



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIELECTROLITOS CON GRUPOS ÁCIDO ARSÓNICO ÚTILES EN LA FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Au Y Ag”

Tesis

Que para obtener el título de

INGENIERA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

ELIZABETH PEDRAZA AMADOR

Directores de tesis

Dra. Ana María Herrera González

Dr. Jesús García Serrano

Asesor técnico

M.C. Martín Caldera Villalobos








Mineral de la Reforma, Hgo., junio del 2016



M. en C. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar de la
 Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Presente

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Ciencia de Materiales: **Elizabeth Pedraza Amador**, quien presenta el trabajo de: **"Síntesis y caracterización de polielectrolitos con grupos ácido arsónico útiles en la formación de nanopartículas de Au y Ag"**, después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	M. en C. Araceli Sierra Zenteno	
PRIMER VOCAL:	Dra. Ana María Herrera González	
SEGUNDO VOCAL:	Dr. Jaime Guerrero Paz	
TERCER VOCAL:	M. T. P. María Teresa Méndez Bautista	
SECRETARIO:	Dr. Jesús García Serrano	
PRIMER SUPLENTE:	Dra. Marissa Vargas Ramírez	
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Fernando Donado Pérez	

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de Junio de 2016
 Dr. Orlando Avila Pozo
 Director



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de polielectrolitos ácidos con grupos ácido arsónico mediante modificación química del poli(*p*-acriloiloxibenzaldehído) con ácido *o*-aminofenilarsonico. Los polielectrolitos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas (FT-IR y RMN-¹H) y se emplearon como agentes reductores y estabilizadores de nanopartículas de Au y Ag. La evolución de las soluciones coloidales de nanopartículas fue monitoreada por UV-Vis. Las nanopartículas de Au y Ag fueron caracterizadas por TEM, mostrando que existe control sobre su tamaño y forma. Además, se analizó el efecto de los grupos funcionales presentes en los polielectrolitos sobre los procesos de reducción de los iones Au³⁺ y Ag⁺ y estabilización de las nanopartículas de Au y Ag.

El presente trabajo se realizó en el **Laboratorio de Polímeros** del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la **Dra. Ana María Herrera González** y el **Dr. Jesús García Serrano**, con apoyo financiero del proyecto CONACyT-CB2011 No. 168071, con el número de becario 22761.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

- **VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VII CNCIM).**
“*Síntesis y caracterización de polielectrolitos con grupos arsónico útiles en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag.*” **E. Pedraza Amador**, M. Caldera Villalobos, J. García Serrano, A. M. Herrera González. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. 2-4 Marzo, 2016.

- **II Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del Capítulo estudiantil UAEH-SMM.** “*Síntesis y caracterización de polielectrolitos con grupos arsónico útiles en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Au y Ag.*” **E. Pedraza Amador**, M. Caldera Villalobos, J. García Serrano, A. M. Herrera González. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma, Hgo. 18-21 Abril, 2016.

Los resultados de este trabajo se presentarán en:

- **XXV International Materials Research Congress (XXV IMRC 2016).**
“Synthesis and characterization of arsonic acid polyelectrolytes used for the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles”. **E. Pedraza Amador**, M. Caldera Villalobos, J. García Serrano, A. M. Herrera González. Cancún, México. 14-19 Agosto, 2016.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mis padres José Luis Pedraza Rodríguez y María Elva Amador Pineda, son ustedes quienes me han dado la oportunidad de realizar este trabajo, a través de su cariño y sacrificio para sacar a mis hermanas y a mí adelante. Por brindar y compartir conmigo el amor por la ingeniería y las ciencias, ser mis ejemplos y guiarme durante toda mi vida.

A mis hermanas Angélica Pedraza Amador y Elba Mariana Pedraza Amador, por compartir toda una vida conmigo, por su apoyo y amor. Ustedes han sido siempre mis ejemplos de éxito profesional y académico, a pesar de las diferencias de áreas que elegimos.

Agradecimientos

De manera inicial quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de vivir esta experiencia, por bendecirme en todo momento y brindarme la fuerza necesaria para realizar este trabajo.

A la Dra. Ana María Herrera González por abrirme las puertas de su laboratorio de polímeros, permitirme ser parte de su grupo de trabajo y compartir sus conocimientos a lo largo de todo este proceso. Por creer en mi trabajo y capacidades como estudiante, por ser un ejemplo de esfuerzo laboral y calidad personal.

Al M.C. Martín Caldera Villalobos por su paciencia y sus valiosas enseñanzas, las cuales fueron fundamentales para la realización de este trabajo, por el conocimiento compartido y la amistad brindada.

A mis compañeros de laboratorio Alma, Abraham y Mari Carmen, por hacer esta experiencia más amena con su amistad y apoyo.

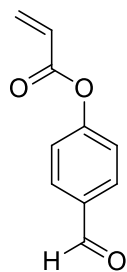
A Jovani de la Sierra Téllez, por tu apoyo y amor incondicional, por impulsarme a dar lo mejor de mí, en todo momento y paso a paso. Por acompañarme durante este trabajo que realizamos a la par. Juntos vamos consiguiendo las metas que nos planteamos hasta ahora y estoy segura que así será también con las que vienen en el futuro.

Índice

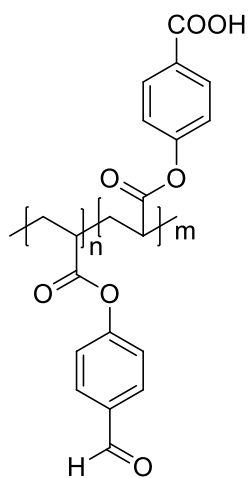
	Página
Índice de compuestos	ix
Índice de figuras	xi
Abreviaturas y símbolos.....	xiv
Introducción	1
1.1 Definición de polímeros	1
1.1.1 Clasificación de polímeros	1
Capítulo 1. Antecedentes.....	3
1.2. Definición de polielectrolitos.....	3
1.2.1. Aplicaciones de polielectrolitos.....	4
1.3. Nanoestructuras.....	5
1.3.1 Clasificación de las nanoestructuras	6
1.3.2. Aplicaciones de nanoestructuras de Au y Ag	6
1.3.3. Métodos de síntesis de nanopartículas	7
1.3.4. Síntesis de nanopartículas con polielectrolitos	13
Objetivos.....	18
Capítulo 2. Desarrollo experimental	19
2.1. Equipos	19
2.2. Reactivos y disolventes	19
2.3. Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido arsónico	21
2.4. Síntesis de <i>p</i> -acriloiloxibenzaldehído (<i>p</i> -ACBA).....	21
2.5. Síntesis del poli(<i>p</i> -acriloiloxibenzaldehído) (poli(<i>p</i> -ACBA))	22
2.6. Modificación química del poli(<i>p</i> -acriloiloxibenzaldehído) con ácido <i>o</i> -aminofenilarsónico (poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 y poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2)	23
2.7. Síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas.....	24
Capítulo 3. Resultados y discusión	26
3.1. Caracterización del <i>p</i> -ACBA	26
3.2. Caracterización del poli(<i>p</i> -ACBA)	28
3.3. Modificación química del poli(<i>p</i> -ACBA).....	30
3.3.1. Caracterización del poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 y poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2.....	31
3.4. Caracterización óptica de los polielectrolitos	34
3.5. Síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas con polielectrolitos	36

3.5.1.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)	36
3.5.2.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1	39
3.5.3.	Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2	42
3.5.4.	Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)	45
3.5.5.	Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1	47
3.5.6.	Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2	49
Conclusiones		52
Referencias		53

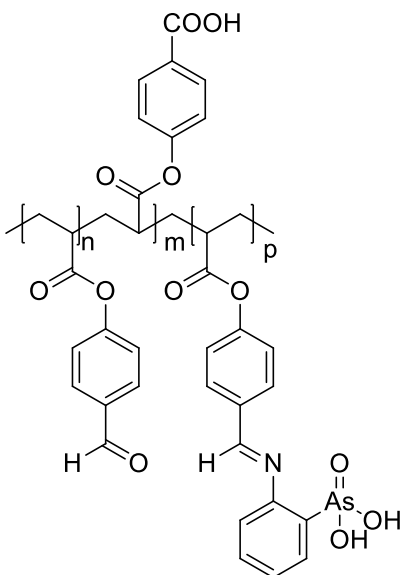
Índice de compuestos



***p*-acrilóiloxibenzaldehído**
(*p*-ACBA)



Poli(*p*-acrilóiloxibenzaldehído)
(Poli(*p*-ACBA))



**Poli(*p*-acrilóloxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilarsonico
(Poli(*p*-ACBA)mod)**

Índice de figuras

	Página
Figura 1. Estructuras de diferentes polielectrolitos: a) ácido polimetacrílico , b) quitosano, c) poli(dialilamina-co-ácido maléico).....	4
Figura 2. Ejemplos de polielectrolitos integrales y colgantes: a) Poli(etilenimina) , b) Poli(etilenamina).....	4
Figura 3. Estructuras de polielectrolitos utilizados para la síntesis de nanopartículas. a) PDDA , b) Poli(etilenimina), c) PSSS y d) PAA.....	5
Figura 4. Ejemplos de nanoestructuras.....	6
Figura 5. Métodos de síntesis de nanopartículas.....	7
Figura 6. Estructuras de polímeros utilizados para la síntesis de nanopartículas. a) PVA, b) PEG y c) PVP.....	10
Figura 7. Estructura del PEO-co-PMAA utilizado para la síntesis de nanopartículas.....	11
Figura 8. Estructura de la poliamidoamina (PAMAM) utilizada para la síntesis de nanopartículas.....	12
Figura 9. Esquema de interacción de nanopartícula-polielectrolito.....	13
Figura 10. Estructuras de a) ácido poli(<i>o</i> -acrililaminofenilarsonico) y b) ácido poli(<i>p</i> -acrililaminofenilarsonico).....	14
Figura 11. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con diferentes polielectrolitos con grupos ácido arsónico, a) ácido poli(<i>o</i> -acrililaminofenilarsonico) y b) ácido poli(<i>p</i> -acrililaminofenilarsonico).....	15
Figura 12. a) Estructura del polielectrolito ácido poli(<i>p</i> -acrililaminobencilfosfónico) y b) Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el ácido poli(<i>p</i> -acrililaminobencilfosfónico).....	16
Figura 13. Estructuras de polielectrolitos con grupos sulfónicos empleados en la síntesis de nanopartículas. a) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido <i>o</i> -aminofenilsulfónico y b) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido <i>p</i> -aminofenilsulfónico.....	16
Figura 14. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con diferentes polielectrolitos con grupos sulfónicos, a) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido <i>o</i> -aminofenilsulfónico y b) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido <i>p</i> -aminofenilsulfónico.....	17
Figura 15. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con diferentes polielectrolitos con grupos sulfónicos, a) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido <i>o</i> -aminofenilsulfónico y b) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido <i>p</i> -aminofenilsulfónico.....	17
Figura 16. Espectro de FT-IR del <i>p</i> -ACBA.....	27
Figura 17. Espectro de RMN-1H del <i>p</i> -ACBA obtenido a 400 MHz en CDCl ₃	28
Figura 18. Espectro de FT-IR del poli(<i>p</i> -ACBA).....	39
Figura 19. Espectro de RMN-1H del poli(<i>p</i> -ACBA) obtenido a 400 MHz en DMSO-d ₆	30
Figura 20. Espectro de FT-IR del a) poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 y b) poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2.....	31
Figura 21. a) Espectros de RMN-1H del poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 y poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2 obtenidos a 400 MHz en D ₂ O-NaOH.....	33
Figura 22. Espectros de UV-Vis de los polielectrolitos.....	34
Figura 23. Espectros de fluorescencia de los polielectrolitos.....	35

Figura 24. Evaluación del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli(<i>p</i> -ACBA).....	37
Figura 25. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA) y su histograma de distribución de tamaño.....	38
Figura 26. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 con nanopartículas de Au.....	39
Figura 27. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 y su histograma de distribución de tamaño.....	42
Figura 28. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2 con nanopartículas de Au.....	43
Figura 29. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2 y su histograma de distribución de tamaño.....	44
Figura 30. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(<i>p</i> -ACBA) con nanopartículas de Ag.....	45
Figura 31. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA) y su histograma de distribución de tamaño.....	46
Figura 32. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 con nanopartículas de Ag.....	47
Figura 33. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-1 y su histograma de distribución de tamaño.....	48
Figura 34. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2 con nanopartículas de Ag.....	49
Figura 35. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(<i>p</i> -ACBA)mod-2 y su histograma de distribución de tamaño.....	51

Índice de esquemas

	Página
Esquema 1. Síntesis del monómero <i>p</i> -ACBA.....	22
Esquema 2. Síntesis del poli(<i>p</i> -ACBA).	22
Esquema 3. Modificación química del poli(<i>p</i> -ACBA) autocatalizada y utilizando MeSO ₃ H como catalizador.....	24

Abreviaturas y símbolos

A	Absorbancia
AIBN	2,2'-azobisisobutironitrilo
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
FT-IR	Espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier
J	Constante de acoplamiento
λ	Longitud de onda
MeSO₃H	Ácido metanosulfónico.
<i>p</i>-ACBA	<i>p</i> -acriloiloxibenzaldehído
PAA	Poli(ácido acrílico)
PVA	Poli(alcohol vinílico)
PAMAM	Poliamidoamida
PDDA	Poli(cloruro de diaildimetilamonio)
PEI	Polietilenimina
PEG	Polietilenglicol
PSSS	Poli(estirensulfonato de sodio)
PEO-co-PMAA	Poli(óxido de etileno-co-ácido metacrílico)
Poli(<i>p</i>-ACBA)	Poli(<i>p</i> -acriloiloxibenzaldehído)
Poli(<i>p</i>-ACBA)mod-1	Poli(<i>p</i> -acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido <i>o</i> -aminofeniarsónico
Poli(<i>p</i>-ACBA)mod-2	Poli(<i>p</i> -acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido <i>o</i> -aminofenilarsónico en presencia de ácido metanosulfónico.
PVP	Polivinilpirrolidona
RMN-¹H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN-¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
SPR	Resonancia de plasmón superficial
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UV-Vis	Espectroscopia de absorción ultravioleta visible

Introducción

1.1 Definición de polímeros

La IUPAC define a un polímero como una molécula de relativamente alto peso molecular, cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades pequeñas llamadas monómeros [1]. El concepto peso molecular relativamente alto, se refiere a que si se introducen o retiran una o varias unidades monoméricas, las propiedades del polímero no se ven alteradas. Un monómero es aquella molécula de relativamente bajo peso molecular que puede sufrir una reacción de polimerización.

Los polímeros son materiales conocidos y utilizados desde hace millones de años, debido a que algunos de ellos provienen de la naturaleza como la seda o el caucho, a estos polímeros se les denomina polímeros naturales. Con el paso de los años y el desarrollo tecnológico se desarrollaron nuevos polímeros sintéticos con propiedades diferentes a las de los polímeros naturales. En la actualidad los materiales poliméricos se pueden encontrar en una amplia gama de productos, desde vasos desechables hasta implantes médicos, siendo materiales sumamente versátiles por su diversidad de propiedades [2].

1.1.1 Clasificación de polímeros

Los polímeros son clasificados bajo distintos criterios, algunas clasificaciones dividen a los polímeros en función de su estructura, de su comportamiento térmico y de su volumen de costo-producción y aplicación.

Con base a su estructura, los polímeros se clasifican como lineales, ramificados y entrecruzados. La estructura de los polímeros lineales comprende la repetición secuenciada de unidades monoméricas formando una cadena que no contiene ramificaciones, dentro de esta clasificación se encuentra el polietileno de ultra alta densidad. Por otra parte, la estructura de los polímeros ramificados contiene cadenas laterales en forma de ramas sobre la cadena principal, un ejemplo

de este tipo de polímeros es el polietileno de baja densidad. Finalmente, en la estructura de los polímeros entrecruzados las cadenas poliméricas se unen con otras a través de enlaces, formando redes tridimensionales, tal es el caso del poliisopreno.

Con base a su comportamiento térmico los polímeros se clasifican como termoplásticos o termofijos. Los polímeros termoplásticos son los que pueden reblandecer con la temperatura. Por ejemplo, el PET puede ser reprocesado después de haber sido conformado. Por su parte, los polímeros termofijos son los que no reblandecen con la temperatura una vez conformados y por lo tanto no pueden volverse a procesar. Estos generalmente presentan una estructura entrecruzada.

Los polímeros también son clasificados según su costo-producción. Los polímeros *commodities* son los que cuentan con una producción masiva en el mercado, por lo que tienen un menor precio y se identifican con un número para facilitar su reciclaje. Por ejemplo el polietilentereftalato, el poliestireno, el polipropileno y el policloruro de vinilo. En el caso de los polímeros de ingeniería su producción es considerablemente menor que la de los polímeros *commodities*, a su vez su precio es mayor, pero poseen mejores propiedades que los polímeros *commodities*, estas propiedades pueden ser mecánicas, térmicas, ópticas, etc., y son utilizados para aplicaciones específicas. Un ejemplo de estos polímeros son los policarbonatos. Finalmente, se encuentran los polímeros de especialidad, los cuales son producidos en menor volumen que los polímeros de ingeniería y son especializados para aplicaciones avanzadas, como para la industria biomédica o aeroespacial. Debido a esto su precio es considerablemente más alto, sin embargo ofrecen una relación costo/beneficio apropiada. Un tipo de polímeros de especialidad que ha ganado relevancia en los últimos años por sus aplicaciones novedosas son los polielectrolitos.

Capítulo 1. Antecedentes

1.2. Definición de polielectrolitos

De acuerdo a la IUPAC, un polielectrolito es aquel polímero en el que una porción sustancial de las unidades repetitivas que lo constituyen contiene grupos iónicos, ionizables o ambos enlazados covalentemente [1].

Los polielectrolitos presentan tanto propiedades de los electrolitos como de los polímeros y estos se distinguen de los polímeros no electrolitos por su comportamiento fisicoquímico en solución. Cuando los polielectrolitos se disuelven en agua o en un solvente de alta constante dieléctrica se disocian electrolíticamente, dejando una gran cantidad de grupos cargados eléctricamente a lo largo de toda la cadena polimérica. De acuerdo con su capacidad de disociación, los polielectrolitos se clasifican como débiles o fuertes. Los polielectrolitos débiles se disocian parcialmente en solución, en tal caso las interacciones intermoleculares predominantes serán las fuerzas de Van der Waals. Por su parte, los polielectrolitos fuertes se disocian en su totalidad, por lo que las interacciones intermoleculares de tipo coulombico serán predominantes. Como consecuencia de la disociación, la cadena polimérica de un polielectrolito puede adoptar diferentes conformaciones; desde la de ovillo aleatorio hasta la de cadena estirada, dependiendo de distintos factores como la naturaleza química del disolvente, el pH, la temperatura y la fuerza iónica de la solución.

Un polielectrolito también se clasifica de acuerdo a la naturaleza del grupo iónico como poliácido, polibásico y polianfolito. Los poliácidos son polielectrolitos que contienen grupos ácidos enlazados covalentemente como los ácidos carboxílico, sulfónico, fosfónico y arsónico. Un poliácido común es el ácido polimetacrílico (figura 1a). Dentro de los polibásicos se encuentran los polielectrolitos que contienen grupos amino o iones amonio, por ejemplo, el quitosano (figura 1b) [3]. Finalmente, los polianfolitos se definen como

polielectrolitos que contienen grupos ácidos y básicos sobre la misma cadena polimérica, por ejemplo la poli(dialilamina-co-ácido maléico) (figura 1c).

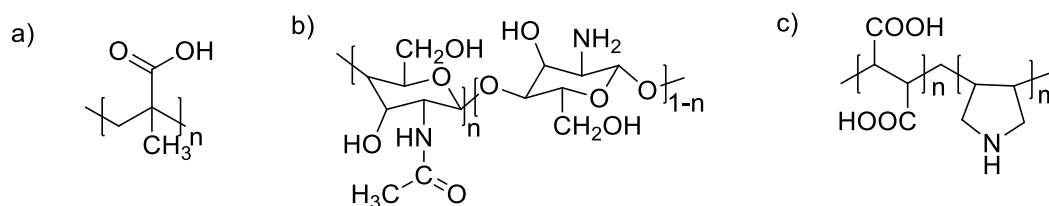


Figura 1. Estructuras de diferentes polielectrolitos: a) ácido polimetacrílico , b) quitosano, c) poli(dialilamina-co-ácido maléico).

Finalmente, según la ubicación de los grupos iónicos en la cadena polimérica se dividen en polielectrolitos de tipo integral o de tipo colgante. En los polielectrolitos de tipo integral los sitios cargados se encuentran dentro de la cadena principal como se muestra en la poli(etilenimina) (véase figura 2a). Mientras que en los de tipo colgante los sitios cargados se ubican en los grupos pendientes de la cadena principal, un ejemplo es la poli(etilenamina) que se muestra en la figura 2b.

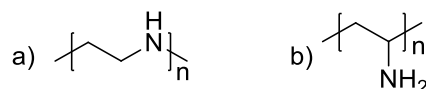


Figura 2. Ejemplos de polielectrolitos integrales y colgantes: a) poli(etilenimina) , b) poli(etilenamina).

1.2.1. Aplicaciones de polielectrolitos

Las aplicaciones de los polielectrolitos son muy diversas. Entre ellas podemos citar la catálisis, sensores, administración controlada de fármacos, modificadores de la viscosidad, recuperación y concentración de iones metálicos, fabricación de membranas de conducción protónica para celdas de combustible y la formación y estabilización de nanopartículas metálicas entre otras [4].

Uno de los campos más novedosos donde se aplican los polielectrolitos es en la nanotecnología, donde se emplean como agentes estabilizantes y reductores

para la síntesis de nanopartículas metálicas. Algunos polielectrolitos utilizados en la síntesis de nanopartículas son el poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA), la polietilenimina (PEI), el poli(estirensulfonato de sodio) (PSSS) y el poli(ácido acrílico) (PAA) [5]. Las estructuras de los polielectrolitos mencionados se muestran en la figura 3.

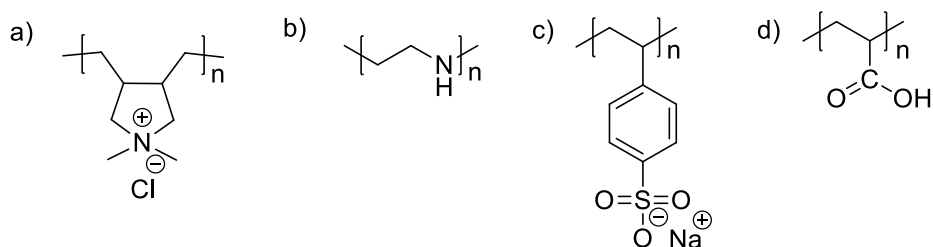


Figura 3. Estructuras de polielectrolitos utilizados para la síntesis de nanopartículas. a) PDDA , b) Poli(etilenimina), c) PSSS y d) PAA.

1.3. Nanoestructuras

Una nanoestructura es aquella estructura que mide 100 nanómetros o menos en al menos una de sus dimensiones.

Durante la segunda mitad del siglo XX la ciencia de materiales descubrió que los materiales no tienen las mismas propiedades en bulto que como nanoestructuras. Hubo dos ideas fundamentales que inspiraron la nanociencia y nanotecnología. En el año de 1959, Richard Feynman en su discurso de la Sociedad Americana de Física, habló sobre la posibilidad de la creación de nuevas tecnologías que llegarían a manipular objetos de escala atómica [6]. Posteriormente en la década de 1980, Eric Drexler, describió la posibilidad de fabricar productos a través de manufactura a nivel molecular, popularizando de esta manera la nanotecnología [6].

Las nanopartículas de cualquier material poseen propiedades físicas y químicas diferentes a las propiedades del material en bulto. En otras palabras, las propiedades fundamentales como la magnetización, el punto de fusión, la dureza, la reactividad química, la elasticidad, las propiedades ópticas y eléctricas entre

otras, se ven modificadas al reducir el tamaño de partícula hasta la escala nanométrica sin cambiar la composición química del material.

1.3.1 Clasificación de las nanoestructuras

Las nanoestructuras son clasificadas según el número de dimensiones que presenten en la escala nanométrica, de la siguiente manera: cerodimensionales (0D), unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D) (véase la figura 4). En las nanoestructuras cerodimensionales, las tres dimensiones de la nanoestructura cuentan con dimensiones nanométricas (alto, largo y ancho). Por ejemplo los nanoclusters, los puntos cuánticos y las nanopartículas. En las nanoestructuras unidimensionales, dos dimensiones de la nanoestructura cuentan con dimensiones nanométricas (ancho y largo) y otra dimensión puede tener longitud variable. Ejemplo de ello son los nanotubos y nanoalambres. En las nanoestructuras bidimensionales, solo una de las dimensiones se encuentra en la nanoescala. Por ejemplo, las películas ultradelgadas y el grafeno.

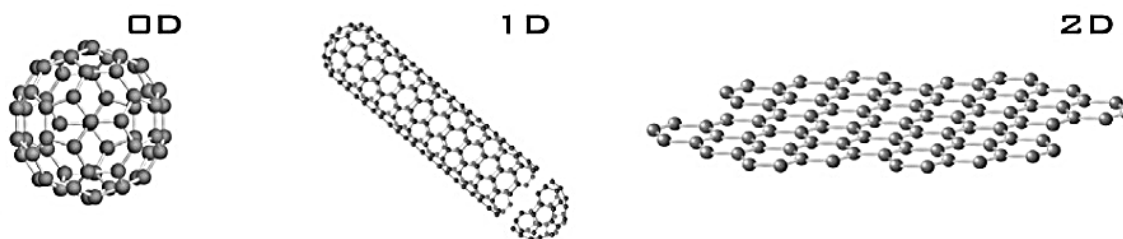


Figura 4. Ejemplos de nanoestructuras.

1.3.2. Aplicaciones de nanoestructuras de Au y Ag

En la actualidad existe gran interés en la síntesis y estabilización de nanopartículas de metales nobles como Au y Ag. Las nanopartículas de Au han sido utilizadas en la preparación de tintas conductoras empleadas en la fabricación de circuitos eléctricos. También se han estudiado como materiales para el almacenamiento de datos y como catalizadores para la oxidación de monóxido de carbono. Además, se han aplicado en la diferenciación de células cancerígenas y la preparación de

fármacos de liberación prolongada [6]. Por su parte, las nanopartículas de Ag han destacado por su actividad bactericida, la cual ha permitido su uso en resinas dentales e implantes. También han mostrado ser útiles en el tratamiento de enfermedades como el cáncer [7].

Sin embargo, el desarrollo de estas y otras aplicaciones aún se ve limitado por los métodos de síntesis empleados que hacen uso de sustancias tóxicas como agentes reductores y estabilizadores.

1.3.3. Métodos de síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas tienen el propósito de controlar la forma y el tamaño de las nanopartículas, para obtener un rango de tamaño y forma uniformes en la totalidad de las nanopartículas. Existe una amplia gama de métodos para la síntesis de nanopartículas, los cuales pueden clasificarse en dos tipos de aproximación, de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba, los cuales se ilustran en la figura 5.

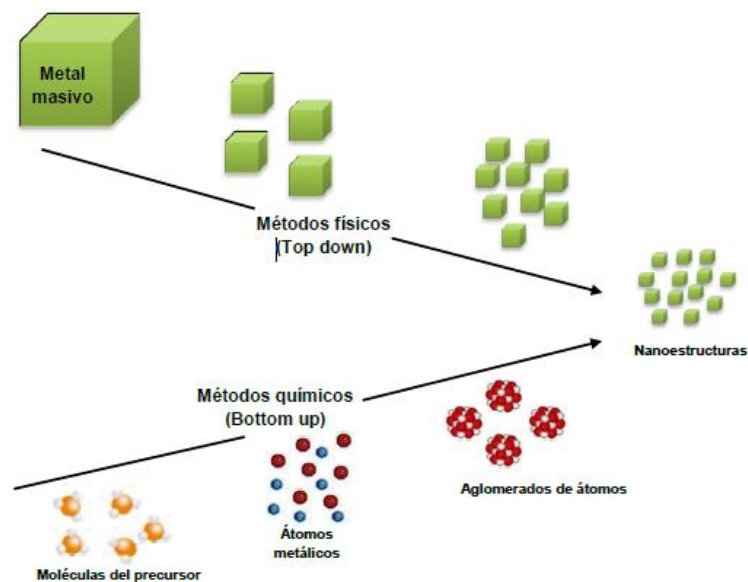


Figura 5. Métodos de síntesis de nanopartículas.

Los métodos de arriba hacia abajo consisten en la división de sólidos macroscópicos (en bulto) en proporciones más pequeñas. La reducción de tamaño progresiva del material conduce a la obtención de las nanoestructuras, ya sea mediante molienda, desgaste o la volatilización de un sólido seguida de la condensación de los componentes volatilizados. En general, estos métodos tienen poco control sobre el tamaño y la forma de las nanoestructuras y requieren el uso de instrumentación compleja y costosa, por lo cual, en muchos casos es preferible el uso de métodos de abajo hacia arriba.

Por su parte, los métodos abajo hacia arriba consisten en la fabricación de nanoestructuras mediante el ensamblaje de entidades atómicas o moleculares en una fase líquida o gaseosa. Este enfoque es más popular en la síntesis de nanoestructuras debido a su facilidad de operación y bajo costo, así como por la variedad de sustancias precursoras disponibles que permiten la síntesis de distintos nanomateriales. Existen diferentes métodos basados en la aproximación de abajo hacia arriba, los más comunes son aquellos que usan procedimientos químicos. Los métodos químicos más representativos son: el sol-gel, la pirólisis, la precipitación química, el método solvotermal, el método micelar y el método coloidal. Estos métodos son descritos a continuación:

El método sol-gel parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada de partículas discretas o de una red de polímeros. Cuando la concentración de la especie dispersa aumenta mediante la evaporación de la fase líquida se obtiene el gel. Finalmente, el gel obtenido se deshidrata mediante calcinación para la obtención de nanopartículas. Es considerado un método atractivo debido a las bajas temperaturas de reacción que son utilizadas así como por la alta pureza y homogeneidad de las nanoestructuras obtenidas.

Por su parte, en el método de pirólisis se lleva a cabo la descomposición de precursores químicos mediante un tratamiento térmico adecuado. Las nanoestructuras son obtenidas en forma de polvos con una amplia distribución de tamaño, mientras que los subproductos de descomposición son obtenidos en fase gaseosa.

En el método de precipitación química se lleva a cabo la precipitación controlada de una solución que contiene los precursores mediante la adición de un agente precipitante. El precipitado obtenido posteriormente es lavado y calcinado para obtener las nanoestructuras en la fase deseada.

Por otro lado, el método solvotermal consiste en la disolución de un precursor bajo condiciones de temperatura y presión elevadas y la subsecuente cristalización del material disuelto en el medio líquido. La síntesis de las nanoestructuras es llevada a cabo por encima del punto de ebullición del disolvente para generar una presión elevada. Bajo estas condiciones se induce la precipitación controlada de las nanoestructuras [8].

En el método micelar se hace uso de un surfactante, el cual se adsorbe reversiblemente en la superficie de las nanopartículas, las estabiliza y controla su crecimiento.

Finalmente, uno de los métodos químicos más empleados es el método coloidal. Este método resulta de principal interés para el desarrollo de este trabajo y se aborda con mayor profundidad a continuación.

1.3.4. Método coloidal para la síntesis de nanopartículas metálicas

Los coloides están formados por partículas individuales, las cuales son más grandes que las dimensiones atómicas y suficientemente pequeñas para exhibir movimiento browniano. Este movimiento irregular en suspensión se atribuye a los bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. El rango de tamaño de las partículas en una solución coloidal suele oscilar de 2-200 nm, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas [9].

Este método fue implementado sistemáticamente por Turkevich y Nord. Turkevich realizó la síntesis de nanopartículas utilizando citrato de sodio como agente reductor [10]. Por su parte Nord y colaboradores trabajaron en el uso de

polímeros como estabilizantes de las nanopartículas empleando polímeros comerciales como el poli (alcohol vinílico) (PVA), polietilenglicol (PEG) y la polivinilpirrolidona (PVP) [11].

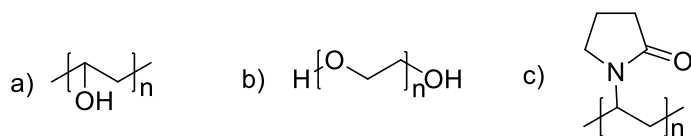


Figura 6. Estructuras de polímeros utilizados para la síntesis de nanopartículas. a) PVA, b) PEG y c) PVP.

El método consiste en disolver una sal del precursor metálico a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase líquida. Los iones metálicos son reducidos para obtener átomos con valencia cero, los cuales son aglomerados formando núcleos que crecen de forma controlada en presencia de un agente estabilizador, el cual mantiene las nanopartículas estables en la solución coloidal.

En el método coloidal se emplean como precursores sales que contengan el metal a reducir, aunque también pueden emplearse diferentes compuestos organometálicos. La reducción se realiza comúnmente mediante el uso de agentes reductores de alta reactividad química como la hidracina (N_2H_4) y el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) [12]. Aunque también se puede realizar por vía radioquímica (irradiación con UV [13], microondas [14] o rayos gamma) y electroquímica.

La reducción de los iones metálicos en el método coloidal se lleva a cabo en presencia de un agente estabilizador. Dicho agente estabilizador debe presentar alta solubilidad y cumplir dos funciones: primero realizar la pasivación de la superficie de las nanopartículas, es decir evitar su crecimiento de forma no controlada e inducir repulsión entre las nanopartículas. Existe una variedad de agentes estabilizantes y estos han sido clasificados en 7 categorías:

- 1) Extractos de plantas y moléculas fisiológicas (alfalfa [15] o aloe vera [16]).
- 2) Microorganismos y bacterias (escherichia coli [17]).
- 3) Moléculas orgánicas [18].

- 4) Ácidos orgánicos y sus sales (ácido glutámico [19, 20]).
- 5) Liposomas (fosfadilcolina proveniente de la yema de huevo [21]).
- 6) Complejos metálicos [22, 23].
- 7) Polímeros [24].

Los polímeros son agentes estabilizantes comunes en la síntesis de nanopartículas metálicas, principalmente polímeros comerciales como el PEO, el PVA y la PVP. Además de los antes mencionados, existe una amplia gama de polímeros empleados como estabilizantes en el método coloidal. Estos fueron clasificados por Zhang An Qi [5] en cuatro categorías: homopolímeros no electrolitos, copolímeros, dendrímeros y polielectrolitos.

Los homopolímeros no electrolitos se utilizan generalmente en presencia de un agente reductor. Estos se adhieren en la superficie de las nanopartículas a través de los pares de electrones libres de heteroátomos presentes en las cadenas poliméricas, protegiendo a la nanopartícula mediante efectos estéricos. Algunos ejemplos de estos polímeros son la polivinilpirrolidona (PVP) y el alcohol polivinílico (PVA).

Por su parte, los copolímeros se componen de dos o más segmentos formados por monómeros de naturaleza distinta, uno con carácter hidrofílico y otro con carácter hidrofóbico. El segmento hidrofílico interacciona con los iones metálicos y una vez que los ha reducido, el segmento hidrofóbico se adsorbe en la superficie de los agregados actuando como barrera protectora que controla el crecimiento. Para estos copolímeros, generalmente no se requiere el uso de agentes reductores. Un ejemplo de este tipo de copolímeros es el poli(óxido de etileno- co-ácido metacrílico) (PEO-co-PMAA).

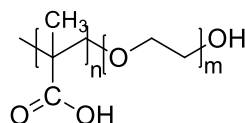


Figura 7. Estructura del PEO-co-PMAA utilizado para la síntesis de nanopartículas.

Los dendrímeros confinan el crecimiento de las nanopartículas a través de sus ramas mediante efectos estéricos, mientras que los grupos funcionales presentes producen efectos de selectividad. La gran cantidad de grupos funcionales polares en un dendrímero supone su principal ventaja frente a los polímeros lineales. Un ejemplo de dendrímero utilizado como estabilizante de nanopartículas es la poliamidoamina (PAMAM).

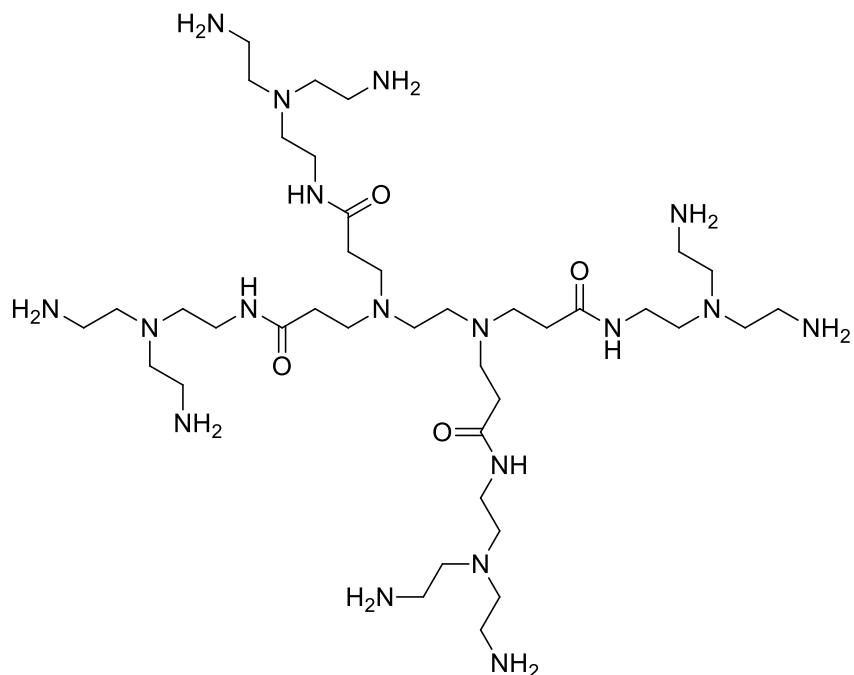


Figura 8. Estructura de la poliamidoamina (PAMAM) utilizada para la síntesis de nanopartículas.

Finalmente, los polielectrolitos al contener en su estructura grupos cargados eléctricamente y alto peso molecular, son capaces de estabilizar las nanopartículas mediante efectos electrostáticos y estéricos, respectivamente, como se observa en la figura 9. La estabilización mediante ambos efectos supone la principal ventaja de usar polielectrolitos como agentes estabilizantes frente a otros tipos de polímeros.

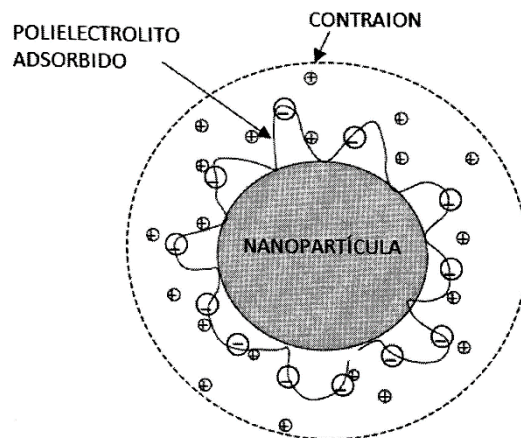


Figura 9. Esquema de interacción de nanopartícula-polielectrolito.

Además, de ser buenos agentes estabilizadores, los polielectrolitos también pueden actuar como agentes reductores, por lo que no se requiere el uso de agentes reductores como NaBH_4 y N_2H_2 durante la síntesis de nanopartículas. Otra de las ventajas del uso de polielectrolitos como agentes reductores y estabilizadores es que la síntesis de nanopartículas se puede realizar en medio acuoso, evitando el uso de disolventes tóxicos como la *N,N*-dimetilformamida y el tolueno. De este modo la síntesis de nanopartículas con polielectrolitos puede considerarse un método de la química verde, lo que permite disminuir los riesgos toxicológicos y farmacológicos asociados al uso de las sustancias tóxicas antes mencionadas. Esta característica los hace importantes en aplicaciones para la industria farmacéutica y biomédica.

1.3.4. Síntesis de nanopartículas con polielectrolitos

En la literatura existen reportes sobre el diseño y síntesis de polielectrolitos útiles como agentes reductores de iones metálicos y como agentes estabilizadores de nanopartículas. García Serrano y colaboradores reportaron la síntesis de nanopartículas de Au y Ag empleando polielectrolitos con grupos ácido arsónico, los cuales demostraron tener un funcionamiento óptimo para la síntesis de nanopartículas, sus estructuras respectivas se encuentran en la figura 10 [25].

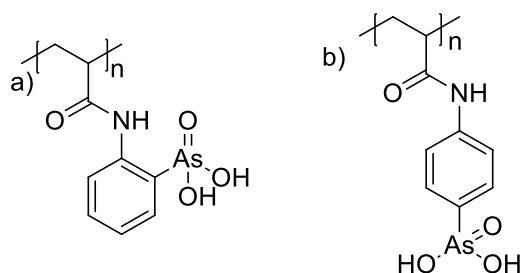


Figura 10. Estructuras de a) ácido poli(*o*-acrilolaminofenilarsónico) y b) ácido poli(*p*-acrilolaminofenilarsónico).

Dichos polielectrolitos permitieron obtener nanopartículas con tamaño y forma controlados (véase la figura 11), sin el uso de agentes reductores y solventes tóxicos. El tamaño de las nanopartículas de Au oscila entre los 5 y los 80 nm y presentan formas anisotrópicas como la dodecaédrica y decaédrica. Mostrando que existe control sobre el tamaño y forma de las nanopartículas.

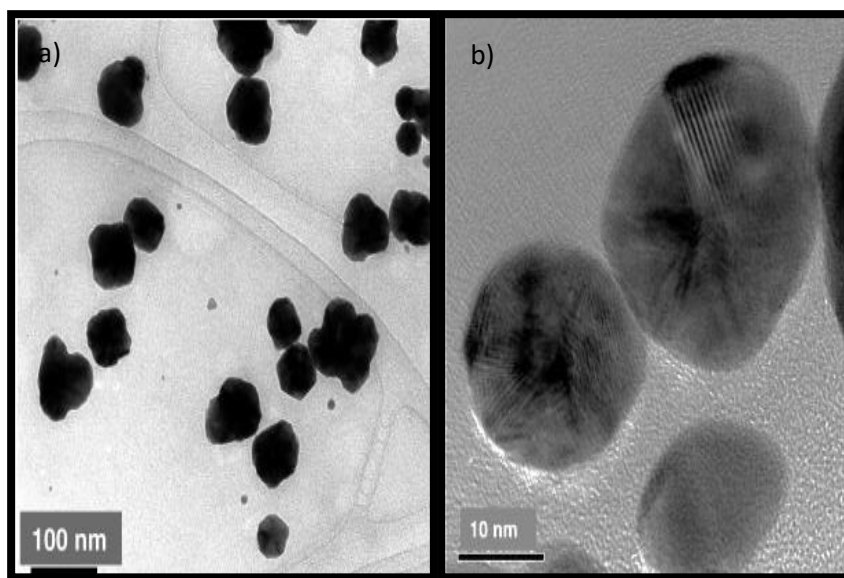


Figura 11. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con diferentes polielectrolitos con grupos ácido arsónico: a) ácido poli(*o*-acrilolaminofenilarsónico) y b) ácido poli(*p*-acrilolaminofenilarsónico).

Otro polielectrolito empleado como agente estabilizador y reductor es el ácido poli(*p*-acrilolaminobencilfosfónico), figura 12 a). Este polielectrolito ha permitido obtener nanopartículas con tamaño y forma controlados como se observa en la figura 12 b). Las nanopartículas fueron sintetizadas a través del método coloidal en ausencia de otros agentes reductores. El tamaño de las nanopartículas de Au es de

3 nm en promedio. En el caso de las nanopartículas de Ag, tienen un tamaño de 5 nm, las cuales presentan formas esféricas, demostrando que existe control sobre el tamaño y forma de las nanopartículas [26].

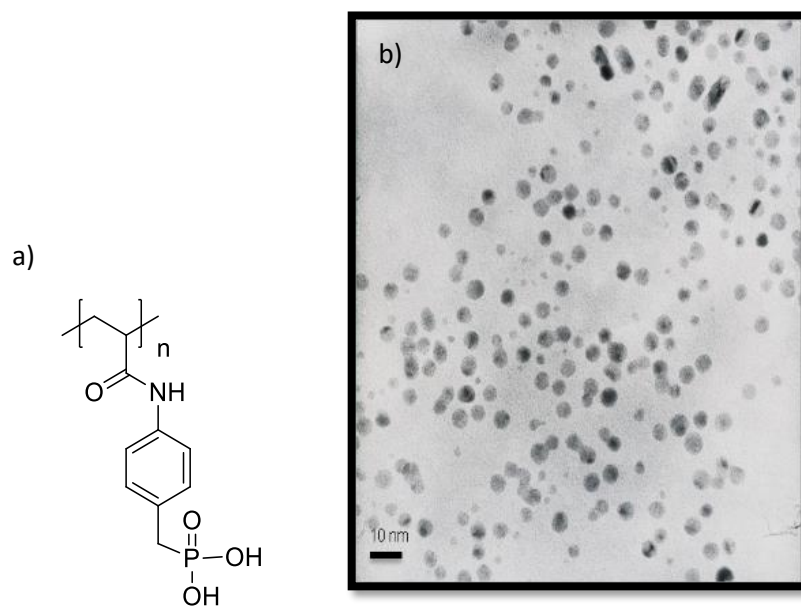


Figura 12. a) Estructura del ácido poli(*p*-acrililaminobencilfosfónico) y b) Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el ácido poli(*p*-acrililaminobencilfosfónico).

Además, Herrera-González [27] reportó la síntesis de nanopartículas de Au y Ag usando polielectrolitos con grupos ácido sulfónico obtenidos por modificación química del poli(4-acrililoxibenzaldehído). El poli(4-acrililoxibenzaldehído) fue modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico y ácido *p*-aminofenilsulfónico, las estructuras de los polielectrolitos se muestran en la figura 13. Para las nanopartículas de Au se observó un rango de 4 a 14 nm y una forma esférica con el poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico, las cuales se observan en la figura 14 a). En el caso del poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico se obtuvieron nanopartículas en un rango de 4 a 7 nm con forma esférica (véase la figura 14b). Se observó que se puede ejercer control sobre la forma y tamaño de las nanopartículas con ambos polielectrolitos. Finalmente, con respecto a la síntesis de nanopartículas de Ag se

observó un tamaño promedio de 30 nm y una forma irregular para las nanopartículas sintetizadas con el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico, las cuales se presentan en la figura 15 a). En cuanto a las nanopartículas sintetizadas con el poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico, su tamaño promedio fue de 17 y los 42 nm (véase figura 15 b). De este modo, las nanopartículas de Ag también fueron obtenidas con tamaño y forma controlados.

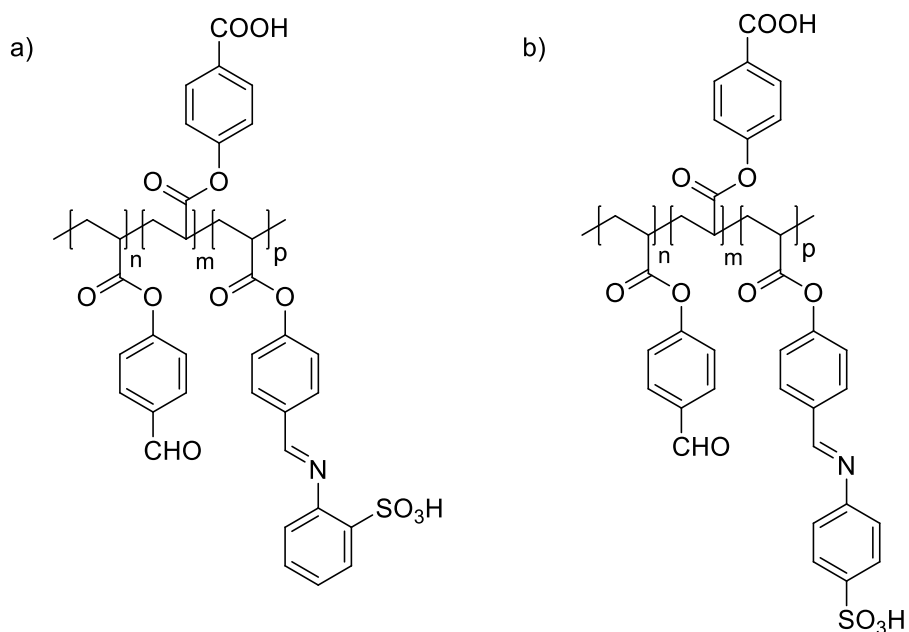


Figura 13. Estructuras de polielectrolitos con grupos sulfónicos empleados en la síntesis de nanopartículas. a) poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico y b) poli(4-acriloiloxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico.

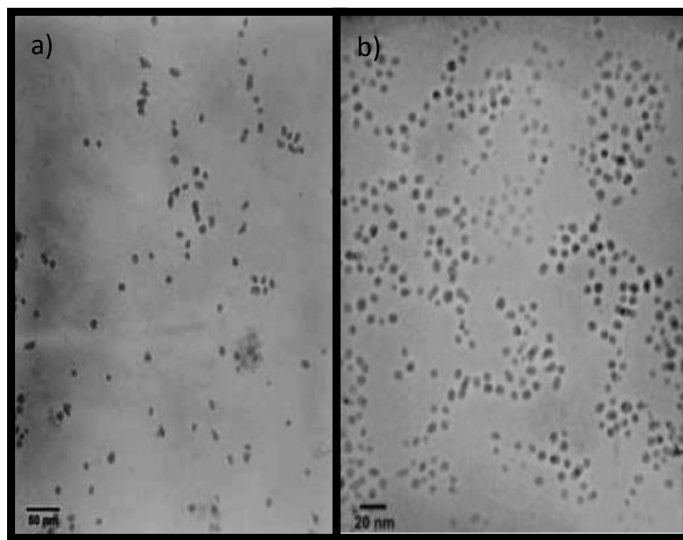


Figura 14. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con diferentes polielectrolitos con grupos sulfónicos: a) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico y b) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico.

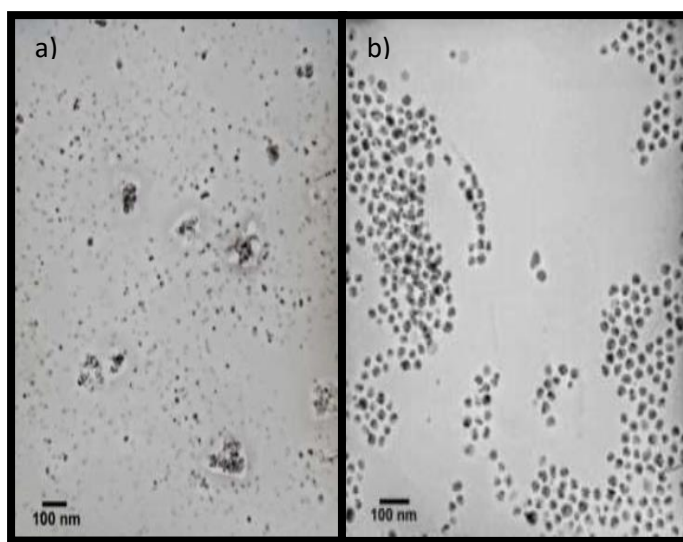


Figura 15. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas con diferentes polielectrolitos con grupos sulfónicos: a) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido *o*-aminofenilsulfónico y b) poli(4-acrililoxibenzaldehído) modificado con ácido *p*-aminofenilsulfónico.

Objetivos

Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar nuevos polielectrolitos con grupos ácido arsónico mediante modificación química del poli(*p*-acriloiloxibenzaldehído) para su aplicación en la formación y estabilización de nanopartículas de Au y Ag.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar nuevos polielectrolitos mediante la modificación química del poli(*p*-acriloiloxibenzaldehído) con ácido *o*-aminofenilarsónico.
2. Caracterizar los polielectrolitos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas.
3. Sintetizar y estabilizar nanopartículas metálicas de Au y Ag por el método coloidal empleando los polielectrolitos como agentes reductores y estabilizadores.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1. Equipos

Los espectros de absorción infrarroja (FT-IR) fueron obtenidos en un espectrofotómetro de absorción infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin Elmer modelo Frontier, con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas utilizando KBr para la elaboración de pastillas.

Los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C se obtuvieron en un espectrofotómetro de RMN multinuclear Varian Mercury (400 MHz/100 MHz), utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) u óxido de deuterio (D_2O) como disolventes. La referencia interna utilizada fue el tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) fueron adquiridos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda XLS. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente, en celdas de cuarzo con una longitud de paso óptico de 1 cm. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS55. Las muestras fueron colocadas en cubetas de cuarzo de $3 \times 1 \times 1\text{ cm}$. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

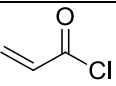
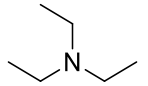
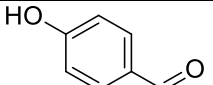

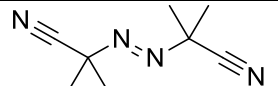
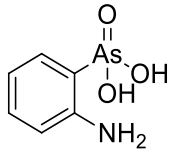
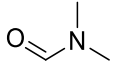
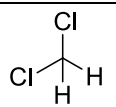
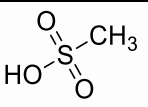
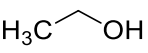
Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), fueron tomadas en un microscopio JEOL modelo JEM-2100. Las muestras fueron preparadas colocando una gota de la solución coloidal sobre una rejilla de cobre ($D = 3\text{ mm}$) cubierta con grafito, el solvente fue evaporado bajo presión reducida.

2.2. Reactivos y disolventes

Los reactivos empleados para la síntesis de polielectrolitos y nanopartículas metálicas se encuentran disponibles comercialmente. El cloruro de acrililo fue destilado en presencia de hidroquinona para remover la fenotiacina presente como inhibidor. El 2,2'-azobisbutironitrilo (AIBN) fue purificado por recristalización en metanol. La trietilamina y la N,N' -dimetilformamida (DMF) fueron destiladas sobre hidróxido de potasio en atmósfera de argón. El tetrahidrofurano (THF) fue destilado y secado con sodio metálico en presencia de benzofenona bajo una atmósfera de

argón. El resto de los solventes fueron destilados en presencia de un agente desecante apropiado. Los reactivos Aldrich y Meyer fueron empleados sin previa purificación. Las características de los reactivos y disolventes empleados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos y disolventes empleados para la síntesis de polielectrolitos.

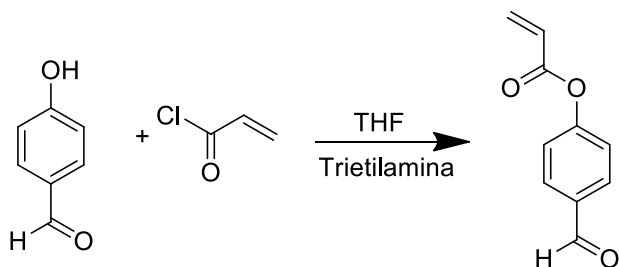
Nombre	Estructura	Fórmula condensada	Peso molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Cloruro de acrililoilo		C ₃ H ₃ OCl	90.51	Aldrich	98
Trietilamina		C ₆ H ₁₅ N	101.19	Aldrich	98
<i>p</i> -hidroxibenzaldehído		C ₇ H ₆ O ₂	122.12	Aldrich	98
Tetrahidrofurano		C ₄ H ₈ O	72.11	Meyer	99
2,2'-azobisisobutironitrilo		C ₈ H ₁₂ N ₄	164.21	Aldrich	98
Ácido <i>o</i> -aminofenilarsónico		C ₆ H ₈ O ₃ NA ₃	217.05	Aldrich	98
<i>N,N</i> '-dimetilformamida		C ₃ H ₇ ON	73.09	Meyer	98
Diclorometano		CH ₂ Cl ₂	84.93	Alvi	Grado técnico
Ácido metanosulfónico		CH ₄ O ₃ S	96.1	Aldrich	≥99.5
Etanol		C ₂ H ₆ O	46.07	Alvi	Grado técnico

2.3. Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido arsónico

La síntesis de polielectrolitos con grupos ácido arsónico fue realizado en tres etapas. Primero se sintetizó el monómero *p*-acrilóiloxibenzaldehído de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura [28]. Posteriormente el monómero fue polimerizado vía radicales libres para obtener el poli(*p*-acrilóiloxibenzaldehído). Finalmente se realizó la modificación química del poli(*p*-acrilóiloxibenzaldehído) haciéndolo reaccionar con ácido *o*-aminofenilarsónico para obtener los polielectrolitos con grupos ácido arsónico.

2.4. Síntesis de *p*-acrilóiloxibenzaldehído (*p*-ACBA)

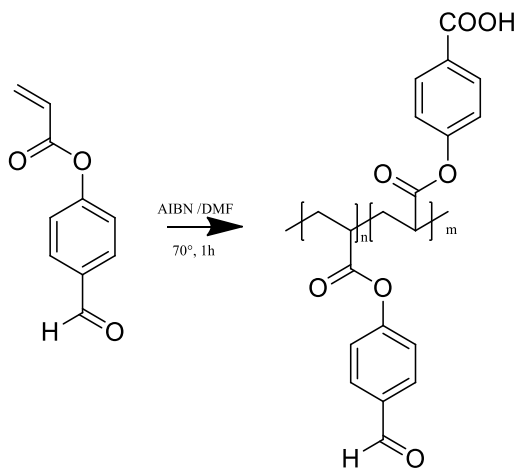
El monómero *p*-acrilóiloxibenzaldehído (*p*-ACBA) fue sintetizado mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica a partir del 4-hidroxibenzaldehído y cloruro de acrilóilo. En un matraz balón equipado con agitación magnética y tapón abatible se colocaron 10 g (81.886 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído en 20 mL de THF. El sistema fue desgasificado y enfriado de 5 - 6 °C mediante inmersión en un baño de hielo. Posteriormente, se adicionaron 4 mL (49.44 mmol) de cloruro de acrilóilo y 6 mL (43 mmol) de trietilamina simultáneamente bajo atmósfera de argón. Se observó la formación de un precipitado blanco. La reacción se mantuvo a 5-6°C por una hora y después fue calentada a reflujo a una temperatura de 66°C por 2 h. Finalmente la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 24 h. Al finalizar la reacción, el subproducto sólido fue retirado por filtración. La fase líquida fue recuperada y se evaporó el THF bajo presión reducida. El producto fue purificado por cromatografía en columna usando sílica como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil. El monómero *p*-ACBA fue obtenido en la primera fracción. El diclorometano fue evaporado a 32°C en un rotavapor y el líquido obtenido fue secado a alto vacío durante 15 min. El rendimiento obtenido fue de 70.50%. **RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 10.0 (s, 1H, -CHO); 8.1 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar-H); 7.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H); 6.48 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H, =CH₂ trans); 6.21 (dd, *J* = 10.4, 17.2 Hz, 1H, =CH); 6.08 (d, *J* = 10.4 Hz, 1H, =CH₂ cis). **Análisis elemental C₁₀H₈O₃ (teórico) experimental:** %C (68.18) 68.01; %H (4.58) 4.94.



Esquema 1. Síntesis del monómero *p*-ACBA.

2.5. Síntesis del poli(*p*-acriloiloxibenzaldehído) (poli(*p*-ACBA))

El monómero *p*-ACBA fue polimerizado vía radicales libres mediante la técnica de polimerización en solución. En un tubo de ensayo se colocó 1 g (5.675 mmol) de *p*-ACBA, y se agregaron 20 mg de AIBN (2% en peso) como iniciador. La mezcla se disolvió en 10 mL de DMF y posteriormente fue burbujeada con argón durante 15 min. La polimerización se realizó a 70 °C por una hora. La solución obtenida fue precipitada en agua y el sólido obtenido fue secado a 60 °C durante 24 h. Finalmente, el producto fue secado a alto vacío durante 15 min. **RMN¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm):** 10.6 (s, 1H, COOH); 10 (4H, CHO), 8-6.7 (18H, Ar-H), 3.2-1.5 (15H, CH, CH₂). **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3450 νOH, 2925 νC-H (alcano); 1765 νC=O (ácido carboxílico); 1735 νC=O (éster); 1690 νC=O (aldehído); 1600, 1500 νC=C (aromático); 1207 νC-O (éster). **Análisis elemental C₃₀H₂₄O₁₀ (teórico) experimental:** %C (66.30) 66.01; %H (4.45) 4.42.



Esquema 2. Síntesis del poli(*p*-ACBA).

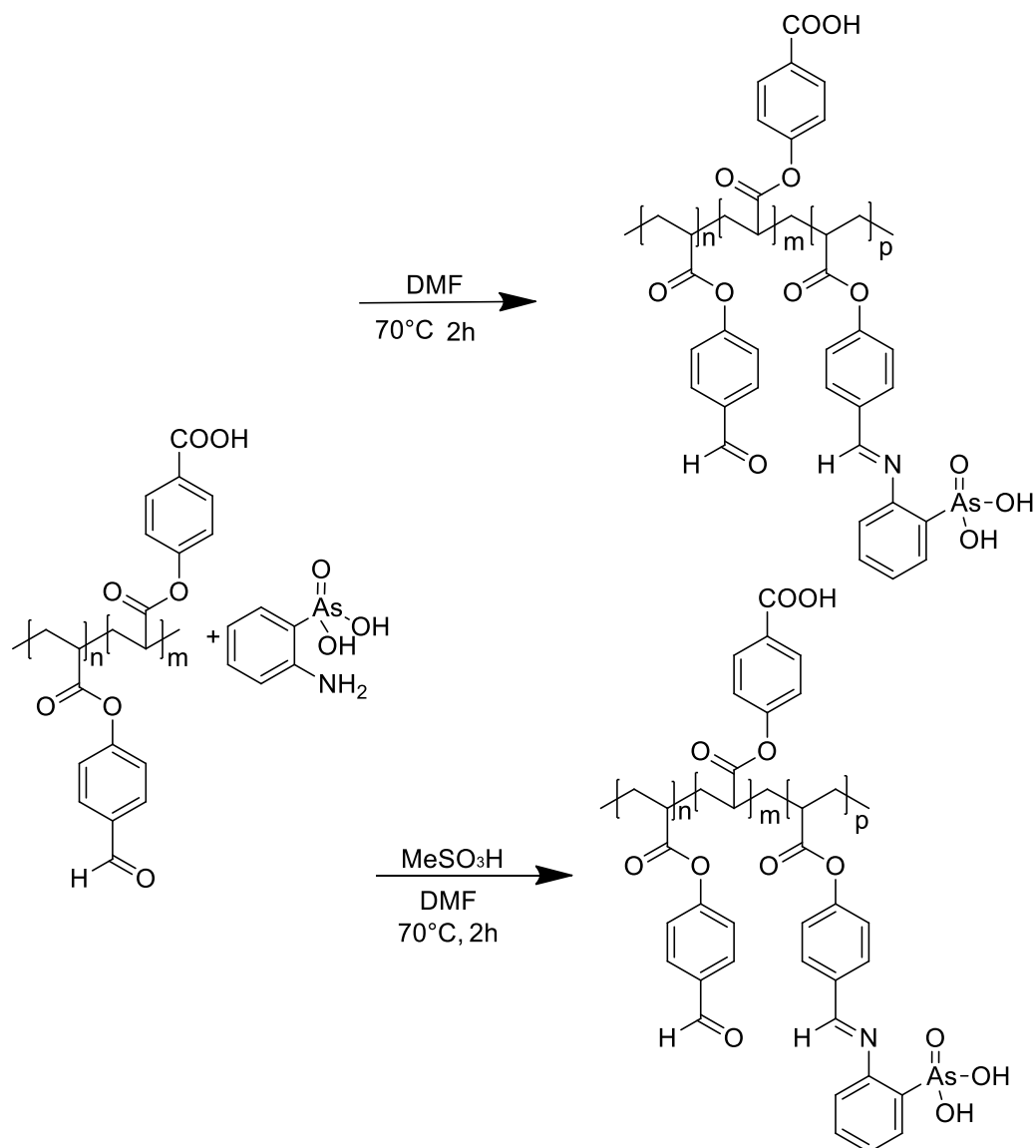
2.6. Modificación química del poli(*p*-acrililoxibenzaldehído) con ácido *o*-aminofenilarsónico (poli(*p*-ACBA)mod-1 y poli(*p*-ACBA)mod-2)

La modificación química del poli(*p*-ACBA) también fue realizada mediante una reacción de condensación con el ácido *o*-aminofenilarsónico de forma autocatalizada y catalizada con ácido metanosulfónico (MeSO₃H) (véase el esquema 3).

El procedimiento de la modificación química autocatalizada se describe a continuación. En un matraz balón adaptado a un refrigerante se disolvieron 350 mg de poli(*p*-ACBA) en 10 mL de DMF. Se adicionaron 1030 mg de ácido *o*-aminofenilarsónico (4.745 mmol) para obtener una relación másica de 1:3. La mezcla fue calentada a 70 °C por 2 h. Se obtuvo un precipitado verde que fue recuperado por decantación. Se realizaron 5 extracciones con 15 mL de etanol. Finalmente el producto obtenido fue secado a alto vacío. **RMN¹H (400 MHz, D₂O-NaOH) δ (ppm):** 9.76 (s, 1H, CHO); 8.27 (s, 1H, N=CH); 8-6.7 (m, 20H, Ar-H); 3-1 (m, 8H, Halifático). **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3072 νOH; 2927 νC-H (alcano); 1751 νC=O (éster); 1696 νC=O (aldehído); 1627 νC=N (imina), 1598 νC=C (aromático); 1126, 1202 νC-O (éster); 880, 759 νAs-O.

Por su parte, el procedimiento de la modificación química del poli(*p*-ACBA) con el ácido *o*-aminofenilarsónico catalizada con ácido metanosulfónico (MeSO₃H) se describe a continuación. En un matraz balón adaptado a un refrigerante se disolvieron 350 mg de poli(*p*-ACBA) en 10 mL de DMF. Se adicionaron 1030 mg de ácido *o*-aminofenilarsónico (4.745mmol), para obtener una relación másica de 1:3. Finalmente, se agregaron 30 mg de ácido metasulfónico como catalizador. La mezcla fue calentada a 70°C por 2 h. Se obtuvo un precipitado amarillo que fue recuperado por decantación y se realizaron 5 lavados con 15 mL de etanol. Finalmente el producto obtenido fue secado bajo presión reducida. **RMN¹H (400 MHz, D₂O-NaOH) δ (ppm):** 8.07 (s, 1H, N=CH); 7.55-6.25 (m, 24H, Ar-H); 2.55-1

(m, 9H, Halifático). **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3512 νOH ; 3315; 3009 $\nu\text{C-H}$ (alcano); 1753 $\nu\text{C=O}$ (éster); 1656 $\nu\text{C=O}$ (aldehído); 1629 $\nu\text{C=N}$ (imina); 1599 $\nu\text{C=C}$ (aromático); 1195, 1129 $\nu\text{C-O}$ (éster); 880, 759 $\nu\text{As-O}$.



Esquema 3. Modificación química del poli(*p*-ACBA) autocatalizada y utilizando MeSO_3H como catalizador.

2.7. Síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas

La síntesis de nanopartículas de Au y Ag se realizó por el método coloidal empleando los polielectrolitos sintetizados como agentes reductores de iones Au^{3+} y Ag^+ y estabilizadores de nanopartículas de Au y Ag. Se prepararon soluciones

1×10^{-3} M de AgNO_3 y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y de los polielectrolitos en una concentración de 2000 mg/L en NaOH 0.05 M. Posteriormente, en un vial de vidrio se mezclaron 3 mL de la solución de cada uno de los polielectrolitos con 1 mL de la solución de AgNO_3 o $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las soluciones fueron agitadas vigorosamente para homogeneizar y permanecieron cubiertas de la luz y en reposo. La evolución de las soluciones coloidales fue monitoreada por UV-Vis y la forma y tamaño de las nanopartículas fueron analizados por TEM.

Las imágenes de TEM fueron tomadas una vez que las soluciones coloidales mostraron estabilidad. Los tiempos de estabilidad varían por cada polielectrolito.

La medición de nanopartículas fue realizada de manera manual a partir de las imágenes de TEM. Se midieron los diámetros de la totalidad de las partículas presentes en las imágenes.

Capítulo 3. Resultados y discusión

La elucidación estructural de todos los productos sintetizados fue realizada mediante las técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN. Las principales evidencias de la obtención de los productos fueron la presencia o la ausencia de ciertas bandas o señales características.

3.1. Caracterización del *p*-ACBA

En la figura 16 se muestra el espectro de FT-IR del monómero *p*-ACBA. La principal evidencia de la obtención del monómero *p*-ACBA es la banda de absorción observada en 1744 cm^{-1} que corresponde a la vibración de elongación $\nu\text{C=O}$ del carbonilo del grupo éster. La formación del grupo éster también se confirmó por la presencia de las bandas de absorción localizadas en 1206 , 1156 y 1138 cm^{-1} , debidas a la vibración de elongación del enlace C-O. Además, en 1635 cm^{-1} se observa una banda de absorción atribuida a la vibración $\nu\text{C=C}$ del grupo alqueno, el cual se encuentra ausente en la estructura del 4-hidroxibenzaldehído. Por su parte, la banda presente en 1699 cm^{-1} se asignó a la vibración de elongación $\nu\text{C=O}$ del grupo aldehído. Finalmente, la presencia del anillo aromático se corroboró por la presencia de la banda de absorción en 1599 cm^{-1} atribuida a la vibración $\nu\text{C=C}$ del anillo aromático.

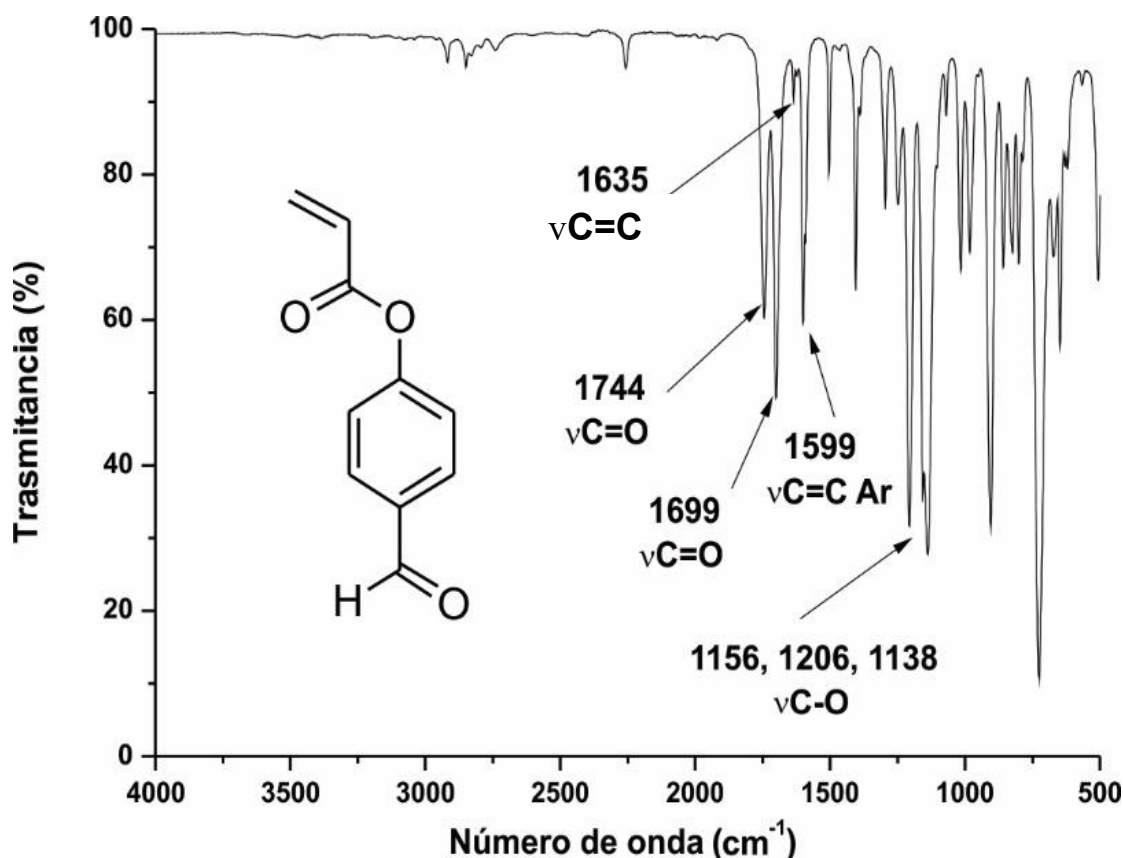


Figura 16. Espectro de FT-IR del *p*-ACBA.

La figura 17 corresponde al espectro de RMN-¹H del *p*-ACBA. El espectro muestra 6 señales en el rango de 10.2 a 6.2 ppm que integran para 8 protones y que corresponden a los diferentes tipos de protones de la estructura del *p*-ACBA. La principal evidencia de la obtención del *p*-ACBA está dada por la presencia de tres señales en el rango de 6.8 a 6.2 ppm que corresponden a los protones vinílicos del *p*-ACBA. La señal doble de doble en 6.48 ppm fue asignada al protón α (H_c) con respecto al grupo carbonilo. La señal doble de doble en 6.76 ppm integra para un protón y fue asignada al protón vinílico en posición *trans* con respecto a H_c. La señal doble de doble en 6.21 ppm integra para un protón y corresponde al protón vinílico en posición *cis* con respecto a H_c. Además, en el espectro se observan dos señales dobles en 8.1 y 7.44 ppm las cuales integran para cuatro protones, y que fueron asignadas a los protones aromáticos del *p*-ACBA. Finalmente, la señal simple localizada en 10.1 ppm corresponde al protón del grupo aldehído.

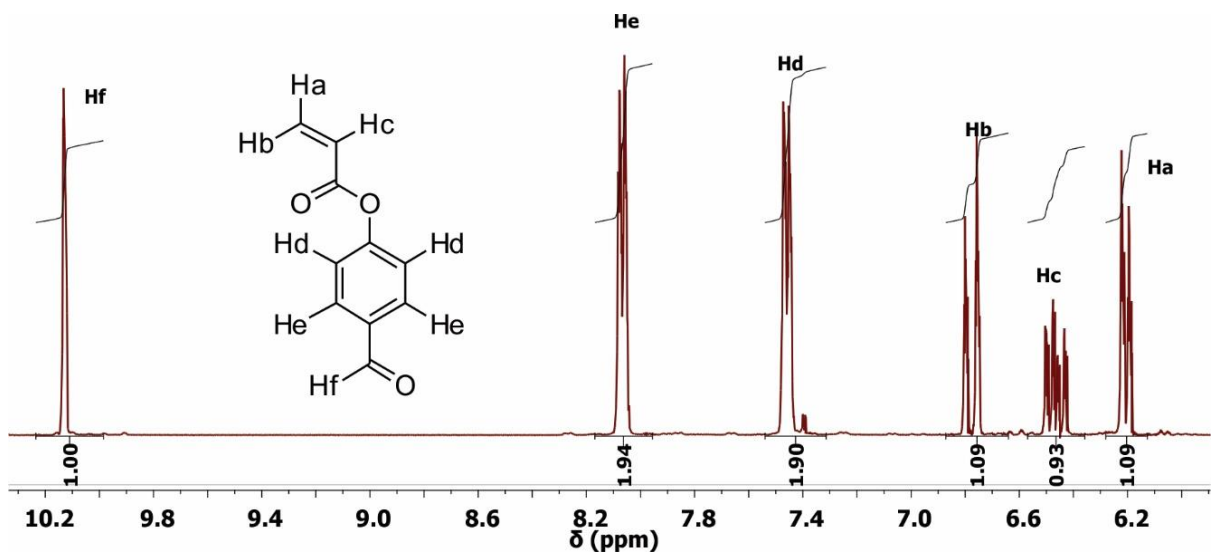


Figura 17. Espectro de RMN¹H del *p*-ACBA obtenido a 400 MHz en CDCl₃.

3.2. Caracterización del poli(*p*-ACBA)

En la figura 18 se muestra el espectro de FT-IR del poli(*p*-ACBA). En el espectro de FT-IR del poli(*p*-ACBA) se observa la ausencia de la banda de absorción en 1635 cm^{-1} atribuida al modo de vibración del elongación $\nu\text{C}=\text{C}$ del grupo alqueno presente en el monómero. Como se sabe, la polimerización vía radicales libres de monómeros de tipo vinílico ocurre a través de la ruptura homolítica. Por lo tanto, la ausencia de esta señal constituye la principal evidencia de la polimerización del *p*-ACBA. Además, en el espectro también se observa una banda de absorción en 1447 cm^{-1} atribuida al modo de vibración $\nu\text{C}-\text{C}$ del grupo alcano, lo cual confirma la conversión de enlaces dobles a enlaces sencillos C-C. Otra evidencia de la polimerización del monómero *p*-ACBA es la banda de absorción localizada en 2926 cm^{-1} la cual fue atribuida a la vibración νCH del grupo alcano, la cual proviene de la cadena saturada formada durante la polimerización. Por su parte, la banda localizada en 1752 cm^{-1} corresponde al modo de vibración $\nu\text{C}=\text{O}$ del grupo éster. La presencia del grupo aldehído se corroboró por la banda de absorción en 1694 cm^{-1} atribuida al modo de vibración $\nu\text{C}=\text{O}$ del grupo aldehído. De la misma manera en 3110 cm^{-1} , se encuentra la banda de absorción correspondiente al enlace νOH del grupo ácido carboxílico, formado por oxidación de los grupos aldehído durante

la reacción de polimerización. Finalmente, la banda de absorción observada en 1597 cm^{-1} fue asignada al modo de vibración $\nu\text{C}=\text{C}$ del grupo areno.

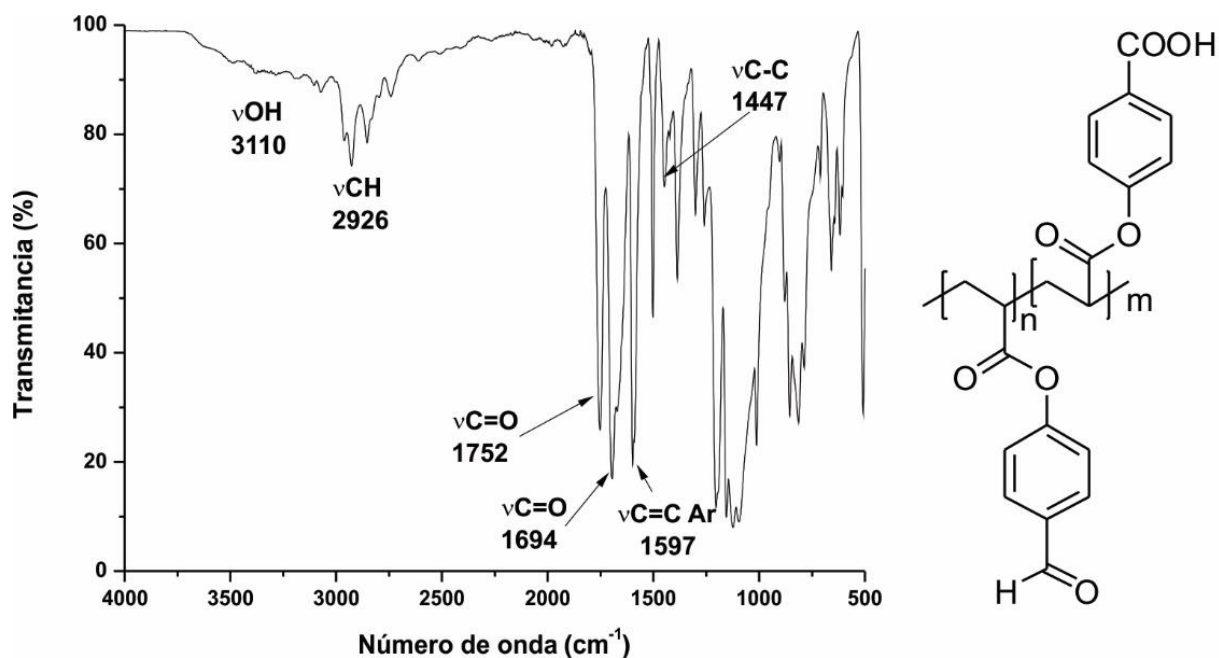


Figura 18. Espectro de FT-IR del poli(*p*-ACBA).

La figura 19 presenta el espectro de RMN de ^1H del poli(*p*-ACBA). La principal evidencia de la polimerización del *p*-ACBA es la ausencia de las señales observadas en el rango de 6.8 a 6.2 ppm correspondientes a los protones vinílicos del monómero. A campos altos se observan varias señales en forma de bandas en el rango de 3.2 a 1.5 ppm que corresponden a la cadena polimérica formada durante la reacción de polimerización. En el espectro también se observa una señal en 10 ppm que fue asignada al protón del grupo aldehído. Además, en el rango de 8 a 6.7 ppm se observan dos señales que fueron atribuidas a los diferentes protones aromáticos. Finalmente, en 10.6 ppm se observa una señal que fue asignada al protón del ácido carboxílico, el cual se obtuvo por la oxidación parcial de los grupos aldehído presentes en el poli(*p*-ACBA) durante la reacción de polimerización. De acuerdo con

la integración de las señales se determinó que el porcentaje de grupos aldehído oxidados es del 33%.

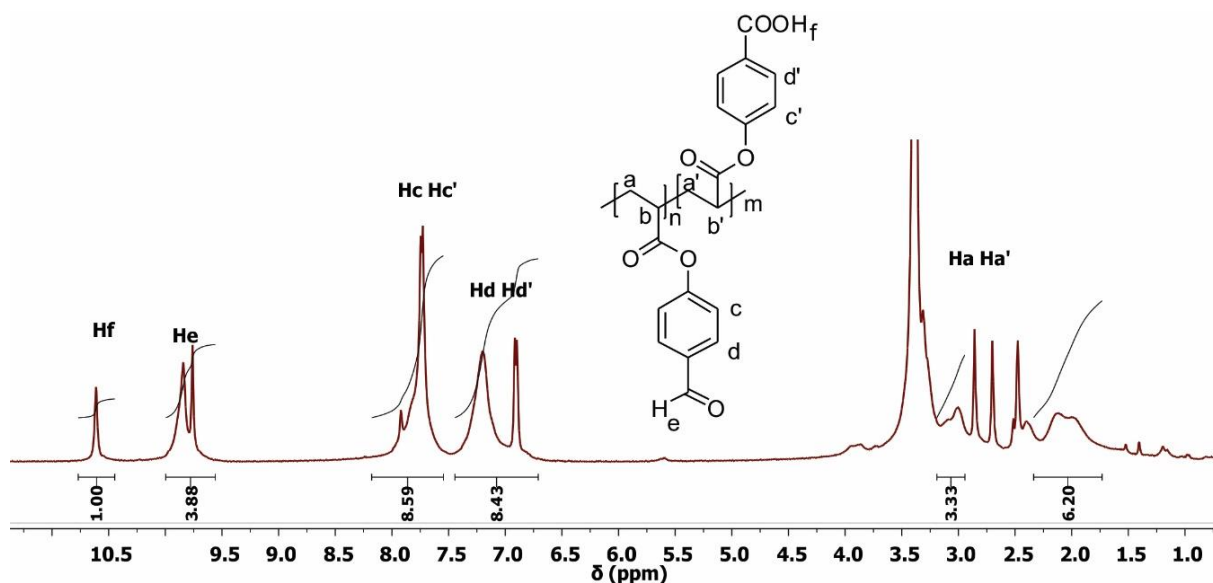


Figura 19. Espectro de RMN- ^1H del poli(*p*-ACBA) obtenido a 400 MHz en $\text{DMSO-}d_6$.

Finalmente, el poli(*p*-acrililoxibenzaldehído) fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura, por lo cual su peso molecular es el peso molecular reportado de 41216 g/mol.

3.3. Modificación química del poli(*p*-ACBA)

Como se mencionó en la sección experimental, la modificación química del poli(*p*-ACBA) con ácido *o*-aminofenilarsónico fue realizada bajo dos condiciones de reacción diferentes. En la primera, la reacción fue realizada de forma autocatalizada (poli(*p*-ACBA)mod-1), mientras que en la segunda se adicionó ácido metanosulfónico como catalizador (poli(*p*-ACBA)mod-2). En ambas reacciones se observó la conversión de los grupos aldehído a grupos imino, obteniendo así polielectrolitos con grupos imino y ácido arsónico con diferentes porcentajes de modificación química.

3.3.1. Caracterización del poli(*p*-ACBA)mod-1 y poli(*p*-ACBA)mod-2

Como se mencionó anteriormente, los grupos aldehído del poli(*p*-ACBA) fueron convertidos a grupos imínicos mediante la modificación química con ácido *o*-aminofenilarsónico en una reacción autocatalizada, así como en la reacción catalizada con ácido metanosulfónico. Los espectros de FT-IR de los polielectrolitos obtenidos se muestran en la figura 20. La principal evidencia de la modificación química del poli(*p*-ACBA) son las bandas de absorción observadas en 1627 y 1629 cm^{-1} en los espectros del poli(*p*-ACBA)mod-1 y poli(*p*-ACBA)mod-2 respectivamente, las cuales fueron atribuidas al modo de vibración $\nu\text{C}=\text{N}$ del grupo imino, así como las bandas observadas en 880 cm^{-1} asignadas al modo de vibración $\nu\text{As}-\text{O}$ del grupo ácido arsónico.

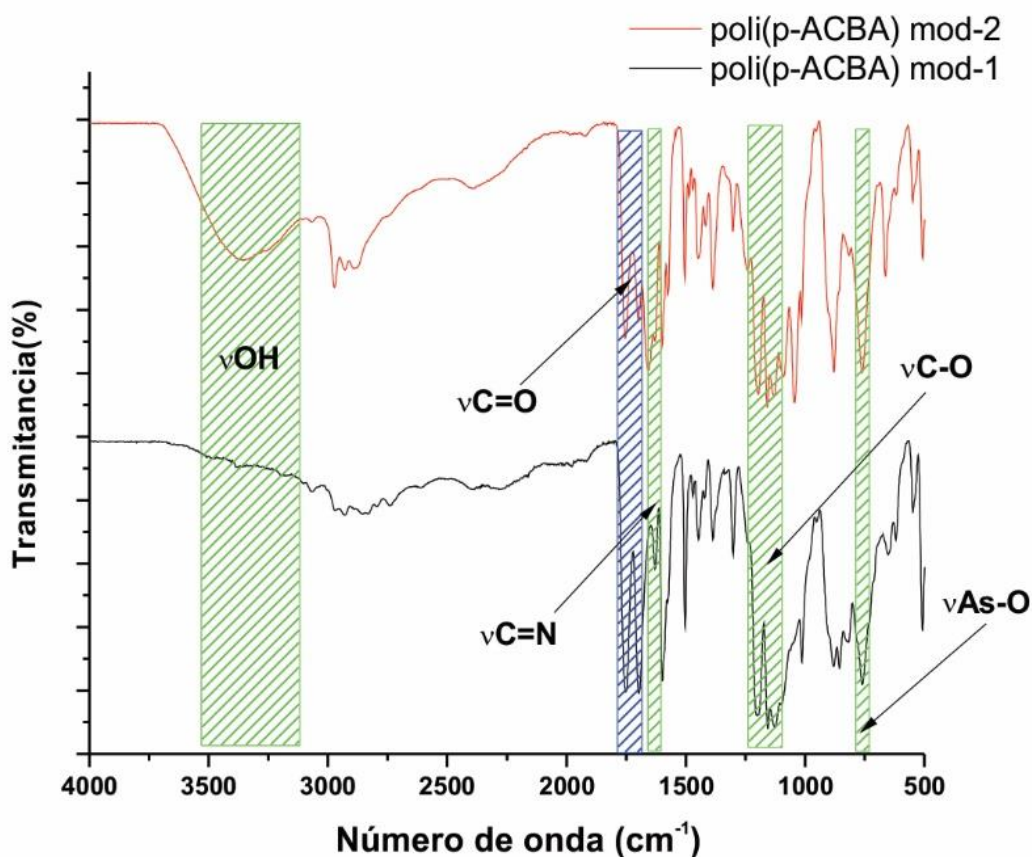


Figura 20. Espectros de FT-IR del poli(*p*-ACBA)mod-1 y poli(*p*-ACBA)mod-2.

Los polielectrolitos obtenidos por modificación química del poli(*p*-ACBA) también fueron caracterizados por RMN-¹H (figura 21). Los espectros de los polielectrolitos modificados se muestran en la figura 21. La conversión de grupos aldehído en grupos imínicos fue confirmada por las señales observadas en 8.27 ppm y 8.15 ppm, que corresponden a los protones de los grupos imínicos formados durante la modificación química del poli(*p*-ACBA). Por su parte, los espectros de ambos polielectrolitos mostraron señales en 9.8 y 9.1 ppm que fueron asignadas a los protones de grupos aldehído que no reaccionaron durante la modificación química del poli(*p*-ACBA). El porcentaje de modificación química fue calculado mediante una comparación de la integral de las señales de los protones imínicos y de aldehído. De acuerdo a los espectros de los polielectrolitos, el poli(*p*-ACBA)mod-1 tiene un porcentaje de modificación de 38.65% mientras que el poli(*p*-ACBA)mod-2 tiene un porcentaje de modificación del 11.93%. De este modo, el polielectrolito obtenido mediante modificación química catalizada con MeSO₃H presentó un menor porcentaje de modificación que el polielectrolito obtenido por una modificación química autocatalizada. Esto se atribuyó a que el MeSO₃H es un ácido suficientemente fuerte para favorecer la reversibilidad de la reacción de condensación entre los grupos aldehído y amino.

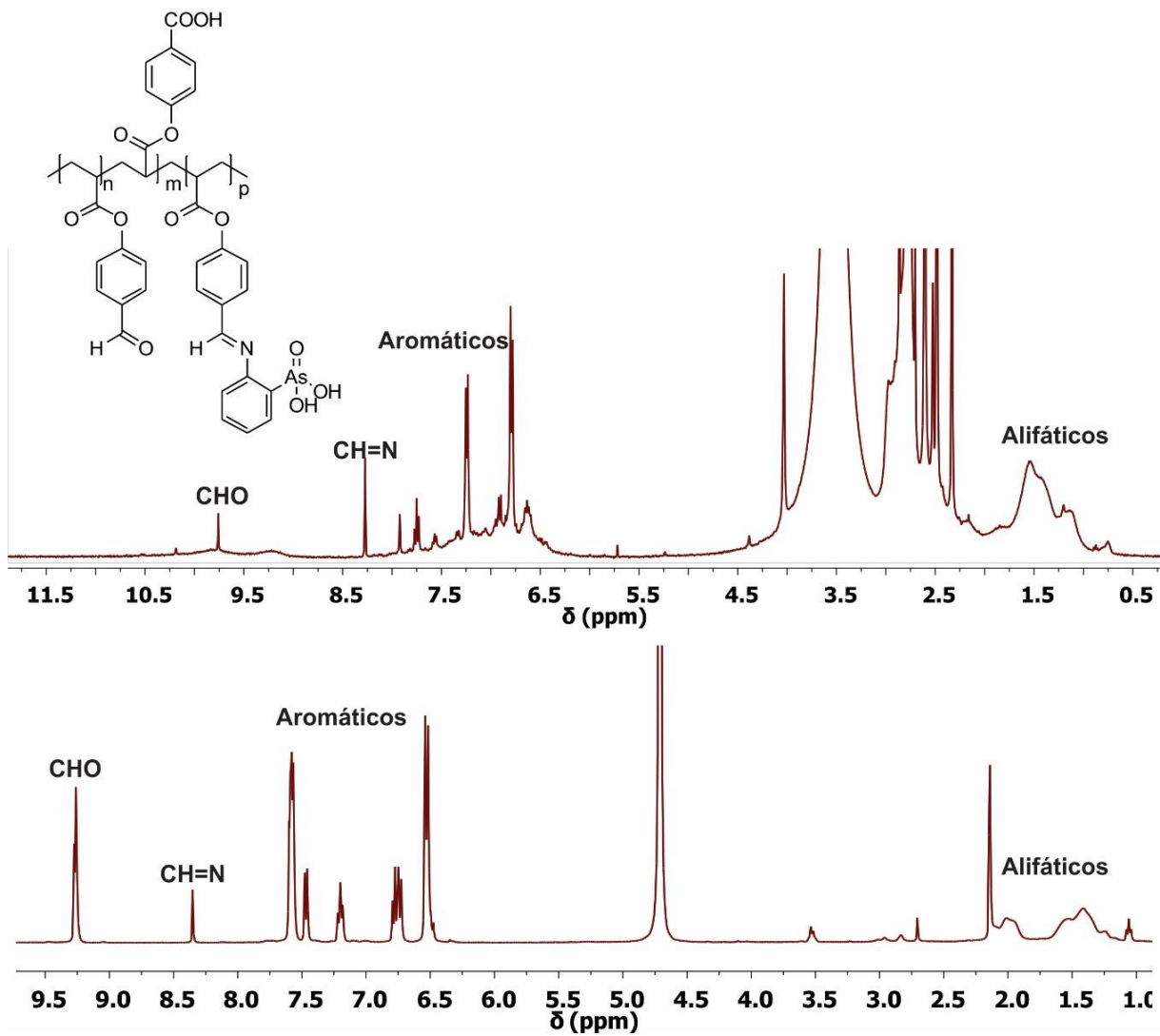


Figura 21. Espectros de RMN- ^1H del poli(*p*-ACBA)mod-1 y poli(*p*-ACBA)mod-2 obtenidos a 400 MHz en D_2O -NaOH.

3.4. Caracterización óptica de los polielectrolitos

Las propiedades ópticas de los polielectrolitos fueron estudiadas por UV-Vis y fluorescencia.

En la figura 22 se observan los espectros de UV-Vis de los diferentes polielectrolitos sintetizados. Los espectros muestran bandas de absorción en el rango de 200 a 500 nm. Los valores de absorbancia máxima (λ_{max}) se encuentran en 325 nm para los tres polielectrolitos y corresponden a la transición $n \rightarrow \pi^*$. Por su parte, las bandas de absorción en 206 y 233 nm fueron atribuidas a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático y de la estructura conjugada con el grupo imino. Los espectros de los polielectrolitos obtenidos por modificación química presentan valores de absorbancia más altos que el poli(p-ACBA). Esto se debe a la presencia de grupos imino dentro de la estructura de los polielectrolitos que aportan pares electrónicos tanto de orbitales π como n , que pueden ser excitados por la absorción de fotones en la región UV.

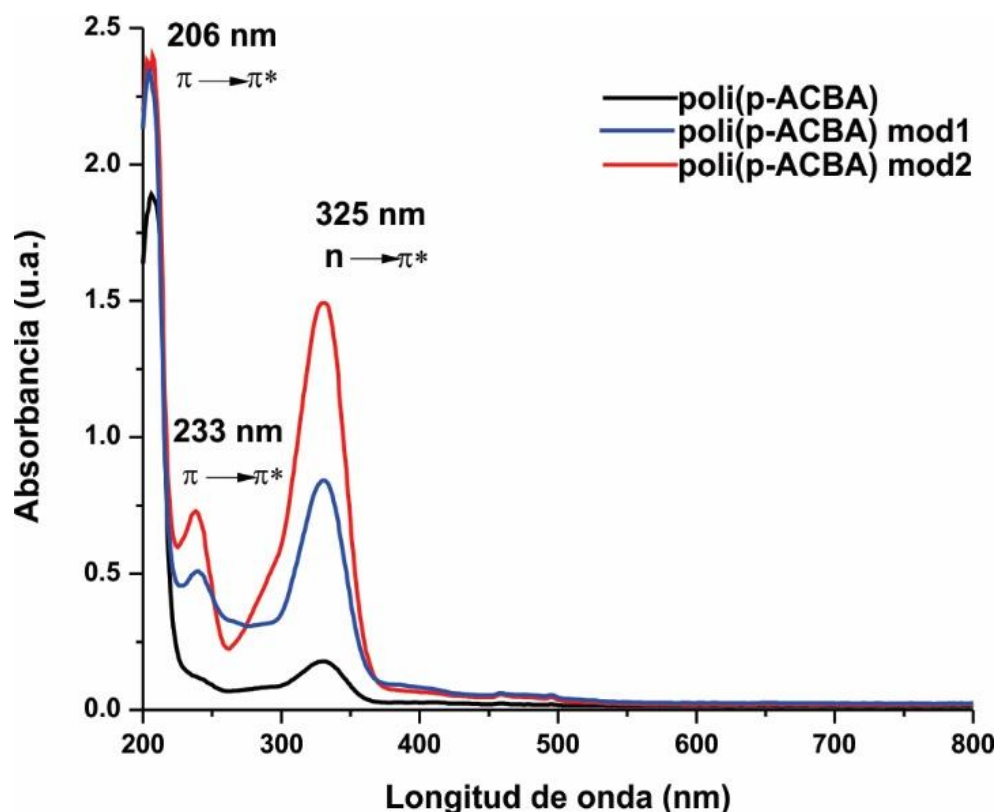


Figura 22. Espectros de UV-Vis de los polielectrolitos.

Los espectros de fluorescencia de los polielectrolitos se muestran en la figura 23. Todos los espectros muestran una banda de emisión en el rango 350-600 nm. La máxima intensidad de emisión del poli(*p*-ACBA) se encuentra en 400 nm, que corresponde a la región violeta del espectro visible. Por su parte, los espectros de los polielectrolitos modificados muestran valores de λ_{max} en 377 nm, que corresponden a la región UV del espectro electromagnético.

El poli(*p*-ACBA) mostró mayor intensidad de fluorescencia. Por su parte, los polielectrolitos poli(*p*-ACBA)mod-1 y poli(*p*-ACBA)mod-2 muestran menor intensidad de fluorescencia, debido a los efectos de “*quenching*” causados por la presencia de los grupos imino.

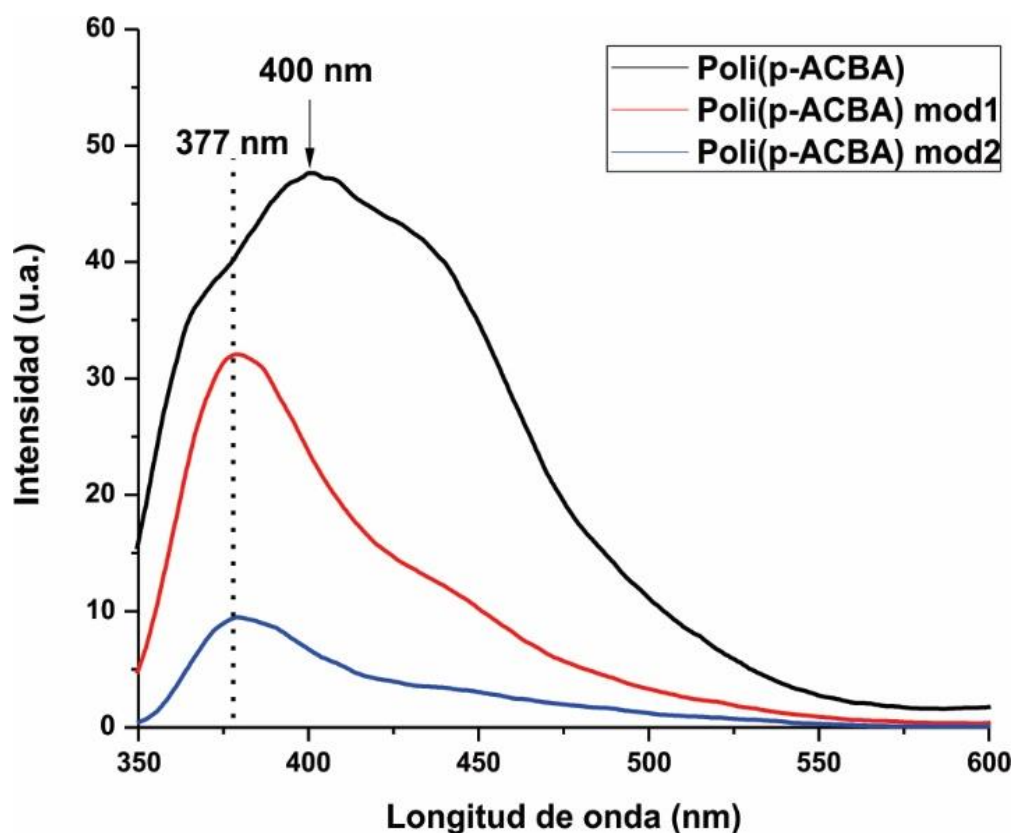


Figura 23. Espectros de fluorescencia de los polielectrolitos.

3.5. Síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas con polielectrolitos

3.5.1. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)

En la figura 24 se muestran los espectros de UV-Vis de nanopartículas de Au coloidales estabilizadas por el poli(*p*-ACBA). Al mezclar las soluciones del poli(*p*-ACBA) y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo una solución color naranja, la cual evolucionó a rosa y posteriormente a rojo. Paralelamente, se observó la presencia de la banda de resonancia del plasmón superficial (SPR, del inglés superficial plasmon resonance) en el espectro de UV-Vis de la solución. En la figura 24, se muestran los espectros de UV-Vis adquiridos a diferentes intervalos de tiempo. A las 60 horas de reacción se detectó la presencia de la banda de resonancia del plasmón superficial (SPR) y constituye la principal evidencia de la reducción de los iones Au^{3+} y de la formación de nanopartículas de Au. La SPR se define como la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción cercanos al nivel de Fermi, la cual se produce cuando una onda electromagnética interactúa con una nanoestructura metálica. Las características de la banda de SPR (ancho y posición) dependen de las características intrínsecas de la nanoestructura como composición, tamaño y forma, así como de las características del entorno. La SPR se considera un efecto de tamaño y esta no se observa en estructuras metálicas con dimensiones superiores o inferiores a la escala nanométrica. Posteriormente, a la detección de la banda de SPR, esta incrementó su intensidad progresivamente hasta llegar a la estabilización a las 888 horas, cuando la banda alcanzó su intensidad máxima. Después no se observaron cambios en la posición de la banda y las nanopartículas de Au se mantuvieron estables durante varios meses. Las imágenes TEM fueron tomadas una vez que se observó estabilidad en la banda SPR, en este caso a las 888 horas.

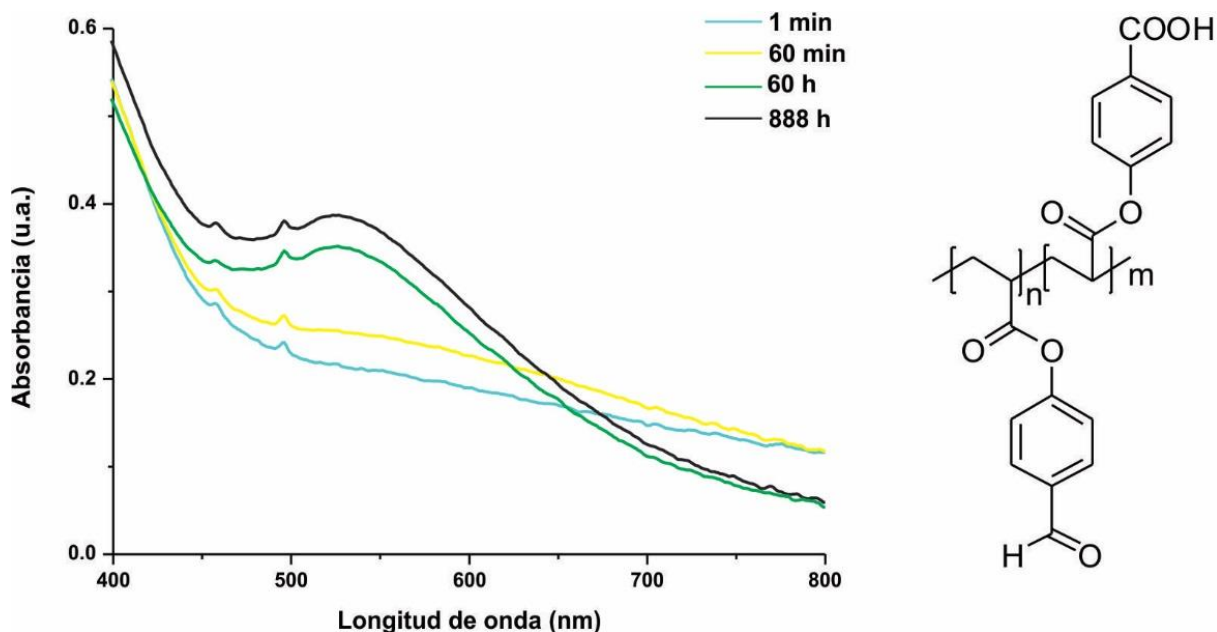


Figura 24. Evolución del espectro de UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli(*p*-ACBA).

Es importante mencionar que la síntesis de nanopartículas de Au fue realizada sin el uso de agente reductores adicionales, por lo cual el poli(*p*-ACBA) actúa como un agente reductor de iones Au^{3+} . La capacidad reductora de este polielectrolito se atribuye a la presencia de grupos aldehído que son susceptibles a la oxidación. Cabe mencionar, que el poli(*p*-ACBA) es un agente reductor débil comparado con NaBH_4 o N_2H_4 , debido a que la reducción no ocurre de forma rápida, sino a lo largo de varios días.

En la figura 25 se muestra una imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli(*p*-ACBA) y su histograma de distribución de tamaño. En la imagen se observa la obtención de nanopartículas de Au con forma cuasiesférica así como nanopartículas con forma de rodillo. Las nanopartículas poseen tamaño en el rango de 5 a 19 nm y tamaño promedio de 9 nm. La distribución de tamaño de las nanopartículas es estrecha por lo que el poli(*p*-ACBA) es un buen agente estabilizante de nanopartículas de Au, ya que permite obtener nanopartículas de Au con tamaño controlado y forma controlada.

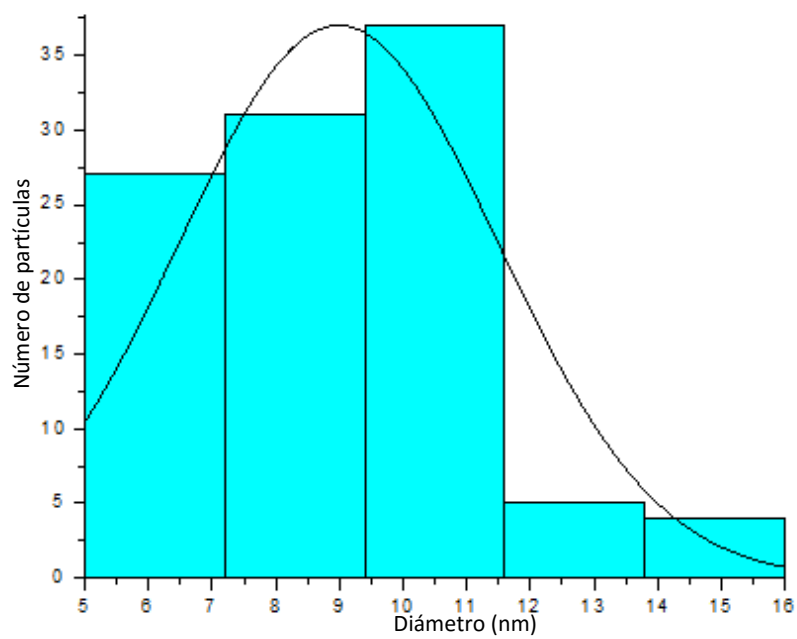
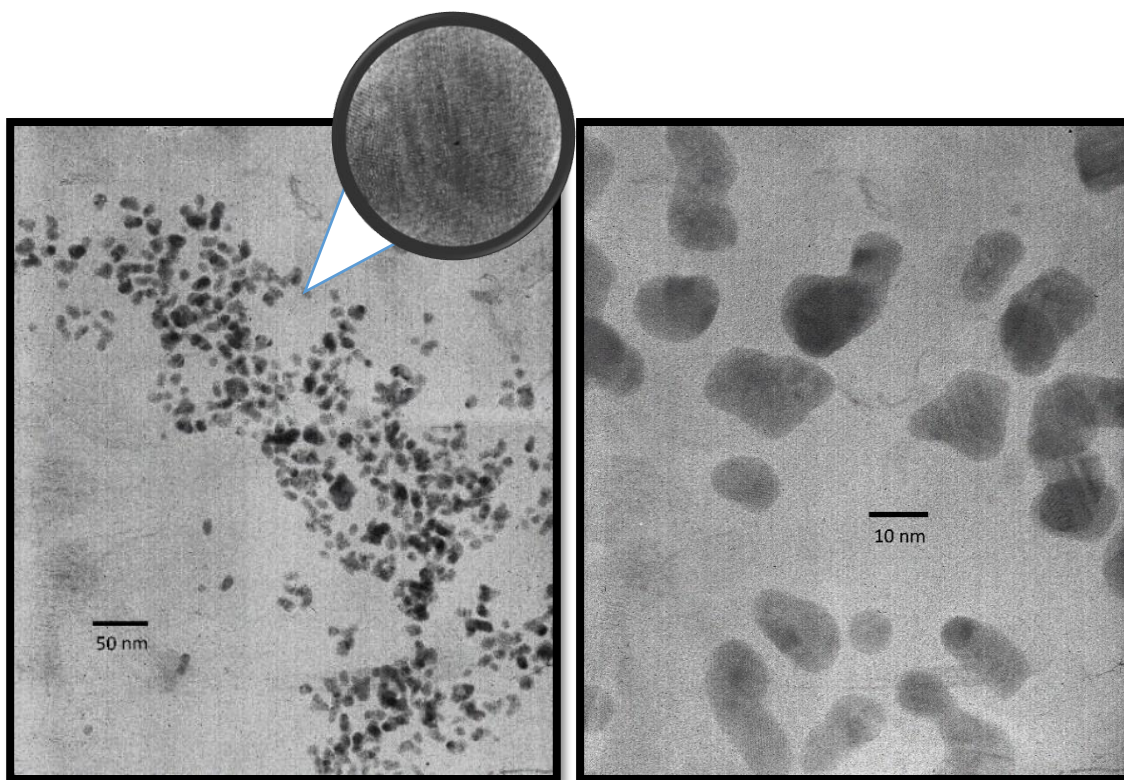


Figura 25. Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-ACBA) y su histograma de distribución de tamaño.

3.5.2. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli(*p*-ACBA)mod-1

En la figura 26 se muestran los espectros de UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas de Au estabilizadas con el polielectrolito poli(*p*-ACBA)mod-1. Al mezclar las soluciones de poli(*p*-ACBA)mod-1 y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se observó la presencia de la banda de SPR de nanopartículas de Au a una longitud de onda de 528 nm, por lo cual la reducción fue instantánea. La presencia de esta banda da evidencia de la reducción de los iones Au^{3+} y de la obtención de nanopartículas de Au. La banda mantuvo su posición mientras incrementó su intensidad conforme aumentó el tiempo de reacción, alcanzado su máxima intensidad a los 36 días. Posteriormente, las nanopartículas de Au permanecieron estables en la solución sin la formación de precipitados durante varios meses.

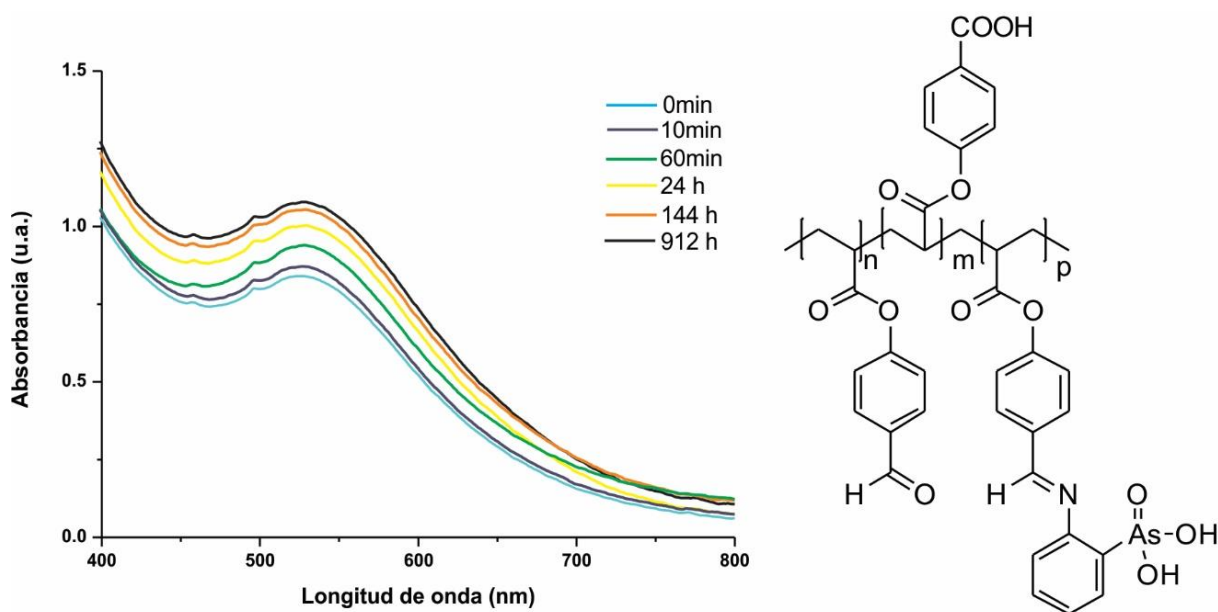
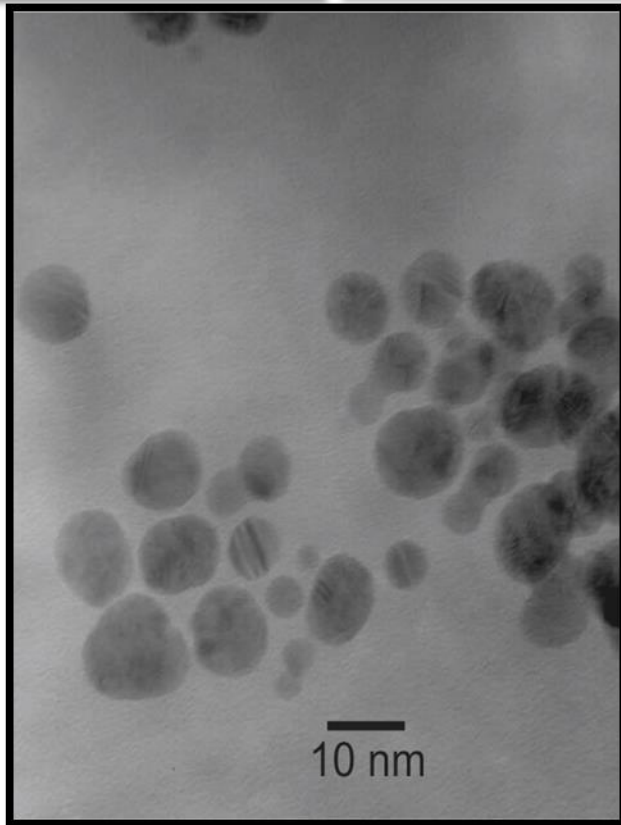
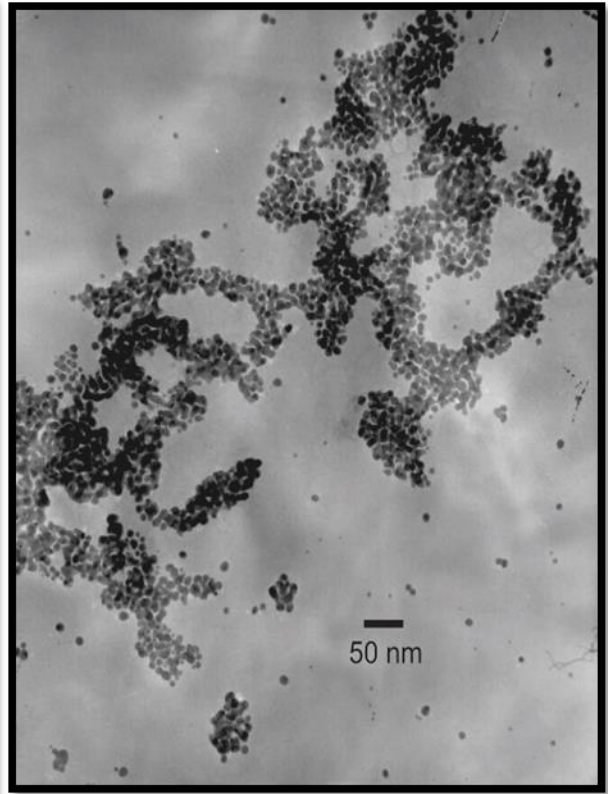
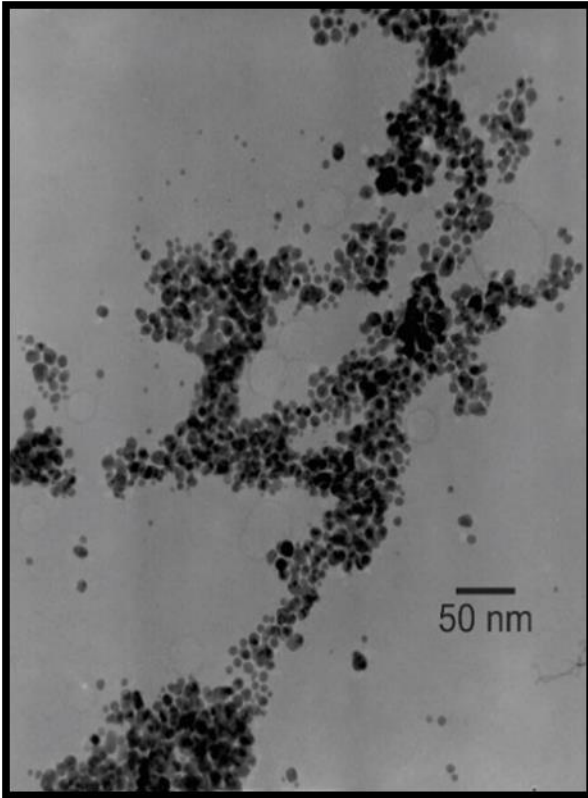


Figura 26. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(*p*-ACBA)mod-1 con nanopartículas de Au.

Los resultados muestran que el poli(*p*-ACBA)mod-1 es un agente reductor de iones Au^{3+} y su fuerza reductora es superior a la del poli(*p*-ACBA). La reducción de los iones Au^{3+} inició al contacto con el poli(*p*-ACBA)mod-1 y la reducción con el poli(*p*-ACBA) inició a las 60 horas. El incremento en la fuerza reductora de este polielectrolito poli(*p*-ACBA)mod-1 se atribuye a la presencia de los grupos imínicos

y arsónicos, los cuales contribuyen en la reducción de los iones Au^{3+} , lo que indica que el poli(*p*-ACBA)mod-1 es un mejor agente reductor que el poli(*p*-ACBA).

En la figura 27 se muestran las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli(*p*-ACBA)mod-1 y su histograma de distribución de tamaño. La imagen revela la obtención de nanopartículas con formas irregulares tipo “piedras” con tamaño de 1 a 15 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas es 6 nm con una distribución de tamaño estrecha. De este modo, el poli(*p*-ACBA)mod-1 es un mejor agente estabilizante que el poli(*p*-ACBA), ya que las nanopartículas obtenidas presentan mayor grado de homogeneidad tanto en el tamaño como en la forma. Esto nos indica que la modificación química del poli(*p*-ACBA) mejora tanto las propiedades de agente reductor como las de estabilizador.



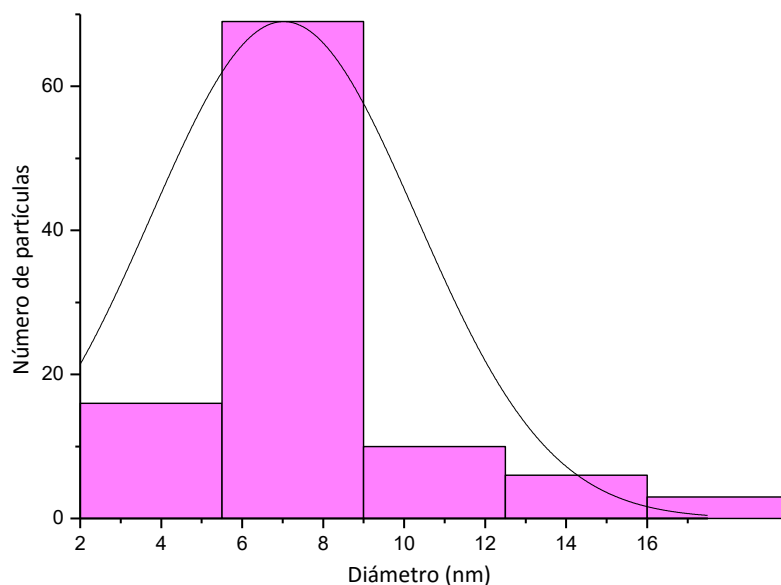


Figura 27. Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-1 y su histograma de distribución de tamaño.

3.5.3. Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-2

En la figura 28 se presentan los espectros de absorción de nanopartículas de Au estabilizadas con el poli(*p*-ACBA)mod-2. En la síntesis de nanopartículas con este polielectrolito se observó que la reducción de los iones Au^{3+} ocurre de forma lenta. La banda de SPR fue observada a los 30 min en 536 nm y posteriormente incrementó su intensidad hasta llegar a su valor máximo a las 888 horas. Posteriormente, no se observaron cambios en la posición de la banda. Después de mezclar las soluciones de poli(*p*-ACBA)mod-2 y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la solución mostró color naranja y posteriormente cambió a morado. Al detectarse la banda de SPR en el espectro de UV-vis, la solución mostraba color rojo. De acuerdo con la evolución del espectro de UV-Vis el poli(*p*-ACBA)mod-2 también es un agente reductor. Sin embargo, este polielectrolito es mejor agente reductor que el poli(*p*-ACBA) debido a la presencia de los grupos arsónico e imino. La fuerza reductora de este

polielectrolito es menor que la observada en el poli(*p*-ACBA)mod-1 debido a que el porcentaje de modificación en este polielectrolito es menor.

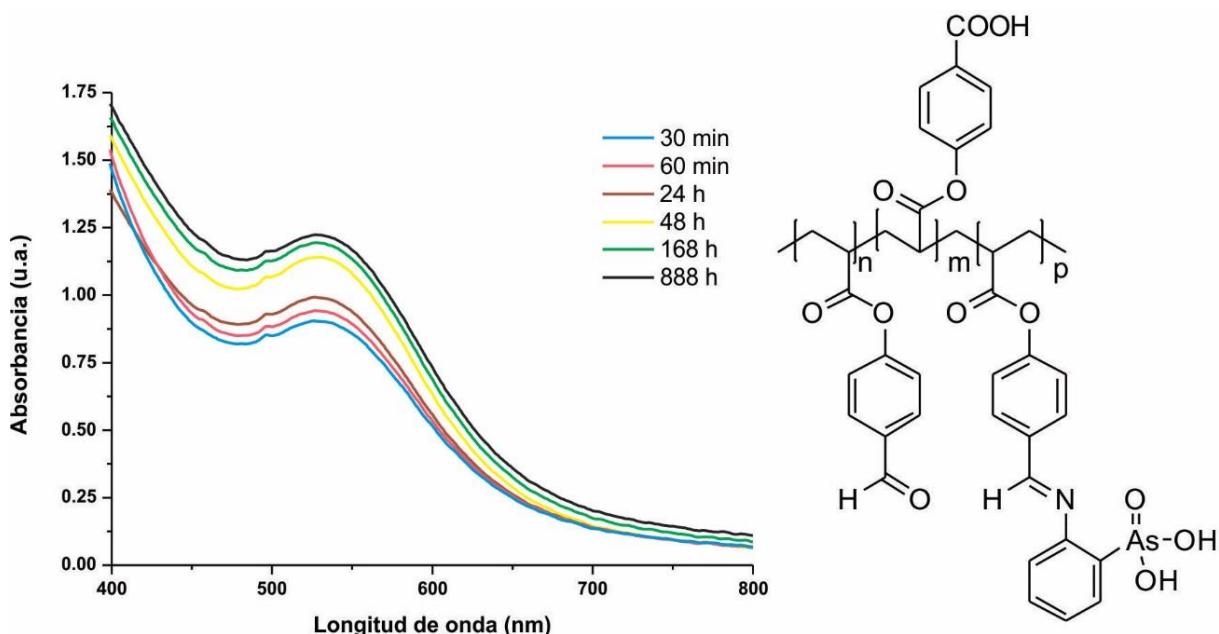


Figura 28. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(*p*-ACBA)mod-2 con nanopartículas de Au.

En la figura 29 se muestran las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-2. La imagen muestra nanopartículas con forma esferoidal con tamaño de 5 a 25 nm. El tamaño promedio de las nanopartículas es de 10 nm y este es mayor al obtenido en la síntesis de nanopartículas con el poli(*p*-ACBA)mod-1. Esto se atribuye a que el poli(*p*-ACBA)mod-2 poseen un porcentaje de grupos modificados menor que el poli(*p*-ACBA)mod-1. Por lo tanto, un mayor porcentaje de modificación química en el polielectrolito mejora el control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas de Au.

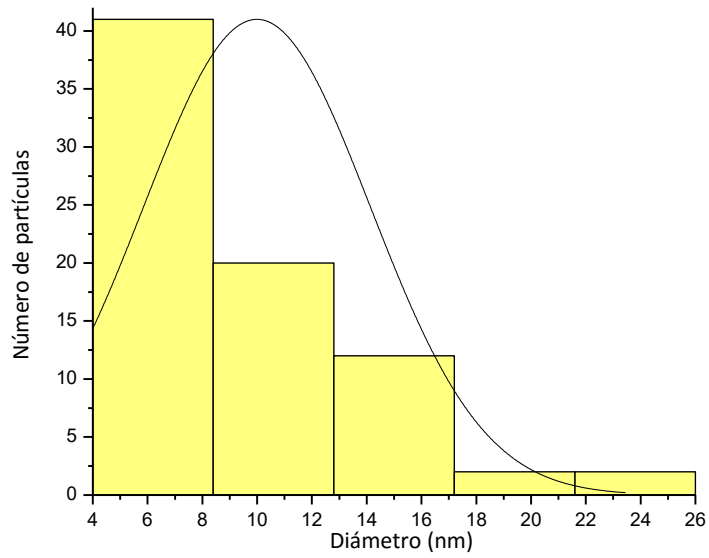
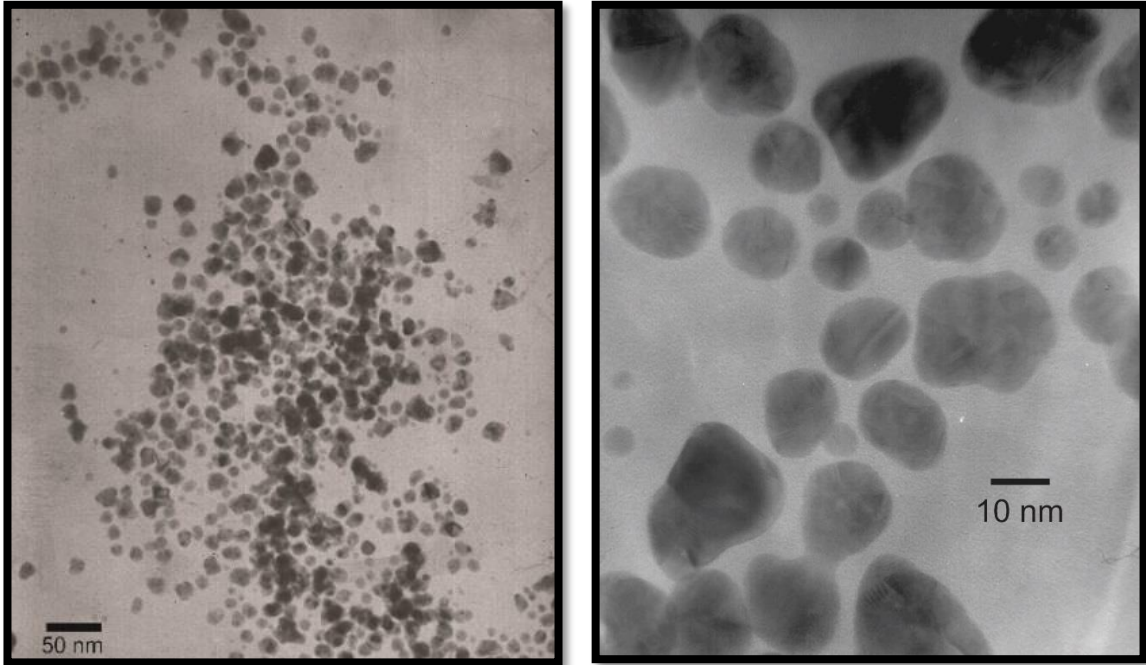


Figura 29. Imagen de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-2 y su histograma de distribución de tamaño.

3.5.4. Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)

En la figura 30 se observan los espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA). A las 24 horas de reacción se observó la banda de SPR de nanopartículas de Ag en 408 nm, siendo la primera evidencia de la reducción de los iones Ag y de la obtención de nanopartículas de Ag. Al inicio de la reacción la solución presentó color amarillo y tras la formación de nanopartículas de Ag se tornó color café. La banda de SPR incrementó su intensidad conforme incrementó el tiempo de reacción alcanzando su intensidad máxima a las 1080 horas. En el sistema se observó la formación de precipitado, lo que indica que las nanopartículas de Ag tienen menor estabilidad en la solución coloidal. Sin embargo, el poli(*p*-ACBA) es un buen agente reductor de iones Ag⁺, puesto que la síntesis de nanopartículas fue realizada en ausencia de otros agentes reductores. Además, el poli(*p*-ACBA) es un mejor reductor para Ag⁺ que para Au³⁺, ya que la reducción de Ag⁺ ocurre en lapsos de tiempo menores a los observados en la reducción de Au³⁺.

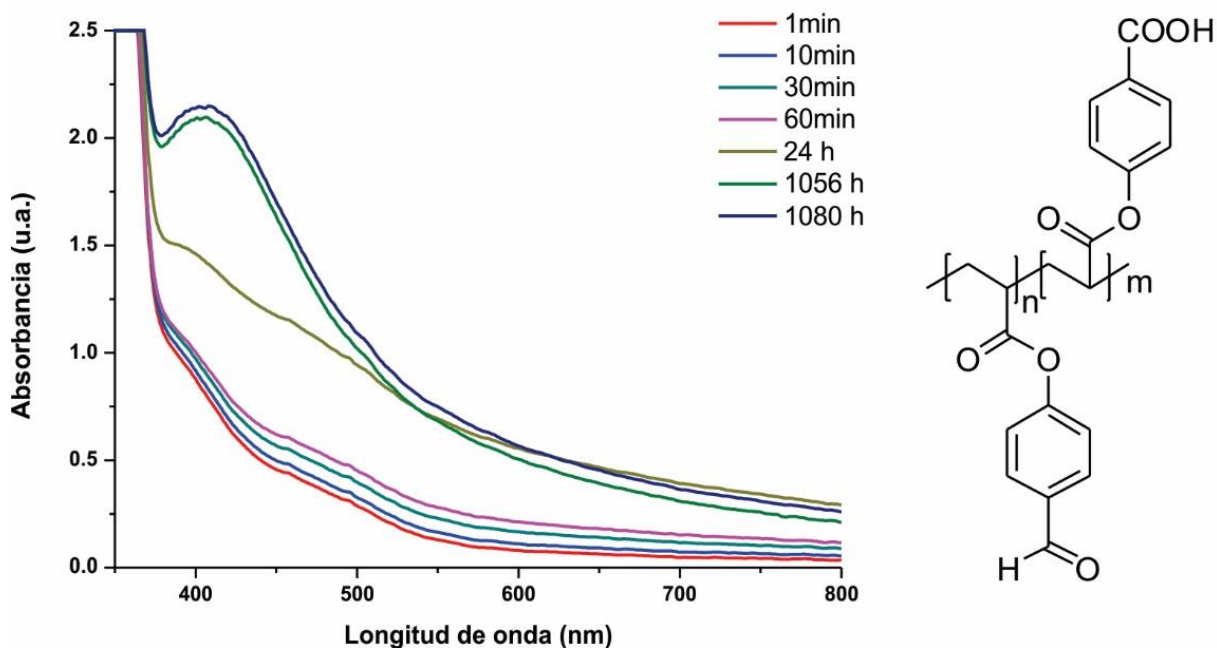


Figura 30. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(*p*-ACBA) con nanopartículas de Ag.

En la figura 31 se muestran las imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA). En ella se observan nanopartículas con forma cuasi-esférica, con un tamaño en el rango de 5 a 31 nm y un tamaño promedio de 11 nm. De acuerdo a la imagen, el poli(*p*-ACBA) no presenta control en el tamaño de las nanopartículas de Ag.

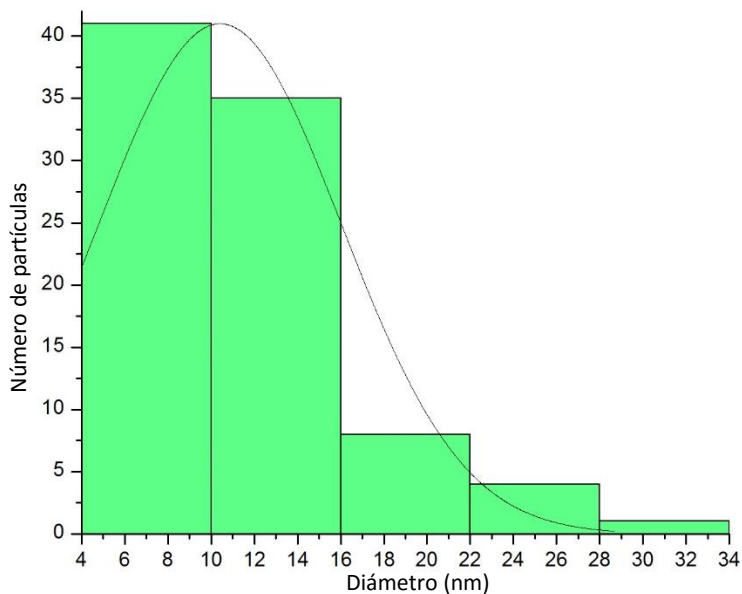
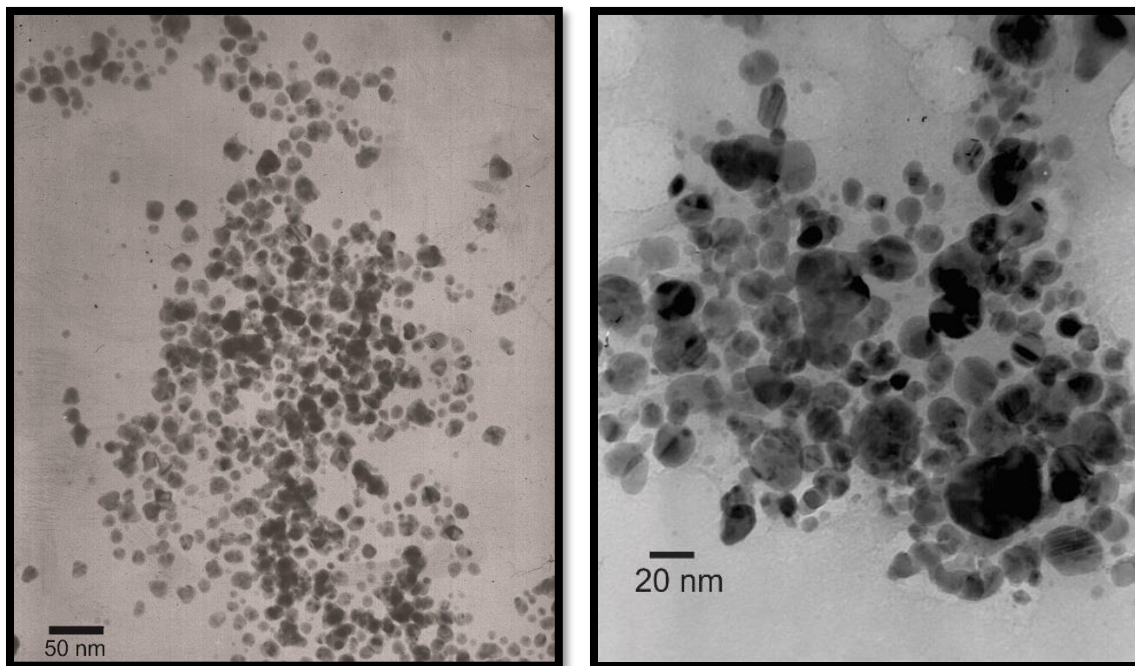


Figura 31. Imagen de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA) y su histograma de distribución de tamaño.

3.5.5. Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-1

En la figura 32 se presentan los espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-1. A los 120 minutos se observa la presencia de la banda de SPR en 419 nm indicando la formación de nanopartículas de Ag. La banda se mantuvo en la misma posición, alcanzando su intensidad máxima a los 2 días de reacción. La solución coloidal de nanopartículas de Ag mostró mayor estabilidad que la estabilizada con el poli(*p*-ACBA) ya que no se observó la formación de precipitados. De acuerdo con la evolución del espectro de UV-Vis, el poli(*p*-ACBA)mod-1 es un agente reductor moderadamente fuerte para Ag. Sin embargo, es mejor agente estabilizador para Au que para Ag, debido a que las nanopartículas de Au presentan un menor diámetro, menor distribución de tamaño y mayor estabilidad.

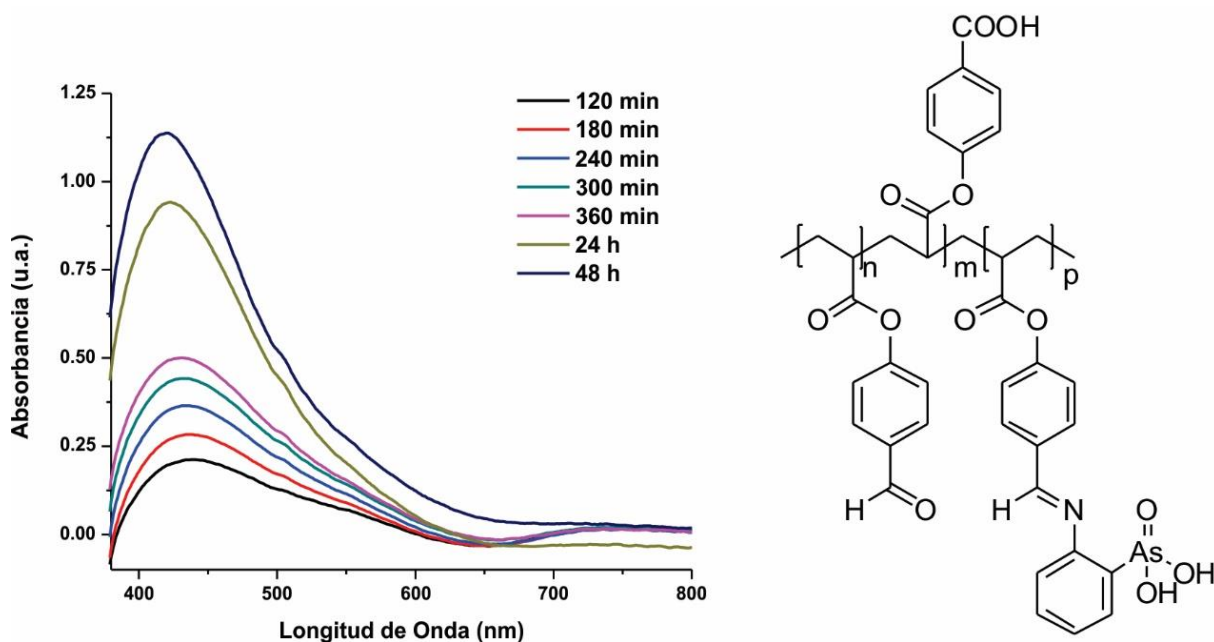


Figura 32. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(*p*-ACBA)mod-1 con nanopartículas de Ag.

En la figura 33 se muestran las imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-1. En ella se observan nanopartículas con forma cuasi-esférica, con tamaño de 3 a 21 nm y un tamaño promedio de 9 nm. La distribución de tamaño de las nanopartículas estabilizadas con el poli(*p*-ACBA)mod-

1 es más estrecha que la de las nanopartículas estabilizadas con el poli(*p*-ACBA), por lo que el poli(*p*-ACBA)mod-1 es mejor agente estabilizador de nanopartículas de Ag. Esto se atribuye a la presencia de los grupos imino y ácido arsónico unidos al polielectrolito.

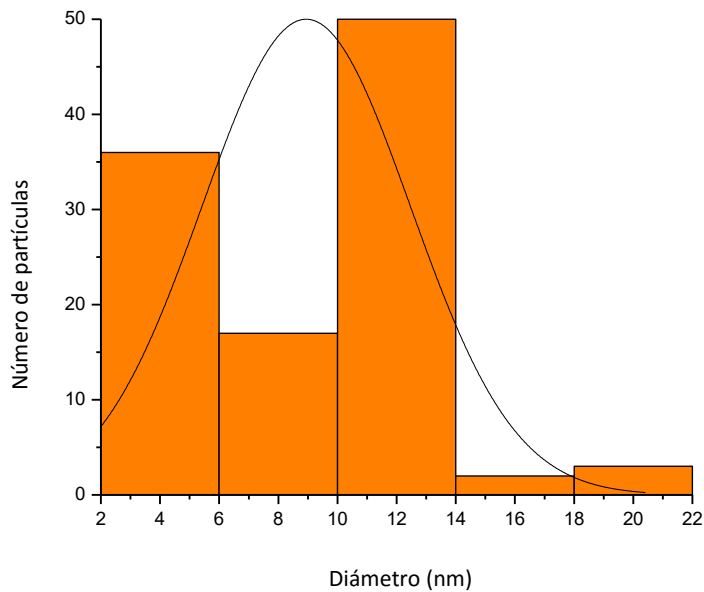
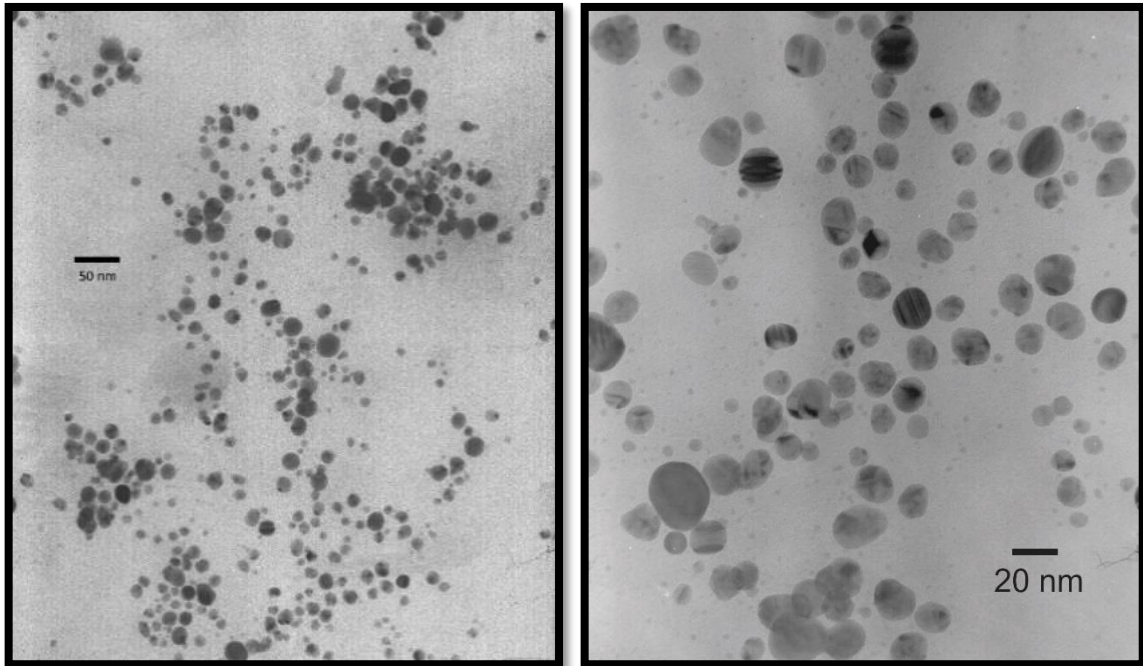


Figura 33. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-1 y su histograma de distribución de tamaño.

3.5.6. Formación de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-2

En la figura 34 se presentan los espectros de absorción de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-2. A las 144 horas de reacción se observó una banda en el rango de 380 a 600 nm, la cual no mostró un máximo distinguible debido a la superposición de bandas. Esta banda fue atribuida a la banda de SPR de nanopartículas de Ag. La banda de SPR alcanzó su intensidad máxima a las 1152 horas. La solución mostró buena estabilidad y no se observó la formación de precipitado. Aunque el poli(*p*-ACBA)mod-2 es un buen agente reductor para Ag^+ , su fuerza reductora es menor que la del poli(*p*-ACBA)mod-1, como consecuencia del porcentaje de modificación menor.

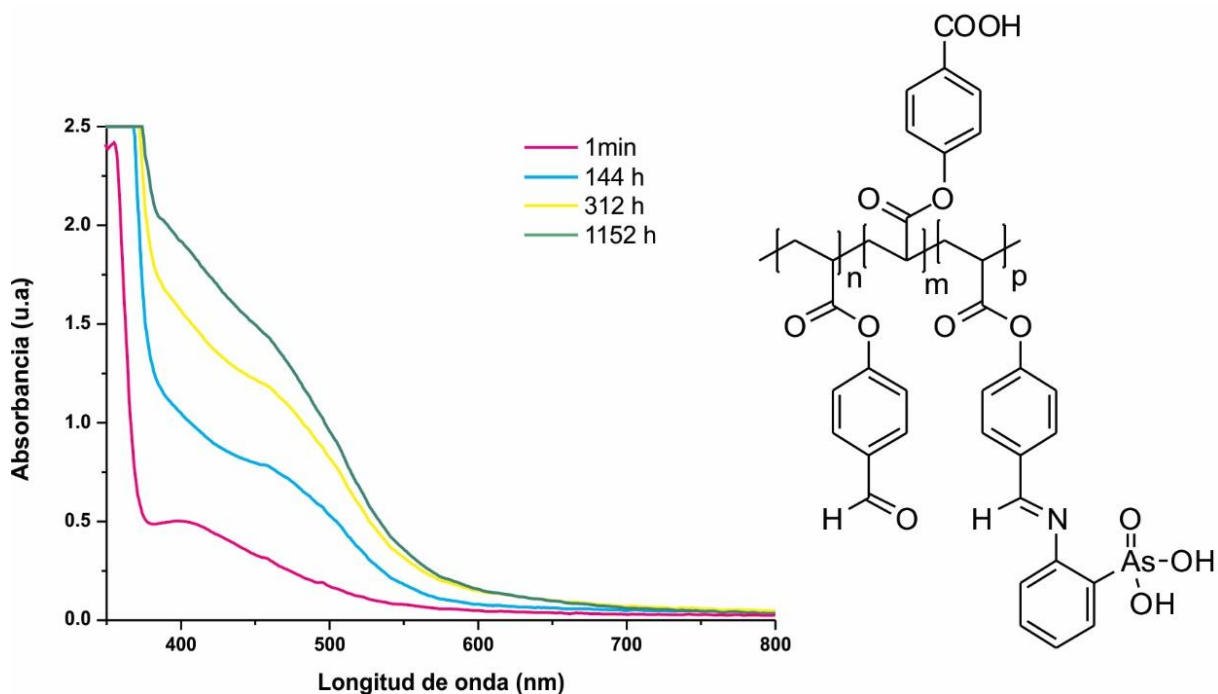
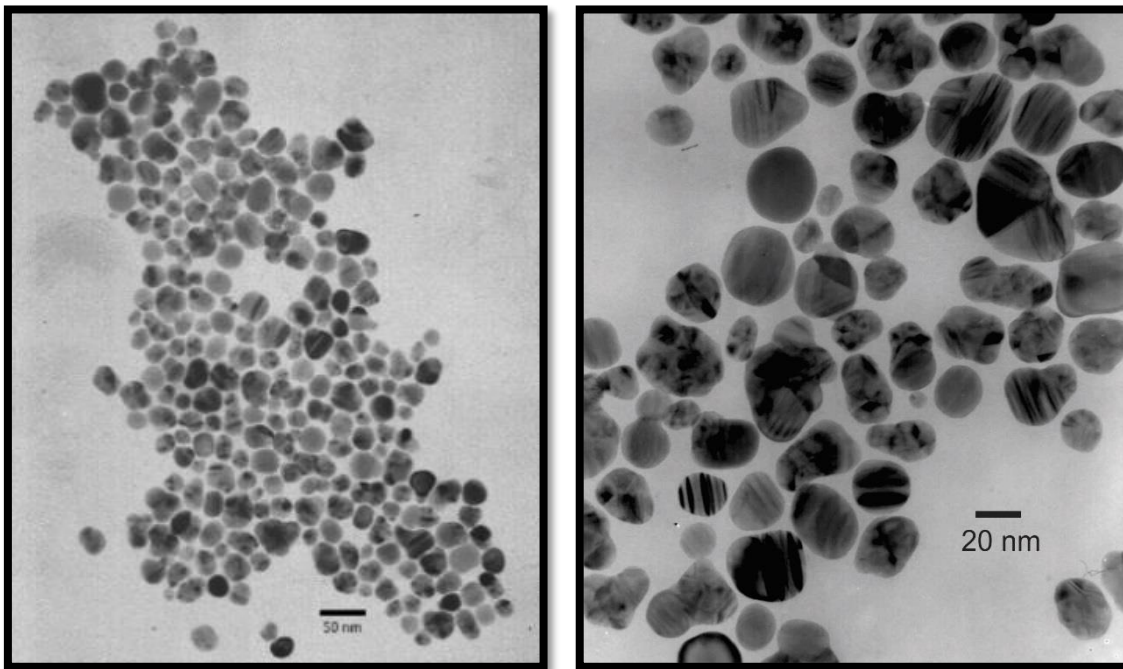


Figura 34. Espectros de UV-Vis del polielectrolito poli(*p*-ACBA)mod-2 con nanopartículas de Ag.

En la figura 35 se muestran las imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-2 y su histograma de distribución de tamaños. Las imágenes revelan la obtención de nanopartículas irregulares tipo “piedras”, con

tamaño en el rango de 10 a 39 nm y un tamaño promedio de 21 nm. Puede notarse que la distribución de tamaño de las nanopartículas estabilizadas con el poli(*p*-ACBA)mod-2 es más amplia que la obtenida con el poli(*p*-ACBA)mod-1, debido a que en este polielectrolito el porcentaje de modificación es menor. Sin embargo, el poli(*p*-ACBA)mod-2 es un buen agente estabilizante de nanopartículas de Ag, ya que permite obtener control sobre la forma de las nanopartículas de Ag.



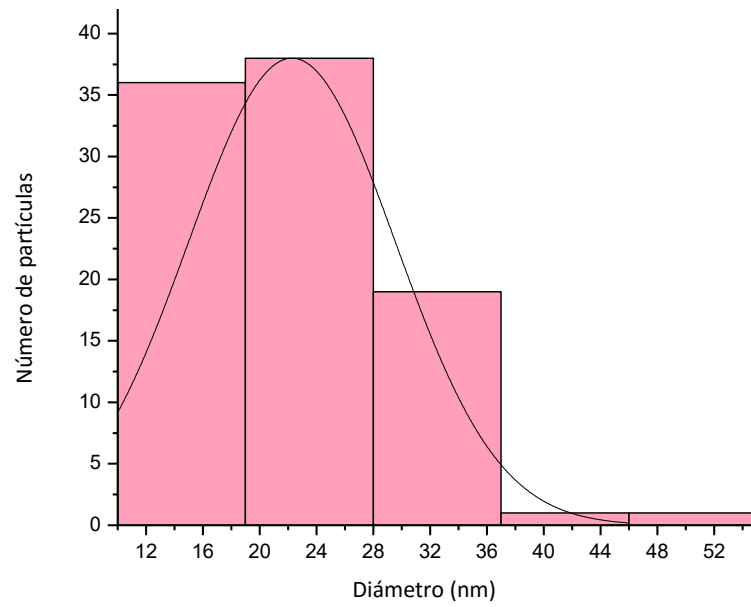


Figura 35. Imágenes de TEM de nanopartículas de Ag estabilizadas por el poli(*p*-ACBA)mod-2 y su histograma de distribución de tamaño.

Conclusiones

- En la modificación química del poli(*p*-ACBA) se forman los grupos imino, a través del ataque nucleofílico de los grupos aldehído. La reacción autocatalizada presentó un porcentaje de modificación química de 38.65% y la modificación química con MeSO₃H como catalizador presentó un porcentaje de modificación de 11.93%. Por lo tanto la reacción requiere ácidos débiles como catalizadores para obtener mayor porcentaje de modificación.
- Los polielectrolitos sintetizados son capaces de actuar como agentes reductores de iones Au³⁺ y Ag⁺ y como estabilizadores de nanopartículas de Au y Ag. Además, la síntesis de nanopartículas se llevó a cabo en medio acuoso, por lo cual estos polielectrolitos son apropiados para la síntesis verde de nanopartículas de Au y Ag.
- Los polielectrolitos mostraron ser mejores agentes estabilizadores para nanopartículas de Au que para Ag. Las nanopartículas de Au fueron obtenidas con diámetros menores y con distribuciones de tamaño más estrechas. Además las nanopartículas de Au también mostraron control sobre la forma. Sin embargo, los polielectrolitos fueron mejores agentes reductores para Ag⁺ que para Au³⁺ ya que se observaron tiempos de reducción menores.

Referencias

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1997. XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> 2006. Created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook
- [2] Seymour, R., and Carraher, C. *Polymer Chemistry*. 2008. Florida, USA: Taylor & Francis Group, LLC.
- [3] Bolto, B. and J. Gregory, *Organic polyelectrolytes in water treatment*. Water research, 2007. **41**(11), 2301-2324.
- [4] García-Serrano, J., Herrera-González, A. M., Pérez-Moreno, F., Valdez, M. A., and Pal, U. Synthesis of novel ionic polymers containing arsonic acid group. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006. **44**(11), 1627-1634.
- [5] Zhang, A.-Q., et al. *Reducing Properties of Polymers in the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles*. Polymer Reviews, 2013. **53**(2), 240-276.
- [6] Louis, C, and Plunckert, O. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, 2012. London: Imperial College Press.
- [7] Alarcon, E, et al. *Silver Nanoparticles Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*, 2015. USA: Springer.
- [8] Daniel, M.-C., and Astruc, D. *Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology*. Chemical Reviews, 2008. **104**, 293-346.
- [9] Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., and Mulvaney, P. *Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications*, 2005. Coordination Chemistry Reviews, **249**, 1870-1901.
- [10] J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier. *A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold*. Discuss. Faraday, 1951. Soc. **11**, 55-75.
- [11] Rampino, L. D.; Nord, F. F. *Applicability of palladium Synthetic High polymer Catalysts*, 1998. Journal of American Chemistry Society **63**, 32-68.
- [12] Yang, J., J.Y. Lee, and H.-P. Too, *Phase-transfer identification of core-shell structures in bimetallic nanoparticles*. Plasmonics, 2006. **1**(1), 67-78.

- [13] Mallick, K., M. Witcomb, and M. Scurrall, *Polymer-stabilized colloidal gold: a convenient method for the synthesis of nanoparticles by a UV-irradiation approach*. Applied Physics A, 2005. **80**(2), 395-398.
- [14] Pal, A., S. Shah, and S. Devi, *Synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **302**(1), 51-57.
- [15] Gardea-Torresdey JL, Parsons JG, Gomez E, Peralta Viddea J, Troiani HE, Santiago P, Yacamán MJ. *Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants*, 2002. Nano Letters 2:397
- [16] Chandran SP, Chaudhary M, Pasricha R, Ahmad A, Sastry M. *Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using aloe vera plant extract*, 2006. Biotechnology Progress 22:577.
- [17] Brown S, Sarikaya M, Johnson E. *A genetic analysis of crystal growth*, 2000. J Mol Biol 299:725.
- [18] Premkumar T, Kim D, Lee K, Geckeler KE. *A facile and efficient “one-step” synthesis of Au⁰ with tunable size*, 2007. Gold Bulletin 40:321
- [19] Polavarapu L, Xu QH. *A single-step synthesis of gold nanochains using an amino acid as a capping agent and characterization of their optical properties*, 2008. Nanotechnology 19:075601
- [20] Wangoo N, Bhasin KK, Mehta SK, Suri CR. *Synthesis and capping of water-dispersed gold nanoparticles by an amino acid: bioconjugation and binding studies*, 2008. Journal of Colloids and Interfaces Science 323:247.
- [21] Meldrum FC, Heywood BR, Mann S. *Influence of membrane composition on the intravesicular precipitation of nanophase gold particles*, 1993. Journal of Colloids and Interfaces Science 161:66.
- [22] Marchal-Roch C, Mayer CR, Michel A, Dumas E, Liu FX, Sécheresse F. *Facile synthesis of silver nano/micro-ribbons or saws assisted by polyoxomolybdate as mediator agent and vanadium(IV) as reducing agent*, 2007. Chemical Communications 3750
- [23] Dumur, F., et al., *Controlled spontaneous generation of gold nanoparticles assisted by dual reducing and capping agents*. Gold bulletin, 2011. **44**(2), 119-137.
- [24] Chang CP, Tseng CC, Ou JL, Hwu WH, Ger MD. *Growth mechanism of gold nanoparticles decorated on polystyrene spheres via self-regulated reduction*, 2010. Colloids Polymer Science 288:395.
- [25] García-Serrano, J., Pal, U., Herrera, A. M., Salas, P., & Angeles-Chavez, C. *One-step “green” synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles using ionic polymers*, 2008. Chemistry of Materials, **20**(16), 5146-5153.

[26] Gayosso Trejo, Edith. *Síntesis de nuevas macromoléculas con grupos ácido fosfónico útiles en la formación de nanopartículas metálicas*, 2013. Tesis (Licenciatura en Ingeniería en Ciencia de Materiales). Hidalgo, México, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

[27] Caldera Villalobos, Martín. *Síntesis de polielectrolitos con grupos ácido sulfónico y su aplicación en diferentes procesos de intercambio iónico*, 2015. Tesis (Maestría en Ciencia de Materiales). Hidalgo, México, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

[28] Herrera-González, A.M.; Caldera-Villalobos, M.; García-Serrano J.; and Peláez-Cid A.A. *Synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles using novel polyelectrolytes with sulfonic acid groups*, 2016.. *Designed Monomers and Polymers*, Accepted.