



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
POLÍMEROS BASADOS EN
ÉSTERES DE ÁCIDO BROMOPIRÚVICO
Y COMPUESTOS AROMÁTICOS
CATALIZADA POR SUPERÁCIDOS

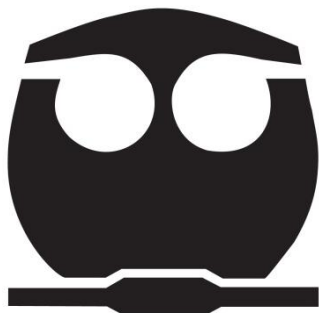
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

PRESENTA

CRISTOPHER ALEJANDRO IBAÑEZ PINACHO

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX., 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: **Sofía Guillermina Burillo Amezcua:**

VOCAL: **José Manuel Méndez Stivalet**

SECRETARIO: **Mikhail Zolotukhin**

1er. SUPLENTE: **Martha Menes Arzate**

2° SUPLENTE: **Juan Gómez Dueñas**

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, D.F.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Mikhail Zolotukhin

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Olivia Hernández Cruz

SUSTENTANTE:

Cristopher Alejandro Ibañez Pinacho

ABREVIATURAS

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR-FT	Infrared Spectrophotometry of Fourier Transform, Espectrofotometría de Infrarrojo de Transformada de Fourier
TGA	Thermogravimetric Analysis, Análisis Termogravimétrico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IMM	Instituto de Investigaciones en Materiales
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
RAFT	Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena
LDPE	Polietileno de baja densidad
PTBC	Poly[[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diyl(2-bromo-1-carboxyethylidene)]
NMP	1-metil-2-pirrolidona
TFSA	Ácido trifluorometanosulfónico
TFA	Ácido trifluoroacético
ATR	Attenuated Total Reflection
RPM	Revoluciones por minuto
THF	Tetrahidrofurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMAC	Dimetil acetamida

Índice

Abstract.....	I
Resumen.....	II
Introducción.....	III
Capítulo 1 Marco teórico	1
1.1 Historia de los polímeros.....	2
1.2 Clasificación de los polímeros.....	3
1.2.1 Clasificación por su tipo de polimerización	3
1.2.2 Clasificación por el mecanismo de polimerización.....	5
1.2.3 Clasificación por la carga.....	6
1.2.4 Clasificación de la unión de varios polímeros	8
1.2.5 Polímeros naturales y sintéticos	10
1.2.6 Clasificación por la configuración de sus cadenas	11
1.3 Peso molecular en los polímeros	13
1.4 Polímeros multifuncionales	15
1.5 Hidroxialquilación	15
1.5.1 Hidroxialquilación catalizada por superácidos	16
1.5.2 Síntesis de polímeros por hidroxialquilación catalizada por superácidos	16
1.6 Aplicación de polímeros multifuncionales en nanociencia	17
1.7 Justificación	20
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos	22
Capítulo 2 Procedimiento experimental.....	23
2. Procedimiento experimental.....	24
2.1 Purificación de monómeros, catalizadores y disolventes utilizados	25
2.1.1 Purificación de disolventes	25
2.1.2 Purificación de monómeros	26
2.1.3 Purificación de catalizadores	28
2.2 Síntesis de polímeros.....	29

2.2.1 Síntesis del polímero 1 B (<i>Adición Directa</i>).....	30
2.2.2 Síntesis del polímero 2 B (<i>Adición Directa</i>).....	30
2.2.3 Síntesis del polímero 1T (<i>Adición Directa</i>).....	31
2.2.4 Síntesis del polímero 2T (<i>Adición Inversa</i>)	31
2.3 Técnicas de caracterización de polímeros	32
2.3.1 Pruebas de solubilidad.....	32
2.3.2 Viscosidad	32
2.3.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)	33
2.3.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	33
2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	34
2.4 Formación de nanopartículas.....	34
2.4.1 Evaporación.....	34
2.4.2 Spin Coating	35
2.4.3 Sputtering	36
Capítulo 3 Resultados y Discusión.....	38
3.1 Síntesis del polímero 1B	39
3.2 Síntesis del polímero 2B	43
3.3 Síntesis del polímero 1T	47
3.4 Síntesis del polímero 2T	51
Capítulo 4 Propiedades de los polímeros.....	55
4 Propiedades de los polímeros.....	56
4.1 Solubilidad de los polímeros	56
4.2 Medida de viscosidad inherente de los polímeros.....	57
4.3 Análisis térmico	58
4.4 Formación de nanopartículas metálicas.....	61
Capítulo 5 Conclusiones	65
5.1 Conclusiones.....	66
Bibliografía	68

Abstract.

Currently there is a great need to create new materials to be able to take the advance of technology and one of the most requested materials is the creation of polymers that cover different functionalities for applications that is why this work focuses on the development of new multifunctional materials.

New multifunctional linear polymers with high molecular weight formed by monomers of bromopyruvic acid derivatives and aromatic compounds were synthesized; the reaction was carried out in a single step using as catalyst a metal-free superacid. The reaction was carried out at room temperature or with an ice bath using Brønsted acids (triflic acid and trifluoroacetic acid) with methylene chloride as solvent. The polymers obtained are soluble in different organic solvents and flexible films can be made with the polymers for later applications. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) studies of ^1H and ^{13}C were performed for each polymer obtained from where its linear structure was revealed with para-substitution in the aromatic fragments of the main chain. Another study that was carried out was the Infrared Spectrophotometry of Fourier Transform (IR-FT) where the presence of the different functional groups that are present in the structure of each polymer is observed, with Thermogravimetric Analysis (TGA) we were able to observe the thermal characteristics of each polymer. The properties of all the polymers were reported in this work.

Additionally, the formation of metal nanoparticles formed on a polymeric substrate is presented.

Resumen.

En la actualidad existe la gran necesidad de crear nuevos materiales para que se lleve a cabo el avance de la tecnología y uno de los materiales más solicitados es la creación de polímeros que cubran distintas funcionalidades para las aplicaciones, es por eso que este trabajo se enfoca en la elaboración de nuevos materiales multifuncionales.

Se sintetizaron cuatro nuevos polímeros lineales multifuncionales con alto peso molecular formados por los monómeros bromopiruvato de metilo, bromopiruvato de etilo, 1-1´bifenio y *p*-terfenilo, la polimerización se realizó en un solo paso mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, una reacción que permite el acoplamiento directo C-C libre de catalizadores metálicos. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente o con baño de hielo usando ácidos de Brønsted (ácido tríflico y ácido trifluoroacético) con cloruro de metileno como disolvente. Los polímeros obtenidos son solubles en distintos solventes orgánicos y se pueden realizar películas flexibles para posteriores aplicaciones. Se realizaron estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C para cada polímero obtenido de donde se reveló su estructura lineal con sustitución-para en los fragmentos aromáticos de la cadena principal. Otro estudio que se llevó a cabo fue la Espectrofotometría de Infrarrojo de Transformada de Fourier (IR-FT) donde se observa la presencia de los distintos grupos funcionales que están presentes en la estructura de cada polímero, por otra parte con el Análisis Termogravimétrico (TGA) logramos observar las características térmicas de cada polímero.

Adicionalmente se presenta la formación de nanopartículas metálicas formadas sobre un sustrato polimérico, en este caso serán películas delgadas. Las propiedades de todos los polímeros son reportadas en este trabajo.

Introducción.

Históricamente, el progreso y evolución de la humanidad ha estado profundamente interrelacionada con la habilidad de sus integrantes para crear y manipular nuevos materiales con el fin de inventar nuevos componentes y tecnologías para lograr cumplir sus necesidades. Gracias a los estudios realizados en la actualidad podemos conocer y dilucidar la relación entre la estructura y propiedades que tienen los materiales

A lo largo de los años la humanidad desde sus comienzos ha logrado el diseño de innovadores materiales con ciertas características especializadas para un fin (era de piedra, era de bronce, era de hierro), con las cuales cubren las necesidades de la humanidad antigua y moderna¹. El desarrollo de los materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos han generado la tecnología que hacen posible la vida actual.

Escoger, planificar y originar un nuevo material para alguna función específica, involucra un estudio a fondo y con lleva el tomar en cuenta algunas consideraciones, por ejemplo: condiciones de funcionamiento (temperatura, presión, humedad); las propiedades del material (físicas, térmicas, mecánicas, químicas y ópticas); tiempo de servicio o de vida útil; impacto a la salud, ambiental y de seguridad; aspectos económicos como costo de producción y posible valoración en el mercado; el tipo de producción industrial con el que se harán (moldeo por inyección, extrucción, compresión, etc); por mencionar algunos aspectos a considerar².

En los últimos años en la ciencia y tecnología de materiales se ha observado una significativa evolución e innovación, comenzando en la edad de los materiales sintéticos durante la segunda guerra mundial hasta la edad de los materiales inteligentes que hoy en día utilizamos³. Los nuevos materiales avanzados la mayoría poseen la característica de incluir estructuras multifuncionales que pueden proveer un avance en distintas industrias como la

petrolera, automovilística, biomédica, aeroespacial y de la construcción, por mencionar algunas otras⁴. La particularidad que nos interesa y es una parte esencial de dicha evolución es que la mayoría de los nuevos materiales, que tienen aplicaciones nuevas en diversos sectores de la industria, son los polímeros que han sido desarrollados para cubrir las necesidades y exigencias que implica la vida moderna⁵.

Los polímeros son macromoléculas compuestas por el enlace de un gran número de moléculas o unidades más pequeñas llamadas monómeros. Puede haber decenas, cientos, miles e incluso millones de éstas pequeñas unidades en la cadena polimérica. Desde el principio de los tiempos los polímeros han existido y son abundantes en la naturaleza, existen en tejidos animales y vegetales (principalmente celulosa y proteínas), varios de los polímeros usados por el hombre son tomados de la naturaleza, en su forma nativa, desde hace miles de años (madera, algodón, lana, seda, entre otros) o más recientemente modificados químicamente (celuloide, celofán, rayón)⁶. Debido a sus propiedades, los materiales poliméricos están siendo aplicados en la industria espacial, biomédica, de construcción automotriz, las cuales han elaborado o reemplazado sus partes de ensamblado por una variedad de polímeros, como poliésteres, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliuretanos, polietileno, policarbonatos, politetrafluoruro de etileno, entre muchos otros, reemplazando así, a materiales cerámicos o metálicos que con frecuencia eran utilizados para estos fines.

Sin embargo, los recientes adelantos y avances tecnológicos piden más, nuevos y mejores polímeros con distintas y mejores propiedades debido a que la política mundial actual va guiada hacia la realización de procesos más limpios, económicos y altamente eficientes enfocando esfuerzos hacia el desarrollo de la "Química Verde"; es por ello que de acuerdo a la *American Chemical Society*: "Los químicos tienen como responsabilidad profesional servir al interés público, al bienestar y al avance del conocimiento científico, preocuparse de la salud y el bienestar de compañeros, consumidores y comunidad en general, comprender y

anticiparse a las consecuencias medio ambientales de su trabajo, evitar contaminación y de proteger el ambiente”⁷.

Debido a lo antes mencionado debe considerarse que no solo los monómeros utilizados en las reacciones sino también en los productos residuales de la polimerización sean lo menos tóxicos al ambiente y a la salud. En años recientes los investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), han logrado llevar a cabo la síntesis de polímeros con un alto peso molecular mediante la reacción de polihidroalquilación usando superácidos como catalizadores⁸. Las ventajas que tiene este proceso de síntesis son las siguientes: permite el uso de una gran variedad de monómeros (bajo costo y tolerancia en cuanto a grupos funcionales presentes en monómeros), pueden llevarse a cabo reacciones a temperatura y presión ambiente, reacciones de un solo paso de síntesis, altos rendimientos, alta regioselectividad, tiempos cortos de reacción, gran versatilidad en la arquitectura de los polímeros, accesibilidad a reacciones de modificación química de polímeros, purificación rápida y fácil, y buenas propiedades térmicas, químicas y físicas de los polímeros obtenidos.

Recientemente en nuestro grupo de trabajo, reporto que es posible obtener polímeros aromáticos funcionales con alta temperatura de transición vítrea y diversos grupos funcionales en la cadena principal; en especial la generación exitosa de polímeros derivados de ácido pirúvico⁹.

En este trabajo se llevara a cabo la síntesis y caracterización de nuevos polímeros multifuncionales utilizando la reacción de polihidroalquilación (figura 1) y como monómeros tendremos distintos monómeros carbonílicos y aromáticos.

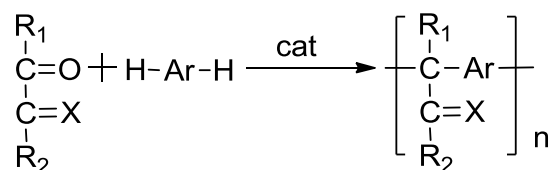
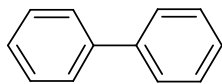


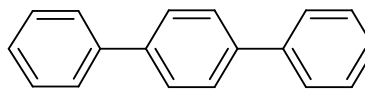
Figura 1. Reacción de polihidroalquilación.

Monómeros propuestos para llevar a cabo la síntesis de nuevos polímeros:

Aromáticos

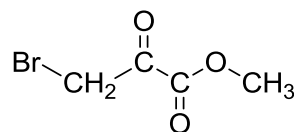


B: 1-1'-bifenilo

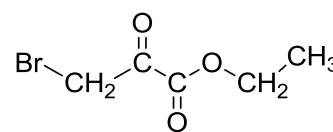


T: *p*-terfenilo

Carbonílicos



1: Bromopiruvato de metilo



2: Bromopiruvato de etilo

Esta propuesta se debe a los siguientes criterios:

- Compuestos comercialmente disponibles.
- Compuestos aromáticos que sean susceptibles a reacciones de sustitución electrofílica aromática.
- Monómeros que contengan grupos funcionales, que no sean reactivos en medios superelectrofílicos y que permitan mantener éste grupo funcional después de la polimerización en la cadena principal.

Finalmente se llevará a cabo la formación de películas delgadas de polímero, por medio de distintas técnicas, esto con el fin de probar la aplicación de un sustrato polimérico en la formación de nanopartículas metálicas a partir de películas de metal, libre de solventes o reacciones químicas.



Capítulo 1

Marco teórico



1.1 Historia de los polímeros

La palabra polímero es proviene del griego *poli* muchas y *meros* partes respectivamente, algunos científicos prefieren utilizar el término macromolécula¹⁰.

Los primeros hallazgos reportados sobre la síntesis de polímeros se remontan a 1839 con Eduard Simon, que al destilar una resina derivada del “Árbol de Sweetgum” con una solución de carbonato de sodio, lo que obtuvo como resultado fue un aceite espeso el cual nombró estírol. E. Simon después de algunos días percibió que dicho aceite presentaba un aspecto con una mayor densidad, parecido a la de una gelatina, actualmente se sabe que dicha observación fue la polimerización de estireno¹¹.

En 1926, Hermann Staudinger demostró sus descubrimientos sobre la química macromolecular, tomando como origen productos sintetizados por la hidrogenación del caucho natural extraído de plantas tropicales, concluyó que las altas viscosidades que mostraban en las disoluciones no podrían ser más que el reflejo del elevado peso molecular. La hipótesis de H. Staudinger fue que el peso molecular elevado podría explicarse si esos compuestos estuvieran constituidos por largas cadenas de átomos unidos por enlaces covalentes, con interacciones entre ellas y esto sería una consecuencia de la repetición a lo largo de cada cadena de unidades más pequeñas¹².

Uno de los progresos más representativos en la historia de los polímeros ha sido el descubrimiento o invento de la *Backelita*, que es el primer polímero de naturaleza totalmente sintética, es decir hecho por el hombre (fue realizada por Leo Baekeland a partir de fenol y formaldehído en 1907) que conllevó al desarrollo y progreso de la química en ésta importante área¹³.

Desde entonces el área de la química que se enfoca al estudio de los polímeros se ha vuelto de demasiada importancia para la sociedad. Algunos de los conceptos utilizados en la ciencia de los polímeros son:



- Monómero: Compuesto químico 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 (mero) por el grado de polimerización¹⁴.

1.2 Clasificación de los polímeros

Desde que fueron descubiertos los polímeros han existido problemas y controversia sobre el cómo se deben de clasificar los polímeros, aun ahora en la actualidad sigue siendo una gran caos el poder entender cómo se clasifica un polímero dentro de las diversas clasificaciones existentes, este problema se presenta principalmente para los nuevos estudiantes del área ya que no existe una clasificación aceptada de forma habitual y universal. A lo largo del tiempo los investigadores, científicos y expertos en el área han clasificado los polímeros de numerosas maneras, que van desde su tipo de polimerización, por su naturaleza o por la configuración de sus cadenas sin mencionar muchas otras clasificaciones que se han hecho a lo largo del tiempo que se enfocan en las características que poseen cada polímero¹⁴.

1.2.1 Clasificación por su tipo de polimerización

En el progreso del estudio de los polímeros han existido ciertas clasificaciones que han tenido mayor aceptación por parte de la comunidad científica. Una de ellas es la clasificación en base al método de obtención del polímero que se divide en polímeros de condensación y adición. Otra clasificación



se basa en los mecanismos de polimerización y los divide en polimerizaciones por etapas y polimerización por crecimiento de cadena¹⁴.

Carothers en 1929 clasificó por primera vez a los polímeros en polímeros de condensación y adición basándose en la su ruta de síntesis¹³.

a) Polímeros de condensación: Se encuentran formados a partir de monómeros polifuncionales es decir que contienen varios grupos reactivos con los cuales mediante varias reacciones de condensación de química orgánica y con la eliminación de una pequeña molécula se logra la formación de los polímeros (figura 2).

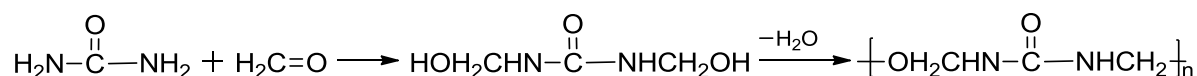


Figura 2. Formación de la resina urea-formaldehído.

La estructura de la unidad repetitiva carece de un átomo que contenía el monómero precedente.

b) Polímeros de adición: A diferencia de los polímeros de condensación, los de adición conservan todos los átomos que formaban parte de los monómeros a partir de los cuales fueron formados. Una característica importante es que los monómeros utilizados contiene un doble enlace C=C (figura 3).

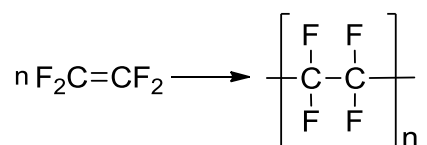


Figura 3. Síntesis de teflón.



Un polímero condensado es de la forma:



Donde Z puede ser:



A: aromático o alifático

Sin embargo los polímeros de adición no contienen estos grupos funcionales en su cadena principal, sino que se presentan como grupos colgantes.

El avance de la ciencia de los polímeros ha crecido de tal forma que la clasificación original de Carothers no resulta del todo apropiada, ya que se han sintetizados nuevos polímeros que no entran en la clasificación de Carothers, un ejemplo de ellos es el poliuretano, que es considerado un polímero de adición que posee la misma unidad repetitiva si sumas los monómeros que intervienen en la reacción.

1.2.2 Clasificación por el mecanismo de polimerización

P. J. Flory en 1953 aportó una nueva base para la ordenación y clasificación, de acuerdo al mecanismo de polimerización, definiéndolos como polimerización en etapas y polimerización en cadena¹⁴.

a) Polimerización en cadena: En este caso la cadena polimérica es originada casi de forma inmediata, justo después de iniciar la reacción. Esta reacción requiere para empezar la activación de algún iniciador, el cual debe tener un centro activo, puede ser un anión, catión o un radical libre (R^*). El progreso de la reacción ocurre debido a la transferencia del centro activo por la suma sucesiva de los monómeros, usualmente ocurre durante un periodo corto de tiempo, a veces incluso segundos es por ello que se crearon reacciones de polimerización controlada ATRP (Polimerización radicalica por transferencia de átomo), RAFT



(Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena) entre otras.

En esta modalidad de reacción el monómero solamente puede reaccionar con el centro activo y no con otra molécula de monómero (figura 4).

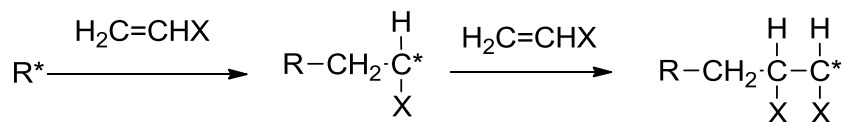


Figura 4. Reacción en cadena.

b) Polimerización en pasos: En este tipo de reacciones el tamaño de la macromolécula se incrementa de forma relativamente lenta, el proceso se da en pasos:



Y así repetidamente hasta que finalmente las moléculas de polímero contienen un gran número de unidades repetitivas. Cualquiera de estas moléculas puede reaccionar con otra de ellas durante el curso de la reacción.

1.2.3 Clasificación por la carga

En este caso tenemos las polimerizaciones que se llevan a cabo normalmente por la reacción de carbocationes y carbaniones.

a) Polimerización catiónica. Se tiene menos conocimiento de la cinética de las polimerizaciones catiónicas, además, no es posible establecer un esquema cinético con validez general. La velocidad de polimerización es muy alta y depende mayormente de la polaridad del medio, es mayor en medios polares de



alta constante dieléctrica. Debido a las dificultades que presenta el control de la velocidad de reacción, la polimerización catiónica no es muy utilizada¹³.

La iniciación puede tener lugar por:

- El ataque de un catión que se adiciona al monómero.
- Por cesión de un electrón del monómero a un aceptador adecuado.
- Por radiaciones con suficiente energía para romper el doble enlace C=C.

En el primer caso se generalmente se utilizan como iniciadores ácidos fuertes (ácido sulfúrico, ácido perclórico, etc.) y ácidos de Lewis (AlCl_3 , BF_3 , etc.) que forman compuestos iónicos de coordinación en presencia de HCl y H_2O (cocatalizadores).

En general, en la polimerización catiónica no suele tener una terminación verdadera. Es más común que se dé la pérdida de actividad por la transferencia de cadena según los siguientes modos:

- Transferencia protónica al monómero. Esta reacción es tan frecuente que muchas veces suele determinar el grado de polimerización que alcanza el polímero sintetizado.
- Transferencia al disolvente sobre todo si éste es un haluro o un hidrocarburo aromático.

La polimerización catiónica es muy sensible a las impurezas. De hecho, aunque en su mecanismo no suelen darse etapas de terminación, la actividad no se mantiene indefinidamente, sino que desaparece consumida por las impurezas, incluso si éstas se encuentran en proporciones inferiores a los límites detectables analíticamente.

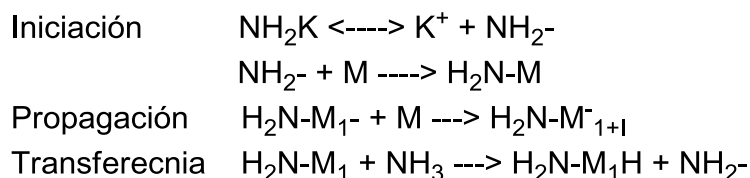
b) Polimerización aniónica: En este caso sucede lo mismo que en la catiónica, no es factible establecer un esquema cinético que sea de validez general, puesto que el mecanismo de reacción depende del sistema. La etapa de iniciación



consiste en la formación de un carbanión a partir del doble enlace que se puede obtener de dos maneras:

- I) Por ataque de un compuesto básico que contiene un anión (B^-) capaz de adicionarse al doble enlace.
- II) Por transferencia electrónica de un agente dador al monómero, tal como un metal alcalino, que cede un electrón al doble enlace. El metal alcalino suele emplearse disuelto en amoníaco líquido.

Como ejemplo vamos a considerar la polimerización del estireno en amoníaco líquido usando NH_2K como iniciador:



Como se puede observar no existe etapa de terminación en este tipo de polimerizaciones. Ahora bien, en ciertos casos no hay siquiera reacción de transferencia con el disolvente o con sustancias extrañas que desactiven el ión¹⁴.

1.2.4 Clasificación de la unión de varios polímeros

Dado la importancia estructural de las cadenas poliméricas, es de gran interés que se puedan obtener estructuras conjuntas de monómeros y con ello obtener nuevas características que se ven reflejadas en aplicaciones distintas.

Debemos mencionar que los polímeros explicados hasta este momento deben considerarse como homopolímeros esto debido a que están conformados por componentes constitucionales repetitivas iguales. Debemos aclarar que los polímeros de condensación antes mencionados, aun cuando se forman a partir de la reacción entre dos monómeros, son homopolímeros ya que la unidad constitucional repetitiva resultante de esta reacción es la misma durante toda la



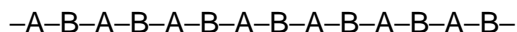
cadena. Sin embargo, cuando se llega a polimerizar dos o más monómeros distintos obtenemos un copolímero, lo cual significa que se obtiene un polímero con dos o más tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena. Al proceso de polimerización simultánea de estas mezclas de monómeros se le conoce como copolimerización. Por medio de la copolimerización se puede obtener polímeros multifuncionales con propiedades que diferentes de las que tendrían ambos homopolímeros por separado. Por otra parte una gran ventaja es que se pueden obtener una gran variedad de estructuras, ya que las unidades de monómeros pueden distribuirse en diversas maneras, dependiendo de la técnica de síntesis y los monómeros empleados¹⁴.

Los copolímeros pueden clasificarse de la siguiente manera:

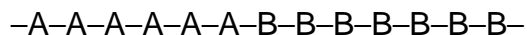
I) Copolímeros al azar. Los dos monómeros radicales pueden adicionarse a cualquiera de los monómeros y formar un copolímero, con unidades de A y B distribuidas aleatoriamente, es decir los monómeros pueden seguir cualquier orden.



II) Copolímeros alternantes. El radical libre en adición, que termina en una de los elementos, tiende a adicionarse al monómero contrario y por ende los monómeros están acomodados con un ordenamiento alternado.



III) Copolímeros en Bloque: En este caso en lugar de tener una distribución mezclada de las dos unidades, el copolímero puede estar formado por secuencias largas de un monómero unidas a secuencias largas del segundo y éstas se distribuyen a lo largo de la cadena formando bloques de diferentes tamaños.



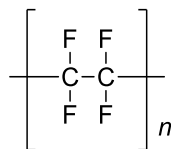


ácidos nucleicos y proteínas son polímeros de origen biológico. Su estructura, las cuales son normalmente muy complejas, no se entendían hasta hace muy poco. El almidón (un elemento básico en la mayoría de las culturas), la celulosa y el caucho natural son más ejemplos de polímeros de origen natural que poseen una estructura más simple que las enzimas y proteínas. Podemos deducir que los polímeros naturales son aquellos que existen en la naturaleza y no fueron creados por el hombre. Existen actualmente un gran número de polímeros sintéticos (hechos por el hombre) que constan de varias familias: fibras, elastómeros, plásticos, adhesivos, etc. Y cada una de estas familias está dividida en subgrupos¹⁴.

1.2.6 Clasificación por la configuración de sus cadenas

Los polímeros tienen diferentes características que derivan de la estructura configuracional que adopten, estas dependen en su mayoría de la forma y constitución en que están distribuidas las cadenas, en la mayoría de los casos los polímeros con estructuras lineales poseen buenas propiedades mecánicas si los comparamos con sus análogos ramificados. De igual manera si se comparan los polímeros que tengan análogos encontraremos que sus propiedades cambian debido a su estructura¹⁴. Las configuraciones que pueden adoptar son:

a) Lineal. Consiste en una larga cadena de átomos que carece de ramificaciones agregadas a la cadena principal. Son generalmente solubles, en estado sólido y a temperatura ambiente existen como elastómeros, materiales flexibles o termoplásticos semejantes al vidrio.

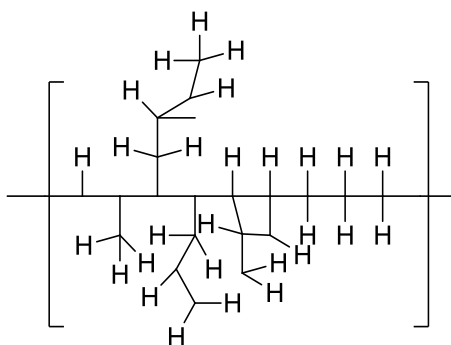


Politetrafluoroetileno



b) Ramificado. Se pueden representar como polímeros lineales con derivaciones agregadas a la cadena principal, son generalmente solubles, siendo muy similares a los polímeros lineales en varias de sus propiedades. No obstante, se pueden diferenciar de los polímeros lineales por su menor predisposición a cristalizar o por su disparidad de viscosidad en disolución. Los polímeros ramificados llegan a hincharse en ciertos disolventes y no disolverse por completo.

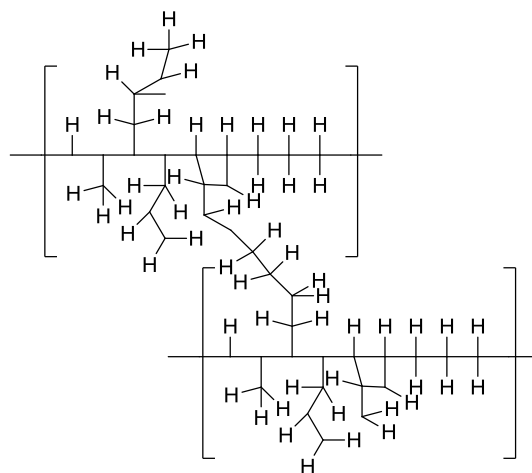
Los polímeros ramificados son formados a partir de monómeros trifuncionales para poder generar subcadenas perpendiculares a la cadena principal.



Polietileno de baja densidad (LDPE).

c) Entrecruzado. Estos polímeros muestran enlaces entre las cadenas principales poliméricas. Generalmente se hinchan en presencia de disolventes que normalmente solubilizan a los polímeros lineales. Es decir, su insolubilidad es un criterio que se utiliza para definir si el producto de una polimerización es o no entrecruzado.

La capacidad que tiene un polímero para hincharse es dependiente del grado de entrecruzamiento. Si el grado de entrecruzamiento es elevado el material puede ser rígido y de alta temperatura de fusión.



Polietileno de baja densidad entrecruzado (LDPE).

Existen otros tipos de configuraciones para los polímeros como lo son: dendrímeros, ciclolineales, de escalera y ciclo matriciales, pero los más comunes son los antes mencionados.

1.3 Peso molecular en los polímeros

Otra forma en la que se puede clasificar los polímeros es de acuerdo a su peso molecular. Los polímeros alcanzan a poseer bajo, alto y ultra alto peso molecular, estos pesos moleculares varían desde los miles hasta millones g/mol.

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de esencial importancia para las aplicaciones que se le pueden dar. La utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos, son consecuencia de su peso molecular¹⁵.

En la mayoría de los casos, es exclusivamente para un definido intervalo de pesos moleculares, donde una propiedad de un polímero será óptima para una aplicación en particular. Por todo ello el control del peso molecular es esencial para la aplicación en un proceso de polimerización¹⁵.

Debido a las características distintivas de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas,



una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia, de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos.

Tomando en cuenta lo anterior, para los polímeros, solo es posible determinar un peso molecular promedio, de un peso estadístico relativo a todas las moléculas presentes en la muestra. El valor promedio del peso molecular se puede indicar mediante una expresión del tipo:

$$M_{\text{promedio}} = \sum n_i M_i \quad (1)$$

La utilidad y ventaja de la viscosidad de una disolución como referencia del peso molecular de un polímero, fue demostrada por Staudinger en 1930 en sus primeros trabajos. La viscosidad de una disolución es fundamentalmente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Ésta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales; la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas¹⁵.

Las medidas de la viscosidad de una disolución se realizan por comparación del tiempo de flujo t , requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo, t_0 , para el disolvente. A partir de t , t_0 y de la concentración de soluto c , se obtiene:

$$\text{Viscosidad inherente: } \eta_{\text{inh}} = (\ln t / t_0) / c$$

Las unidades de la viscosidades se dan en g/dL o g/100 mL.

La viscosidad de una disolución diluida se mide en viscosímetros capilares del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde. El último posee la ventaja de que la medida es independiente de la cantidad de disolución en el viscosímetro; se pueden realizar medidas para una serie de concentraciones con relativa facilidad por diluciones sucesivas¹⁶.



1.4 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 posteriores¹⁷.

1.5 Hidroxialquilación

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática de tipo Friedel y Crafts. Dichas reacciones, fueron estudiadas por primera vez en 1887 por Charles Friedel y James Crafts, la cual permite la incorporación de un grupo alquilo o acilo a un anillo aromático. La formación directa de enlaces carbono-carbono han hecho que este tipo de reacciones sean de las más importantes en química orgánica. La reacción se lleva a cabo en presencia de ácidos de Lewis como cloruro de aluminio (AlCl_3) o cloruro de hierro (III) (FeCl_3)¹⁸.

La condensación en catálisis ácida de compuestos aromáticos con aldehídos o cetonas es conocida como reacción de hidroxialquilación. Los primeros ejemplos de este tipo de reacción datan de 1872¹⁹ (figura 5).

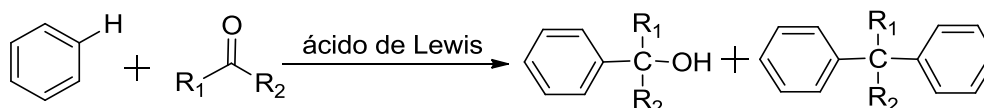


Figura 5. Reacción general de hidroxialquilación, R_1 y R_2 pueden ser alquilos o arilos.

Dependiendo de las estructuras de los monómeros y condiciones de reacción, se pueden obtener un alcohol, un producto diarilado o la mezcla de



éstos. Sin embargo, dados los bajos rendimientos y los subproductos no deseados durante la síntesis, estas reacciones fueron poco estudiadas.

1.5.1 Hidroxialquilación catalizada por superácidos

El término superácido fue acuñado por primera vez en 1927, propuesto por Hall y Conant²⁰. Su propuesta no fue utilizada hasta la década de 1960, gracias a los estudios de George Olah relacionados a soluciones estables de carbocationes, fue entonces que se dirigió la atención a los sistemas no acuosos de muy alta acidez. Finalmente Guillespie propuso la definición más aceptada: sistemas ácidos cuya acidez es mayor que la del ácido sulfúrico al 100%²¹.

El mismo Olah, que 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, como los dicaciones²².

Se cree que las especies activas en la hidroxialquilación son carbocationes, provenientes del aldehído o la cetona y el ácido catalizador. La teoría de carbocationes establece que éstos son más estables si se encuentran unidos a un grupo electrodonador. Sin embargo, estudios teóricos y experimentales sostienen que grupos electroattractores en el centro catiónico incrementa su electrofilicidad hacia los aromáticos²³.

1.5.2 Síntesis de polímeros por hidroxialquilación catalizada por superácidos

En el 2001 se reportó por primera vez la síntesis de polímeros basados en isatina y compuestos aromáticos mediante una reacción de condensación ahora



conocida como polihidroalquilación catalizada por superácidos. Esta publicación dio lugar a toda una nueva línea de investigación de polihidroalquilación²³.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha desarrollado una línea de investigación, en la cual, se utilizan superácidos para la formación de polímeros utilizando el carácter electrofílico que estos ácidos favorecen. En base a los estudios de hidroalquilación 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.

1.5.2.1 Elección de monómeros

Previamente en nuestro grupo de trabajo se reportó la síntesis de polímeros derivados de ácido pirúvico con alto rendimiento de reacción y tiempos cortos²⁴. Sin embargo el polímero presenta problemas de solubilidad lo que dificulta su procesabilidad.

Tomando lo anterior como antecedente, los ésteres derivados del ácido α -bromopirúvico ofrecen un atractivo interés para la reacción de polimerización catalizada por superácidos, debido a que al ser análogos al ácido α -bromopirúvico pueden presentar la misma reactividad, de igual manera los compuestos aromáticos son de características similares.

1.6 Aplicación de polímeros multifuncionales en nanociencia

Durante los últimos 15 años en el campo de la nanotecnología se ha incrementado la atención y han habido diversos y valiosos adelantos en dicho campo, todo esto debido al inicio de la aplicación de esta tecnología a nivel industrial, principalmente el enfoque que se da es hacia los campos de la



farmacéutica y electrónica, lo que ha hecho que exista un gran interés y se destaque el esfuerzo para contribuir en ésta área. Dentro de este tema de gran valor se destacan las nanopartículas metálicas, las cuales han tomado gran interés tanto en el ámbito científico como en el industrial, debido a su aplicación en distintos campos, esto corresponde principalmente, a que en ésta escala de magnitud las propiedades de los metales comparada con las propiedades del mismo metal en “masa” resultan ser diferentes, atractivas y hasta cierto punto inesperadas.

Últimamente se han reportado diversos métodos para la obtención de nanopartículas metálicas, dentro de ellos se destacan dos rutas principales, métodos físicos y químicos. Los métodos químicos se basan principalmente en la reducción de sales metálicas, por otro lado en los métodos físicos resaltan la sonoquímica, radiolisis, termólisis y fotoquímica²⁸. Si bien estos métodos son funcionales para la obtención de nanopartículas para ciertas aplicaciones, la estabilización, la purificación y la eficiencia en algunos de ellos presentan problemas para llevar a cabo con facilidad la síntesis, es por ello que se motiva a la búsqueda de nuevas rutas o metodologías de obtención.

Dentro de la diversidad de estudios de nanopartículas metálicas se destacan las conformadas por Oro (Au), esto debido a que las nanopartículas de Oro, tienen excelentes propiedades ópticas, electrónicas, terapéuticas, catalíticas, entre otras más que el Oro en su forma metálica en “masa” no presenta²⁹. La síntesis de nanopartículas habitualmente se lleva a cabo mediante la reducción de sales de Oro en la presencia de distintos agentes estabilizantes como ligantes o surfactantes que a continuación se deben de remover pero presenta una gran dificultad.

Uno de los métodos para estabilizar nanopartículas de Oro es suspenderlas sobre un soporte para poder ser empleadas en alguna aplicación. Dentro de estos soportes se encuentran los soportes poliméricos, los cuales destacan debido a la fácil procesabilidad y flexibilidad para ser empleado en distintas aplicaciones, este



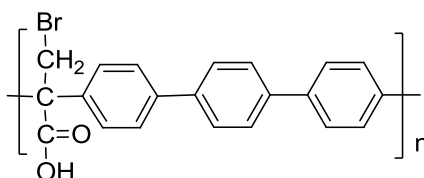
tipo de materiales son llamados compositos, una forma de obtener éste tipo de materiales es cuando suele “doparse” al polímero con nanopartículas del metal³⁰ o por modificación superficial agregando grupos que puedan estabilizar la nanopartícula una vez formada^{31, 32}.

En estudios recientes en el IMM de la UNAM fue observada y reportada la síntesis de un polímero lineal multifuncional con un alto rendimiento de reacción utilizando pequeñas cantidades de catalizador, el **PTBC**: poly[[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diyl (2-bromo-1-carboxyethylidene)]. Sorpresivamente se encontró que este polímero permite la transformación de películas metálicas delgadas a nanopartículas, mediante un proceso espontaneo, libre de disolventes²⁴. Lo cual genera una gran expectativa e interés en el campo de la nanociencia, esto debido a que hace la síntesis de nanopartículas accesible y sin generar residuos o algún daño al ambiente por lo que se debe de llevar a cabo un estudio más detallado y minucioso de la aplicación de los polímeros multifuncionales como soporte de formación de nanopartículas.



1.7 Justificación

La reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos permite la obtención de polímeros multifuncionales en un solo paso con altos rendimientos de reacción usando monómeros accesibles y variados. La alta eficiencia de esta síntesis permite la creación de polímeros con alto y ultra alto peso molecular. Todo esto permite poder elaborar una gran cantidad de polímeros utilizando monómeros comercialmente disponibles. En trabajos previos se reportó la síntesis de un polímero lineal multifuncional con un alto rendimiento de reacción utilizando pequeñas cantidades de catalizador debido a la alta reactividad del sistema, el **PTBC**: poly[[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diyl (2-bromo-1-carboxyethylidene)].



Estructura química del polímero **PTBC**.

Sorpresivamente se encontró que este polímero permite la transformación de películas metálicas delgadas a nanopartículas, mediante un proceso espontáneo, libre de disolventes²⁴. Este polímero presenta baja solubilidad en disolventes orgánicos convencionales a temperatura ambiente, esto impide su caracterización y limita su procesabilidad.

Debido a la ventaja sintética de la reacción de polihidroalquilación y la buena obtención de polímeros multifuncionales se propone la síntesis de nuevos polímeros multifuncionales a partir de análogos del ácido bromopirúvico, se prevé que reaccionen de manera similar a la reacción de formación del **PTBC** (figura 6) reportando sus comportamientos y características constitucionales de los nuevos polímeros.

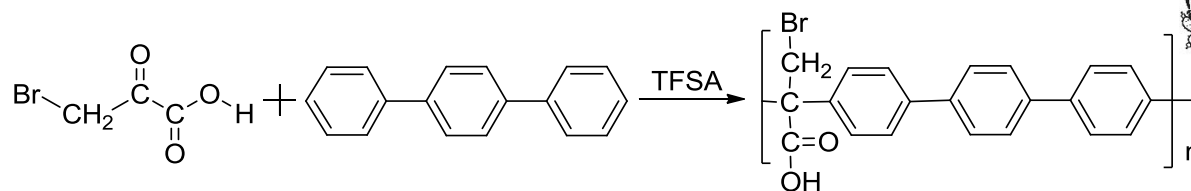
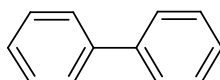


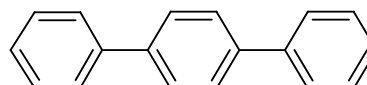
Figura 6. Reacción de obtención del polímero **PTBC**.

Los monómeros designados para llevar a cabo la síntesis de nuevos polímeros multifuncionales son:

Aromáticos

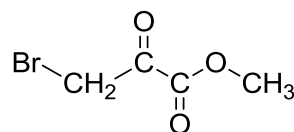


B: 1-1'-bifenilo

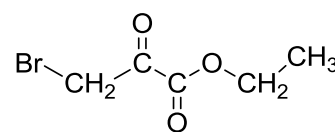


T: *p*-terfenilo

Carbonílicos



1: Bromopiruvato de metilo



2: Bromopiruvato de etilo

Estos monómeros fueron elegidos debido a que son comercialmente disponibles, es decir fácil de conseguir, su manejo es fácil y no son peligrosos, incluso son utilizados en la vida diaria, la reactividad que presentan a lo largo de los experimentos es buena. Los polímeros derivados del análogo ácido bromopiruvico se planea que tengan un mejoramiento en las propiedades reportadas como es la solubilidad pero manteniendo las funcionalidades como propiedades térmicas, la formación de películas flexibles y delgadas, al igual se prevé que al tener grupos funcionales similares al polímero **PTBC** se logre la transformación de películas delgadas de oro a nanopartículas.



Objetivo general

Encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis en un sólo paso de reacción para la obtención de polímeros multifuncionales con alto peso molecular elaborados a partir de derivados de ácido bromopirúvico y compuestos aromáticos, utilizando la polihidroalquilación catalizada por superácidos, esperando que al modificar químicamente su estructura con distintos grupos laterales o en su cadena principal obtengamos un mejoramiento en características funcionales comparado al polímero **PTBC** anteriormente reportado. De igual manera se espera la aplicación como soporte de películas metálicas para posterior transformación de nanopartículas en condiciones de media ambiente.

Objetivos específicos

- Establecer y optimizar las condiciones de la polihidroalquilación para la síntesis de nuevos polímeros multifuncionales variando concentración de los monómeros, acidez del medio, temperatura y tiempo de reacción.
- Llevar a cabo el proceso de caracterización de los polímeros obtenidos mediante análisis estructural (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, FT-IR) y mecánico (viscosidad, formación de membranas).
- Analizar diferentes propiedades de cada polímero sintetizado como peso molecular, temperatura de descomposición, capacidad para la formación películas.
- Lograr la formación de nanopartículas metálicas utilizando como soporte una película polimérica.



Capítulo 2

Procedimiento experimental



2. Procedimiento experimental

A lo largo de éste capítulo se dilucidarán los procedimientos experimentales, técnicas y equipos empleados para conseguir los datos mostrados en el presente trabajo, la sección experimental radicó en la síntesis de nuevos polímeros teniendo como base uno ya reportado, el **PTBC**. Se presentará inicialmente la información correspondiente a disolventes, catalizadores, monómeros o reactivos empleados, posteriormente el procedimiento experimental para llevar a cabo la síntesis y finalmente se expondrán las técnicas de caracterización utilizadas durante el desarrollo de éste trabajo.

Los monómeros, catalizadores y disolventes usados son comercialmente disponibles. En todos los casos se sometieron a una purificación de acuerdo a su estado físico (líquido o sólido) contemplando características como punto de ebullición o solubilidad. Se optimizaron las condiciones de reacción para cada polímero, considerando la concentración del monómero, la temperatura de reacción, la acidez del medio, el orden en el que se adicionaron los reactivos y el tiempo de reacción. Las condiciones que se reportan en este trabajo son las óptimas para la síntesis de cada polímero.

Posteriormente se caracterizaron los polímeros por diferentes técnicas las cuales son: pruebas de solubilidad, espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN), para conocer la estructura química que posee cada polímero, adicionalmente se realizaron análisis termogravimétricos (TGA), esto con el propósito de conocer la influencia de los grupos laterales en el comportamiento térmico.

Finalmente se realizaron películas delgadas por medio de distintas técnicas, esto con el fin de ser aplicadas para la formación de nanopartículas metálicas.



2.1 Purificación de monómeros, catalizadores y disolventes utilizados

Todos los reactivos fueron comprados de Sigma-Aldrich.

2.1.1 Purificación de disolventes

Los disolventes que se utilizan a lo largo del trabajo fueron destilados y guardados en frascos ámbar.

Tabla 1. Disolventes

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	δ (g/mL)	T _{eb} (°C)
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Destilación	99	84.9	1.36	40
1-metil-2-pirrolidona (NMP)	C ₅ H ₉ NO	Destilación	99.5	99.13	1.03	202
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Destilación	85	46.07	0.79	78.4
Metanol	CH ₃ OH	Destilación	85	32.04	0.79	64.07
Acetona	C ₃ H ₆ O	Destilación	99	58.04	0.79	56.3

PM= Peso molecular δ =Densidad T_{eb}=Temperatura de ebullición

El método de purificación de los disolventes es una destilación.

A continuación se muestra un esquema del equipo de destilación (figura 7):



- 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

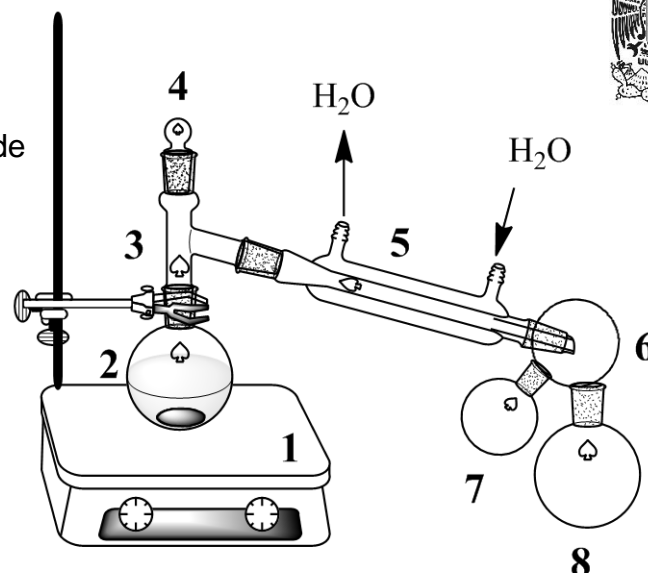


Figura 7. Equipo de destilación.

2.1.2 Purificación de monómeros

Los monómeros están divididos en dos partes carbonílicos y aromáticos los datos mostrados son generales como la pureza, propiedades físicas y técnicas de purificación.

Tabla 2. Monómeros carbonílicos

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	δ (g/mL)	T _{eb} (°C)
Bromopiruvato de metilo	C ₄ H ₅ BrO ₃	Destilación	≥95.0	180.98	1.7	110
Bromopiruvato de etilo	C ₅ H ₇ BrO ₃	Destilación	90	195.01	1.55	98

PM= Peso molecular δ =Densidad T_{eb}=Temperatura de ebullición



La destilación de los monómeros carbonílicos se llevó a cabo por medio de una destilación a vacío con trampa de nitrógeno líquido, eso último con la finalidad de evitar el paso de monómeros destilados por el vacío y evitar daños en la bomba.

A continuación se muestra un esquema del equipo de destilación a vacío (figura8):

- 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.

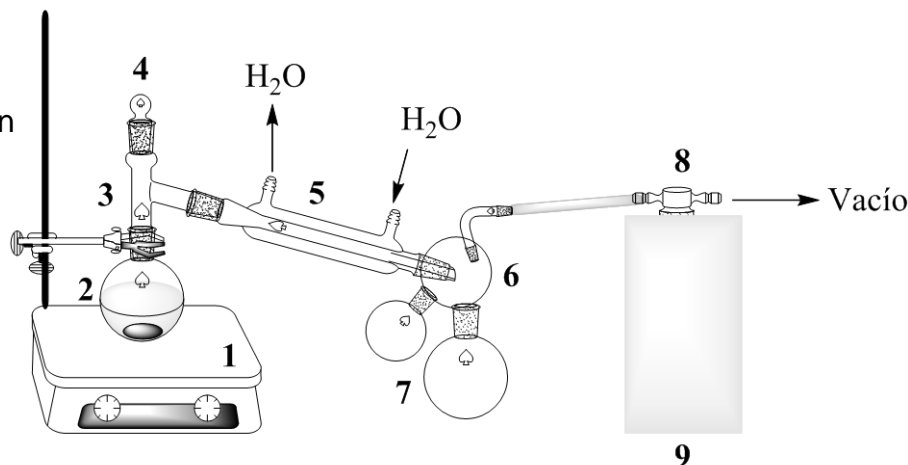


Figura 8. Equipo de destilación a vacío.

Tabla 3. Monómeros aromáticos

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	δ (g/mL)	T_{eb} (°C)
1-1'-bifenilo	$C_{12}H_{10}$	--	≥ 99.0	154.21	--	--
<i>p</i> -terfenilo	$C_{18}H_{14}$	--	≥ 99.5	230.30	--	--

PM= Peso molecular δ =Densidad T_{eb} =Temperatura de ebullición



En el caso de los monómeros aromáticos no fue necesario llevar a cabo una purificación esto debido a que ya presentan una pureza suficiente para llevar a cabo las reacciones.

2.1.3 Purificación de catalizadores

Como ya se ha mencionado con anterioridad los catalizadores que utilizaremos son superácidos, los datos mostrados son generales como la pureza, propiedades físicas y técnicas de purificación.

Tabla 4. Catalizadores

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza (%)	Propiedad Física		
				PM (g/mol)	δ (g/mL)	T _{eb} (°C)
Ácido trifluorometanosulfónico (TFSA)	CF ₃ SO ₃ H	Destilación	99	150.08	1.696	167
Ácido trifluoroacético (TFA)	CF ₃ COOH	Destilación	99	114.02	1.49	72.4

PM= Peso molecular δ =Densidad T_{eb}=Temperatura de ebullición

En el caso de los catalizadores se debe llevar a cabo una destilación periódica, cada 4-5 días, ya que el agua del medio ambiente llega a diluir al catalizador y por lo tanto baja la eficacia de catálisis que este puede ofrecer.

El método de purificación es igual que el de los monómeros carbonílicos, es decir, una destilación a vacío con trampa de nitrógeno, su almacenamiento es especial para que la humedad no lo afecte.



2.2 Síntesis de polímeros

Los polímeros fueron sintetizados usando la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos. Durante la obtención de los polímeros se utilizaron dos tipos de síntesis, por adición directa (figura 9) y adición inversa (figura 10). En el primer caso, se mezclan el compuesto carbonílico y el aromático en el disolvente y se agrega el catalizador; en el segundo 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.

A continuación se muestran los esquemas de síntesis:

Adición directa

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

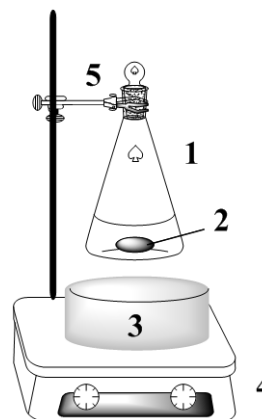


Figura 9. Equipo de síntesis por adición directa.

Adición inversa

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

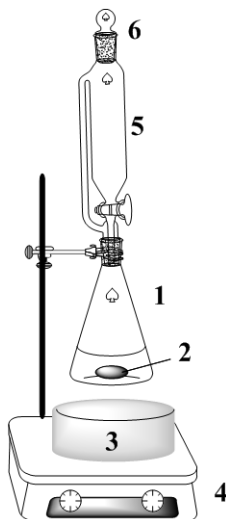


Figura 10. Equipo de síntesis por adición inversa.



2.2.1 Síntesis del polímero 1 B (*Adición Directa*)

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL fueron agregados 0.21 mL (2 mmol) de bromopiruvato de metilo, 0.2314 g (1.5 mmol) de 1-1`bifenilo y 2.0 mL de diclorometano y 1.5 mL de TFSA. Ésta mezcla de reacción fue puesta en agitación magnética y en un baño de hielo durante el transcurso de la reacción, aproximadamente 5 horas. Pasado el tiempo, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol.

El producto obtenido fue filtrado, lavado a flujo constante de metanol frío y posteriormente secado. El polímero se reprecipitó en una solución de 15 g/dL en NMP para posteriormente ser filtrado, finalmente se realizó un lavado con metanol frío a flujo constante, obteniendo una fibra blanca (**1B**) (η_{inh} : 0.21 dLg⁻¹ 0.4344 g, 91.3 %).

2.2.2 Síntesis del polímero 2 B (*Adición Directa*)

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL fueron agregados 0.35 mL (2.8 mmol) de bromopiruvato de etilo, 0.3470 g (2.25 mmol) de 1-1`bifenilo, 2.5 mL de diclorometano, 1.5 mL de TFSA y 1.0 mL de TFA. Ésta mezcla de reacción fue puesta en agitación magnética y en un baño de hielo durante el transcurso de la reacción, aproximadamente 5 horas. Pasado éste tiempo, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol.

El producto obtenido fue filtrado, lavado con un flujo constante de metanol frío y posteriormente secado. El polímero se reprecipitó en una solución de 15 g/dL en NMP para posteriormente ser filtrado, finalmente se realizó un lavado con metanol frío a flujo constante, obteniendo una fibra blanca (**2B**) (η_{inh} : 0.47 dLg⁻¹ 0.6901 g, 92.6 %).



2.2.3 Síntesis del polímero 1T (*Adición Directa*)

En un matraz Erlenmeyer de 5 mL fueron agregados 0.21 mL (2 mmol) de bromopiruvato de metilo, 0.3462 g (1.5 mmol) de *p*-terfenilo y 3 mL de diclorometano y 0.5 mL de TFSA. Esta mezcla de reacción fue colocada en agitación magnética y en un baño de hielo durante el transcurso de la reacción, aproximadamente 2 horas. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol.

El producto obtenido fue filtrado, lavado con un flujo constante de metanol frío y posteriormente secado. El polímero se reprecipitó en una solución de 15 g/dL en NMP para posteriormente ser filtrado, finalmente se realizó un lavado con metanol frío a flujo constante, obteniendo una fibra blanca (**1T**) (η_{inh} : 0.51 dLg⁻¹ 0.5433 g, 92.1 %).

2.2.4 Síntesis del polímero 2T (*Adición Inversa*)

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL fueron colocados 4.8365 g (21 mmol) de *p*-terfenilo, 40 mL de diclorometano, 10 mL de TFSA. 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 30 min fue la duración del proceso de adición) una disolución de 3.17 mL (25.2 mmol) de bromopiruvato de etilo y 10 mL de diclorometano. La reacción prosiguió por 2 h en un 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 frío y posteriormente secado. El polímero se reprecipitó en una solución de 15 g/dL en NMP para posteriormente ser filtrado, finalmente se realizó un lavado con



metanol frío a flujo constante, obteniendo una fibra blanca (**2T**) (η_{inh} : 1.38 dLg⁻¹ 8.2140 g, 97.2 %).

2.3 Técnicas de caracterización de polímeros

Para llevar a cabo la caracterización de los polímeros se emplearon diversas técnicas para la determinación de su estructura química, así como de otras propiedades y su comportamiento. La descripción de las técnicas y equipos empleados serán descritas en el siguiente apartado.

2.3.1 Pruebas de solubilidad

Una vez el polímero limpio, se procedió a la determinación de la solubilidad de los polímeros, esta prueba consistió en colocar una muestra de aproximadamente 0.01 g en un tubo de ensayo y se agregó 1 mL de un disolvente. Se observó si la muestra era soluble, si presentaba hinchazón o precipitación. Cabe destacar que en algunos casos fue necesario aplicar calentamiento (60°C) para aumentar la solubilidad, la clasificación dependió en si presentan solubilidad o era nula.

2.3.2 Viscosidad

La viscosidad inherente, también conocida como viscosidad relativa, se realizó utilizando un viscosímetro Ubbelohde sumergido en un baño maría a temperatura constante de 25°C. Para medir la viscosidad se prepararon disoluciones por triplicado al 0.2 g en 100mL de disolvente (0.2g/dL), que en este caso será utilizando 1-metil-2-pirrolidinona (NMP). Primero se corrió un estándar con NMP y después se midieron las viscosidades de los polímeros disueltos, el



tiempo de caída de la disolución se midió con un cronometro manual. La viscosidad inherente se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\frac{t}{t_0})}{C}$$

η_{inh} = Viscosidad inherente (dL/g)

C = Concentración de la disolución (g/dL)

t = Tiempo

t_0 = Tiempo que tarda en pasar el disolvente puro

2.3.3 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 utilizó 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. Para la preparación de las muestras se usó una prensa hidráulica a 900 psi de presión, donde se compactaba el polímero para obtener pastillas para realizar el análisis.

2.3.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La estructura de los polímeros se elucidó mediante RMN de ^1H , ^{13}C mediante un equipo Bruker Avance Spectrometer operado a 400.13 MHz. Para llevar a cabo la espectroscopia RMN, se prepararon muestras de los polímeros a una concentración 0.06 g/dL, es decir, 60 mg en 1 mL de cloroformo deuterado.



2.3.5 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 5.0 mg de muestra. Para dicho análisis se utilizó un equipo TGA Q5000 TA Instrument con portamuestras de aluminio.

2.4 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 emplearon un par de técnicas *casting* y *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.

2.4.1 Evaporación

Es una técnica que consiste en el vaciado de soluciones de polímero en moldes de algunos materiales como vidrio, cerámica o metal. Para las soluciones se utilizan de preferencia disolventes volátiles que a temperatura ambiente y en unas horas obtenemos la película, en caso de que el disolvente no sea tan volátil se puede aumentar la temperatura para facilitar la formación de las películas. Para poder controlar el espesor de las películas lo que se debe de variar es la concentración de la solución de polímero.



Tabla 5. Evaporación

Polímero	Disolvente	Concentración g/dL	Temperatura °C
2 T	Diclorometano	3.00	25.0
2 T	Diclorometano	4.00	25.0
2 T	Diclorometano	5.00	25.0

Para la realización de las películas por evaporación se preparan 3 mL de solución del polímero a las concentraciones mencionadas en la tabla 5, previamente con ayuda de anillos de vidrio se montan bases de papel celofán, tomando en cuenta que debe quedar bien estirado sin arrugas para evitar que la película polimérica quede con imperfecciones, posteriormente se realiza el vaciado de la solución dentro del anillo de vidrio. En un lapso de 24h el disolvente se ha evaporado y podemos despegar la película polimérica la cual debemos poner por otras 12h a vacío a 40°C para terminar de eliminar el disolvente residual.

2.4.2 Spin Coating

Spin coating o recubrimiento por centrifugación, una técnica que consiste en aplicar uniformemente capas finas en substratos planos. En el proceso, se deposita una cantidad encima del substrato y se rota éste a gran velocidad para distribuir uniformemente esta capa por fuerza centrífuga. La rotación permanece hasta que el fluido se desplaza hacia los bordes del substrato, y al conseguir el espesor de capa deseado. El disolvente utilizado en la técnica normalmente es volátil y se evapora, quedando definitivamente la capa de material en el substrato cuyo espesor depende de la velocidad de giro, el material depositado y el disolvente.

Este proceso de spin coating puede resultar en ocasiones difícil con algunos materiales debido a la posible absorción de la humedad ambiental, por lo que se requiere controlar estrictamente las condiciones de depósito mediante



atmósfera inerte para evitar dicha adsorción. Sus principales ventajas son la eficiencia en costes, bajo mantenimiento, control de pocos parámetros, facilidad de operación y adaptabilidad a una variedad de diferentes procesos.

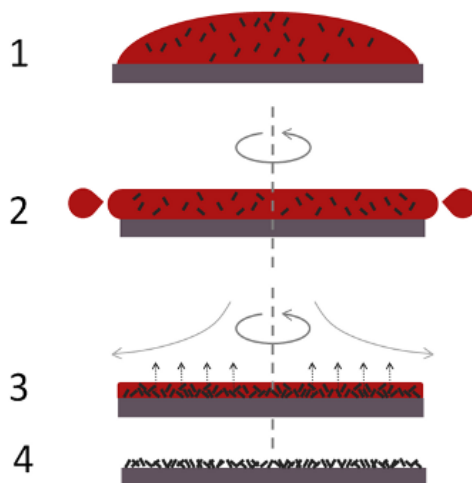


Figura 11. Esquema de formación de película por spin coating²⁶.

Tabla 6. Spin Coating

Polímero	Disolvente	Concentración g/dL	Velocidad x1000RPM	Tiempo seg	Volumen agregado mL
2 T	Diclorometano	5.00	0.85	40	0.10
2 T	Diclorometano	6.00	1.00	45	0.10
2 T	Diclorometano	7.00	1.15	45	0.10

Las películas se realizan agregando 0.1 mL de 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 40°C por 12h para evitar el remanente de disolvente.

2.4.3 Sputtering

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 energéticos²⁷. 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. Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como resultado que algunos de los átomos cercanos de la superficie sean expulsados, algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.



Capítulo 3

Resultados y discusión



A continuación se presentarán los resultados obtenidos en la síntesis polimérica por medio de una reacción de polimerización de tipo Friedel y Crafts, catalizada por superácidos, los cuales, podrían reaccionar e incluso degradar los monómeros o cadenas poliméricas haciendo que existan alteraciones en la estructura esperada. Sin embargo, para corroborar que dichas alteraciones no sucedieran se llevó a cabo la evaluación de los polímeros obtenidos con el análisis estructural correspondiente para cada caso.

3.1 Síntesis del polímero 1B

Durante el desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo varias síntesis del polímero **1B** (tabla 7) todo esto con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción, las cuales, fueron informadas en el capítulo anterior, donde se realizó una reacción de polihidroalquilación con bromopiruvato de metilo y 1-1'-bifenilo usando como catalizador TFSA en diclorometano por un periodo de 6 horas (Figura12).

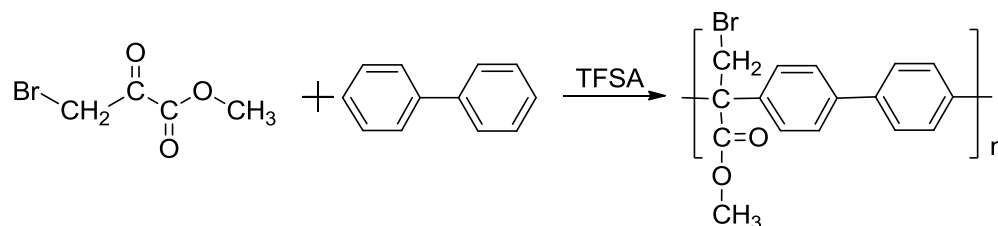


Figura 12. Reacción de síntesis del polímero **1B**.

La reacción cuando se agrega el catalizador se torna de una tonalidad roja homogénea y en cuestión de instantes 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 7. Reacciones de polimerización de **1B**

Reacción	Concentración 1-1' bifenilo (mol/L)	Concentración bromopiruvato de metilo (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg ⁻¹
1	0.4	0.4	0	5h 47min	65.4	*
2	0.4	0.5	0	5h 26min	87.9	0.14
3	0.4	0.5	0	5h 14min	91.3	0.21

*: Entrecruzado

A lo largo de las síntesis se variaron distintas condiciones como la cantidad de monómeros, en un principio se plantearon que las reacciones fueran estequiométricas, es decir la misma cantidad de mol de monómero carbonílico y aromático (reacción 1), todo esto con el fin de obtener polímeros lineales de alto peso molecular, esto de acuerdo a la literatura de la teoría clásica de policondensación, donde nos dice que un imbalance estequiometrico decrece el grado de polimerización y para poder obtener polímeros lineales de alta masa molecular se deben utilizar cantidades estequimetricas exactas. Pero recientemente se ha reportado que existe un favorecimiento en la obtención de polímeros lineales por hidroxialquilación catalizada por superácidos por medio de la síntesis no estequiométrica²⁵.

Existen dos problemas asociados con la síntesis de polímeros por este medio y es que en primer lugar las síntesis de Friedel-Crafts es una reacción no selectiva lo que quiere decir es que puede llegar a haber la presencia de isómeros y en segundo lugar la presencia de ciertos grupos en los monómeros puede producir una descomposición como lo puede ser una hidrólisis del grupo éster, es por ello que es de suma importancia el análisis de cada polímero para poder identificar claramente la estructura.



Ya teniendo el polímero **1B** reprecipitado en forma de fibra blanca se realizan análisis de FT-IR y RMN ^1H , ^{13}C con el fin de corroborar la estructura del polímero mostrado en la figura 13 por medio de la resolución de señales presentes en los distintos espectros.

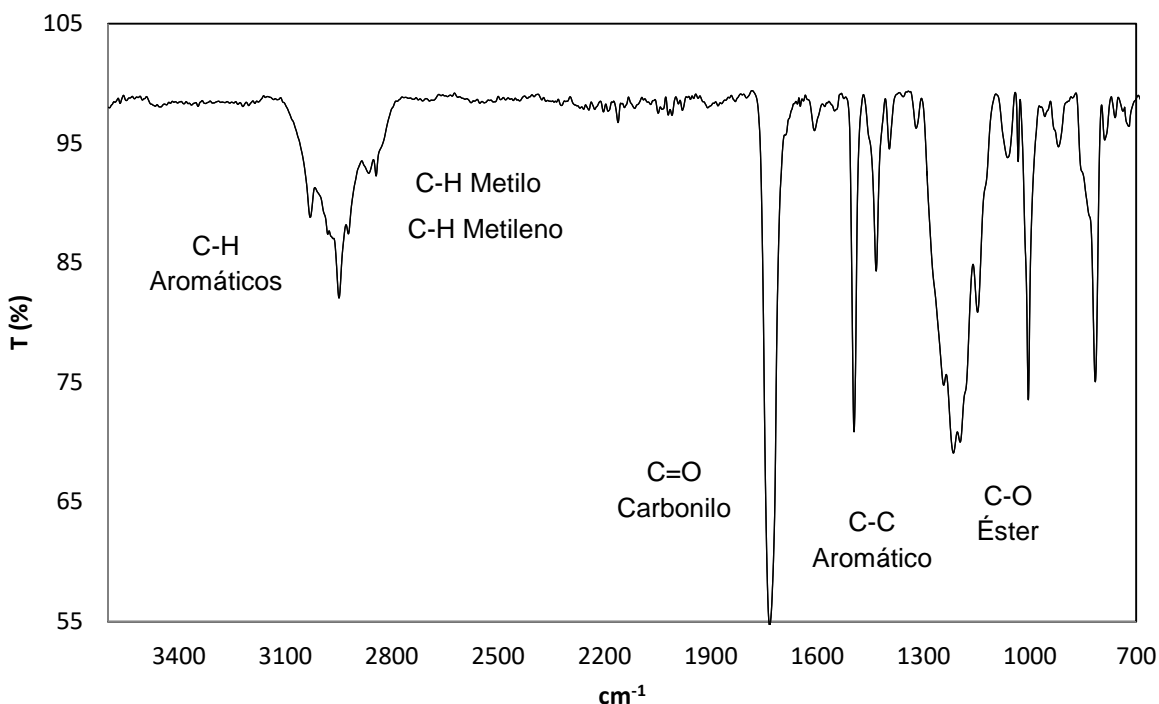


Figura13. Espectro FT-IR del polímero **1B**.

Realizando el análisis de la figura 13 se observan las vibraciones correspondientes al enlace $\text{C}=\text{O}$ (1750 cm^{-1}) así como las vibraciones del enlace $\text{C}-\text{H}$ (2900 cm^{-1}) pertenecientes al grupo metilo y metileno de la cadena polimérica. De igual manera se observan las vibraciones correspondientes a los carbonos unidos a los hidrógenos de la parte aromática (3000 cm^{-1}) y de la unión carbono-carbono aromáticos (1605 cm^{-1}) pertenecientes a los anillos del 1-1'-bifenilo, también se observan las bandas correspondientes al movimiento del grupo éster.

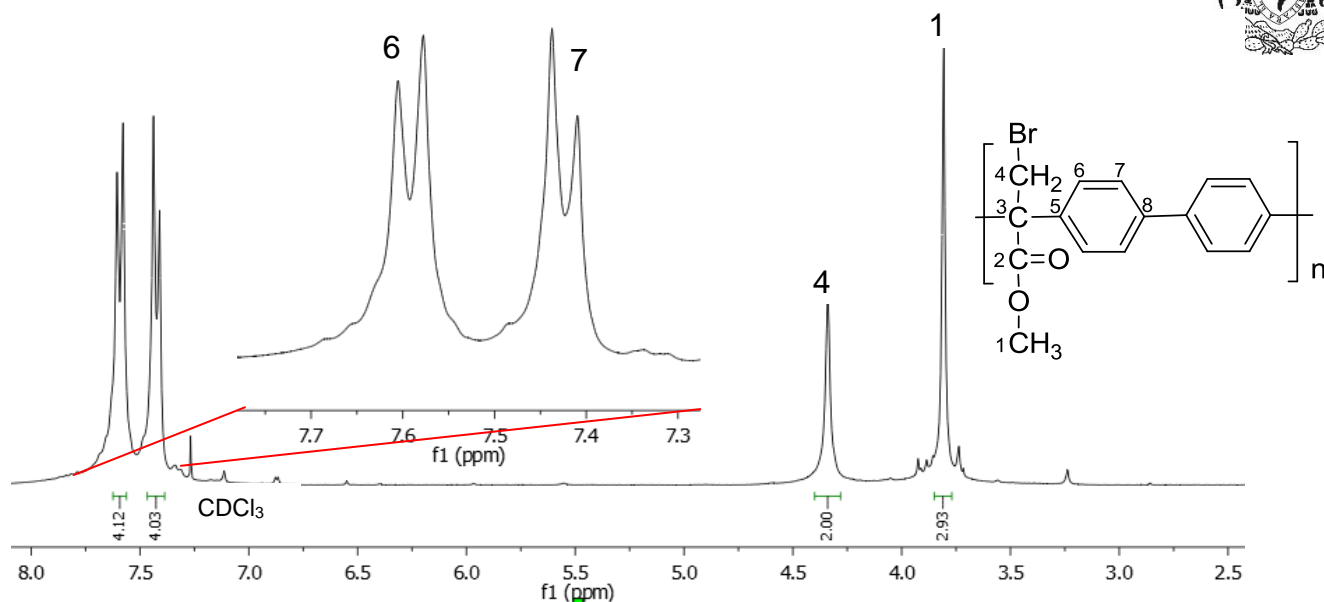


Figura 14. Espectro RMN para ^1H del polímero **1B** en cloroformo-d.

En el espectro de RMN para ^1H (figura 14) se observa en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos (7.3-7.7 ppm) del 1-1'-bifenilo que son dos dobletes ya que la estructura es simétrica, al igual se observan dos singuletes correspondientes al metilo del éster (3.7 ppm) y al metileno unido al bromo (4.3 ppm).

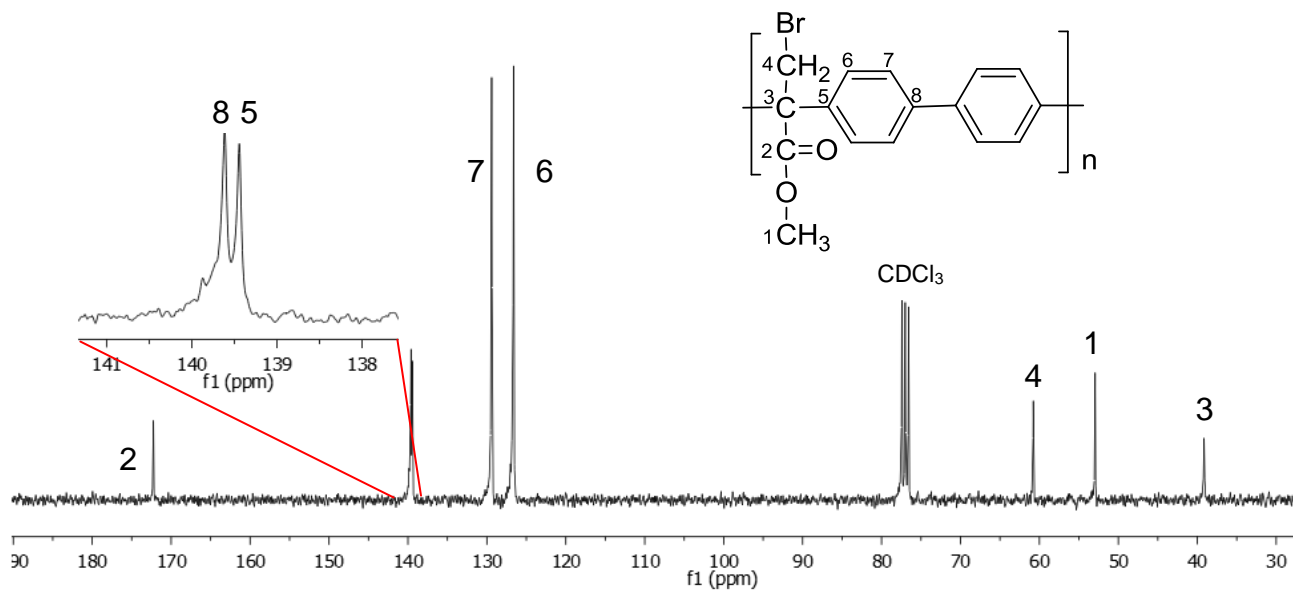


Figura 15. Espectro RMN para ^{13}C del polímero **1B** en cloroformo-d.



Por otra parte, en el espectro de RMN para ^{13}C (figura 15) se observan todas las señales correspondientes a los carbonos aromáticos pertenecientes al 1-1'-bifenilo, también la señal característica del carbono del carbonilo (172 ppm). Se detectaron las señales correspondientes al carbono cuaternario, metilo y metileno presentes en la estructura. Al hacer el análisis de los 3 espectros se confirmó la estructura lineal propuesta en la reacción.

3.2 Síntesis del polímero 2B

A lo largo del desarrollo de este trabajo se realizaron varias síntesis del polímero **2B** (tabla 8) todo esto con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción, las cuales fueron reportadas en el capítulo anterior, donde se explica que se lleva a cabo una reacción de polihidroalquilación con bromopiruvato de etilo y 1-1'-bifenilo usando como catalizador TFA y TFSA en diclorometano por un periodo de 5 horas (figura16).

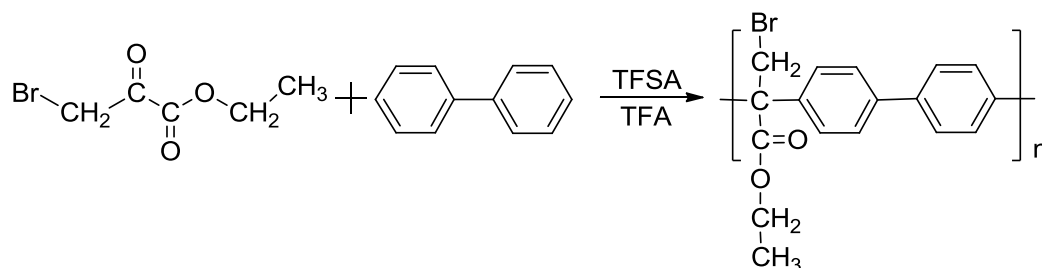


Figura 16. Reacción de síntesis del polímero **2B**.

Al momento de agregar los catalizadores a la mezcla de reacción la tonalidad se vuelve rojiza homogénea, al transcurso de 4 minutos la tonalidad se vuelve más oscura entre violeta-morado pero sigue siendo homogénea, cuando la reacción lleva 3 horas de transcurrida la tonalidad es azul homogéneo y notamos el aumento de viscosidad. Al finalizar la reacción en metanol lo que se obtiene es una fibra blanca-rosada que al reprecipitar queda blanca.

Tabla 8. Reacciones de polimerización de **2B**

Reacción	Concentración 1-1' bifenilo (mol/L)	Concentración bromopiruvato de etilo (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg ⁻¹
1	0.45	0.45	T amb	5h 27min	68.4	*
2	0.4	0.5	T amb	5h 26min	86.4	*
3	0.4	0.4	0	5h 10min	81.3	0.34
4	0.45	0.5	0	5h 04min	89.3	0.43
5	0.45	0.55	0	4h 52min	92.6	0.47

*: Entrecruzado

En cuanto a las síntesis del polímero **2B** podemos observar el mismo efecto que en el caso del polímero **1B** donde las reacciones que presentan un exceso en la estequiometría mejoran la obtención del polímero en cuanto a rendimiento y viscosidad (reacción 2, 4, 5). Otro efecto que vemos es el de la temperatura ya que las primeras reacciones se hicieron a temperatura ambiente y se obtuvieron polímeros entrecruzados, es decir no lineales como el planteamiento inicial, este efecto se puede corresponder a la aceleración de la reacción debido al aumento de temperatura por lo que se vuelve menos selectiva.

Teniendo el polímero **2B** ya limpio y seco lo que prosigue es llevar a cabo su análisis estructural por medio de las técnicas de FT-IR y RMN de ¹H y ¹³C para que posteriormente se pueda dilucidar la estructura del polímero y comprobar si es efectivamente la que se propone en la figura 16.

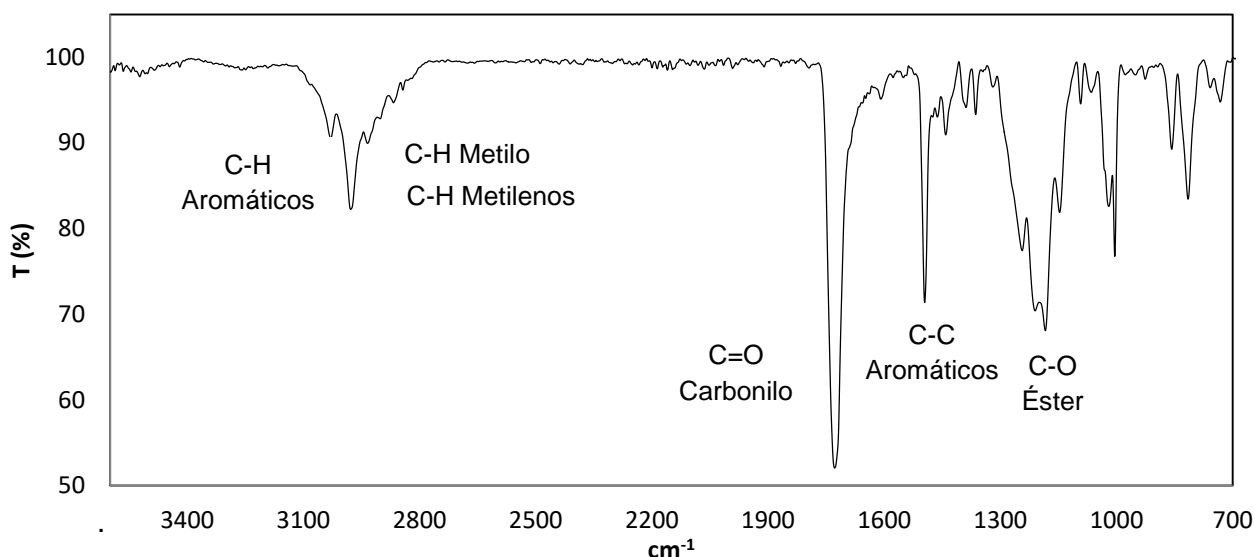


Figura 17. Espectro FT-IR del polímero **2B**.

Se observan en el espectro las vibraciones correspondientes al enlace C=O (1750 cm^{-1}) al igual las vibraciones del enlace C-H (2900 cm^{-1}) pertenecientes al grupo metilo y metilenos de la cadena polimérica. Asimismo se observan las vibraciones correspondientes al enlace C-H de los aromáticos (3000 cm^{-1}) y al enlace C-C aromático (1605 cm^{-1}) pertenecientes a los anillos del 1-1'-bifenilo, del mismo modo notamos las bandas correspondientes al grupo éster.

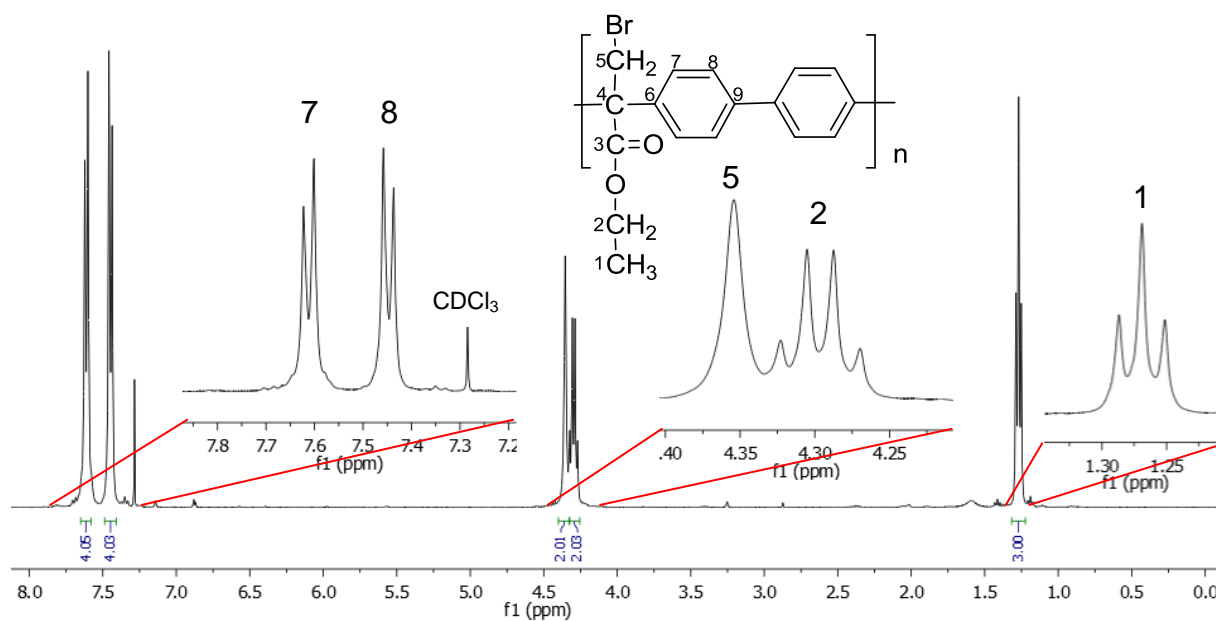


Figura 18. Espectro RMN para ^1H del polímero **2B** en cloroformo-d.



En el espectro de RMN para ^1H (figura 18) se observa en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos (7.3-7.7 ppm) del 1-1'-bifenilo que son dos dobletes ya que la estructura es simétrica, de igual manera se observa el singulete del metileno unido al bromo (4.3 ppm) y las señales correspondientes al etilo del grupo éster (1.50 ppm y 4.3 ppm).

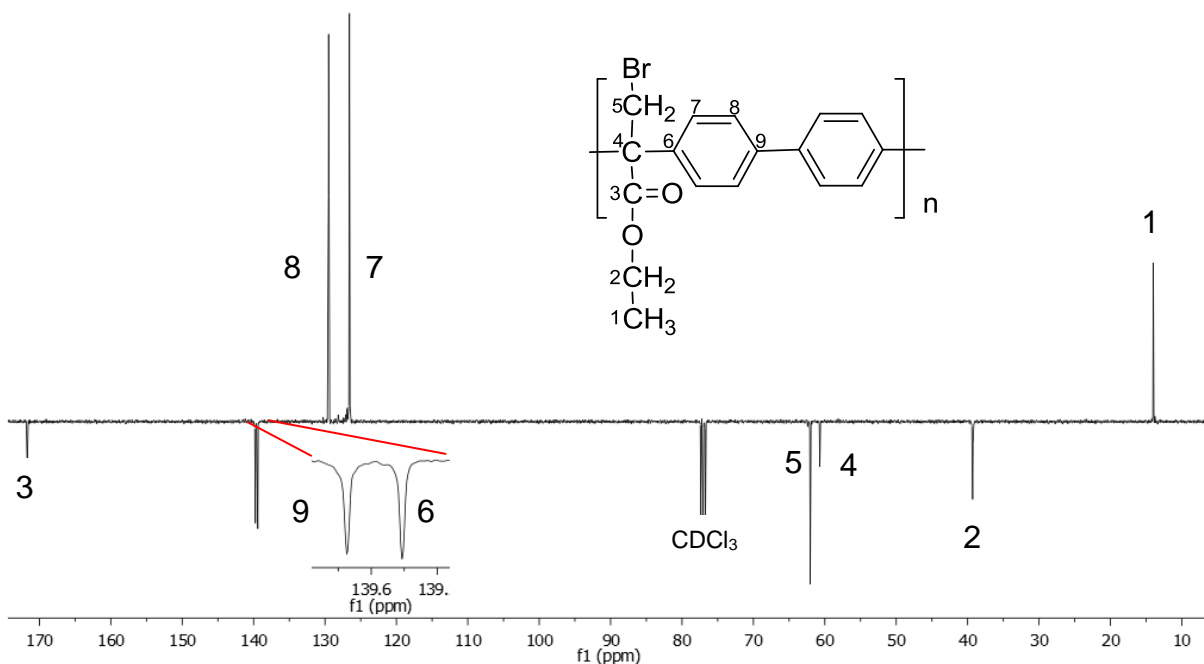


Figura 19. Espectro RMN para ^{13}C del polímero **2B** en cloroformo-d.

Por parte del espectro de RMN para ^{13}C (figura 19) se observan las señales correspondientes a los carbonos aromáticos pertenecientes al 1-1'-bifenilo, además de la señal característica del carbonilo (172 ppm) perteneciente al éster. Se detectaron las señales correspondientes al carbono cuaternario (62 ppm), la cadena alifática (13 ppm y 38 ppm). Observando el análisis de los espectros se puede confirmar la estructura lineal propuesta en la reacción del comienzo para el polímero **2B**.



3.3 Síntesis del polímero 1T

Para el desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo varias síntesis del polímero **1T** (tabla 9) con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción, dichas condiciones son reportadas en el capítulo anterior, donde se lleva a cabo una reacción de polihidroalquilación con bromopiruvato de metilo y *p*-terfenilo usando como catalizador TFSA en diclorometano por un periodo de 2 horas (figura20).

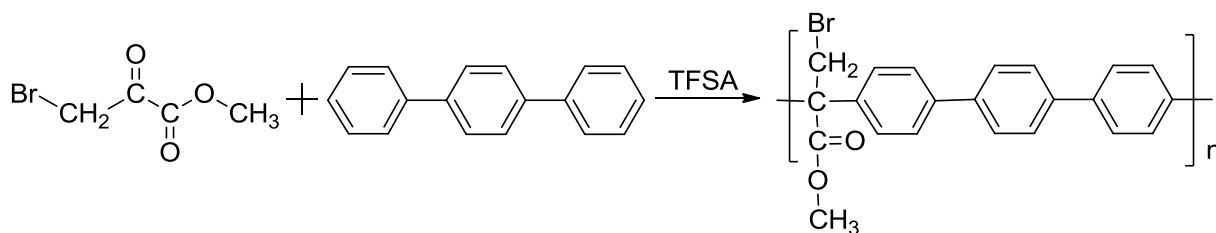


Figura 20. Reacción de síntesis del polímero **1T**.

La reacción empieza al momento de que se agrega el catalizador a la mezcla de monómeros y disolvente, en ese instante la reacción se torna de una tonalidad turquesa o azul claro con la formación de un precipitado blanco, después de una hora la reacción tiene color verde y continua la formación de precipitado blanco, se sustrae un poco de precipitado blanco y se coloca en metanol observando que se trata de polímero, pasadas las dos horas se para la reacción por completo en metanol el precipitado blanco tiene un aspecto como de “chicle” y es necesario cortar para que la reacción pare, de la solución verde de la reacción no se obtiene nada de precipitado.

Tabla 9. Reacciones de polimerización de **1T**

Reacción	Concentración p-terfenilo (mol/L)	Concentración bromopiruvato de metilo (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg ⁻¹
1	0.45	0.5	T amb	3h 27min	78.45	*
2	0.4	0.45	0	3h 19min	79.4	*
3	0.4	0.45	0	2h 48min	83.4	0.42
4	0.45	0.5	0	2h 29min	84.5	0.48
5	0.45	0.55	0	2h 06min	92.1	0.51

*: Entrecruzado

En la tabla 9 observamos que los tiempos de reacción son más cortos para el polímero **1T** que en los casos anteriores esto lo que nos muestra es un aumento en la reactividad por parte de los monómeros, esto se ve reflejado en los tiempos de reacción, de igual forma la temperatura juega un factor importante en la cinética de la reacción ya que hace que se pueda controlar un poco mas y no se entrecruce el polímero. Todas las reacciones en este caso se realizaron con un exceso por parte del monómero carbonílico como se habían efectuado anteriormente las mejores reacciones para la obtención de los polímeros **1B** y **2B**.

Teniendo el polímero **1T** ya reprecipitado se procede a llevar a cabo la caracterización por medio de las técnicas de RMN de ¹H y ¹³C, FT-IR donde en este último se espera la observación de las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces presentes en el polímero.

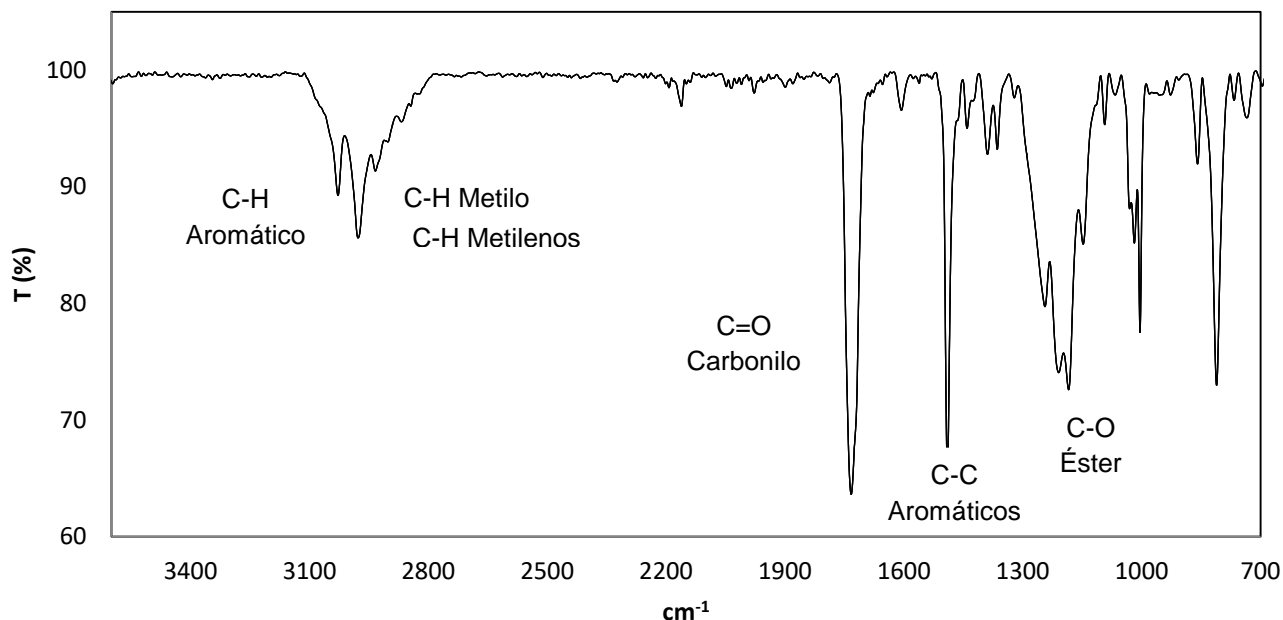


Figura 21. Espectro FT-IR del polímero **1T**.

Analizando las señales presentes en el espectro notamos claramente las vibraciones correspondientes al enlace C=O del carbonilo (1750 cm^{-1}) así como las vibraciones de los enlace C-H (2900 cm^{-1}) que pertenecen al grupo metilo y metilenos de la cadena polimérica. Adicionalmente se distinguen las vibraciones correspondientes al enlace C-H de aromáticos (3000 cm^{-1}) y C-C aromáticos (1605 cm^{-1}) pertenecientes a los anillos del *p*-terfenilo, finalmente se observan las bandas correspondientes al grupo éster.

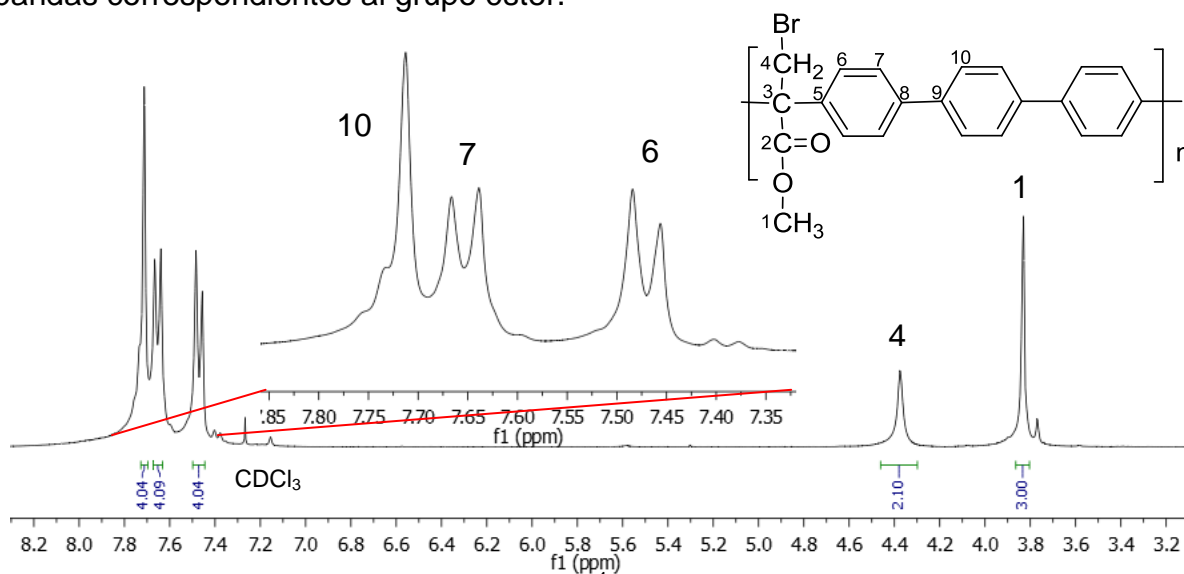


Figura 22. Espectro RMN para ^1H del polímero **1T** en cloroformo-d.



En el espectro de RMN para ^1H (figura 22) se reconocen en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos (7.4-7.8 ppm) pertenecientes al *p*-terfenilo que son dos dobletes y un singulete esto debido a que la estructura es simétrica, esto se puede observar si agregamos otra unidad repetitiva, al igual se observan dos singuletes que corresponden al metileno unido al bromo (4.3 ppm) y al metilo del grupo éster (3.8 ppm).

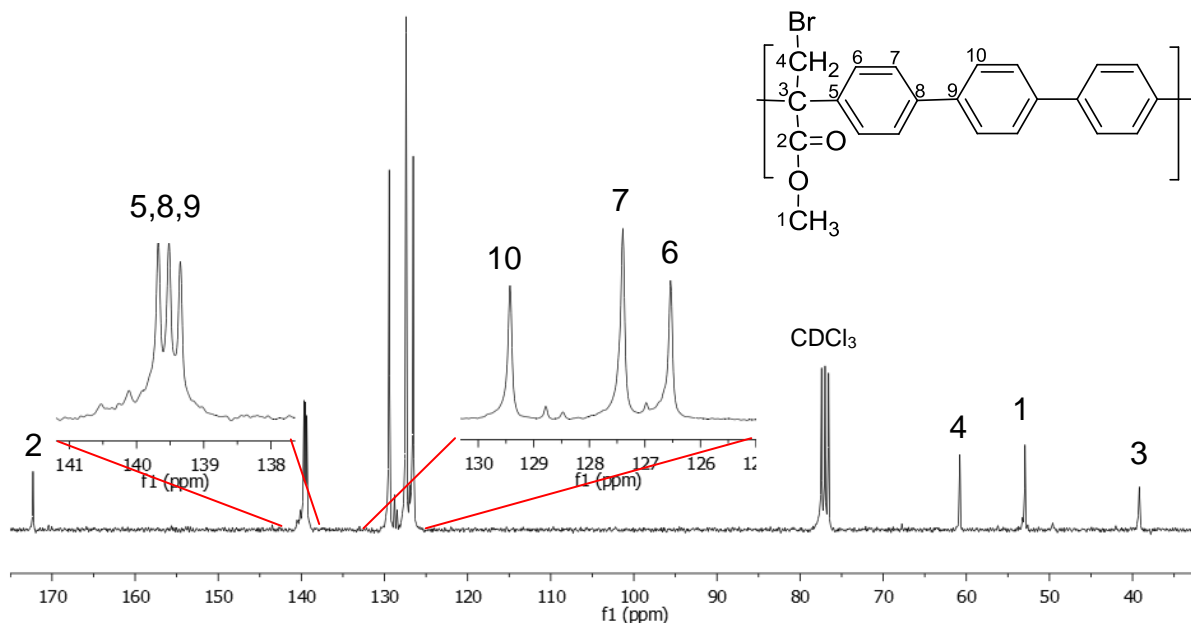


Figura 23. Espectro RMN para ^{13}C del polímero **1T** en cloroformo-d.

En el espectro de RMN para ^{13}C (figura 23) se observan las señales correspondientes a los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo, dada la simetría de la molécula se observan 6 señales. También se identificaron las señales correspondientes al carbono cuaternario (38 ppm), el metilo del grupo éster (53 ppm) y metileno unido al bromo (62 ppm), se observa la señal característica del carbonilo (172 ppm) perteneciente al éster. Al revisar los análisis hechos para los distintos espectros se confirma la estructura lineal propuesta en la reacción de polimerización para el **1T**.



3.4 Síntesis del polímero 2T

Durante el desarrollo de este trabajo se llevaron a cabo varias síntesis del polímero **2T** (tabla 10) todo esto con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción las cuales fueron reportadas en el capítulo anterior, donde se lleva a cabo una reacción de polihidroalquilación con bromopiruvato de etilo y *p*-terfenilo usando como catalizador TFSA en diclorometano por un tiempo de 2 horas (figura 24).

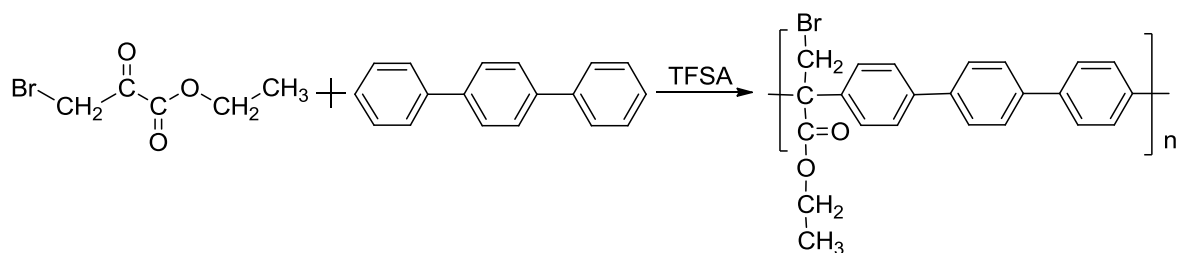


Figura 24. Reacción de síntesis del polímero **2T**.

Para la síntesis del polímero **2T** se realiza un adición inversa es decir que el monómero carbonílico, en este caso el bromopiruvato de etilo, se agrega poco a poco a la mezcla de *p*-terfenilo y el disolvente con el catalizador esto debido a la gran reactividad que se presenta en esta reacción, la velocidad de incorporación fue de una gota cada 5 segundos. Cayendo las primeras gotas la reacción se torna de color rojo s in la presencia de precipitados, al pasar un par de minutos la tonalidad va adquiriendo una coloración más oscura hasta llegar a ser azul, es notorio el cambio de viscosidad que presenta la reacción. Aproximadamente a la hora la agitación magnética se para debido a la viscosidad y es cuando se decide a parar la reacción en metanol donde se obtienen plastas de polímero las cuales hay que cortar para que pare la reacción por completo, al reprecipitar el polímero se obtienen fibras blancas.



Tabla 10. Reacciones de polimerización de **2T**

Reacción	Concentración p-terfenilo (mol/L)	Concentración bromopiruvato de etilo (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Viscosidad Inherente η_{inh} dLg ⁻¹
1	0.4	0.4	0	17min	85.4	0.49
2*	0.45	0.60	0	56min	88.4	0.64
3*	0.35	0.42	0	1h 07min	97.2	1.38

*Adición inversa

Para la reacción de obtención del polímero **2T** se decidió que se realizaría por el método de adición inversa esto debido a la gran reactividad mostrada por el rápido tiempo de reacción. El efecto mostrado en cuanto al exceso de monómero carbonílico también se presenta en este caso. 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.

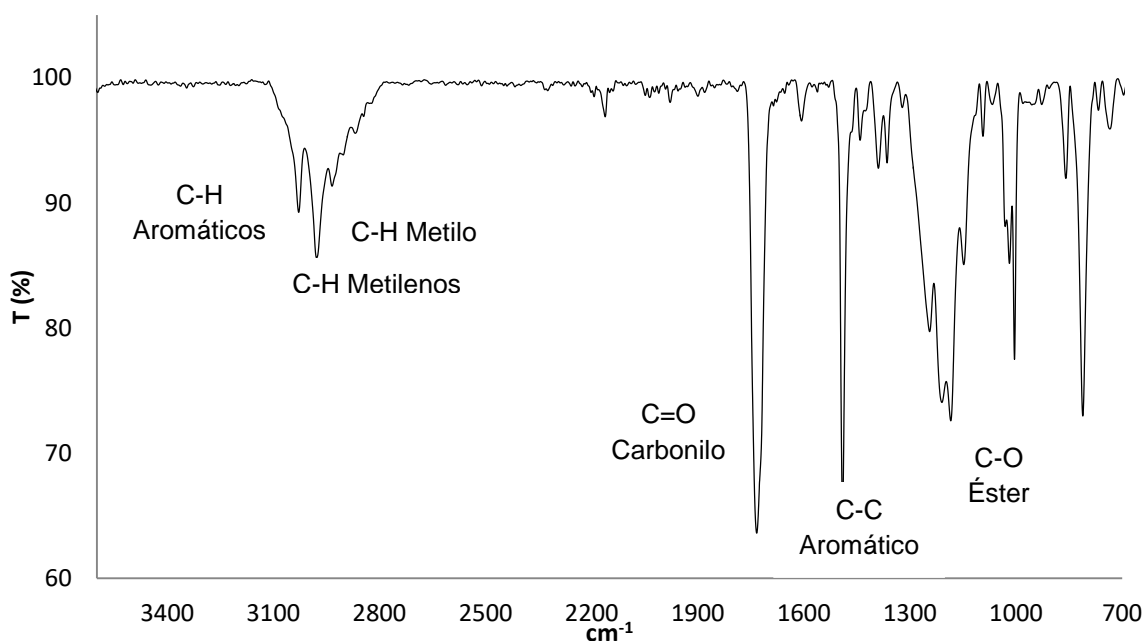


Figura 25. Espectro FT-IR del polímero **2T**.



En el espectro se notan las vibraciones correspondientes al enlace C=O (1750 cm^{-1}) así como las vibraciones del enlace C-H (2900 cm^{-1}) pertenecientes al grupo metilo y metilenos de la cadena polimérica. Igualmente se reconocieron las vibraciones correspondientes a los C-H aromáticos (3000 cm^{-1}) y C-C aromáticos (1605 cm^{-1}) pertenecientes a los anillos del *p*-terfenilo, también se logra ver las bandas correspondientes al grupo éster.

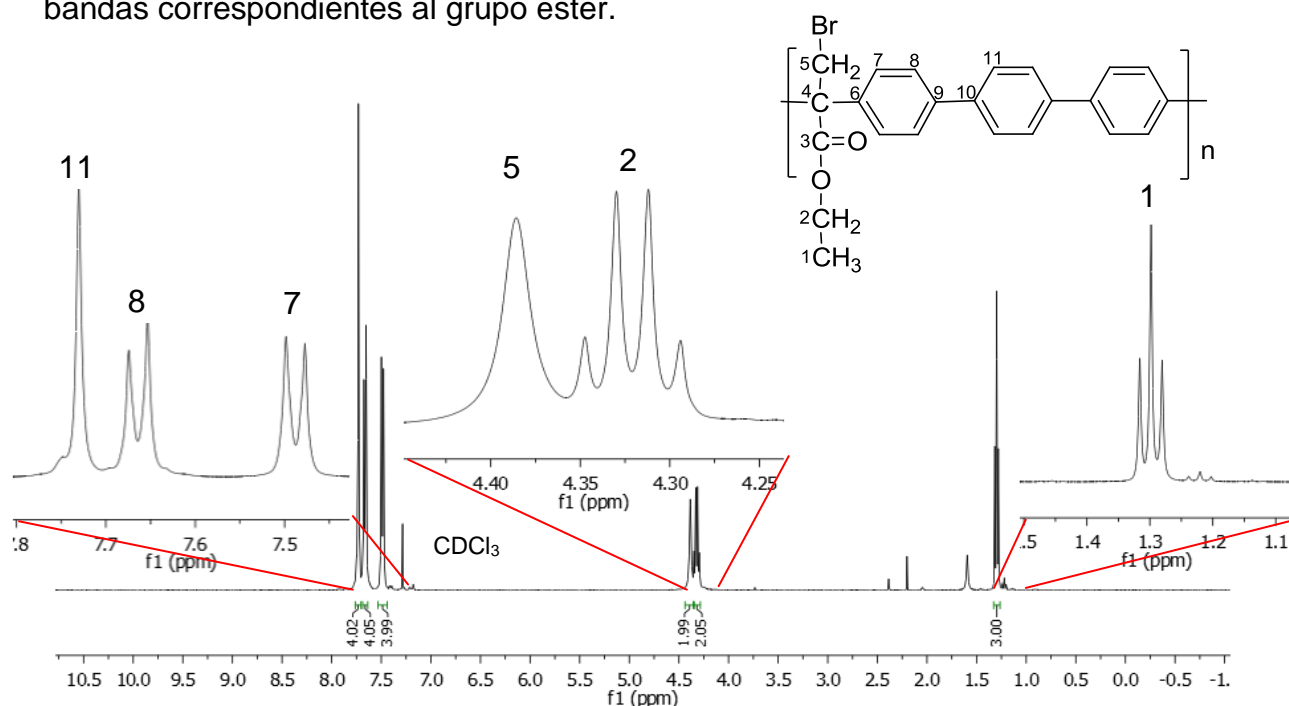


Figura 26. Espectro RMN para ^1H del polímero **2T** en cloroformo-d.

En el espectro de RMN para ^1H (figura 26) 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, esto se puede comprobar si agregamos otra unidad repetitiva, al igual se observa un singulete que corresponde al metileno unido al bromo (4.4 ppm) y las señales del éster (1.3 ppm y 4.3 ppm).

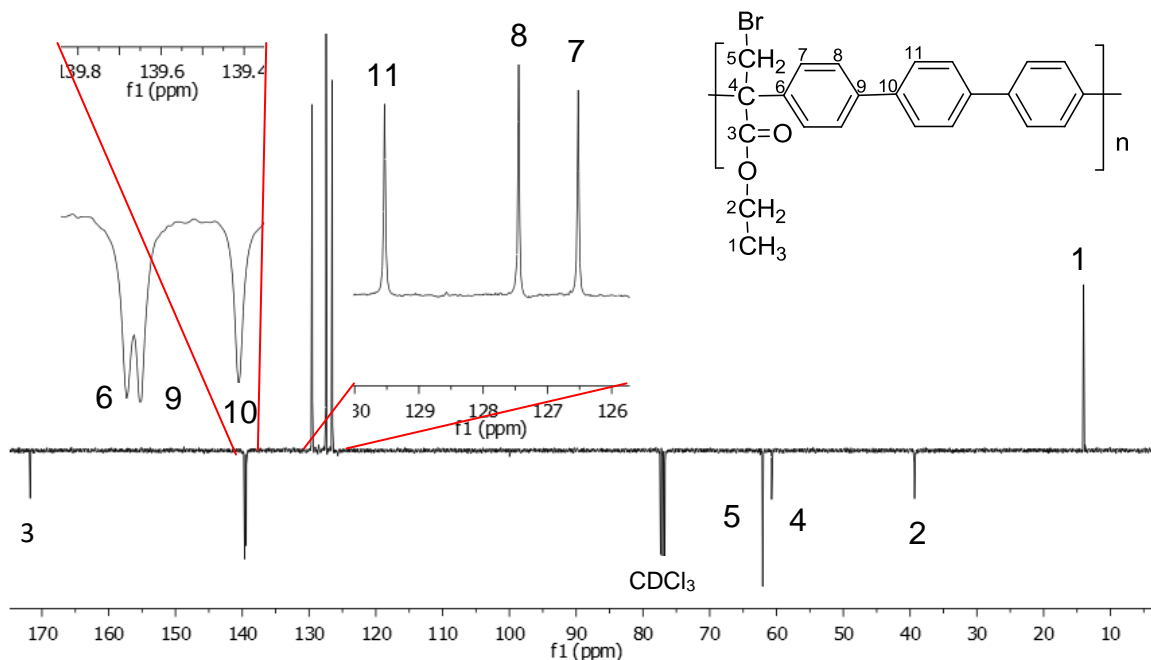


Figura 27. Espectro RMN para ^{13}C del polímero **2T** en cloroformo-d.

Por otra parte en el espectro de RMN para ^{13}C (figura 27) se registraron todas las señales correspondientes a los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo, de igual forma la señal característica del carbonilo (172 ppm) perteneciente al éster. Se detectó la señal correspondiente al carbono cuaternario (61 ppm) y las señales para la cadena alifática (13 ppm y 38 ppm). Al realizar el análisis de los espectros se confirmó la estructura lineal propuesta en la reacción del comienzo.



Capítulo 4

Propiedades de los polímeros



4 Propiedades de los polímeros

A continuación se presentaran las propiedades de los polímeros anteriormente obtenidos.

4.1 Solubilidad de los polímeros

Los polímeros obtenidos son de color blanco. Todos los polímeros forman fibras uniformes al precipitarse en metanol. En la tabla 11 se presenta la solubilidad de los polímeros en distintos solventes orgánicos comúnmente utilizados.

Tabla 11. Solubilidad de polímeros

Disolvente	Polímero				
	1 B	2 B	1 T	2 T	PTBC ²⁵
Cloruro de metileno	+	+	+	+	-
Dicloroetano	+	+	+	+	-
Cloroformo	+	+	+	+	-
THF	+	+	+	+	+
Hexano	+	+	+	+	-
NMP	+	+	+	+	-
Ciclohexanona	+↑	+	+	+	+
DMSO	-	+	-	+	-
DMAC	+↑	-	-	+↑	-
1,4-Dioxano	-	-	+↑	+↑	-

+ Soluble, +↑ Soluble con calentamiento (~60°C), - insoluble.



Como se puede observar en la tabla 11 se nota una gran mejoría en la solubilidad de los nuevos polímeros comparados al **PTBC**, ya que son solubles en disolventes orgánicos comunes y por lo tanto su caracterización y futura procesabilidad será más fácil lo cual podría originar nuevas aplicaciones, en cuanto a la solubilidad se logró un notorio progreso en esta familia de polímeros. El que mejor solubilidad presentó fue el polímero **2T**.

4.2 Medida de viscosidad inherente de los polímeros

Se determinó la viscosidad inherente de los polímeros a través de un viscosímetro tipo Ubbelohde sumergido en un baño maría a temperatura constante de 25°C, el tiempo de caída de la disolución se midió con un cronómetro manual. Primero, se corrió un estándar con NMP y después se midieron por triplicado las viscosidades de los polímeros disueltos. Los resultados de viscosidades inherentes se encuentran en la tabla 12.

Tabla 12. Viscosidad inherente

Polímero	$\eta_{inh}(\text{dLg}^{-1})$
1 B	0.21
2 B	0.47
1 T	0.51
2 T	1.38
PTBC²⁵	0.32

$\eta_{inh} = \text{Viscosidad inherente}$

La viscosidad inherente en los polímeros lo que nos puede ofrecer es una idea de que tan grande puede llegar a ser su peso molecular, en este caso comparando los nuevos polímeros con el anteriormente reportado observamos que en tres de los cuatro casos se logró que la viscosidad inherente fuera mayor, y



por lo tanto, se puede suponer que los pesos moleculares de dichos polímeros serán mayores, es decir las cadenas serán más extensas lo cual podría mejorar características como formación de películas que sean flexibles. El polímero con mayor viscosidad y se podría sugerir que el que mayor peso molecular debería tener es el **2T**.

4.3 Análisis térmico

Se realizaron análisis termogravimétricos para todos los polímeros en atmosferas controladas de aire y nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta a 800°C.

Tabla 13. Temperaturas de descomposición

Polímero	1 ^{er} Temperatura de descomposición N ₂ (°C)	1 ^{er} Temperatura de descomposición Aire (°C)
1 B	224.1	226.6
2 B	187.5	225.3
1 T	255.9	259.3
2 T	226.3	229.7
PTBC²⁵	170.0	168.4

En el caso de los análisis térmicos podemos observar que los nuevos polímeros se logró un aumento en la primera temperatura de descomposición tanto en atmósfera de aire como en nitrógeno, aunque cabe destacar que debido a los grupos presentes en la cadena polimérica como lo son el bromo y el carbonilo perteneciente al éster hace que esta familia de polímeros no sea tan termoestable y rápidamente descomponga. El que mejor estabilidad térmica presentó fue el polímero **1T**. En los TGA se pueden observar 3 distintas pérdidas lo que nos indica la estabilidad de los grupos que lo componen, los grupos podrían ser 1-bromo con

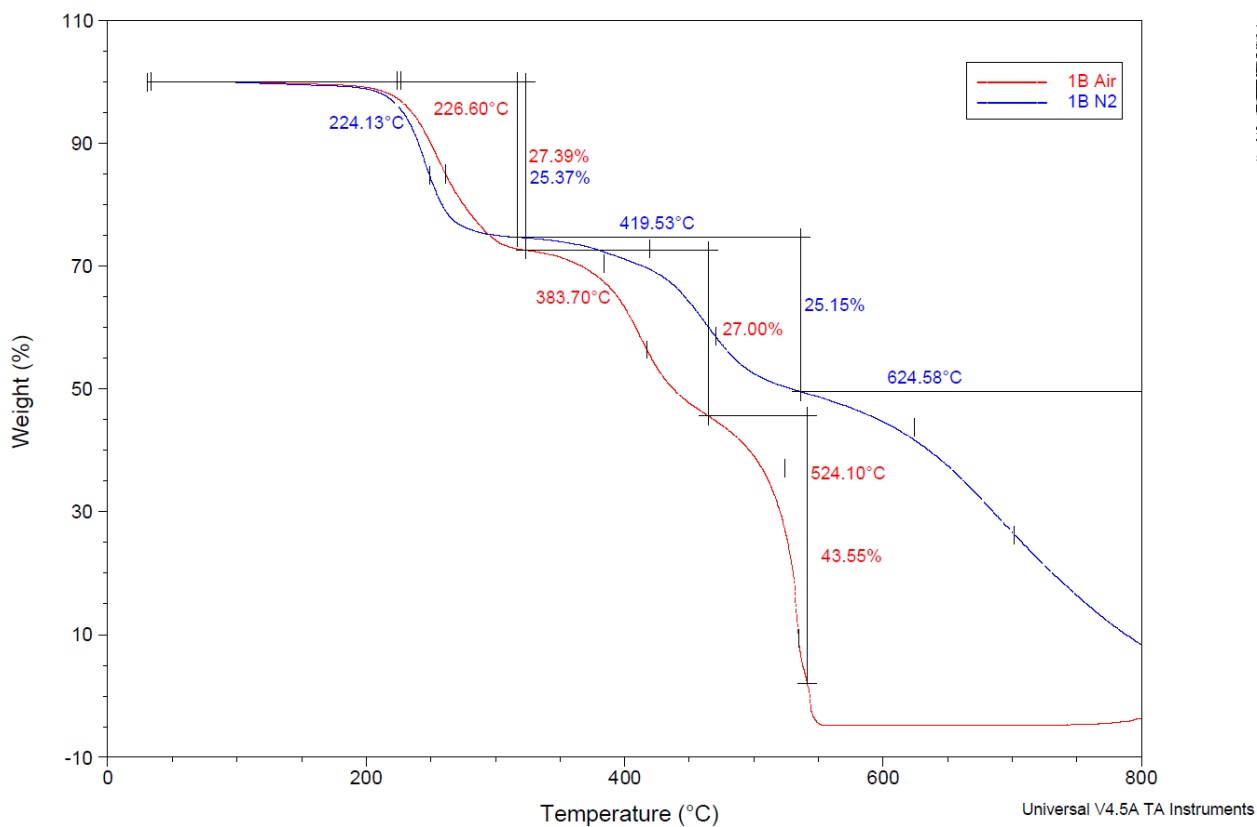


Figura 28. TGA polímero 1B

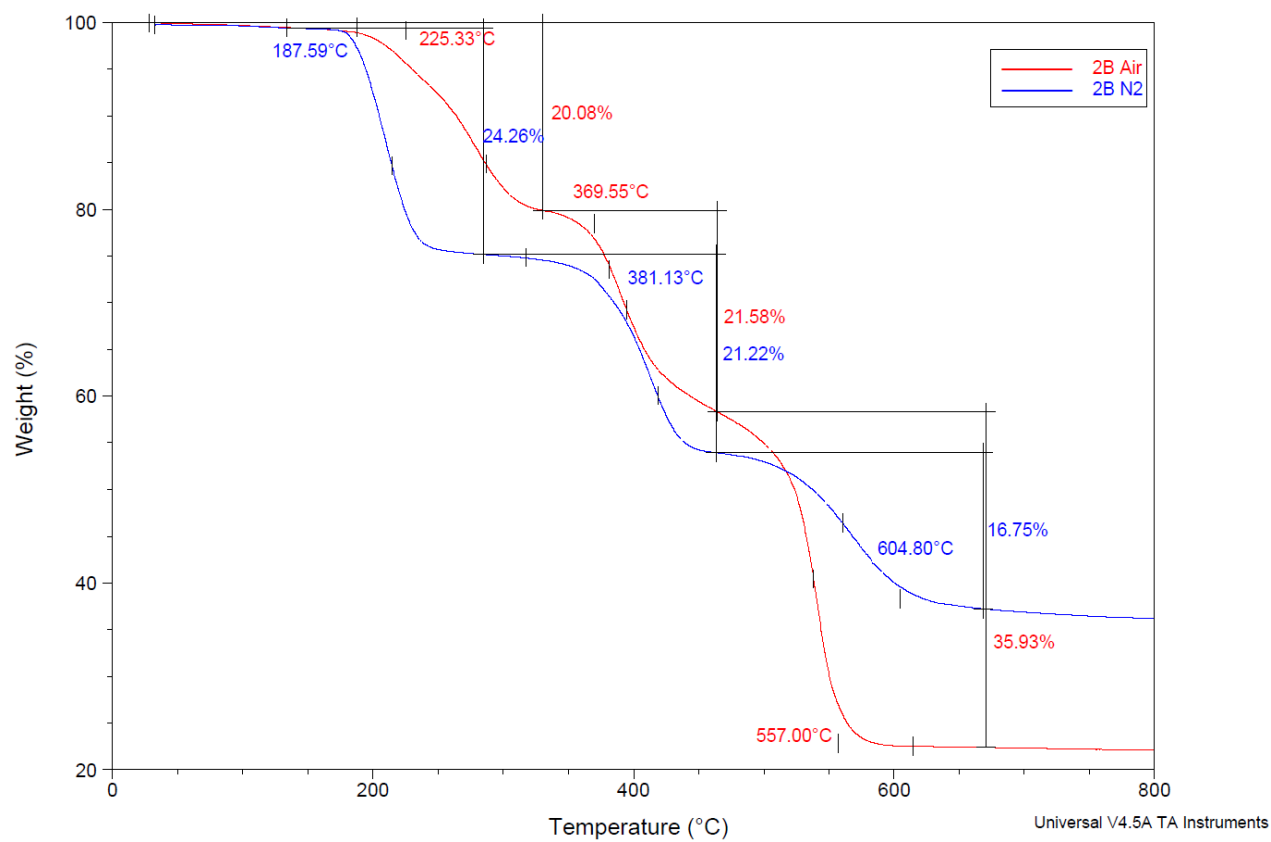


Figura 29. TGA polímero 2B

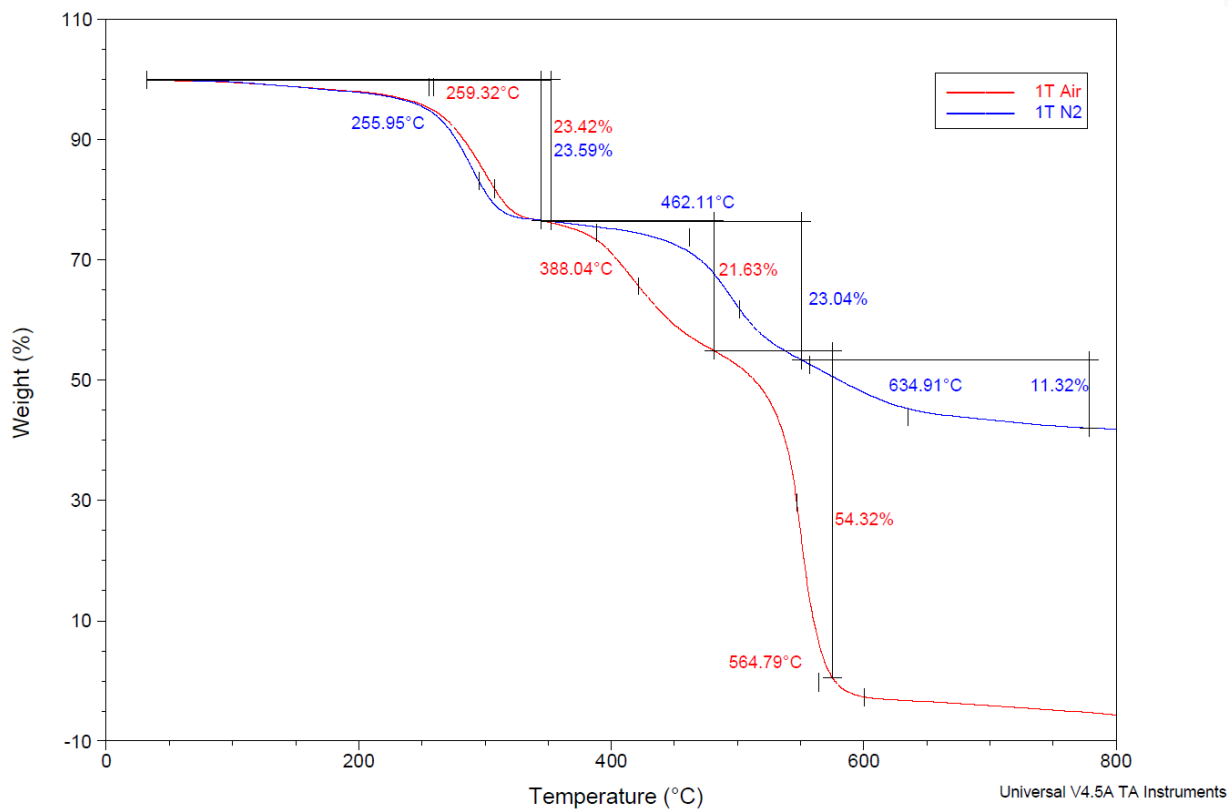


Figura 30. TGA polímero 1T

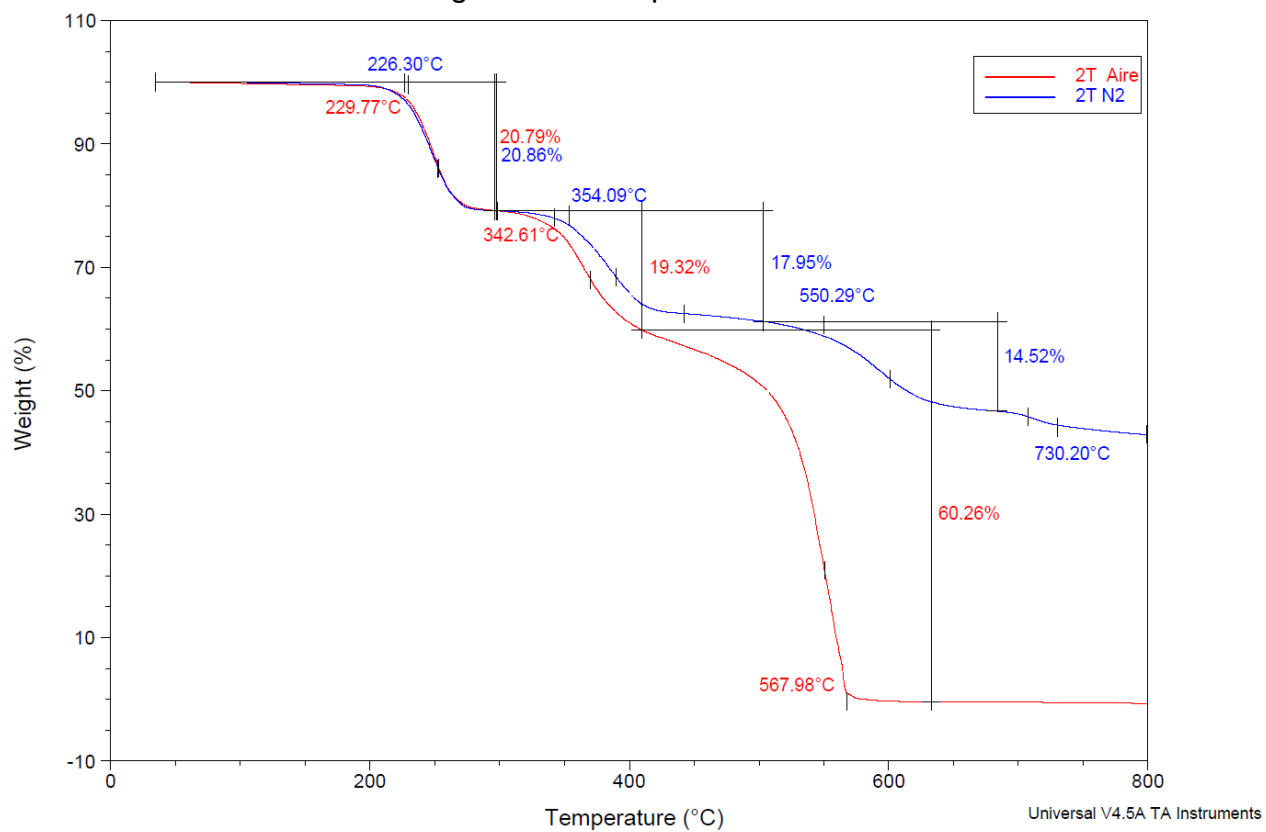


Figura 31. TGA polímero 2T



un metileno 2-grupo éster 3-grupo aromático. Si calculamos el porcentaje de peso al cual equivaldrían dichos fragmentos podemos concluir que la primera descomposición se debe a la pérdida del bromo con el metileno.

4.4 Formación de nanopartículas metálicas

La formación de nanopartículas se llevó a cabo en películas delgadas del polímero **2T**, 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 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 evaporación, cuya descripción fue mencionada en los antecedentes, a una concentración de 3.0 g/dL y el depósito metálico, en este caso 2 nm de Oro, se realizó por medio de la técnica de *sputtering*.

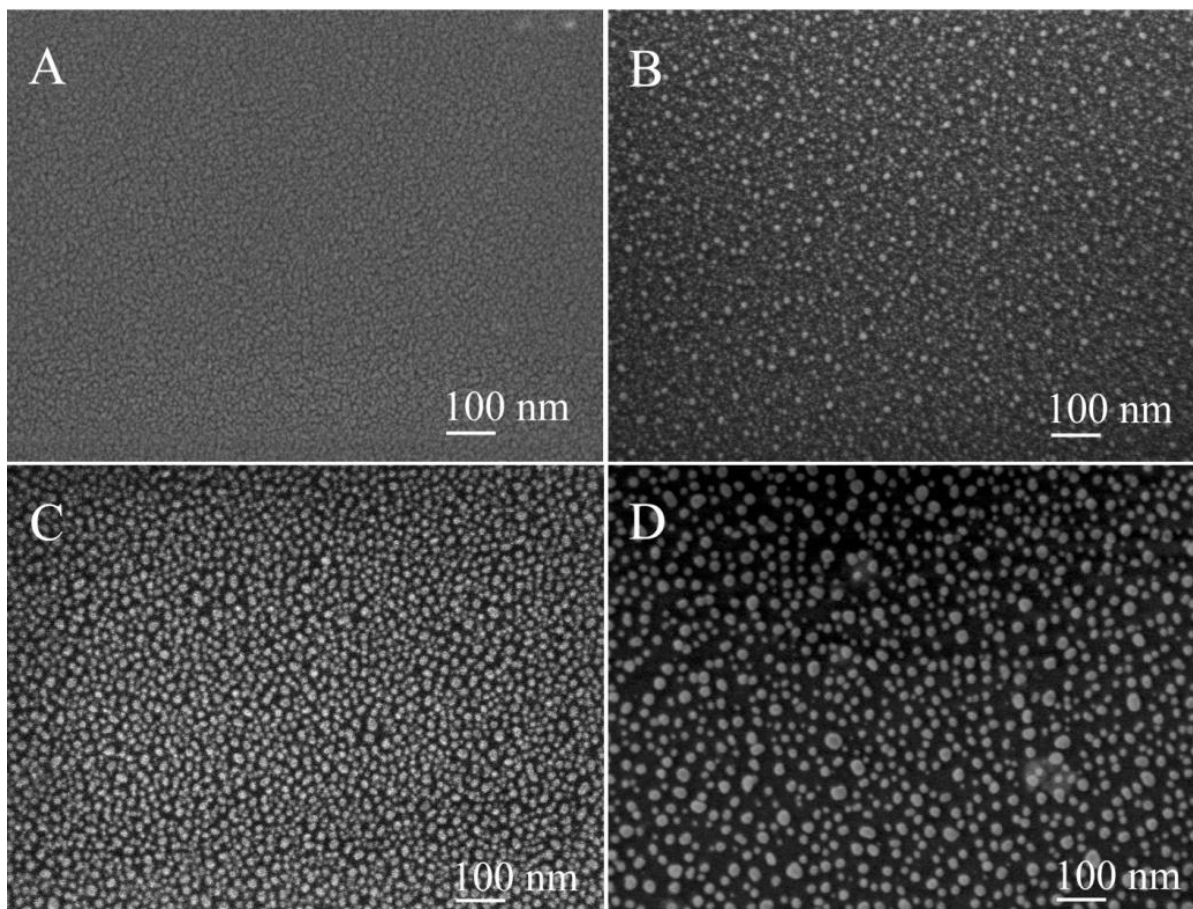




Figura 32. Micrografías SEM transformación de película de Oro a nanopartículas en superficie de película del polímero **2T** a) t0: inmediato del depósito de Oro b) t2: 14 días después c) t3: 21 días después d) t4: 28 días después

En la figura 32 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, hacen que el proceso sea más lento, al igual el grosor de la película metálica afecta volviéndolo más lento.

Sí bien las micrografías nos demuestran que la formación de nanopartículas es un proceso lento en cuanto a la migración y acomodo de los átomos, era indispensable conocer si el proceso de formación era espontáneo y/o debido a la interacción con el polímero, estudios de análisis térmico mostraron que las películas poliméricas contenían residuos de disolvente derivado del proceso de formación. El disolvente residual se puede considerar como plastificante que favorece la movilidad macromolecular y la reorganización. Al mismo tiempo, el plastificante debería disminuir la proporción de macromoléculas en la superficie del polímero afectando así las propiedades de la superficie.

Para la completa eliminación del disolvente de las películas poliméricas, éstas fueron colocadas a 40 °C a vacío por 12h, en la figura 32 las películas utilizadas son secas por lo que se puede concluir que la formación corresponde netamente a un fenómeno de superficie.

También hemos utilizado técnicas de difracción de rayos X para determinar si la cantidad de Oro en la superficie del polímero se mantiene constante después de la transformación en partículas. De acuerdo con las mediciones tomadas a una película continua (t0) y la capa nanoestructurada final (t4), donde concluimos que el contenido de Oro que existe en ambas muestras examinadas es el mismo.

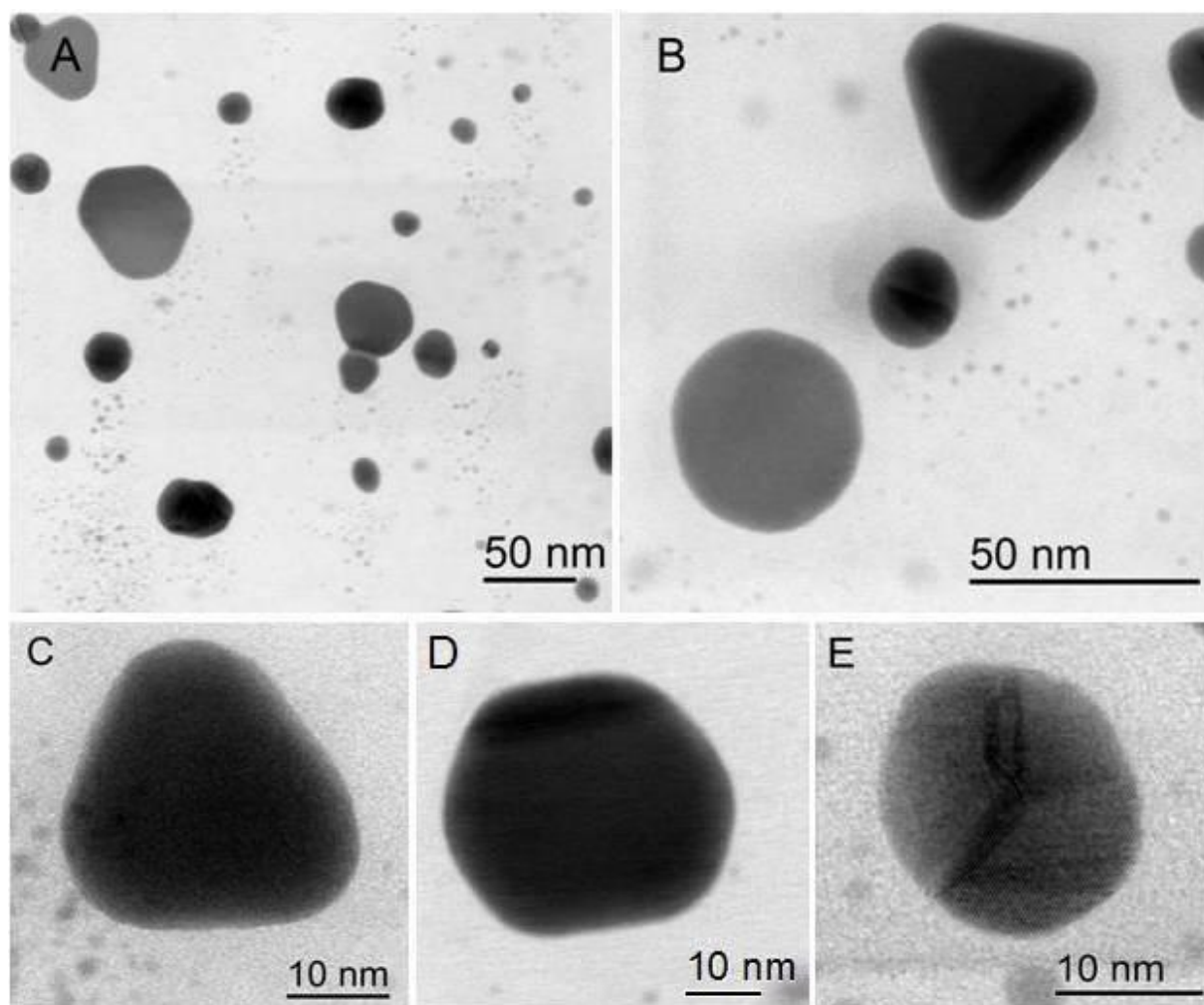


Figura 33. Micrografías TEM de nanopartículas de Oro sobre película polimérica **2T** después de 35 días

En la figura 33 se observan distintas geometrías para los cristales de Oro después de 35 días del depósito. Las diversas geometrías de nanopartículas metálicas dependen de dos pasos, en el primero se generan nanopartículas esféricas y uniformes, parecidas a gotas de algún líquido, las cuales están compuestas por átomos agrupados que son energéticamente estables, pero por otro lado, el mismo metal se condensa de forma menos estable en una dirección cristalográfica de las fases, las fases que son energéticamente estables tienen la tendencia a estabilizarse y añadir más átomos favoreciéndose el crecimiento hacia una geometría en específico, generalmente el segundo paso es más lento.



Los procesos a los que se les puede atribuir el fenómeno de formación de nanopartículas son dos el *dewetting* y Ostwald ripening, el primero en español podría traducirse como deshumectación, es un proceso que pueden ocurrir en la interfaz sólido-líquido o líquido-líquido. En general, la deshumectación describe la ruptura de una delgada película líquida sobre el sustrato (ya sea un líquido o un sólido) y la posterior formación de “gotas pequeñas”³³. El segundo fenómeno es la maduración de Ostwald, ha sido observado en soluciones sólidas o líquidas que describe el cambio de una estructura no homogénea en el tiempo, es decir, pequeños cristales o partículas de sol se disuelven y vuelven a depositarse en cristales más grandes³⁴. La disolución de pequeños cristales y la redeposición de las especies disueltas en las superficies de cristales más grandes o partículas, fue descrita por primera vez por Wilhelm Ostwald en 1896³⁵.

Es necesario más estudios a detalle ya que los datos obtenidos son preliminares ya que se necesita la confirmación sobre el mecanismo de formación de nanopartículas y los diferentes factores que afectan en él.



Capítulo 5

Conclusiones



5.1 Conclusiones

- Se establecieron las condiciones adecuadas (concentración de los monómeros, acidez del medio, temperatura y tiempo de reacción) para la síntesis de 4 nuevos polímeros multifuncionales con alto peso molecular a partir de derivados de ácido bromopirúvico y compuestos aromáticos, utilizando la polihidroxialquilación catalizada por superácidos.
- Se caracterizaron los polímeros obtenidos por distintas técnicas como lo es la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN) donde al analizar los espectros se confirmó la estructura lineal que se propone en las reacciones de síntesis, creando una nueva gama de polímeros multifuncionales con propiedades únicas.
- Por medio de la viscosidad se puede concluir que los nuevos polímeros multifuncionales son de alto peso molecular.
- 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 los nuevos polímeros al anteriormente reportado (**PTBC**).
- Se llevó a cabo el desarrollo de un método de preparación de películas de polímeros multifuncionales para su utilización en microscopía SEM y TEM



- Fue observado el fenómeno de transformación espontánea de una película delgada de Oro a la formación de nanopartículas cristalinas, con el polímero **2T** debido a sus características.



Bibliografía

- [1] Callister, W. D. Materials Science and Engineering. An Introduction, 7th ed. John Wiley & Sons Inc: USA, **2007**.
- [2] Akay, M. Introduction to Polymer Science and Technology. Mustafa Akay & Ventus Publishing Aps. **2012**, 13.
- [3] John, V. Introduction to Engineering Materials, 3rd ed, Macmillan Press, Ltd **1992**.
- [4] Van Krevelen, D. W. Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier, **1990**.
- [5] Mercier, J. P.; Zambelli, G.; Kurz, W. Introduction to Materials Science, 1st ed, Editions Scientifiques and Medicals Elsevier SAS, **2002**.
- [6] van der Vegt, A. K. From Polymers to Plastics; VSSD: Netherlands, **2002**.
- [7] Anastas, PT. Warner, JC. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: Nueva York, **1998**, 30.
- [8] 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.
- [9] Hernández-Cruz, O.; Zolotukhin, M.G.; Fomine, S., Alexandrova, L.. High-Tg Functional Aromatic Polymers, *Macromolecules* **2015** 48, 1026.
- [10] Seymour, R. B.; Carraher, C. E. Polymer Chemistry an Introduction, 3th Edition, Press, **1992**, 7.
- [11] Scheirs, J.; Priddy, D. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers 4. . John Wiley & Sons., **2003**, 3.



- [12] Areizaga, J.; Cortázar, M. M.; Elorza, J. M.; Iruin, J. J. *Polímeros. Síntesis*, **2002**, 14.
- [13] Czuba, L. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*. Elsevier Inc. **2014**, 9.
- [14] G. Odian. *Principles of polymerization*. 4th ed. Wiley-Interscience., **2006**.
- [15] Carrasquero, F. L. *Fundamentos de polímeros*, Universidad de Los Andes. **2004**.
- [16] Billmeyer, W. Jr. *Ciencia de los polímeros*, Reverté., **2004**.
- [17] Chan, W.K.; Chen, Y.; Peng, Z.; Yu, L. Rational designs of multifunctional polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 11735.
- [18] Wade Jr, L. G. *Organic Chemistry*, 8th edition. Pearson: USA, **2013**.
- [19] March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition. Wiley: New York, **1992**.
- [20] Hall, N. F.; Connant, J. B. *Journal of the American Chemical Society*. **1927**, 49.
- [21] Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; Molnar, A. *Superacid Chemistry*, 2nd edition. Wiley and sons: USA, **2009**.
- [22] Olah, G. A. *Angewandte Chemie*, **1993**, 32.
- [23] Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U.M. *Macromolecules*, **2001**, 34, 1122.
- [24] 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.
- [25] Hernández Cruz Olivia. Tesis Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, **2016**.



[26] <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> página consultada el 21 Junio 2018
14:03 hrs

[27] Behrisch, Sputtering by Particle bombardment:. Springer, Berlin. **1981**.

[28] Daniel, M.C.; Astruc, D. Chem. Rev. **2004**, 104.

[29] Cobley, M.C.; Chen, J.; Cho, C. E.; Wang, V.L.; Xia, Y. Chem. Soc. Rev. **2011**, 40.

[30] Tseng, J.R.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, B.R.; Yang, Y. Nano Lett. **2005**, 5.

[31] Castellanos, L.J.; Banco-Tirado, C.; Hinestroza, J.P.; Combariza, M.Y. Cellulose, **2012**, 19.

[32] Dong, H.; Hinestroza, J.P. Acs Applied Mater.& Interf. **2009**, 1.

[33] Rosen, Milton J. Surfactants and Interfacial Phenomena (3rd ed.). Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience. **2004**, 244.

[34] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, "Ostwald ripening" 2nd ed. **1997**.

[35] Ostwald, W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, vol. 2, part 1. Leipzig, Germany **1896**.