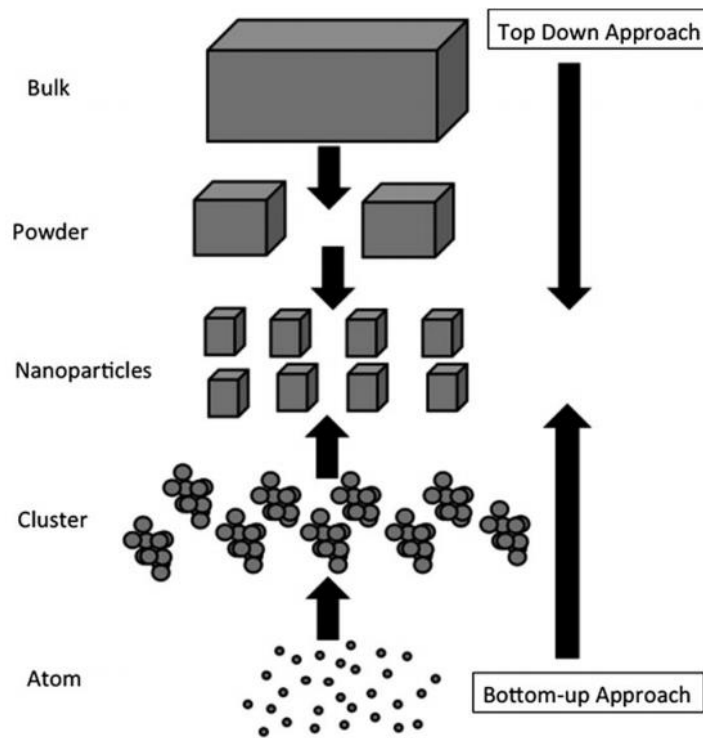


Figura 17. Enfoques top-down y bottom-up para la producción de nanomateriales⁶².

El enfoque **Top-down** parte de un material en escala macrométrica y es reducida hasta la nanoescala por métodos mecánicos, químicos y físicos. Este método es bastante utilizado en la industria electrónica, por lo que las técnicas de grabado y la litografía (que incluyen técnicas como: haz de iones enfocado, litografía ultravioleta extrema, litografía por haz de electrones, litografía de microscopio de fuerza atómica, litografía por imágenes plasmónicas y litografía por nanoimpresión ⁵⁴ son usadas para crear circuitos eléctricos únicos. La molienda mecánica es otra técnica muy usada en este enfoque, sin embargo, posee dificultades para generar nanopartículas uniformes y es más probable que con este método haya más defectos estructurales y contaminaciones ⁶². Sin mencionar que, además, estas técnicas suelen tener un gran gasto energético y se requiere un equipo de costo elevado ⁶³. Por otro lado, la ventaja principal del enfoque *top-down* es que se pueden generar grandes cantidades del nanomaterial en un tiempo relativamente pequeño.

El siguiente enfoque es el **Bottom-up** que consiste en la manipulación de los componentes atómicos o moleculares con gran precisión para ser ensamblados mediante reacciones químicas o mediante procesos físicos y, así, producir estructuras a nanoescala. Dentro de las técnicas más conocidas de este enfoque se encuentran: síntesis química, auto ensamblado y ensamblado posicional ⁵⁵. A diferencia del enfoque anterior, con las técnicas *Bottom-up* es posible producir nanomateriales con mejores límites inferiores, es decir, se obtienen materiales que abarcan mejor la nanoescala y, además, con este enfoque es posible sintetizar nanoestructuras homogéneas con perfecta estructura cristalina. Así mismo, es posible diseñar y controlar con precisión la estructura, forma y composición química de los nanomateriales ⁶². Sin embargo, no todas las técnicas de este enfoque se han podido desarrollar a gran escala para su producción industrial. Se cree que, para producir dispositivos con un detalle extraordinario a nivel molecular, el auto ensamblaje es la tecnología más adecuada para los procesos industriales. **De tal manera que la preparación de nanomateriales por métodos químicos y manipulación por materiales poliméricos y auto ensamblaje jugará un papel crítico dentro de la nanotecnología** ⁶⁴.

1.2.5. Nanopartículas de Oro

Dentro de los nanomateriales, existen las llamadas *nanopartículas metálicas*, mismas que se han mostrado de gran importancia por las aplicaciones que tienen en diferentes áreas. Por ejemplo, sirven como un modelo experimental para probar los efectos del confinamiento cuántico en propiedades eléctricas y magnéticas ⁶⁵. Así mismo, han sido explotadas en la fotografía, catálisis, etiquetado biológico, fotónica, optoelectrónica, plasmónica ⁶⁶, para almacenamiento de información, para dispositivos biosensores ^{67, 68}, superficie mejorada de dispersión Raman (SERS) y formulación de ferrofluidos magnéticos ⁶⁹.

Dentro de las nanopartículas metálicas, las nanopartículas de oro (AuNPs) son de las más atractivas para diversos campos de la ciencia debido a sus propiedades.

1.2.1.1. Propiedades de las AuNPs

Ciertos atributos físicos y químicos de las AuNPs, las convierten en andamios para varias aplicaciones en diversos campos científicos; terapéuticos, de diagnóstico médico, en óptica no linear, catálisis, fotovoltáica, entre otros.

Las propiedades dominantes de estas nanopartículas incluyen ^{70, 71, 72, 73}:

- Excelente biocompatibilidad.
- Baja toxicidad.
- Alta relación superficie-área-volumen.
- Fácil funcionalización.
- Habilidad para absorber luz en diferentes longitudes de onda.
- Exhibe propiedades ópticas como la *Resonancia de Plasmón Superficial Localizado*, dependiente de la morfología y fisiología de las nanopartículas (habilidad de los electrones superficiales para resonar con la luz).

1.2.1.2. Aplicaciones de las AuNPs

Como se mencionó, las propiedades únicas de las nanopartículas son un peldaño para el avance en diferentes áreas. A continuación, se muestran algunas aplicaciones es donde las AuNPs han tenido éxito:

a) Terapia fototérmica

El efecto fototérmico de las AuNPs está basado en la resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR). La LSPR, como se mencionó con anterioridad, es dependiente de la morfología y fisiología de las nanopartículas por lo que, para cada nanopartícula de oro, el plasmón de superficie se encuentra en diferentes longitudes de onda. Para aquellas nanopartículas cuya LSPR se encuentre en longitudes de onda del infrarrojo cercano, las nanopartículas mostrarán una fuerte absorción de fotones y una conversión eficiente de estos a energía térmica, alcanzando temperaturas de hipertermia.

Dado lo anterior, se encontró rápidamente uso a las AuNPs en terapias contra el cáncer; la terapia fototérmica es considerada la terapia menos invasiva.

La terapia fototérmica ocurre de la siguiente manera: las AuNPs son irradiadas con luz de una longitud de onda equivalente en su máximo de absorción, por lo que se inducen aumentos localizados de temperatura, conduciendo así a la ablación de las células en las proximidades, ya que dichos aumentos de temperatura causan la desnaturalización de la biomolécula y daño celular^{70, 74, 75, 76}.

b) Terapia fotodinámica

El método fotodinámico para el tratamiento de enfermedades oncológicas está basado en la aplicación de agentes sensibles a la luz llamados *fotosensibilizadores*. Dichos compuestos son introducidos vía intravenosa y son acumulados selectivamente en las células tumorales.

La terapia fotodinámica consta de irradiación de los tejidos afectados con luz láser en una longitud de onda correspondiente al pico de absorción del fotosensibilizador. Además del calentamiento debido a la emisión de la energía absorbida, un mecanismo paralelo es llevado a cabo gracias al fotosensibilizador; la formación de radicales libres que inducen necrosis y apoptosis en las células cancerosas. La terapia fotodinámica, a su vez, reduce los tumores dado que el fotosensibilizador daña los vasos sanguíneos del tumor, interrumpiendo así su nutrición y dirigiendo a su destrucción.

Dentro de las principales limitantes y defectos de la mencionada terapia, se encuentran: i) la efectividad del uso del fotosensibilizador para el calentamiento selectivo del tejido es baja debido a la pequeña sección transversal de la absorción del cromóforo y ii) el fotosensibilizador permanece en el organismo durante aproximadamente 6 semanas posteriores al tratamiento, lo que deja los tejidos del paciente muy sensibles a la luz.

Es por las razones mencionadas anteriormente que las AuNPs entran al juego; la absorción efectiva de extinción de fluorescencia y la resonancia de plasmón superficial características las AuNPs permiten mejorar la efectividad de la terapia fotodinámica^{70, 76}.

c) Radioterapia

La radioterapia juega un papel fundamental dentro de los tratamientos contra el cáncer. A pesar de ello, la radioresistencia tumoral es frecuente, sin mencionar que la técnica provoca daño en el tejido saludable circundante. Como resultado, la dosis de radiación administrada debe ser limitada para mantener la toxicidad tisular en niveles normales. La nanotecnología nos ofrece estrategias para mejorar la eficacia de la radioterapia⁷².

En la radioterapia, la radiación interactúa con las biomoléculas para causar la ionización o excitación, generando así radicales libres. Los electrones expulsados colisionan con los átomos subsecuentes creando una cascada de eventos de ionización. Los radicales

experimentan reacciones rápidas para reparar el daño permanentemente o participar en reacciones para restablecer el equilibrio de carga celular. Posteriormente, una serie de procesos celulares se activan para reparar el daño inducido por la radiación y finalmente, la reparación exitosa conduce a la muerte celular.

El rol en las AuNPs dentro de la radioterapia está basado en su acumulación preferencial en células tumorales y en su propiedad radiosensibilizante; el oro posee una alta absorción de energía en comparación con los tejidos blandos, lo que permite aumentar la dosis de radiación. La probabilidad de interacción entre la materia y la radiación es dependiente del número atómico del átomo que interactúa. Explotando la diferencia del número atómico entre el oro ($Z=79$) con el tejido blando (compuesto principalmente de materiales con un número atómico pequeño), las AuNPs pueden usarse para entregar una cantidad significativamente mayor de energía por unidad de masa, aumentando la dosis local de radiación depositada en el sitio de destino, es decir, en tumores^{77, 75}.

d) Diagnóstico de cáncer

El diagnóstico y tratamiento del cáncer en etapas incipientes son de gran importancia debido a la aparición recurrente de la enfermedad, la alta tasa de mortalidad y la frecuencia de reincidencia incluso después del tratamiento. La tasa de supervivencia de los pacientes con cáncer depende en gran medida del diagnóstico temprano, por lo cual, el desarrollo de tecnologías sensibles a la detección del cáncer en etapas iniciales es uno de los problemas de mayor aprecio.

La nanotecnología se ha adentrado en el área de diagnóstico, particularmente con AuNPs. Las nanopartículas de dicho metal se han mostrado como la materia prima perfecta para elaborar pruebas de diagnóstico robustas y rápidas para la detección de cáncer e incluso para VIH. En comparación con los métodos actuales de diagnóstico, los cuales son costosos y pueden tener efectos secundarios adversos para los órganos del cuerpo, el diagnóstico con AuNPs es económico debido a las cantidades mínimas requeridas y además no causa daño alguno en células sanas.

Las AuNPs se han convertido en las entidades más estudiadas durante los últimos años, debido a la explotación de sus propiedades únicas como la resonancia de plasmón superficial (SPR), la superficie mejorada de dispersión Raman (SERS), las propiedades magnéticas y el comportamiento fluorescente. Adentrarnos en el mecanismo que tiene lugar en cada método de diagnóstico reportado se encuentra fuera del alcance y de los propósitos de esta tesis, por lo que en el presente texto no será explicado⁷⁸.

e) Sistemas de liberación controlada de medicamentos

Las nanopartículas de oro se han usado en aplicaciones de entrega de medicamentos por sus propiedades, tales como: i) la alta área superficial que proporciona sitios para la carga de fármacos y aumentan la solubilidad y estabilidad de las drogas cargadas, ii) la capacidad de funcionalizar nanopartículas con ligantes dirigidos para mejorar la potencia terapéutica, disminuir los efectos secundarios y mejorar la solubilidad y iii) la selectividad biológica que permite a las drogas en nanoescala acumularse preferentemente en los sitios tumorales. Lo anterior, convierte a las AuNPs en un nanoportador eficiente en sistemas de administración de fármacos. Estos nanoportadores son capaces de transferir varios medicamentos como péptidos, proteínas, ADN plasmídico, agentes quimioterapéuticos, entre otros^{70, 79}.

f) Imágenes por rayos X

Los agentes contrastantes en rayos X, (generalmente compuestos aromáticos yodados) presentan una buena solubilidad en agua y son poco tóxicos. Sin embargo, el tiempo que dura en circulación sanguínea es muy poco y se elimina rápidamente a través de los riñones. Por lo tanto, para tener una ventana de imagen más amplia, es necesario el uso de múltiples inyecciones, lo que lleva al riesgo de desarrollar disfunción tiroidea. Dado lo anterior, las AuNPs llamaron la atención para ser usadas como agente contrastante ya que poseen un alto coeficiente de absorción de Rayos X^{70, 73}.

g) Sensores

Otra de las aplicaciones más usadas de las nanopartículas de oro son los sensores químicos y biológicos. Estas han sido utilizadas para detectar diferentes tipos de analitos como iones metálicos, aniones y moléculas como sacáridos, nucleótidos, proteínas y toxinas. Dependiendo del principio en que el sensor esté fundamentado, puede ser colorimétrico, fluorescente, eléctrico, electromecánico, de resonancia de plasmón superficial, etc^{70, 72, 73}.

h) Inmunógenos basados en AuNPs

La vacunación profiláctica es una de las intervenciones más efectivas en medicina ya que previenen y/o limitan infecciones, lo que las hace responsable de la disminución sustancial de la morbilidad y mortalidad provocada por varios patógenos alrededor del mundo.

Los recientes esfuerzos para crear vacunas más efectivas y seguras se han enfocado en el desarrollo de subunidades de vacunas en las que el antígeno está unido a un portador estable, no tóxico y biocompatible. Las AuNPs cumplen con las características necesarias

para ser portadoras; es posible unir diversas macromoléculas capaces de inducir respuestas inmunes amplias a las nanopartículas mediante mecanismos covalentes y no covalentes. Además, debido al tamaño nanométrico que poseen, después de la inyección, éstas entran rápidamente en tejidos linfáticos y las más pequeñas se acumulan en subconjuntos de células inmunes en el compartimiento linfoide secundario, imitando así, de mejor forma, lo que ocurre en una infección natural ^{72, 80}.

i) Catálisis

Las propiedades catalíticas del oro en la nanoescala fueron descubiertas hasta el año 1989 cuando Haruta y su equipo de investigación reportó que las AuNPs soportadas en Co_3O_4 , Fe_2O_3 o TiO_2 eran catalizadores altamente activos en la oxidación de CO; las nanopartículas no son activas salvo que se encuentren en un soporte de un óxido metálico ^{81, 82}.

La catálisis con nanopartículas metálicas es ahora un área en expansión, explorando diversos y nuevos sistemas catalíticos.

1.2.1.3. Métodos de síntesis de AuNPs

A la fecha, existen numerosos métodos para la síntesis de oro nanométrico, tanto *top-down* como *bottom-up*. Los esfuerzos en las síntesis han direccionado a controlar tamaño, forma, solubilidad y funcionalidad en los productos obtenidos. A continuación, se describirán brevemente las técnicas más representativas en la síntesis de las nanopartículas de oro:

a) Método de Turkevich

Este procedimiento es muy utilizado debido a la simplicidad y facilidad de síntesis, tamaño controlable y a la estabilidad de las nanopartículas coloidales formadas ⁷⁰. Fue desarrollado por Turkevich en 1951 al tratar tetracloroaurato de hidrógeno (HAuCl_4) con citrato de trisodio dihidratado en agua hirviendo con agitación vigorosa (Figura 18). Después de unos minutos, la coloración de la solución cambia de amarillo a rojo vino debido a la presencia de AuNPs. En este método el citrato actúa como agente reductor y como estabilizador ⁷³. Generalmente se producen nanopartículas esféricas de oro monodispersas entre 10 y 20 nm de diámetro ⁷⁹. Sin embargo, en 1973, Frens observó que se pueden obtener nanopartículas con diámetros entre 15 y 150 nm con tan solo variar la proporción de agente reductor/ agente estabilizador (citrato de trisodio/oro) ⁸³.

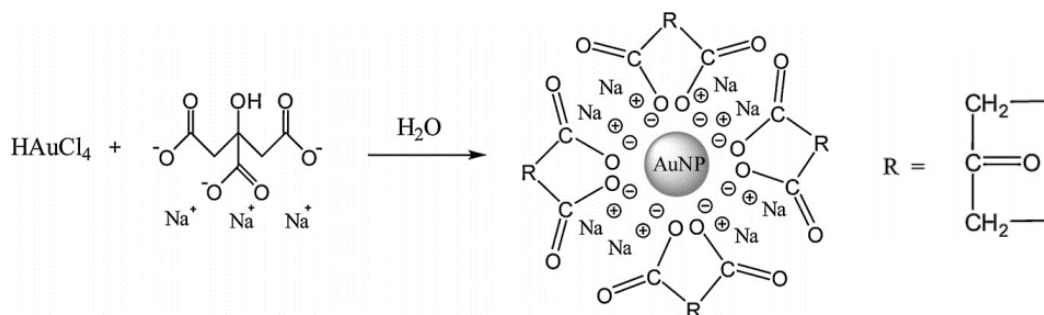


Figura 18. Síntesis de AuNPs por el método de Turkevich⁸³.

b) Método de Brust-Schiffrin

Descubierto por Brust y Schiffrin en 1994. El método en dos fases usa ligantes de tiol que, con el oro, forma potentes interacciones, dando así AuNPs estabilizadas. La técnica es usada para producir AuNPs en líquidos orgánicos no miscibles con agua, como el tolueno. Aquí, un compuesto de Au (III), generalmente tetracloroaurato de hidrógeno (HAuCl_4) es transferido a la fase orgánica correspondiente a tolueno con bromuro de tetraoctilamonio (TOAB). La reducción de Au (III) a Au (0) es llevada a cabo al adicionar una solución acuosa con borohidruro de sodio (NaBH_4) en presencia de dodecanotiol. En esta reacción el TOAB actúa como catalizador por transferencia de fase y como agente estabilizador. La fase orgánica cambia de color anaranjado a café después de la adición del agente reductor^{73, 81}.

La síntesis ha tenido alto impacto debido a que: i) se lleva a cabo en condiciones ambientales; ii) las AuNPs preparadas de esta forma poseen una relativamente alta estabilidad térmica y al aire; iii) existe un control de tamaño (menor a 5 nm) con dispersidades estrechas; iv) las nanopartículas pueden estar repetidamente en aislamiento y redisueltas en solventes orgánicos sin agregación o descomposición⁸³.

c) Método del crecimiento por siembra

Mientras los métodos de Turkevich y el de Brust-Schiffrin solo pueden generar AuNPs esféricas, en el crecimiento por siembra las nanopartículas pueden existir en una gran variedad de nanoestructuras. El principio básico de esta técnica es la producción de una *semilla* por medio de la reducción de sales de oro con un fuerte agente reductor como el borohidruro de sodio (NaBH_4). Dichas semillas se adicionan a una solución de una sal metálica en presencia de un agente reductor débil, como el ácido ascórbico, para prevenir nucleaciones posteriores y para acelerar el crecimiento anisotrópico de las AuNPs. El tamaño de las nanopartículas puede ser controlada por las proporciones de semillas y de sal

metálica. Las ventajas de este método son la fácil metodología de síntesis y el bajo costo de producción^{79, 83}.

d) Método biológico

La síntesis biológica reduce la generación de desechos peligrosos y asiste a la química verde. El disolvente, agente reductor y agente estabilizador deben ser seguros y no presentar toxicidad. Los compuestos basados en plantas, bacterias, hongos, algas, levaduras y virus se emplean como recursos comunes. A partir de estos recursos se pueden obtener nanopartículas de diversas geometrías^{70, 79}.

Recientemente el uso de la biosíntesis ha ganado atención debido a su bajo costo, disponibilidad y a que es amistoso para el ambiente. En últimos años, se ha reportado biosíntesis usando plantas como Aloe Vera, *Cinnamomun camphora* (Alcanfor), *Medicago sativa* (Alfalfa), *Terminalia catappa* (Almendra tropical), entre otros⁸⁴.

e) Método por microemulsión, micelas, surfactantes y/o membranas

El uso de anfífilos es un campo significativo en la investigación sintética de AuNPs estabilizadas, ya sea tanto en presencia como en ausencia de ligantes azufrados. Este tipo de síntesis involucra un sistema bifásico con un surfactante que causa la formación de una microemulsión manteniendo un ambiente favorable junto con la extracción de los iones metálicos a la fase orgánica. El surfactante, y la interacción entre la superficie del oro con el tiol controla el crecimiento y estabiliza a las nanopartículas⁸¹.

f) Método por irradiación γ

El método por irradiación γ o también conocida como radiólisis de pulso, es una técnica que produce nanopartículas de tamaño controlado y altamente puras con un diámetro de 5 a 40 nm⁷⁰. En este método se usa una solución de alginato de polisacárido natural como estabilizador⁷⁹.

1.3. Estado del arte: Nanocompositos poliméricos

Los materiales poliméricos son ampliamente usados debido a sus atributos tan únicos: fácil producción, peso ligero y su naturaleza dúctil. Sin embargo, en comparación con los materiales metálicos y cerámicos, tienen menor resistencia. Una manera de mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros es reforzar el material con partículas. La incrustación de nanopartículas en la matriz polimérica es una práctica común desde hace años, en donde el producto obtenido recibe el nombre de *nanocomposito*⁸⁵.

En nanotecnología, los *nanocompositos poliméricos* son definidos como sólidos que consisten en una mezcla de dos o más materiales separados por fases, donde al menos una de las fases dispersas está en la nanoescala y la fase principal es polimérica⁸⁶.

En este tipo de nanocompositos, el material polimérico puede tener tres propósitos: ensamblar las nanopartículas en clusters, servir como una matriz que induce el orden y orientación anisotrópica de las nanopartículas, y actuar como un elemento funcional⁸⁷.

Las propiedades de los nanocompositos dependen de los atributos de sus partes individuales, es decir, dependen como de tamaño y forma de las partículas metálicas como de los grupos funcionales presentes en los polímeros⁶⁴.

El desempeño de estos nanocompositos depende de las características de las nanopartículas como el tamaño, el área específica superficial, la fracción de volumen usada, la compatibilidad que posea frente a la matriz polimérica y a la dispersión. De igual manera, la interfase entre la matriz polimérica y las partículas juegan un papel importante: la alta área superficial dirige a un cambio de estado macromolecular alrededor de las nanopartículas (cristalinidad, movilidad, gradiente de composición, etc.) que modifica todo el comportamiento de todo el material⁸⁶.

Para elaborar nanocompositos de matriz polimérica es necesario realizar esfuerzos considerables. Se han desarrollado diversas técnicas de procesamiento para fabricar dichos nanocompositos ya que crear una técnica universal es imposible debido a las diferencias químicas y físicas entre cada sistema⁸⁵. Sin embargo, el requerimiento más importante para poder elaborar estos compositos es que el polímero y la capa orgánica protectora en la superficie de la nanopartícula sean químicamente compatibles⁸⁷.

1.3.1. Microencapsulación polimérica como estabilizante y dispersante de nanopartículas sintetizadas por métodos químicos

El término microencapsulación refiere a partículas de alguna sustancia en un armazón o caparazón protector elaborado de un material polimérico. La sustancia encapsulada puede ser un complejo metálico o bien, nanopartículas metálicas. El armazón polimérico funciona como un agente estabilizador al separar las nanopartículas entre ellas y del ambiente. Tanto polímeros naturales (proteínas, polisacáridos, entre otros) como sintéticos pueden dar forma al caparazón ⁸⁸.

La síntesis de nanopartículas usando polímeros como estabilizantes tiene varias ventajas: i) estabilidad mejorada de las AuNPs a largo plazo, ii) ajuste de la solubilidad, iii) incremento de la anfifilicidad, iv) densidad superficial alta, v) compatibilidad y procesabilidad.

La estabilización de nanopartículas por polímeros data del tratado de Helcher en 1718, en donde se indica la presencia de partículas de oro solubles en agua estabilizadas con almidón ⁸³. Desde ese momento, se reconoció a los polímeros como materiales que favorecen el aislamiento de las nanopartículas y el campo de estudio de los polímeros como estabilizadores se abrió ampliamente.

La estabilización por microencapsulación puede llevarse a cabo por diferentes procedimientos: extrusión, condensación de vapor, polimerización superficial de las nanopartículas, mezcla de nanopartículas en polímeros fundidos, entre otras ⁸⁸.

La ruta sintética más conocida para estabilizar nanopartículas es la polimerización superficial de nanopartículas mediante las técnicas de *injerto polimérico*, las cuales son una herramienta muy versátil para adaptar la superficie de las nanopartículas. En dichas técnicas, los polímeros se unen químicamente con la superficie de las nanopartículas a través de enlaces covalentes. Además, se posee control sobre el tipo de polímero que será injertado a la superficie de la partícula, la densidad superficial y la longitud de las cadenas en la escala nanométrica ⁸⁹.

Las técnicas de injerto polimérico se dividen en dos enfoques: *grafting-to* y *grafting-from*.

El enfoque *grafting-to* emplea polímeros con grupos funcionales (como azufre, nitrógeno, entre otros) que pueden reaccionar con las funcionalidades superficiales de las nanopartículas. Debido al impedimento estérico impuesto por las cadenas que van siendo injertadas, se hace cada vez más difícil para las nuevas cadenas unirse a las partículas, lo que intrínsecamente produce densidades bajas de injerto.

En contraste, el enfoque *grafting-from*, es en donde el polímero es producido in situ por medio de la polimerización en cadena. Comúnmente se unen iniciadores de polimerización

a las nanopartículas para posteriormente hacer crecer las cadenas poliméricas mediante la adición de monómeros desde la superficie. Debido a que los polímeros ya injertados no impedirán la difusión de los monómeros pequeños, se pueden lograr densidades de injerto significativamente mayores con esta técnica^{90,91}.

Un ejemplo del injerto polimérico mediante la técnica *grafting-from* es el reportado por Yang⁹² sobre la fabricación de nanocompositos con una matriz de poliamida-6 e inclusiones de sílice. Para su preparación se deben secar las partículas para remover el agua absorbida en la superficie. Posteriormente, las partículas son mezcladas con ϵ -caproamida y se adiciona un iniciador polimérico, para así, polimerizar la mezcla a altas temperaturas bajo una atmósfera de nitrógeno. Se observó que, dependiendo del tamaño de las nanopartículas, estas podían o no aglomerarse; partículas de aproximadamente 50 nm se dispersaban correctamente en la matriz polimérica, mientras que aquellas de menor tamaño no lo lograban debido a la alta energía superficial que las nanopartículas de mayor tamaño poseen.

Los copolímeros en bloques son otra clase de materiales interesantes en la microencapsulación debido a que cada bloque del copolímero es químicamente distinto y experimenta una separación de microfasas debido a la inmiscibilidad de cada bloque con el otro o con el solvente⁶⁴. Estos polímeros existen en forma de micelas inversas y se segregan con morfología esférica, cilíndrica y laminar en soluciones orgánicas. Los núcleos de las micelas de copolímeros en bloque sirven como nanoreactores para la síntesis de NPs y, simultáneamente estabilizan por los bloques no polares de estos copolímeros⁸⁸.

Un enfoque general puede darse con el ejemplo de la formación de clústeres metálicos de Ag, Au, Cu, Ni, Pb, Pd y Pt estabilizados y segregados por el copolímero en dibloque (metiltetraciclododeceno)₄₀₀-(ácido 2-norborneno-5,6-dicarboxílico)₅₀. Los iones del metal reducido forman comúnmente un macrocomplejo con los núcleos de las micelas. Los iones metálicos son reducidos por H₂ a 115°C en 6 días para posteriormente obtener las nanopartículas⁸⁸.

1.3.2. Nanopartículas soportadas en películas poliméricas delgadas

Los compuestos poliméricos y las nanopartículas pueden aplicarse como nanorecubrimientos. Estos consisten en el recubrimiento de algún material en la escala macrométrica con una capa de otro material en la escala nanométrica o viceversa, para formar materiales nanoestructurados. Para elaborar dichos nanorecubrimientos, puede hacerse uso de diversos métodos como: depósito físico de vapor (comúnmente usado para la preparación de películas de nanocompositos polímero-metal⁹³), reducción química,

depósito por láser pulsado, fresado magnético, pulverización de magnetrón, recubrimiento por inmersión, recubrimiento de sol-gel, depósito químico, entre otras⁸⁶.

Diferentes metodologías han sido desarrolladas para abordar una organización 2D de las nanopartículas. Schmid⁹⁴ y su equipo reportan la obtención de dos arreglos compactos (cúbico y hexagonal) de nanopartículas funcionalizadas con ácido sulfónico en matrices extendidas de largo alcance que utilizan sustratos recubiertos con PEI de masa molecular moderada. El ordenamiento se atribuye a la influencia del polímero debido a que en la ausencia de este no se observó el dominio ordenado y, además, a la masa molecular relativamente baja ya que se asume que de esta manera las nanopartículas poseen la suficiente movilidad para rearrreglarse en la superficie.

Otra técnica para el ordenamiento de nanopartículas usando películas delgadas de polímero que permite control sobre la escala de longitud de 10 nm fue demostrado por Sita y su equipo⁹⁵. Estos investigadores hicieron uso de un copolímero en bloque PS-*b*-PMMA que, con un proceso de recocido térmico, se obtiene la separación por microfasas formando cilindros de PMMA hidrofílicos rodeados por una matriz de PS hidrofóbica. Además, observaron que, en las condiciones adecuadas, una película fina recocida de la solución exhibe semicilindros expuestos de PMMA en la superficie de la película. Se coloca una gota de una solución de tolueno/etanol de nanopartículas de oro pasivadas con alcanotiol por 30 segundos, seguido del drenaje de la solución y secado de la muestra al aire, obteniendo un patrón selectivo de nanopartículas. La eficiencia de este método se debe a la incompatibilidad química entre la monocapa del alcanotiol no polar en las nanopartículas y los dominios de PMMA bastante polares, que condujeron las nanopartículas al dominio del PS no polar.

De manera similar, Jaeger⁹⁶ demostró que películas ultradelgadas del mismo copolímero dibloque separado en microfasas se puede utilizar como plantilla para la incorporación de nanoclusters metálicos en el dominio deseado. En esta metodología, se hace uso de películas delgadas con dominios alternados de PS y PMMA, las cuales, fueron expuestas a vapores metálicos. Experimentalmente se observó que los dominios de PS se absorbe preferentemente Au y Ag mientras que en el PMMA se observa la absorción de Pb, Sn, In y Bi.

Otro ejemplo es la reducción de PdAc₂ en películas delgadas de poliamidoimina a partir de soluciones al 10% de THF o NMP con borohidruro de sodio. El mecanismo se divide en tres etapas. La primera consta en mezclar los componentes con una distribución uniforme. Durante la segunda etapa, debido a la remoción gradual del solvente, se genera una película metaestable. La tercera etapa es una reducción rápida para la formación de las nanopartículas y su combinación química con las cadenas poliméricas. Dependiendo de las condiciones de la síntesis se obtienen nanopartículas de 1-3 nm⁸⁸.

Como ejemplo final tenemos la técnica reportada por Takele y su equipo ⁹⁷ sobre el crecimiento de clusters de oro en una matriz polimérica de Teflón AF 1600 mediante el depósito simultáneo de oro y polímero a alto vacío (técnica PVD basada en la co-evaporación del metal y del polímero) en donde el polímero sufre una descomposición térmica y se repolimeriza sobre el sustrato si se usa un polímero de composición química adecuada.

1.3.3. Nanopartículas incrustadas en la superficie y dentro de polímeros

A menudo, la estabilización de las nanopartículas se da en la superficie (por ejemplo, en una película fina o en la capa superficial de un polímero en polvo). Sin embargo, en polímeros como el PE y el PTFE los vacíos naturales o poros son abundantes debido al empaquetamiento de las cadenas de polímeros. En estos vacíos las nanopartículas se pueden localizar y estabilizarse.

Los poros juegan un papel importante ya que determinan la capacidad estabilizante de la matriz, ya que, a través de estos, las nanopartículas o sus precursores penetran en el polímero. La porosidad, estimada por superficie específica, volumen y radio de poro, depende significativamente de la densidad de los enlaces entrecruzados presentes en el polímero. Por tal razón, los polímeros cristalinos no se consideran porosos (aunque su fase amorfa sí puede ser bastante porosa).

Es posible monitorear el crecimiento de las nanopartículas metálicas en la matriz polimérica si dichas nanopartículas se generan en los huecos poliméricos (poros). Bajo esta técnica el tamaño de las nanopartículas estará limitado por las dimensiones de los poros. Es importante mencionar que la unión física de los poros con las nanopartículas se ejercerá mientras que no haya grupos funcionales capaces de reaccionar con compuestos metálicos.

Un ejemplo es la formación de nanopartículas metálicas en los poros de SCLPS (*supercross-linked polystyrene*, poliestireno con una red polimérica rígida de topología inusual, el cual posee un grado de reticulación formal del 200%) ⁸⁸. Este polímero posee la capacidad de hincharse en cualquier medio líquido, una superficie interna que alcanza los 1000 m²/g y una distribución de tamaño de poro estrecho de aproximadamente 2 nm.

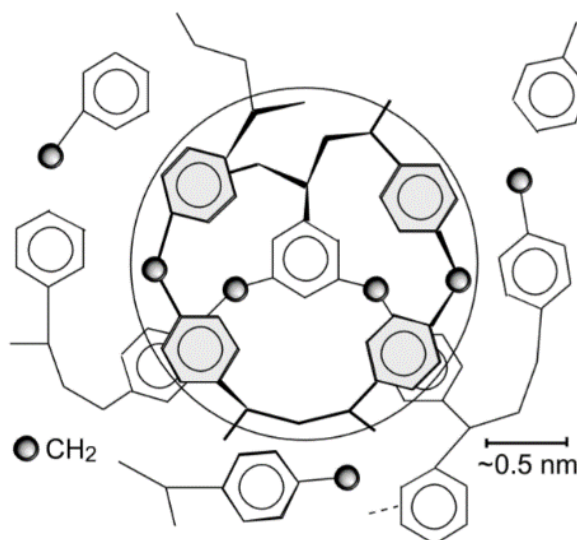


Figura 19. Diagrama esquemático de la microestructura interna del SCLPS. Los anillos oscuros del fenilo están en primer plano, mientras que los anillos claros están en el fondo, Un poro individual de la red reticulada se denota por la circunferencia ⁸⁸.

El SCLPS es usado como la matriz polimérica para la formación de nanopartículas de Cobalto (Co). Una disolución en DMFA al 5% en masa de un compuesto de cobalto, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, es introducido a la matriz polimérica. Las nanopartículas del metal son generadas bajo termólisis a 200°C y se obtienen partículas de 2 ± 1 nm de diámetro. La razón del crecimiento controlado de las nanopartículas en los poros puede deberse a la interacción entre los anillos de fenilo y a las superficies metálicas que conducen a la estabilización estérica de las NPs.

De igual manera, se ha reportado la síntesis de NPs de platino (Pt) usando la misma matriz polimérica de SCLPS ⁸⁸. La metodología consta en la sorción de H_2PtCl_6 en soluciones de THF seguido de la reducción con hidrógeno gaseoso a temperaturas moderadas. El tamaño de las nanopartículas de Pt obtenidas es de 1.3 ± 0.3 nm.

Las estructuras porosas no son el único método para obtener nanopartículas incrustadas en una matriz polimérica. También es posible obtenerlas mediante la reducción de los iones metálicos en solución, la cual contiene la matriz polimérica con las sales precursoras. La reducción puede llevarse a cabo mediante un agente reductor, calentamiento, luz UV o tan solo si el polímero tiene el suficiente poder reductor frente a los iones metálicos. De esta manera, se obtienen nanopartículas dispersas en la solución polimérica, y por medio de la evaporación del solvente, la coprecipitación o por electrospinning se obtienen los nanocompositos poliméricos con NPs incrustadas ⁹³.

La incorporación de nanopartículas metálicas en nanofibras poliméricas se reportó por Kim⁹⁸ usando nanopartículas de Au funcionalizadas con dodecanotiol mezcladas con PEO y posteriormente se usó la técnica de electrospinning, obteniendo arreglos 1D de nanopartículas de Au dentro de las nanofibras electrohiladas. También, Demir⁹⁹ consiguió este tipo de arreglos al electrohilar una solución de polímero con sales de paladio, seguido de la reducción.

1.3.4. Nanopartículas estabilizadas mediante dendrímeros

Los dendrímeros son moléculas hiperramificadas que poseen unidades repetitivas, las cuales se generan desde un núcleo central. Una molécula de dendrímero se compone de tres componentes: un núcleo, ramas repetitivas y grupos periféricos. El tamaño del dendrímero define su forma; dendrímeros de gran tamaño (llamado generación) poseen una forma esférica con huecos internos mientras que los más pequeños son planos. En cuanto a los grupos periféricos, estos proporcionan las propiedades del dendrímero, como puede ser la adhesión y la solubilidad. Las metodologías sintéticas para la generación de dendrímeros permite un control sobre la ubicación de los grupos funcionales, hecho de gran importancia, ya que estos se pueden usar para secuestrar sales metálicas precursoras o nanopartículas y así actuar como moldes o estabilizadores. De tal manera que, los dendrímeros de gran tamaño con grupos periféricos adecuados pueden usarse como bloques de construcción para sintetizar nanocompositos con un control preciso de las distancias entre partículas⁶⁴.

Los grandes huecos dentro de los dendrímeros pueden ser usados como contenedores de moléculas, lo cual es conveniente para obtener nanocompositos ya que es posible acumular iones precursoras dentro de las moléculas de dendrímero debido a las interacciones electrostáticas, coordinación con los grupos amina o por reacciones químicas. Para esto, es necesario usar dendrímeros funcionalizados por grupos específicos, por ejemplo, dendrímeros con grupos tiol para nanopartículas de oro, para lograr nanopartículas altamente estabilizadas con un estrecho rango de distribución por tamaño⁸⁸.

Han sido reportados una gran variedad de ensamblajes entre dendrímeros de PAMAM y nanopartículas de Au en donde estas son estabilizadas por el dendrímero, permitiendo así tener control sobre la distancia interpartícula⁸¹. Esumi¹⁰⁰ demostró que es posible estabilizar y sintetizar nanopartículas de oro usando la fotoreducción de HAuCl_4 en presencia de dendrímeros de PAMAM. Así mismo, Amis¹⁰¹ reportó la obtención de nanocompositos de dendrímeros de PAMAM de diversas generaciones al reducir HAuCl_4 con borohidruro de sodio. Ellos encontraron que los dendrímeros de bajas generaciones (G2-G4) actúan como estabilizadores, mientras que los de alta generación (G6-G9) se comportan como *nanoreactores* para la formación de clusters dentro del dendrímero. Crooks y su equipo¹⁰² usaron dendrímeros de PAMAM y polipropilenimina PPI como

sustratos para la síntesis *in situ* de nanopartículas de paladio. La sal metálica es secuestrada dentro del dendrímero al complejarse con aminas terciarias y posteriormente se lleva a cabo la reducción para obtener nanopartículas del metal en su estado elemental.

Otro ejemplo de esta técnica es la reportada por Rotello ⁸⁷ y su grupo de investigación, quienes emplearon dendrímeros de poliamidoamina de diferentes generaciones para el ensamblaje de nanopartículas de Au en clusters y para controlar la distancia de separación entre nanopartículas.

1.4. Justificación del proyecto

En enero de 2016, nuestro grupo de trabajo publicó por primera vez la generación espontánea de nanopartículas metálicas sin el uso de disolventes y utilizando una matriz polimérica generada mediante la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos. Esta observación abrió una nueva línea de investigación en el campo de nanotecnología e ingeniería de materiales debido al descubrimiento de una nueva técnica de formación de nanopartículas ¹⁰³. Esta metodología de síntesis consta en el depósito de películas metálicas de Au sobre la matriz orgánica polimérica, la cual, gracias a fenómenos de superficie permite la transformación espontánea sólido-sólido a AuNPs (Figura 20).

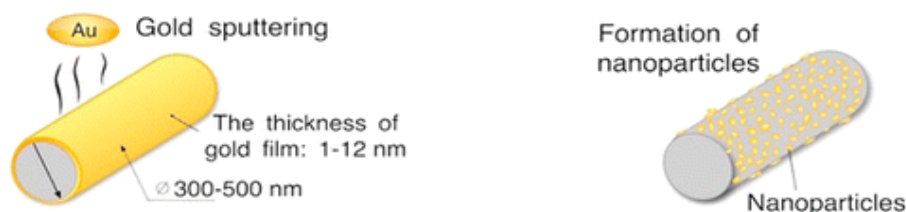


Figura 20. Síntesis general de AuNPs reportadas por Hernández-Cruz O. et al, 2016 ¹⁰³.

La matriz polimérica empleada fue el PTBC (*poly[[1,1':4'.1''-terphenyl]-4,4''-diyl(2-bromo-1-carboxyethylidene)]*), cuya estructura se muestra en la Figura 21. El PTBC fue sintetizado con la reacción de polihidroxialquilación catalizada por superácidos usando como monómeros al ácido bromopirúvico y al *p*-terfenilo.

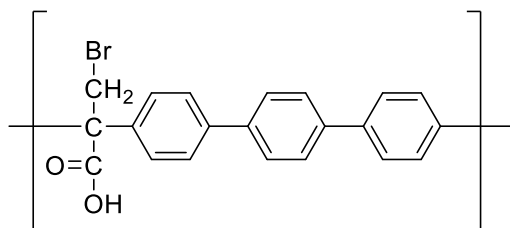


Figura 21. Estructura del PTBC, elucidada por RMN ¹H, ¹³C, DEPT 90 y DEPT 135.

Se elaboraron nanofibras de PTBC por electrohilado y posteriormente se depositaron películas metálicas de Au por pulverización catódica de diferentes grosores, mismas que al paso del tiempo se transformaban en nanopartículas de oro (Figura 22). Este fenómeno es posible observarlo gracias a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

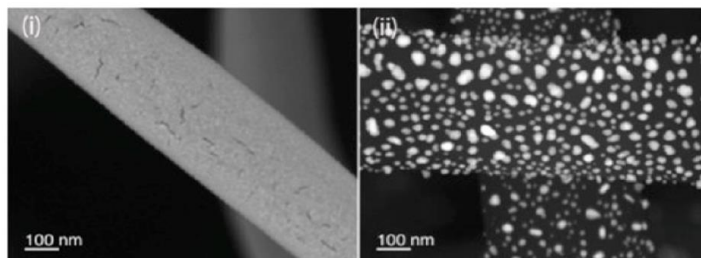


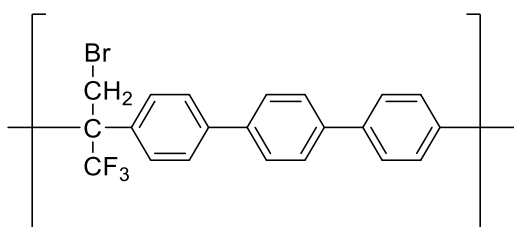
Figura 22. Micrografías SEM de (i) película metálica recién depositada y (ii) NPs formadas dos semanas posteriores al depósito¹⁰³.

Posteriormente se depositaron películas de oro de 1,3, 5 y 10 nm de grosor y se realizaron estudios de SEM variando el tiempo de post-depósito. En dichos experimentos, fue posible observar efectos del grosor de las películas sobre la evolución morfológica de las AuNPs.

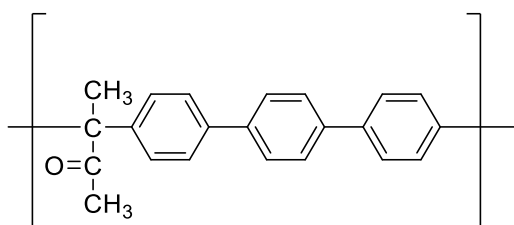
Estos resultados muestran que al controlar el grosor de la película metálica y el tiempo después de depositada es posible controlar el tamaño y la separación entre las NPs, tarea que para otros grupos de investigación no ha sido sencilla.

Este proceso de síntesis se muestra como una metodología completamente verde y queda evidenciada como el primer experimento llevado a cabo bajo temperatura ambiente y que además ya ha tenido sus primeras aplicaciones en biosensores.

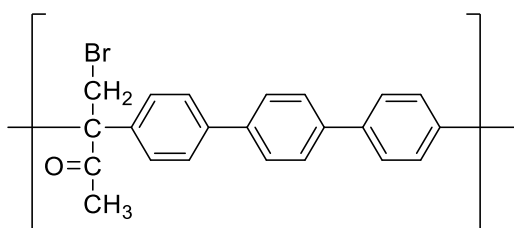
Sin embargo, el procesamiento del polímero PTBC presenta dificultades debido a que solamente se solubiliza en THF, ciclohexanona y 1,4-dioxano, sin embargo, las soluciones no son estables debido a que al paso de algunos minutos comienza a precipitar; en solución, los grupos ácidos de la molécula forman puentes de hidrógeno y la cadena de *p*-terfenilo, cuya estructura es rígida, no favorece la solubilidad. Por tal motivo, se procedió a realizar la búsqueda de nuevos materiales que presentaran mejores solubilidades; se sintetizaron polímeros con variaciones en los grupos funcionales. Posteriormente se realizó el depósito de películas metálicas e interesantemente se observó que no en todos los nuevos polímeros sintetizados hubo transformación espontánea película-partículas. De modo que con dichos experimentos fue posible determinar cuáles grupos funcionales contribuyen al proceso: bromometil y ácido carboxílico (Figura 23) (*Resultados en proceso de publicación*).



No se lleva a cabo la transformación película-partícula.



No se lleva a cabo la transformación película-partícula.



Sí se lleva a cabo la transformación película-partícula.

Figura 23. Resultados de formación de NPs en diferentes matrices poliméricas (Resultados en proceso de publicación).

Tomando en cuenta lo anterior, es posible reproducir la metodología reportada por O. Hernández-Cruz et al, haciendo uso de diferentes monómeros para optimizar el procedimiento y para obtener nanopartículas soportadas en matrices poliméricas con mejores propiedades físicas, químicas, térmicas y mecánicas que amplíen el potencial de aplicación de esta novedosa metodología.

1.4.1. Elección de monómeros carbonílicos

Las cetonas bromadas (**a**: ácido α -bromopirúvico, **b**: bromopiruvato de metilo y **c**: bromopiruvato de etilo) que se muestran en la Figura 24, fueron elegidas como monómeros carbonílicos a usar.

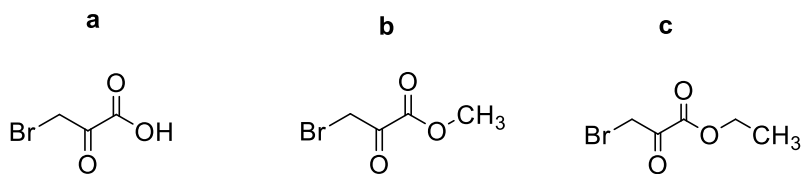


Figura 24. Elección de cetonas bromadas como monómeros carbonílicos.

Dichas cetonas se seleccionaron debido a que: (i) son reactivos comercialmente disponibles y de bajo costo, (ii) presentan reactividad frente a la reacción de polihidroalquilación para la formación de polímeros y (iii) permitirán obtener polímeros que contribuyan en la síntesis de nanopartículas mediante la incorporación del grupo bromometil y ácido carboxílico provenientes de estos monómeros.

1.4.2. Elección del monómero aromático

El compuesto aromático elegido fue el 1,2-difenoxietano (cuya estructura se representa en la Figura 25 rotulada con el número 1).

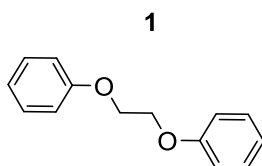


Figura 25. Elección de monómero aromático.

Dicho monómero es de particular interés debido a que: (i) es un reactivo comercialmente disponible y de bajo costo, (ii) presenta reactividad en reacciones de sustitución electrofílica aromática y (iii) los polímeros obtenidos poseerán un alto contenido de grupos éter en la cadena principal, es decir, presentarán flexibilidad, misma que se muestra prometedora para la optimización de la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Desarrollar y estudiar la polihidroalquilación de compuestos bromados con compuestos aromáticos mediante catálisis superácida en condiciones no estequiométricas para la obtención de nuevos polímeros, mismos que actuarán como un soporte orgánico para llevar a cabo la obtención de nanopartículas metálicas de oro siguiendo una metodología completamente verde gracias a transformaciones espontáneas sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas.

1.5.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar polímeros basados en 1,2-difenoxietano con ácido α -bromopirúvico, bromopiruvato de metilo y bromopiruvato de etilo.
- Optimizar dichas síntesis mediante el estudio de las condiciones de reacción como son la concentración, el tiempo de reacción, el catalizador a usar y la temperatura para la obtención de polímeros de alta masa molecular.
- Llevar a cabo la caracterización de los polímeros sintetizados mediante análisis estructural.
- Determinar las propiedades mecánicas, térmicas, de permeabilidad y de selectividad de los polímeros obtenidos.
- Realizar deposiciones de películas metálicas y realizar la conversión sólido-sólido a nanopartículas de oro.
- Estudiar el mecanismo de formación de nanopartículas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).
- Estudiar la presencia de grupos éteres en la cadena principal del polímero como una variable que afecta la formación de las nanopartículas.
- Identificar las diferentes propiedades de las nanopartículas obtenidas, así como permitir el diseño de nuevas aplicaciones utilizando dichas propiedades de estos nuevos materiales.

Capítulo 2.

Procedimiento experimental

En este capítulo se proporcionará primero la información de disolventes, catalizadores y reactivos empleados, seguido del procedimiento general para la síntesis de polímeros, así como su caracterización y finalmente el depósito de oro sobre dicho sustrato polimérico para la formación de nanopartículas del metal y caracterización de estas.

2.1. Reactivos, catalizadores y disolventes

Tanto los reactivos como los catalizadores y disolventes a usar se encuentran disponibles comercialmente. Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. A continuación, se muestra la Tabla 3 de reactivos con sus pertenecientes especificaciones.

En la Tabla 4 se muestran los catalizadores y disolventes involucrados en este proyecto con su respectiva información. Todos los disolventes empleados fueron grado técnico y pertenecen a Sigma-Aldrich salvo metanol, etanol y acetona.

Es importante mantener una elevada pureza en toda aquella sustancia que participe en la síntesis de los polímeros. Especialmente, al hablar de alta pureza, debemos fijar nuestra atención en los catalizadores superácidos (TFSA, TFA y MSA); si contienen impurezas su acidez disminuirá, y por ende su actividad catalítica también.

De tal manera que se purificaron diversas sustancias por medio de destilación simple, a vacío y en atmósfera inerte. En las tablas posteriores (3 y 4), se especifican a las sustancias purificadas y bajo qué técnica de destilación. En el *Anexo A* se encuentran descritos detalladamente los métodos de destilación usados.

Tabla 3. Generalidades de los reactivos a usar.

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedades físicas		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _{eb} (°C)
Ácido bromopirúvico	C ₃ H ₃ BrO ₃	-	97%	166.96	-	-
Bromopiruvato de metilo	C ₄ H ₅ BrO ₃	-	95%	180.98	1.7	84
Bromopiruvato de etilo	C ₅ H ₇ BrO ₃	D. S.	90%	195.01	1.554	98
1,2-difenoxietano	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	-	99%	214.26	-	-
Nitrobenceno	C ₆ H ₅ NO ₂	-	99%	123.11	1.196	210

D.S: Destilación simple a presión atmosférica.

Tabla 4. Generalidades de los disolventes y catalizadores a usar.

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedades físicas		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T _{eb} (°C)
Ácido trifluorometano-sulfónico	CF ₃ SO ₃ H	D.V.	99	150.08	1.696	167
Ácido metanosulfónico	CH ₃ SO ₃ H	D.V.	99.5	96.11	1.48	167
Ácido trifluoroacético	CF ₃ COOH	D.A.I.	99	114.02	1.49	72.4
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	D. S.	99	84.9	1.36	40
1-metil-2-pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	D.V.	99.5	99.13	1.03	202
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	D. S.	99	72.11	0.889	66
Cloroformo	CHCl ₃	D. S.	99.8	119.38	1.44	61
Etanol	C ₂ H ₅ OH	-	85	46.07	0.79	78.4
Metanol	CH ₃ OH	-	85	32.04	0.79	64.07
Acetona	C ₃ H ₆ O	-	99	58.04	0.79	56.3

D.S: Destilación simple a presión atmosférica, D.V.: Destilación al vacío, D.A.I.: Destilación en atmósfera inerte.

2.2. Metodología general para la síntesis de polímeros

Los polímeros se sintetizaron por medio de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. Las reacciones se llevaron a cabo bajo dos sistemas; *adición directa* y *adición inversa*, siendo el segundo usado solamente en casos puntuales. A continuación (sección 2.2.1 y 2.2.2), se explica de manera esquemática el montaje de dichos sistemas. Y finalmente (sección 2.2.3), se muestra cómo llevar a cabo la purificación de los polímeros generados en este proyecto.

2.2.1. Sistema por adición directa

Equipo:

1. Matraz Erlenmeyer de 10, 25 o 50 mL.
2. Barra de agitación magnética.
3. Baño de hielo.
4. Parrilla de calentamiento con agitación magnética.
5. Soporte universal.
6. Pinza de 3 dedos con nuez.
7. Tapón de vidrio esmerilado.

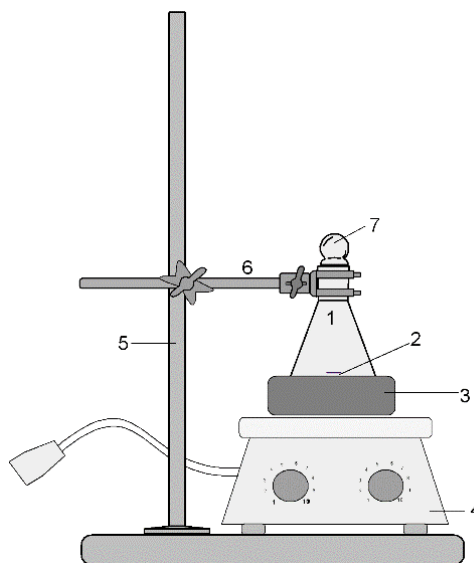


Figura 26. Sistema por “Adición directa” para la síntesis general de polímeros.

Procedimiento:

Para comenzar, es necesario montar el sistema tal como se muestra en el esquema (Figura 26). Dentro del matraz Erlenmeyer (1) se colocan las cantidades de los reactivos, según sea el caso, pesando en una balanza analítica los sólidos y midiendo con pipetas volumétricas los líquidos. Así mismo, dentro del matraz se coloca una barra de agitación magnética (2). El matraz Erlenmeyer se coloca, si es necesario para la reacción, en un baño de hielo (3) sobre la parrilla magnética (4) y a su vez, es sujetado a un soporte universal (5) con una pinza de tres dedos (6). Se procede a adicionar las cantidades específicas de disolvente y catalizador, según sea la síntesis, con ayuda de pipetas volumétricas perfectamente limpias

y secas. Posteriormente, se coloca el tapón de vidrio esmerilado (7) y se comienza la agitación magnética.

La reacción se detiene cuando las condiciones de la mezcla de reacción sean las deseadas y posteriormente se lleva a cabo la precipitación en aproximadamente 50 mL de metanol. A continuación, se lleva a cabo la purificación del polímero y finalmente se deja secar.

2.2.2. Sistema por adición inversa

Equipo:

1. Matraz Erlenmeyer de 10, 25 o 50 mL.
2. Barra de agitación magnética.
3. Baño de hielo.
4. Parrilla de calentamiento con agitación magnética.
5. Soporte universal.
6. Pinza de 3 dedos con nuez.
7. Tapón de vidrio esmerilado.
8. Embudo de goteo.

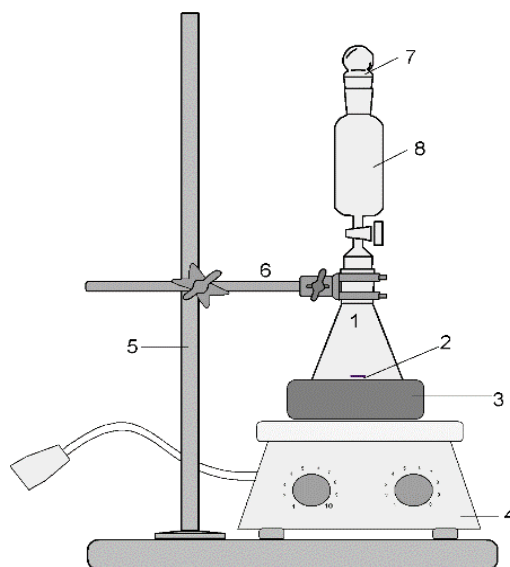


Figura 27. Sistema por “Adición inversa” para la síntesis de polímeros.

Procedimiento:

El sistema y la metodología con la cual se monta es muy similar al sistema anterior, sin embargo, en esta ocasión en el matraz Erlenmeyer (1) solo se colocarán las cantidades específicas a usar del compuesto aromático y del catalizador superácido junto con la apropiada barra de agitación magnética (2). La diferencia de este sistema radica en la presencia de un embudo de goteo (8), en el cual se coloca el compuesto carbonílico y el disolvente, según las cantidades a usar. La reacción da inicio cuando se adiciona el contenido del embudo, paso que debe llevarse a cabo sin el tapón de vidrio (7). La adición del total del volumen contenido en el embudo debe ser lenta y al finalizar el embudo debe retirarse y colocar el tapón de vidrio en el matraz.

Al igual que en la metodología por adición directa, la reacción se detiene cuando las condiciones de la mezcla de reacción sean las deseadas y posteriormente se lleva a cabo la precipitación en aproximadamente 50 mL de metanol. Finalmente se realiza la limpieza o purificación del polímero y se deja secar.

2.2.3. Purificación de polímeros

Para eliminar las impurezas presentes, se realiza la reprecipitación del polímero. Para realizar este procedimiento es necesario elaborar con anticipación las *pruebas de solubilidad* (véase sección 2.4.1).

Realizados estos, se procede a comenzar con la reprecipitación; con un disolvente en el que el polímero posea solubilidad completa, se lleva a cabo una solución del polímero a una cierta concentración (15% m/v). Cuando el polímero se encuentra totalmente disuelto, se reprecipita en metanol frío. Posteriormente, el reprecipitado se coloca en un sistema de extracción con metanol frío (Figura 28) para su limpieza por 24 horas y finalmente se deja secar.

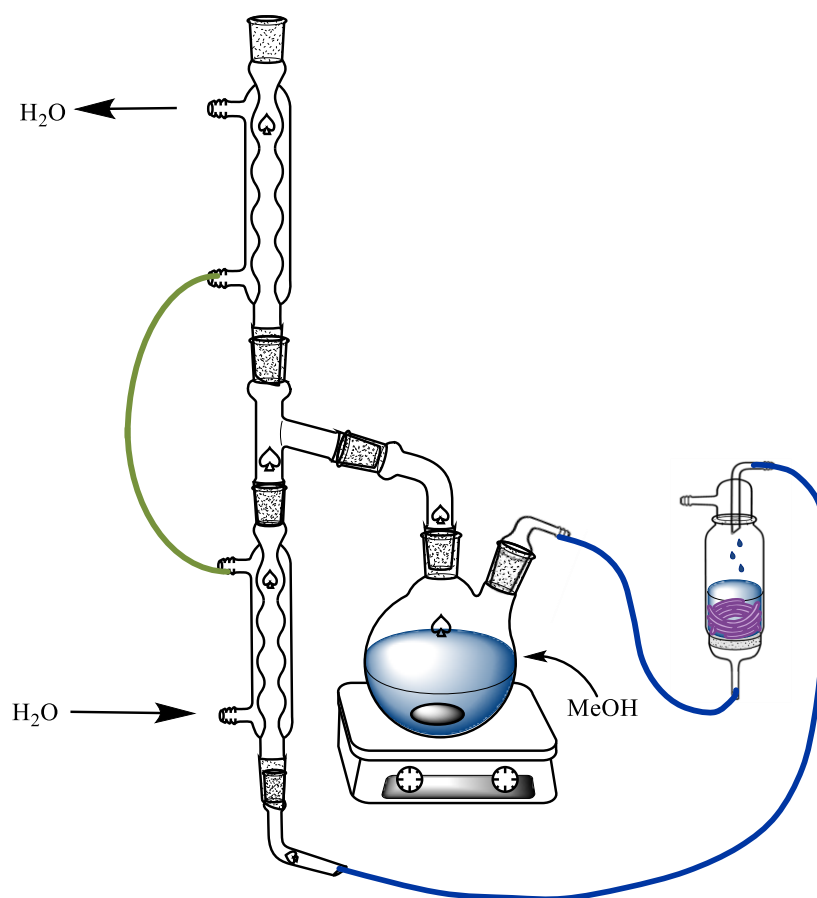


Figura 28. Esquema del sistema de purificación de polímero por extracción con metanol frío.

Este procedimiento es realizado las veces que sean necesarias para obtener un polímero libre de impurezas.

2.3. Síntesis de polímeros

En los apartados de esta sección se explica, únicamente, a modo ilustrativo el primer experimento realizado para cada estructura polimérica. Con base a los resultados obtenidos, se elaboraron los experimentos exploratorios posteriores para valorar si era posible obtener productos con las características deseadas y, en caso de serlo, encontrar las condiciones de reacción adecuadas para sintetizar los polímeros con mejores propiedades.

Las síntesis fueron llevadas mediante policondensación no estequiométrica. Como se mencionó anteriormente, se usaron tres diferentes cetonas bromadas para polimerizar con un compuesto aromático. A continuación, se muestra el esquema general de dichas reacciones y los productos deseables (Figura 29).

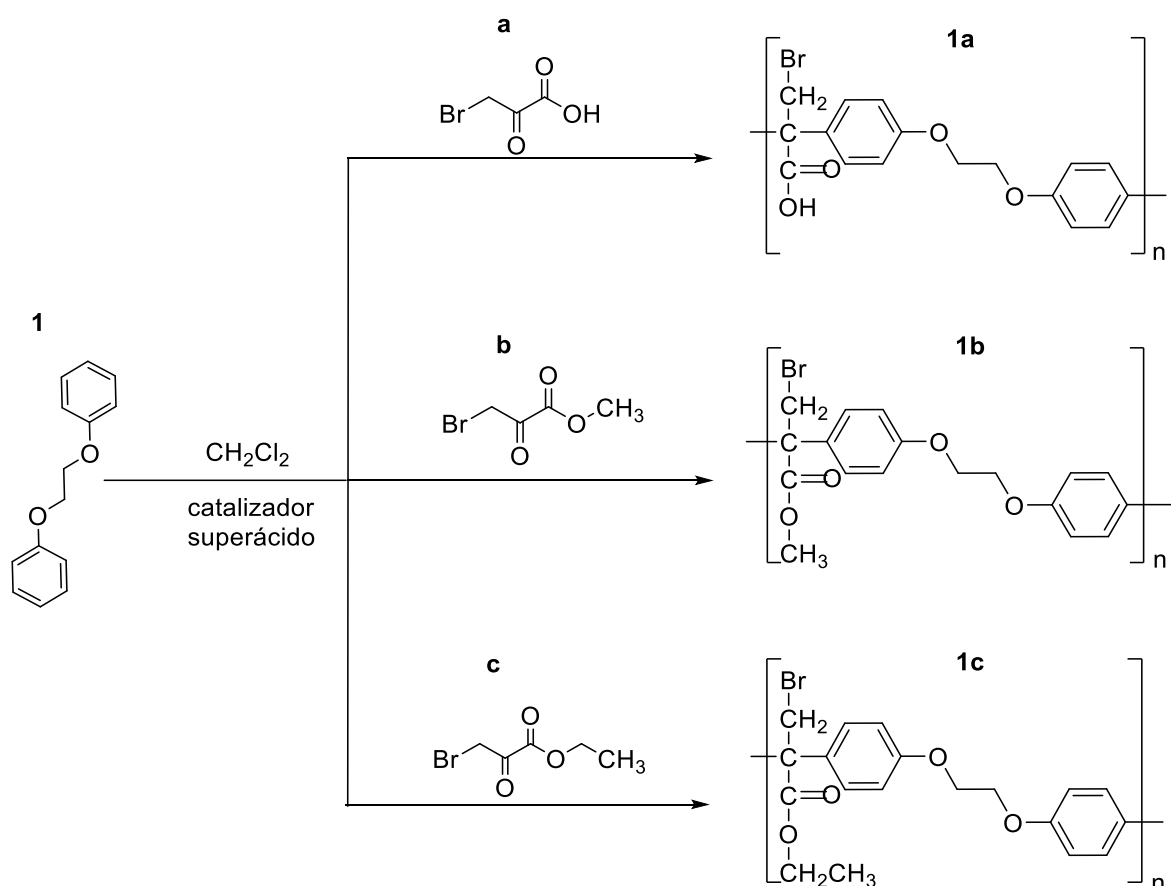


Figura 29. Reacción general de síntesis. Condensación de 1,2-difenoxietano con los distintos monómeros carbonílicos bromados.

2.3.1. Síntesis del polímero 1a

El primer experimento, así como todos los descritos en esta sección para la síntesis del polímero **1a**, se llevaron cabo mediante adición directa. En un matraz Erlenmeyer de 10 mL se colocó 0.2559 g (1.5327 mmol) de ácido bromopirúvico y 0.3050 g (1.4235 mmol) de 1,2-difenoxietano usando como disolvente 1 mL de diclorometano. Como se especifica en la *sección 2.2.1* la reacción se llevó a cabo en un baño de hielo. Posteriormente, se adicionó una mezcla de superácidos; 1.0 mL de TFA y 1.0 mL de MSA. Después de iniciar la reacción se observó una coloración ligeramente anaranjada que, minutos después, cambió drásticamente hasta obtener una coloración rosa intensa. A su vez, se observó una separación de fases.

La reacción fue detenida en metanol frío a las 2 horas con 18 minutos cuando se observó la presencia de un polímero con apariencia de gel; se obtuvo un polímero reticulado.

La limpieza del polímero se realizó como se especifica en la *Metodología general para la síntesis de polímeros*. Sin embargo, no se realizó la purificación debido a que el producto no presentó solubilidad.

2.3.2. Síntesis del polímero 1b

Para la síntesis del polímero **1b** los primeros dos experimentos se realizaron mediante *adición directa* (*sección 2.2.1*), mientras que las últimas dos se llevaron a cabo por *adición inversa* (*sección 2.2.2*). Por tal motivo, se explicará un experimento de cada metodología.

a) Adición directa

Para el experimento no. 1 se colocó en un matraz Erlenmeyer de 10.0 mL 0.3008 g (1.4039 mmol) de compuesto aromático y 0.16 mL (1.5029 mmol) del compuesto carbonílico disolviéndolos en 2.6 mL de diclorometano. Se colocó en un baño de hielo y se dio inicio a la reacción al adicionar 0.4 mL de TFSA; se observó una coloración roja.

La reacción se detuvo en metanol aproximadamente 22 horas después al observarse la formación de un polímero reticulado, por tal motivo no se realizó la purificación de este.

b) Adición inversa

Para el experimento no. 3 se montó un sistema de adición inversa como el que se muestra en la Figura 27. En el matraz Erlenmeyer de 10.0 mL se colocó 0.3035 g (1.4165 mmol) de

1,2-difenoxietano y 0.5 mL de TFSA. Por otra parte, dentro del embudo se colocó 0.16 mL (1.5029 mmol) de bromopiruvato de metilo y 2.5 mL de diclorometano y la mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo. Ya con el equipo y las sustancias montadas, se dio inicio a la reacción al abrir el embudo y adicionar gota a gota (la adición se completa aproximadamente un par de minutos después). Al terminar la adición se observó una coloración rojiza.

La reacción se detuvo en metanol después de 4 minutos de dar inicio la reacción dado que se observó la formación de un gel quebradizo. En este caso, no se realizó limpieza ni purificación del polímero.

2.3.3. Síntesis del polímero 1c

Todos los experimentos para la síntesis del polímero **1c** son llevados a cabo mediante adición directa. En un matraz Erlenmeyer de 10 mL se adicionaron 0.21 mL (1.6735 mmol) de bromopiruvato de etilo sin destilar, 0.3003 g (1.4016 mmol) de 1,2-difenoxietano y 1.0 mL de diclorometano. Al adicionar 1.0 mL de TFA y 1.0 mL de MSA inició a la reacción y se observó una coloración ligeramente rosada. La reacción se llevó a cabo en un baño de hielo a 0°C y con agitación vigorosa constante.

Se procedió a precipitar la mezcla de reacción en metanol, con un tiempo de reacción de 47 minutos, cuando se observó una separación de fases con una fuerte coloración rosada (producto de entrecruzamiento). El polímero obtenido no fue lavado ni purificado.

2.4. Técnicas de caracterización de polímeros

Para caracterizar a los polímeros sintetizados se emplearon diversas técnicas. En el presente apartado se presenta una breve descripción de la técnica empleada. En el *Anexo B: Técnicas analíticas* se presenta de manera informativa el principio bajo el cual cada técnica se rige, así como sobre el equipo utilizado.

2.4.1. Pruebas de solubilidad

Se colocaron en diferentes tubos de ensaye una pequeña cantidad del polímero seco (aproximadamente 10 mg). En cada tubo se adicionó aproximadamente un mililitro de

diferentes disolventes (THF, NMP, DMSO, CHCl_3 , entre otros), para evitar la evaporación o contaminación la boca de los tubos fueron cubiertos aluminio y Parafilm® y se dejaron reposar por 24 horas. Si después de ese tiempo no presentaron solubilidad, las muestras fueron calentadas por debajo del punto de ebullición de los disolventes para promover la solubilidad.

Las muestras se clasificaron dependiendo en si presentan solubilidad completa, moderada o nula, en si los polímeros presentan hinchazón o si se observa como un gel.

2.4.2. Viscosidad inherente

Las medidas de viscosidad inherente, también conocida como viscosidad relativa, se llevan a cabo usando un viscosímetro Ubbelohde.

La determinación de la viscosidad se llevó a cabo utilizando disoluciones de 0.02 g de polímero en 10 mL de disolvente en el que el polímero haya sido completamente soluble (soluciones 2% m/v). Dicha disolución se colocó en el viscosímetro y éste se sumergió en un baño de agua a temperatura constante (25°C). Con ayuda de un cronómetro, se midió el tiempo que la disolución recorrió un intervalo especificado en el viscosímetro. Los valores de viscosidad inherente se obtuvieron de acuerdo con el modelo matemático presentado en el *Anexo B-1*.

2.4.3. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)

Todas las muestras fueron caracterizadas mediante esta técnica para la corroboración de los grupos funcionales presentes. Para la obtención de los espectros de IR, se usó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet IS10 Thermo Scientific, usando una ventana espectral de 600 a 3500 cm^{-1} y la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection) a temperatura ambiente.

2.4.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La estructura de los polímeros fue elucidada mediante los experimentos de RMN de ^1H , ^{13}C DEPT 90 y DEPT 135 mediante un equipo Bruker Avance Spectrometer operado a 400.13 MHz. Adicionalmente se llevó a cabo experimentos en dos dimensiones, HSQC y COSY, como herramientas para la caracterización de las estructuras poliméricas.

Para llevar a cabo la espectroscopia RMN, se prepararon muestras de los polímeros a una concentración 0.07% m/v, es decir, 70 mg en 1 mL de disolvente deuterado.

2.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la temperatura de descomposición de los polímeros, se realizó un análisis termogravimétrico en atmósfera de aire y nitrógeno a una velocidad de 10 °C/min en un rango de 25 a 800 °C usando aproximadamente 5 mg de muestra. Para dicho análisis se hizo uso de un equipo TGA Q5000 TA Instrument con portamuestras de aluminio.

2.4.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los estudios de DSC para determinar las transiciones termodinámicas se llevó a cabo en atmosfera de nitrógeno, utilizando un calorímetro DSC Q100 TA Instrument. Los ensayos se realizaron en capsulas cerradas de aluminio, calentando a una velocidad de 10 °C/min, desde 25 hasta 180 °C realizando dos calentamientos continuos. Para cada estudio se usó aproximadamente 5 mg de muestra.

2.5. Síntesis de nanopartículas metálicas

La preparación adecuada de las membranas poliméricas y el depósito de metal sobre el sustrato son los factores clave para efectuarse la transformación espontánea sólido-sólido y lograr así la obtención de nanopartículas metálicas soportadas en el material polimérico. En esta sección se muestra la metodología a seguir para lograr sintetizar las AuNPs.

2.5.1. Preparación de membranas poliméricas

La preparación de los sustratos (membranas poliméricas) se llevaron a cabo mediante dos diferentes técnicas, para posteriormente elegir bajo qué técnica se consiguen elaborar membranas más adecuadas para llevar a cabo la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas. Ambos métodos son explicados a continuación.

2.5.1.1. Spin coating

Las primeras membranas poliméricas se prepararon mediante un equipo de Spin Coating. Se prepararon disoluciones poliméricas a diferentes concentraciones (% m/v) en diversos disolventes hasta encontrar la disolución que permitiera la preparación de una película delgada y uniforme. Es necesario, tener en cuenta las variables como número de revoluciones por minuto, volumen ocupado, tiempo de centrifugación, así como la técnica a ocupar (dinámica o estática).

La elaboración de las películas se llevó a cabo agregando determinado volumen de la solución polimérica con ayuda de una jeringa en un vidrio colocado exactamente en el centro del equipo; la solución puede ser colocada antes de comenzar la rotación o cuando ésta ya se encuentre en trabajo. Posteriormente, se realizó la evaporación del disolvente mediante la centrifugación por un tiempo en específico y finalmente se retiró del equipo. Las películas formadas se colocaron a vacío por 12 horas para evaporar el disolvente remanente.

2.5.1.2. Solución-evaporación (casting)

Se disolvieron 0.20 g del polímero en 3 mL del disolvente en el que el material fuese completamente soluble. La disolución se distribuye en un dispositivo conformado por un anillo de vidrio para delimitar el área y espesor, mismo que se colocó sobre una superficie nivelada. Se dejó evaporar el disolvente de manera lenta y finalmente se desprendió la membrana con ayuda de un poco de agua.

2.5.2. Depósito de películas delgadas de Au por pulverización catódica sobre el sustrato polimérico

Las películas delgadas de oro fueron depositadas mediante la técnica de pulverización catódica. El depósito se realizó sobre las membranas poliméricas previamente elaboradas (*sección 2.5.1*) y como gas pulverizador se usó argón.

Se llevó a cabo el depósito de la película metálica por pulverización catódica con un grosor controlado de 2.0 nm del metal sobre el soporte polimérico. Las muestras se colocaron en el horno a temperatura controlada (40 °C) y permanecieron ahí hasta que los análisis de microscopía fueron terminados.

Los experimentos fueron realizados por triplicado para comprobar la repetibilidad del fenómeno.

2.6. Caracterización de nanopartículas metálicas

Estudios de microscopia SEM, TEM y STEM fueron realizados inmediatamente después del depósito de las películas metálicas. Posteriormente, se realizaron los mismos estudios cada 7 días para estudiar y proponer un mecanismo potencial de formación de las nanopartículas. Así mismo, con dichos estudios, se observaron tamaño y geometría teniendo como variables el tiempo y la masa molecular del sustrato polimérico.

Los análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) se llevaron a cabo en un equipo JSM-7600F de Jeol con un detector de electrones retrodispersados (LBE). Las imágenes de SEM se analizaron con el software IMAGEJ 1.44p.

Las micrográficas de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido y transmisión (STEM) se obtuvieron empleando un equipo JEM 2010F de Jeol operando un voltaje de 200 kV y Jeol ARM 200 operado a 80 kV.

Capítulo 3.

Resultados y discusión

En esta sección se exponen los resultados obtenidos a lo largo del trabajo experimental, así como su respectiva discusión. Inicialmente se abarcarán las generalidades de cada una de las síntesis seguido del estudio de la variación de diferentes parámetros para la optimización de las síntesis. Posteriormente, en caso de haberse obtenido, se presenta el análisis estructural, los análisis térmicos, el mecanismo propuesto y las propiedades del polímero, en ese orden.

En este apartado, se visualizará de manera breve la eficiencia de las reacciones planteadas, en el sentido de si los productos obtenidos pueden o no ser útiles para el objetivo principal del proyecto; polímeros que puedan actuar como soporte orgánico para efectuar transformaciones espontáneas sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas.

3.1. Policondensación de polímeros basados en ácido bromopirúvico

Las primeras reacciones exploratorias fueron llevadas a cabo con ácido bromopirúvico y 1,2-difenoxietano con una mezcla de catalizadores superácidos y usando como disolvente diclorometano que, dada su naturaleza polar aprótica resulta ser uno de los disolventes más utilizados en catálisis superácida; se ha observado un incremento en el rendimiento final de la reacción si se compara con otros disolventes.

La primera reacción exploratoria se llevó a cabo adicionando ácido bromopirúvico y 1,2-difenoxietano en un matraz Erlenmeyer, tal como se indicó en la *sección 2.3.1*. Posteriormente se adicionó el disolvente, que como ya bien se mencionó fue diclorometano. El matraz se sumergió en un baño de hielo y se comenzó con la agitación magnética. Se procedió a adicionar la mezcla de superácidos a una dada concentración molar, dando así inicio a la reacción; se observó que, en dicho momento, la coloración de la mezcla de reacción se tornó ligeramente rosada y al transcurso del tiempo se observó un rosado cada vez más intenso. Fue notable la repentina separación de la mezcla de reacción en dos fases; la fase líquida incolora y una fase sólida que aparentemente era una masa compacta color rosa mexicano, misma que después de ser precipitada en metanol y analizada de manera meticulosa, se observó claramente la presencia de un polímero con cadenas entrecruzadas.

Posteriormente, se llevaron a cabo diversos experimentos variando las condiciones de reacción para evitar obtener el producto de entrecruzamiento (Tabla 5).

Tabla 5. Condiciones de reacción para la síntesis del polímero **1a**.

Exp.	Cantidad de monómeros				Medio de reacción				
	1,2-difenoxtano		Ácido bromopirúvico		CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	MSA mL	C ₆ H ₅ NO ₂ mL	Tiempo de reacción
	g	mmol	g	mmol					
1*	0.3050	1.42	0.2559	1.53	1.0	1.0	1.0	-	0 h 49 min
2	0.3059	1.43	0.2640	1.58	1.0	1.0	1.0	-	2 h 18 min
3*	0.9001	4.20	0.7511	4.50	3.0	3.0	3.0	-	1 h 37 min
4*	0.8998	4.20	0.7513	4.50	3.0	3.0	3.0	-	0 h 40 min
5*	0.8998	4.20	0.7508	4.50	3.0	3.0	3.0	-	0 h 30 min
6	0.9000	4.20	0.7502	4.49	3.0	3.0	3.0	-	0 h 19 min
7*	1.5142	7.07	1.2869	7.71	5.0	5.0	5.0	-	0 h 30 min
8	0.2996	1.40	0.2565	1.54	0.5	1.0	1.0	0.5	0 h 30 min

*Síntesis en donde se obtuvieron polímeros reticulados.

Como la Tabla 5 lo indica, fue posible conseguir productos no entrecruzados. **Sin embargo, como se verá a continuación, los polímeros obtenidos con la estructura 1a no poseen las características requeridas para utilizarse como una matriz orgánica en el proceso de transformación de películas metálicas.**

3.1.1. Análisis estructural

Como es bien sabido, las reacciones del tipo Friedel-Crafts no son selectivas, es decir, en el caso de los monómeros utilizados en esta reacción, es posible obtener un material polimérico cuya sustitución electrofílica aromática se lleve a cabo tanto en la posición *orto* como en la posición *para*. De tal manera que es de gran importancia llevar a cabo un análisis estructural del polímero y revisar detalladamente cada señal presente.

El análisis estructural llevado a cabo, constó de la espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier y de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y de ¹³C.

Para poder elaborar los análisis, previamente se realizaron pruebas de solubilidad y, es de importancia recalcar que, el material polimérico presentó solubilidad únicamente en

DMFA. Dicha propiedad del material conlleva a que su procesamiento sea difícil y, por ende, no sea el material más adecuado para llevar a cabo el objetivo principal de este proyecto de tesis.

Los análisis de FT-IR revelaron un espectro (Figura 30) en el que, de manera general, se pueden observar la presencia de los grupos funcionales metil, metileno, ácido carboxílico y aromáticos.

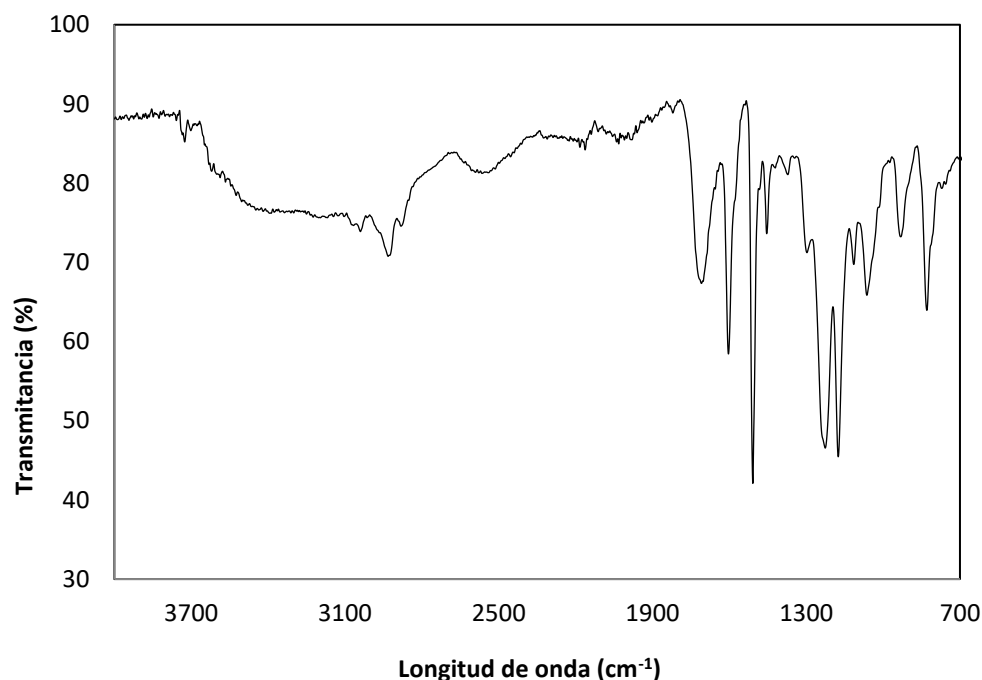


Figura 30. Espectro FT-IR del polímero **1a**.

Usualmente, los espectros de infrarrojo son capaces de brindarnos información sobre la sustitución de los anillos aromáticos dadas señales características. Sin embargo, el presente espectro se muestra complejo y no se observan sobretonos o señales características de ninguna sustitución en concreto.

Posteriormente, se realizaron los análisis de RMN; de igual manera se obtuvieron espectros complejos, difíciles de analizar y no específicos. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H (Figura 31) y ^{13}C (Figura 32) mostraron que el polímero obtenido **no posee la estructura 1a esperada** dado que se observan diferentes sustituciones aromáticas; el polímero no posee estructura lineal. A demás de ello, el espectro de RMN de ^{13}C muestra señales muy pequeñas, correspondientes al polímero, difíciles de analizar debido a que se encuentran en una proporción mínima sin poderse diferenciar entre posibles impurezas presentes en la muestra.

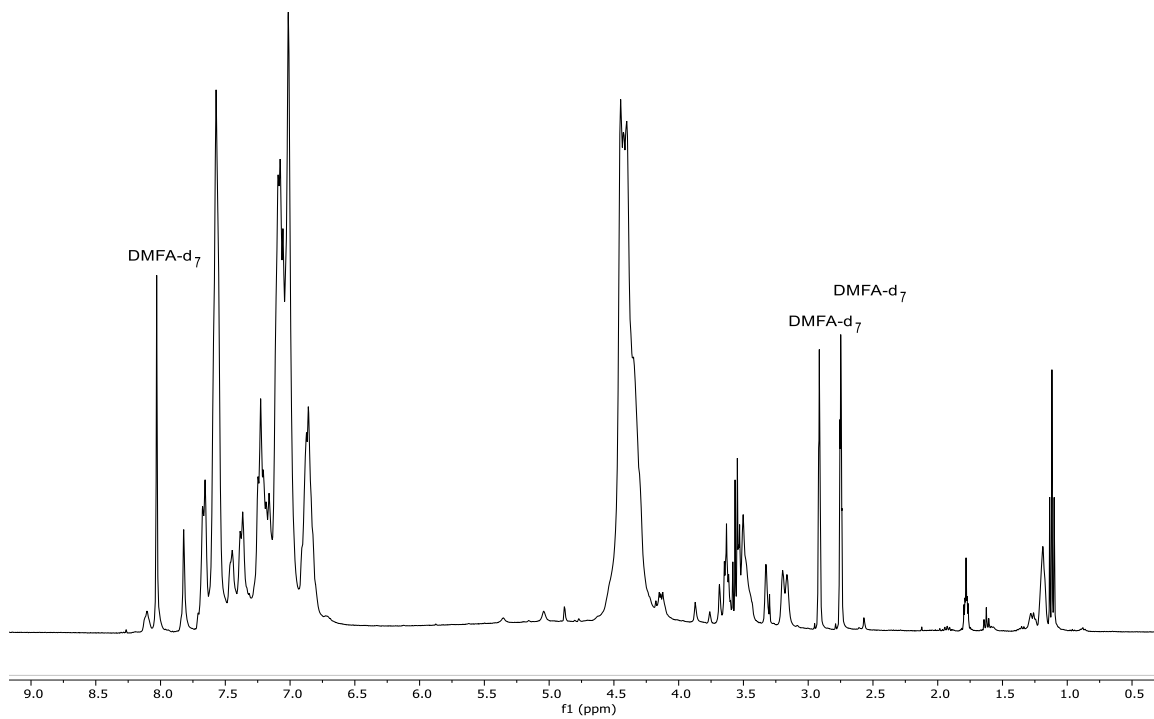


Figura 31. Espectro de ^1H RMN del polímero **1a** en DMFA-d_7 .

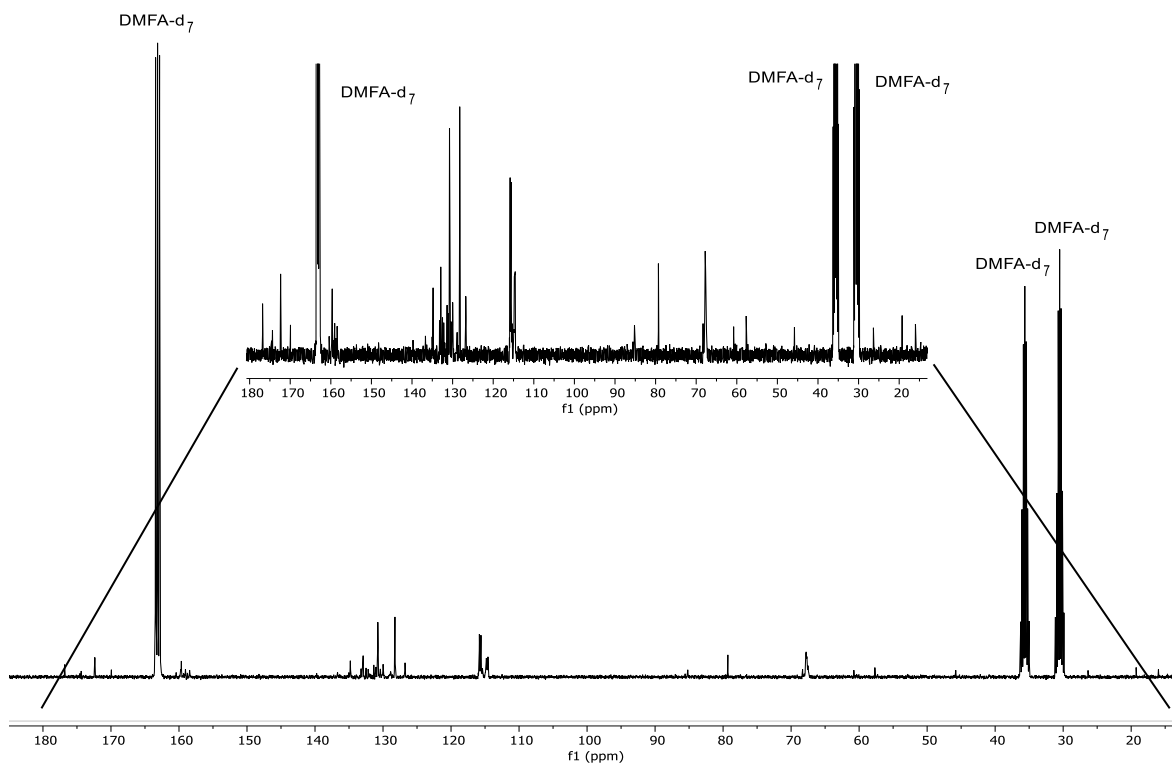


Figura 32. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **1a** en DMFA-d_7 .

El producto obtenido de la policondensación basada en ácido bromopirúvico no posee estructura regular; se procuró controlar los parámetros de síntesis para controlar la reactividad del sistema y evitar reacciones paralelas; a pesar de ello no se logró. El procesamiento y optimización de esta reacción claramente es posible, sin embargo, no es un trabajo sencillo y requiere de arduo trabajo y un extenso tiempo de experimentación. Dado que los enfoques del proyecto son otros, se procedió a realizar nuevas reacciones exploratorias con diferentes monómeros carbonílicos.

3.2. Policondensación de polímeros basados en bromopiruvato de metilo

Se llevaron a cabo nuevos experimentos exploratorios cambiando ahora el monómero carbonílico, usando bromopiruvato de metilo; los resultados no fueron los esperados.

Se realizaron cuatro síntesis con el presente monómero; dos de ellos por la metodología de adición directa (*sección 2.2.1*) y los dos restantes por adición inversa (*sección 2.2.2*) del procedimiento experimental.

Los primeros dos experimentos basados en la metodología general procedieron de la siguiente manera: Se colocó en un matraz Erlenmeyer bromopiruvato de metilo y 1,2-difenoxietano disolviéndolos en diclorometano. La mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo y se dio lugar a la agitación magnética. Posteriormente se adicionó el superácido catalizador (o mezcla de superácidos, dependiendo de la reacción) y en ambas se observó una coloración roja/anaranjada. Varias horas posteriores, la reacción se detuvo y se observó la presencia de un polímero entrecruzado.

Dado que las reacciones exploratorias con este monómero carbonílico no se mostraron favorables, se procedió a montar un sistema de adición inversa (Figura 28) para fomentar la polimerización entre ambos monómeros. En un matraz Erlenmeyer se colocó 1,2-difenoxietano con el catalizador superácido (en ambos casos TFSA). Dentro el embudo se colocó bromopiruvato de metilo y diclorometano. El sistema se montó sobre un baño de hielo y se comenzó la agitación magnética antes de dar inicio a la adición. Al comenzar la adición, la mezcla de reacción tomó una coloración rojiza. En ambas síntesis, al finalizar la adición se podía observar la presencia de un gel quebradizo.

En la Tabla 6 se mencionan las condiciones de reacción bajo las cuales fueron llevados los experimentos restantes:

Tabla 6. Condiciones de reacción para la síntesis del polímero **1b**.

Exp.	Cantidad de monómeros				Medio de reacción				Tiempo de reacción
	1,2-difenoxietano		Bromopiruvato de metilo		CH ₂ Cl ₂ mL	TFA mL	MSA mL	TFSA mL	
	g	mmol	mL	mmol					
1*	0.3008	1.40	0.16	1.50	2.6	-	-	0.4	21 h 56 min
2*	0.3098	1.45	0.16	1.50	1.0	1.0	1.0	-	21 h 58 min
3*	0.3035	1.42	0.16	1.50	2.5	-	-	0.5	0 h 04 min
4*	0.3018	1.41	0.16	1.50	2.6	-	-	0.4	1 h 01 min

*Síntesis en donde se obtuvieron polímeros reticulados.

Al igual que en la *sección 3.1*, los polímeros obtenidos fueron descartados para el objetivo principal del presente trabajo, y, dado que los polímeros de reticulación no presentan solubilidad, no fue posible llevar a cabo la caracterización.

3.3. Policondensación de polímeros basados en bromopiruvato de etilo

Comparando todas las síntesis elaboradas, se observa que las reacciones de bromopiruvato de etilo son las más eficientes. Se realizaron diversas síntesis con este monómero, algunas dando como producto polímeros solubles y otras dando productos entrecruzados, en donde las condiciones de reacción cumplen un importante papel.

Las síntesis en donde se obtuvieron polímeros no reticulados, de manera general, se realizaron como a continuación se menciona: de acuerdo con el esquema de adición directa (Figura 26), en un matraz Erlenmeyer se colocó 1,2-difenoxietano y bromopiruvato de etilo en una relación no estequiométrica. Posteriormente se adicionó el disolvente y se colocó en un baño de hielo bajo agitación magnética. El superácido catalizador fue adicionado y al instante, se observó una coloración ligeramente rosada. En ciertas reacciones se adicionó una cantidad pequeña de nitrobenzono, sustancia importante que será estudiada como una variable en las síntesis. Al paso del tiempo, se observó una solución ligeramente turbia y la coloración rosada se intensificó hasta alcanzar un rosa intenso. Así mismo, fue posible notar un aumento en la viscosidad de la mezcla de reacción y una muy ligera separación de fases de aspecto oleoso. En dicho momento, para evitar un polímero entrecruzado, fue necesario detener la reacción vertiendo la mezcla en metanol. El tiempo de reacción difiere

en todas las síntesis debido a las condiciones de reacción de cada experimento. Al precipitar el polímero en el alcohol, este adquirió una coloración rosada. El precipitado se purificó en metanol, tal como se especifica en la *sección 2.2.3*, por 24 horas y posteriormente se dejó secar. Para obtener polímeros libres de impurezas fue necesario elaborar una disolución (para lo cual se realizaron con anticipación pruebas de solubilidad, *sección 2.4.1*), se reprecipitó en metanol y nuevamente se realizó el lavado con metanol frío.

En la Tabla 7 se enlistan todos los experimentos realizados para la síntesis del polímero **1c** con sus respectivas condiciones de reacción y, adicionalmente, se muestran los resultados de los productos no reticulados, para así, visualizar fácilmente el éxito de los experimentos y poder realizar la discusión de las condiciones de reacción.

Como puede observarse en dicha tabla, los productos no reticulados con estructura **1c** fueron obtenidos con diversos valores de viscosidad inherente, es decir, en un amplio rango de masas moleculares, dando así pauta a elaborar el estudio de las condiciones óptimas de reacción, analizando diversas variables y el efecto que cada una tendrá sobre la masa molecular del producto. Las variables por analizar son: (i) la acidez por medio de diferentes mezclas de superácidos en diferentes concentraciones, (ii) desbalance estequiométrico, es decir, la concentración inicial molar de los monómeros, (iii) el tiempo de reacción y (iv) la presencia de nitrobenzeno.

El producto obtenido fue caracterizado; **los análisis de FT-IR, así como la resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C revelaron que el polímero 1c presenta una estructura lineal** (la elucidación de los espectros FT-IR y RMN puede observarse detalladamente en la *sección 3.3.2*). Además, como se observa en la *sección 3.3.4.1*, el polímero presentó solubilidad completa en una amplia variedad de disolventes, lo cual facilitará el procesamiento y, así se concluye que **los polímeros obtenidos con estructura 1c sí poseen las características necesarias para experimentar sobre ellos la transformación espontánea sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas**. Adicionalmente, al haber logrado productos con diferentes valores de masas moleculares, se abre la oportunidad para estudiar el efecto que la masa molecular tiene sobre las transformaciones espontáneas sólido-sólido de películas delgadas de oro a nanopartículas.

Tabla 7. Condiciones de reacción para la síntesis del polímero **1c**.

Exp.	Cantidad de monómeros				Medio de reacción						Resultados			
	1,2-difenoxietano		Bromopiruvato de etilo		TFA		MSA		CH ₂ Cl ₂ mL	C ₆ H ₅ NO ₂ mL	Tiempo de reacción	%Exceso carbonílico	%R	η _{inh} (dL/g)
	g	mmol	mL	mmol	mL	mol/L	mL	mol/L						
1*	0.3003	1.40	0.21	1.67	1.0	4.07	1.0	4.80	1.0	-	0 h 47 min	19	-	-
2*	0.3008	1.40	0.26	2.07	1.0	4.73	1.0	4.73	1.0	-	0 h 07 min	48	-	-
3*	0.3007	1.40	0.19	1.54	1.0	4.09	1.0	4.83	1.0	-	5 h 25 min	10	-	-
4	0.3009	1.40	0.20	1.59	1.0	4.08	1.0	4.82	1.0	-	0 h 37 min	13	81.26	0.58
5*	0.3008	1.40	0.21	1.67	-	-	1.0	4.80	2.0	-	1 h 16 min	19	-	-
6	0.3002	1.40	0.21	1.67	-	-	1.0	4.80	2.0	-	1 h 07 min	19	90.46	0.58
7	1.1997	5.60	0.84	6.69	-	-	4.0	4.80	8.0	-	1 h 13 min	20	55.78	0.17
8	1.1998	5.60	0.84	6.69	-	-	4.0	4.80	8.0	-	1 h 38 min	20	87.85	0.36
9	1.2005	5.60	0.84	6.69	-	-	4.0	4.80	7.5	0.5	1 h 49 min	19	77.62	0.75
10	1.5000	7.00	1.05	8.37	-	-	5.0	4.86	9.4	0.4	4 h 42 min	20	90.68	0.41
11*	1.1999	5.60	0.84	6.69	-	-	3.8	4.63	6.5	1.5	0 h 34 min	20	-	-
12	1.1998	5.60	0.84	6.69	-	-	4.0	4.80	7.5	0.5	4 h 09 min	20	97.10	0.09
13	1.2012	5.61	0.91	7.25	-	-	4.0	4.77	7.5	0.5	0 h 55 min	29	×	1.01
14°	1.2001	5.60	0.84	6.69	-	-	4.0	4.80	7.5	0.5	1 h 11 min	20	87.31	0.39
15°	1.2001	5.60	0.84	6.69	-	-	4.0	4.80	7.5	0.5	1 h 07 min	20	83.17	0.86
16°	1.2002	5.60	0.84	6.69	-	-	4.0	4.80	7.5	0.5	1 h 24 min	19	89.17	0.34
17	2.9986	14.00	2.30	18.33	-	-	10.0	4.78	18.75	1.25	0 h 53 min	31	99.55	0.44

*Síntesis en donde se obtuvieron polímeros reticulados; °reacciones en donde se hizo uso de bromopiruvato de etilo destilado; × Polímero parcialmente reticulado, por lo cual no existe %R.

3.3.1. Estudio de la reacción

Llevar a cabo el estudio de la reacción es de gran importancia ya que, con este, es posible elaborar la optimización de la reacción para así, obtener el producto con las características y propiedades buscadas. Para poder estudiar de manera correcta cada factor, es necesario mantener fijas las demás variables para así, tener resultados comparables; por tal motivo, los estudios presentados a continuación, han sido llevados a cabo comparando únicamente las reacciones que cumplan con dicho precepto.

3.3.1.1. Efecto de la acidez sobre la masa molecular

Como se mencionó en la *sección 1.1.6*, al incrementar la fuerza ácida de la reacción se generan más intermediarios electrofílicos, lo que da como resultado reacciones con una conversión muy alta, observándose en los buenos porcentajes de rendimiento que se reportan en la Tabla 7.

Dado que en la reacción de polihidroalquilación superácida diversos factores intervienen, es necesario encontrar el equilibrio adecuado entre la electrofilicidad y la nucleofilicidad de los compuestos carbonílico y aromático con la acidez del medio de reacción; si la reacción posee un nivel de acidez demasiado elevado, se dirige al producto polimérico de entrecruzamiento, lo cual no se desea para los fines propuestos. En experimentos anteriores, pertenecientes a la síntesis del polímero **1a** y **1b** (Tablas 5 y 6), se observó que el superácido TFSA posee un nivel de acidez demasiado alto que dirigía de forma rápida al producto de entrecruzamiento. Por tal razón, los experimentos exploratorios se realizaron con superácidos menos fuertes como el TFA y MSA.

La eficiencia de la reacción de hidroalquilación no solo depende del ácido que se use, también de su concentración en proporción a la concentración de los monómeros. **Experimentalmente se observó**, como lo indica la tabla previa, **que el ácido, acorde a las condiciones del presente estudio, para llevar a cabo la síntesis del polímero de estructura 1c es el ácido metanosulfónico en una concentración aproximada de 4.80 mol/L.**

3.3.1.2. Efecto de la relación no estequiométrica sobre la masa molecular

El efecto no estequiométrico aplicado a las reacciones de polihidroxiálquilación catalizadas por superácidos, como ya fue mencionado en los antecedentes, beneficia en gran medida en la obtención de productos poliméricos de mayor masa molecular debido a que restringe la formación de macrociclos.

Se calculó el exceso del monómero carbonílico en cada una de las reacciones elaboradas y se analizaron los resultados obtenidos. Se compararon solamente las reacciones en donde los valores de acidez se mantuvieron fijos, es decir, en aproximadamente 4.80 mol/L y que además se encontraran en presencia de nitrobenceno, ya que esta es otra variable cuyo efecto se analizará más adelante.

Al analizar dichas reacciones, se observa fácilmente que el valor más elevado de viscosidad inherente y, por ende, el de mayor masa molecular, es el correspondiente a la reacción número trece con un exceso carbonílico del 29%. Sin embargo, como la tabla lo menciona, no fue posible obtener un porcentaje de rendimiento ya que el polímero fue parcialmente insoluble lo que indica el entrecruzamiento parcial de las cadenas poliméricas; característica no deseada para los fines buscados.

Finalmente, se determinó que, para la polihidroxiálquilación de bromopiruvato de etilo con 1,2-difenoxietano, **un exceso del monómero carbonílico del 20%** (relación estequiométrica 1:1.2), arroja los mejores resultados ya que **dirige a la formación de los productos con masas moleculares más elevadas.**

3.3.1.3. Efecto de la presencia de nitrobenceno y el tiempo de reacción

El tiempo de reacción en la policondensación es de interés dado que las cadenas poliméricas aumentan su tamaño conforme el tiempo transcurre; así mismo, las cadenas existentes del polímero pueden entrecruzarse en tiempos extensos. Por tal motivo, monitorear el tiempo de reacción nos ayuda a evitar polímeros reticulados y de igual forma a controlar la longitud de las cadenas poliméricas, es decir, la masa molecular.

Experimentalmente, se observó que las cadenas poliméricas se entrecruzaban de manera repentina por lo que obtener polímeros solubles de alta masa molecular se mostró como una ardua tarea. La adición de una pequeña cantidad de nitrobenceno ayudó a estabilizar el sistema, es decir, ayudó a disminuir las velocidades de reacción, para así, detener la reacción en el momento preciso en donde se observaba la viscosidad más elevada sin presentarse aún reticulación en el polímero.

Es posible estudiar el efecto de la presencia de nitrobenzeno con relación al tiempo de reacción en aquellos sistemas con el mismo valor de acidez (4.80 mol/L) y la misma relación no estequiométrica (exceso carbonílico del 20%). Dichas reacciones han sido extraídas de la Tabla no. 7 y colocadas a continuación (Tabla 8) para facilitar al lector visualizar los resultados.

Tabla 8. Estudio del efecto de la presencia de nitrobenzeno. Reacciones para la síntesis del polímero **1c** con acidez y exceso carbonílico como variables fijas.

Exp.	Medio de reacción				Resultados		
	MSA mol/L	CH ₂ Cl ₂ mL	C ₆ H ₅ NO ₂ mL	Tiempo de reacción	%Exceso carboní- lico	%R	η _{inh} (dL/g)
7	4.80	8.0	-	1 h 13 min	20	55.78	0.17
8	4.80	8.0	-	1 h 38 min	20	87.85	0.36
12	4.80	7.5	0.5	4 h 09 min	20	97.10	0.09
14°	4.80	7.5	0.5	1 h 11 min	20	87.31	0.39
15°	4.80	7.5	0.5	1 h 07 min	20	83.17	0.86

°reacciones en donde se hizo uso de bromopiruvato de etilo destilado.

De acuerdo con los datos obtenidos, el uso de nitrobenzeno es requerido y es conveniente terminar la reacción aproximadamente 67 minutos después de iniciada, para así evitar posibles ciclaciones de las cadenas y consecuentemente evitar polímeros con baja masa molecular.

3.3.2. Análisis estructural

Se realizaron análisis de FT-IR y de RMN de ¹H y de ¹³C para elucidar la estructura polimérica. Como se mencionó anteriormente se obtuvieron diversos polímeros con la misma estructura, pero con diferentes valores de masas moleculares. En esta sección, se presentan los resultados del polímero de estructura **1c** con un **valor en la media de dicho rango**, a modo de hacer un análisis representativo. En el Anexo C-1 y C-2 se muestran los espectros de los análisis elaborados de FT-IR y RMN correspondientes a los experimentos restantes.

Se comenzó con la espectroscopia infrarroja, la cual, *grosso modo*, nos permite identificar los grupos funcionales presentes en las moléculas al identificar ciertas bandas en diferentes regiones del espectro (véase el Anexo B-2 para comprender el principio sobre el cual se basa la técnica). En nuestro caso particular, para el espectro FT-IR del polímero **1c** (Figura

33), se puede observar, de manera general, la presencia de los grupos funcionales metilo, metileno, éster y aromáticos.

Inicialmente, en la región de 2850 a 3000 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones C-H de compuestos saturados. Dentro de esta región en el espectro del polímero **1c** se observan tres señales indicando la presencia del grupo metilo y metileno.

Posteriormente, entre 3000 a 3100 cm^{-1} aparecen las vibraciones C-H de compuestos insaturados, es decir, alquenos o aromáticos. Sin embargo, se observan dos señales fuertes entre 1490 y 1610 cm^{-1} lo que indica que, en efecto, pertenece a un anillo aromático.

Finalmente, se identifica al grupo éster dado que se observa una señal intensa en la región 1670 a 1900 cm^{-1} perteneciente al carbonilo y dos señales intensas entre 1050 y 1300 cm^{-1} .

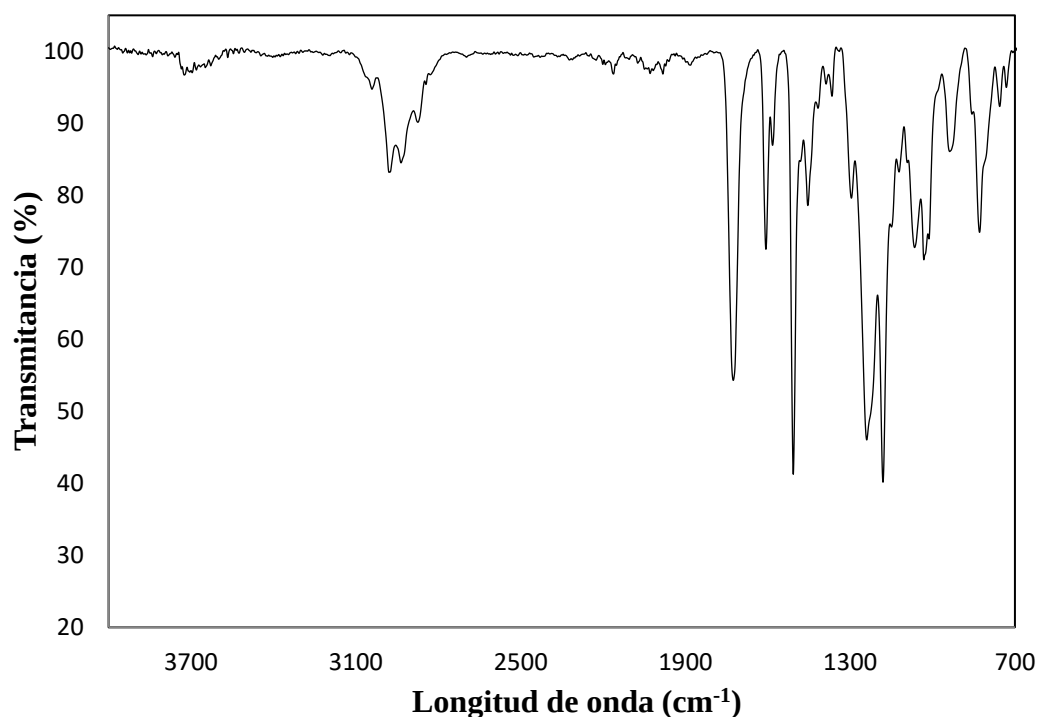


Figura 33. Espectro FT-IR del polímero **1c**.

En la Tabla 9 se indican todas las señales presentes en el espectro FT-IR de la Figura 33, a qué valor de frecuencia se encuentran, a qué grupo pertenecen y la intensidad de la señal, así como el tipo de vibración correspondiente a cada una.

Tabla 9. Señales del espectro FT-IR del polímero **1c**.

Grupo	No. de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Origen	Notas
-CH₃	2974.18	débil	ν_{as} -CH ₃	-
	2860.08	débil	ν_s -CH ₃	
	1452.14	media	δ_{as} -CH ₃	
	1363.91	débil	δ_s -CH ₃	
-CH₂-	2930.3	débil	ν_{as} -CH ₂ -	ν_s y ν_{as} y δ_{as} -CH ₃ traslapados por ν_s y δ_{as} -CH ₃
Aromáticos	3039.35	débil	ν C-H	*característica de un anillo aromático 1,4-disustituido (<i>para</i>).
	1605.45	media	ν C=C	
	1507.58	intensa	ν C=C	
	826.83 *	media	δ fuera del plano	
Éster	1723.08	intensa	ν C=O	-
	1237.11	intensa	ν_{as}	
	1178.78	intensa	ν_s	

Posteriormente, se realizaron análisis de Resonancia Magnética Nuclear, con los cuales es posible corroborar la estructura polimérica propuesta para el polímero **1c** en el esquema de la Figura 29. Para llevar a cabo la elucidación, se hizo uso de tres análisis; ¹H RMN, ¹³C RMN y DEPT 135.

Empezando por ¹H RMN, en el espectro (Figura 34) se observan con seguridad seis señales, lo cual indica la presencia de seis protones que no son químicamente equivalentes en la estructura. Cada señal presenta diferentes desplazamientos químicos, diferentes multiplicidades y diferentes intensidades por lo cual se analizará una por una.

Comenzando a campo alto, se observa una señal a un δ en 1.24 ppm característica de un protón de un átomo de carbono con hibridación sp³, además, la señal integra para tres protones, correspondiendo a un carbono primario; un grupo metilo (-CH₃). La multiplicidad muestra que dicho grupo posee dos protones equivalentes vecinos, es decir que se encuentra

acoplado con un metileno (-CH₂-). Sin embargo, se sabe que el grupo etilo posee un desplazamiento químico característico que en esta ocasión no se observa, lo cual da la pauta para pensar que dicho grupo etilo se encuentra enlazado a un átomo electronegativo que desprotege al carbono y lo lleva a frecuencias más altas. Sabemos, debido a que se conoce las estructuras de los monómeros usados, de la existencia del grupo etoxi proveniente del compuesto bromopiruvato de etilo, que concuerda con el presente espectro de ¹H RMN.

En la región entre 4.20 y 4.30 ppm se puede observar el cuádruplete correspondiente al metileno del grupo etoxi traslapado por otra señal de multiplicidad uno, cuya integral da como resultado la presencia de dos protones. Debido a la región en la que se encuentra y a los previos análisis de IR se puede identificar que corresponde a -CH₂-Br. Además, dado la multiplicidad que presenta, debe encontrarse enlazado a un *carbono cuaternario*. La existencia de dicho carbono cuaternario enlazada al grupo bromometil es de alta importancia ya que prueba que la policondensación fue llevada a cabo de manera exitosa.

Continuando en la región de los halógenos, a 4.35 ppm, se encuentra un singulete que integra para cuatro protones. En vista de que no es posible tener un carbono en la molécula con cuatro enlaces C-H, se asume que dicha parte de la molécula es simétrica. Debido a que se conoce la estructura del monómero, es fácil deducir que corresponde a los carbonos secundarios del éter.

Para finalizar, en la región de H-Aromáticos, se observan dos dobletes. Cada uno integra para 4 hidrógenos que, por la simetría de la molécula, sabemos que cada uno debe estar enlazado a átomos de carbono diferentes. Se observa que estas señales se encuentran acopladas, por ende, se tiene que el 1,2-difenoxietano fue sustituido en posición *para*, tal como los análisis de espectroscopía infrarroja demostraron.

De igual manera, se obtuvo el espectro de ¹³C RMN (Figura 35) y el DEPT 135 (Figura 36) con los cuales es posible discernir entre carbonos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios.

Comenzando a analizar ambos espectros, se observa la presencia de cuatro carbonos cuaternarios, mismos que no se observan en el experimento DEPT 135: a campo alto se observa el primero con un desplazamiento de 59.94 ppm correspondiente al carbono enlazado al bromometil, sobre el cual se lleva la policondensación; los tres posteriores en campo bajo a 133.37, 157.85 y 172.10 ppm correspondientes al carbono aromático sustituido en posición *para*, al carbono aromático adyacente al átomo de oxígeno del éter y al carbono del éster, respectivamente.

Posteriormente, resaltan los carbonos secundarios, los cuales se muestran negativos en el experimento DEPT; a 40.14 ppm un carbono enlazado a un halógeno, es decir, el metileno del ya mencionado grupo bromometil, a 61.89 ppm el metileno unido al grupo éster y

finalmente, a 66.50 ppm una señal correspondiente a dos carbonos en un ambiente químico equivalente, es decir, los metilenos adyacentes a los grupos éter.

Para finalizar, se observan los carbonos primarios y terciarios, es decir las señales positivas en el experimento DEPT 135. A campo alto se observa una señal pequeña correspondiente al carbono primario del grupo etoxi, mientras que a campo bajo se observan dos señales de alta intensidad, cada una integrando para un total de 4 carbonos, obteniendo así los ocho carbonos terciarios aromáticos de la molécula.

Como un complemento a los análisis de resonancia magnética nuclear, se realizaron los experimentos en dos dimensiones COSY (Figura 37) y HSQC (Figura 38), mismos con los que se corroboró la estructura.

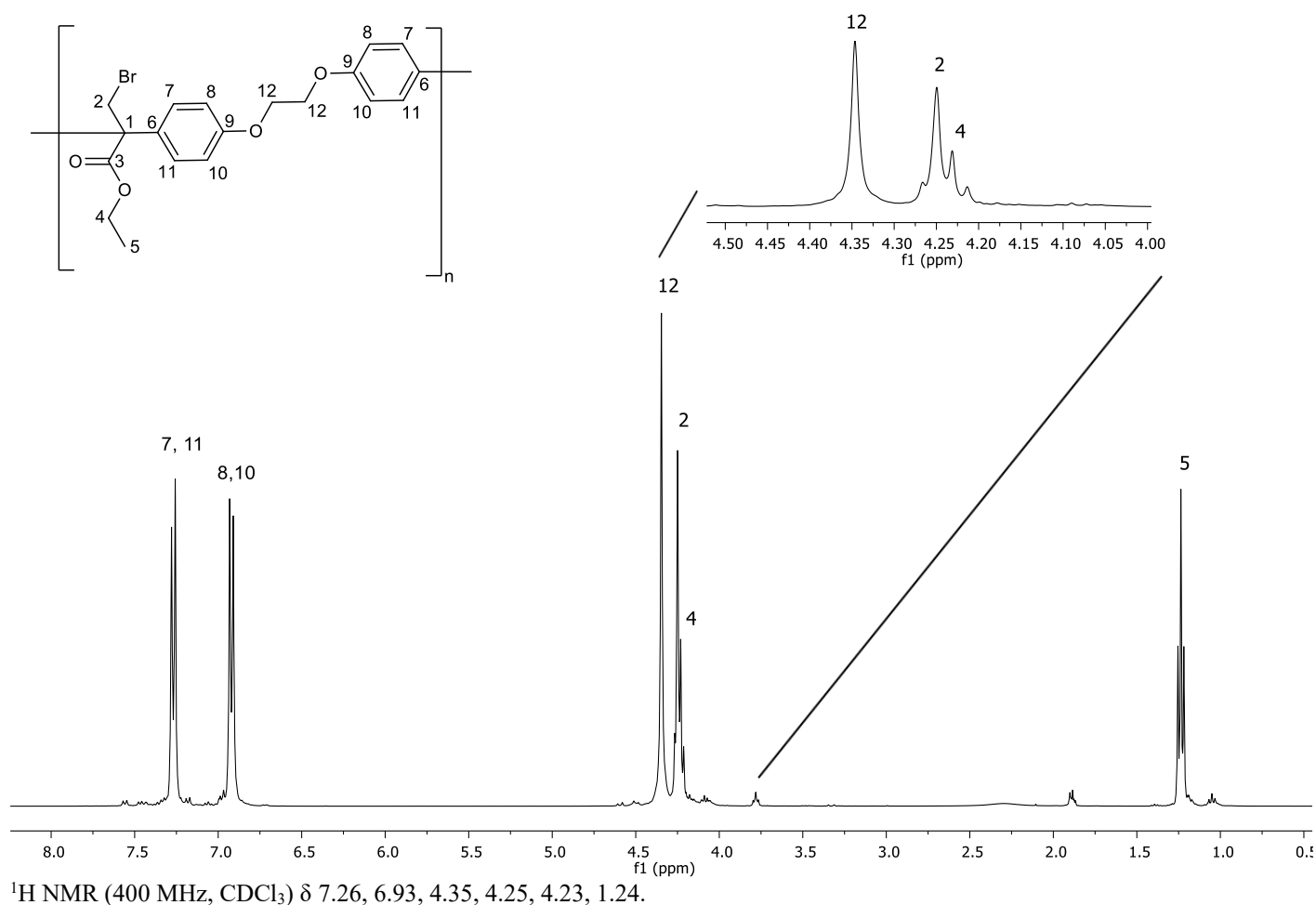


Figura 34. Espectro de ^1H RMN del polímero **1c** en CDCl_3 .

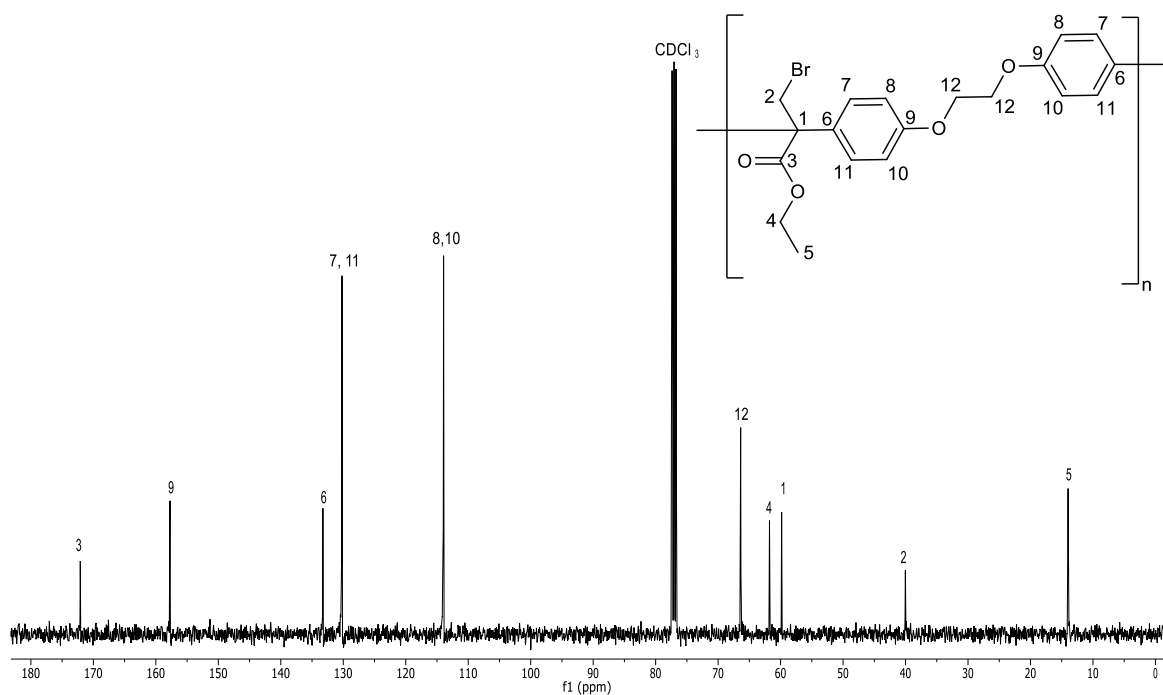


Figura 35. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **1c** en CDCl_3 .

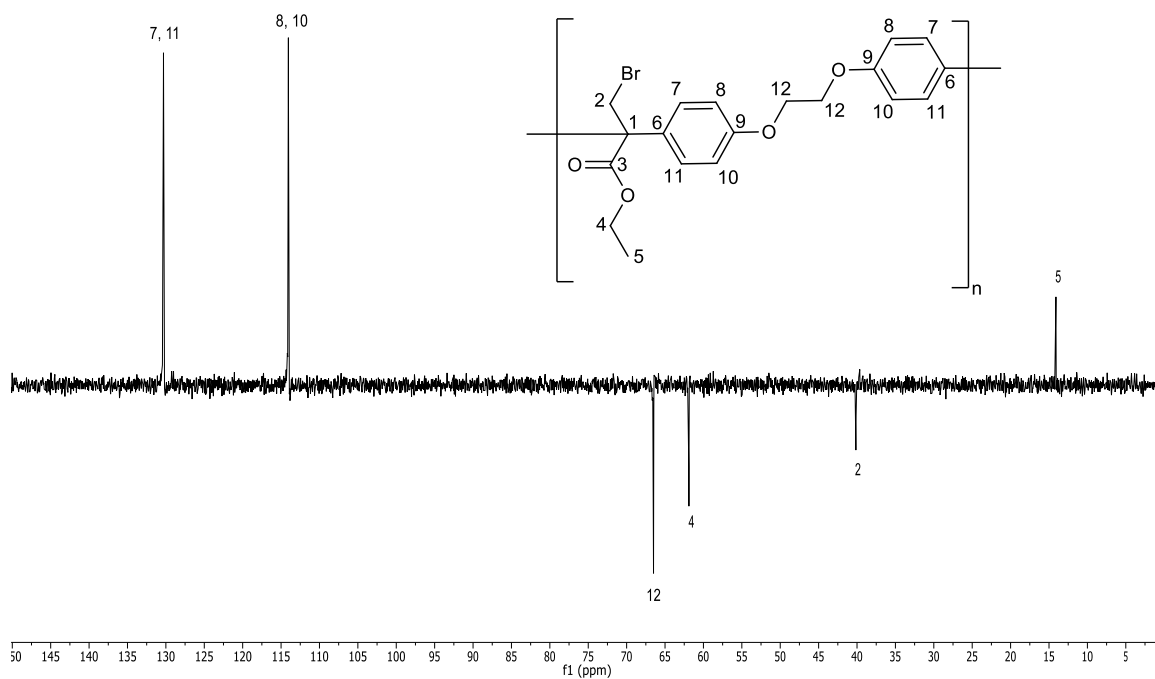


Figura 36. Espectro DEPT 135 del polímero **1c** en CDCl_3 .

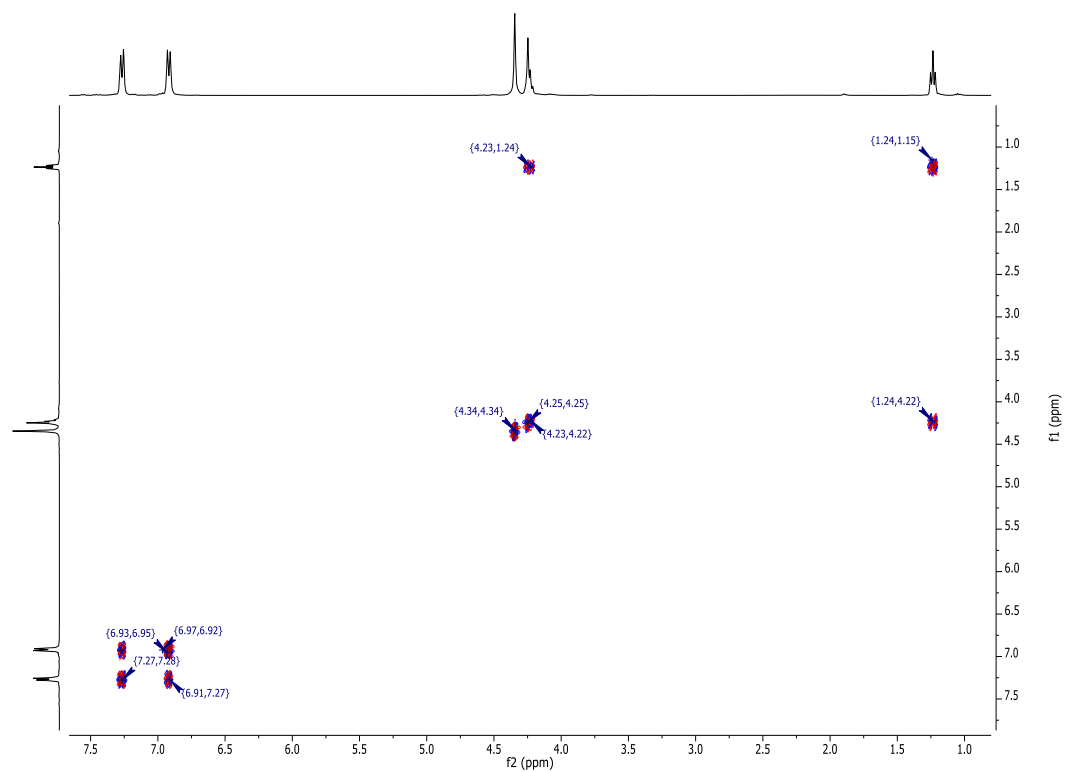


Figura 37. Espectro COSY del polímero **1c** en CDCl_3 .

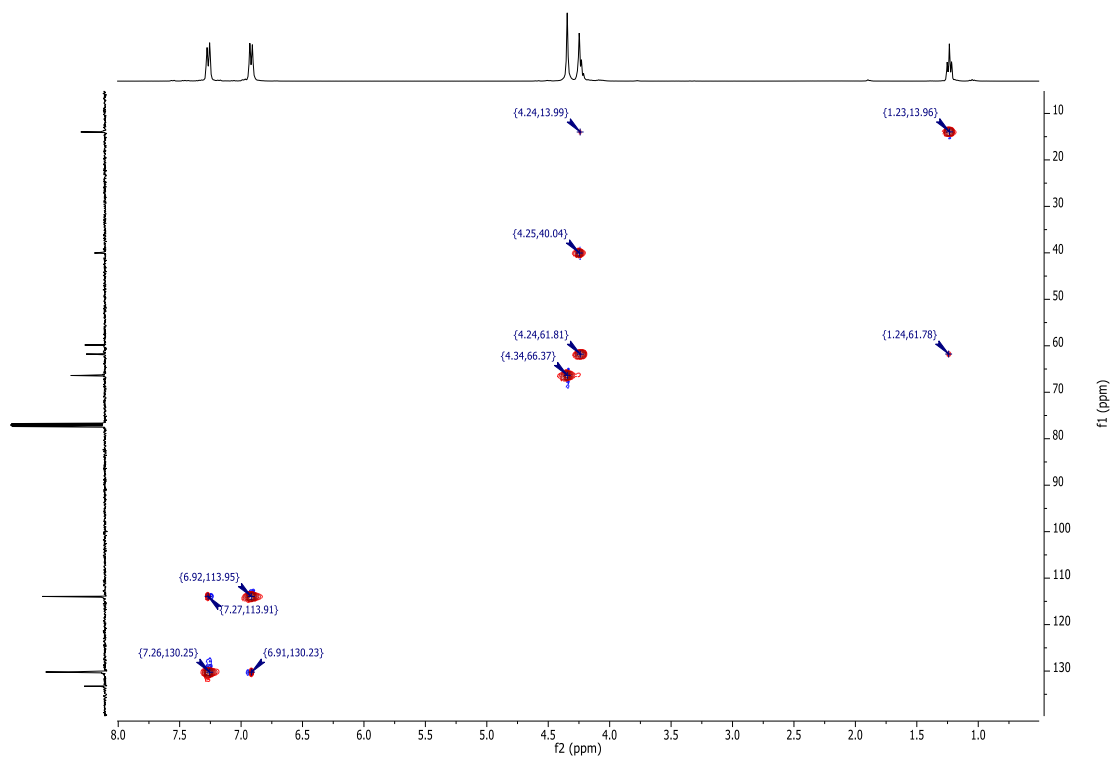
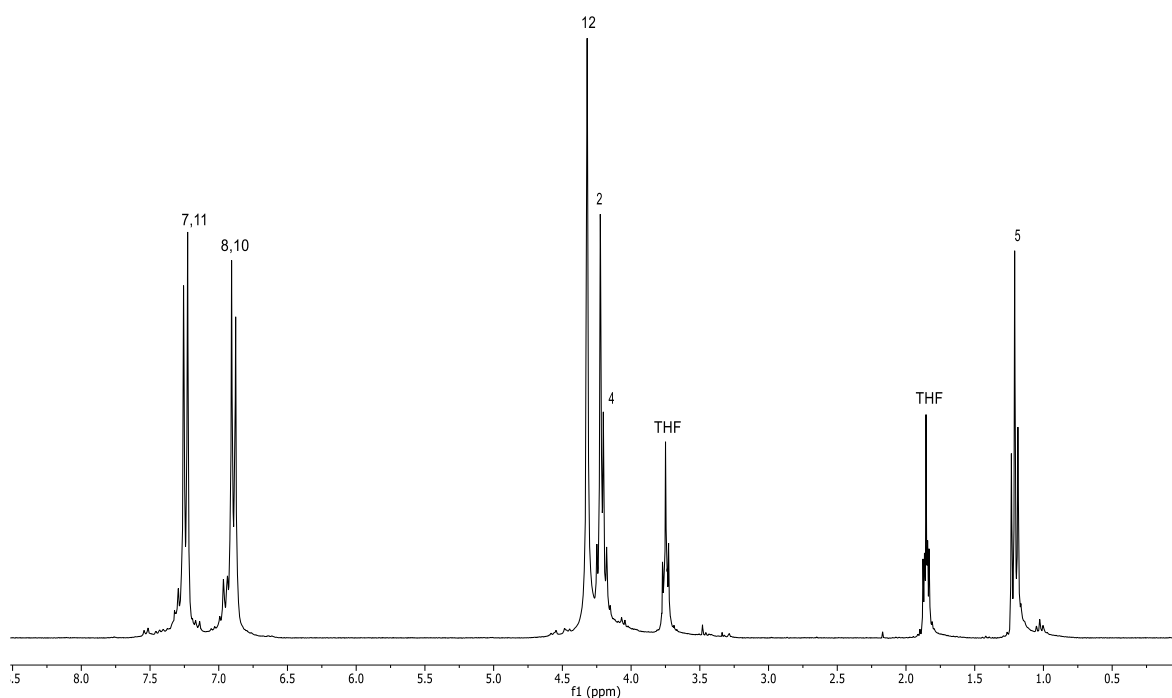


Figura 38. Espectro HSQC del polímero **1c** en CDCl_3 .

Los espectros de RMN mostrados con anterioridad pertenecen a un producto con una viscosidad inherente en aproximadamente la media (0.44 dL/g), y es de importancia mencionar que los espectros de las demás síntesis arrojan las mismas señales. Sin embargo, los espectros obtenidos para el polímero de viscosidad inherente más baja (0.09 dL/g) difieren a los anteriores. Analizar los espectros de este polímero resulta útil ya que, al ser de baja masa molecular, las señales de los grupos terminales de las cadenas poliméricas son apreciables. En las Figuras 39, 40 y 41 se observan los espectros de dicho polímero.

Comenzando con el espectro de ^1H (Figura 39), a simple vista se observan dos señales que previamente no se habían visto. Analizando la multiplicidad y el desplazamiento para ambas señales (3.74 y 1.84 ppm) encontramos que son las señales características del disolvente usado para hacer las reprecipitaciones; THF. Además de ello, las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos se observan ligeramente diferentes a las del polímero de viscosidad media, aparentando estar traslapadas con señales nuevas.

Siguiendo con los espectros de ^{13}C y DEPT 135 (Figuras 40 y 41), se observan dos señales de THF (25.74 y 68.09 ppm) correspondientes a cuatro grupos metilenos, dos de ellos unidos a un átomo de oxígeno, por lo que su desplazamiento es mayor. Adicionalmente se observan tres señales de baja intensidad a 129.62, 121.24 y 114.81 ppm; señales de un compuesto aromático monosustituído, es decir, del monómero 1,2-difenoxietano.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.26, 6.93, 4.35, 4.25, 4.23, 3.74, 1.84, 1.24.

Figura 39. Espectro de ^1H RMN del polímero **1c** de *baja masa molecular* en CDCl_3 .

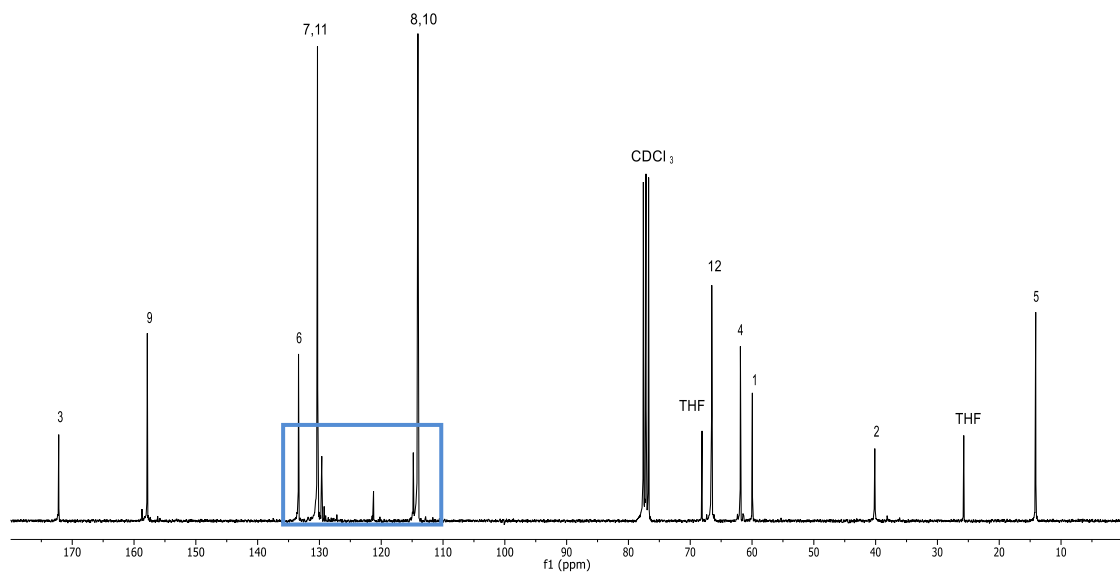


Figura 40. Espectro de ^{13}C RMN del polímero **1c** de **baja masa molecular** en CDCl_3 .

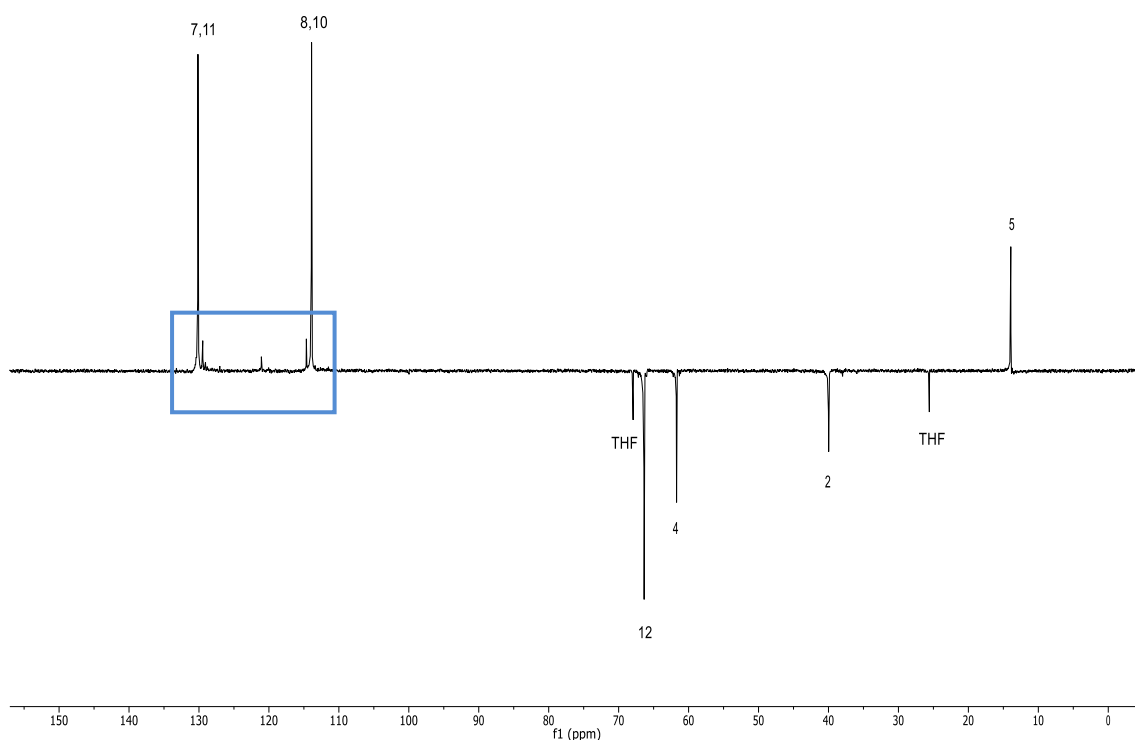


Figura 41. Espectro DEPT-135 del polímero **1c** de **baja masa molecular** en CDCl_3 .

De tal manera que, gracias al previo análisis podemos saber que los grupos terminales del polímero son grupos funcionales fenilo provenientes del monómero aromático (Figura 42).

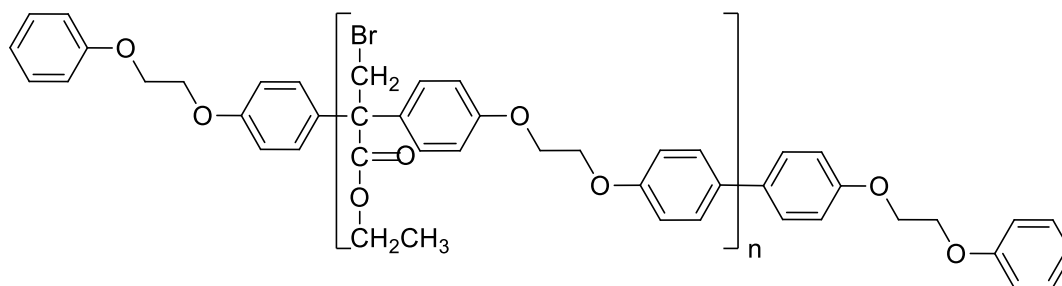


Figura 42. Representación de los grupos terminales del polímero **1c**.

3.3.3. Mecanismo de reacción propuesto

Siguiendo las reacciones reportadas con anterioridad de polihidroalquilación catalizada por superácidos^{41, 104, 105}, es posible plantear un mecanismo para la síntesis del polímero **1c** (Figura 43). El reactivo intermediario inicial es la cetona solvatada (**I**), la cual se forma al disolver el compuesto carbonílico en medio superácido; estudios realizados anteriormente, demuestran que, en el caso de la cetona solvatada, las distancias entre el oxígeno del grupo carbonílico con los protones del superácido son iguales, sugiriendo así un fuerte enlace de hidrógeno y no una protonación¹⁰⁴. De acuerdo con los estudios realizados por Jiménez Castillo et al.¹⁰⁴, la transferencia completa de protones ocurre en el estado de transición (**II**), donde un protón se transfiere al oxígeno del carbonilo mientras que el otro forma un fuerte enlace de hidrógeno con el alcohol, produciendo así al intermediario tetraédrico, también conocido como el *complejo sigma* (**III**). Posterior a la aromatización del complejo sigma (**III**) se forma el carbinol, representados por dos modelos (**IV**) y (**V**), donde el átomo de oxígeno está protonado por dos o tres moléculas de superácido, respectivamente. La ruptura heterolítica del enlace C-O del carbinol (**V**) conduce a la acumulación de la densidad de electrones en el átomo de oxígeno, lo que resulta en una protosolvatación fuerte del oxígeno del carbinol en el estado de transición (**IV**) y se produce una molécula de agua y un carbocatión (**VII**), el cual reacciona con una segunda molécula del compuesto aromático formando un complejo sigma (**VIII**). Posteriormente se lleva a cabo la rearomatización y finalmente se obtiene el compuesto diarilado (**IX**).

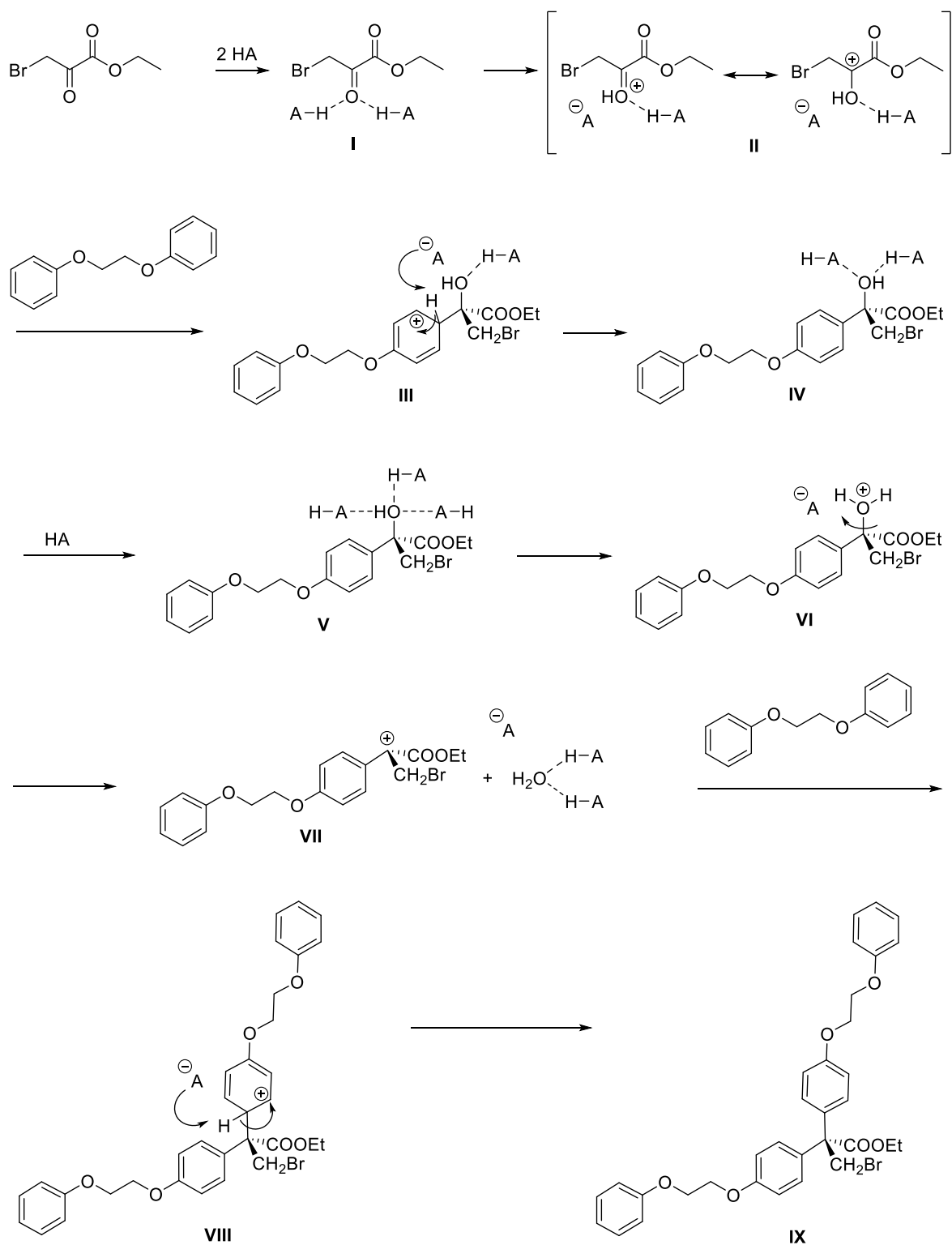


Figura 43. Mecanismo de reacción propuesto de la polihidroalquilación superácida del polímero **1c**.

3.3.4. Propiedades del polímero

Realizar la síntesis de un nuevo polímero no es suficiente para dar por concluido el trabajo; es necesario caracterizar al material, no solo a nivel estructural, sino también en cuanto a las propiedades físicas y químicas que presenta. Tener conocimiento sobre sus propiedades resulta de vital importancia debido a que estas permitirán llevar a cabo su posterior procesamiento para los fines convenientes.

A continuación, se presentan las propiedades estudiadas del material polimérico, con estructura **1c**, previamente sintetizado.

3.3.4.1. Solubilidad

La solubilidad de los polímeros es una propiedad importante y es indispensable conocerla, por lo que será la primera propiedad para estudiar.

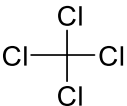
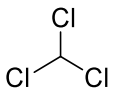
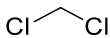
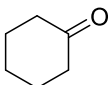
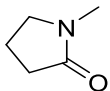
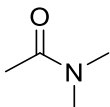
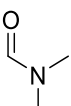
El polímero con estructura **1c** fue sometido a pruebas cualitativas de solubilidad con diferentes disolventes orgánicos.

En la *Tabla 12* se observa la constante dieléctrica de cada uno de los disolventes usados que, como se sabe, es una propiedad macroscópica que con frecuencia ayuda a caracterizar a los disolventes por polaridades; a mayor constante dieléctrica, más polar es la sustancia. Teniendo en cuenta lo anterior y analizando los resultados obtenidos, observamos que el material es soluble desde los disolventes orgánicos no polares (como los presentes disolventes clorados) hasta las más polares (como los disolventes amídicos). Sin embargo, en DMSO presenta solamente solubilidad moderada, lo cual indica que *en disolventes de alta polaridad la solubilidad disminuye*. Se observa, además, que el material no es soluble en metanol y agua; se concluye que *el polímero no presenta solubilidad en disolventes polares próticos*.

La solubilidad es una propiedad que depende de la interacción del material con el disolvente, y dicha interacción depende de la estructura del polímero. Consideremos que la estructura polimérica posee principalmente anillos aromáticos, lo que hace consistente el que el material sea disuelto fácilmente en disolventes de baja polaridad. Además, la estructura aromática no es rígida, lo cual, favorece la solubilidad del polímero; al ser la estructura más flexible el movimiento de las moléculas está menos restringido.

La alta solubilidad del material hace posible su análisis estructural, así como la determinación de diferentes propiedades.

Tabla 10. Solubilidad cualitativa del polímero **1c** en diferentes disolventes orgánicos.

Disolvente	Estructura del disolvente	Clasificación del disolvente	Constante dieléctrica ¹⁰⁶	Solubilidad del polímero 1c
Tetracloruro de carbono		Disolvente clorado No polar	2.24	+
Cloroformo		Disolvente clorado No polar	4.81	+
THF		Polar aprótico	7.52	+
Diclorometano		Disolvente clorado Polar aprótico	9.08	+
Ciclohexanona		Polar aprótico	18.3	+
NMP		Disolvente amídico Polar aprótico	32	+
Metanol	H ₃ C-OH	Polar prótico	32.6	-
DMAAC		Disolvente amídico Polar aprótico	37.8	+
DMFA		Disolvente amídico Polar aprótico	38.25	+
DMSO		Polar aprótico	47	±
Agua	H-O-H	Polar prótico	78.54	-

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente; (±) parcialmente soluble a temperatura ambiente; (-) insoluble.

3.3.4.2. Viscosidad inherente

La viscosidad inherente fue usada como criterio básico para evaluar de manera indirecta la masa molecular de los productos obtenidos y así llevar a cabo una selección adecuada de los materiales poliméricos a utilizar como sustratos en el procedimiento experimental para la síntesis de nanopartículas metálicas.

Las reacciones de polihidroxiálquilación de **1,2-difenoxietano (1)** con **bromopiruvato de etilo (c)**, bajo diferentes condiciones de reacción, arrojaron tanto polímeros de baja masa molecular como polímeros de alta masa molecular; lo anterior observándose en el amplio rango de las viscosidades inherentes obtenidas, desde 0.09 dL/g hasta 1.01 dL/g en NMP.

A continuación, se enlistan los valores de viscosidad inherente, η_{inh} , de todos los experimentos en lo que se obtuvo un polímero lineal. Si se desea, véase el Anexo B-1 para revisar el procedimiento matemático seguido, así como el montaje del sistema y las condiciones para la medición.

Tabla 11. Valores de viscosidad inherente, η_{inh} de los polímeros con estructura **1c**.

Experimento	η_{inh} (dL/g)	Experimento	η_{inh} (dL/g)
4	0.58	12	0.09
6	0.58	13	1.01
7	0.17	14	0.39
8	0.36	15	0.86
9	0.75	16	0.34
10	0.41	17	0.44

3.3.4.3. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas se investigaron mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Dichos análisis térmicos se llevaron a cabo para determinar la temperatura de descomposición y la temperatura de transición vítrea (t_g) de toda la serie de polímeros con estructura **1c**.

A manera ilustrativa y por simplicidad, en esta sección solamente se presentan los termogramas obtenidos para un polímero de viscosidad inherente en la media; los termogramas pertenecientes a los experimentos restantes con valores de viscosidad inherente diferentes se presentan en el *Anexo C-3*.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo desde 25 a 800 °C y fueron realizados en dos atmósferas; nitrógeno (Figura 44) y aire (Figura 45). El termograma en atmósfera de nitrógeno presenta dos descomposiciones y, además, se observa que por arriba del límite superior de temperatura la descomposición del material no ha acabado. Por otro lado, el termograma en atmósfera de aire muestra la descomposición del material en cuatro pasos por debajo de 600 °C.

No es posible saber, al menos sin hacer análisis complementarios, qué fragmento de la estructura es eliminado en cada paso del calentamiento. Sin embargo, podemos asegurar que los primeros fragmentos en ser eliminados son los provenientes del monómero carbonílico dado que las unidades alifáticas son térmicamente menos estables que los fragmentos aromáticos.

Un efecto importante y fácilmente observable es el aumento de pasos de descomposición en el termograma bajo atmósfera de aire; es posible explicar la diferencia dado que en dicha atmósfera se encuentra presente oxígeno, elemento capaz de reaccionar durante la descomposición térmica, provocando así la oxidación del polímero.

Dejando de lado los pasos de descomposición, es notorio que las temperaturas de descomposición inicial (onset) tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire, 166.56 °C y 167.79 °C respectivamente, son temperaturas relativamente bajas. Dicho efecto es debido a la presencia de grupos éter en la cadena polimérica principal, misma que confiere flexibilidad al polímero.

Adicionalmente, los termogramas sirvieron como técnica de caracterización en cuanto a la pureza de los materiales obtenidos; los termogramas no muestran pérdidas graduales a temperaturas menores de 100 °C, lo cual indica que los polímeros se encuentran libres de cualquier disolvente.

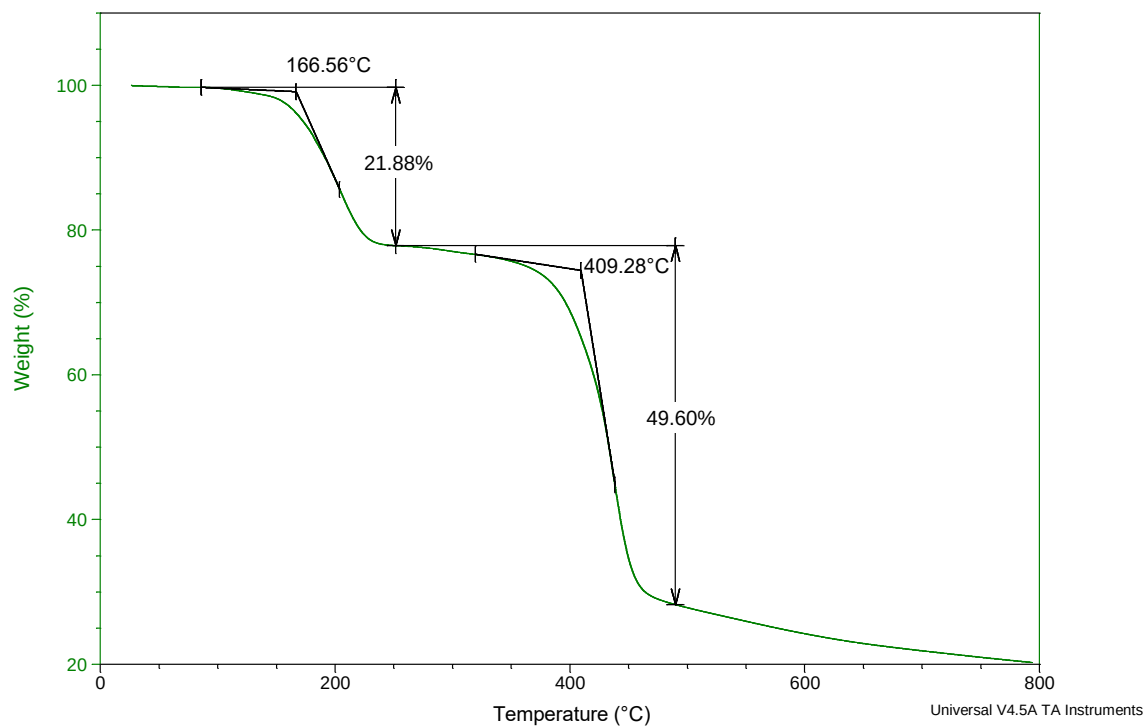


Figura 44. Termograma TGA en atmósfera de N₂ del polímero 1c.

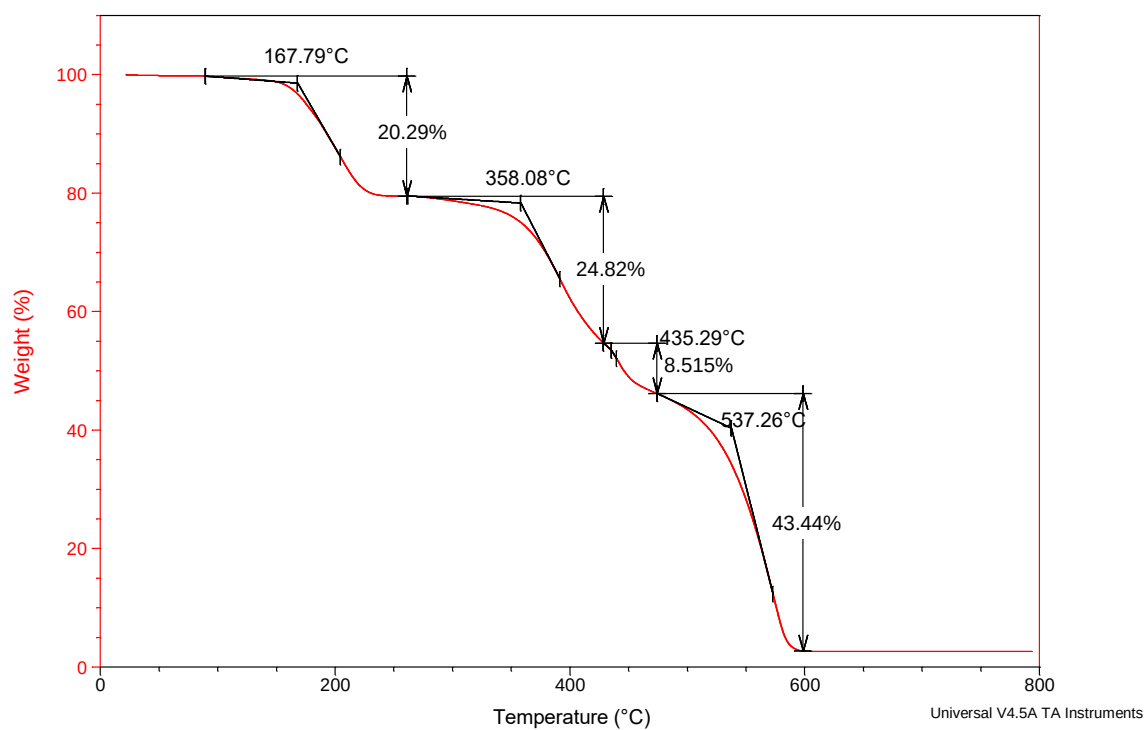


Figura 45. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero 1c.

El termograma de la calorimetría diferencial de barrido (Figura 46), muestra que el polímero sí posee una temperatura de transición vítrea, T_g , con un valor de 88.26 °C.

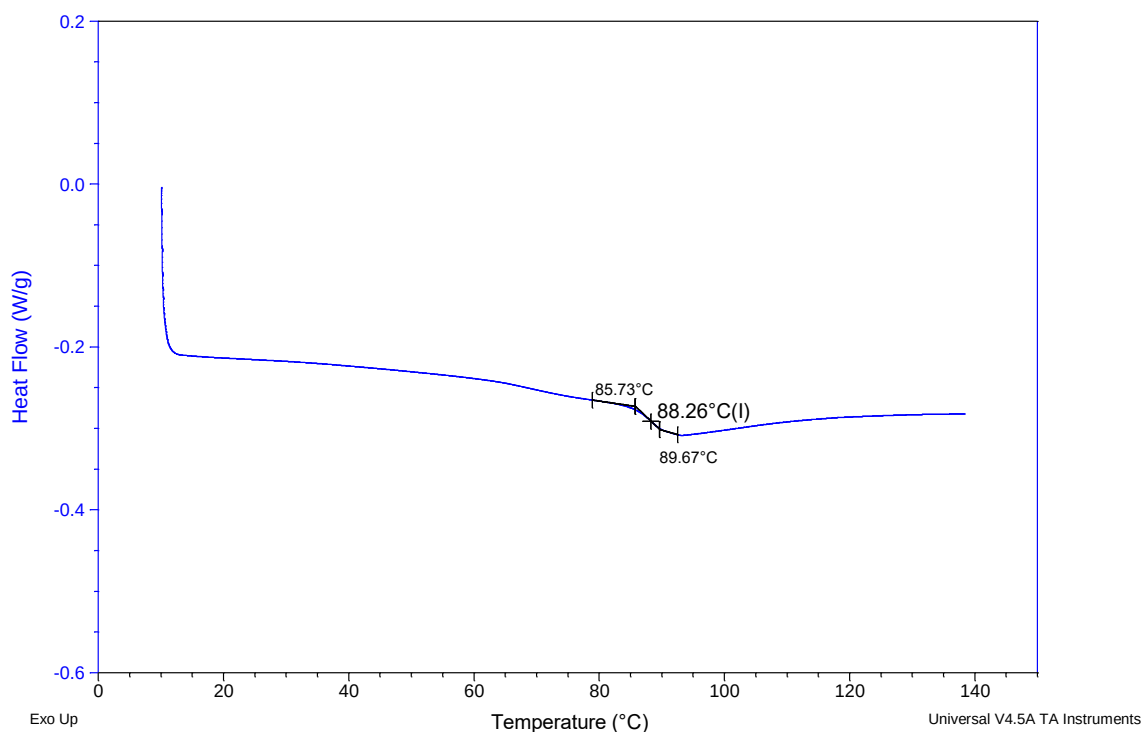


Figura 46. Termograma DSC en atmósfera de N_2 del polímero **1c**.

El valor bajo de la temperatura de transición vítrea, indica que es posible ocupar el material tanto en estado vítreo como en estado caucho sin que ocurra la descomposición del polímero. La baja T_g que posee el material es debido a que la cadena polimérica principal es flexible por la presencia de grupos éteres; al ser flexible, es necesario aportar poca energía para mover las cadenas del polímero.

3.3.5. Preparación de membranas poliméricas

Como se mencionó en el procedimiento experimental, se realizaron dos técnicas diferentes para preparar los sustratos poliméricos y así, seleccionar las membranas destacadas, teniendo en cuenta el espesor, uniformidad, ordenamiento de las cadenas poliméricas, entre otros.

3.3.5.1. Spin coating

Spin coating es un procedimiento muy utilizado que consiste en depositar películas delgadas uniformes en un sustrato plano mediante fuerza centrífuga. Esta técnica, a pesar de ser eficiente, fácil de operar y de bajo costo, resulta compleja debido a los parámetros a controlar; volatilidad del disolvente a usar, velocidad de giro, concentración de la solución, tiempo de rotación, volumen agregado y método de aplicación (dinámica o estática).

La técnica de Spin Coating resulta interesante para nuestros propósitos ya que, al utilizar la fuerza centrífuga para evaporar al disolvente, el proceso es considerablemente rápido, ocasionando así que las cadenas poliméricas no logren ordenarse en el estado de menor energía; de tal forma que, al no estar en un estado de equilibrio, pueda efectuarse de forma aún más sencilla la transformación sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas.

Se realizaron diversas pruebas para elaborar películas delgadas del polímero **1c** mediante esta técnica. A continuación, en la Tabla 11, se muestran los parámetros de las pruebas elaboradas.

Tabla 12. Preparación de membranas poliméricas por Spin coating.

Disolvente	Concentración de la solución (%m/v)	Velocidad (x1000 RPM)	Tiempo (s)	Volumen agregado (mL)	Técnica
Ciclohexanona	4.0	0.65	120	0.10	Estática
Ciclohexanona	6.0	0.65	120	0.10	Estática
Ciclohexanona	8.0	1.0	30	0.10	Dinámica
Ciclohexanona	8.0	1.0	30	0.15	Dinámica
Ciclohexanona	8.0	1.0	30	0.20	Dinámica
THF	15.0	1.2	30	15	Dinámica y estática
THF	15.0	0.8	30	10	Dinámica y estática

Las películas obtenidas, a pesar de varios intentos de controlar los parámetros, no se observaron de un grosor uniforme, e incluso algunas precipitaron, motivo por el cual **las películas fabricadas por esta técnica no resultan útiles para usarse como sustrato polimérico en la formación de nanopartículas de Au.**

3.3.5.2. Solución-evaporación (casting)

A diferencia del método de Spin Coating, la técnica de solución-evaporación es un proceso lento, dependiente del disolvente a usar; por lo tanto, es necesario evitar el uso de disolventes no volátiles, para así, obtener un sustrato cuyas cadenas poliméricas se encuentren fuera de su estado de equilibrio.

Dado lo anterior, se elaboraron membranas usando como disolventes diclorometano y cloroformo; como resultado se obtuvieron membranas uniformes, de grosor adecuado (con la posibilidad de controlarse según fuese el requerimiento) y flexibles. Por otro lado, las membranas se observaron ligeramente plastificadas, indicativo de que las membranas poliméricas se encontraban aún con pequeñas cantidades de disolvente. Lo anterior, se presentó como un problema ante la transformación sólido-sólido del metal; es necesario, para que la transformación sea exitosa, contar con una membrana polimérica libre de disolvente, puesto que la presencia de estos, disminuye la cinética de la transformación **103**.

Para comprobar la presencia de disolvente, se realizaron análisis termogravimétricos de las membranas poliméricas. A continuación, se muestran los termogramas de las membranas poliméricas con estructura **1c** de viscosidad en la media, elaboradas en diclorometano (Figura 47) y en cloroformo (Figura 48).

Se hizo una revisión de los termogramas obtenidos y se observó que las membranas elaboradas en cloroformo contenían un porcentaje del 3.55% de disolvente y que la evaporación de este comenzaba a los 92.57 °C mientras que las membranas elaboradas en diclorometano contenían una cantidad mayor de disolvente y su evaporación comenzaba a una temperatura mayor: 8.52% y 101.94°C. Por tal motivo, se decidió seleccionar a las membranas elaboradas en cloroformo para usarse como el sustrato polimérico en las transformaciones espontáneas sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas.

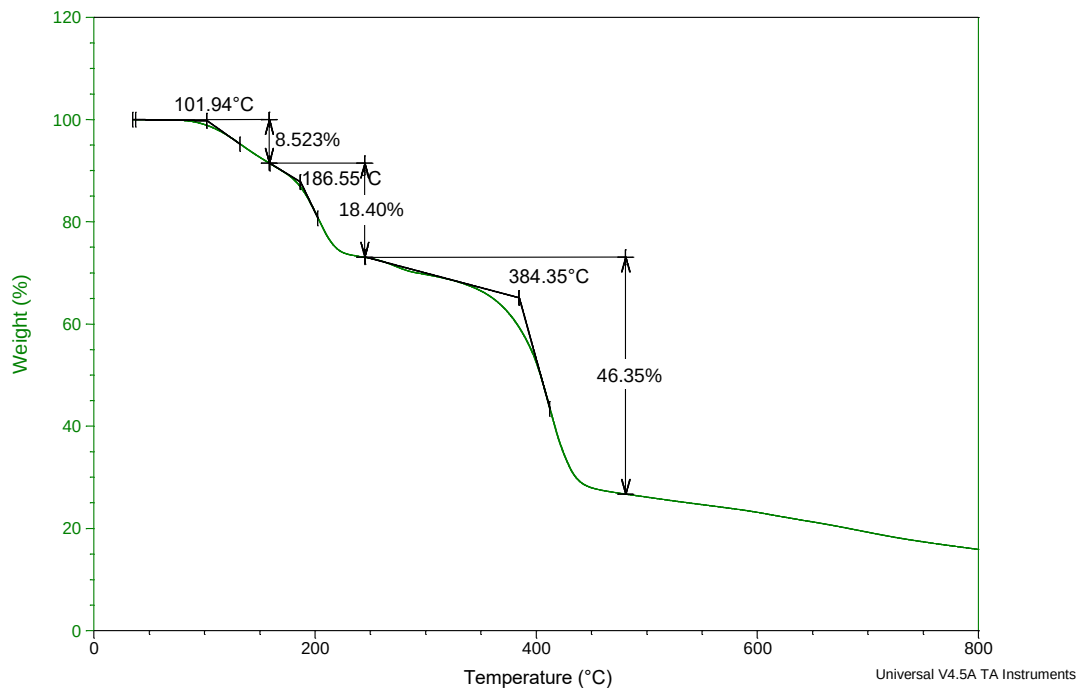


Figura 47. Termograma TGA en atmósfera de N_2 de la membrana polimérica **elaborada en diclorometano.**

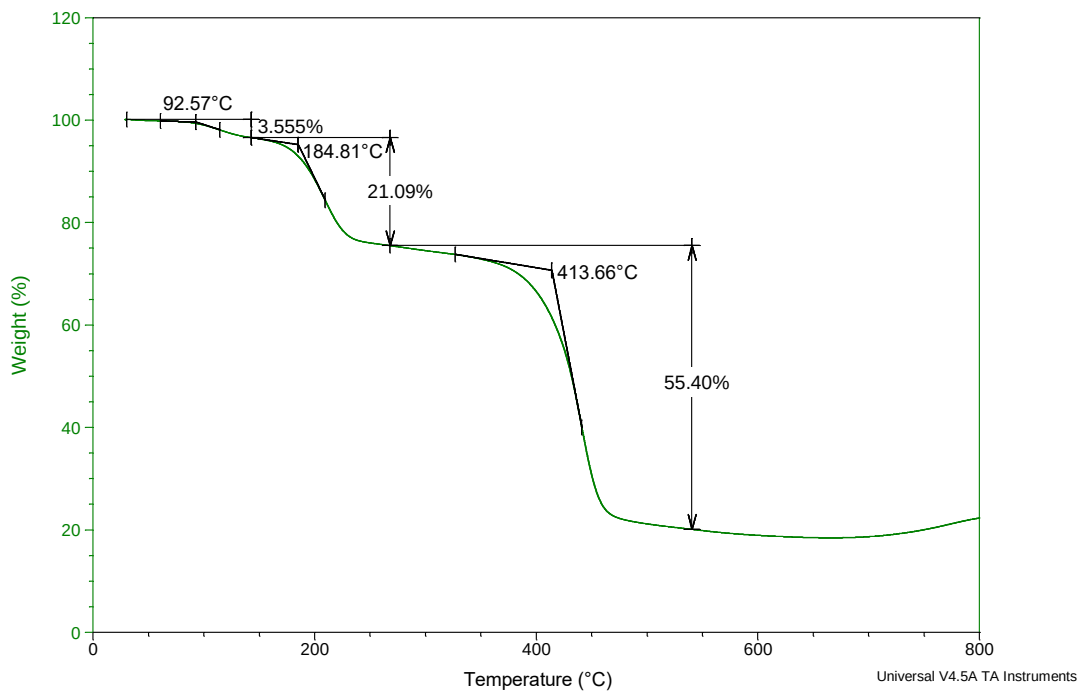


Figura 48. Termograma TGA en atmósfera de N_2 de la membrana polimérica **elaborada en cloroformo.**

Dicho lo anterior, las membranas poliméricas elaboradas en cloroformo se sometieron a un tratamiento de secado a vacío por aproximadamente 12 horas. Posteriormente, se realizó nuevamente una termogravimetría para corroborar que la membrana se encontrara libre de disolvente (Figura 49).

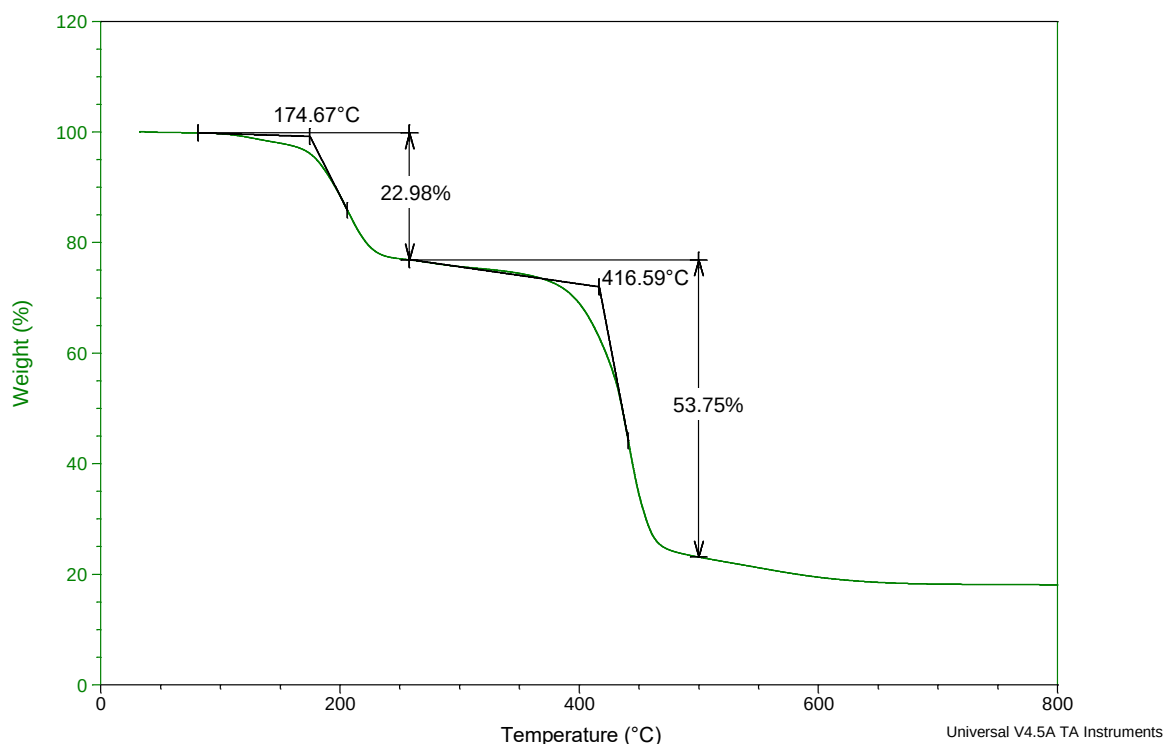


Figura 49. Termograma TGA en atmósfera de N_2 de la membrana polimérica **elaborada en cloroformo posterior al proceso de secado.**

Como puede observarse, en efecto, se observa la eliminación completa del disolvente. De tal manera que, las membranas elaboradas en cloroformo, posteriormente sometidas a un tratamiento de secado, fueron las seleccionadas para ser depositadas con oro mediante la técnica de pulverización catódica y así, ser probadas como sustrato polimérico en los experimentos de transformación espontánea sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas.

3.4. Formación de nanopartículas metálicas

Los experimentos realizados para lograr la formación de las nanopartículas de oro se llevaron a cabo usando como sustrato las películas poliméricas elaboradas en cloroformo con el polímero **1c**, previamente secadas, de masa molecular, es decir, de viscosidad inherente, en la media. Con dicho polímero se realizaron tres diferentes series y cada una por duplicado, cada serie con un desfase de 7 días y una de ellas depositada y montada por otro experimentador, de tal manera que fuese posible comprobar repetibilidad y reproducibilidad del experimento.

La película metálica se depositó mediante la técnica de pulverización catódica; en todos los experimentos el depósito correspondiente fue de un grosor de 2.0 nm. Los experimentos fueron seguidos semanalmente mediante espectroscopía electrónica de barrido SEM por 10 semanas: el tiempo inicial, t_0 , corresponde al momento inmediato después del depósito del metal, t_1 corresponde a los 7 días después del depósito y así sucesivamente

La Figura 50 muestra el cambio que la película sufrió en tiempos diferentes. En dichas imágenes, se observa claramente la apertura de la película metálica, lo que, sin más, **comprueba la síntesis de nanopartículas de oro mediante la transformación espontánea sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas**. Sin embargo, a la magnificación en la que se encuentra no es apreciable el ordenamiento de los átomos de oro, por lo que es necesario analizar con más cercanía las muestras.

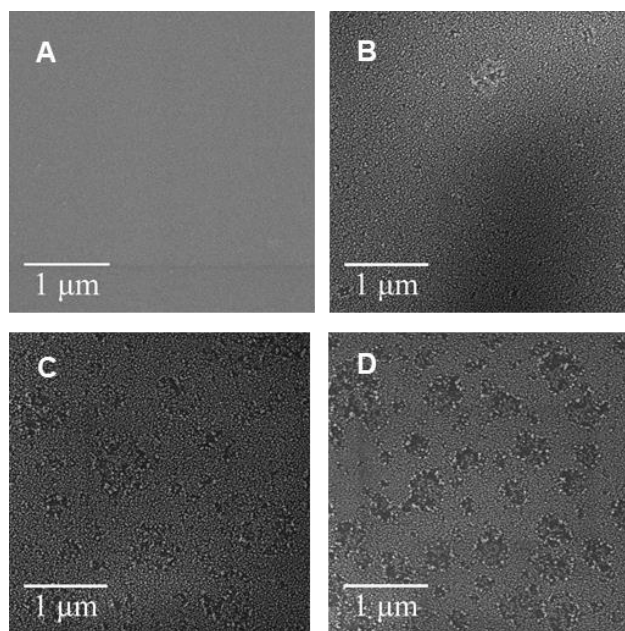


Figura 50. Micrografías SEM ampliación $\times 25,000$. Cambio observable en la película metálica debido a la transformación sólido-sólido a NPs. A) experimento en t_0 (día 0); B) experimento en t_3 (día 21); C) experimento en t_4 (día 28); D) experimento en t_5 (día 35).

Las micrografías SEM muestran de manera indiscutible el proceso de formación de nanopartículas. Dichas imágenes pueden ser procesadas para obtener más información, como se observa en la Figura 51, al obtener una distribución normal de los diámetros de las nanopartículas mediante la elaboración de histogramas.

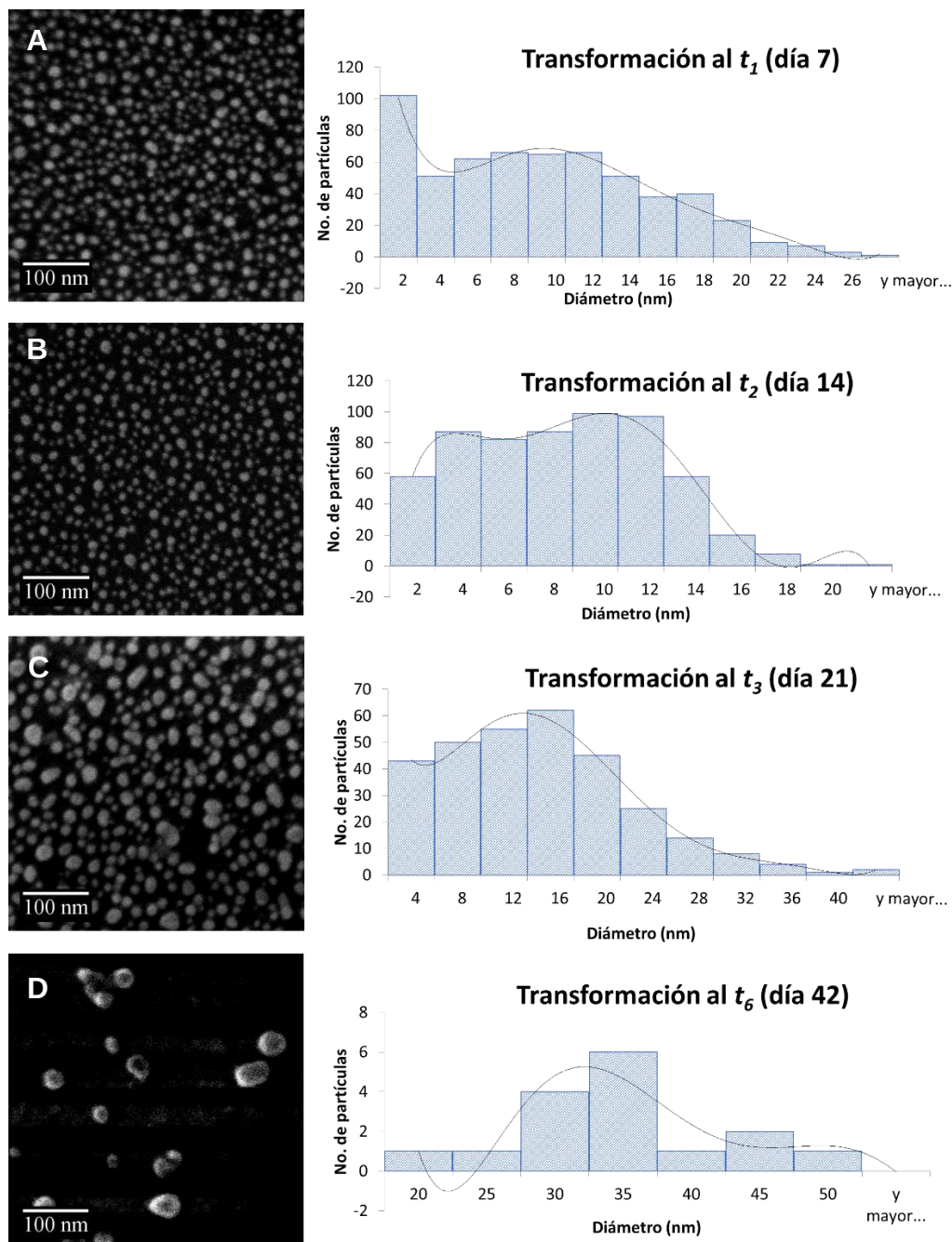


Figura 51. Micrografías SEM ampliación x200,000 y distribución normal del diámetro de las NPs. A) Transformación ocurrida al t_1 (día 7); B) Transformación ocurrida al t_2 (día 14); C) Transformación ocurrida al t_3 (día 21); D) Transformación ocurrida al t_6 (día 42).

Como se visualiza en las Figuras 50 y 51, la transformación sólido-sólido de películas metálicas delgadas a nanopartículas metálicas se lleva a cabo de manera gradual. Además, durante los experimentos, se observó que, a partir de la tercera semana, nanopartículas cristalinas se encontraban presentes, mismas que al paso del tiempo aumentaban en cantidad y tamaño y, a su vez, definían una forma. Dentro de análisis elaborados, se hallaron estructuras cristalinas tubulares, hexagonales y triangulares (Figura 52).

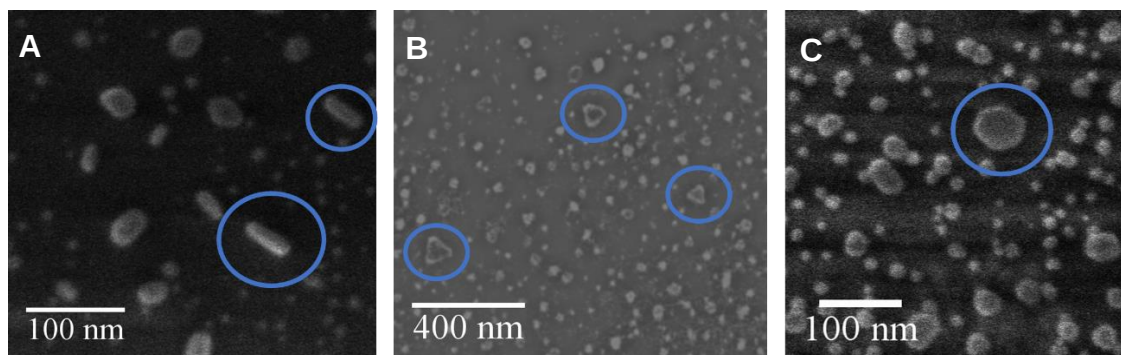


Figura 52. Micrografías SEM. A) Estructura cristalina tubular observada al t_3 (día 21); B) Estructuras cristalinas triangulares observadas al t_5 (día 35); C) Estructura cristalina hexagonal observada al t_8 (día 56).

Como puede observarse, la transformación sólido-sólido de película a nanopartículas puede subdividirse en formación de nanopartículas y formación de nanocristales; la formación de las nanopartículas esféricas se lleva a cabo debido al acomodo de los átomos del metal energéticamente estables, mientras que la formación de los nanocristales es un arreglo menos estable de los átomos del metal, los cuales establecen direcciones cristalográficas que favorecen el crecimiento hacia una geometría en específico para minimizar su energía.

El crecimiento de los nanocristales presentes en la muestra, se siguió mediante espectroscopía electrónica de transmisión con la técnica STEM y se observó lo siguiente:

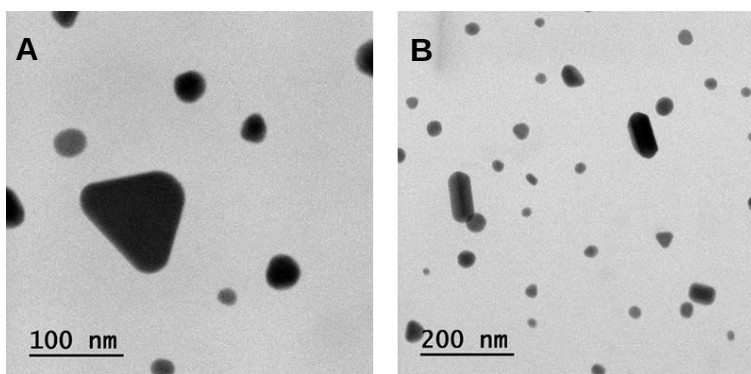


Figura 53. Micrografías STEM de nanocristales observados en el sustrato polimérico **1c** tres meses posteriores al depósito de la película metálica.

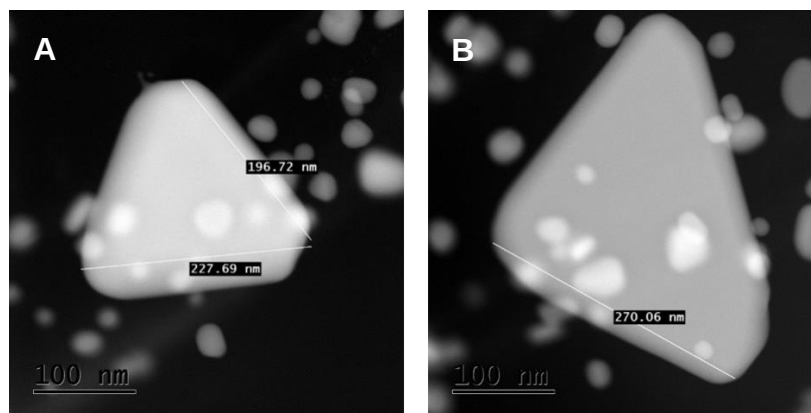


Figura 54. Micrografías STEM de nanocristales observados en el sustrato polimérico **1c** cinco meses posteriores al depósito de la película metálica.

Junto con la Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM, se realizó un análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva, EDS, el cual permite observar y caracterizar la superficie del material. Mediante EDS los Rayos X, generados por la muestra son colectados, obteniendo así análisis de composición química (Figura 55) e imágenes de la distribución de las fases (distribución de elementos) presentes en la muestra (Figura 56).

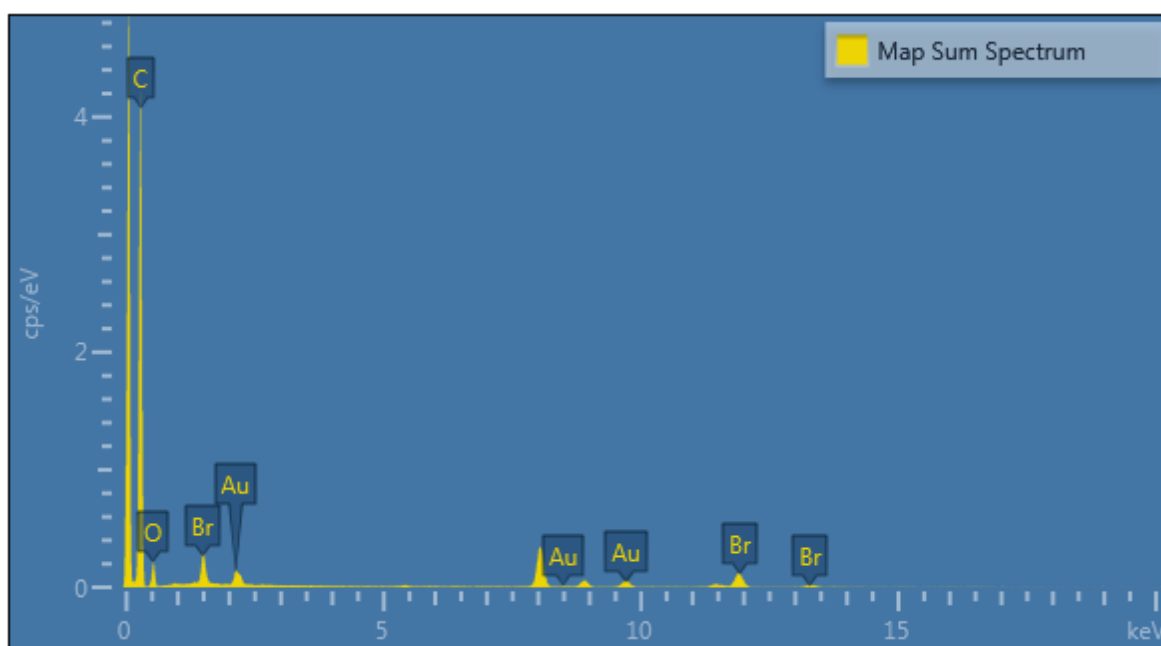


Figura 55. Espectro EDS del nanocomposito polímero-AuNPs correspondiente a la figura 52-A. Análisis de composición química.

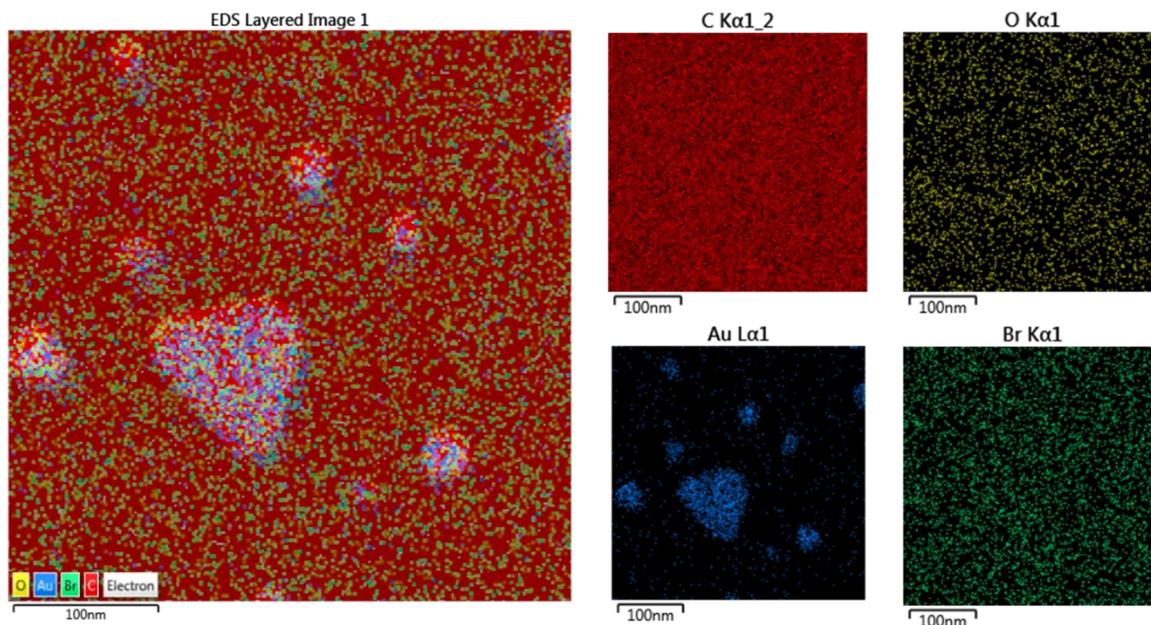


Figura 56. Espectroscopia de Energía Dispersiva. Análisis de la distribución de elementos presentes en la muestra.

El espectro EDS comprueba la permanencia del metal en su estado elemental, es decir, las nanopartículas son netamente de Au y ningún tipo de óxido metálico fue formado.

3.4.1. Efecto de la masa molecular polimérica sobre la síntesis de nanopartículas

Posterior a los resultados presentados con anterioridad, y habiendo comprobado que la transformación espontánea sólido-sólido de la película delgada metálica a AuNPs se realizó con éxito, se elaboraron dos experimentos en donde el sustrato polimérico, a pesar de ser de la misma estructura **1c**, difería en su masa molecular.

Para fines prácticos dentro de este estudio, nos referiremos al material polimérico de baja masa molecular como el *sustrato A*, con un valor de viscosidad inherente de 0.09 dl/g y al material polimérico de alta masa molecular como el *sustrato B*, con un valor de viscosidad inherente de 0.86 dl/g.

Al igual que en el primer experimento realizado, se llevó a cabo, por medio de la técnica de pulverización catódica, un depósito de 2 nm sobre los sustratos y se monitoreó la transformación durante 10 semanas por Microscopía Electrónica de Barrido y se observó que en ambos sustratos ocurrió la transformación a AuNPs (Figura 57). Comparando las

imágenes A2 y B2, correspondientes a t_3 (día 21), se puede observar que la cinética de la transformación en donde el sustrato es de mayor masa molecular (*sustrato B*) es más rápida ya que, para este punto, la película se encuentra más abierta y las partículas formadas son de mayor tamaño que en el *sustrato A*. Sin embargo, al pasar los días, se observó que la transformación en el *sustrato B* quedó aparentemente detenida al no verse un incremento en el tamaño de las partículas, mientras que en el *sustrato A* sí lo hubo, como lo muestran las Figuras A3 y A4.

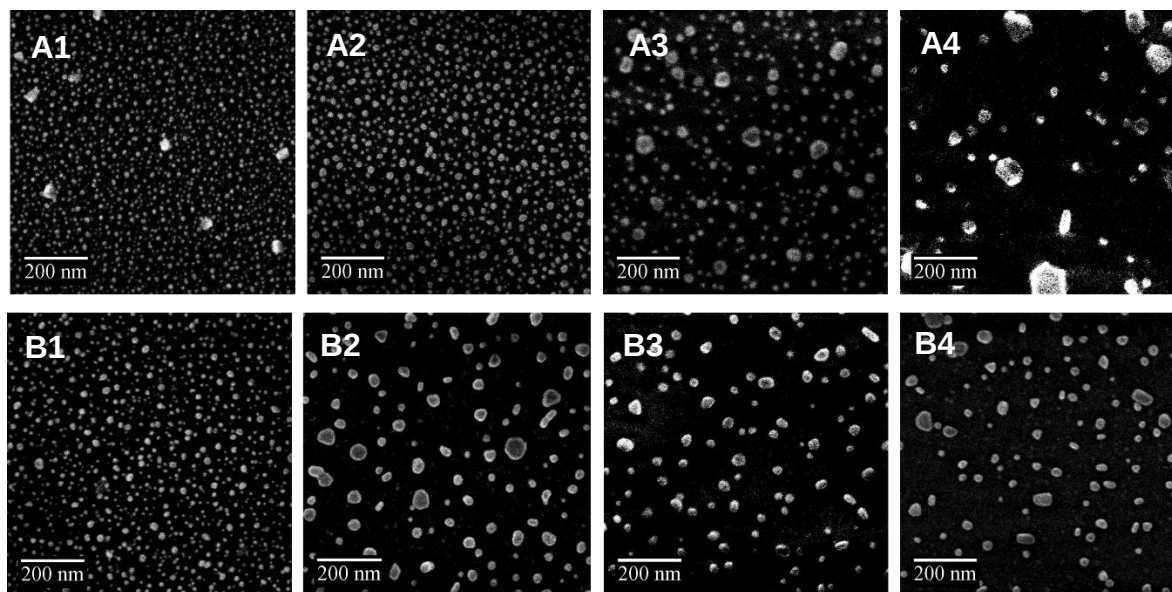


Figura 57. Micrografías SEM estudio de la masa molecular. A1) Sustrato A t_1 ; A2) Sustrato A t_3 ; A3) Sustrato A t_5 ; A4) Sustrato A t_9 ; B1) Sustrato B t_1 ; B2) Sustrato B t_3 ; B3) Sustrato B t_5 ; B4) Sustrato B t_9 .

Para confirmar las observaciones anteriores, se realizó la distribución normal del diámetro de las nanopartículas mediante la elaboración de histogramas (Figura 58); los gráficos de la imagen corresponden a las micrografías observadas en la Figura 57.

Posterior a los histogramas, para visualizar de manera más sencilla los resultados de las transformaciones, se muestra una gráfica comparativa de los diámetros promedio de las nanopartículas (Figura 59, gráficos cuadrados) y, adicionalmente, se muestran los índices de polidispersidad de ambos sustratos en los cuatro tiempos correspondientes (Figura 59, gráficos circulares)

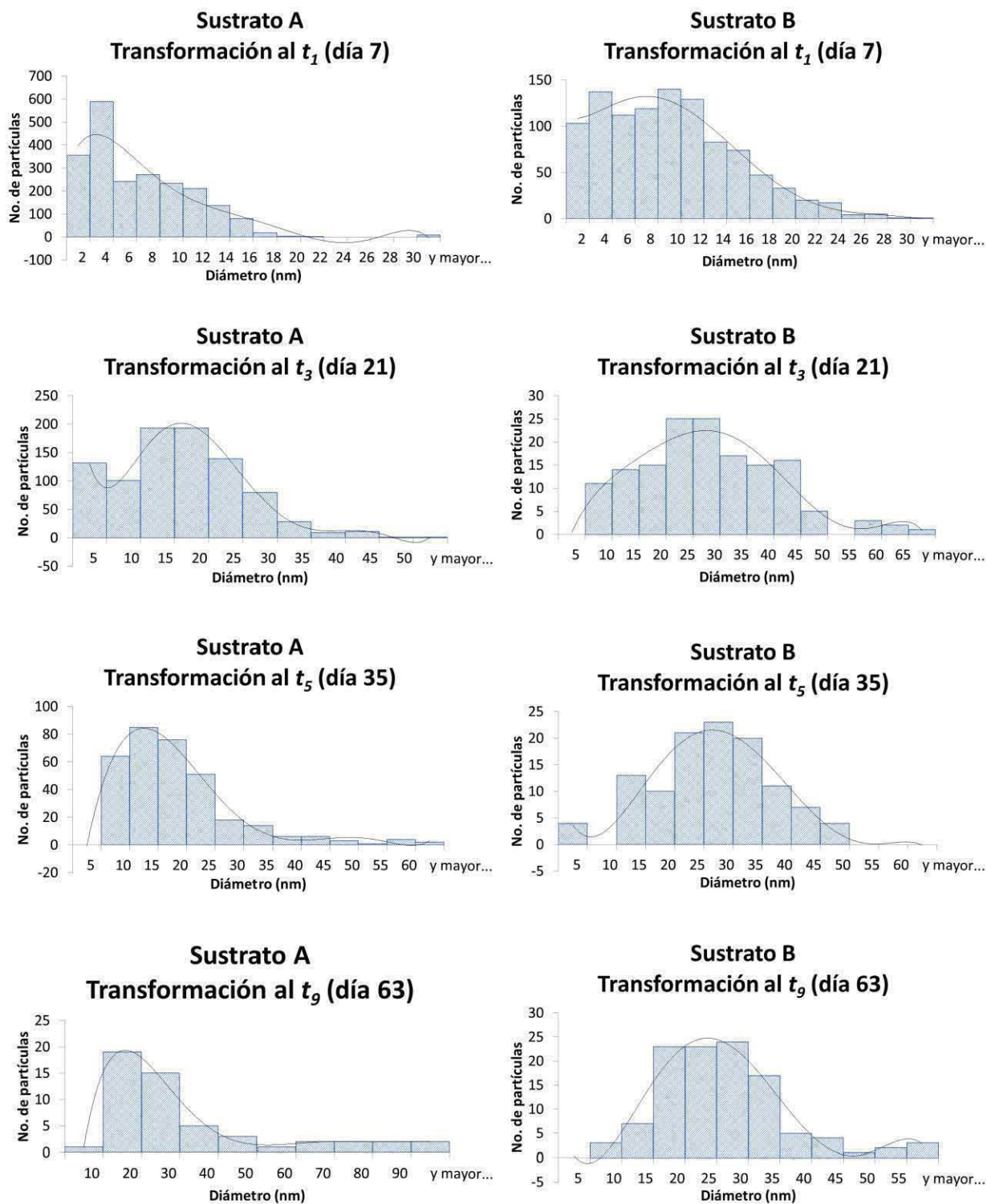


Figura 58. Gráficos de la distribución normal del diámetro de las nanopartículas en la transformación de los sustratos A y B a cuatro tiempos diferentes.

Comparativa del crecimiento de las nanopartículas de Au

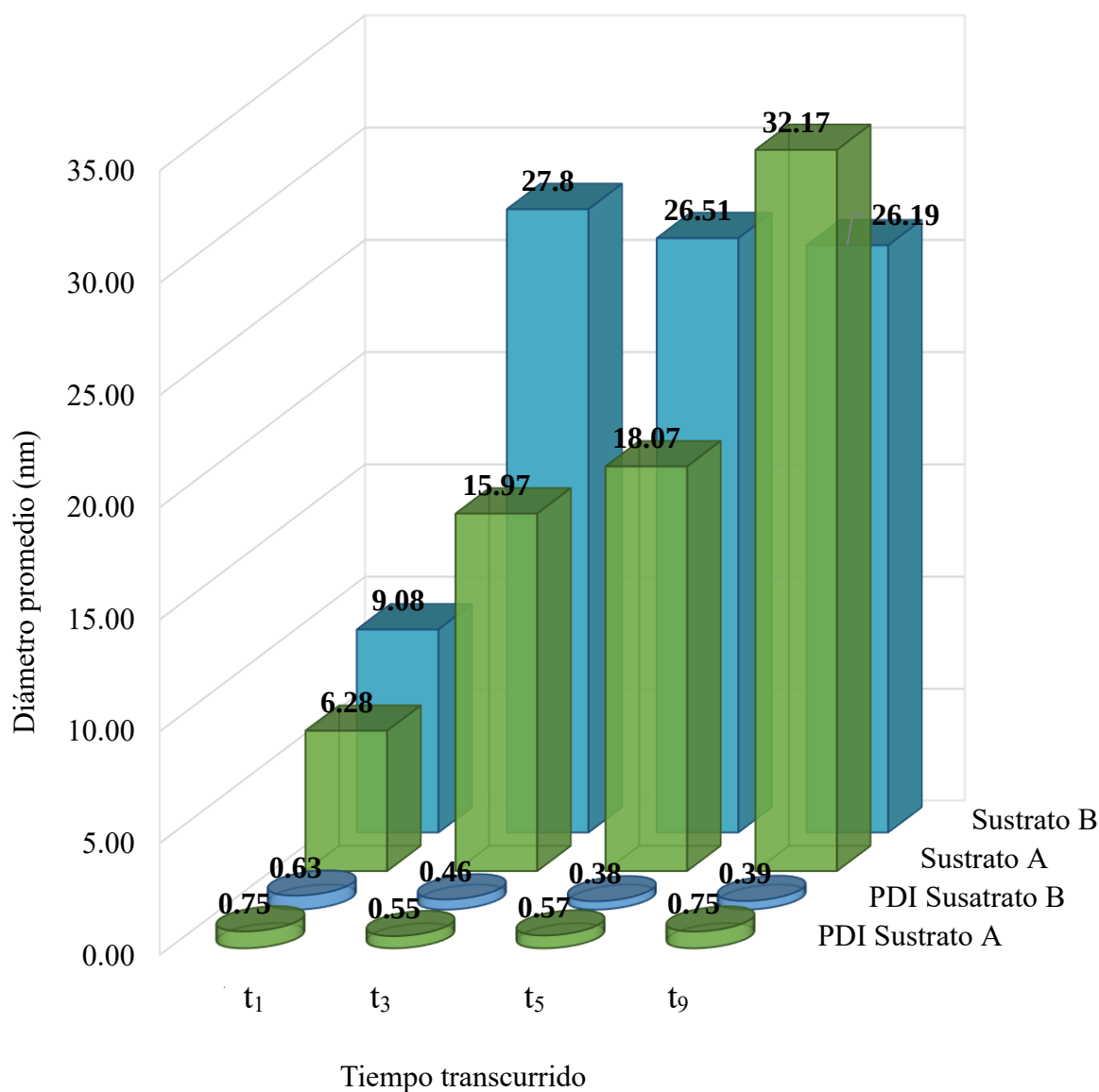


Figura 59. Gráfico comparativo del crecimiento de las nanopartículas y el índice de polidispersidad en los sustratos A y B en diferentes tiempos.

Los índices de polidispersidad, PDI, fueron calculados para cada tiempo de ambos sustratos mediante el cociente de la desviación estándar (σ) sobre el diámetro promedio de las nanopartículas (d), En la Tabla 13 se reportan los resultados de dichos cálculos.

Tabla 13. Cálculo de desviación estándar y PDI de los sustratos A y B en los tiempos t_1 , t_3 , t_5 y t_9 .

	Tiempo transcurrido	Diámetro promedio, d (nm)	Desviación estándar, σ (nm)	Índice de polidispersidad, PDI
Sustrato A	t_1 (día 7)	6.28	4.73	0.75
	t_3 (día 21)	15.97	8.72	0.55
	t_5 (día 35)	18.07	10.36	0.57
	t_9 (día 63)	32.17	24.05	0.75
Sustrato B	t_1 (día 7)	9.08	5.71	0.63
	t_3 (día 21)	27.80	12.79	0.46
	t_5 (día 35)	26.51	9.97	0.38
	t_9 (día 63)	26.19	10.20	0.39

Con dicho tratamiento de datos y gracias a los gráficos obtenidos, se corroboró lo observado en las micrografías SEM; la cinética del *Sustrato B* es más rápida, sin embargo, el crecimiento de las AuNPs se detiene.

El cálculo de los PDI muestra que las nanopartículas sobre el *Sustrato B* poseen las menores dispersidades; se observa que a pesar de que el diámetro promedio de las nanopartículas no aumenta con el paso del tiempo, las dispersidades disminuyen, por lo que puede pensarse que el sistema se encuentra en un proceso de homogeneización, sin embargo, para poder aseverarlo, es necesario la elaboración de más experimentos. Analizando ahora al *Sustrato A*, las nanopartículas, al menos en el tiempo estudiado, no mostraron un crecimiento máximo en el cual la cinética de la transformación se detiene y, dado que el crecimiento continúa, los índices de polidispersidad, como es de esperarse, son elevados y no muestran tendencia alguna.

Por otra parte, al igual que en el primer experimento exploratorio, se observó que la cinética de las nanopartículas cristalinas con geometrías específicas era diferente a la de las nanopartículas esféricas. Los estudios de microscopía electrónica de barrido mostraron que en el *Sustrato A*, la formación de los cristales comenzó desde el t_1 (día 7), tal y como se observa en la Figura 60, mientras que, en el *Sustrato B*, se observaron cristales hasta t_2 (día 14).

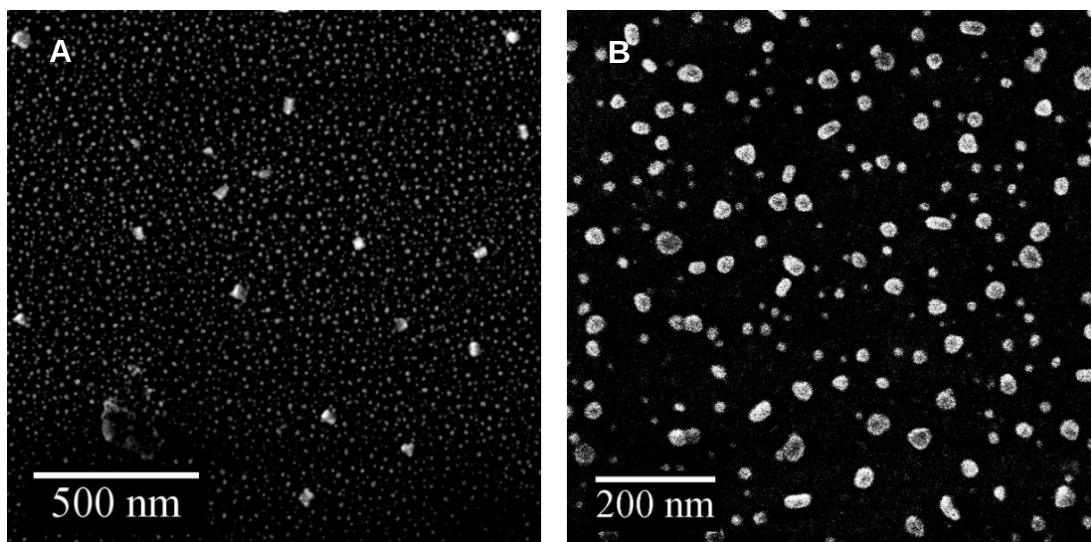


Figura 60. Micrografías SEM. A) Formación de cristales en el sustrato A al t_1 (7 días); B) Formación de cristales en el sustrato B al t_2 (14 días).

Una observación de suma importancia es sobre las geometrías formadas en cada sustrato; tal como en el primer experimento exploratorio se observaron estructuras cristalinas tubulares, triangulares y hexagonales. Sin embargo, deber recalcar que en el *sustrato B* se observó una proporción mayor de estructuras cristalinas con estructura tubular y triangular, mientras que en el *sustrato A* se observó una mayor proporción de estructuras hexagonales y, además, se observó la presencia de nuevas geometrías; cúbica y bipiramidal (Figura 61).

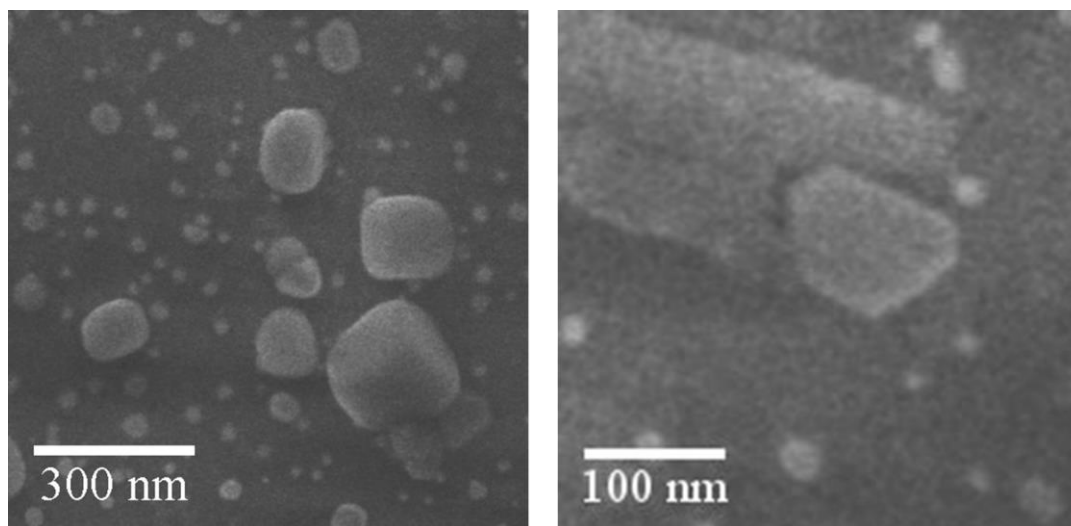


Figura 61. Micrografías SEM: nuevas geometrías observadas en el sustrato A.

3.4.2. Efecto de la presencia de grupos éter sobre la formación de nanopartícula

Habiendo corroborado que el polímero de estructura **1c** permite llevar a cabo la transformación sólido-sólido de películas delgadas a nanopartículas y, además, comprobando que la masa molecular del material polimérico influye en el proceso, se procedió a estudiar si la presencia de grupos éter de la cadena polimérica principal afecta en la transformación.

Para elaborar el presente estudio, se tomaron los resultados presentados por Ibáñez P.¹⁰⁷ respecto a la transformación de películas delgadas a nanopartículas de Au con el sustrato polimérico **2T**, cuya estructura se muestra en la Figura 62.

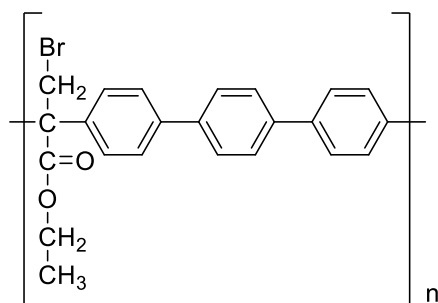


Figura 62. Estructura del polímero **2T** reportada por Ibáñez P.¹⁰⁷.

El polímero **2T** posee una viscosidad inherente alta, con un valor de 1.38 dL/g. Como observamos anteriormente, la viscosidad es un factor que afecta directamente a la transformación sólido-sólido de nanopartículas. Por tal motivo, el proceso de transformación reportado por Ibáñez P. será comparado con el resultado correspondiente al sustrato **B** presentado en este documento, debido a que también posee una viscosidad elevada.

La comparación fue realizada en el tiempo t_3 (día 21), ya que como se observó en la sección anterior, al tiempo t_3 (día 21) el Sustrato **B** con estructura **1c** mostró su máximo crecimiento en nanopartículas esféricas. Por tal motivo, se elaboró la distribución normal del diámetro de las partículas del polímero **2T** para el tiempo t_3 y se comparó con la respectiva del polímero **1c** (Figura 63).

Como se observa, al día 21 de la transformación, la película sobre el polímero **2T** (Figura 63A) se encuentra menos abierta que en el polímero **1c** (Figura 63B). Además, como la distribución lo indica, en el polímero **2T**, la frecuencia de nanopartículas menores a 5 nm es

demasiado alta, mientras que en el polímero **1c**, la frecuencia más alta corresponde a nanopartículas entre 20-30 nm.

Por otra parte, Ibáñez P. reporta la formación de estructuras cristalinas con diferentes geometrías al t_5 (día 35), mientras que en el polímero **1c sustrato B**, estructuras cristalinas con diversas geometrías fueron localizadas desde el t_2 (día 14).

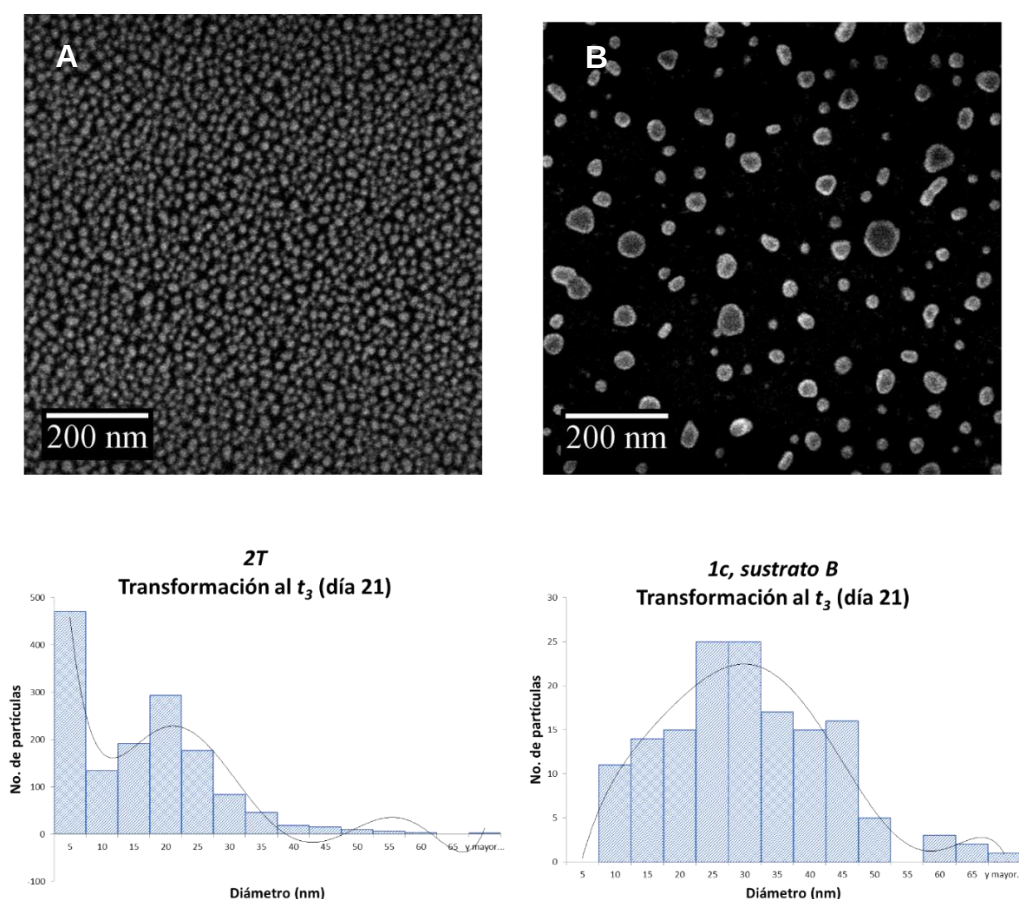


Figura 63. Comparativa del crecimiento de nanopartículas esféricas al tiempo t_3 (día 21) entre: A) polímero **2T** y B) polímero **1c**, sustrato B.

En resumen, tanto la cinética de la formación de nanopartículas esféricas como de nanopartículas cristalinas de diferentes geometrías es más rápida usando como matriz al polímero reportado en este trabajo (polímero **1c**). Dicho resultado lo atribuimos **i)** a la viscosidad del material, es decir, a la masa molecular de las cadenas poliméricas y **ii) a la estructura de la cadena principal del polímero** dado que el polímero de estructura **1c** confiere flexibilidad al material y, por ende, favorece la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas.

3.4.3. Estudio del mecanismo de formación de las nanopartículas

Es importante recalcar que, para cada análisis de SEM, se hizo uso de muestras diferentes ya que al entrar en contacto en una atmósfera de vacío el proceso de transformación sólido-sólido queda detenido. Por tal motivo, la complejidad de analizar la muestra y encontrar un posible mecanismo de formación de las nanopartículas.

Antes de adentrarse a un posible mecanismo de formación, es necesario tener bien en claro que ciertos factores contribuyen directamente, como la composición química del polímero, la presencia de plastificantes, interacción de van der Waals, *dewetting* en estado sólido, energía interfacial película-superficie y tensión superficial. Sin embargo, pareciera que el factor clave es la estructura del polímero multifuncional; contiene grupos funcionales tales como bromometil y grupos carboxílicos los cuales resultan en la superficie estructural necesaria para la transformación espontánea película-partícula, sin mencionar los grupos éter flexibles que favorecen aún más la transformación.

Si bien el mecanismo detallado de este complejo fenómeno aún se encuentra en cuestión, mediante este trabajo, gracias a los análisis de microscopia electrónica de barrido, SEM, se pudieron observar imágenes de aparente coalescencia entre las nanopartículas (Figura 64).

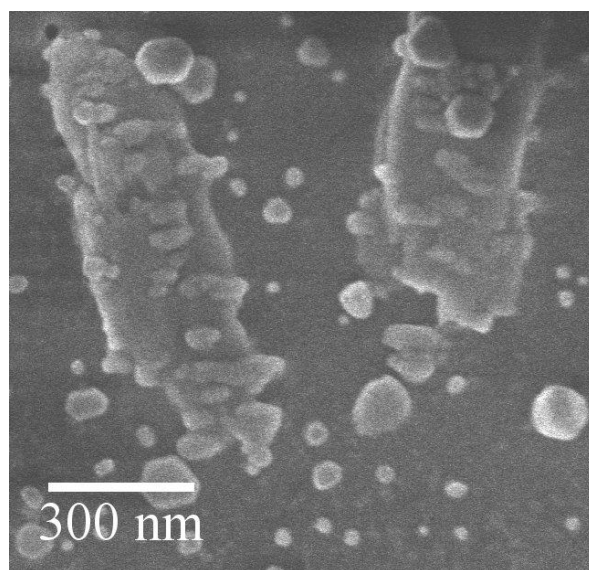


Figura 64. Micrografía SEM: prueba de coalescencia en las AuNPs sobre sustrato polimérico **1c**.

El mecanismo de formación de las nanopartículas no fue estudiado en su totalidad, sin embargo, la presente tesis se muestra como un gran avance para comprender este fenómeno y, además, da la pauta de inicio para posteriores investigaciones en esta rama.

Capítulo 4.

Conclusiones

Se llevó a cabo exitosamente la síntesis de un nuevo polímero derivado de bromopiruvato de etilo con 1,2-difenoxietano mediante la reacción de polihidroxiálquilación catalizada por superácidos.

Se logró establecer las condiciones óptimas (concentración de los monómeros, acidez del medio, temperatura y tiempo de reacción) para la síntesis del polímero multifuncional de alta masa molecular derivado de bromopiruvato de etilo con 1,2-difenoxietano.

Se logró obtener una serie de diferentes masas moleculares del polímero **1c** sintetizado.

Se realizó la caracterización del polímero sintetizado por distintas técnicas como lo es la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), y la resonancia magnética nuclear (RMN) en una y dos dimensiones.

Usando como base el estudio de los mecanismos de reacción ya publicados de diversos polímeros sintetizados mediante la misma reacción de policondensación aquí presentada, se propuso el mecanismo de reacción para la polihidroxiálquilación superácida de bromopiruvato de etilo con 1,2-difenoxietano.

Se estudiaron diversas propiedades del material como es: la solubilidad, viscosidad inherente y las propiedades térmicas.

Se lograron elaborar membranas poliméricas mediante la técnica de Casting y se determinó que el disolvente más conveniente para fabricarlas es el cloroformo. Así mismo, se logró retirar el disolvente residual mediante un tratamiento de secado al vacío.

Se observó el fenómeno de transformación espontánea de películas metálicas de oro a nanopartículas del metal, en donde se usó como sustrato las membranas poliméricas libres de disolvente del polímero con estructura **1c**.

Se descubrió que la masa molecular del sustrato polimérico es un factor que afecta en la transformación; a mayor masa molecular, la cinética de la transformación disminuye.

Se observó que, al detenerse la cinética de la transformación, el sistema tiende a la homogeneización, mostrando así que, a mayor masa molecular, se obtienen índices de polidispersidad menores, es decir, el sistema es menos disperso.

Se comprobó que los fragmentos de éter en la cadena polimérica principal afectan directamente a la transformación, siendo beneficioso debido a la flexibilidad que aporta.

Se observó la formación de cristales cúbicos, geometría que, en estudios previos de la presente metodología, no había sido reportada.

Se obtuvieron, mediante SEM, imágenes de coalescencia entre cristales del metal, mostrándose como un gran avance para la comprensión del fenómeno de transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas y dando la pauta para nuevas investigaciones, siendo tema central el complejo mecanismo que sigue esta metodología.

4.1. Trabajo a futuro

A raíz de los excelentes resultados obtenidos, se propone a futuro:

1. Encontrar y establecer las condiciones para optimizar la policondensación con ácido bromopirúvico y 1,2-difenoxietano para analizar si la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas se ve afectada. Así mismo, probar con diferentes monómeros aromáticos cuya estructura aporte mayor flexibilidad al polímero.
2. Ampliar y aunar más en el estudio de la microscopía. Dicha técnica es muy útil ya que con tan solo las micrografías SEM y un software como image J para analizarlas, es posible comprender mejor el fenómeno al obtener más información de la que aquí fue presentada: calcular espacio interpartícula y/o calcular el diámetro promedio de las nanopartículas a medida que el experimento avanza. De igual forma, mediante microscopía TEM, bajo la técnica HRTEM, es posible observar el ordenamiento atómico para así obtener datos cristalográficos.
3. Realizar estudios de microscopía de fuerza atómica, AFM, para estudiar de manera más completa la coalescencia entre las nanopartículas, contribuyendo así a encontrar el mecanismo de la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas.
4. Elaborar estudios por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS, para determinar la composición superficial del material polimérico para comprobar la presencia de los grupos funcionales y así corroborar su participación en el mecanismo de la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas.

Bibliografía

1. Akay, M. *Introduction to Polymer Science and Technology*; Mustafa Akay & Ventus Publishing ApS, 2012; p 13.
2. Wade, L. G. *Química Orgánica*; Pearson: México, 2011; Vol. II, p 1222.
3. Carraher, C. E. *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*; CRC press Taylor & Francis Group: Florida , 2008; pp 1-3.
4. Asociación Nacional de Industrias del Plástico A. C. <http://anipac.org.mx/> (consultado el 1 de agosto de 2018).
5. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. *Perfil de la fabricación de productos de plástico*; Censos Económicos; México, 2014.
6. Chemistry, I. U. o. P. a. A. IUPAC. <https://iupac.org/polymer-edu/what-are-polymers/> (consultado el 30 de noviembre de 2018).
7. Ege, S. *Química Orgánica. Estructura y reactividad.*, Tercera ed.; Reverté: Barcelona, 1998; Vol. II, pp 1252-1257.
8. Carraher, C. E.; Seymour, R. *Appl. Polym. Sci.* **1985**, 285, 13-47.
9. Bovey, F.; Winslow, F. *Macromolecules. An Introduction to Polymer Science*; Academic Press: Nueva York, 1979; pp 2-4.
10. Tieke, B.; Rabindranath, R.; Zhang, K.; Zhu, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 830-845.
11. March, J.; Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, Sexta ed.; John Wiley & Sons: USA, 2007; pp 713-714.
12. Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Lazo, L. M.; G. Hernández, M. d. C.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Ruiz-Treviño, A.; Fritsch, D.; Cuellas, D.; Fernandez-G, J. *High Perform. Polym.* **2007**, 19, 638-648.
13. Baeyer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 1094-1100.
14. Marcial Hernández, R. *Síntesis de polímeros basados en ninhidrina y compuestos aromáticos mediante catálisis superácida*; Tesis maestría; UNAM: CDMX, 2014.

15. Sumerford, W. *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.* **1945**, 34, 259.
16. Primo Yúfera, E. *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria*; Reverté: Barcelona, 1996; Vol. I, pp 300-301.
17. Turusov, V.; Rakitsky, V.; Tomatis, L. *Environ. Health Perspect.* **2002**, 110 (2), 125-128.
18. García, J.; Gallego, C.; Font, G. *Rev. Toxicol.* **2015**, 32 (2), 144-160.
19. Hernández Cruz, O. *Polihidroxialquilación no estequiométrica de alpha-dicetonas con compuestos aromáticos catalizada por superácidos*; Tesis doctoral; UNAM: CDMX, 2016.
20. Sheldon, R. A.; van Bekkum, H. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*; WILEY-VCH: Weinheim, 2001; pp 173-174.
21. Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications*; WILEY-VCH: Weinheim, 2010; pp 780, 781.
22. Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. *Chem. Commun.* **2004**, 8, 1030-1031.
23. Klumpp, D. A. *Recent. Res. Desv. Organic Chem.* **2001**, 5, 193.
24. Hall, N. F.; Connant, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49 (12), 3062-3070.
25. Gillespie, R. J.; Peel, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, No. 95, 5173.
26. Olah, G.; Surya Prakash, G. K.; Molnár, Á.; Sommer, J. *Superacid Chemistry*, Segunda ed.; New Jersey, 2009; pp 4-7.
27. Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G. *Macromolecules* **2001**, 34, 1122-1124.
28. Olah, G.; Klumpp, D. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37 (4), 211-220.
29. Zolotukhin, M.; Fomina, L.; Salcedo, R.; Sansores, L. *Macromolecules* **2004**, 37, 5140-5141.
30. López Lira, A.; Zolotukhin, M.; Fomina, L.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, 16, 227-239.
31. Tracy, A.; Abbott, M.; Klumpp, D. *Synth. Commun.* **2013**, 43, 2171-2177.

32. Gasonoo, M.; Reddy Naredla, R.; Nilsson Lill, S.; Klumpp, D. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11758-11765.
33. Romero Nieto, D.; Fomine, S.; Zolotukhin, M.; Fomina, L.; Gutiérrez Hernández, M. d. C. *Macromol. Theory Simul.* **2009**, *18*, 138-144.
34. Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11081-11084.
35. Yamazaki, T.; Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5749-5752.
36. Klumpp, D.; Yeung, Y.; Prakash, G. K.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4481-4484.
37. Ramos Peña, E.; Zolotukhin, M.; Fomine, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6227-6235.
38. Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Lazo, M.; Salcedo, R.; Sansores, L.; Cedillo, G.; Colquhoun, H.; Khalizov, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6005-6014.
39. Guzman-Gutierrez, M. T.; Nieto, D.; Fomine, S.; Morales, S.; Zolotukhin, M.; G. Hernández, M. C.; Kriceldorf, H.; Wilks, E. *Macromolecules* **2011**, *44*, 194-202.
40. Laitinen, H.; Harris, W. *Análisis químico. Texto avanzado y de referencia*; Reverté: Barcelona, 1982; pp 97-98.
41. Olvera, L. I.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Cárdenas, J.; Ruiz-Treviño, ; Villers, D.; Ezquerro, T.; Prokhorov, E. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7245-7256.
42. Kray, W.; Rosser, R. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (7), 1186-1189.
43. Diaz, A.; Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Manero, O.; Cedillo, G.; Velasco, V.; Guzman, M. T.; Fritsch, D.; Khalizov, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 183-187.
44. Odian, G. *Principles of Polymerization*, Cuarta ed.; John Wiley & Sons: Nueva York, 2004; pp 39-80.
45. Ozmir, E.; Odian, G. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1089-1097.
46. Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4776-4783.

47. Lenz, R.; Handlovits, C.; Smith, H. *Polym. Sci.* **1962**, 58, 351-367.
48. Miyatake, K.; Hlil, A.; Hay, A. *Macromolecules* **2001**, 34, 4288-4290.
49. Olvera Garza, L. I. *Nuevos polímeros y co-polímeros fluorados obtenidos mediante policondensación no estequiométrica.*; Tesis doctoral; UNAM: CDMX, 2015.
50. Gutiérrez Hernández, M. *Síntesis y propiedades de nuevos polímeros basados en la isatina y sus derivados.*; Tesis doctoral.; UNAM: CDMX, 2010.
51. Cruz Rosado, A. *Síntesis de polímeros basados en 4-heterociclohexanonas y compuestos aromáticos catalizada por medio superácido.*; Tesis de maestría; UNAM: CDMX, 2011.
52. Pradeep, T. *A textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, Primera ed.; McGraw Hill: Nueva Delhi, 2012; pp 12-16.
53. Feynman, R. *Eng. Sci.* **1960**, 23 (5), 22-36.
54. Goddard, W.; Brenner, D.; Lyschevski, S.; Iafrate, G. *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology*, Segunda ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: Londres, 2007; pp 2-1,3-2,20-3.
55. *Nanoscience and nanotechnologies*; The Royal Society & The Royal Academy of Engineering: Londres, 2004.
56. *Communication from the commission to the european parliament, the council and the european economic and social committee*; Second Regulatory Review on Nanomaterials; European Commission: Bruselas, 2012.
57. Adams, F.; Barbante, C. *Spectrochim. Acta, Part B* **2013**, 86, 3-13.
58. De Dios, A. S.; Díaz-García, M. E. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 666, 1-22.
59. Armarego, W. L. Chapter 7. Nanomaterials and Nanotechnology. In *Purification of Laboratory Chemicals*, Octava ed.; Butterworth Heinemann: Australia, 2017; pp 1065-1106.
60. Kreyling, W.; Semmler-Behnke, M.; Chaudhry, Q. *Nano Today* **2010**, 5, 165-168.
61. Dolez, P. *Nanoengineering. Global Approaches to Health and Safety Issues*, Primera ed.; Elsevier: Amsterdam, 2015; pp 5-16.

62. Zivic, F.; Grujovic, N.; Ahad, I.; Brabazon, D. *Commercialization of Nanotechnologies- A Case Study Approach*, Primera ed.; Springer International Publishing: Suiza, 2018; pp 15-17.
63. Cunningham, A.; Bürgi, T. Bottom-up Organisation of Metallic Nanoparticles. In *Amorphous Nanophotonics*, Primera ed.; Springer: Berlin, 2013; pp 1-37.
64. Rotello, V. *Nanoparticles. Building Blocks for Nanotechnology*, Primera ed.; Springer Science: Nueva York, 2004; pp 32, 201-32, 222.
65. El-Sayed, M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257-264.
66. Kuladeep, R.; Jyothi, L.; Chakradahr, S.; Rao, D. N. *Opt. Eng.* **2014**, *53*, 071823-1 - 071823-4.
67. Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, *382*, 607-609.
68. Kaul, S.; Chinnayelka, S.; McShane, J. *Optical Fibers and Sensors for Medical Applications* **2004**, *5317*, 224-233.
69. Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298*, 2176-2179.
70. Elahi, N.; Kamali, M.; Hdi Baghersad, M. *Talanta* **2018**, *184*, 537-556.
71. Tomar, A.; Garg, G. *Global J. Pharmacol.* **2013**, *7*, 34-38.
72. Versiani, A.; Andrade, L.; Martins, E.; Scalzo, S.; Geraldo, J.; Chaves, C.; Ferreira, D.; Ladeira, M.; Guatimosim, S.; Ladeira, L.; da Fonseca, F. *Future Virol.* **2016**, *11* (4), 293-309.
73. Yeh, Y.; Czeran, B.; Rotello, V. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1871-1880.
74. Pareek, V.; Bhargava, A.; Gupta, R.; Jain, N.; Panwar, J. *Adv. Sci. Eng. Med.* **2017**, *9* (7), 527-544.
75. Mieszawska, A.; Mulder, W.; Fayad, Z.; Cormode, D. *Mol. Pharmaceutics* **2013**, *10*, 831-847.
76. Dykman, L.; Khlebtsov, N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2256-2282.
77. Her, S.; Jaffray, D.; Allen, C. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2017**, *109*, 84-101.

78. Kumar, A.; Mazinder Boruah, B.; Liang, X. *J. Nanomater.* **2011**, 2011, 1-17.
79. Sharma, N.; Bhatt, G.; Kothiyal, P. *Indian J. Pharm. Biol. Res.* **2015**, 3, 13-27.
80. Comber, J.; Bamezai, A. *J. Nanomed. Biother. Discovery* **2015**, 5, 139-143.
81. Daniel, M.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-346.
82. Sardar, R.; Funston, A.; Mulvaney, P.; Murray, R. *Langmuir* **2009**, 25, 13840-13851.
83. Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 638-665.
84. Herizchi, R.; Ababst, E.; Milani, M.; Akbarzadeh, A. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* **2014**, 1-7.
85. Jordan, J.; Jacob, K.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M.; Jasiuk, I. *J. Mater. Sci. Eng. A* **2005**, 393, 1-11.
86. Müller, K.; Bugnicourt, E.; Latorre, M.; Jorda, M.; Echegoyen Sanz, Y.; Lagaron, J.; Miesbauer, O.; Bianchin, A.; Hankin, S.; Böhlz, U.; Pérez, G.; Jesdinszki, M.; Lindner, M.; Schueuerer, Z.; Castelló, S.; Schmid, M. *Nanomaterials* **2017**, 7, 74-121.
87. Shenhar, R.; Norsten, T.; Rotello, V. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 657-669.
88. Pomogailo, A. D.; Kestelman, V. N. *Metallopolymer Nanocomposites*, Primera ed.; Springer: Berlin, 2005; pp 117-222.
89. Gann, J.; Mingdi, Y. *Langmuir* **2008**, 24, 5319-5323.
90. Li, C.; Benicewicz, B. *Macromolecules* **2005**, 38, 5929-5936.
91. Rubio, N.; Au, H.; Leese, H.; Hu, S.; Clancy, A.; Shaffer, M. *Macromolecules* **2017**, 50, 7070-7079.
92. Yang, F.; Ou, Y.; Yu, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69, 355-361.
93. Folarin, O.; Sadiku, E.; Maity, A. *Int. J. Phys. Sci.* **2011**, 6 (21), 4869-4882.
94. Schmid, G.; Bäuml, M.; Beyer, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 30, 181-183.
95. Zehner, R.; Lopes, W.; Morkved, T.; Jaeger, H.; Sita, L. *Langmuir* **1998**, 14, 241-244.
96. Lopes, W.; Jaeger, H. *Nature* **2001**, 414, 735-738.

97. Takele, H.; Schürmann, U.; Greve, H.; Paretkar, D.; Zaporojtchenko, V.; Faupel, F. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2006**, 33, 83-89.
98. Kim, G.; Wutzler, A.; Radusch, H.; Michler, G.; Simon, P.; Sperling, R.; Parak, W. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (20), 4949-4957.
99. Demir, M.; Gulgun, M.; Menciloglu, Y.; Erman, B.; Abramchuk, S.; Makhaeva, E.; Khokhlov, A.; Matveeva, V.; Sulman, M. *Macromolecules* **2004**, 37 (5), 1787-1792.
100. Esumi, K.; Suzuki, A.; Aihara, N.; Usui, K.; Toringoe, K. *Langmuir* **1998**, 14 (12), 3157-3159.
101. Grohn, F.; Bauer, B.; Akpalu, Y.; Jackson, C.; Amis, E. *Macromolecules* **2000**, 33 (16), 6042-6050.
102. Crooks, R.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34 (3), 181-190.
103. Hernández-Cruz, O.; Avila-Gutierrez, L.; Zolotukhin, M.; Monroy, B. M.; González, G.; Montiel, R.; Vera-Graziano, R.; Romero-Ibarra, J.; Novelo-Peralta, O.; Massó Rojas, F. *Nano Lett.* **2016**, 16, 5420-5425.
104. Jiménez Castillo, U.; Zolotukhin, M.; Fomina, L.; Romero Nieto, D.; Olvera Garza, L.; Fomine, S. *J. Mol. Model* **2013**, 19, 793-801.
105. Hernández Cruz, O.; Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Alexandrova, L.; Aguilar Lugo, C. *Macromolecules* **2015**, 48, 1026-1037.
106. Society, A. C. Division of Organic Chemistry. https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html (consultado el 26 de octubre de 2018).
107. Ibañez Pinacho, C. A. *Síntesis y caracterización de polímeros basados en ésteres de ácido bromopirúvico y compuestos aromáticos catalizada por superácidos*; Tesis de licenciatura; Universidad Nacional Autónoma de México: CDMX, 2018.

Anexo A. Métodos de purificación

A-1. Destilación a presión ambiente

Equipo:

1. Parrilla de calentamiento con agitación magnética
2. Barra de agitación magnética
3. Matraz redondo de dos bocas
4. Conexión
5. Termómetro
6. Refrigerante recto
7. Codo de destilación
8. Matraz de bola pequeño
9. Matraz de bola grande
10. Soporte universal

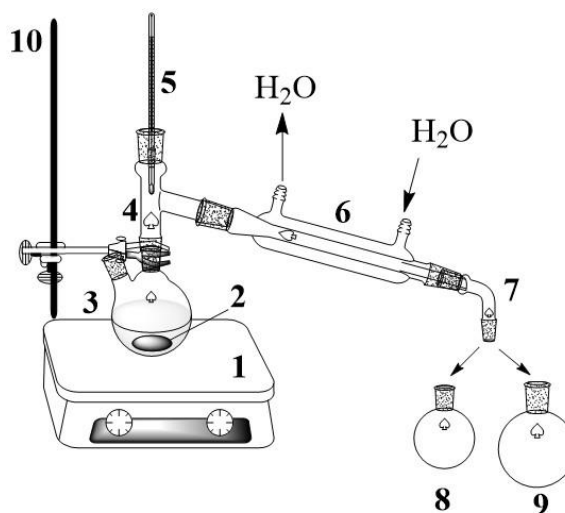


Figura A.1. Destilación a presión ambiente.

Procedimiento:

Se comienza montando el sistema como se muestra en el esquema de la Figura A.1. Primero se regula el flujo de agua y después se coloca el líquido a destilar en el matraz redondo (3) con ayuda de un embudo por la boca lateral. Se comienza a calentar con la agitación magnética, mientras que tanto el matraz (3) como la conexión (4) son cubiertos con papel aluminio para concentrar mejor el calor y, si es necesario, para fomentar el calentamiento, se hace uso de una pistola de calentamiento. Inicialmente debe ensamblarse el codo de destilación (7) con el matraz bola pequeño (8) para recolectar ahí una pequeña fracción del destilado (cabeza de destilación). Posteriormente, dicho matraz debe cambiarse por otro de mayor volumen (9) para recolectar el cuerpo de la destilación. Al quedar aproximadamente entre 20 y 10 mL en (3), debe detenerse el calentamiento y retirarse el papel aluminio sin detener la agitación magnética. Finalmente, el cuerpo del destilado recolectado en (9) se guarda y se etiqueta en un frasco limpio.

A-2. Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte

Equipo:

1. Parrilla de calentamiento con agitación magnética
2. Barra de agitación magnética
3. Matraz redondo de una boca
4. Soporte universal
5. Refrigerante de rosario
6. Adaptador de reducción
7. Termómetro
8. Refrigerante recto
9. Vaquita
10. Matraz de bola pequeño
11. Matraz de bola grande
12. Mangueras de hule
13. Conexión "T"
14. Medidor de flujo de N_2

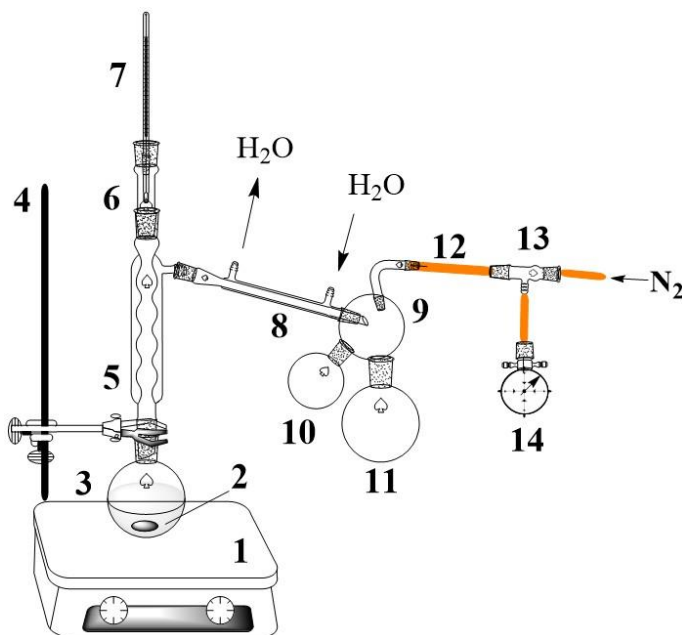


Figura A.2. Esquema del sistema de destilación a presión ambiente con atmósfera inerte.

Procedimiento:

Se inicia con el montaje del sistema como se muestra en el esquema de la Figura A.2. Para iniciar la destilación es necesario primero pasar flujo de nitrógeno, ayudándose del medidor de flujo de nitrógeno (13) y, de igual forma, se debe regular el flujo de agua. Hecho lo anterior, se coloca la sustancia a destilar en el matraz redondo de una boca (3), se comienza el calentamiento y la agitación y se cubre con papel aluminio tanto el matraz (3) como el refrigerante de rosario (5) para conservar el calor.

Iniciada la destilación, con un matraz pequeño (10) se recoge la cabeza de destilación. Posteriormente, debe girarse la conexión (9) para cambiarse el matraz de bola por uno de mayor volumen (11) y, así, recoger la fracción correspondiente al cuerpo de destilación. Finalmente, al restar entre 20 y 10 mL en (3), el papel aluminio se retira y se apaga el calentamiento mientras se mantiene la agitación magnética y el flujo de nitrógeno. Al encontrarse el sistema frío, este se desmonta y el destilado se guarda en un recipiente limpio, seco y etiquetado.

A-3. Destilación a vacío con atmósfera inerte

Equipo:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. Parrilla de calentamiento con agitación magnética | 8. Vaquita |
| 2. Barra de agitación magnética | 9. Matraz de bola pequeño |
| 3. Matraz redondo de dos bocas | 10. Matraz de bola grande |
| 4. Pistilo para burbujear N_2 | 11. Mangueras de hule |
| 5. Soporte universal | 12. Trampa fría |
| 6. Refrigerante de rosario | 13. Vaso Dewar |
| 7. Refrigerante recto | 14. Bomba de vacío |

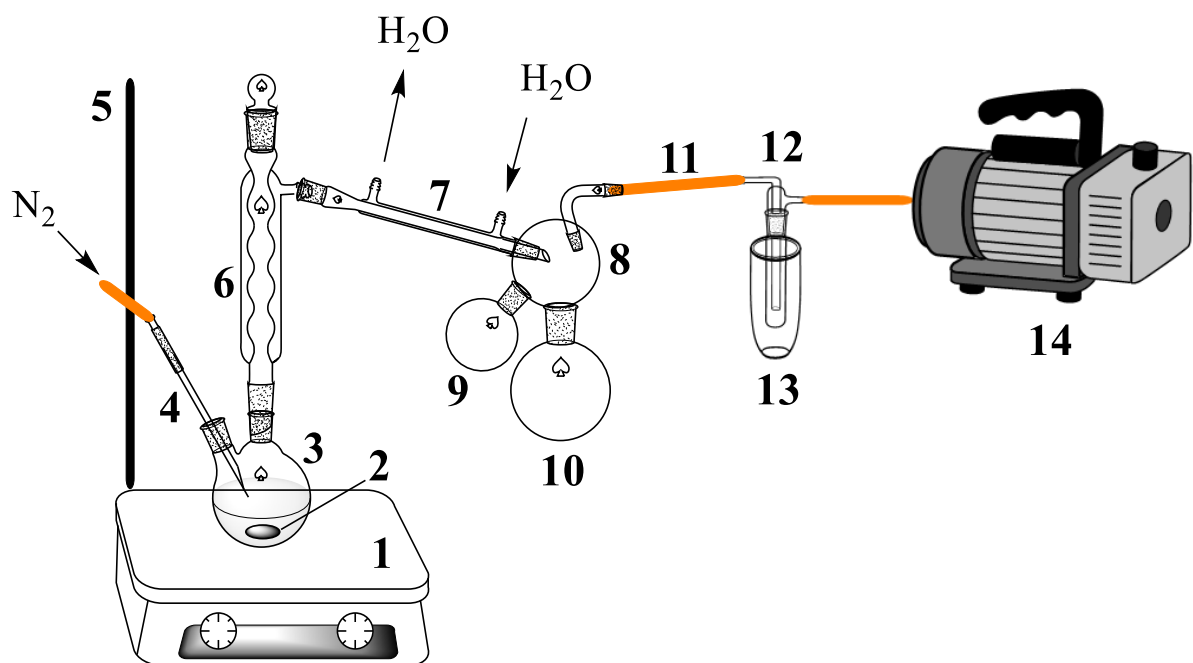


Figura A.3. Esquema del sistema para destilación a vacío con atmósfera inerte.

Procedimiento:

Se lleva a cabo el montaje del sistema tal como lo indica la Figura A.3. Para comenzar la destilación, el primer paso es colocar N_2 líquido en el vaso Dewar (13), logrando así que los vapores formados se condensen en la trampa fría (12). Posteriormente, debe regularse el flujo de agua para a continuación abrir el flujo de nitrógeno, encender la bomba de vacío (14) y regular el flujo de N_2 .

A partir de este punto la destilación procede como las dos metodologías anteriores. El calentamiento es encendido y se cubre con papel aluminio el matraz redondo de dos bocas (3) y el refrigerante de rosario (6) para conservar el calor. Comenzada la destilación, se recogen en el matraz bola pequeño (9) la cabeza de destilación y posteriormente se da vuelta a la vaquita (8) para recoger en el matraz bola grande (10) el cuerpo de la destilación. Al restar aproximadamente 10 mL en el matraz redondo (3), el calentamiento se detiene y se retira el papel aluminio. Finalmente se desmonta el equipo y se guarda el cuerpo de destilación en un frasco limpio y etiquetado.

Anexo B. Técnicas analíticas

B-1. Viscosidad inherente

El valor de la viscosidad inherente o relativa se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\eta_{inh} = \left(\ln \frac{t}{t_0} \right) C^{-1}$$

Donde:

η_{inh} = Viscosidad inherente (dL/g)

C = concentración de la disolución (g/dL)

t = tiempo que tarda la disolución en recorrer el intervalo de distancia.

t_0 = tiempo que tarda el disolvente puro en recorrer el mismo intervalo.

Procedimiento:

Como la ecuación lo menciona es necesario tener dos tiempos, el que tarda en recorrer un intervalo de distancia el disolvente (tiempo de referencia) y el tiempo que tarda en recorrer la misma distancia el polímero disuelto en ese mismo disolvente. Por tal motivo se explicarán detalladamente ambos procesos. Es importante recalcar que, para llevar a cabo las mediciones, es necesario mantener el viscosímetro sumergido casi en su totalidad durante todo el experimento en un baño de agua controlando la temperatura a 25°C.

Debe iniciarse con la medición del tiempo de referencia. En un viscosímetro Ubbelohde, deben identificarse los puntos de referencia, A y B, tal como lo muestra la Figura B.1. Posteriormente, se colocan 10 mL del disolvente, previamente filtrado para evitar obstruir el capilar del equipo, por el tubo número 1. Debe verificarse que el volumen concuerde con la marca de nivel en 6 y que no haya burbujas presentes en el tubo capilar. Con ayuda de una perilla de succión integrada al tubo número 2 del viscosímetro mediante una pequeña manguera de hule debe succionarse al disolvente hasta superar la altura de la bola superior 3. La medición del tiempo se realiza con un cronómetro, comenzando a partir de que el menisco superior alcanza la marca de referencia A y terminando al llegar a la marca de referencia B. El procedimiento se realiza por triplicado y el promedio se usará como el tiempo de referencia.

Para mediar la viscosidad del polímero, deberá prepararse una solución al 2% m/v (0.02 g en 10 mL del disolvente de referencia). De igual manera, la solución será filtrada previamente a las mediciones y éstas se realizarán por triplicado. La metodología por efectuar será la misma que para la medición del tiempo de referencia. Al ser la solución

polimérica más viscosa, se espera obtener tiempos mayores que el de referencia; si lo contrario ocurre, debe revisarse que todo en el sistema, así como en las mediciones previas, se encuentre correcto.

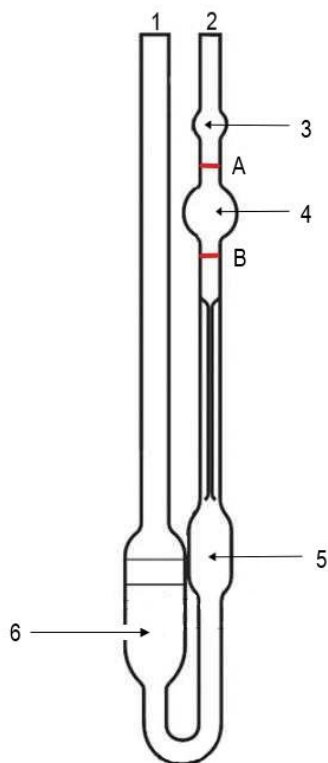


Figura B.1. Viscosímetro Ubbelohde.

B-2. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)

Fundamento teórico.

La región infrarroja del espectro electromagnético incluye radiaciones de longitud de onda entre 14000 cm^{-1} y 20 cm^{-1} . A su vez, la región infrarroja se subdivide en tres segmentos denominados *infrarrojo cercano*, *medio* y *lejano*. En su mayoría, el intervalo espectral más usado es la región del infrarrojo medio comprendido entre 4000 cm^{-1} y 200 cm^{-1} .

La espectrofotometría infrarroja es una herramienta poderosa para la obtener información cualitativa sobre las moléculas. La aplicación más habitual de esta técnica es en química orgánica, como en esta ocasión enfocada a polímeros, y reside en la identificación de determinados grupos funcionales de una molécula para la cual se observan bandas características en determinadas regiones del espectro.

En una molécula se presentan niveles energéticos electrónicos rotacionales y vibracionales; radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas, pero sí para excitar las transiciones vibracionales y rotacionales, esta es la base de la espectrofotometría infrarroja. La técnica implica movimientos de torsión, rotación, vibración y flexión. Al interactuar una molécula con la radiación infrarroja, algunas porciones de la radiación logran absorberse en determinadas longitudes de onda, excitando a la molécula y provocándole la vibración de algún modo determinado. La multiplicidad de las vibraciones que ocurren en la molécula de forma simultánea produce un espectro de absorción que depende de los grupos funcionales presentes, así como de la configuración total de los átomos.

Equipo y metodología.

Existen tres tipos de instrumentos de infrarrojo; espectrómetros de dispersión (espectrofotómetros), espectrómetros de transformada de Fourier (FTIR) y fotómetros de filtro.

Un espectrómetro es un instrumento que descompone la radiación policromática en distintas longitudes de onda. Todos los espectrómetros de infrarrojo necesitan:

1. Una fuente de radiación continua en las longitudes de onda que interesan. Comúnmente se hace uso de alambres calientes, focos luminosos o cerámicas incandescentes.

2. Un monocromador para seleccionar una banda angosta de longitudes de onda del espectro de la fuente.
3. Una celda para la muestra.
4. Un detector o transductor, para convertir energía radiante en energía eléctrica. Como detectores se usan termopares o bolómetros.
5. Un instrumento para interpretar la respuesta del detector.

El funcionamiento general de un equipo de IR consiste en que la luz policromática (fuente de radiación) incide en el monocromador, este emite una luz monocromática como función de la longitud de onda. La radiación incide sobre la muestra interactuando con las moléculas; parte de la energía incidente es absorbida provocando la vibración de las moléculas. Finalmente, el detector mide dicha repuesta. (Figura B.2)

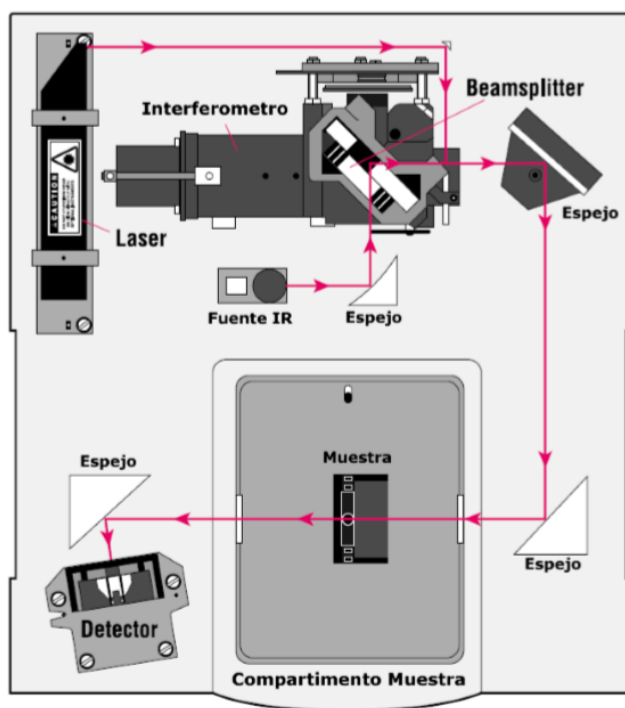


Figura B.2. Funcionamiento interno de un equipo de IR.

B-3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Fundamento teórico.

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias. En este proceso de absorción están involucrados los núcleos de los átomos en vez de los electrones exteriores.

La RMN es una de las técnicas más potentes de las que dispone un profesional de la química para la elucidación de estructuras de las especies químicas, como en este caso, una estructura polimérica.

Esta técnica espectroscópica es apta sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones y/o neutrones. Esta situación se da en átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir, poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje, produciendo así un comportamiento similar al de un imán.

En ausencia de un campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético los núcleos con espín positivo se orientan con la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado *estado de espín α* , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan opuestamente al campo magnético, en un estado de mayor energía llamado *estado de espín β* (Figura B.3).

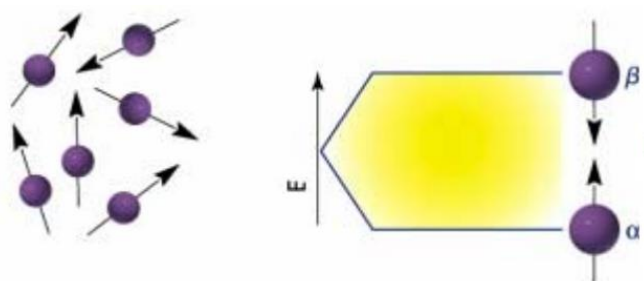


Figura B.3. Espines nucleares en ausencia (izquierda) y en presencia (derecha) de un campo magnético.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente con un pulso intenso de radiación (radiofrecuencias), los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Cuando dichos núcleos vuelven a su estado original emiten señales que son detectadas por el espectrofotómetro de RMN y las registra en una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es llamado espectro de RMN.

El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia, es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación en la región de las radiofrecuencias a la que son sometidos.

Equipo y metodología.

En la Figura B.4, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética.

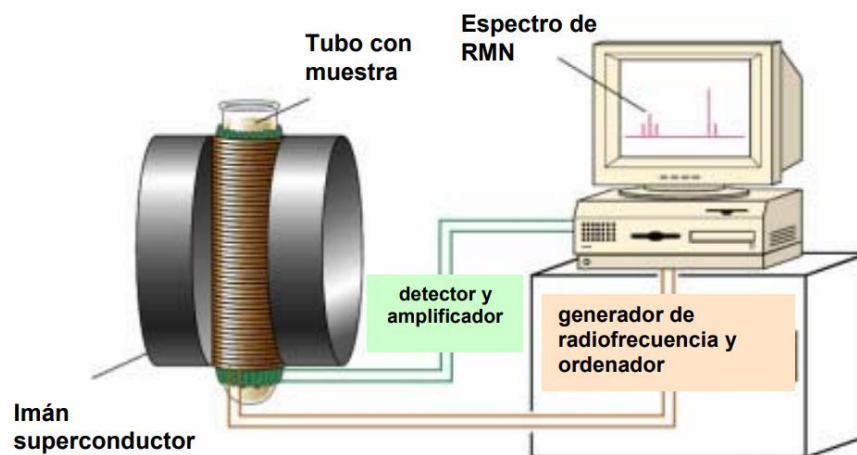


Figura B.4. Esquema de los componentes básicos de un espectrómetro de RMN.

El equipo consta principalmente de 4 partes:

1. Un imán estable con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
4. Una computadora y un registrador para realizar los espectros de RMN.

Es posible realizar experimentos de RMN en muestras sólidas, líquidas o gel, dependiendo de la sonda con el que equipo cuente.

En el caso de los estudios de RMN para elucidar la estructura polimérica, los estudios fueron llevados a cabo en muestras líquidas. Para obtener un espectro de RMN, la muestra se coloca en un tubo de vidrio que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical para lograr homogeneidad antes del análisis. El equipo mantiene constante el campo magnético y, a su vez, irradia la muestra con un pulso de radiofrecuencias para excitar a los núcleos que, al regresar a su estado inicial emiten una radiación de radiofrecuencia, la cual, es registrada por el detector. Posteriormente el ordenador acoplado al equipo analiza la información para finalmente obtener el espectro de RMN.

B-4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Fundamento teórico.

El análisis termogravimétrico es una técnica que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura a una velocidad constante (método dinámico), o bien, en función del tiempo a temperatura constante (método isotérmico), en una atmósfera controlada.

La técnica representa una forma fácil y rápida de análisis de la estabilidad térmica, dado que en el análisis puede observarse y cuantificarse el desprendimiento de compuestos volátiles atrapados en la muestra (disolventes) y el desprendimiento de subproductos generados por el aumento gradual de la temperatura. Además, el método detecta las temperaturas en que los desprendimientos son realizados, así como la temperatura de descomposición de la muestra.

Equipo.

En la Figura B.5, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para realizar análisis de TGA.

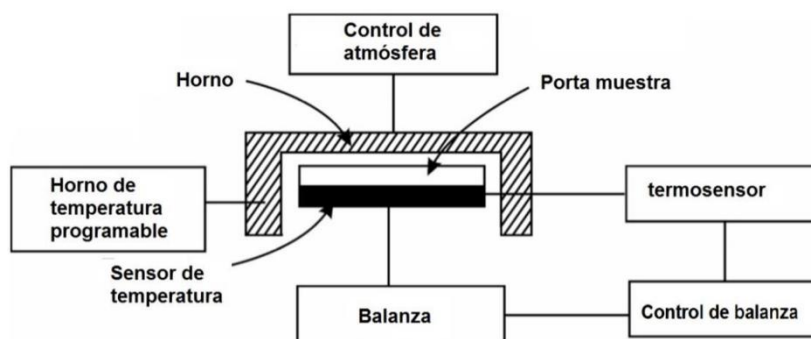


Figura B. 5. Componentes generales de una termobalanza.

El equipo utilizado es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

1. Una microbalanza electrónica y su equipo de control.
2. Un horno y sensores de temperatura; habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra.
3. Un programador de temperatura.
4. Un controlador de atmósfera.
5. Dispositivo para almacenar los datos del peso y temperatura.

B-5. Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

Fundamento teórico.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que estudia las transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión. Así mismo, gracias a esta técnica, es posible conocer el calor latente de cristalización y de fusión, el porcentaje de cristalinidad en un polímero, cinéticas de reacción, pureza, polimorfismo, entre otras.

En este análisis se mide el flujo de calor desde y hacia la muestra en función del tiempo o de la temperatura, detectando cualquier transición física o reacción química acompañada por un cambio de energía (cambio en la temperatura).

Equipo y metodología.

En la Figura B.6 puede apreciarse un esquema de los componentes de un equipo para DSC.

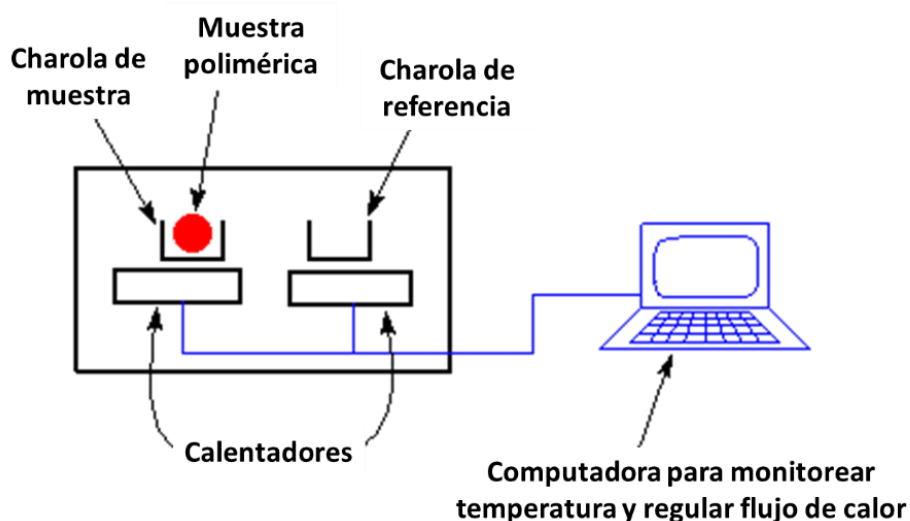


Figura B. 6. Esquema de un equipo para DSC.

El equipo funciona en base a dos charolas; en una de ellas se coloca la muestra polimérica, mientras que la otra se deja vacía para ser usada como referencia. Cada platillo se apoya

sobre la parte superior de un calefactor, la computadora enciende los calefactores e indica que calienten los platillos a una velocidad específica, generalmente a 10 °C/min. La computadora asegura que las dos charolas separadas, con sus dos calefactores separados, se calienten a la misma velocidad a lo largo de todo el análisis.

Lo anterior es importante dado que los dos platillos difieren; uno contiene al polímero y el otro no. La muestra polimérica implica que hay material extra en un platillo, lo que se traduce en que hará falta más calor para lograr que la temperatura de platillo con la muestra aumente a la misma velocidad que el platillo de referencia. En la medición de los DSC lo importante es medir cuánto calor adicional debe suministrarse.

Anexo C. Resultados

C-1. Espectros de FT-IR

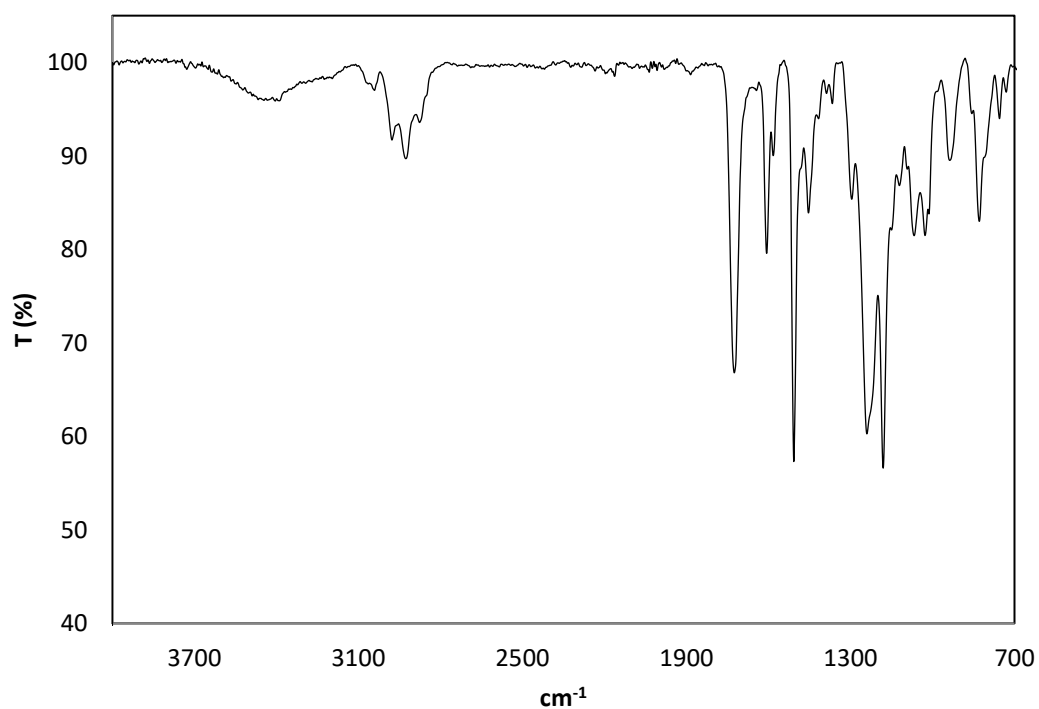


Figura C. 1. Polímero 1c experimento 4.

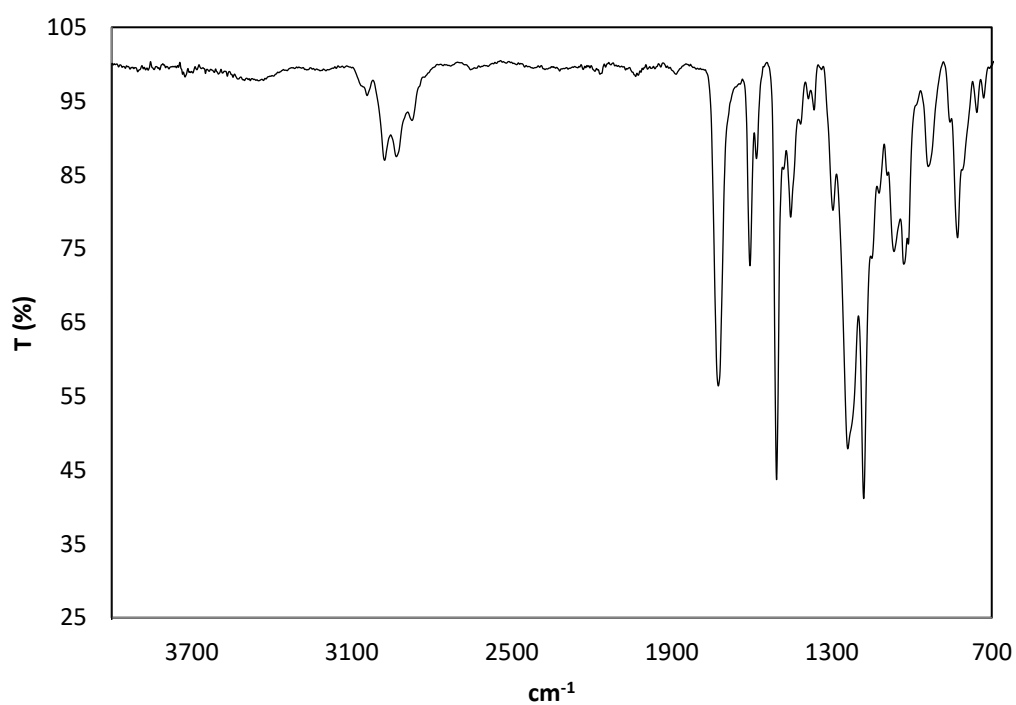


Figura C. 2. Polímero 1c experimento 6.

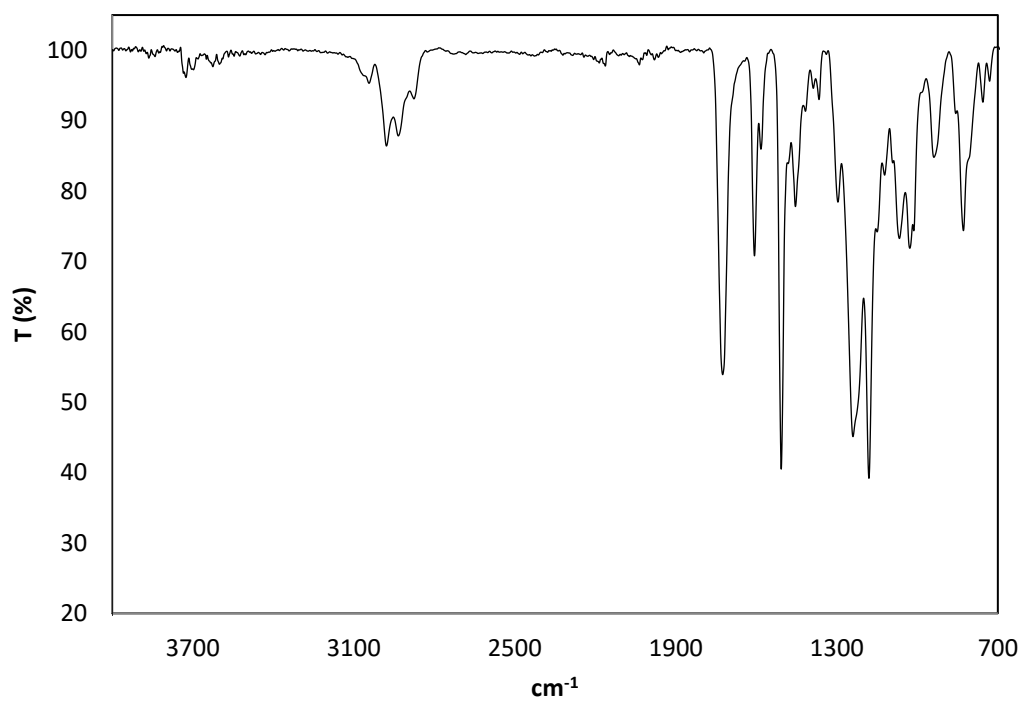


Figura C. 3. Polímero 1c experimento 8.

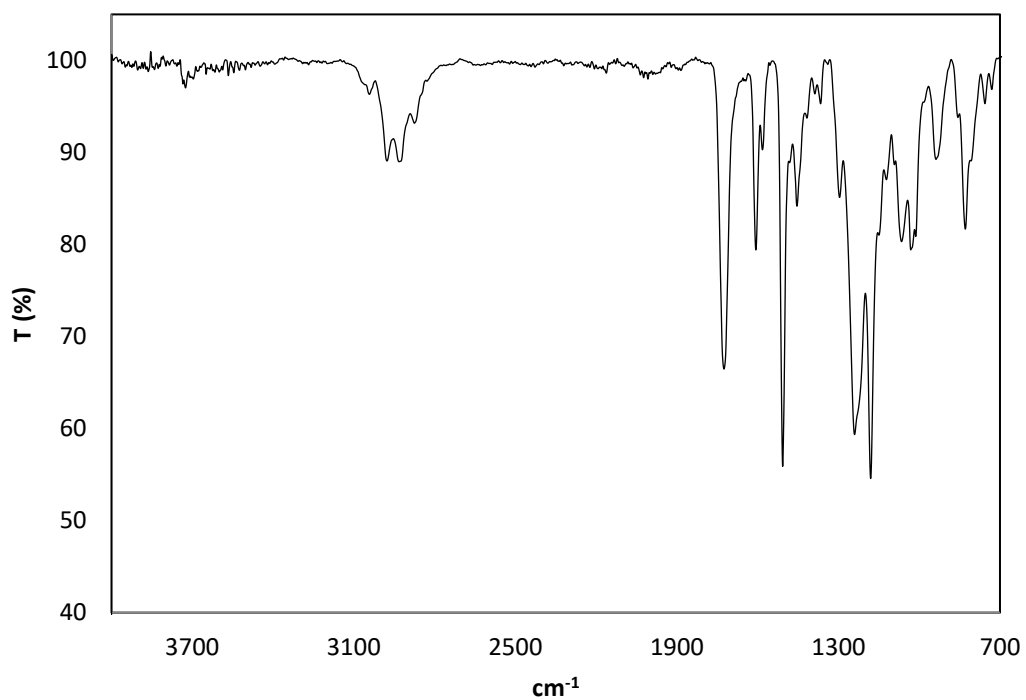


Figura C. 4. Polímero 1c experimento 9.

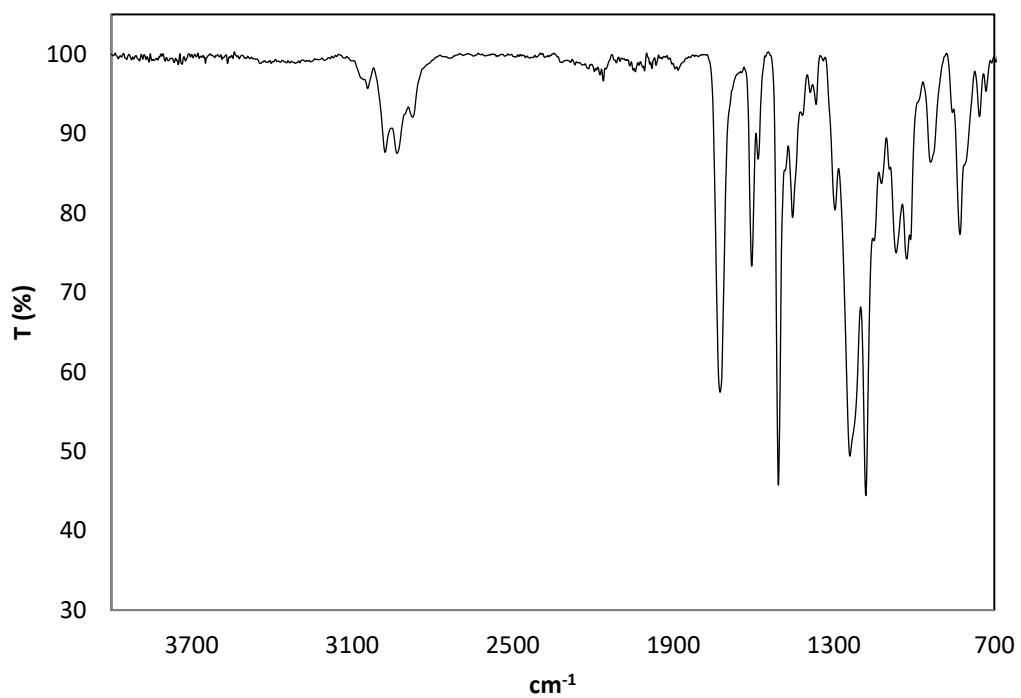


Figura C. 5. Polímero 1c experimento 10.

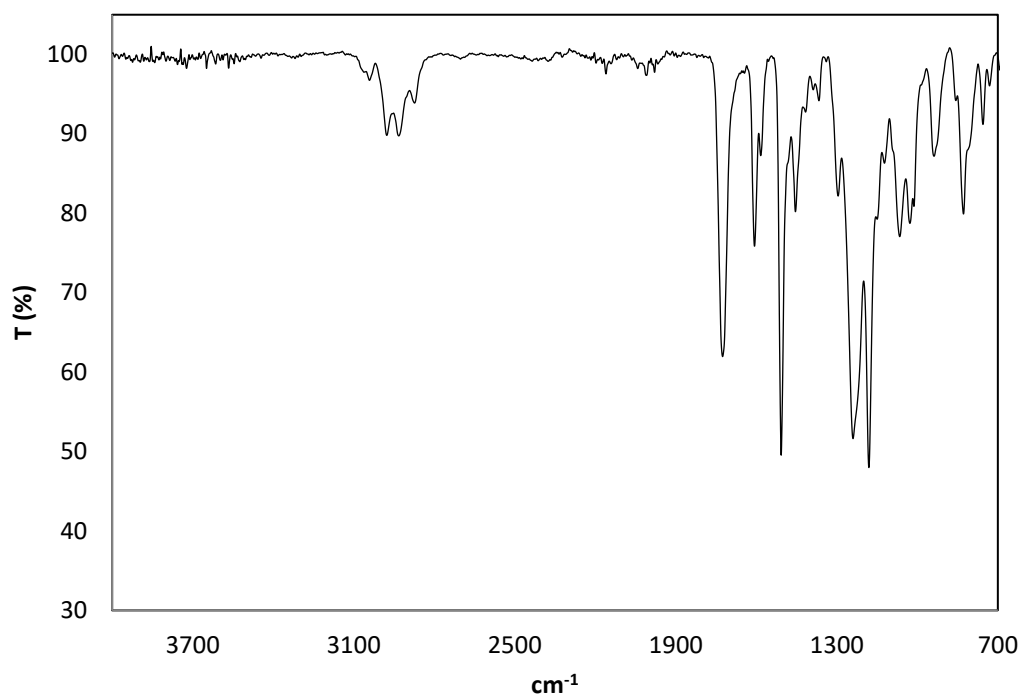


Figura C. 6. Polímero 1c experimento 12.

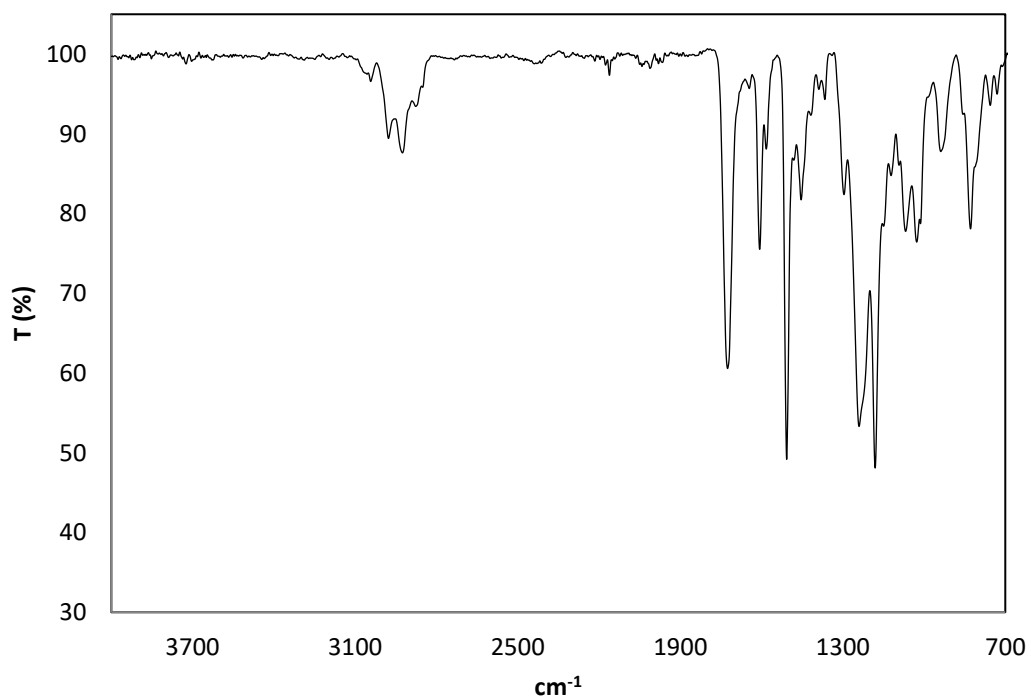


Figura C. 7. Polímero 1c experimento 13.

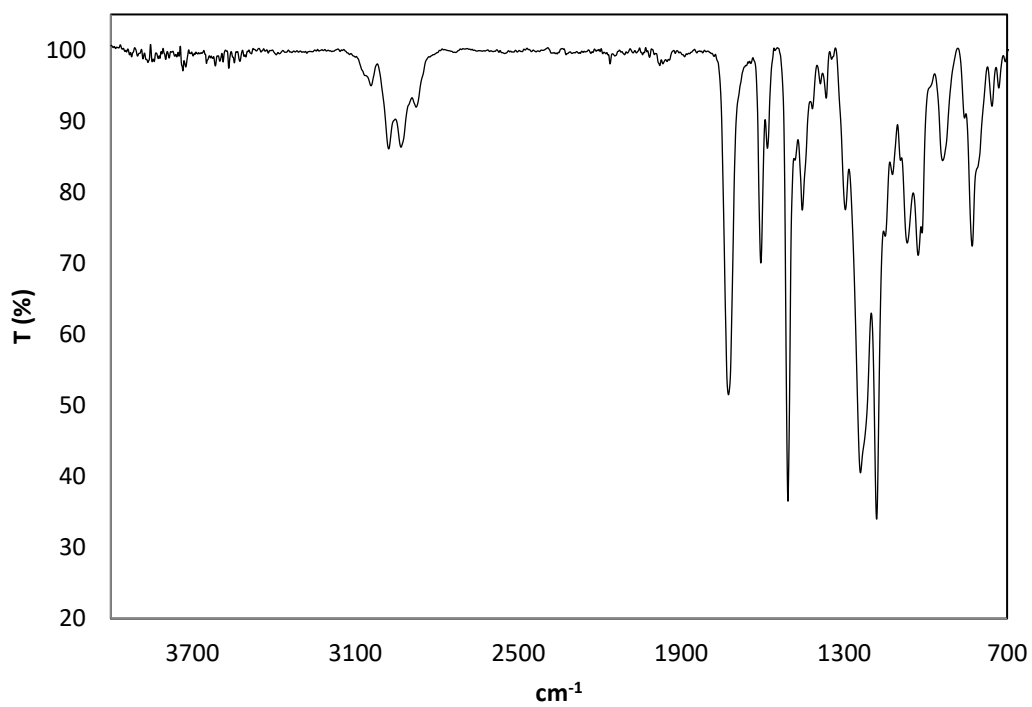


Figura C. 8. Polímero **1c** experimento **14**.

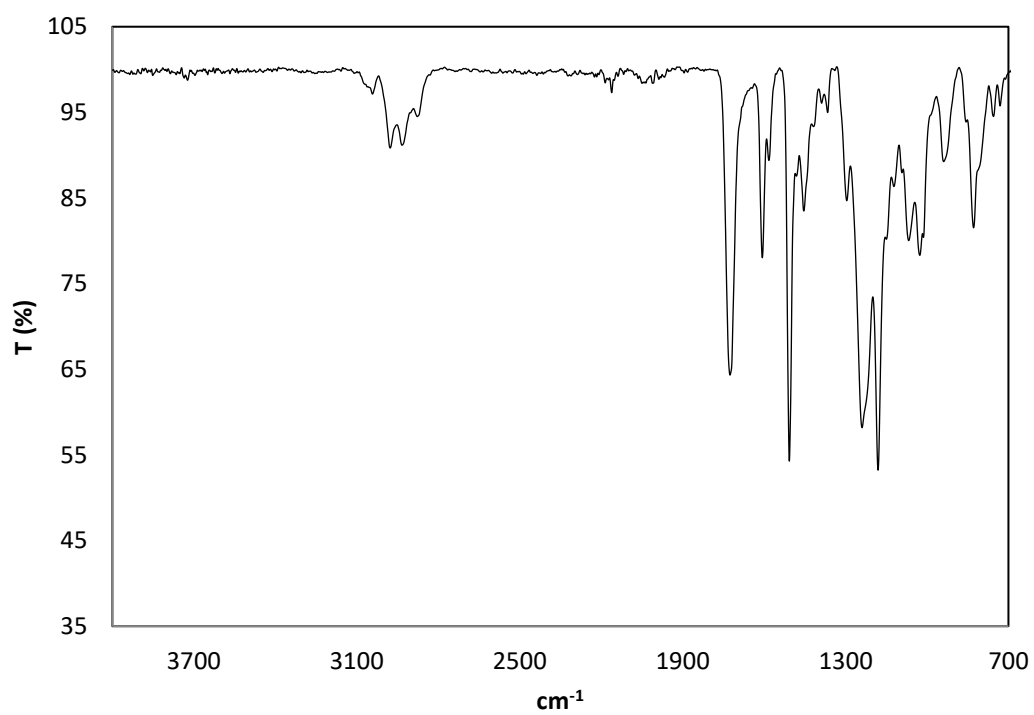


Figura C. 9. Polímero **1c** experimento **15**.

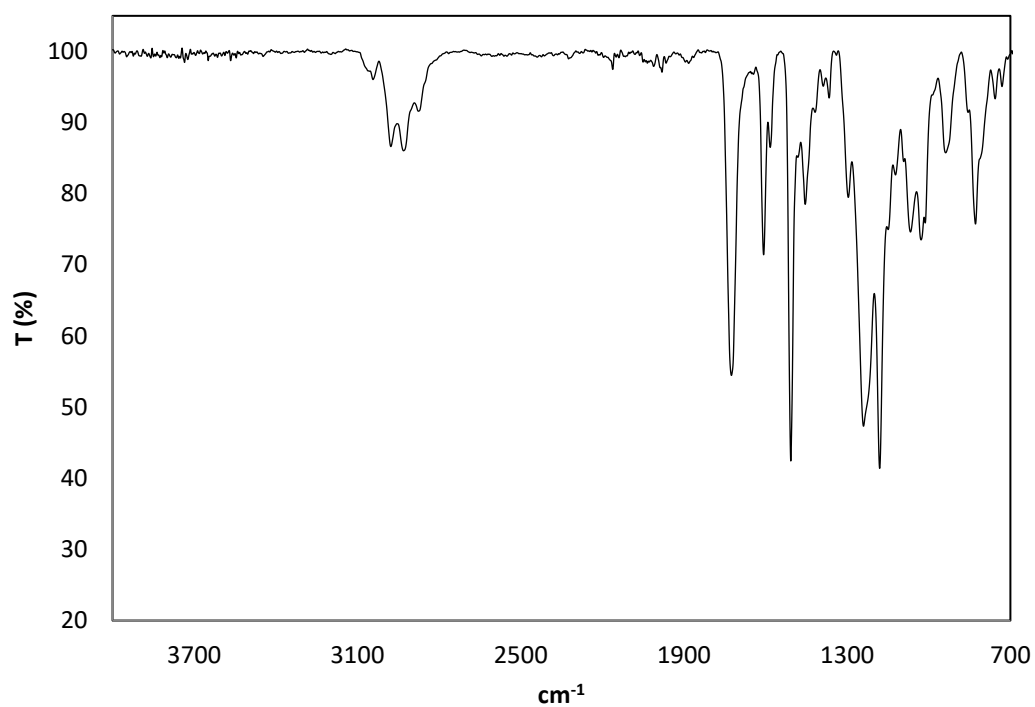


Figura C. 10. Polímero 1c experimento 16.

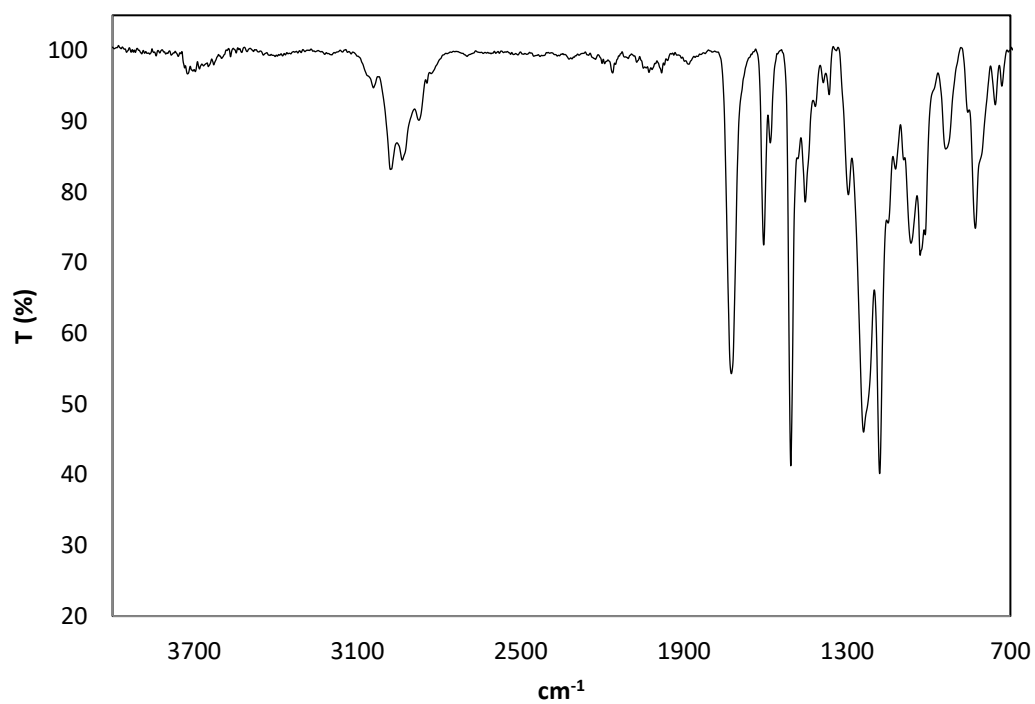


Figura C. 11. Polímero 1c experimento 17.

C-2. Espectros de RMN

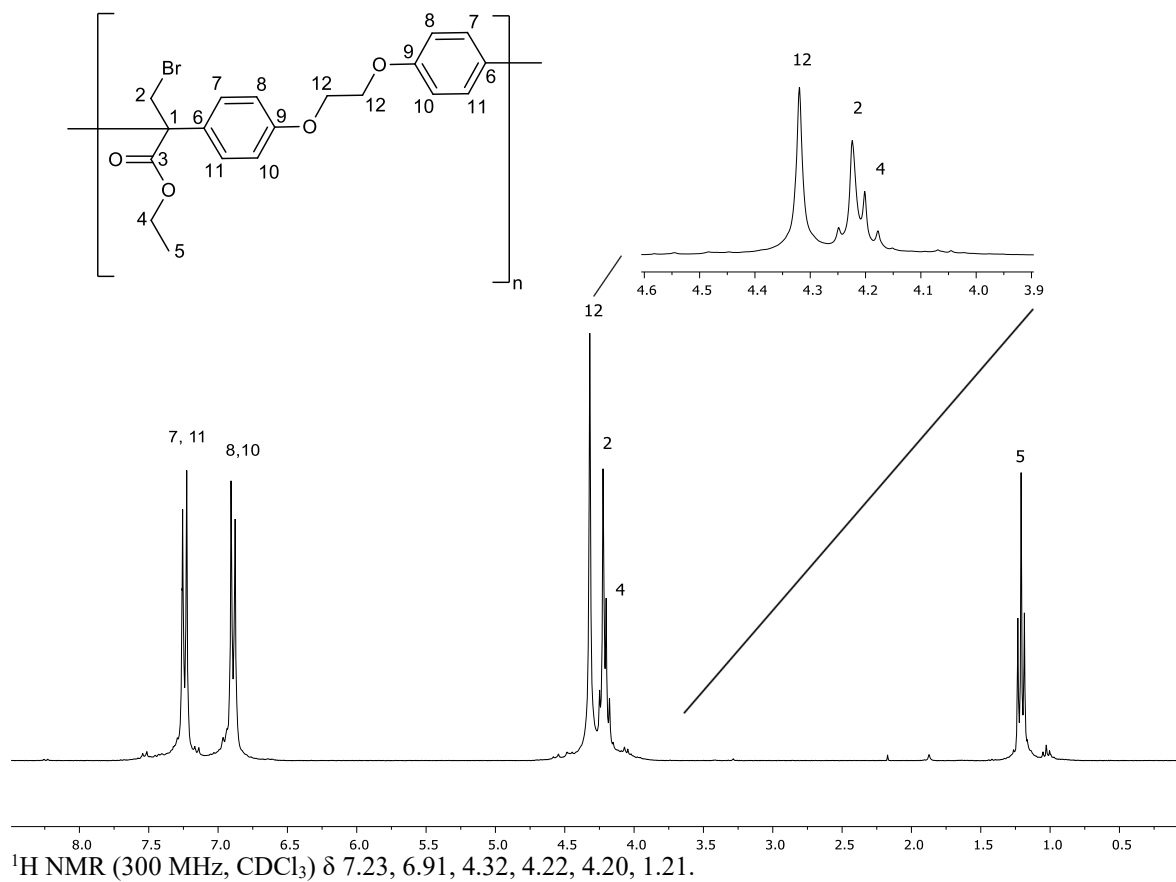


Figura C. 12. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 del polímero **1c** experimento 8.

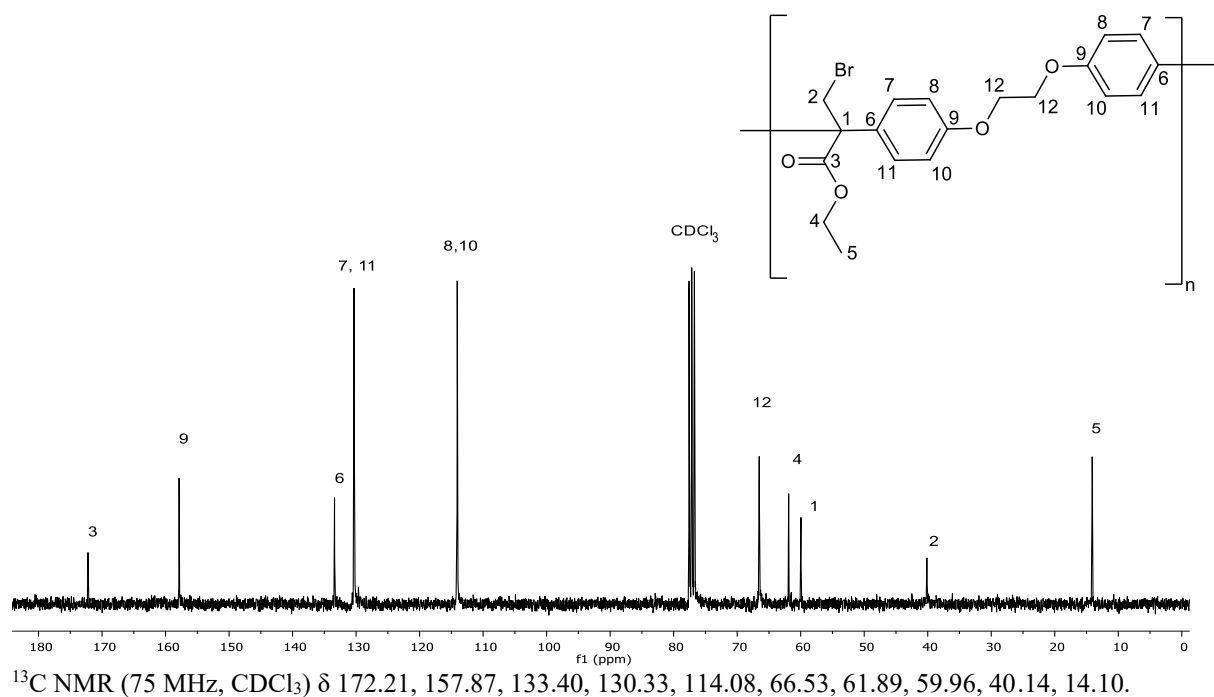


Figura C. 13. Espectro ^{13}C RMN en CDCl_3 del polímero **1c** experimento 8.

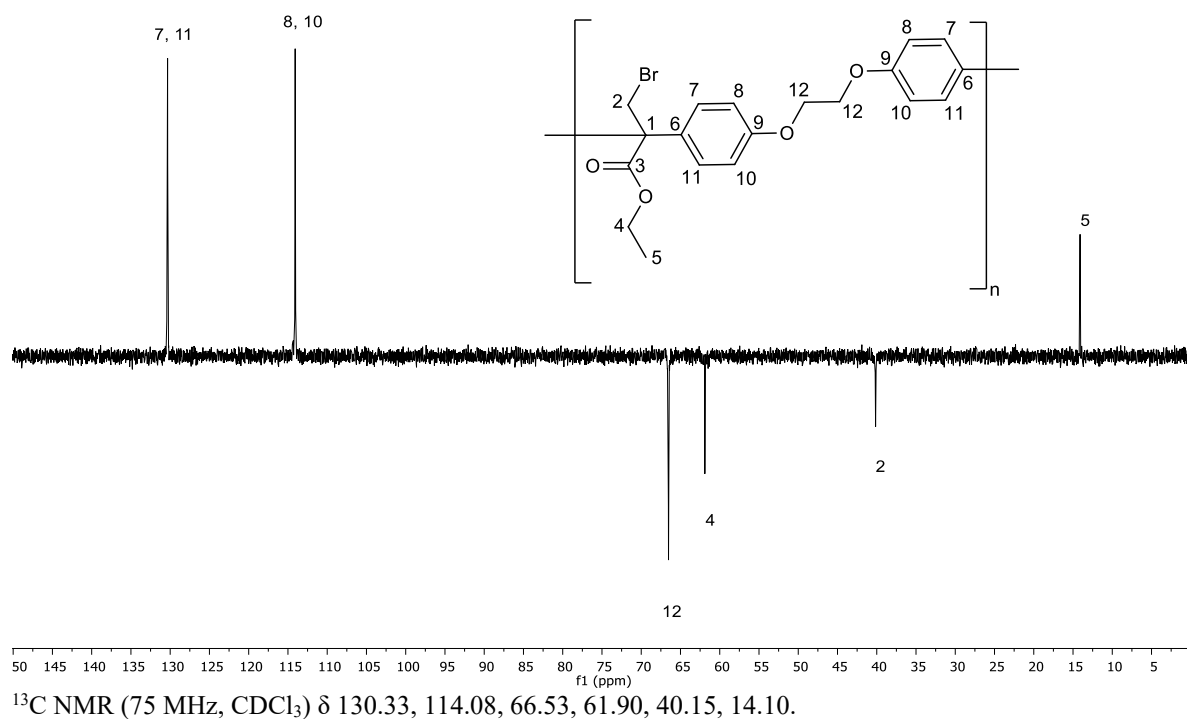


Figura C. 14. Espectro DEPT 135 en CDCl_3 del polímero **1c** experimento 8.

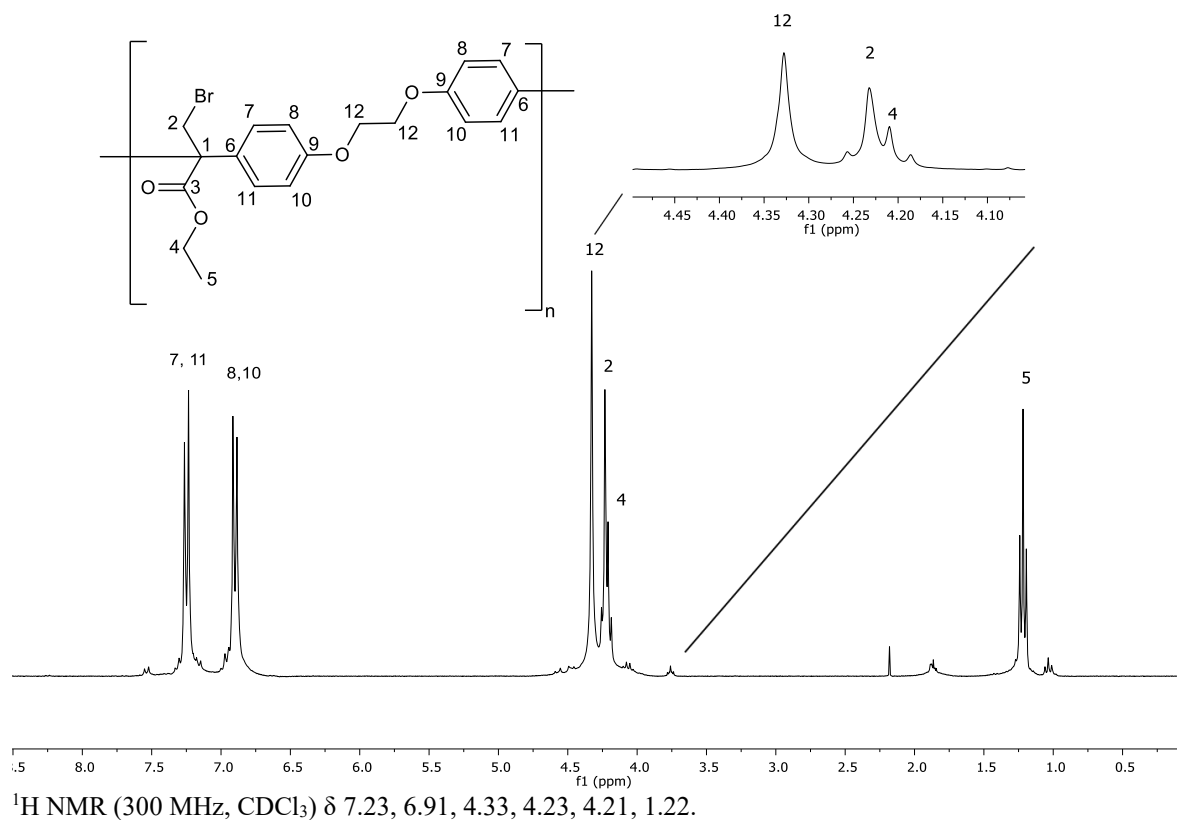


Figura C. 15. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 del polímero **1c** experimento 10.

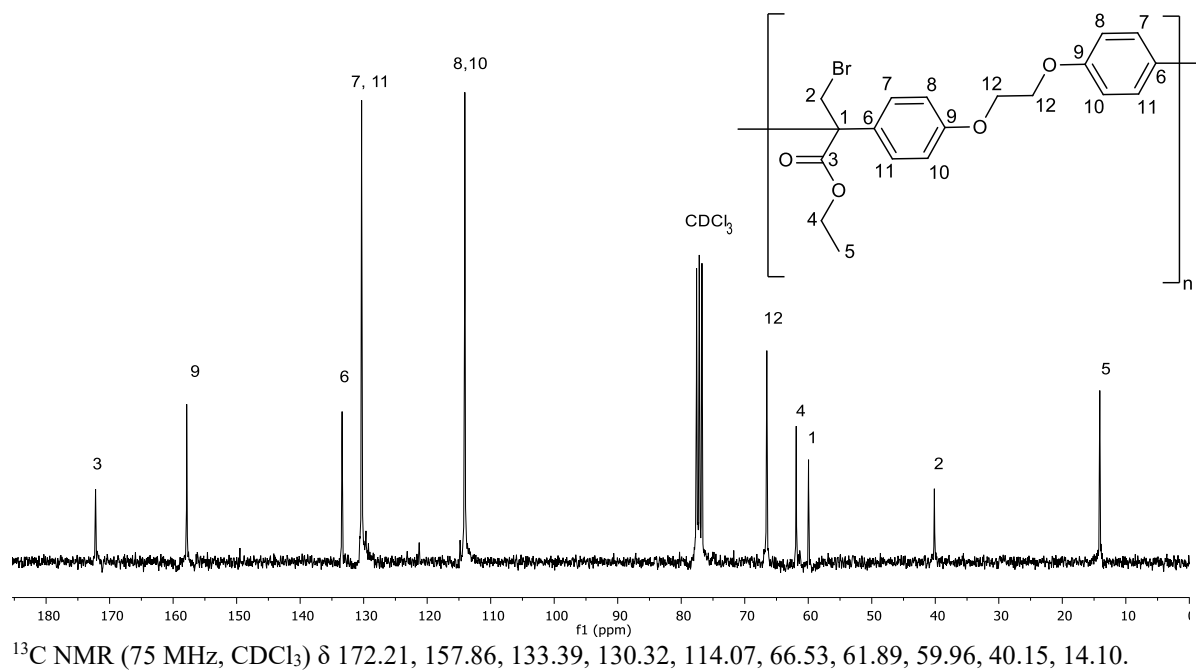


Figura C. 16. Espectro ^{13}C RMN en CDCl_3 del polímero **1c** experimento 10.

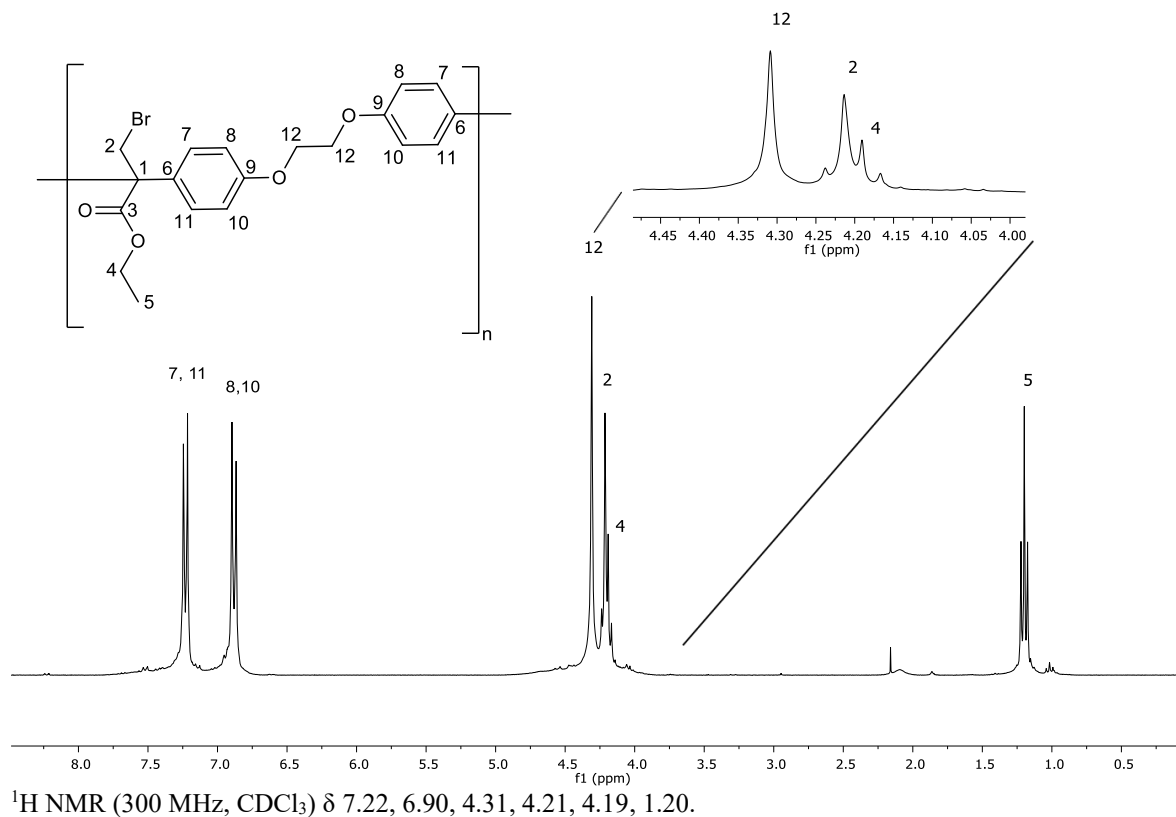


Figura C. 17. Espectro ¹H RMN en CDCl₃ del polímero **1c** experimento **14**.

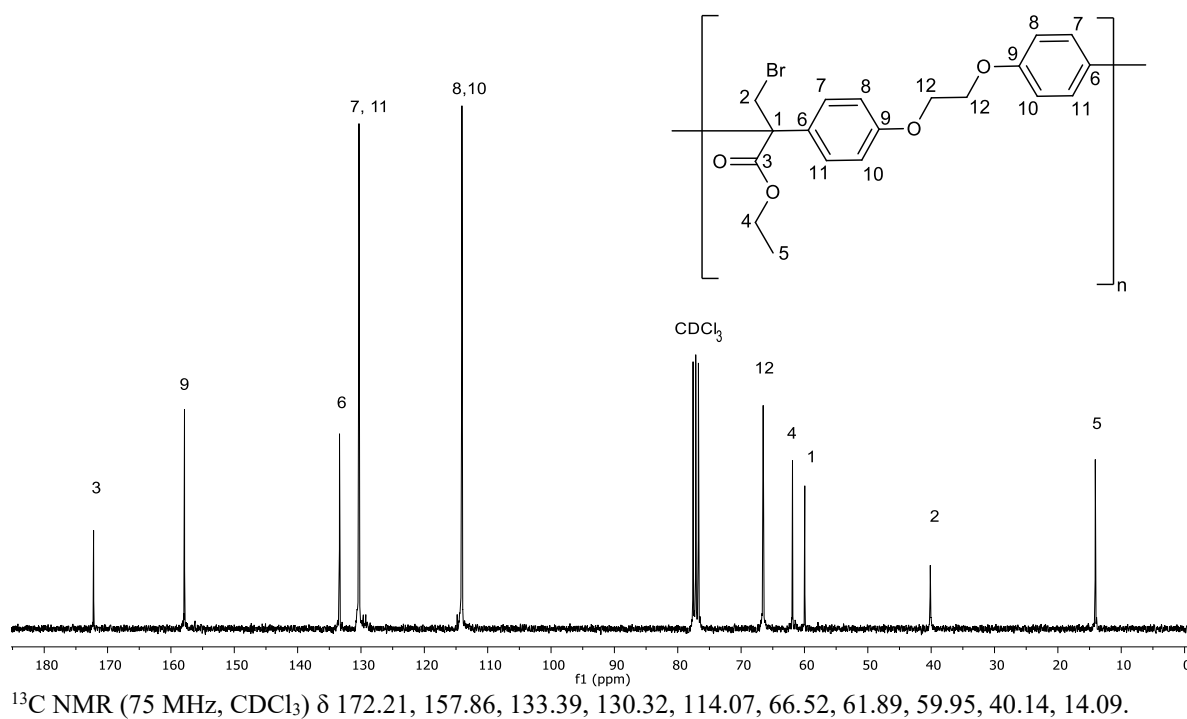


Figura C. 18. Espectro ¹³C RMN en CDCl₃ del polímero **1c** experimento **14**.

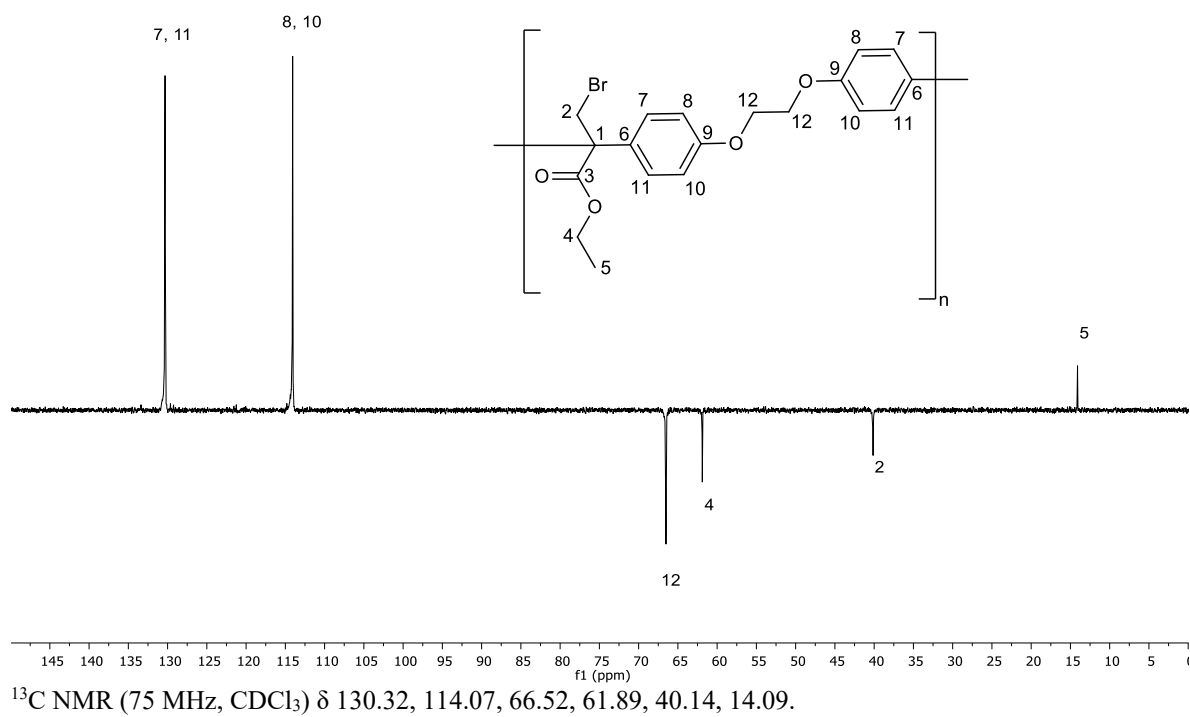


Figura C. 19. Espectro DEPT 135 en CDCl_3 del polímero **1c** experimento **14**.

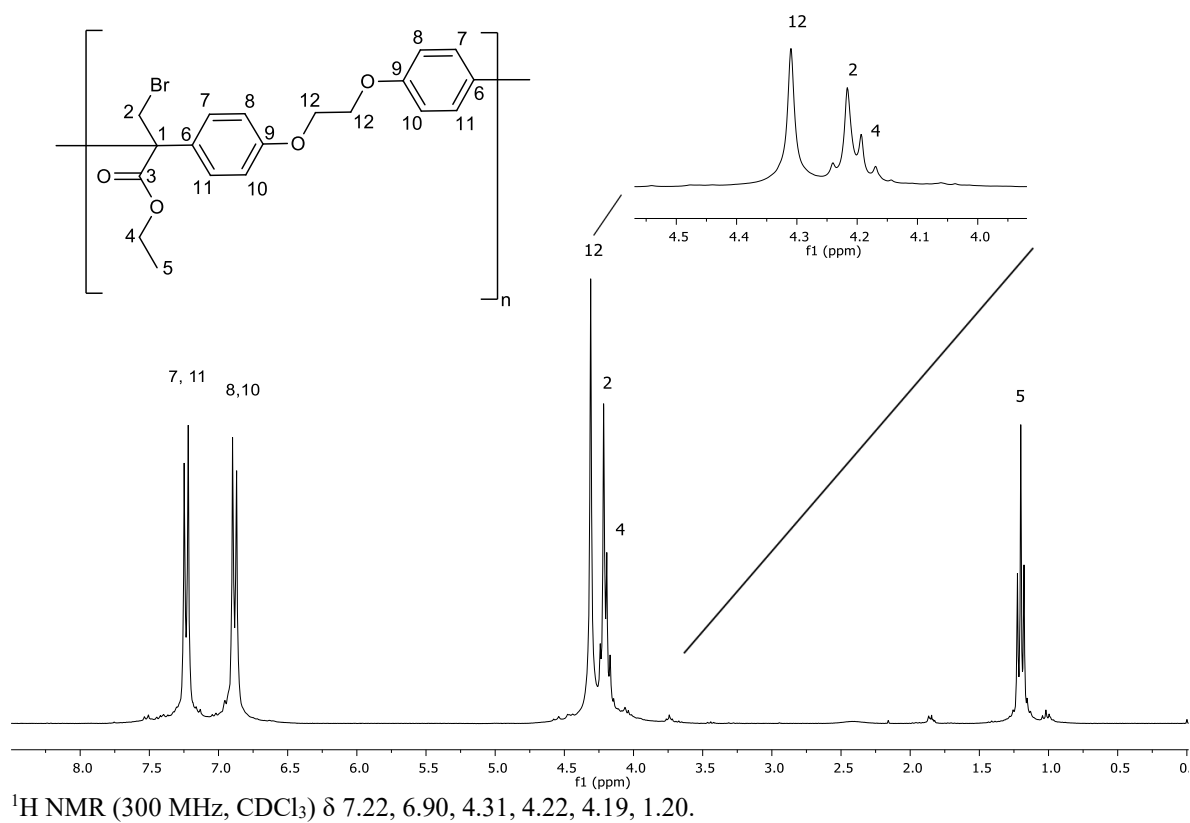


Figura C. 20. Espectro ^1H RMN en CDCl_3 del polímero **1c** experimento **16**.

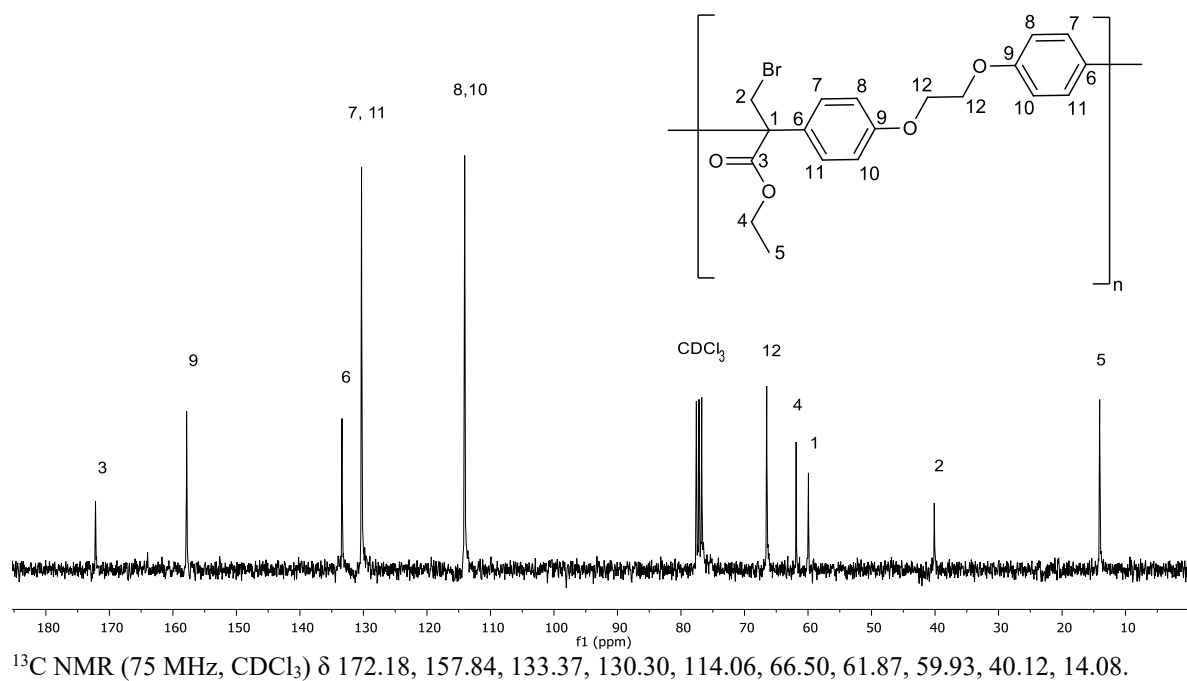


Figura C. 21. Espectro ^{13}C RMN en CDCl_3 del polímero **1c** experimento 16.

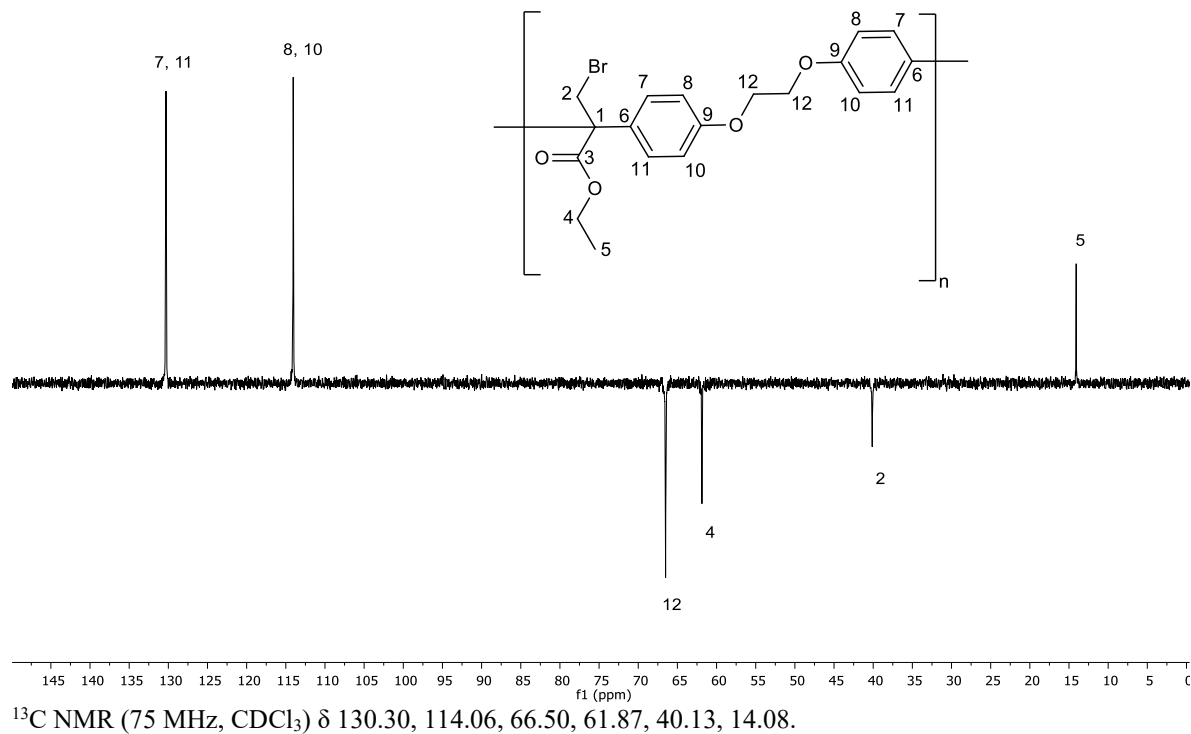


Figura C. 22. Espectro DEPT 135 en CDCl_3 del polímero **1c** experimento 16.

C-3. Termogramas TGA

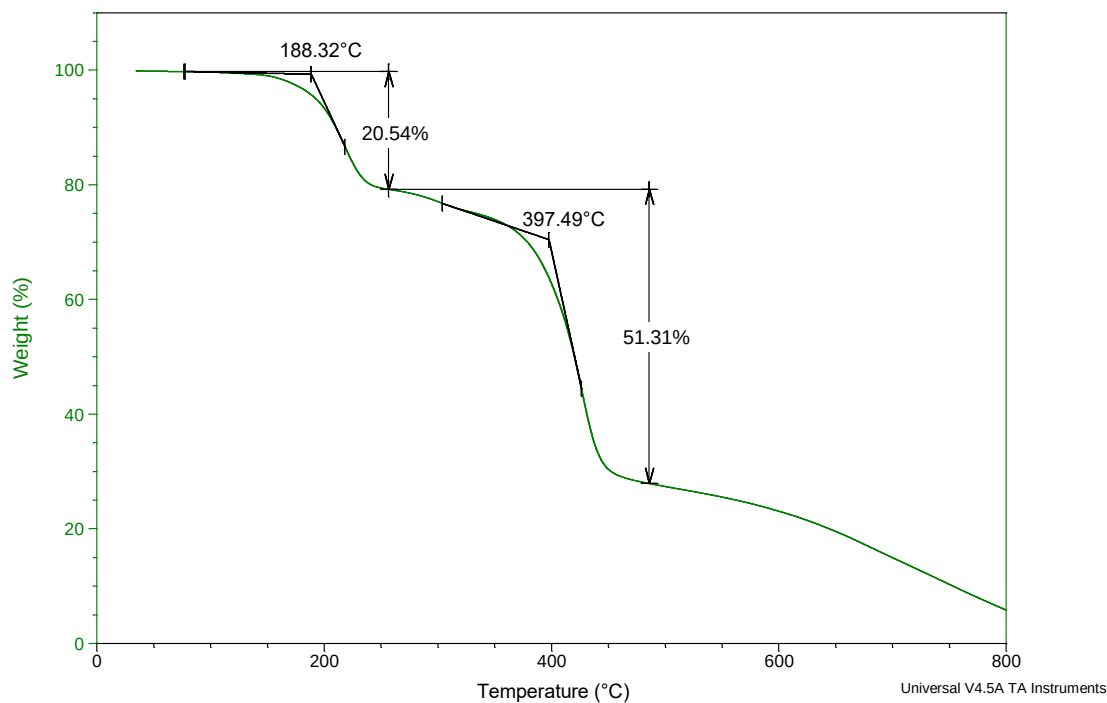


Figura C. 23. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento 4.

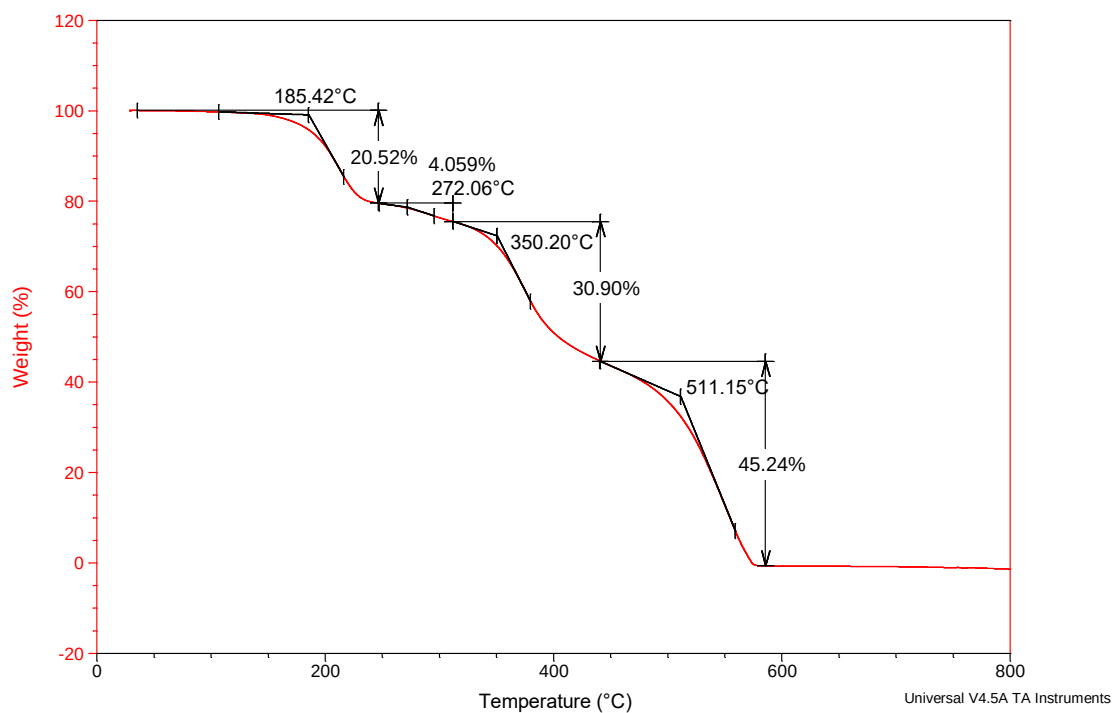


Figura C. 24. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento 4.

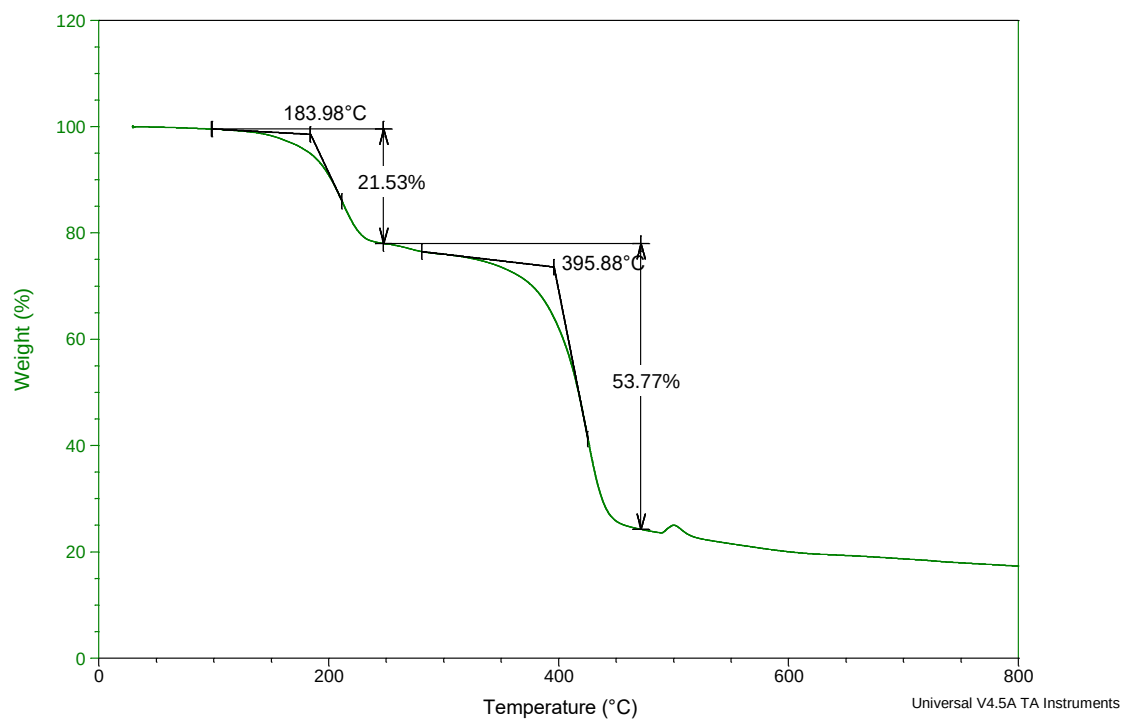


Figura C. 25. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento 6.

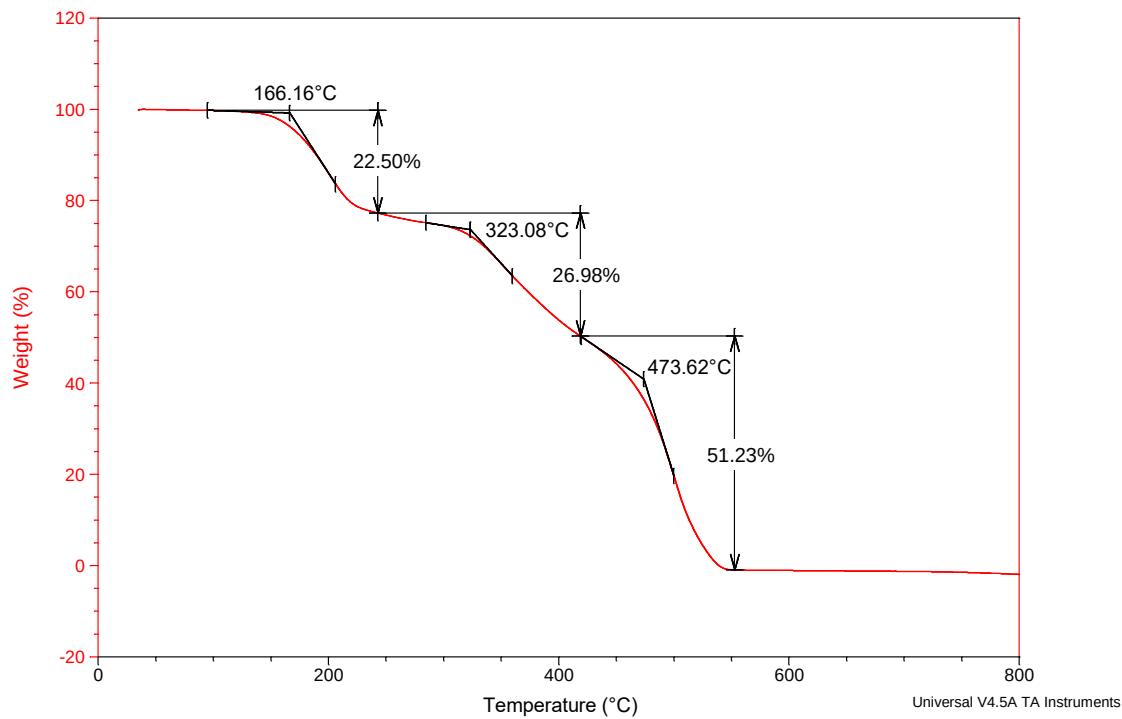


Figura C. 26. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento 6.

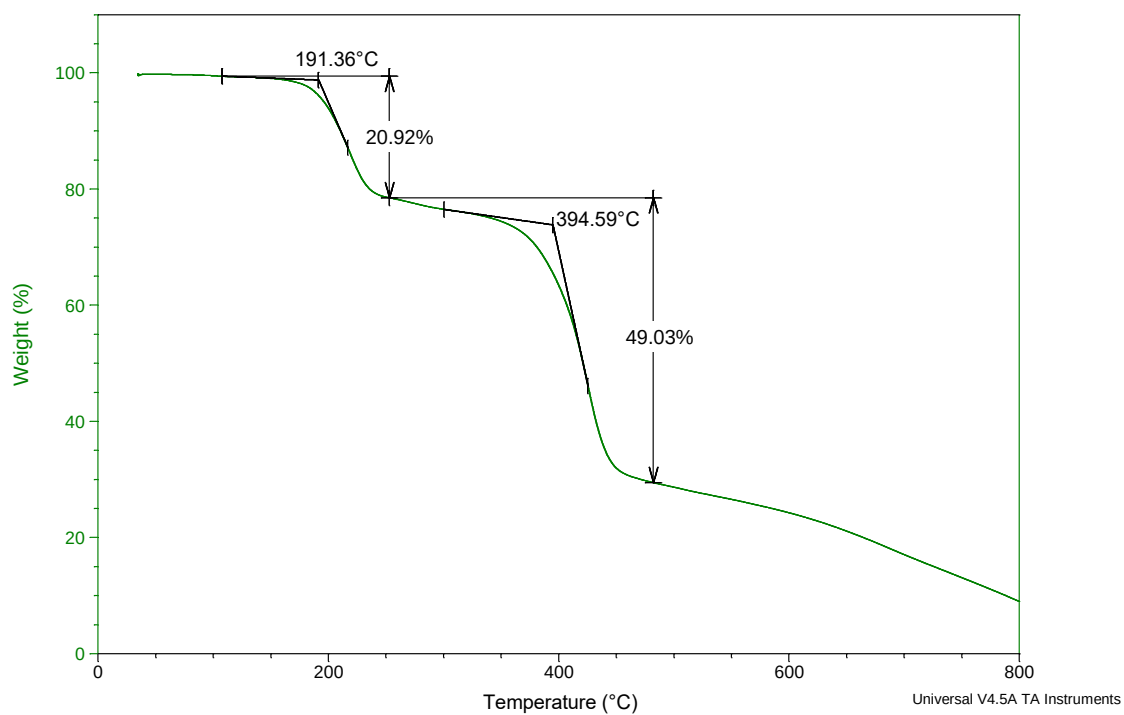


Figura C. 27. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento **8**.

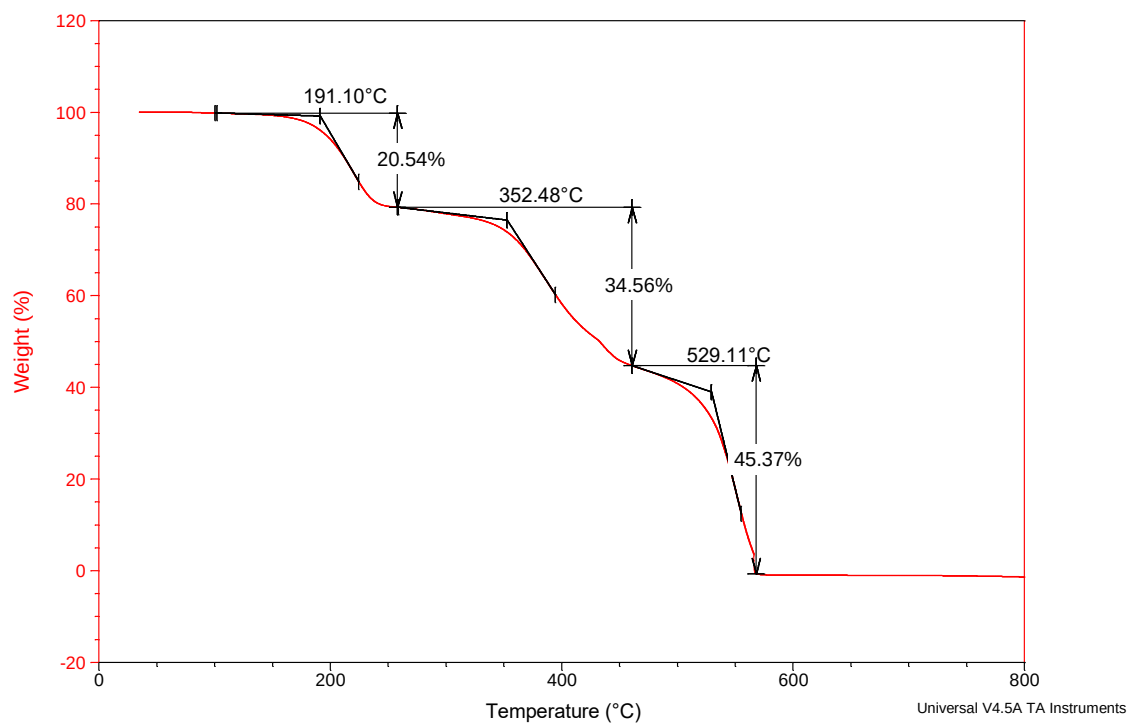


Figura C. 28. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento **8**.

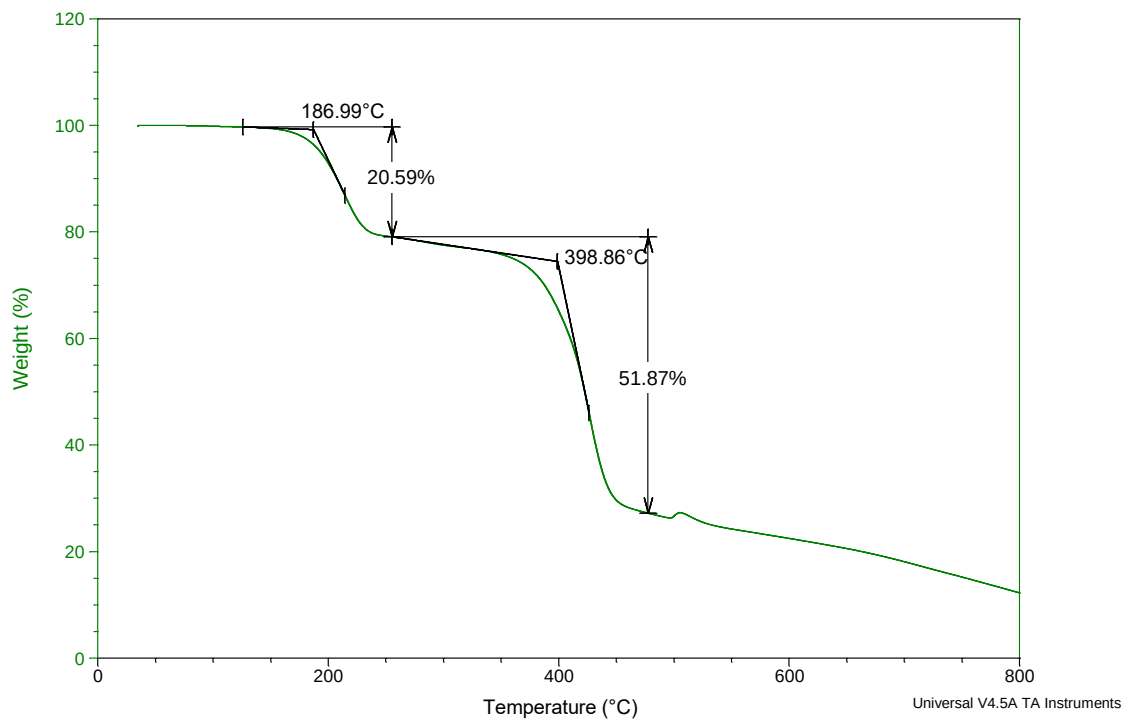


Figura C. 29. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento 9.

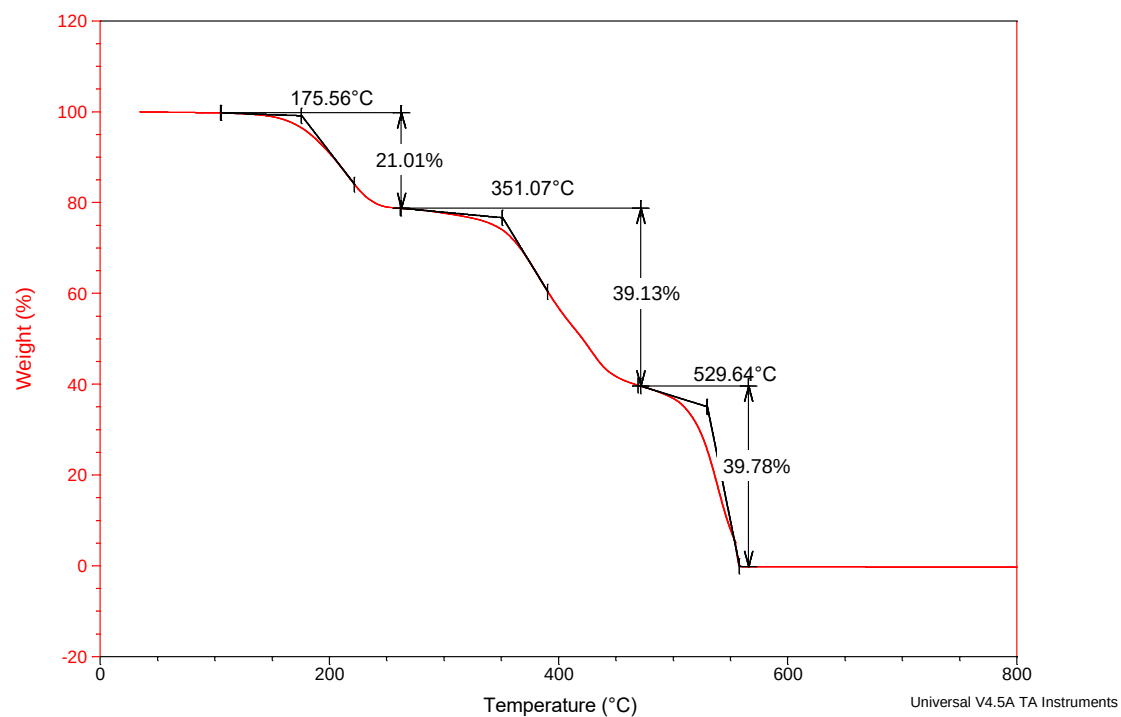


Figura C. 30. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento 9.

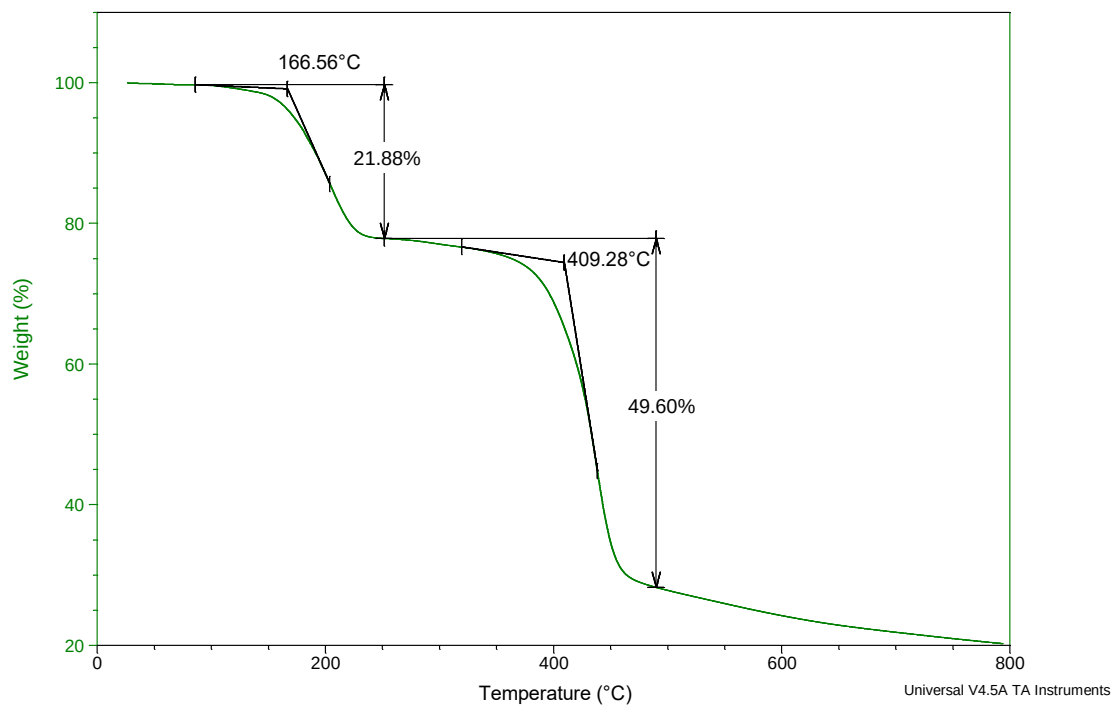


Figura C. 31. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento **10**.

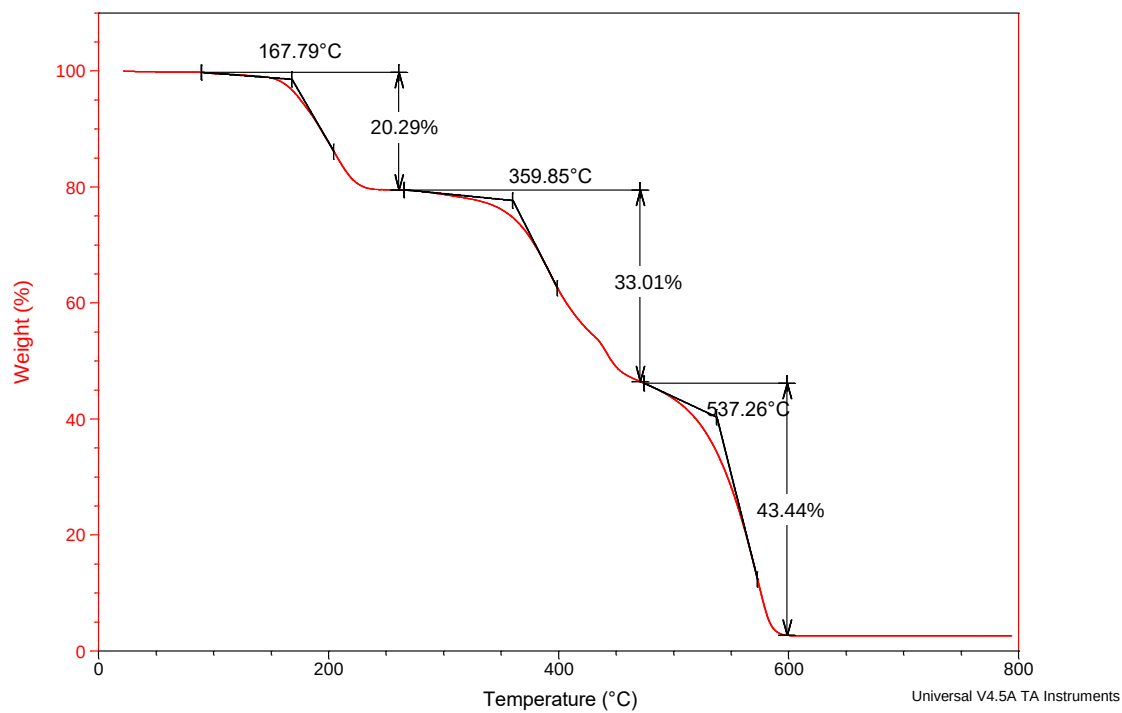


Figura C. 32. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento **10**.

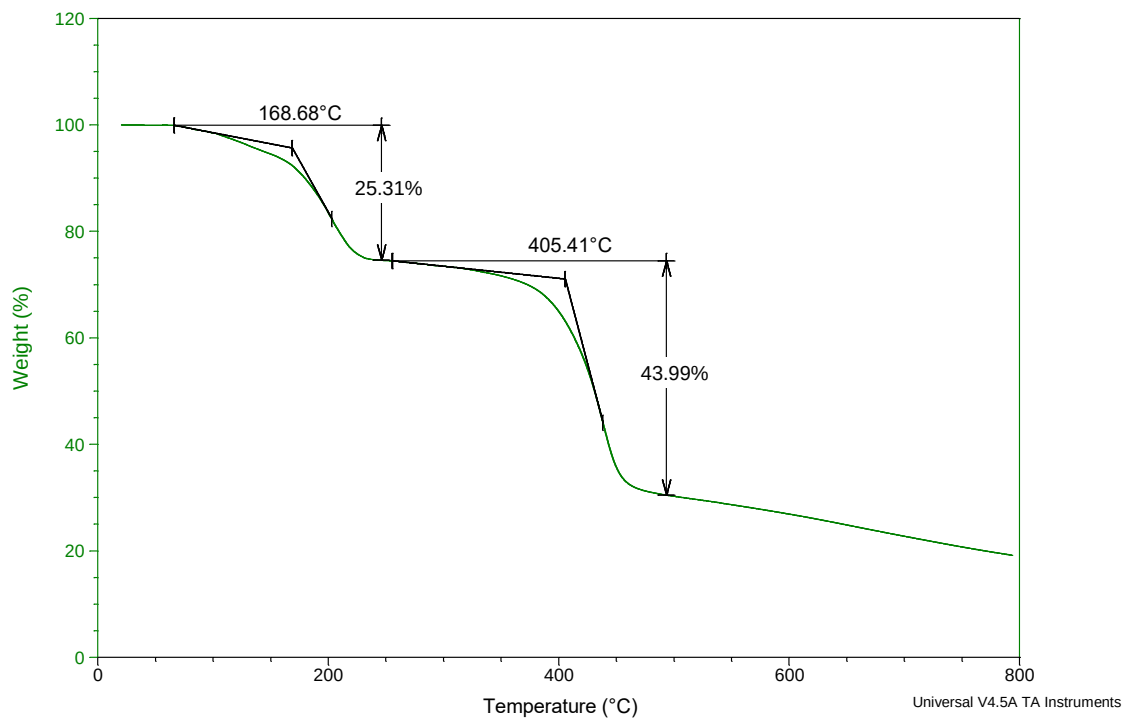


Figura C. 33. Termograma TGA en N₂ del polímero **1c** experimento **12**.

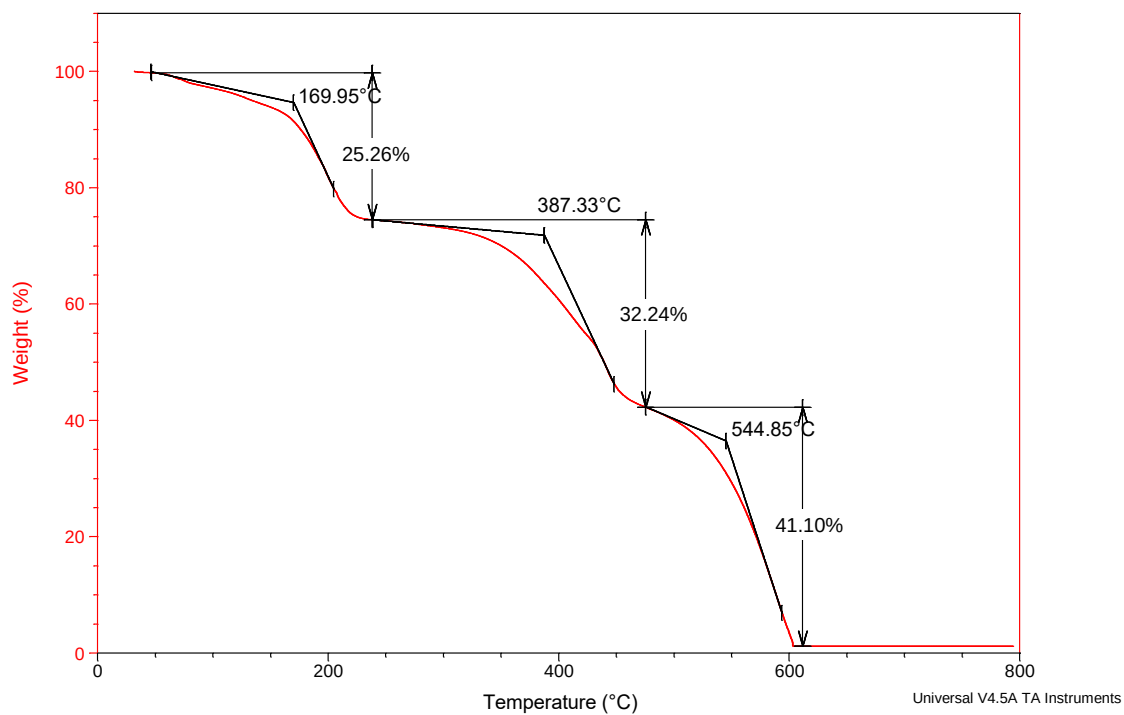


Figura C. 34. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento **12**.

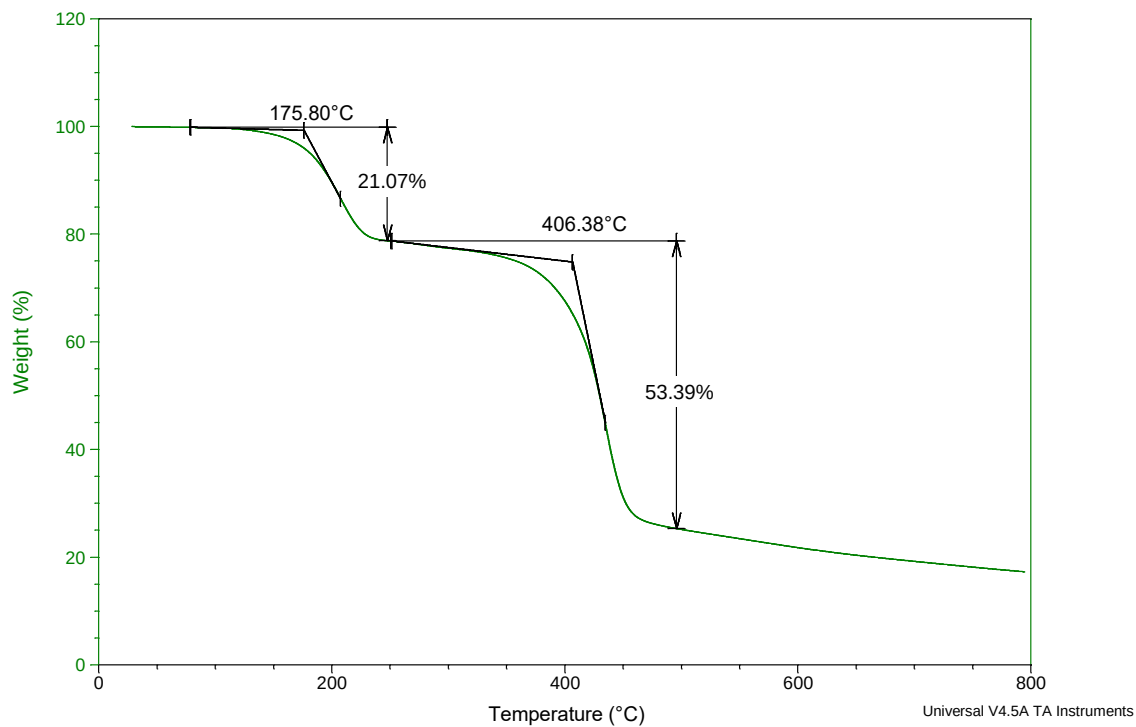


Figura C. 35. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento **13**.

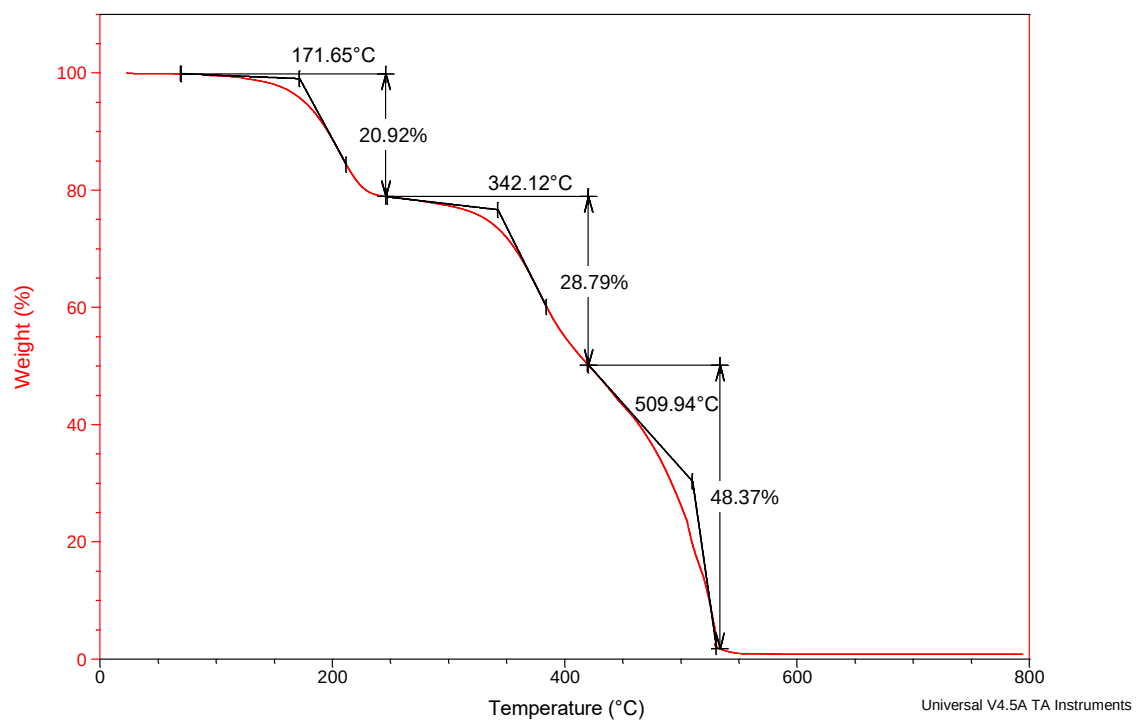


Figura C. 36. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento **13**.

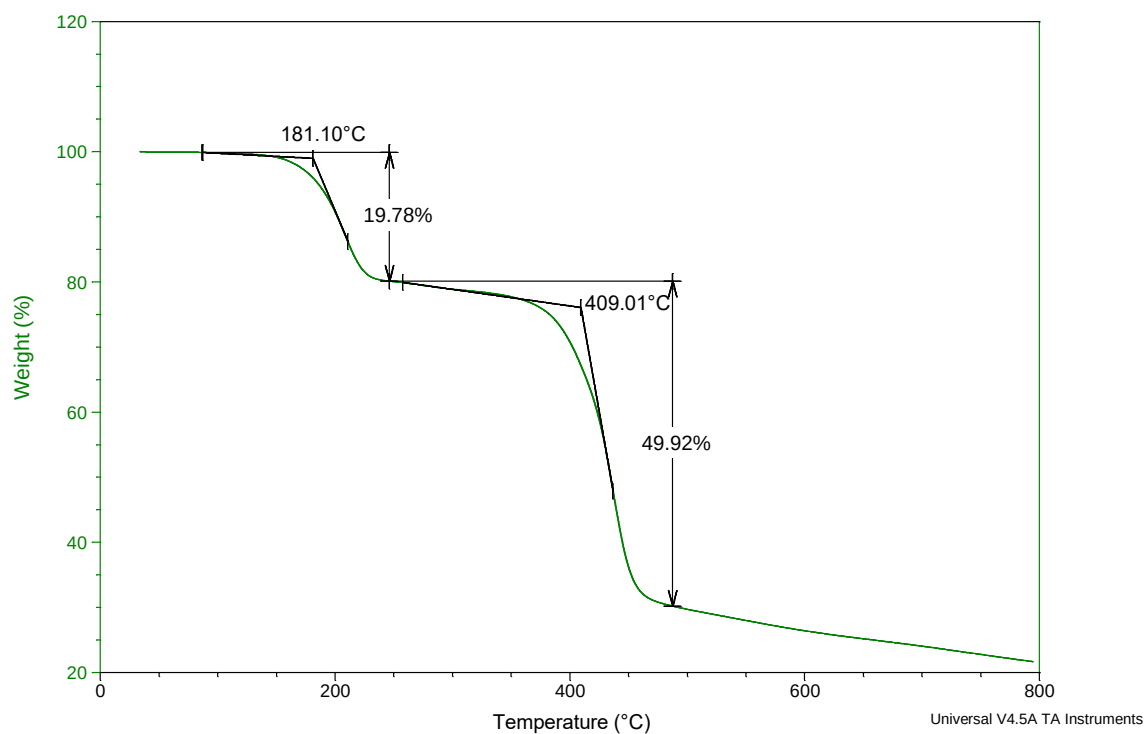


Figura C. 37. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento **14**.

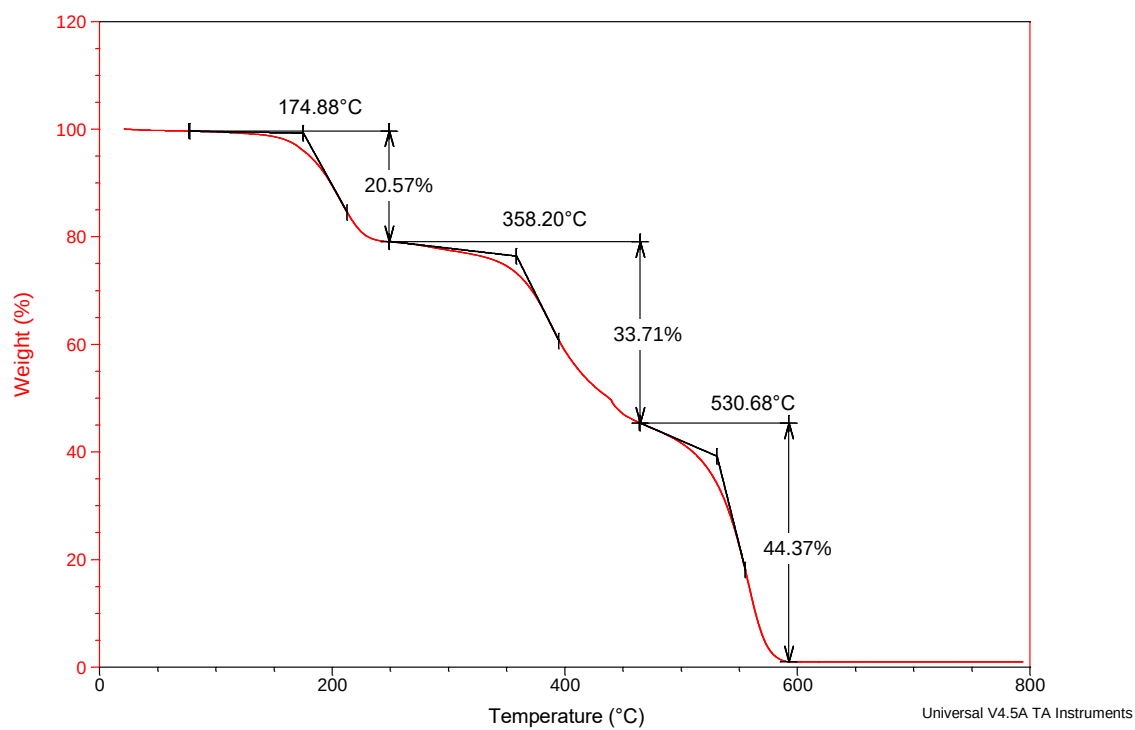


Figura C. 38. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento **14**.

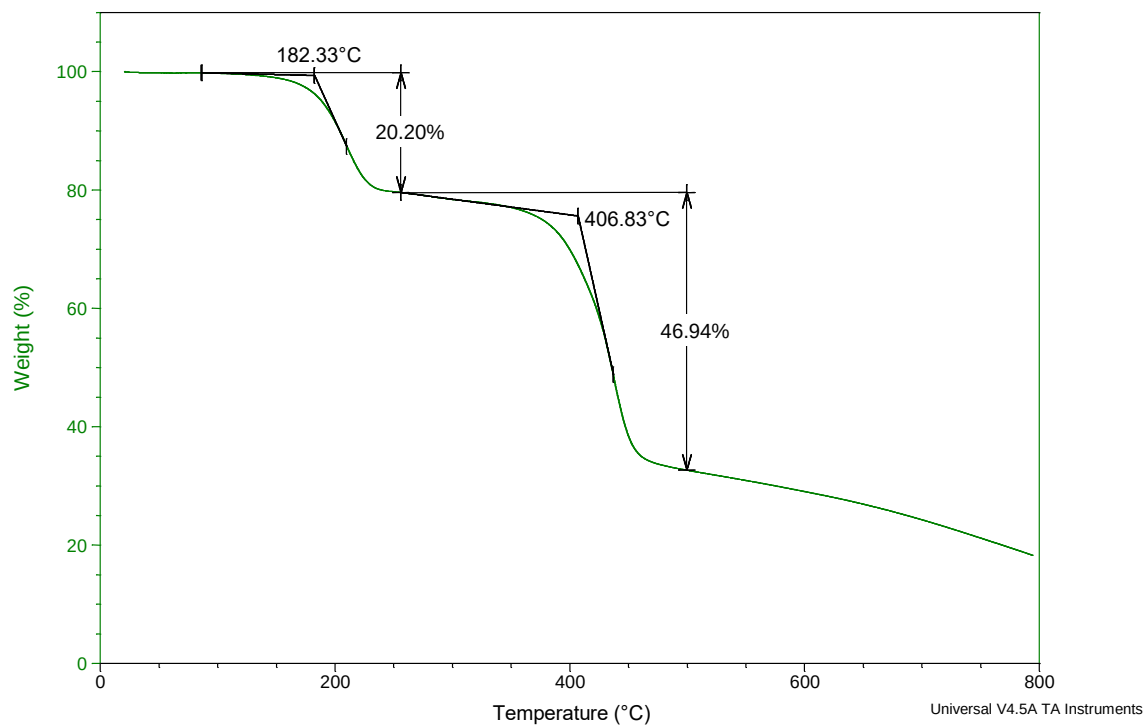


Figura C. 39. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento 15.

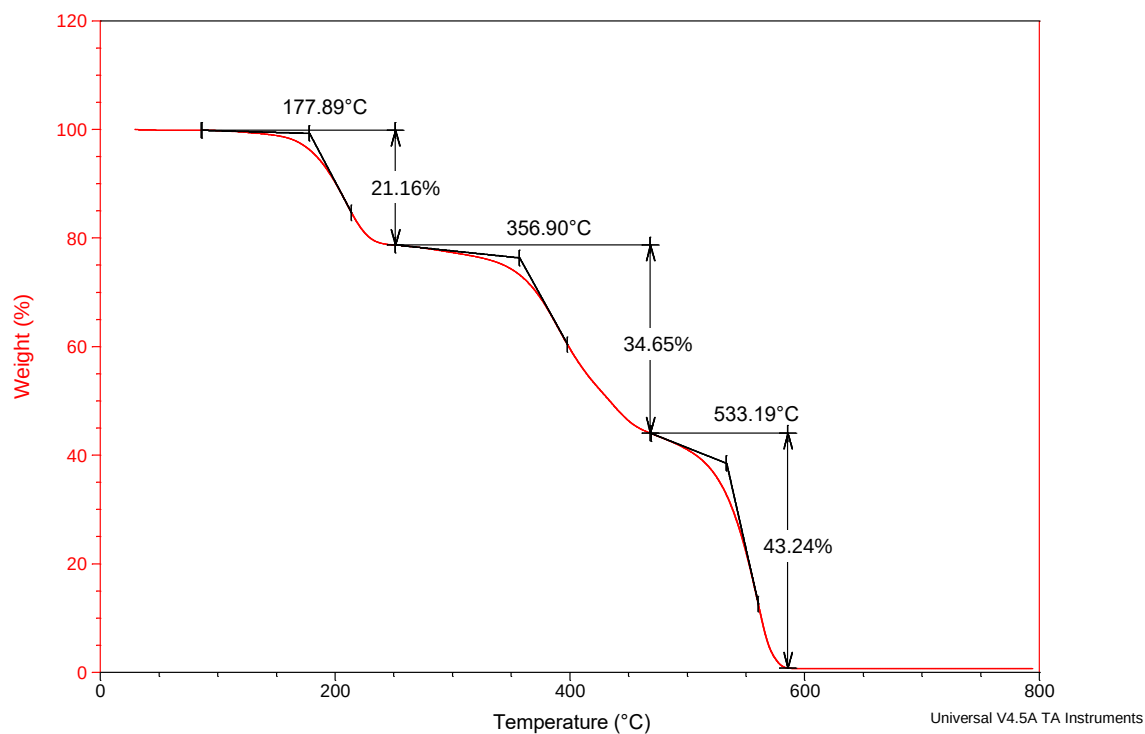


Figura C. 40. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento 15.

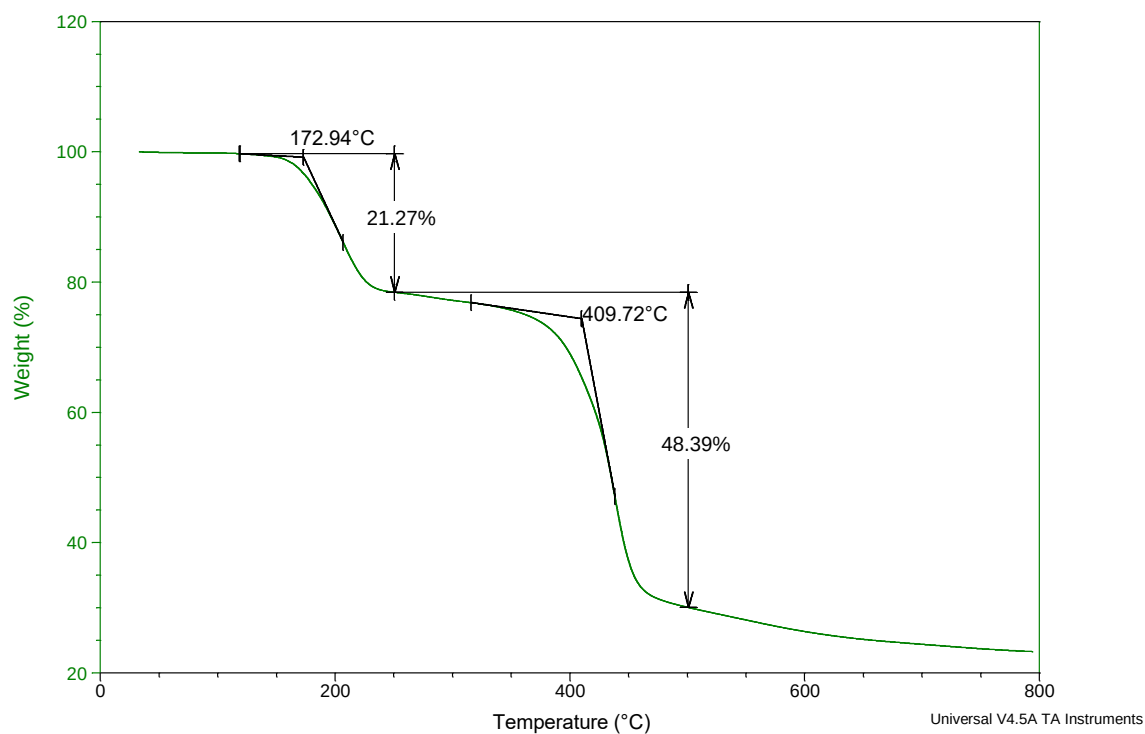


Figura C. 41. Termograma TGA en N_2 del polímero **1c** experimento 16.

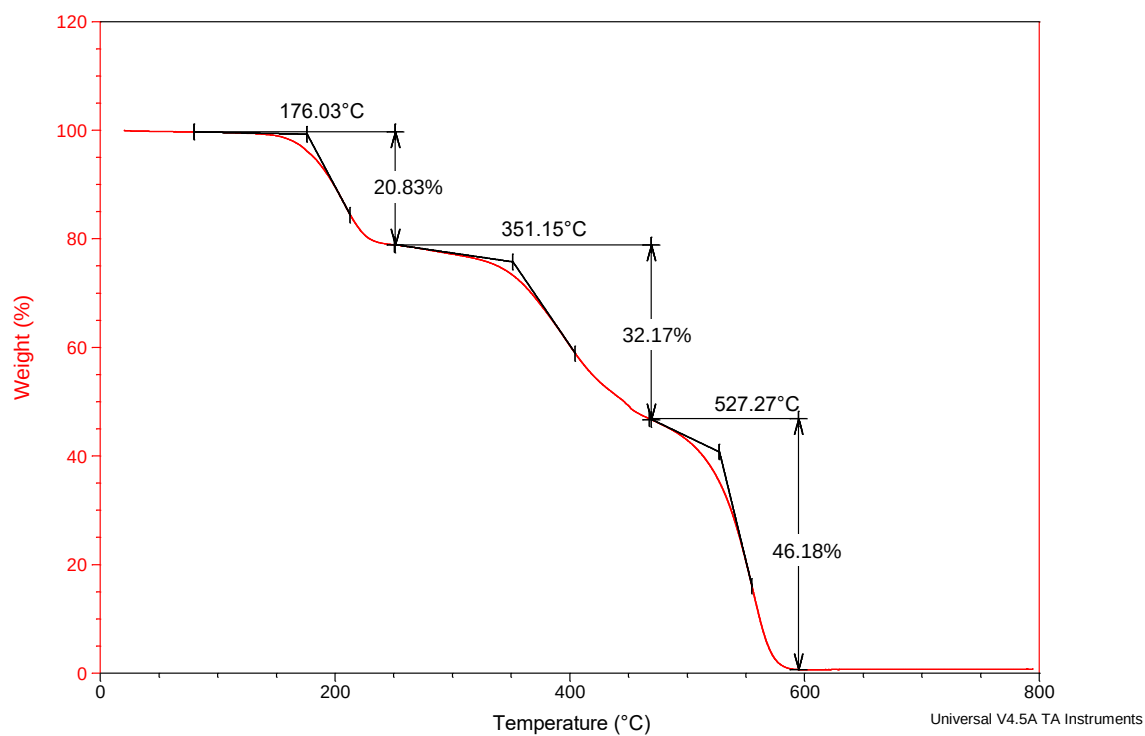


Figura C. 42. Termograma TGA en atmósfera de aire del polímero **1c** experimento 16.