



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**TRANSFORMACIÓN ESPONTÁNEA DE PELÍCULAS DE METALES NOBLES  
A NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS EN POLÍMEROS  
MULTIFUNCIONALES**

**Informe de trabajo de investigación**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. CRISTOPHER ALEJANDRO IBAÑEZ PINACHO

TUTOR: Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA**

**VOCAL: DR. VLADIMIR A. BASSIOUK EVDOKIMENKO**

**VOCAL: DR. FRANCISCO ALBERTO RUIZ TREVIÑO**

**VOCAL: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA**

**SECRETARIO: DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS**

**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, CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. Mikhail Zolotukhin**

**SUSTENTANTE:**

**Cristopher Alejandro Ibañez Pinacho**

**No. CVU 806243**

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Instituto de Investigaciones en Materiales, por abrirme las puertas y ofrecerme sus instalaciones para la elaboración de este proyecto y volverse una segunda casa.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y todos los excelentes profesores de este programa, por brindarme todas las herramientas académicas para enriquecer mis conocimientos.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por ofrecerme la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación, por el gran apoyo, la confianza, la comprensión y sobre todo la paciencia que me tuvo pese a las adversidades de la vida.

Al CONACyT, por el otorgamiento de la beca de maestría, con número de becario 806243.

A cada uno de los miembros que forman parte del jurado, por el tiempo que invirtieron para la revisión del presente escrito y por sus oportunas correcciones.

A la Q.F.B. Josefina Tenopala García, por su apoyo y atención en los diversos trámites durante la maestría y en todo el proceso de titulación.

Al M en C. 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 Fis. Josué Romero Ibarra por el apoyo en microscopía electrónica.

A mis compañeros del laboratorio E009-IIM, Dr. Enoc, M en C. Manuel, Germán y especialmente a M. en C. Lizeth por su apoyo, cariño y grandes momentos vividos.

Y finalmente a mi familia, que atravesamos momentos muy difíciles y grandes pérdidas en el último año, pero seguimos adelante juntos gracias a las enseñanzas a lo largo de todos estos años.

Por último a mi madre †Edith Pinacho Ramírez, donde sea que te encuentres se que me llenas de bendiciones.

## 1.1 Introducción.

Actualmente existe la necesidad de crear nuevos y mejores materiales para que desempeñen un papel importante en el avance de la tecnología, dentro de la ingeniería de materiales, existen dos ramas de alta influencia, las cuales son los materiales poliméricos y los materiales metálicos, con distintas características entre ellos, que cubren distintas funciones para múltiples aplicaciones, es por eso que surge la necesidad de manufacturar materiales compuestos, en los que las propiedades de los materiales que lo componen se vean reforzadas.

Recientemente en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) se ha logrado llevar a cabo la síntesis de polímeros multifuncionales con un alto peso molecular mediante la reacción de polihidroalquilación usando superácidos como catalizadores<sup>1</sup>, de igual forma fue reportado el uso de polímeros multifuncionales para la formación de un sustrato polimérico que es utilizado en la transformación de películas delgadas de metal a nanopartículas metálicas, libre de solventes o reacciones químicas.<sup>2</sup>

En el trabajo presente, se muestra una metodología novedosa para la síntesis de nanopartículas de oro soportadas en una matriz polimérica. Para la elaboración de la matriz se realizó como primer paso la síntesis polimérica y la fabricación posterior de una película delgada de polímero que hace su función como soporte para el subsecuente depósito de una capa delgada del metal mediante *sputtering* (pulverización catódica) sobre la matriz polimérica para finalmente realizarse la transformación espontánea sólido-sólido de películas delgadas metálicas a nanopartículas.

Las síntesis poliméricas se llevaron a cabo por medio de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, dichos productos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como la Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, para corroborar las estructuras obtenidas de los polímeros.

Posteriormente se realizaron depósitos de metal para comprobar que se lleva a cabo la transformación espontánea de nanopartículas.

Las ventajas que tienen este par de procesos de síntesis son las siguientes: en el caso de los polímeros se permite el uso de una gran variedad de monómeros (bajos costos y tolerancia a grupos funcionales presentes en monómeros), se realizan las reacciones a temperatura y presión ambiente, reacciones de un solo paso de síntesis, altos rendimientos, tiempos cortos de reacción, alta regioselectividad, accesibilidad a reacciones de modificación química de polímeros además de buenas propiedades térmicas, químicas y físicas de los polímeros, en cuanto a las elaboración de nanopartículas existen varias rutas tanto físicas como químicas que permiten el proceso de transformación, la diferencia radica en que las transformaciones se realizan a temperatura y presión ambiente.

## 1.2 Polímeros

La palabra polímero proviene del griego *poli* muchas y *meros* partes, algunos científicos prefieren utilizar el término macromolécula para referirse a estos materiales<sup>2</sup>. Los hallazgos iniciales reportados sobre la síntesis de polímeros se remontan al año de 1839 con Eduard Simon, al destilar una resina derivada del “Árbol de Sweetgum” con una solución de carbonato de sodio, obtuvo como producto un aceite espeso al cual llamó estírol. E. Simon posteriormente de algunos días percibió que dicho aceite mostraba un aspecto con mayor densidad, parecido a la de una gelatina, actualmente se sabe que dicha observación se debe a la polimerización de estireno.<sup>3</sup>

A partir de ese momento una gran parte de la química se enfoca al estudio de los polímeros, la cual se ha vuelto de gran importancia para la sociedad. Algunos de los conceptos utilizados en la ciencia de los polímeros son:

- Monómero: Compuesto(s) químico(s) de partida a partir del cual se sintetiza la macromolécula a través de la reacción de polimerización.
- Unidad repetitiva: Unidad estructural que se repite en la cadena macromolecular.
- Grado de polimerización: Es el número de unidades repetitivas en la cadena macromolecular.

- Peso molecular: Es el resultado de multiplicar el peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización.<sup>4</sup>

### **1.2.1 Polímeros multifuncionales**

Los polímeros multifuncionales son aquellos que en la estructura de la cadena principal o en forma de grupos colgantes incluyen distintos grupos funcionales disponibles para hacer reacciones laterales para crear ramificaciones o copolímeros de injerto. En muchos casos los grupos colgantes se ven bloqueados y no pueden ser modificados o utilizados para reacciones posteriores.<sup>5</sup>

### **1.3 Síntesis de polímeros por hidroxialquilación catalizada por superácidos**

El término superácido fue usado por primera vez en 1927, propuesto por Hall y Conant<sup>6</sup>, su propuesta no fue utilizada hasta la década de 1960, debido a los estudios de George Olah a soluciones estables de carbocationes. Finalmente Guillespie fue quien propuso la definición más aceptada, mencionando que un superácido es un sistema ácido cuya acidez es mayor que la del ácido sulfúrico al 100%.<sup>7</sup> El mismo G. Olah, quien recibió el premio Nobel de química en 1994, demostró que las hidroxialquilaciones pueden ser catalizadas por superácidos, creando así el concepto de superelectrófilos para referirse a ciertas especies electrofílicas con una alta reactividad en medio superácido.<sup>8</sup> Se piensa que las especies activas en la hidroxialquilación son carbocationes, provenientes del aldehído o la cetona y el ácido catalizador.

En el 2001 fueron reportadas por primera vez la síntesis de polímeros basados en isatina y compuestos aromáticos mediante una reacción de condensación ahora conocida como polihidroxialquilación catalizada por superácidos. Esta publicación sirvió para la creación de toda una nueva línea de investigación en la síntesis de macromoléculas.<sup>9</sup>

En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México ha sido desarrollada una línea de investigación, donde se utilizan los superácidos como catalizadores para la formación de polímeros

utilizando el carácter electrofílico que estos ácidos favorecen. En base a los estudios de hidroxialquilación y los conocimientos de polimerización por condensación se propuso una nueva ruta de síntesis de polimerización donde se busca obtener altos rendimientos, que fueran libres de catalizadores metálicos y lo más importante que fuera una síntesis de sólo un paso.

## 1.4 Nanociencia

Algunas estructuras *nano* han rodeado al hombre desde hace muchos años, aunque no habían sido estudiadas o descubiertas debido a la tecnología de esas épocas. Faraday en 1856 reportó en uno de los primeros materiales a escala nanométrica, la síntesis del oro coloidal, al que llamó “estado dividido del oro”. Los metales coloidales corresponden a los primeros nanomateriales en que los científicos centraron su estudio y dedicación, pero debemos recordar que los coloides de metales nobles se han utilizado desde el tiempo de los Romanos con la función de darle el color al vidrio, la cultura egipcia usó las nanopartículas metálicas, simultáneamente la civilización china además de utilizarlas con fines curativos, las aplicaba como colorantes inorgánicos en la porcelana.<sup>10</sup>

La nanociencia no ganó popularidad hasta 1959, cuando el premio Nobel de física Richard Feynman, presentó en la *American Physical Society* su trabajo titulado “*There’s plenty of room at the bottom*” donde exponía las extraordinarias posibilidades que ofrecía la nanociencia, explicaba que la manipulación directa de átomos individuales presentaba una forma novedosa y eficaz en la química sintética.<sup>11</sup>

En las últimas décadas, el desarrollo y perfeccionamiento de los microscopios ha permitido a los científicos observar las estructuras de los materiales a nanoescala e investigar sus nuevas propiedades. A principios de la década de 1980, IBM (Zurich) inventó el microscopio de túnel de barrido (Scanning tunneling microscopy o STM). Para ampliar aún más los tipos de materiales que podrían estudiarse los científicos crearon el microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy o AFM) que ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas. Actualmente, estos instrumentos se



pueden utilizar para la observación de las estructuras y las diferentes propiedades de los materiales a escala nanométrica.

En mecánica cuántica, el radio característico de un electrón se define como el radio de excitación de Bohr, el efecto de confinamiento cuántico se puede encontrar cuando el tamaño de la partícula es demasiado pequeño para ser comparable con la longitud de onda del electrón. Cuando el tamaño de partícula de un material se vuelve demasiado pequeño o comparable con el radio de excitación de Bohr, la movilidad de los electrones se limita, los electrones y los huecos se comprimen así en pequeñas fracciones que dan como resultado un "confinamiento cuántico" de los pares de electrones y huecos. El confinamiento significa restringir el movimiento de electrones que se mueven aleatoriamente a niveles de energía específicos (discreción). Si una partícula tiene dimensiones a nanoescala, las dimensiones de confinamiento hacen que los niveles de energía sean discretos y esto aumentará o ampliará la banda prohibida del material o la brecha energética (Figura 1) como consecuencia del confinamiento se manifiestan propiedades: ópticas, electrónicas, electromagnéticas, magnéticas y eléctricas, diferentes a las partículas de mayor tamaño del mismo material.

La física revela grandes diferencias entre los materiales a escala nanométrica y los materiales en *bulk* (granel, bulto, masa o volumen), un ejemplo es el punto de fusión del oro es de 1064°C mientras que el de las nanopartículas llega a ser menor a los 100°C, dichas diferencias observadas a escala microscópica son nuevas y muy importantes, al tal grado que han impulsado el desarrollo de la ciencia y la tecnología en el siglo XX.<sup>11</sup>

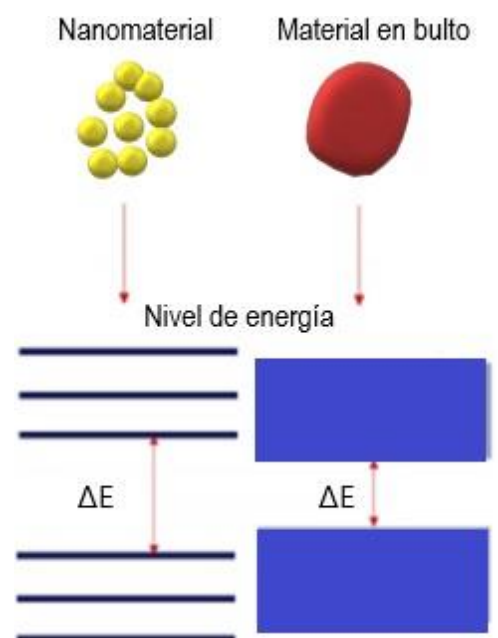


Figura 1. Ejemplo de niveles de energía en materiales bulto y un nanomaterial.

Dentro de la clasificación de nanomateriales se encuentra las nanopartículas metálicas, las cuales han tomado una gran importancia dentro de distintas tecnologías por las

múltiples aplicaciones que tienen, sirven como un modelo experimental para probar los efectos del confinamiento cuántico en propiedades eléctricas y magnéticas.<sup>12</sup> Dentro de la variedad de nanopartículas metálicas que hay las de oro (AuNPs) son de gran interés para distintas áreas de la ciencia debido a las inusuales propiedades que tienen.

Determinadas propiedades y características físicas y químicas de las nanopartículas de oro las vuelven parte esencial en varias aplicaciones dentro de diferentes campos de la ciencia como el diagnóstico médico, en la óptica, en métodos terapéuticos, en la catálisis, entre otras más por mencionar.

Las propiedades de estas nanopartículas incluyen:<sup>13,14,15</sup>

- Alta biocompatibilidad
- Alta relación superficie/área/volumen
- Baja toxicidad
- Habilidad para absorber luz en diferentes longitudes de onda.
- Propiedades ópticas como la Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)

Aunque existen varios métodos descritos en la literatura para la síntesis de las nanopartículas de oro, son pocos los que permiten obtener materiales con una distribución de tamaños de partícula, esto es especialmente importante para las aplicaciones biológicas y médicas.<sup>16, 17</sup> Por ello muchos estudios se han centrado en el control del tamaño de las nanopartículas.<sup>18</sup>

Existen dos estrategias principales para sintetizar nanopartículas de oro: La primera es la conocida como “top down” mediante la cual se obtienen las nanopartículas por molienda o erosión del material en volumen. La segunda, es la conocida como “bottom up”, se parte de átomos de Au para generar agrupaciones de átomos y finalmente obtener las nanopartículas, para ello se utilizan técnicas de aerosol, precipitación química.<sup>19</sup>

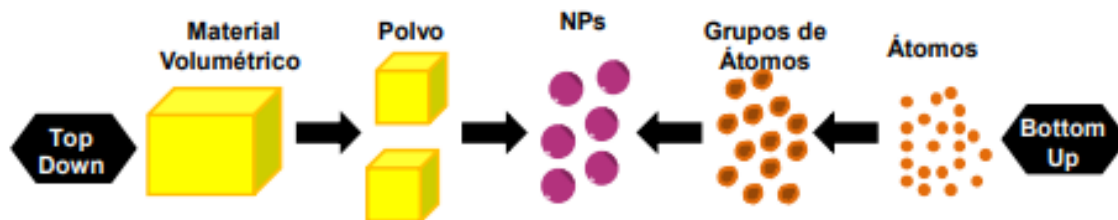


Figura 2. Representación de las dos principales estrategias que se utilizan para la obtención de nanopartículas.<sup>20</sup>

## Justificación

Recientemente fue publicada la formación espontánea de nanopartículas metálicas sin el uso de disolventes o agentes estabilizantes utilizando como soporte una matriz polimérica, dicho polímero fue generado mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. Este descubrimiento comenzó una nueva línea de investigación en varias áreas de la ciencia e ingeniería de materiales, debido al descubrimiento de una nueva técnica de formación de nanopartículas los campos de la nanotecnología y de los polímeros deben trabajar juntos para lograr la eficacia en la metodología. El método de síntesis consiste en el depósito de películas metálicas (algunos nanómetros de grosor) de Oro sobre la matriz polimérica, donde gracias a fenómenos de superficie permite la transformación espontánea sólido-sólido a nanopartículas (Figura 3).<sup>22</sup>

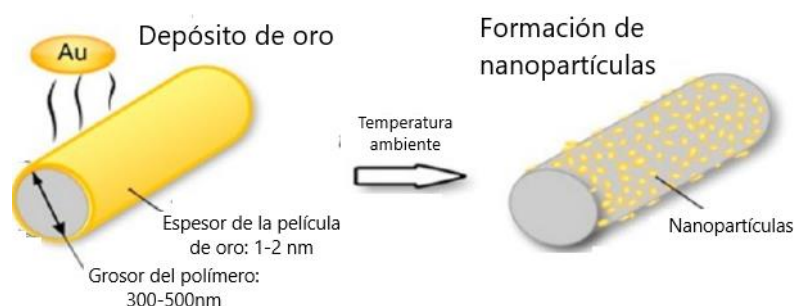


Figura 3. Síntesis general de nanopartículas de Oro.<sup>22</sup>

La matriz polimérica empleada fue el **PTBC** (*poly[[1,1':4'.1''-terphenyl]-4,4''-diyl(2-bromo-1-carboxyethylidene)*), el **PTBC** se sintetizó por medio de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos usando los monómeros ácido bromopirúvico y al *p*-terfenilo.

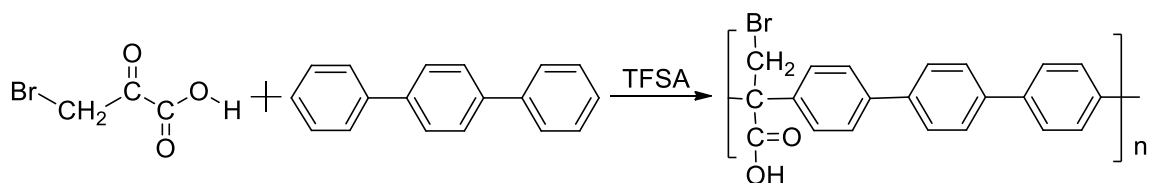


Figura 4. Síntesis del **PTBC**, elucidada por RMN.

La ruta descrita de síntesis se presenta como una nueva metodología completamente verde de síntesis de nanopartículas, es decir libre de solventes o agentes estabilizantes y de forma espontánea. No obstante debemos tomar en consideración que el procesamiento de síntesis y funcionalización del polímero PTBC presenta dificultades debido a que sus síntesis son difíciles de controlar debido a la reactividad que presenta la reacción, ya precipitado el polímero solubiliza solo en THF, ciclohexanona y 1,4-dioxano, pero las soluciones no son estables debido a que al paso de algunos minutos comienza a precipitar. Debido a esta problemática surge la necesidad de encontrar distintas rutas de síntesis para obtener el polímero que presenta la funcionalidad de transformar las películas metálicas a nanopartículas, pero con óptimas condiciones de reacción del polímero y mejores propiedades físicas, de igual forma es importante dilucidar la formación de las nanopartículas.

### Objetivo general

Encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis del **PTBC** (*poly[[1,1':4,4''-terphenyl]-4,4''-diyl(2-bromo-1-carboxyethylidene)*), usando la polihidroalquilación catalizada por superácidos, esperando que al modificar la ruta de síntesis agregando nitrobenceno como disolvente, su estructura se mantenga con los distintos grupos laterales en su cadena principal y se obtenga un mejoramiento en características funcionales comparado al polímero **PTBC** anteriormente reportado.

## 2 Procedimiento experimental

La sección experimental se enfoca en la síntesis del polímero **PTBC**, para a continuación formar los sustratos en forma de películas delgadas. Inicialmente

se muestra la información sobre disolventes y reactivos empleados, posteriormente el procedimiento experimental por el cual se llevó a cabo la síntesis del polímero y finalmente se expondrá la transformación espontánea de nanopartículas.

Los disolventes usados son comercialmente disponibles, en todos los casos se sometieron a una purificación contemplando características como punto de ebullición, a finalizar fueron guardados en frascos ámbar.

Tabla 1. Disolventes

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	$\delta$ (g/mL)	T <sub>eb</sub> (°C)
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Destilación	99	84.93	1.36	40.0
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Destilación	85	46.07	0.79	78.4
Ciclohexanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	Destilación	99	98.14	0.95	155.6
Nitrobenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Destilación	98	123.11	1.19	210

PM= Peso molecular     $\delta$ =Densidad    T<sub>eb</sub>=Temperatura de ebullición

El método de purificación de los disolventes es una destilación. A continuación se muestra un esquema del equipo de destilación (figura 5):

- 1.- Parrilla eléctrica
- 2.- Matraz de bola de 500 mL con barra de agitación magnética
- 3.- Conector de dos bocas
- 4.- Tapón
- 5.- Refrigerante
- 6.- Juego de conector de dos bocas
- 7.- Matraz bola de 50 mL
- 8.- Matraz bola de 500 mL

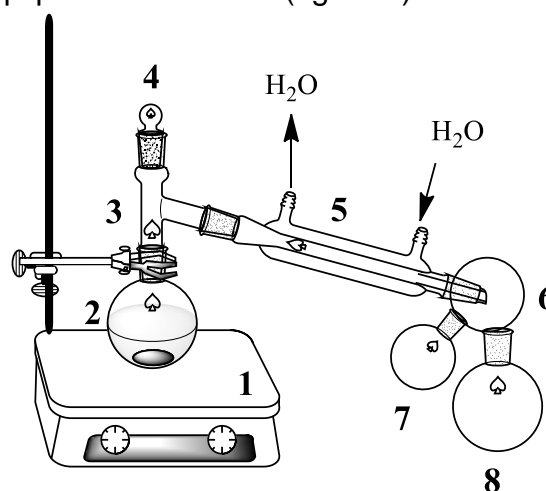


Figura 5. Equipo de destilación.

Tabla 2. Monómeros

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	$\delta$ (g/mL)	T <sub>eb</sub> (°C)
Ácido bromopirúvico	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Br	--	≥99.5	166.96	--	--
p-terfenilo	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	--	≥99.5	230.30	--	--

En el caso de los monómeros no fue necesario llevar a cabo una purificación esto debido a que ya presentan una pureza suficiente para llevar a cabo las reacciones. Como se mencionó anteriormente los catalizadores que se utilizan son superácidos.

Tabla 3. Catalizadores

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	$\delta$ (g/mL)	T <sub>eb</sub> (°C)
Ácido trifluorometanosulfónico (TFSA)	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Destilación a vacío	99	150.08	1.696	167

A continuación se muestra un esquema del equipo de destilación a vacío (figura 6):

- 1.- Parrilla eléctrica
- 2.- Matraz de bola de 500 mL con barra de agitación magnética
- 3.- Conector de dos bocas
- 4.- Tapón
- 5.- Refrigerante
- 6.- Juego de conector de dos bocas
- 7.- Matraz bola de 500 y 50 mL
- 8.- Dedo frío
- 9.- Dewar de nitrógeno.

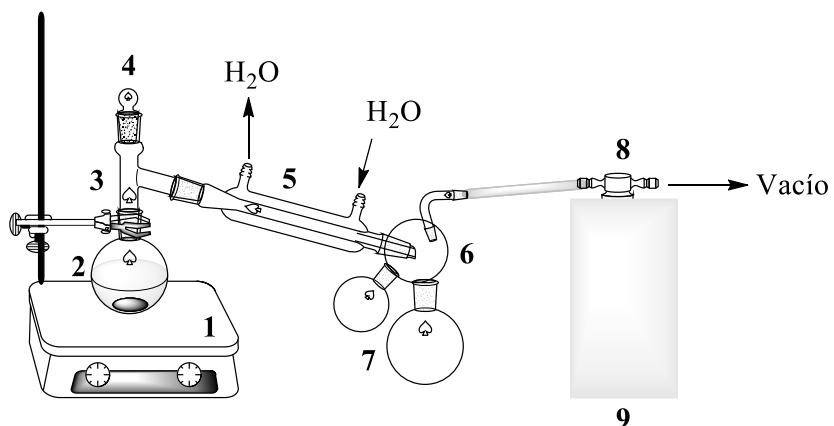


Figura 6. Equipo de destilación a vacío

Para eliminar las impurezas presentes en el polímero, como lo son residuos de monómeros o de catalizador, se realiza la una reprecipitación del polímero (para realizar este procedimiento es necesario tomar en consideración anticipadamente las pruebas de solubilidad), se comienza disolviendo el polímero en un disolvente en cual sea completamente soluble, la solución del polímero deberá encontrarse a una concentración (aproximadamente 15% m/v) que presente una viscosidad alta sin que exista presencia de precipitados, entonces se reprecipita en algún disolvente que sea completamente no soluble que normalmente para este tipo de polímeros es algún alcohol como el metanol. Posteriormente, el reprecipitado se coloca en un sistema de extracción de flujo continuo con metanol (Figura 7) para su limpieza por un cierto periodo de tiempo y finalmente se retira de la extracción para dejarlo secar a temperatura ambiente y hasta entonces podemos ocuparlo para llevar a cabo los distintos experimentos.

- 1.- Parrilla eléctrica
- 2.- Matraz de bola de dos bocas 500 mL con barra de agitación magnética
- 3.- Conector
- 4.- Conector de dos bocas
- 5.- Refrigerante
- 6.- Filtro
- 7.- Conector
- 8.- Soporte universal

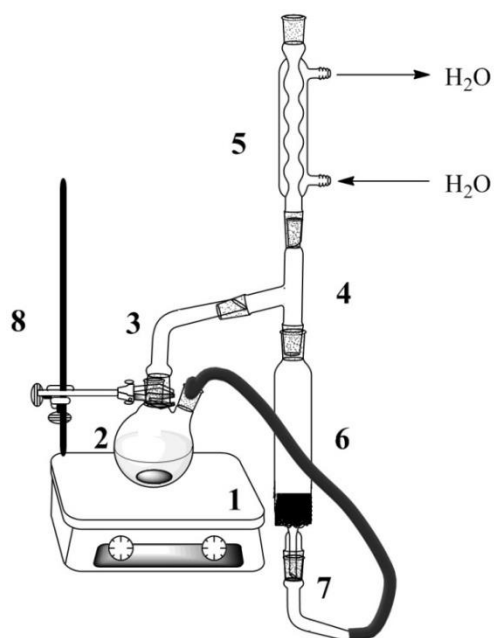


Figura 7. Esquema del sistema de purificación de polímero por extracción con metanol.

## 2.1 Síntesis de polímeros

Los polímeros fueron sintetizados usando la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. Durante la obtención de los polímeros se utilizan dos tipos de reacción que es la adición directa (figura 8) e inversa (figura 9). En el primer caso se mezcla el compuesto carbonílico y aromático por separado en una porción de disolvente y a uno de ellos se le

agrega el catalizador y la otra parte se va agregando poco a poco por goteo por medio de un embudo de adición, en el segundo se mezclan el compuesto carbonílico y el aromático en el disolvente y se agrega el catalizador.

A continuación se muestra el esquema de síntesis:

Adición directa

- 1.- Matraz Erlenmeyer
- 2.- Barra de agitación
- 3.- Baño de hielo
- 4.- Parrilla
- 5.- Tapón

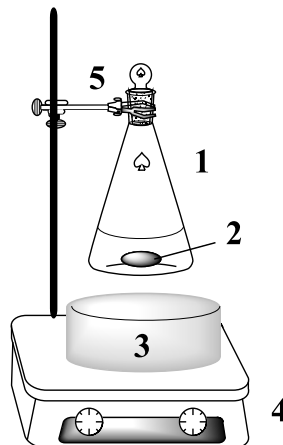


Figura 8. Equipo de síntesis por adición directa.

Adición inversa

- 1.- Matraz Erlenmeyer
- 2.- Barra de agitación
- 3.- Baño de hielo
- 4.- Parrilla
- 5.- Embudo de adición
- 6.- Tapón

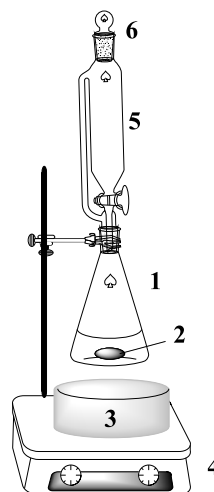


Figura 9. Equipo de síntesis por adición inversa.

## 2.1 Síntesis del polímero PTBC-A (Adición Inversa)

En un matraz Erlenmeyer de 25 mL fueron colocados 1.2960 g (5.6 mmol) de *p*-terfenilo, 5.0 mL de diclorometano, 2.5 mL de TFSA y 2.0 mL de nitrobenzono. Esta mezcla de reacción fue puesta en un baño de hielo. A continuación, a la mezcla de reacción fueron agregados gota a gota y lentamente (alrededor de 15 min fue la duración del proceso de adición) una disolución de 0.9389 g (5.6 mmol) de ácido bromopirúvico y 3.0 mL de diclorometano. La reacción prosiguió por 1 h y 10 minutos en baño de hielo y con constante



agitación magnética, después este tiempo, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol.

El producto obtenido fue filtrado, lavado con un flujo constante de metanol y posteriormente secado. El polímero se reprecipitó en una solución de aproximadamente 15 g/dL en ciclohexanona para posteriormente ser filtrado, finalmente se realizó un lavado con metanol a flujo constante, obteniendo una fibra blanca (**PTBC-A** 91.3% rendimiento).

## **2.2 Síntesis del polímero PTBC-B (*Adición Directa*)**

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL fueron colocados 0.3469 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo, 0.2408 g (1.5mmol) de ácido bromopirúvico, 2.0 mL de diclorometano, 1.0 mL de nitrobenzono y 0.45 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción fue puesta en un baño de hielo por 14 minutos y fue vertida en metanol precipitando el producto.

El polímero obtenido fue filtrado, lavado con un flujo constante de metanol y posteriormente secado. El polímero se reprecipitó en una solución en ciclohexanona para posteriormente ser filtrado, finalmente se realizó de nuevo un lavado con metanol a flujo constante, obteniendo una fibra blanca/café claro (**PTBC-B** 71.6 %).

## **3 Formación de nanopartículas**

Para llevar a cabo la formación de nanopartículas debemos empezar por la formación del sustrato polimérico, es decir una película delgada de polímero y para esto se empleó una de técnica *spin coating*. Posteriormente se debe llevar a cabo el depósito del metal, en este se utilizó la técnica de *sputtering* y el metal a depositar es oro.

Spin coating o recubrimiento por centrifugación, consiste en aplicar uniformemente capas finas en sustratos planos. En el proceso, se deposita una cantidad de disolución polimérica encima del sustrato y se rota a gran velocidad para distribuir uniformemente una capa por fuerza centrífuga. La rotación permanece hasta que el fluido se desplaza hacia los bordes del sustrato, y al conseguir el espesor de capa deseado. El disolvente utilizado en la técnica

normalmente es volátil y se evapora, quedando la capa de material en el substrato cuyo espesor depende de los varios factores que se ven involucrados en el proceso (volatilidad de disolvente, concentración del polímero, velocidad de rotación, tiempo de rotación).

Sus principales ventajas son la eficiencia en costes, bajo mantenimiento, control de parámetros, facilidad de operación y adaptabilidad a una variedad de diferentes procesos.

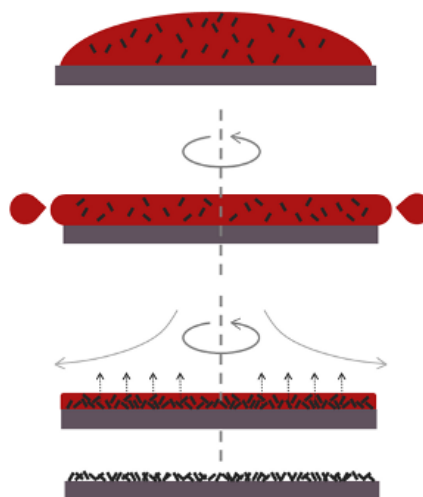


Figura 10. Esquema de formación de película por spin coating.<sup>22</sup>

Tabla 4. Condiciones de formación de películas por medio de spin coating

Polímero	Disolvente	Concentración n g/dL	Velocidad x1000RPM	Tiempo seg	Volumen agregado mL
PTBC-A	THF	5.00	0.85	50	0.50
PTBC-A	THF	5.00	1.00	45	0.50
PTBC-A	THF	6.00	1.00	45	0.50
PTBC-A	THF	6.00	1.15	40	0.50
PTBC-A	THF	7.00	1.15	40	0.50
PTBC-B	THF	5.00	0.85	55	0.50
PTBC-B	THF	5.00	1.00	45	0.50
PTBC-B	THF	6.00	1.00	45	0.50

PTBC-B	THF	7.00	1.15	50	0.50
PTBC-B	THF	4.00	1.00	45	0.50

Las películas se realizan agregando solución polimérica por medio de una jeringa a un sustrato de vidrio el cual se encuentra en rotación a diferentes velocidades, se dejan en rotación por un intervalo de tiempo. Las películas se secan a vacío a 30°C por 12h para evitar el remanente de disolvente.

Sputtering o pulverización catódica en español es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo hacia éste por medio de iones energéticos.<sup>23</sup> Es un proceso muy utilizado en la formación de películas delgadas. La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones.

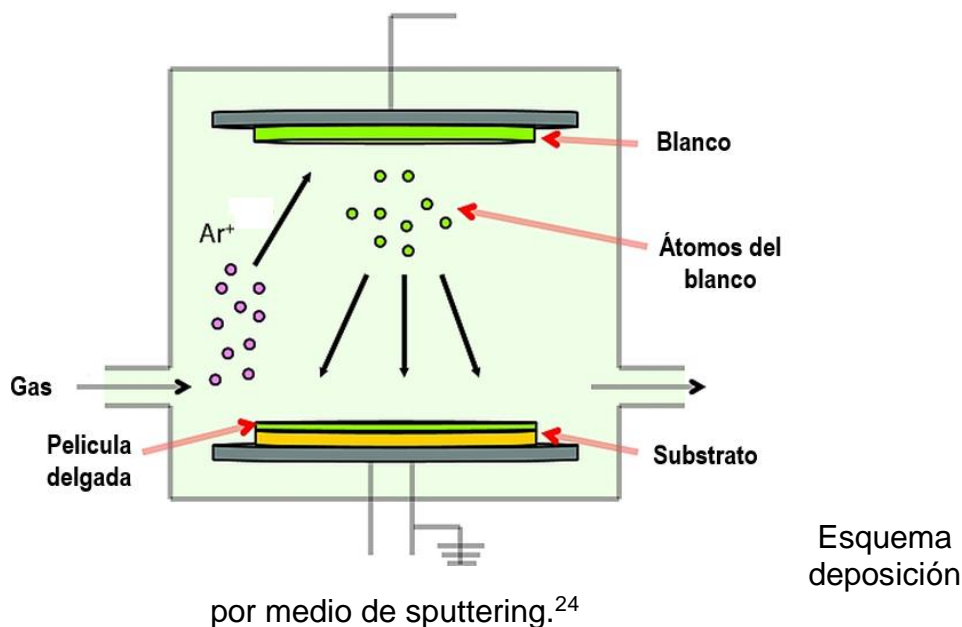


Figura 11.

por medio de sputtering.<sup>24</sup>

Esquema deposición

### 3 Resultados y discusión

Se presentarán los resultados obtenidos en la síntesis polimérica catalizada por superácidos, los cuales, podrían reaccionar e incluso degradar los monómeros o cadenas poliméricas haciendo que existan alteraciones en la estructura esperada, debido a esto para corroborar que dichas alteraciones no

sucedieran se llevó a cabo la valoración de los polímeros obtenidos con distintos métodos.

### 3.1 Síntesis del polímero PTBC-A

Durante el desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo varias síntesis del polímero **PTBC-A** (tabla 5) todo esto con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción, anteriormente mencionadas, donde se realizó una reacción de polihidroalquilación con ácido bromopirúvico y *p*-bifenilo usando como catalizador TFSA en diclorometano por un periodo aproximado de 1 hora. La reacción cuando se agrega el catalizador se torna de una tonalidad verde homogénea y en cuestión de minutos se cambia a una tonalidad azul, durante todo el proceso de la reacción solo se nota una sola fase y el aumento gradual de la viscosidad. Al precipitar la reacción en metanol se forma una fibra blanca lo cual indica que es un polímero de alto peso molecular ya que si fuera de bajo peso precipitaría en forma de polvo o pequeños aglomerados en forma de gota quebradizos. Tabla 5. Reacciones de polimerización de **PTBC-A**

Reacción	Concentración 1-1' bifenilo (mol/L)	Concentración bromopiruvato de metilo (mol/L)	Cantidad de catalizador (ml)	Tiempo de reacción	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
1	0.40	0.40	4.0	2h 47min	0	68.8
2	0.40	0.40	4.5	2h 26min	0	76.2
3	0.45	0.45	4.5	1h 10min	0	91.3
4*	0.45	0.45	5.0	1h 02min	0	-
5*	0.50	0.50	4.5	57min	0	-

\*Entrecruzado

Para la reacción de obtención del polímero **PTBC-A** se realizó por el método de adición inversa esto debido a la gran reactividad mostrada por el rápido tiempo de reacción. Después de haber obtenido el polímero ya en forma de fibra y asegurándonos que estuviera limpio y seco se realizan análisis de FT-IR y RMN con el fin de corroborar la estructura.

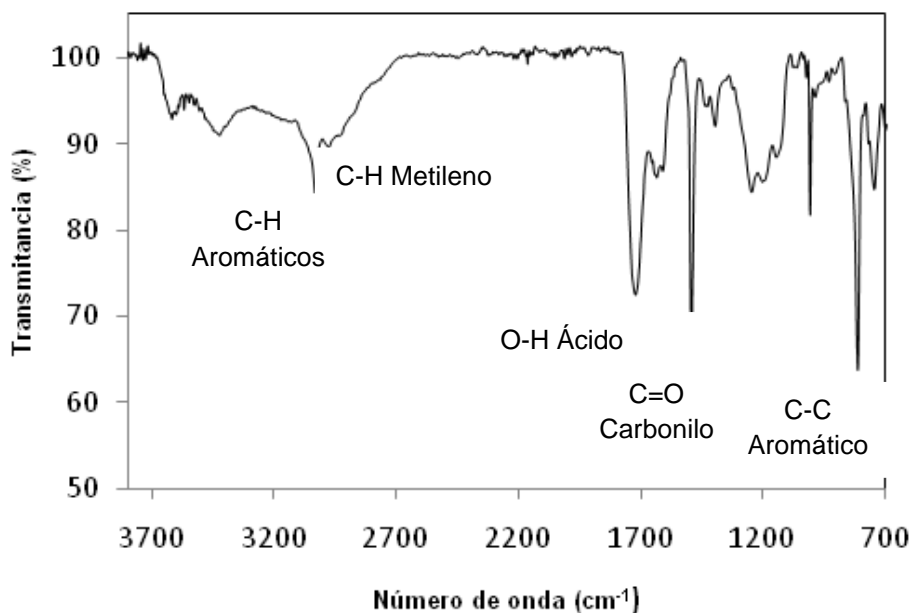


Figura 12. Espectro FT-IR del polímero **PTBC-A**.

En el espectro FT-IR se notan las vibraciones correspondientes al enlace C=O ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ) así como las vibraciones del enlace C-H ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) pertenecientes al grupo metileno de la cadena polimérica. Igualmente se reconocieron las vibraciones correspondientes a los C-H aromáticos ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ) y C-C aromáticos ( $1605\text{ cm}^{-1}$ ) pertenecientes a los anillos del *p*-terfenilo, también se logra ver las banda ancha correspondiente al OH del ácido.

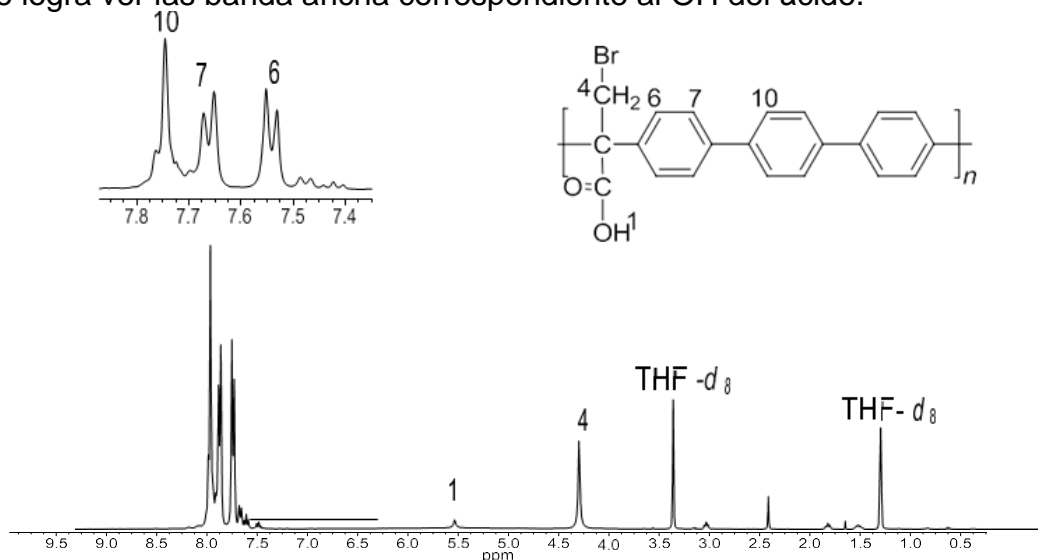


Figura 13 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del polímero PTBC-A en  $\text{THF-d}_8$ .

En el espectro de RMN para  $^1\text{H}$  (figura 13) se observan en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos (7.4-7.8 ppm) del *p*-terfenilo que son dos dobletes y un singulete, debido a que la estructura es simétrica, asimismo se observa un singulete que corresponde al metileno unido al bromo (4.4 ppm) y la señal del hidrogeno del ácido (5.6 ppm).

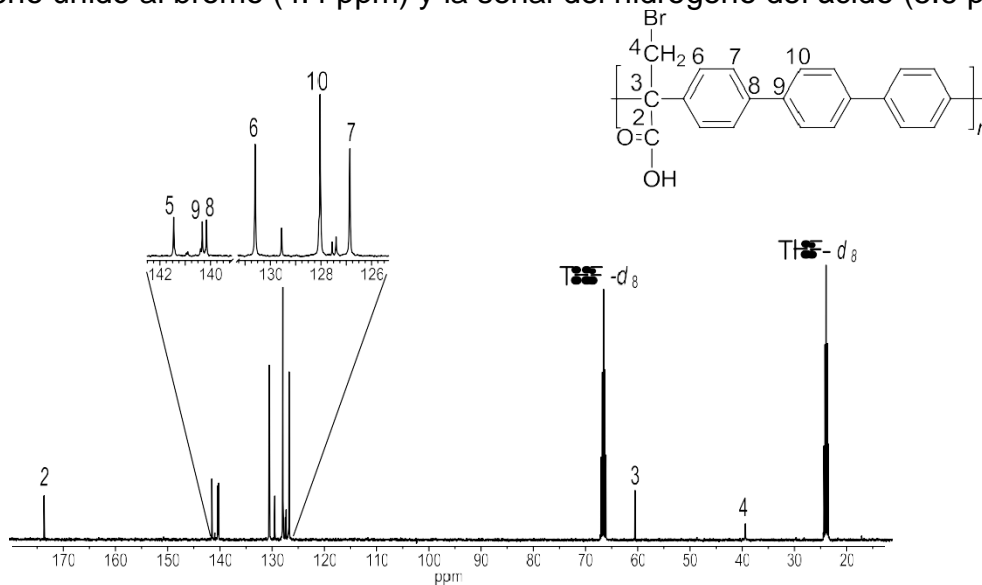


Figura 14. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del polímero **PTBC-A** en  $\text{THF-d}_8$ .

Por otra parte en el espectro de RMN para  $^{13}\text{C}$  (figura 14) se registraron todas las señales correspondientes a los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo, de igual forma la señal característica del carbonilo (175 ppm) perteneciente al carbono del ácido. Se detectó la señal correspondiente al carbono cuaternario (61 ppm) y la señal para el metileno (38 ppm). Al realizar el análisis de los espectros se confirmó la estructura lineal propuesta.

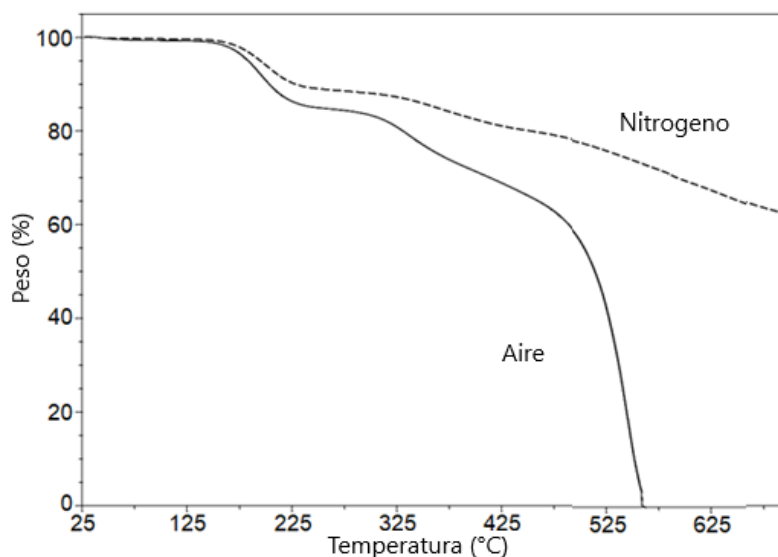


Figura 15. Termograma TGA del polímero **PTBC-A**.

En el termograma observamos las temperaturas de descomposición que empiezan alrededor de 140°C, eso nos indica la temperatura máxima para su uso. De igual forma podemos hacernos una idea de cómo es que se descompone el polímero a altas temperaturas. Su predecesor antes reportado empieza a descomponerse a 130°C.

### 3.2 Síntesis del polímero **PTBC-B**

Durante el desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo varias síntesis del polímero **PTBC-B** (tabla 6) todo esto con el objetivo de intentar optimizar las condiciones de reacción. La reacción cuando se agrega el catalizador se torna de una tonalidad verde homogénea y en cuestión de segundos cambia a una tonalidad rojiza, durante el proceso de la reacción se comienza a notar la separación de una fase de muy alta viscosidad como un “chicle”. Al precipitar la reacción en metanol se forma una precipitado en forma de pequeños aglomerados.

Tabla 6. Reacciones de polimerización de **PTBC-B**

Reacción	Concentración 1-1' bifenilo (mol/L)	Concentración bromopiruvato de metilo (mol/L)	Cantidad de catalizador (ml)	Tiempo de reacción	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
1*	0.40	0.40	4.0	14min	0	71.6
2*	0.40	0.40	4.5	11min	0	-
3*	0.45	0.45	4.5	10min	0	-

\*Entrecruzado

Debido a la pandemia este polímero ya no fue posible caracterizar además, de que esta entrecruzado el polímero lo cual implica que no es soluble en disolventes como los utilizados en la resonancia magnética nuclear (THF-d<sub>8</sub> y CDCl<sub>3</sub>). Esto se puede ver cuando reprecipitamos el polímero porque es muy difícil llevar a cabo la solución y muchas partes no son solubles y eso es el polímero entrecruzado.

### 3.3 Formación de nanopartículas

La formación de nanopartículas se llevó a cabo en películas delgadas del polímero **PTBC-A**, esta elección se hizo debido a que dicho polímero fue el que presentó óptimas propiedades y características durante su análisis, como lo es la solubilidad, viscosidad y por lo tanto podemos intuir que tiene mejor peso molecular, las películas que forma son flexibles. Las películas elegidas para llevar a cabo el experimento fueron hechas por medio de la técnica llamada spin coating, cuya descripción fue mencionada anteriormente, a una concentración de 6.0 g/dL y una velocidad de 1150 RPM por un tiempo de 40 segundos, el depósito metálico, en este caso 2 nm de Oro, se realizó por medio de la técnica de *sputtering*.

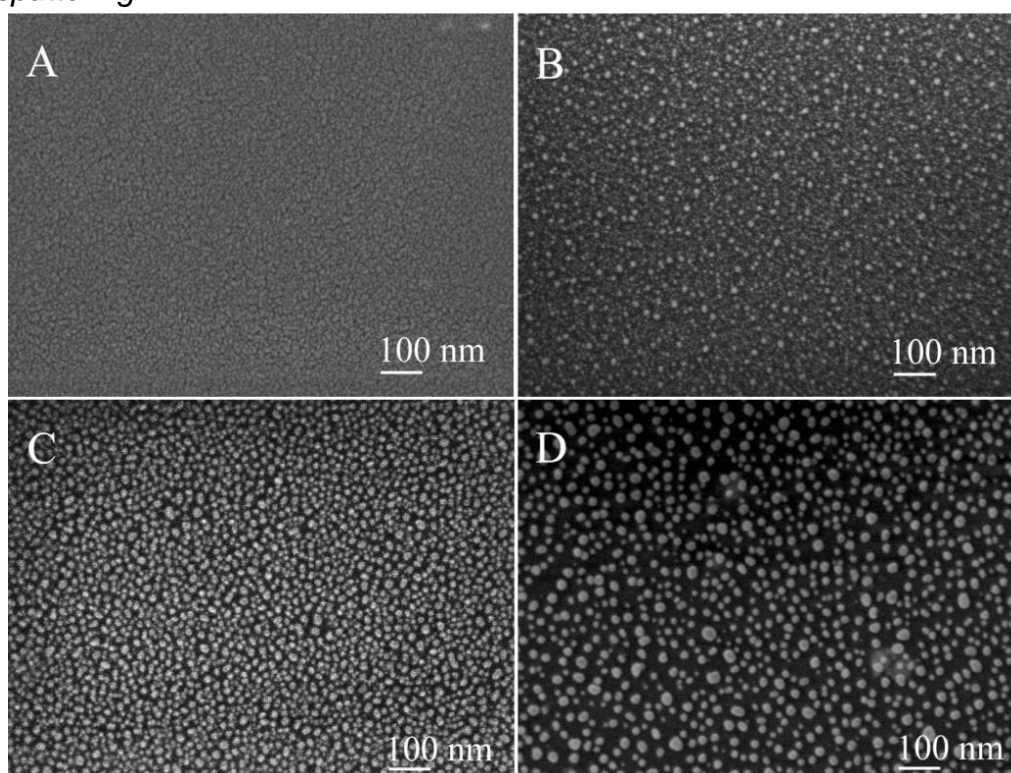


Figura 16. Micrografías SEM transformación de película de oro a nanopartículas en superficie de película del polímero **PTBC-A** a)  $t_0$ : inmediato del depósito de Oro b)  $t_2$ : 24 horas después c)  $t_3$ : 72 horas después d)  $t_4$ : 96 horas después

En la figura se observa el avance en la formación de las nanopartículas conforme pasan los días, cabe mencionar que después del depósito de oro las películas son guardadas a temperatura ambiente y sin la presencia de luz. La elección para formación de la película se debe a diversos factores como el grosor



de la película polimérica y presencia de disolventes, las que hacen que el proceso sea más lento, asimismo el grosor de la película metálica afecta volviéndolo más lento.

Sí bien las micrografías nos han demostrado que la formación de nanopartículas resultaba de un proceso lento, la migración y acomodo de los átomos, era indispensable conocer cuándo se inicia el proceso de formación. Una manera segura y práctica de saber cómo ocurre la formación de nanopartículas bajo estas nuevas condiciones de estudio, fue seguir la cinética de formación por espectroscopia de UV-visible monitoreando la frecuencia del plasmón de superficie (550-570 nm) (Fig.17).

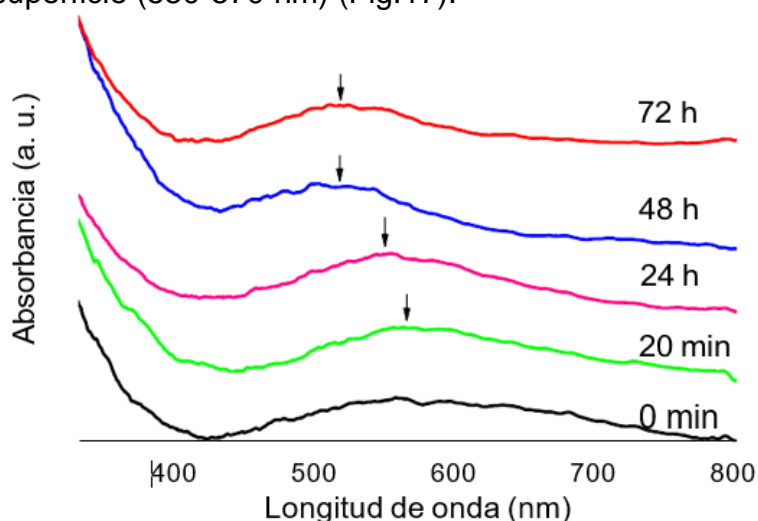


Figura 17. Cinética de formación de nanopartículas sobre películas después de la deposición de oro.

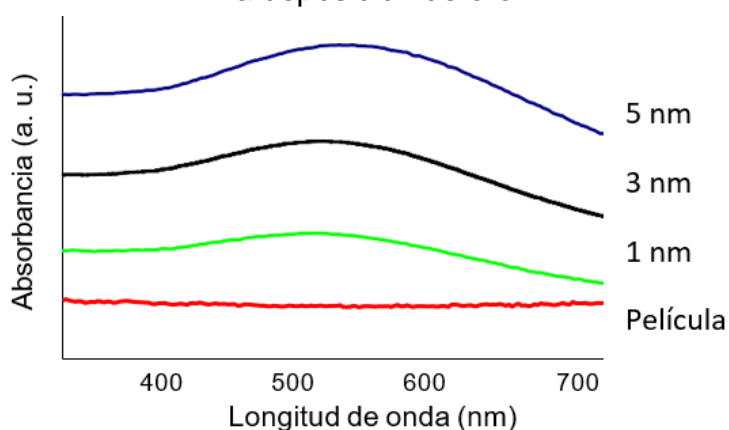


Figura 18. Espectros UV-vis de películas sin recubrir y plasmon de superficie a distintas tasas de deposición

La muestra estudiada tuvo una tasa de deposición de 2 nm. Los espectros de UV-visible demuestran que en el minuto cero existe una película metálica

continua, a los 20 min ya hay una ligera deformación de la película metálica, a las 24h, ya existen nanopartículas sobre la superficie de la película, pero después de los 48h no hay cambios significativos en la absorción, nos condujo a pensar que la mayor parte de oro ha formado nanopartículas. Así mismo, se decidió realizar el monitoreo del plasmon de superficie con otras tasas de deposición, a 1 nm, 3 nm, 5 nm y como la figura 18, la absorción ocurre en la región entre 500 a 600 nm.

#### **4 Conclusiones**

- Se establecieron las condiciones adecuadas (concentración de los monómeros, acidez del medio, temperatura y tiempo de reacción) para la síntesis del PTBC-A con alto peso molecular a partir de ácido bromopirúvico y compuestos aromáticos, utilizando la polihidroxialquilación catalizada por superácidos.
- Se caracterizó el polímero obtenido por distintas técnicas como lo es la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (RMN), por las que se confirmó la estructura lineal que se propone en las reacción de síntesis.
- Con el análisis térmico, solubilidad y formación de membranas logramos percibir el comportamiento frente a distintos estímulos como son la temperatura y distintos disolventes orgánicos comunes para futuras aplicaciones.
- Se optimizaron distintas características como el incremento de la temperatura de descomposición, la viscosidad, la solubilidad comparando el nuevo polímero y el anteriormente reportado.
- Se llevó a cabo el desarrollo de un método de preparación de películas de polímeros multifuncionales para su utilización en microscopia SEM y TEM.

## Bibliografía

- [1] Zolotukhin, M.G.; Fomine, S.; Lazo, L.M.; Hernández, M.G.; Guzmán-Gutiérrez, M.T.; Ruiz-Trevino, A.; Fritsch, D. *High Performance Polymers*. **2007**, *19*, 638.
- [2] Hernández-Cruz, O.; Avila-Gutierrez, L.; Zolotukhin, M.G. Spontaneous, Solvent-Free, Polymer-Templated, Solid–Solid Transformation of Thin Metal Films into Nanoparticles. *Nano Letters*, **2016**, *16*, 5420.
- [3] Seymour, R. B.; Carraher, C. E. *Polymer Chemistry an Introduction*, 3th Edition, Press, **1992**, 7.
- [4] Scheirs, J.; Priddy, D. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers 4*. . John Wiley & Sons., **2003**, 3.
- [5] G. Odian. *Principles of polymerization*. 4th ed. Wiley-Interscience., **2006**.
- [6] Chan, W.K.; Chen, Y.; Peng, Z.; Yu, L. Rational designs of multifunctional polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 11735.
- [7] Hall, N. F.; Connant, J. B. *Journal of the American Chemical Society*. **1927**, 49.
- [8] Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; Molnar, A. *Superacid Chemistry*, 2nd edition. Wiley and sons: USA, **2009**.
- [9] Olah, G. A. *Angewandte Chemie*, **1993**, 32.
- [10] Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U.M. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 11
- [11] Pradeep, T. *A textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, Primera ed McGraw Hill: Nueva Delhi, **2012**; pp 12-16.
- [12] Paras N. Prasad; Jai K. Nigam, *Frontiers of polymer research*, 1<sup>st</sup> Edition, Springer Science: NewYork, **1991**; pp 27-45
- [13] 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.
- [14] Elahi, N.; Kamali, M.; Hdi Baghersad, M. *Talanta* **2018**, *184*, 537-556.
- [15] Tomar, A.; Garg, G. *Global J. Pharmacol.* **2013**, *7*, 34-38.
- [16] 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.
- [17] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy and M. A. ElSayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2740.
- [18] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 2739

- [19] P. Sahu and B. L. V. Prasad, *Nanoscale*, **2013**, 5, 1768.
- [20] Y. Liu, J. Goebel and Y. Yin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6210.
- [21] Pocoví Martínez Salvador Nanopartículas de oro: procesos fotoinducidos y estudios de transferencia de fase; Valencia España; **2013**; pp 43
- [22] <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> página consultada el 21 Junio 2021 14:03 hrs
- [23] Behrisch, *Sputtering by Particle bombardment*. Springer, Berlin. **1981**.
- [24] 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.