



UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Área Académica de Química  
Licenciatura en Química

**“Síntesis y caracterización de los nuevos polielectrolitos ácidos poli(*o*- y *p*-acrililaminofenilfosfónico) y su aplicación en la formación y estabilización de nanopartículas de Au”.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADA EN QUÍMICA**

PRESENTA

**MARI CARMEN REYES ANGELES**

ASESORES:

Dr. Jesús García Serrano

Dra. Ana María Herrera González



Mineral de la Reforma, Hgo., febrero 2016

El presente trabajo se realizó en el **Laboratorio de Polímeros y Nanoestructuras** del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de los doctores Jesús García Serrano y Ana María Herrera González.

Quiero dedicar el presente trabajo a mi madre **Juana Angeles Hernández** por su cariño y apoyo incondicional, gracias por enseñarme que las cosas no son imposibles de lograr,  
te amo mami.

## AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por la salud que me ha dejado gozar para poder concluir esta meta.

Al **Dr. Jesús García Serrano** por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por su paciencia y las facilidades que me dio para integrarme a su equipo de trabajo.

A la **Dra. Ana María Herrera González** por todo el apoyo que me brindó para que este reto se hiciera realidad, por su comprensión, sus consejos y por el tiempo que dedicó en el desarrollo del presente trabajo.

A mis compañeros y amigos de laboratorio: **Abraham, Martín, Jovani, Eli, Alma, Carlos y Armando** por su amistad, apoyo incondicional, ayuda y consejos pero sobre todo por hacer que el tiempo de trabajo en el laboratorio fuera más ameno.

A mis amigos de la licenciatura **Alan, Ana, Viry** y a mis compañeros de clase por el tiempo y las experiencias juntos.

A toda mi familia, pero en especial a mis hermanos **Rodrigo, Mario, Antonio, Jose Luis y Eduardo**, a mi tía **Margarita** y a **Rosy** por su cariño y apoyo.

A mis sobrinos **Dalia y Norberto** por hacer el mayor esfuerzo de comprenderme, porque me impulsan a ser mejor cada día y poder aportar en sus conocimientos.

Finalmente agradezco con todo mi amor a **César Cruz Martínez** por su apoyo, comprensión, consejos, cariño y el tiempo que ha pasado y el que estaremos juntos.

**GRACIAS**



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación se realizó con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y forma parte del proyecto titulado **“Síntesis y caracterización de polielectrolitos ácidos y básicos capaces de formar nanopartículas metálicas”**.

Al CONACYT por la beca otorgada a través del proyecto CB-2011/168071, con número de becario 2237, Nivel I.

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de dos nuevos polielectrolitos con grupos ácido fosfónico útiles en la formación y estabilización de Au-NP<sub>s</sub>. La primera etapa de la síntesis fue la obtención de los monómeros *p*-BFAA y *o*-BFAA, los cuales se sintetizaron mediante una reacción de sustitución nucleofílica acíclica utilizando como materias primas a los isómeros *p*- y *o*-bromoanilina con cloruro de acrilóilo en presencia de trietilamina. Posteriormente, se polimerizaron ambos monómeros vía radicales libres utilizando AIBN como iniciador, obteniendo los polímeros poli(*p*-BFAA) y poli(*o*-BFAA). La modificación química de éstos polímeros se realizó mediante una reacción de tipo Michaelis–Arbuzov para introducir el grupo dietilfosfonato a las unidades de los polímeros obteniéndose así el poli(*p*-AAFDEF) y el poli(*o*-AAFDEF). Por último se realizó una reacción de hidrólisis ácida sobre los grupos dietilfosfonato para obtener los polielectrolitos ácidos poli(*p*-AAFF) y poli(*o*-AAFF). La estructura de cada uno de los compuestos se elucidó por medio de las técnicas espectroscópicas de FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C. El peso molecular del poli(*o*-BFAA) fue determinado mediante la técnica de GPC. Finalmente se estudió la capacidad de los polielectrolitos para formar y estabilizar Au-NP<sub>s</sub>. La síntesis de Au-NP<sub>s</sub> se realizó mediante el método coloidal en medio acuoso y a temperatura ambiente, sin utilizar agentes reductores adicionales. La formación y estabilización de las nanopartículas se estudió mediante las técnicas de UV-Vis y TEM.

Los resultados obtenidos indican que ambos polielectrolitos en solución acuosa son capaces de actuar como agentes reductores de iones Au<sup>3+</sup> y actúan como estabilizadores de Au-NP<sub>s</sub> formando soluciones coloidales estables por varios meses. Las bandas asociadas a la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas estables en solución se encontraron en el rango de 523 a 531 nm para el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF), y de 519 a 573 nm para el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF), mientras que la caracterización por TEM reveló que las nanopartículas poseen forma de cuasi-esfera, decaedro y dodecaedro, y tamaño promedio menor a 11 nm.

## ÍNDICE

	PÁGINA
<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b> .....	14
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	18
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	19
<b>OBJETIVOS</b> .....	20
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	20
Objetivos particulares .....	20
<b>CAPÍTULO I</b> .....	21
<b>ANTECEDENTES</b> .....	21
<b>CAPÍTULO II</b> .....	25
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	25
<b>II.1 POLÍMEROS</b> .....	25
II.1.1 Definición .....	25
II.1.2 Clasificación.....	25
II.1.3 Reacciones de polimerización.....	27
II.1.3.1 Polimerización en cadena .....	27
II.1.3.1.1 Polimerización vía radicales libres o radicalaria .....	27
II.1.3.1.2 Polimerización iónica .....	29
II.1.3.2 Polimerización por etapas.....	31
<b>II.2 POLIELECTROLITOS</b> .....	32
II.2.1 Definición .....	32
II.2.2 Clasificación.....	32
II.2.2.1 Naturaleza de la carga .....	33

II.2.2.2	Localización de los sitios cargados.....	33
II.2.2.3	Grado de disociación.....	33
II.2.3	Métodos de síntesis .....	34
II.2.3.1	Obtención de polielectrolitos por modificación química de polímeros .....	34
II.2.4	Polímeros fosfonados .....	35
II.2.4.1	Reacción de Michaelis-Arbuzov .....	36
<b>II.3</b>	<b>NANOCIENCIA.....</b>	<b>37</b>
II.3.1	Nanotecnología.....	37
II.3.2	Nanoestructuras metálicas .....	37
II.3.3.1	Síntesis y estabilización.....	39
II.3.3.2	Estabilización con polielectrolitos.....	41
II.3.3.3	Resonancia de plasmón superficial (SPR) .....	42
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>.....</b>	<b>43</b>
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>.....</b>	<b>43</b>
III.1	Equipos .....	43
III.2	Reactivos.....	44
III.3	Síntesis.....	45
III.3.1	Síntesis del monómero <i>p</i> -BFAA.....	47
III.3.2	Síntesis del monómero <i>o</i> -BFAA.....	47
III.3.3	Síntesis del polímero poli( <i>p</i> -BFAA).....	48
III.3.4	Síntesis del polímero poli( <i>o</i> -BFAA).....	49
III.3.5	Síntesis del polímero poli( <i>p</i> -AAFdEF).....	49
III.3.6	Síntesis del polímero poli( <i>o</i> -AAFdEF).....	50
III.3.7	Síntesis del polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF) .....	50
III.3.8	Síntesis del polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF) .....	50

III.3.9 Síntesis de nanopartículas de Au usando los polielectrolitos ácido poli( <i>p</i> -AAFF) y ácido poli( <i>o</i> -AAFF) .....	51
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>52</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>52</b>
<b>IV.1 Obtención de los monómeros <i>p</i>-BFAA y <i>o</i>-BFAA .....</b>	<b>52</b>
IV.1.1 Caracterización de <i>p</i> -bromoanilina.....	52
IV.1.1.1 Descripción del espectro IR de la materia prima <i>p</i> -bromoanilina.....	52
IV.1.2 Caracterización del monómero <i>p</i> -BFAA.....	53
IV.1.2.1 Propiedades físicas .....	53
IV.1.2.2 Descripción del espectro IR del monómero <i>p</i> -BFAA.....	53
IV.1.2.3 Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del monómero <i>p</i> -BFAA.....	54
IV.1.2.4 Descripción del espectro RMN- <sup>13</sup> C del monómero <i>p</i> -BFAA.....	55
IV.1.3 Caracterización de <i>o</i> -bromoanilina.....	56
IV.1.3.1 Descripción del espectro IR de la materia prima <i>o</i> -bromoanilina.....	56
IV.1.4 Caracterización del monómero <i>o</i> -BFAA.....	57
IV.1.4.1 Propiedades físicas .....	57
IV.1.4.2 Descripción del espectro IR del monómero <i>o</i> -BFAA.....	57
IV.1.4.3 Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del monómero <i>o</i> -BFAA.....	58
IV.1.4.4 Descripción del espectro RMN- <sup>13</sup> C del monómero <i>o</i> -BFAA.....	59
<b>IV.2 Obtención de los polímeros poli(<i>p</i>-BFAA) y poli(<i>o</i>-BFAA).....</b>	<b>60</b>
IV.2.1 Caracterización del poli( <i>p</i> -BFAA) .....	60
IV.2.1.1 Propiedades físicas .....	60
IV.2.1.2 Descripción del espectro IR del poli( <i>p</i> -BFAA) .....	60
IV.2.1.3 Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del poli( <i>p</i> -BFAA) .....	61
IV.2.2 Caracterización del poli( <i>o</i> -BFAA) .....	62
IV.2.2.1 Propiedades físicas .....	62

IV.2.2.2	Determinación del peso molecular del poli( <i>o</i> -BFAA)	62
IV.2.2.3	Descripción del espectro IR del poli( <i>o</i> -BFAA)	63
IV.2.2.4	Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del poli( <i>o</i> -BFAA)	63
<b>IV.3</b>	<b>Obtención de los polímeros modificados poli(<i>p</i>-AAFdEF) y poli(<i>o</i>-AAFdEF)</b>	<b>64</b>
IV.3.1	Caracterización del poli( <i>p</i> -AAFdEF)	64
IV.3.1.1	Propiedades físicas	64
IV.3.1.2	Descripción del espectro IR del poli( <i>p</i> -AAFdEF)	64
IV.3.1.3	Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del polímero poli( <i>p</i> -AAFdEF)	65
IV.3.2	Caracterización del poli( <i>o</i> -AAFdEF)	66
IV.3.2.1	Propiedades físicas	66
IV.3.2.2	Descripción del espectro IR del poli( <i>o</i> -AAFdEF)	66
IV.3.2.3	Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del polímero poli( <i>o</i> -AAFdEF)	67
<b>IV.4</b>	<b>Obtención de los polielectrolitos poli(<i>p</i>-AAFF) y ácido poli(<i>o</i>-AAFF)</b>	<b>68</b>
IV.4.1	Caracterización del ácido poli( <i>p</i> -AAFF)	68
IV.4.1.1	Propiedades físicas	68
IV.4.1.2	Descripción del espectro IR del polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF)	68
IV.4.1.3	Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF)	69
IV.4.1.4	Cálculo del porcentaje de hidrólisis del polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF)	70
IV.4.2	Caracterización del ácido poli( <i>o</i> -AAFF)	70
IV.4.2.1	Propiedades físicas	70
IV.4.2.2	Descripción del espectro IR del polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF)	70
IV.4.2.3	Descripción del espectro RMN- <sup>1</sup> H del polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF)	71
<b>IV.5</b>	<b>Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por los polielectrolitos ácido poli(<i>p</i>-AAFF) y ácido poli(<i>o</i>-AAFF)</b>	<b>72</b>
IV.5.1	Nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF)	72
IV.5.2	Nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF)	76

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>87</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

Figura I. 1 Campo de estudio de la nanotecnología.....	21
--	----

### CAPITULO II

Figura II. 1 Clasificación de polímeros de acuerdo al tipo de monómeros que lo constituyen .....	26
Figura II. 2 Clasificación de polímeros de acuerdo a la estructura de la cadena .....	26
Figura II. 3 Ejemplos de estructuras de polímeros de acuerdo a su comportamiento térmico a) Termoplástico y b) Termoestable .....	27
Figura II. 4 Etapas de la polimerización vinílica vía radicales libres .....	28
Figura II. 5 Generación de radicales e iniciación de la polimerización por radicales libres .....	28
Figura II. 6 Reacción de propagación y generación de una cadena en crecimiento .....	28
Figura II. 7 Terminación de la reacción de polimerización.....	29
Figura II. 8 Mecanismo de polimerización catiónica .....	30
Figura II. 9 Estireno, monómero capaz de sufrir una reacción de polimerización catiónica .....	30
Figura II. 10 Polimerización aniónica para la obtención del polimetilmetacrilato.....	31
Figura II. 11 Obtención del poli(etilenterftalato) (PET) mediante una polimerización por etapas...32	
Figura II. 12 Clasificación de los polielectrolitos de acuerdo a la localización de los sitios cargados .....	33
Figura II. 13 Esquema general de la reacción de Michaelis-Arbuzov.....	36
Figura II. 14 Mecanismo de la reacción de Michaelis-Arbuzov.....	37
Figura II. 15 Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica .....	38

Figura II. 16 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	39
Figura II. 17 Formación de nanoestructuras coloidales de Au por el método de reducción .....	40
Figura II. 18 Tipos de estabilización de coloides metálicos nanoestructurados: estabilización electrostática (A) y estabilización estérica (B) .....	41
Figura II. 19 Formación de dipolos por la interacción de la radiación electromagnética con la superficie de la nanopartícula.....	42

### CAPÍTULO III

Figura III. 1 Ruta de síntesis de los polielectrolitos ácidos poli( <i>p</i> - y <i>o</i> -AAFF) .....	46
--	----

### CAPÍTULO IV

Figura IV. 1 Espectro IR de <i>p</i> -bromoanilina.....	53
Figura IV. 2 Espectro IR del monómero <i>p</i> -BFAA.....	54
Figura IV. 3 Espectro de RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del monómero <i>p</i> -BFAA en DMSO-d <sub>6</sub> .....	55
Figura IV. 4 Espectro de RMN- <sup>13</sup> C a 100 MHz del monómero <i>p</i> -BFAA en DMSO-d <sub>6</sub> .....	56
Figura IV. 5 Espectro IR de la <i>o</i> -bromoanilina .....	57
Figura IV. 6 Espectro IR del monómero <i>o</i> -BFAA.....	58
Figura IV. 7 Espectro de RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del monómero <i>o</i> -BFAA en CDCl <sub>3</sub> .....	59
Figura IV. 8 Espectro de RMN- <sup>13</sup> C a 100 MHz del monómero <i>o</i> -BFAA en CDCl <sub>3</sub> .....	60
Figura IV. 9 Espectro IR del poli( <i>p</i> -BFAA) .....	61
Figura IV. 10 Espectro de RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del poli( <i>p</i> -BFAA) en DMSO-d <sub>6</sub> .....	62
Figura IV. 11 Espectro IR del poli( <i>o</i> -BFAA) .....	63
Figura IV. 12 Espectro de RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del poli( <i>o</i> -BFAA) en CDCl <sub>3</sub> .....	64
Figura IV. 13 Espectro IR del poli( <i>p</i> -AAFdEF).....	65
Figura IV. 14 Espectro de RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del poli( <i>p</i> -AAFdEF) en DMSO-d <sub>6</sub> .....	66
Figura IV. 15 Espectro IR del polímero poli( <i>o</i> -AAFdEF) .....	67
Figura IV. 16 Espectro de RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del poli( <i>o</i> -AAFdEF) en CD <sub>3</sub> OD.....	68
Figura IV. 17 Espectro IR del polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF).....	69

Figura IV. 18 Espectro RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF) en DMSO-d <sub>6</sub> .....	69
Figura IV. 19 Espectro IR del polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF).....	71
Figura IV. 20 Espectro RMN- <sup>1</sup> H a 400 MHz del polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF) en CD <sub>3</sub> OD.....	72
Figura IV. 21 Fotografías de las soluciones coloidales con diferente proporción v:v del polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF) y HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O tomadas a los 5 segundos (A) y a los 30 días de reacción (B) .....	73
Figura IV. 22 Espectros UV-Vis de la solución coloidal preparada en proporción 1:1, polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF):HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O.....	74
Figura IV. 23 Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 1:3, ácido poli( <i>p</i> -AAFF): HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O .....	74
Figura IV. 24 Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 3:1 ácido poli( <i>p</i> -AAFF): HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O .....	75
Figura IV. 25 Imágenes de TEM e histogramas de distribución de tamaño de Au-NPs formadas por el ácido poli( <i>p</i> -AAFF) en la solución con proporción 3:1 polielectrolito:HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O.....	76
Figura IV. 26 Fotografías de las soluciones coloidales con diferente proporción v:v del polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF) y HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O tomadas a los 5 segundos (A) y a los dos meses de reacción (B).....	77
Figura IV. 27 Espectro de UV-Vis de la solución del polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF): HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O en proporción 1:1 .....	78
Figura IV. 28 Imágenes de TEM e histograma de distribución de tamaño de Au-NPs formadas por el ácido poli( <i>o</i> -AAFF) en a solución coloidal con proporción 1:1 polielectrolito:HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O .	79
Figura IV. 29 Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 1:3 ácido poli( <i>o</i> -AAFF): HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O .....	80
Figura IV. 30 Imágenes de TEM de Au-NPs formadas por el ácido poli( <i>o</i> -AAFF) en proporción 1:3 polielectrolito: HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O .....	80
Figura IV. 31 Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 3:1 polímero ácido poli( <i>o</i> -AAFF): HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O .....	81
Figura IV. 32 Imágenes de TEM e histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de Au formadas por el ácido poli( <i>o</i> -AAFF) en proporción 3:1 polielectrolito: HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O .....	82

## ANEXO 1

Figura A. 1 Diagrama de correlación COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) del monómero <i>o</i> -BFAA en $\text{CDCl}_3$ .....	87
Figura A. 2 Diagrama de correlación HSQC ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , a 1 enlace) del monómero <i>o</i> -BFAA en $\text{CDCl}_3$ ...	88
Figura A. 3 Diagrama de correlación HMBC ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , 2 y 3 enlaces) del monómero <i>o</i> -BFAA en $\text{CDCl}_3$ .....	89
Figura A. 4 Diagrama de correlación COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) del monómero <i>p</i> -BFAA en $\text{DMSO-d}_6$ .....	90
Figura A. 5 Diagrama de correlación HSQC ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , a 1 enlace) del monómero <i>p</i> -BFAA en $\text{DMSO-d}_6$ .....	91
Figura A. 6 Diagrama de correlación HMBC ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , 2 y 3 enlaces) del monómero <i>p</i> -BFAA en $\text{DMSO-d}_6$ .....	92

## ÍNDICE DE TABLAS Y ECUACIONES

Tabla II. 1 Grupos funcionales más comunes en polielectrolitos.....	34
Tabla III.1 Reactivos y disolventes.....	44
Tabla IV. 1 Resultados de GPC para el poli( <i>o</i> -BFAA) .....	62
Tabla IV. 2 Datos de las soluciones coloidales de nanopartículas de Au usando el polielectrolito ácido poli( <i>p</i> -AAFF).....	72
Tabla IV. 3 Datos de las soluciones coloidales de nanopartículas de Au usando el polielectrolito ácido poli( <i>o</i> -AAFF) .....	76
Ecuación I. 1 Cálculo del porcentaje de grupos no hidrolizados.....	80

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>°C</b>	Grados Centígrados
<b>A</b>	Absorbancia
<b>AIBN</b>	2,2'-azobisisobutironitrilo
<b>ATR</b>	Reflectancia Totalmente Atenuada
<b>Au-NP<sub>s</sub></b>	Nanopartículas de oro
<b>Cm</b>	Centímetros
<b>Cm<sup>-1</sup></b>	Número de onda
<b>COSY</b>	Correlation spectroscopy
<b>d</b>	Doble
<b>DMF</b>	N,N-dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DP</b>	Grado de polimerización
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
<b>g</b>	Gramos
<b>GPC</b>	Cromatografía de permeación en gel
<b>h</b>	Horas
<b>HMBC</b>	Heteronuclear multiple bond correlation
<b>HSQC</b>	Heteronuclear single quantum correlation
<b>Hz</b>	Hertz

<b>I<sub>p</sub></b>	Índice de polidispersidad
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>M</b>	Molar
<b>m</b>	Múltiple
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MHz</b>	Mega Hertz
<b>mL</b>	Mililitro
<b>M<sub>n</sub></b>	Peso molecular promedio en número
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso molecular promedio en peso
<b>ND</b>	No disponible
<b>nm</b>	Nanómetros
<b><i>o</i>-BFAA</b>	<i>o</i> -bromofenilacrilamida
<b><i>p</i>-BFAA</b>	<i>p</i> -bromofenilacrilamida
<b>PEI</b>	Polietilenimina
<b>PEL</b>	Polielectrolito
<b>PET</b>	Poli(etilentereftalato)
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>poli(<i>o</i>-AAFdEF)</b>	poli ( <i>o</i> -acriloilaminofenildietilfosfonato)
<b>poli(<i>o</i>-AAFF)</b>	poli ( <i>o</i> -acriloilaminofenilfosfónico)

<b>poli(<i>p</i>-AAFdEF)</b>	poli ( <i>p</i> -acriloilaminofenildietilfosfonato)
<b>poli(<i>p</i>-AAFF)</b>	poli ( <i>p</i> -acriloilaminofenilfosfónico)
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>RMN-<sup>13</sup>C</b>	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
<b>RMN-2D</b>	Resonancia Magnética Nuclear Bidimensional
<b>s</b>	Simple
<b>S<sub>N</sub>2</b>	Reacción de Sustitución Nucleofílica
<b>SPR</b>	Resonancia de Plasmón Superficial
<b>t</b>	Triple
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopía Ultravioleta Visible
<b>δ</b>	Desplazamiento químico

## INTRODUCCIÓN

Actualmente un gran número de científicos se dedican al estudio de los polímeros, incluso, algunos de ellos han llamado a nuestro tiempo “la era de los polímeros”, aunque en realidad siempre hemos vivido en la era de los polímeros. En la antigua Grecia se clasificaba todo material como animal, vegetal o mineral. Los alquimistas dieron mucha importancia a los minerales, mientras que los artesanos medievales se la daban a los materiales vegetales y animales, los cuales en su mayoría son polímeros y son importantes para la vida tal y como la conocemos [1]. Hoy en día, cuando se habla de polímeros generalmente se hace referencia a *polímeros orgánicos sintéticos*, cada año se producen en el mundo alrededor de 125 millones de toneladas de polímeros sintéticos como el polietileno o el poliestireno, la mayoría para ser utilizados en productos de gran consumo. El número de personas que trabajan en la producción y el desarrollo de polímeros actualmente es muy alto [2].

Un tipo de polímeros son los polielectrolitos, los cuales además de tener una función esencial en la fisiología humana y en mecanismos celulares se han encontrado aplicaciones importantes en los campos de la ciencia y la ingeniería. Sus aplicaciones en la química se centran principalmente en materiales, coloides y química analítica. Recientemente se han reportado estudios de polielectrolitos con ácido fosfónico ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) y, en comparación con polímeros sulfonados ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), los polielectrolitos funcionalizados con ácido fosfónico poseen mayor conductividad de protones a temperaturas elevadas y bajos grados de hidratación, mejor estabilidad térmica y menor hinchamiento [3].

En la actualidad, las nanopartículas de diferente naturaleza son utilizadas en diversas áreas de la ciencia como medicina, óptica, física, biología o química debido a sus excelentes propiedades y numerosas aplicaciones que de ellas se derivan [4]. Las nanopartículas metálicas presentan propiedades que difieren significativamente de las propiedades del metal en bulto. En particular, las nanopartículas de oro ( $\text{Au-NP}_s$ ) han sido objeto de un gran número de publicaciones. Se ha demostrado que  $\text{Au-NP}_s$  de diámetros entre 1 y 10 nm tienen propiedades ópticas y catalíticas interesantes. En casi todos los casos reportados hasta ahora el tamaño y la estabilidad coloidal de las  $\text{Au-NP}_s$  deben ser atendidos por agentes de superficie, como por ejemplo los ligantes unidos químicamente a la superficie de  $\text{Au-NP}_s$ , los cuales influyen en su estructura electrónica y por lo tanto cambian sus propiedades ópticas [5].

## JUSTIFICACIÓN

El estudio y la síntesis de polielectrolitos son de gran importancia por su capacidad de disociarse en solución acuosa y por participar en procesos de intercambio iónico. Los polímeros fosfonados han sido estudiados debido a que mejoran la adhesión en pinturas y pegamentos, también se emplean en la composición de fibras y películas de alta resistencia mecánica o intercambiadores de iones sintéticos. Recientemente, estos materiales se han aplicado en el campo de la biomedicina como agentes para la liberación controlada de fármacos, también se usan en celdas de combustible, síntesis electro-orgánica, catálisis y en la síntesis de nanopartículas.

La superioridad de los polímeros, en comparación con moléculas orgánicas pequeñas, se basa en el hecho de que estas macromoléculas pueden formar una capa alrededor de las Au-NP<sub>s</sub> y pueden proporcionar una excelente capacidad contra la aglomeración en diversas condiciones (básicas, ácidas y temperaturas elevadas). Además, hay otros beneficios interesantes que emanan del uso de polímeros funcionales tales como, la capacidad del libre ensamble en nanoestructuras, por lo tanto, actúan como agentes que pueden dirigir la estructura durante el crecimiento del cristal.

Generalmente la síntesis de nanopartículas metálicas requiere de disolventes orgánicos y de agentes reductores para los iones metálicos (por ejemplo NaBH<sub>4</sub> e hidracina) entre otros productos que requieren del uso de reactivos que no son tan amigables con el medio ambiente. Por lo que se propone que en este trabajo la síntesis de nanopartículas de Au con los polielectrolitos ácido poli(*p*-A AFF) y ácido poli(*o*-A AFF) se lleve a cabo en ausencia de agentes reductores y usando agua como disolvente, evitando así el uso de disolventes y reactivos tóxicos.

## OBJETIVOS

### **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar los polielectrolitos ácidos poli(*p*-acriloilaminofenilfosfónico) [poli(*p*-AAFF)], y poli(*o*-acriloilaminofenilfosfónico) [poli(*o*-AAFF)] a partir de sus respectivos polímeros fosfonados para utilizarlos como agentes reductores y estabilizantes de nanopartículas de Au.

### **Objetivos particulares**

- 1.- Sintetizar los monómeros *p*-BFAA y *o*-BFAA a partir de los isómeros *p*- y *o*-bromoanilina.
- 2.- Sintetizar los polímeros poli(*p*-BFAA), y poli(*o*-BFAA), por medio de una polimerización vía radicales libres utilizando AIBN como iniciador de radicales.
- 3.- Sintetizar los polímeros poli(*p*-AAFdEF) y poli(*o*-AAFdEF) mediante una reacción del tipo Michaelis-Arbuzov, utilizando trietilfosfito para la modificación química del polielectrolito.
- 4.- Estudiar las capacidad reductora y estabilizadora de los polielectrolitos ácidos poli(*p*-AAFF) y poli(*o*-AAFF) en la formación y estabilización de nanopartículas de Au.

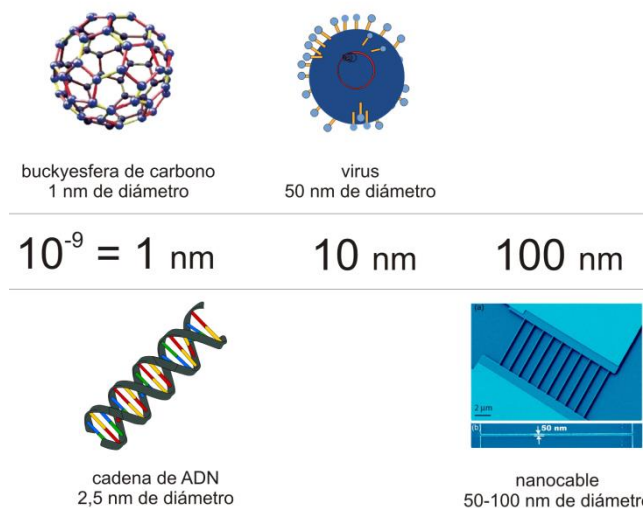
# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

A finales del año 1959, en la reunión anual de la *American Physical Society*, Richard Feynman pronunció un famoso discurso en el Instituto Tecnológico de California, titulado “*There is Plenty of Room at the bottom*”, en dicha conferencia dejó una cita para la posteridad “A mi modo de ver, los principios de la Física no se pronuncian en contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo”. Este físico considerado el padre de la nanociencia, abrió una nueva puerta en el ámbito científico tras proponer la fabricación de materiales de dimensiones atómicas o moleculares. Hubo que esperar varios años para que el avance de las técnicas experimentales, propuesta en buena medida por los químicos, hiciera posible observar los materiales a escala atómica. Fue a partir de entonces cuando comenzó el gran desarrollo de la nanotecnología.

La nanociencia y la nanotecnología se encargan del estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales de tamaño nanométrico. La riqueza científica de este campo reside en el peculiar hecho de que cuando la materia es manipulada a una escala tan pequeña, ésta presenta propiedades y fenómenos totalmente novedosos [6, 7].

La nanoescala hace referencia a dimensiones cuyo rango se comprende entre 1 y 100 nm. En la Figura I.1 se puede apreciar de un mejor modo cuál es el intervalo en el que se desenvuelve la nanotecnología.



**Figura I. 1** Campo de estudio de la nanotecnología

El concepto “Nanotecnología” fue creado en 1974 por el Profesor Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencias de Tokio, durante ese año la nanotecnología comenzó a crecer con fuerza y condujo a los científicos a trabajar con empeño en distintos temas. La idea de que en algún sentido se podría tocar los átomos y las moléculas surgió en la década de los 80, cuando científicos apoyados por la teoría propuesta por el Dr. Eric Drexler consiguieron manipular los átomos y las moléculas. Drexler enfatizó su trabajo en el ensamblaje molecular imaginando pequeños robots construidos a escala microscópica, capaces de manipular y colocar los átomos en un lugar adecuado dentro de la estructura atómica del material con la finalidad de construir moléculas únicas, precisas y muy particulares[8].

Smalley mencionaba diversos problemas asociados a la idea de fabricar o manipular un objeto átomo por átomo a los cuales le llamaba dedos gordos (*fat fingers*) y dedos pegajosos (*sticky fingers*), que impedirían dicha manipulación, a lo que Drexler respondía que eso era un problema de ingeniería y no un problema fundamental que impidiera llevar a cabo la idea. En 1986 Drexler logra publicar el primer libro sobre nanotecnología titulado *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* [9].

En 1985 se encontró por primera vez el Fullerenos o  $C_{60}$ , el cual cuenta con excelentes características físicas, químicas, matemáticas y es la tercera forma alotrópica más estable del carbono [10]. En 1991 Sumio Iijima descubrió los nanotubos de carbono, los cuales podemos imaginar como una lámina de grafito enrollada para formar un tubo, con enlaces al final de ella para cerrar sus extremos. Dependiendo de su grado de enrollamiento y de cómo se conforma la lámina original se pueden dar distintos diámetros y geometría interna, de tal forma que podemos encontrar múltiples aplicaciones ya sean eléctricas, mecánicas o térmicas [8, 11].

En 1993 se da el primer informe sobre nanociencia realizado por la Casa Blanca. El libro *Engines of Creation*, se envió a la administración de la Universidad de Rice y estimuló la creación del primer centro de nanotecnología. Para el año de 1997 surge la primera empresa dedicada a desarrollar materiales nanoestructurados e integrarlos en nuevos productos de áreas diversas como la industria automotriz, aeroespacial, marítima, de salud y en alimentos. En el área de la investigación los artículos indexados sobre nanotecnología han ido en aumento a partir del año 2000, como consecuencia del gran impacto en esta área, de tal modo que entre el año de 1991 y 1998 en Estados Unidos se creó el primer programa enfocado a nanopartículas y la fundación de la asociación llamada “*Partnerships in Nanotechnology*” [8].

Las nanopartículas de oro han recibido gran atención debido a sus inusuales propiedades y a sus importantes aplicaciones en catálisis, sensores y biología, entre otras

áreas. El oro se ha considerado como uno de los metales más preciosos, además de usarse desde siempre como símbolo de pureza, valor, realeza, etc. A pesar de que el oro coloidal fuese conocido desde la antigüedad, fue hasta 1857 cuando Michael Faraday realizó el primer estudio científico sobre esta materia. Su principal contribución conceptual radica en reconocer que en las suspensiones coloidales el oro está presente en estado metálico, además, desarrolló nuevos métodos de preparación tanto físicos como químicos para oro coloidal e investigó las propiedades ópticas de películas finas preparadas con disoluciones coloidales secas, observando cambios reversibles de color de las películas bajo compresión mecánica [12].

Durante el siglo XX se publicaron y revisaron varios métodos para la preparación de oro coloidal basados en la reducción de sales de oro con agentes orgánicos reductores siendo el más popular el método desarrollado por Turkevich en 1940 y que procede por reducción con citrato, conduciendo a partículas muy homogéneas en el rango de tamaños comprendido entre 9 y 120 nm [13]. A pesar de que algunos métodos de síntesis de nanopartículas se conocen desde hace tiempo, recientemente se ha producido un incremento en el desarrollo de tales métodos, dedicados específicamente a la síntesis de nanopartículas para la construcción de dispositivos y nanoestructuras.

En la fabricación de nanopartículas, un tamaño pequeño no es el único requisito sino que, para una aplicación práctica, las condiciones del proceso necesitan controlarse de manera que se obtengan nanopartículas con las características siguientes:

- 1) Tamaño idéntico de las nanopartículas (muestras monodispersas)
- 2) Forma o morfología idéntica
- 3) Composición química, específica y controlada tanto del núcleo como de la superficie modificada
- 4) Estructura cristalina parecida
- 5) Ausencia de fenómenos de agregación de forma que, si ocurre la aglomeración, las nanopartículas puedan redispersarse con facilidad

A partir del impulso que tuvo la nanotecnología en diversas áreas de aplicación también comenzaron a surgir nuevos métodos para sintetizar nanopartículas y mantenerlas estables por periodos prolongados, en estos casos se aplica el método denominado de “abajo hacia arriba” en el cual también se utilizan polielectrolitos modificados químicamente que permiten el intercambio de iones entre el grupo funcional del polímero y el ion metálico.

Algunos polielectrolitos sintetizados contienen en su estructura grupos funcionales como el ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), el ácido arsónico ( $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ) o el ácido fosfónico ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ), entre otros, por ejemplo, en 2010 J. García Serrano y colaboradores describieron polielectrolitos con los grupos ( $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ) útiles como agentes reductores y estabilizadores de nanopartículas de Au y Ag [14].

# CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

### II.1 POLÍMEROS

#### II.1.1 Definición

Un polímero es definido por la IUPAC como una molécula de peso molecular relativamente alto cuya estructura está comprendida por la repetición de unidades derivadas de moléculas de peso molecular bajo llamadas monómeros y que son capaces de reaccionar consigo mismas o con otros monómeros mediante el proceso de polimerización. El término de “peso molecular relativamente alto”, se refiere a que al introducir o remover una o varias de estas unidades de bajo peso molecular no varían las propiedades del polímero [15].

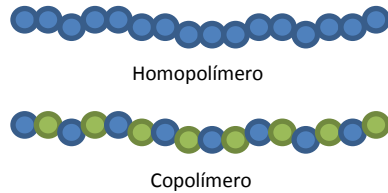
La palabra polímero se deriva del griego *poli* (muchos) y *meros* (partes). El peso molecular elevado de un polímero se alcanza por la unión repetida de moléculas pequeñas (monómeros), dicha unión se realiza en secuencia de una molécula detrás de otra y la estructura molecular que resulta es una cadena de eslabones consecutivos unidos entre sí mediante enlaces covalentes. El número de eslabones que componen esta cadena o número de moléculas de monómero que se han unido en secuencia es su “grado de polimerización (DP)” [1, 16].

#### II.1.2 Clasificación

Debido a su gran variedad, los polímeros se pueden clasificar de diferentes maneras, algunas de ellas se describen a continuación y se ejemplifican en la Figura II.1.

De acuerdo al tipo de unidades monoméricas distintas en la cadena polimérica, los polímeros se clasifican en:

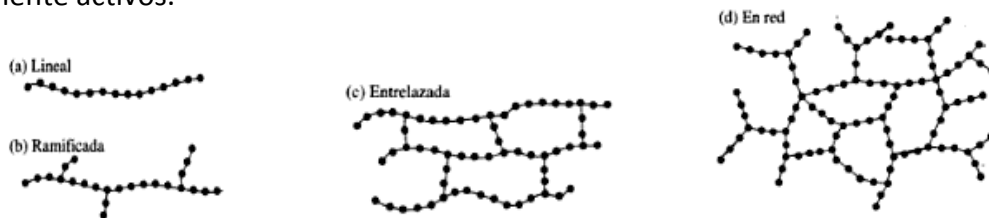
- 1) **Homopolímeros:** Es el tipo de polímeros más sencillos, se denota el caso de una cadena que está formada por unidades monoméricas idénticas (excepto los grupos finales) ordenadas en una secuencia lineal.
- 2) **Copolímeros:** Es el caso que se presenta cuando los polímeros tienen dos o más tipos de unidades monoméricas en la misma cadena [17], es decir el polímero está constituido de dos o más tipos de monómeros.



**Figura II. 1** Clasificación de polímeros de acuerdo al tipo de monómeros que lo constituyen

Durante la polimerización los monómeros se unen mediante enlaces covalentes, formando una cadena de polímero. Debido a su resistencia, los enlaces covalentes también se conocen como enlaces primarios. Las cadenas de polímero están por su parte enlazadas entre sí mediante interacciones o enlaces secundarios (van der Waals, enlaces iónicos o puentes de hidrógeno), los cuales son más débiles que los primarios [18] de tal forma que los polímeros adoptan diversas estructuras como se muestra en la Figura II.2, dando lugar a la siguiente clasificación [18]:

- 1) **Lineales:** En estos polímeros, las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas, largas y flexibles.
- 2) **Ramificados:** Son aquellos en los que cadenas o ramas laterales se enlazan a la cadena principal durante la síntesis del polímero incrementando la resistencia a la deformación y al agrietamiento por esfuerzo.
- 3) **Enlace cruzado o entrelazados:** Son los polímeros que tienen cadenas adyacentes unidas por enlaces covalentes.
- 4) **En red:** Están formados de redes espaciales (tridimensionales) con tres o más enlaces covalente activos.



**Figura II. 2** Clasificación de polímeros de acuerdo a la estructura de la cadena

Una manera de clasificar a los polímeros en función de su comportamiento térmico es:

- 1) **Termoplásticos:** Son polímeros que se comportan de manera plástica y dúctil, al calentarlos para darles forma y después enfriarlos, de este modo adquieren y conservan la forma que se les dio. Se pueden calentar cierto número de veces para darles nuevas formas sin que haya un cambio significativo en sus propiedades [19, 20].
- 2) **Termoestables:** Son aquellos polímeros que no pueden fluir por efecto de la temperatura para ser moldeados. Tienden a ser resinas de mucha rigidez y al

someterlos a elevadas temperaturas se promueve la descomposición química del polímero (carbonización).

- 3) Elastómeros:** Son polímeros que poseen cadenas con mucha libertad de movimiento molecular (flexibilidad). Son infusibles e insolubles como por ejemplo el caucho natural y el sintético entre otros [21].



**Figura II. 3** Ejemplos de estructuras de polímeros de acuerdo a su comportamiento térmico a) Termoplástico y b) Termoestable

### II.1.3 Reacciones de polimerización

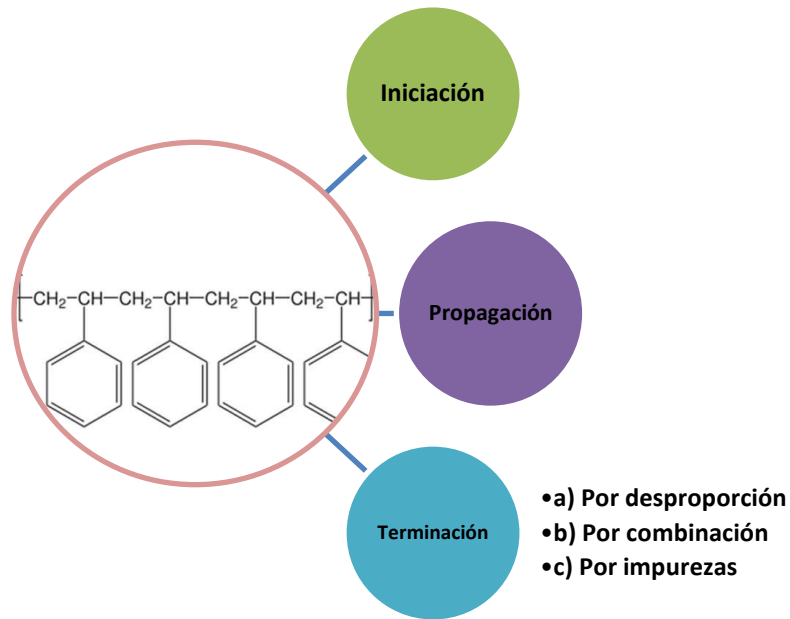
Los monómeros se pueden enlazar para formar moléculas de mayor peso molecular mediante un proceso químico llamado *reacción de polimerización*. Los procesos de polimerización son complejos [21]. A continuación se describen los procesos básicos de polimerización: en cadena y por etapas.

#### II.1.3.1 Polimerización en cadena

La polimerización en cadena se desarrolla de manera rápida, y las especies precursoras continuarán la propagación de la reacción hasta el final. El mecanismo de crecimiento de cadena involucra la adición de monómero al extremo reactivo de la cadena en crecimiento. Dependiendo del monómero y el iniciador usados, las especies químicas pueden ser radicales libres, carbocationes o carbaniones [1, 2].

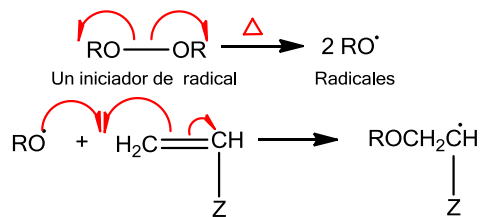
##### II.1.3.1.1 Polimerización vía radicales libres o radicalaria

Esta polimerización es producto de una reacción en cadena que básicamente se lleva a cabo en tres etapas: 1) Iniciación, que consiste en la reacción de un radical con una molécula de monómero para generar un macro-radical 2) Propagación, adición en cadena del monómero al macro-radical y 3) Terminación, que puede llevarse a cabo por: a) Desproporción o dismutación, b) Combinación de dos cadenas en crecimiento, c) por acción de una impureza y c) combinación de la cadena con una impureza [22]. En la Figura II.4 se esquematizan las etapas de la polimerización vía radicales libres.



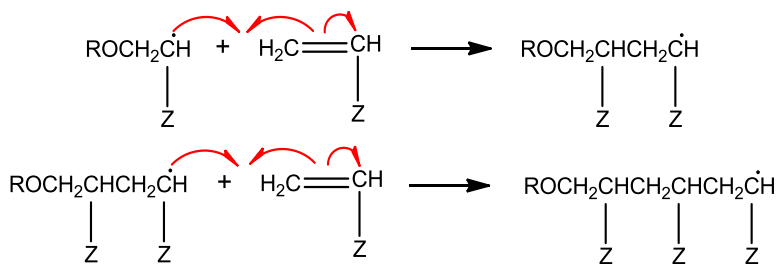
**Figura II. 4** Etapas de la polimerización vinílica vía radicales libres

- 1) Iniciación:** El iniciador se rompe homolíticamente y forma radicales, cada uno de ellos reacciona con una molécula de monómero y lo convierte en un macro-radical (Figura II.5).



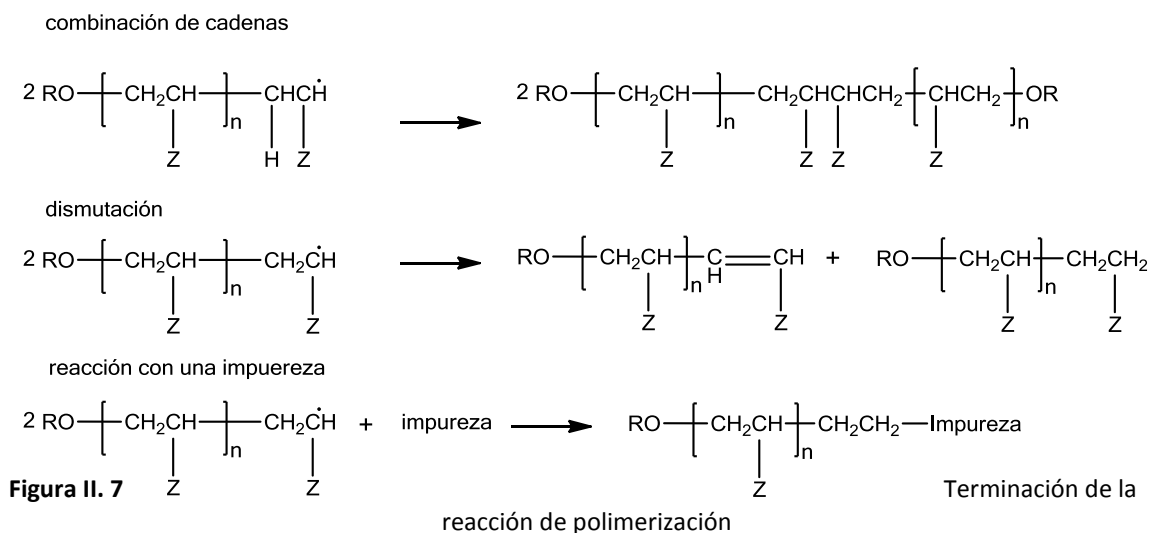
**Figura II. 5** Generación de radicales e iniciación de la polimerización por radicales libres

- 2) Propagación:** El macro-radical reacciona con otro monómero adicionando otra unidad monomérica a la cadena, generando una cadena en crecimiento. Esta cadena en crecimiento conserva en el extremo un *sitio de propagación* en esta reacción miles de monómeros se pueden adicionar uno por uno a la cadena en crecimiento (Figura II.6).



**Figura II. 6** Reacción de propagación y generación de una cadena en crecimiento

**3) Terminación:** Al final, la reacción en cadena se detiene por que se destruyen los sitios de propagación, esto sucede cuando (Figura II.7): a) Dos cadenas se combinan en sus sitios de propagación b) Dos cadenas sufren dismutación, una se oxida obteniendo un alqueno y la otra se reduce y forma un alcano como resultado de la transferencia de un átomo de hidrógeno, y finalmente c) Una cadena reacciona con una impureza que consume el radical (por ejemplo, el oxígeno) [23].



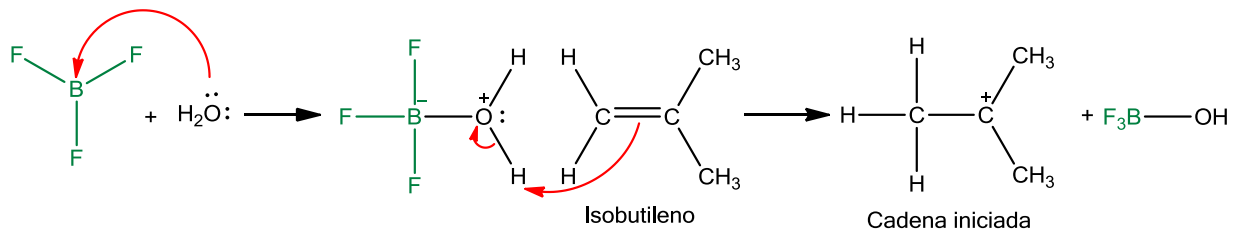
### II.1.3.1.2 Polimerización iónica

La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones, en lugar de radicales libres, como especies propagadoras de la cadena: estas pueden ser aniones o cationes, dependiendo del tipo de iniciador empleado [24].

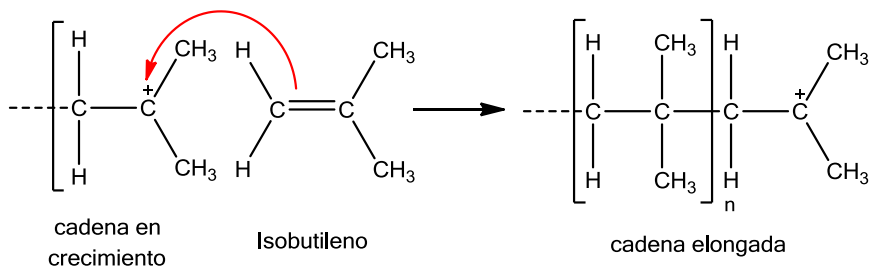
#### II.1.3.1.2.1 Catiónica

Las polimerizaciones catiónicas son en su mayoría polimerizaciones en cadena que involucran centros activos con carga positiva o electrófilos en el extremo de la cadena en crecimiento [25]. En la Figura II.8 se muestra el mecanismo correspondiente a ésta polimerización, en ella hay generación de carbocationes. En estas reacciones de polimerización, se utilizan ácidos para iniciar la reacción como por ejemplo el  $\text{BF}_3$  [2].

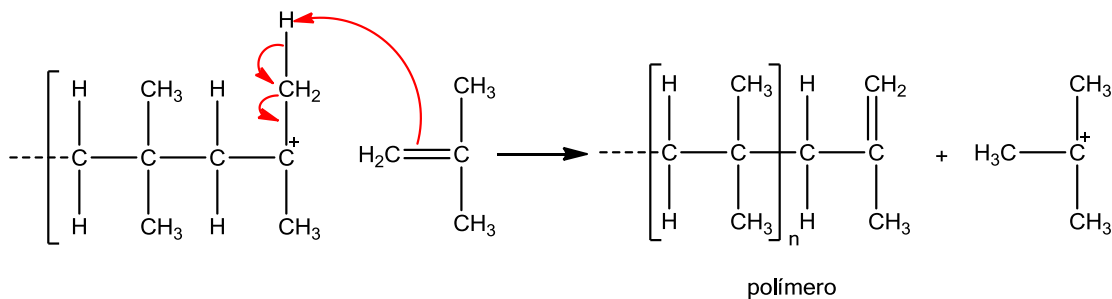
*Paso de iniciación:* el catalizador protona al monómero, iniciando la cadena.



*Paso de propagación:* se añade otra molécula de monómero a la cadena

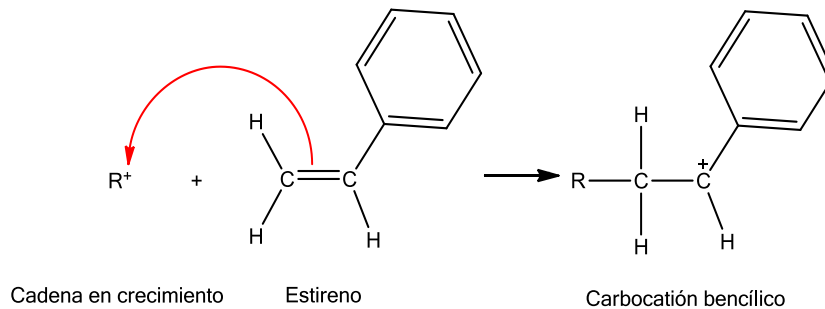


*Paso de terminación:* Reordenamiento iónico



**Figura II. 8** Mecanismo de polimerización catiónica

Una diferencia importante entre la polimerización catiónica y radicalaria es que el proceso catiónico necesita un monómero capaz de formar un carbocatión cuando reaccione con el extremo catiónico de la cadena en crecimiento, algunos monómeros forman intermediarios más estables que otros, la Figura II.9 muestra como ejemplo el estireno [2].



**Figura II. 9** Estireno, monómero capaz de sufrir una reacción de polimerización catiónica

### II.1.3.1.2.2. Aniónica

Los catalizadores para el tipo de reacción aniónica son de naturaleza básica [26]. Un mecanismo aniónico es propuesto para aquellos sistemas donde hay un metal fuertemente electropositivo en relación con el carbono (u otro átomo) en un extremo de la cadena en crecimiento, entonces el metal se convierte en un catión ya sea libre o bien unido a un carbanión en crecimiento. Bajo las condiciones experimentales apropiadas la terminación es espontánea, especialmente cuando se utilizan contraiones [27]. La polimerización aniónica se inicia con bases como  $\text{Li}^+\text{NH}_2^-$  o con compuestos organometálicos como el *n*-butil litio (Figura II.10), [24].

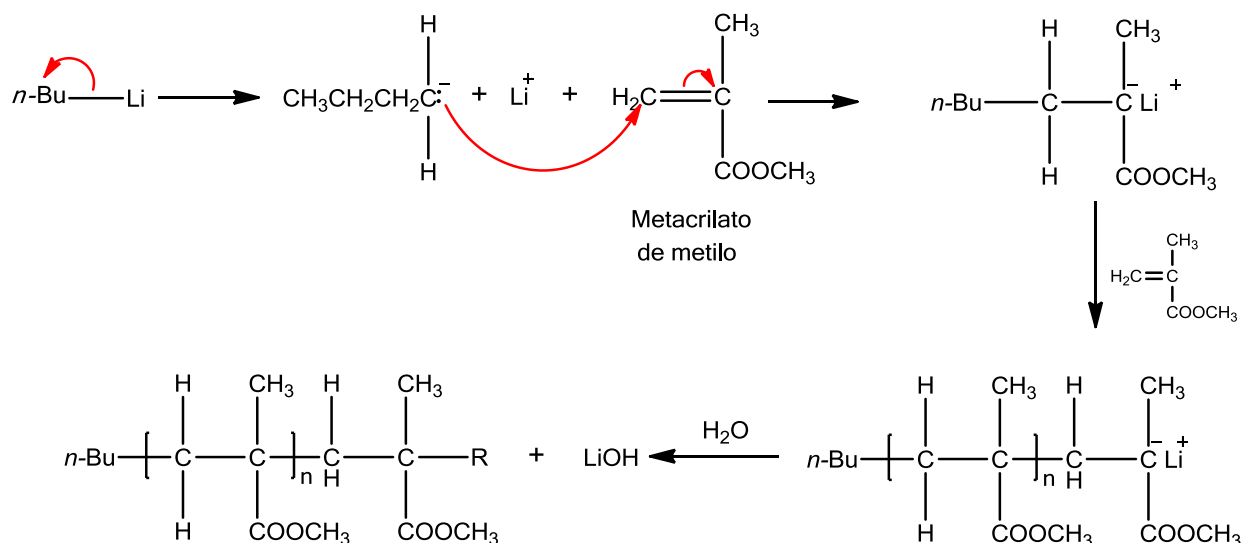
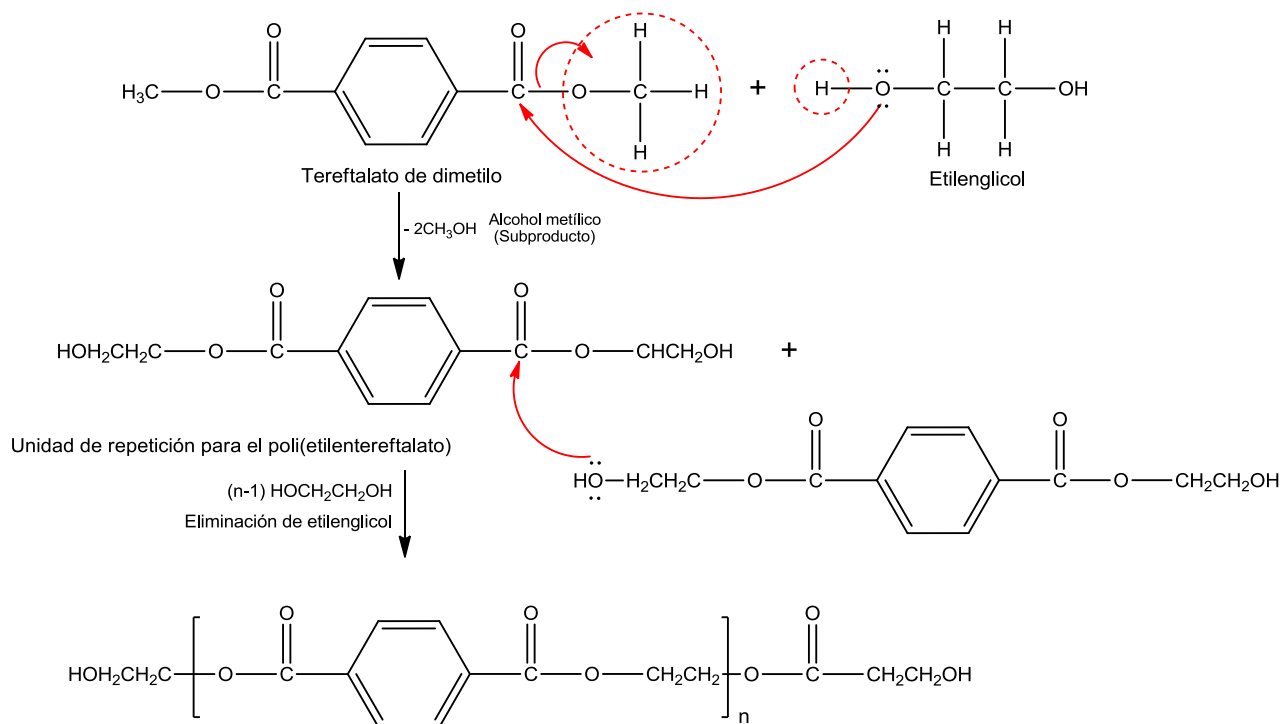


Figura II. 10 Polimerización aniónica para la obtención del polimetilmetacrilato

### II.1.3.2 Polimerización por etapas

Este mecanismo puede incluir diferentes monómeros como moléculas de inicio o precursoras, por ejemplo en la polimerización del dimetiltereftalato y del etilenglicol para la obtención del tereftalato de polietileno (PET) (Figura II.11). En esta polimerización el etilenglicol lleva a cabo un ataque nucleofílico a un grupo -OCH<sub>3</sub> (metoxi) que se encuentra en el extremo del dimetiltereftalato, obteniéndose un nuevo éster y alcohol metílico (CH<sub>3</sub>OH) como subproducto, esta reacción se repite obteniéndose otra molécula de metanol y el intermediario bis(2-hidroxi-etil)-tereftalato. Cada uno de los monómeros es bifuncional, lo cual significa que tiene dos grupos funcionales iguales o diferentes en el monómero que pueden reaccionar mediante una reacción de transesterificación y por lo tanto la polimerización continúa llevándose a cabo mediante esta reacción química.

Finalmente, se produce una cadena larga del polímero, es decir, un poliéster. La longitud de la cadena polimérica depende de la facilidad con la cual los monómeros puedan reaccionar [19].



**Figura II. 11** Obtención del poli(etilenterftalato) (PET) mediante una polimerización por etapas

## II.2 POLIELECTROLITOS

### II.2.1 Definición

De acuerdo a la IUPAC, un polielectrolito es un polímero en el que una proporción mayoritaria de las unidades que lo constituyen contienen grupos ionizables, iónicos o ambos. Los polielectrolitos son conocidos como polisales, ya que como sales, sus soluciones son conductoras de electricidad (se disocian generando especies cargadas en solución) y como polímeros poseen altos pesos moleculares y sus soluciones a menudo son viscosas [28]. La mayoría de los polímeros que se utilizan en soluciones, dispersiones y geles son producidos por reacciones vía radicales libres. Una vez preparados, los polímeros pueden ser modificados mediante reacciones de post-polimerización, como funcionalización y entrecruzamiento [29]. Los monómeros de estos polímeros pueden estar compuestos por grupos que presentan cargas (grupos iónicos) que pueden disociarse en un macro ion cargado y en pequeños contraiones cuando el polielectrolito se disuelve en un disolvente polar [30].

## II.2.2 Clasificación

Debido a la presencia de los grupos iónicos, los factores que determinan la clasificación de los polielectrolitos son:

### II.2.2.1 Naturaleza de la carga

Dependiendo del tipo de carga los polielectrolitos pueden ser:

- 1) **Catiónicos:** Portan carga positiva
- 2) **Aniónicos:** Portan carga negativa
- 3) **Anfolitos:** Portan cargas negativas y positivas

### II.2.2.2 Localización de los sitios cargados

La figura II.12 muestra la clasificación de los polielectrolitos de acuerdo a la localización de los sitios cargados.

- 1) **Tipo integral:** Los sitios cargados están ubicados en la cadena principal de la macromolécula.
- 2) **Tipo colgante:** Los sitios cargados están ubicados en cadenas laterales de la cadena principal.

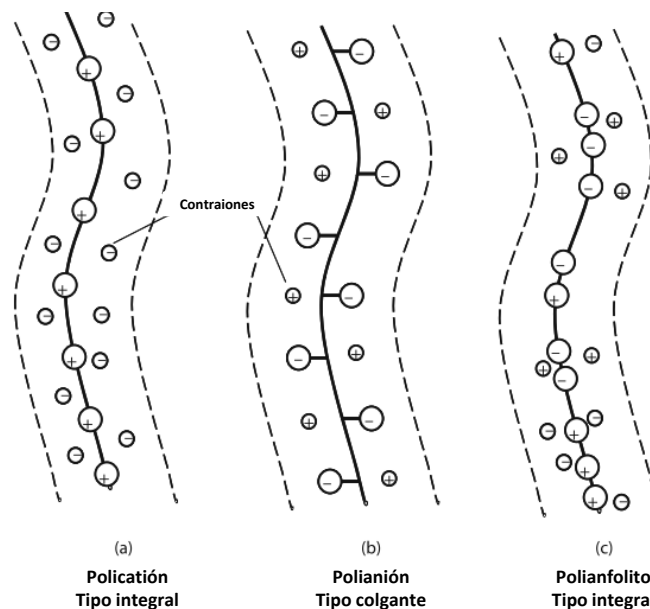


Figura II. 12 Clasificación de los polielectrolitos de acuerdo a la localización de los sitios cargados

### II.2.2.3 Grado de disociación

- 1) **Fuertes:** Disociables en todo el intervalo de pH en sistemas acuosos como por ejemplo el poli(estirensulfonato de sodio) y el poli(cloruro de alildimetil amonio).

2) **Débiles:** Disociables en un intervalo restringido de pH, como por ejemplo el poli(ácido acrílico) que se disocia poco en medio ácido y la poli(etilénimina) que permanece prácticamente sin disociar en medio alcalino.

En esta clasificación también se incluyen los **polianfolitos**, que son polielectrolitos que pueden ionizarse parcialmente, ya sea en medio ácido o en medio básico [31].

### II.2.3 Métodos de síntesis

En principio, cualquier polímero puede ser transformado en un polielectrolito por medio de la unión covalente de un número razonable de grupos iónicos en la cadena polimérica. Sin embargo, los grupos funcionales susceptibles de ionizarse en medio acuoso que pueden introducirse en estas cadenas son relativamente pocos. En la tabla II.1 se muestran los grupos funcionales más comúnmente encontrados en los polielectrolitos, tanto del tipo básico como del tipo ácido.

**Tabla II. 1** Grupos funcionales más comunes en polielectrolitos

Aniónicos		Catiónicos
-COO <sup>-</sup>	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
-CSS-	-O-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
-O-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>

Aun considerando solo sistemas lineales o ramificados, hoy en día se conoce una gama bastante amplia de polielectrolitos como son: los polisacáridos aniónicos y catiónicos y sus derivados ácidos nucleicos, entre otros.

Los polielectrolitos pueden ser preparados mediante los mecanismos tradicionales de polimerización como las reacciones vía radicales libres y por condensación, así como también por la modificación química de polímeros preformados [31].

#### II.2.3.1 Obtención de polielectrolitos por modificación química de polímeros

Los grupos funcionales de un polímero poseen la misma facilidad de reacción que sus respectivos monómeros, este hecho tiene una relación importante con su estabilidad, lo que hace posible las transformaciones químicas que pueden cambiar las propiedades de los polimerizados de manera controlada [32]. La modificación química de polímeros sintéticos puede ocurrir por cualquier reacción clásica de la química orgánica. Sin embargo, es importante puntualizar que la cinética y el mecanismo de estas reacciones pueden diferir grandemente para especies pequeñas. La reactividad de un grupo funcional en un polímero depende de:

- 1) La naturaleza de los grupos vecinos
- 2) La naturaleza, longitud y conformación de la cadena
- 3) La morfología del polímero
- 4) Las condiciones experimentales

Tomando en consideración que la concentración local de grupos funcionales de una macromolécula es muy alta aún en soluciones diluidas, se hace evidente que los efectos de los grupos vecinos son muy importantes. Las atracciones electrostáticas y las interacciones hidrofóbicas en la hidrólisis de poliésteres y poliamidas son ejemplos representativos de estos efectos.

El impedimento estérico juega un rol importante en la modificación de polímeros. Cuando un grupo lateral está muy cercano a la cadena puede impedir el ataque de los reactivos, particularmente si su volumen es grande. Esto ha sido experimentalmente observado en la hidrólisis catalizada enzimáticamente de grupos ésteres colgantes, donde la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la distancia del éster de la cadena polimérica, permitiendo buena accesibilidad de los grupos funcionales, disminuyendo impedimento estérico.

Las reacciones de modificación se pueden efectuar tanto en sistemas homogéneos como en sistemas heterogéneos. A menudo un polímero es soluble en el medio de reacción solo al comienzo pero en la medida que va progresando ésta solubilidad decrece. En estos casos la reactividad de los grupos sin reaccionar va disminuyendo y la velocidad de la reacción de modificación química disminuye o se hace cero.

La modificación química de polímeros sintéticos en general incluye reacciones de sustitución, adición, eliminación e isomerización. La síntesis de polielectrolitos procede principalmente por reacciones de hidrólisis, cuaternización, sulfonación, apertura de anillos y la reacción de Mannich, entre otras. Por medio de ellas se han obtenido un gran número de polielectrolitos [31].

#### **II.2.4 Polímeros fosfonados**

Los polímeros que contienen fósforo, han atraído un interés considerable en los últimos años y se han hecho varias reseñas acerca de este tema debido al papel que ha tomado el fósforo en polímeros orgánicos como retardadores a la flama ya sea por sí mismo o bien en combinación con halógenos. Hay dos principales maneras para sintetizar estos polímeros.

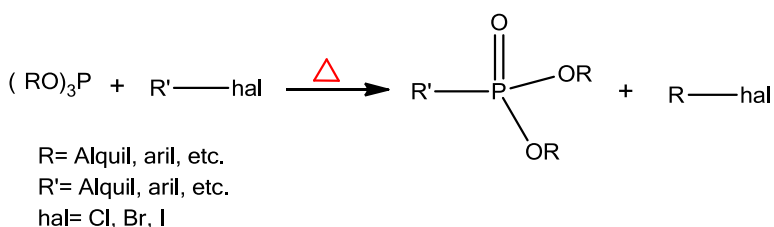
- 1) Polimerización en etapas y en cadena.
- 2) Modificación química de polímeros existentes mediante la reacción de un reactivo fosfonado con algún grupo funcional contenido en la cadena.

Los polímeros funcionalizados con el grupo ácido fosfónico han sido estudiados como material alternativo en la preparación de membranas de intercambio protónico para celdas de combustible capaces de operar a altas temperaturas y bajos niveles de hidratación [33]; por ejemplo, los polímeros con ácido fosfónico generalmente muestran mayor formación de puentes de hidrogeno, menor grado de hidratación y mayor estabilidad térmica y química con respecto a los polímeros funcionalizados con el grupo ácido sulfónico.

#### II.2.4.1 Reacción de Michaelis-Arbuzov

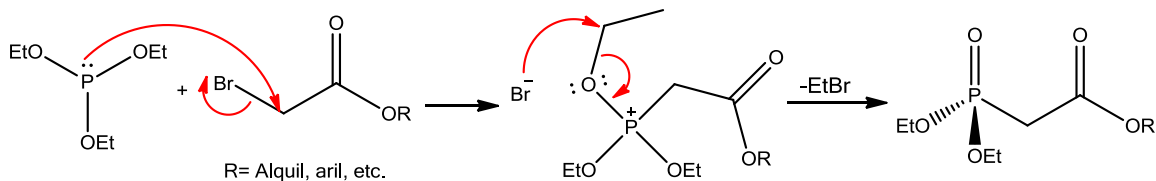
La transposición de Michaelis-Arbuzov (Figura II.13), también conocida como la reordenación Arbuzov, reacción Arbuzov o transformación de Arbuzov, es una de las vías más versátiles para la formación de enlaces carbono-fósforo que implica la reacción de un éster de fósforo trivalente con haluros de alquilo. La transposición es una de las reacciones, de los organofosforados que más se han investigado y es ampliamente empleada en la síntesis de fosfonatos, éteres de ácidos fosfónicos y óxidos de fosfina.

En su forma más simple la transposición de Arbuzov es la reacción de un haluro de alquilo con un trialquilfosfito que produce un dialquilfosfonato. En general, el grupo alquilo del haluro se une al fósforo, y un alquilo unido al fósforo se combina con el halógeno para formar el nuevo haluro de alquilo [34].



**Figura II. 13** Esquema general de la reacción de Michaelis-Arbuzov

La reacción se inicia con una reacción del tipo S<sub>N</sub>2 siendo nucleófilo el trialquilfosfito con el haluro de arilo/alquilo para obtener un intermediario fosfonio. El desplazamiento del anión haluro sucede por una segunda reacción S<sub>N</sub>2 con el intermediario fosfonio, y que conduce a la formación del éster fosfonado y al haluro de alquilo [35], el mecanismo se ilustra en la Figura II.14.



**Figura II. 14** Mecanismo de la reacción de Michaelis-Arbuzov

### II.3 NANOCIENCIA

La nanociencia es el estudio de la materia a escala nanométrica desde el punto de vista de la Física, Química, Biología y la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Los principales objetivos de esta disciplina es entender los nuevos fenómenos existentes, así como la predicción de propiedades novedosas en sistemas nanométricos [36].

#### II.3.1 Nanotecnología

La palabra "nanotecnología" se usa extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, esto es, medidas extremadamente pequeñas, que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis conduciría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, considerado el padre de la "nanociencia", premio Nóbel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas[37].

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, se presentan fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos con propiedades únicas que tiene aplicación en áreas como la medicina, la biología, el medioambiente, la informática, la construcción, etc. [37].

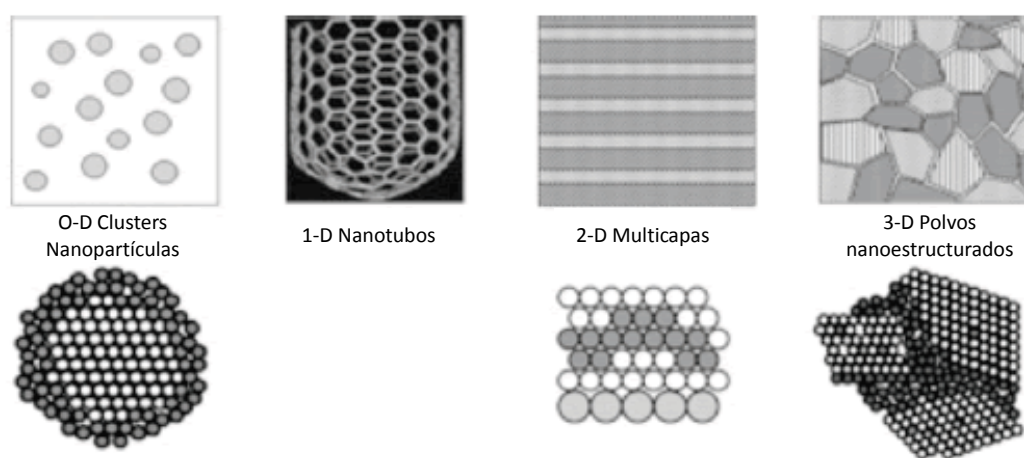
#### II.3.2 Nanoestructuras metálicas

Las nanoestructuras metálicas han sido de gran interés en los últimos años debido a sus propiedades únicas y potenciales aplicaciones en catálisis, biodetección, óptica, fotónica, electrónica y magnetismo, presentando un rendimiento superior que sus homólogos en masa. El rendimiento de nanoestructuras metálicas en estas aplicaciones depende principalmente de su tamaño, forma, composición y estructura. Una variedad de métodos de síntesis química pueden ser encontrados en la literatura. Sin embargo, la síntesis

química de las nanopartículas de metales generalmente implica la reducción de iones metálicos utilizando agentes reductores tales como la hidracina y el borohidruro de sodio. Todos estos son productos químicos altamente reactivos y exponen posibles riesgos ambientales y biológicos [14].

La investigación de nanomateriales es una rama fascinante de la ciencia, las propiedades fuertemente relacionadas con su tamaño ofrecen incontables oportunidades de descubrimientos sorprendentes. El comportamiento de las nanopartículas, a menudo es inesperado y sin precedentes, esto tiene un gran potencial para aplicaciones tecnológicas innovadoras, así como grandes desafíos para los científicos [38]. De acuerdo con el número de dimensiones que se encuentren en la escala nanométrica, como se puede ver en la Figura II.15 estos materiales se pueden clasificar en cuatro tipos [39]:

- 1) **De dimensión cero:** Las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, a ésta corresponden las nanopartículas, nanocúmulos, nanocristales y puntos cuánticos.
- 2) **De una dimensión:** Dos de las dimensiones de la nanoestructura se encuentran en la escala nanométrica y la tercera tiene una longitud variable, como es el caso de nanoalambres, nanorodillos y nanotubos.
- 3) **De dos dimensiones:** Dos de sus dimensiones tienen tamaño variable, la otra dimensión está en la nanoescala, mantiene su espesor en el orden de 1 a 100 nm como en el caso de las películas delgadas, grafeno y nanorecubrimientos.
- 4) **De tres dimensiones:** Son estructuras formados por el ensamble de unidades nanométricas, como ejemplo están los polvos nanoestructurados.



**Figura II. 15** Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica

Las principales características de las nanopartículas son su forma, el tamaño y la sub-estructura morfológica de la sustancia. Las nanopartículas se presentan como un aerosol, una suspensión o una emulsión. En presencia de agentes químicos (tensoactivos),

pueden ser modificados su superficie y propiedades interfaciales, tales agentes pueden estabilizar por medio de coagulación o agregación mediante la conservación de carga de la partícula, dependiendo del historial de crecimiento y el tiempo de vida de una nanopartícula posiblemente se espera la obtención de composiciones muy complejas.

### II.3.3.1 Síntesis y estabilización

Se busca un proceso en el que se puedan controlar diversas características: tamaño, morfología (forma), propiedades químicas, cristalinidad, entre otras. Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías [39, 40]:

- 1) **De arriba hacia abajo (Top-down):** Agrupa a los métodos de preparación de nanomateriales que consisten en la división de sólidos másicos en proporciones cada vez más pequeñas hasta alcanzar tamaños nanométricos.
- 2) **De abajo hacia arriba (Bottom-up):** Consiste en la fabricación de nanomateriales a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución, este enfoque es más popular para la síntesis de nanopartículas.

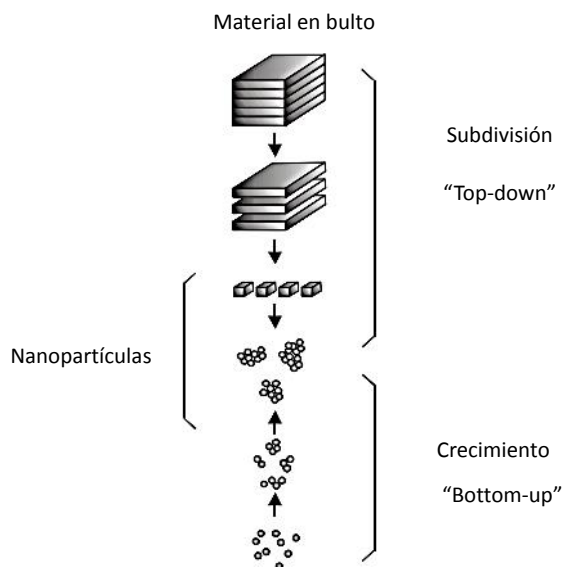
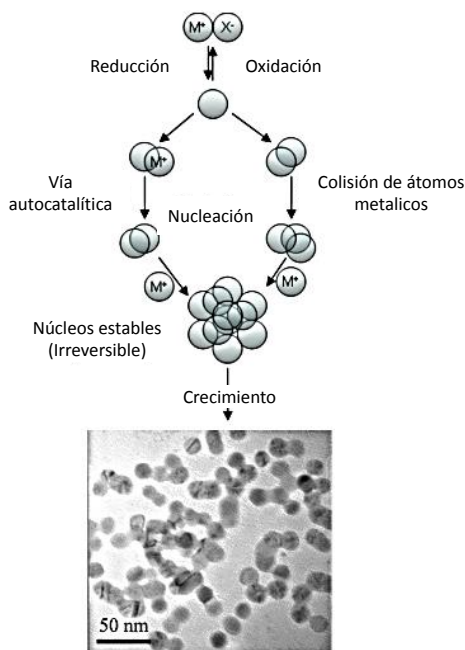


Figura II. 16 Métodos de síntesis de nanopartículas

En los métodos de abajo hacia arriba, las nanopartículas se obtienen a partir de precursores moleculares, hay materiales que son construidos a partir de pequeños bloques, átomos y moléculas. Para la preparación de nanopartículas metálicas, las sales se reducen generalmente mediante el uso de agentes reductores adecuados como hidruros, citrato, hidracina, entre muchos otros, el método principal en la síntesis de nanopartículas ha sido el método coloidal el cual fue publicado en 1857 por Faraday y ha sido de los más convenientes para la obtención de nanopartículas [41], sin embargo Turkevich [42] fue quien estableció la preparación de nanopartículas por este método. Además, propuso un

mecanismo por etapas para la formación de las nanopartículas, el cual está basado, en primer lugar en la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo metálico con valencia cero. A continuación estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos o cúmulos (*clusters*) cuyo crecimiento continúa a medida que se mantenga el abastecimiento de átomos, formándose así la nanopartícula, tal como se muestra en la Figura II.17.

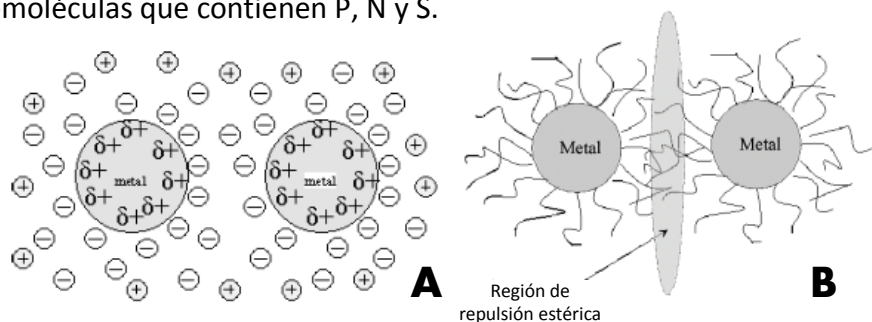


**Figura II. 17** Formación de nanoestructuras coloidales de Au por el método de reducción

Las fuerzas de atracción (fuerzas de van der Waals) entre dos partículas son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia entre ellas, por lo tanto en ausencia de una barrera para vencer esta atracción, las partículas se atraen entre sí, empiezan a crecer y eventualmente coagular. Existen dos tipos de estabilización primarios de *nanoclusters* (Figura II.18), estos son [43]:

- 1) **Estabilización electrostática:** La estabilización electrostática está basada en la repulsión coulombica entre las partículas causada por la doble capa eléctrica de los iones absorbidos en la superficie de la nanopartícula y los correspondientes contraiones. Las superficies metálicas generalmente son electrofílicas, por lo tanto, cualquier tipo de anión puede ser atraído hacia esta y es capaz de estabilizarlo, como por ejemplo el ion cloruro, citrato, ion hidroxilo entre otros.
- 2) **Estabilización estérica:** Este tipo de estabilización es conseguida por la coordinación de una gran cadena molecular orgánica (polímeros u oligómeros) que actúan como escudos protectores sobre la superficie del metal. Los núcleos nanometálicos están separados el uno del otro por la larga cadena, por lo tanto, no se presenta

aglomeración alguna. Las principales clases de grupos protectores, son macromoléculas que contienen P, N y S.



**Figura II. 18** Tipos de estabilización de coloides metálicos nanoestructurados: estabilización electrostática (A) y estabilización estérica (B)

Moléculas como los surfactantes iónicos estabilizan las nanopartículas por medio de repulsiones electrostáticas e hidratación estérica. Sus grupos polares forman una capa electrostática alrededor de él y el resto de la larga cadena orgánica aporta impedimento estérico como en el caso de largas cadenas de alcoholes, surfactantes y compuestos organometálicos.

### II.3.3.2 Estabilización con polielectrolitos

Para estabilizar las nanopartículas individuales, se deben utilizar agentes protectores, éstos deben cumplir los siguientes requisitos [44]:

- 1) Soluble en diferentes solventes
- 2) Estabilización térmica durante la preparación y aplicación de la técnica
- 3) Buena interacción con la superficie del metal
- 4) Buena interacción con el precursor metálico

Los polímeros comúnmente usados hasta ahora para estabilizar coloides metálicos son la poli(vinilpirrolidona), el poli(etilenglicol) y sus copolímeros [45], para estos la estabilización del metal coloidal es a base del efecto estérico. Los polielectrolitos (PEL) son de especial interés por la presencia de grupos iónicos y su solubilidad en agua. Los PEL combinan ambos efectos de estabilización estérica y electrostática por lo tanto, estabilizan las partículas metálicas coloidales de manera más eficiente. Los polielectrolitos ofrecen una buena interacción con el precursor metálico, también se puede utilizar exitosamente el poli(metilmacrilato) como matriz protectora para coloides metálicos en disolventes orgánicos [44].

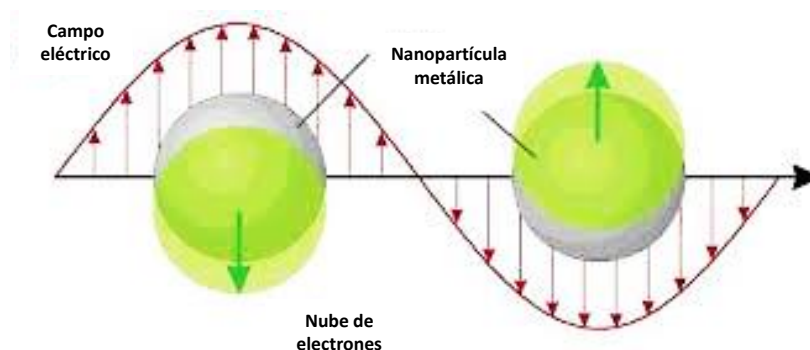
Recientemente se demostró que algunos polielectrolitos ácidos pueden actuar como agentes reductores y como estabilizadores de nanopartículas de oro. Se han obtenido con éxito partículas de oro utilizando polietilenimina lineal (PEI) como agente

reductor y estabilizador en soluciones acuosas con un pH menor a 7 o bien a temperaturas mayores a 70°C. El uso de poli(ácidos sulfónicos) genera coloides de oro muy estables durante meses, en comparación con los poli(sulfonatos), cargados negativamente, que son menos adecuados para la estabilización de coloides de oro debido a la presencia de contraiones de sodio y la carga superficial negativa de las nanopartículas de oro derivadas de iones cloruro adsorbidos por el precursor. Los polielectrolitos que contienen grupos ácido arsónico, como el ácido poli(*o*-acriloilaminofenilarsénico) y el ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsénico) también son capaces de formar nanopartículas estables de oro en solución acuosa [14, 46].

### II.3.3.3 Resonancia de plasmón superficial (SPR)

Los plasmones de superficie son excitaciones colectivas de los electrones en la interfaz entre un conductor y un aislante y se describen por las ondas electromagnéticas evanescentes que no están necesariamente localizadas en la interfase. La respuesta óptica de las Au-NP<sub>s</sub> se puede atender mediante el control de su tamaño, su forma y ambiente, lo cual proporciona un punto de partida para los campos de investigación emergentes, como la fotónica o plasmónica, que se basan en los plasmones de superficie [47].

Al incidir una onda electromagnética sobre la superficie de una partícula metálica, ésta tendrá una cierta profundidad de penetración (aproximadamente 50 nm en oro y plata), debido a esto, sólo los electrones superficiales tienen interacción con dicha onda dando como resultado una oscilación colectiva. El campo electromagnético alternante de la luz incidente interactúa con la partícula, induciendo una polarización en la superficie de la misma, debida al desplazamiento de los electrones libres con respecto a la red de cationes. La diferencia neta de carga que se genera sobre los bordes de las partículas, actúa como una fuerza restauradora, creando una oscilación dipolar de electrones con cierta frecuencia (Figura II.19). La energía de esta resonancia de plasmón superficial depende tanto de la densidad de electrones libres como del medio dieléctrico que rodea a la partícula, situándose en la región del UV-Vis para metales nobles [48].



**Figura II. 19** Formación de dipolos por la interacción de la radiación electromagnética con la superficie de la nanopartícula

# CAPÍTULO III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### III.1 Equipos

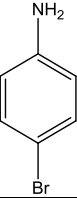
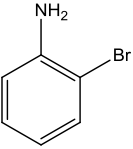
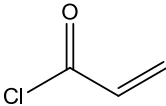
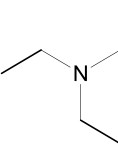
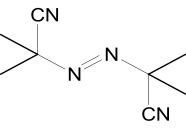
- Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se obtuvieron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian 400 (400MHz/100MHz), utilizando cloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ), dimetilsulfóxido ( $\text{DMSO-d}_6$ ) o metanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) deuterados como disolventes y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están expresadas en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales en los espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$ , se abrevia como s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple y m: señal múltiple.
- Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrómetro Infrarrojo Perkin-Elmer modelo Frontier. Las muestras fueron analizadas con un accesorio de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras de los polielectrolitos fueron preparadas utilizando KBr para la fabricación de pastillas.
- Las temperaturas de fusión de los monómeros fueron determinadas por el método del capilar abierto en un fusiómetro MELT-TEM de Electrothermal, usando la escala de grados Celsius ( $0\text{-}350^\circ\text{C}$ ) como referencia.
- Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina. Se emplearon cromatoplasmas de sílica gel con espesor de capa de 0.22 mm MERCK y diversas mezclas de disolventes como fase móvil. Como agente revelador se empleó una lámpara de luz UV SPECTROLINE, MODEL ENF-240C.
- El peso molecular del poli(*o*-BFAA) fue obtenido por el método de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) en un cromatógrafo marca ALLIANCE 2695 WATERS con detector UV WATERS 2998 (Photodiode Array Detector) y dos columnas lineales PLgel MIXED C.
- Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron en un espectrómetro UV-Vis marca Perkin Elmer, modelo UV-Vis Lambda 2S, las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda de cuarzo de  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 3\text{cm}$  en el rango de 350 a 1100 nm.

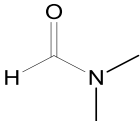
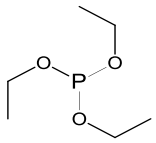
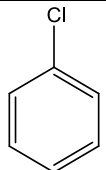

- Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de las nanopartículas metálicas fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL (modelo JEM100). Se prepararon rejillas de cobre cubiertas con una capa de carbono amorfo, colocando una gota de la solución coloidal sobre ella y secando a vacío.

### III.2 Reactivos

Las características de los reactivos utilizados para las reacciones descritas en el presente trabajo se muestran en la Tabla III.1. Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura [49, 50]. El cloruro de acrililo fue destilado antes de cada reacción en presencia de hidroquinona. El 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) fue purificado por recristalización en metanol. El resto de los reactivos fueron empleados sin purificación previa.

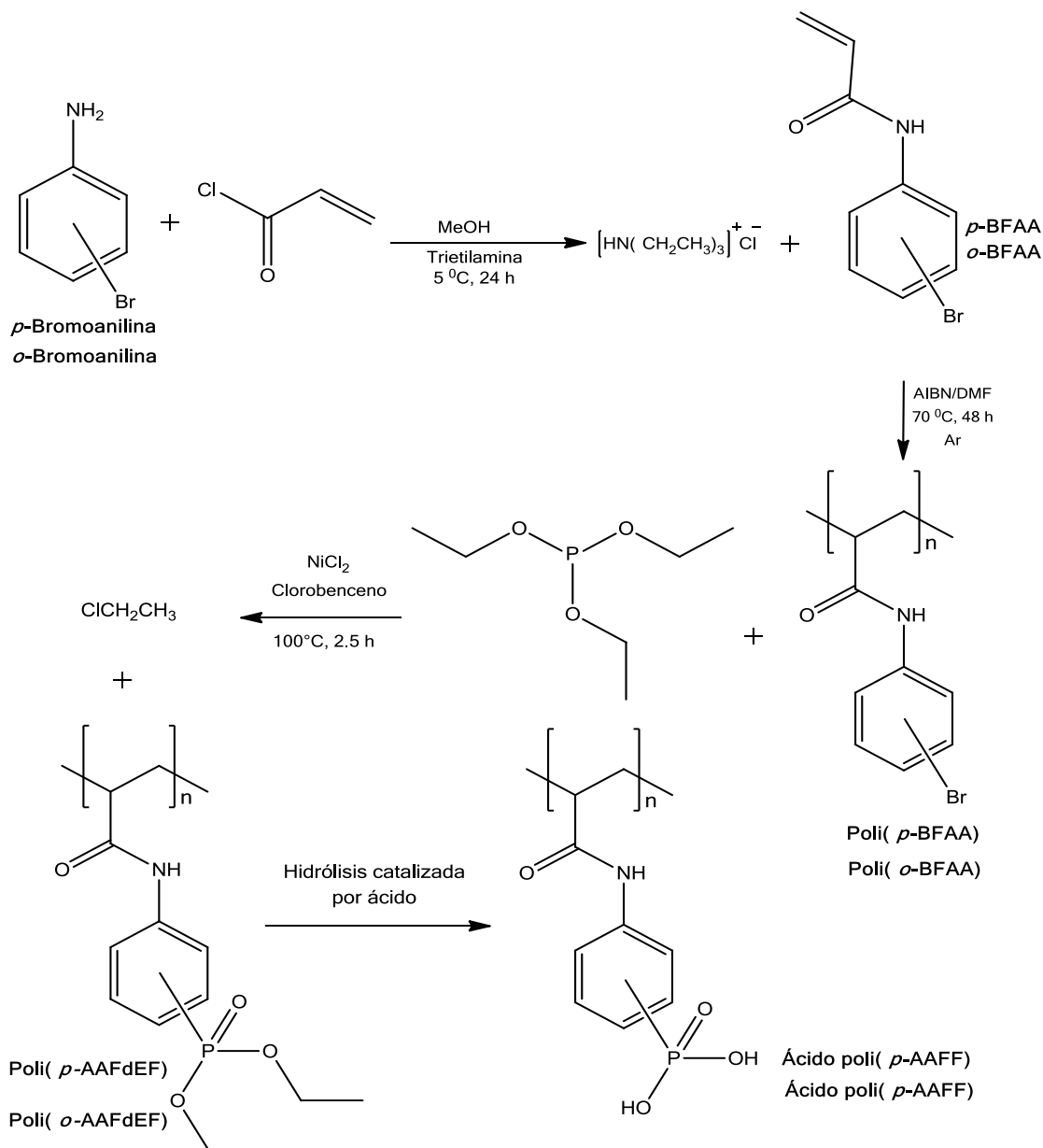
**Tabla III.1** Reactivos y disolventes

Nombre	Estructura	Características
<i>p</i> -Bromoanilina		Fórmula condensada: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NBr Peso molecular: 172.02 g/mol Marca: Aldrich Punto de fusión: 60-66°C
<i>o</i> -Bromoanilina		Fórmula condensada: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NBr Peso molecular: 172.02 g/mol Marca: Aldrich Punto de fusión: 24-28°C
Cloruro de acrililo		Fórmula condensada: C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> OCl Peso molecular: 90.51 g/mol Marca: Aldrich Punto de ebullición: 72-76°C
Trietilamina		Fórmula condensada: C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N Peso molecular: 101.1 g/mol Marca: Aldrich Punto de ebullición: 90°C
2,2'-Azobisisobutironitrilo		Fórmula condensada: C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Peso molecular: 164.21 g/mol Marca: Aldrich Punto de fusión: ND

<i>N,N'</i> - Dimetilformamida		Fórmula condensada: C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO Peso molecular: 73.09 g/mol Marca: Aldrich Punto de ebullición: 153°C
Trietilfosfito		Fórmula condensada: C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> P Peso molecular: 118.1 g/mol Marca: Aldrich Punto de ebullición: 156°C
Cloruro de níquel	NiCl <sub>2</sub>	Fórmula condensada: NiCl <sub>2</sub> Peso molecular: 129.6 g/mol Marca: Aldrich
Clorobenceno		Fórmula condensada: C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl Peso molecular: 112.56 g/mol Marca: Aldrich Punto de ebullición: 132°C
Ácido clorhídrico	HCl	Fórmula condensada: HCl Peso molecular: 36.46 g/mol Marca: Aldrich Punto de ebullición: 85°C
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Fórmula condensada: CH <sub>4</sub> O Peso molecular: 32.04 g/mol Punto de ebullición: 64.7°C
Cloruro de metileno	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Fórmula condensada: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Peso molecular: 84.93 g/mol Punto de ebullición: 39.75°C
Acetona		Fórmula condensada: C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O Peso molecular: 58.08 g/mol Punto de ebullición: 56.5°C
Hidróxido de sodio	NaOH	Fórmula condensada: NaOH Peso molecular: 40.00 g/mol Marca: Aldrich Punto de fusión: 318.4°C

### III.3 Síntesis

La ruta de síntesis que se siguió para la obtención de los polielectrolitos ácidos poli(*p*-AAFF) y ácido poli(*o*-AAFF) se muestra en la Figura III.1



**Figura III. 1** Ruta de síntesis de los polielectrolitos ácidos poli(*p*- y *o*-AAFF)

Las primeras reacciones que se llevaron a cabo en el presente trabajo fueron las reacciones de condensación del cloruro de acrililo con los isómeros *o*-bromoanilina y *p*-bromoanilina. Los monómeros *o*-BFAA y *p*-BFAA se sintetizaron mediante una reacción de dos pasos: 1) Adición del nucleófilo al grupo carbonilo y 2) Eliminación del ion cloruro, lo que da como subproducto la formación del clorhidrato de trietilamonio. A continuación los dos monómeros fueron polimerizados por una reacción vía radicales libres utilizando AIBN como iniciador, obteniéndose los polímeros poli(*p*-BFAA) y poli(*o*-BFAA). Posteriormente se realizó la modificación química mediante una reacción de tipo Michaelis–Arbuzov utilizando trietilfosfito, teniendo como resultado los polímeros

dialquilfosfonados poli(*p*-AAFdEF) y poli(*o*-AAFdEF). Finalmente se realizó una reacción de hidrólisis ácida sobre los grupos dietilfosfonato para obtener los polielectrolitos ácidos poli(*p*-AAFF) y poli(*o*-AAFF). A continuación se detalla el procedimiento de síntesis de cada uno de los compuestos obtenidos.

### III.3.1 Síntesis del monómero *p*-BFAA

En un matraz balón de una boca con capacidad de 100 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 5 g (0.0291 moles) de *p*-bromoanilina en 2.5 mL (0.0179 moles) de trietilamina, en seguida se hizo vacío en el matraz y se añadieron 25 mL de metanol anhidro en atmósfera de argón. El matraz se colocó en un baño de hielo, y se agregaron 3 mL (0.0291 moles) de cloruro de acríloilo previamente destilado. Por último se retiró el hielo y la reacción se dejó con agitación constante por 24 horas.

Para la purificación del monómero *p*-BFAA, cuya estructura se muestra en el esquema general de reacción (Figura III.1), la mezcla obtenida se vertió en agua fría precipitando así un polvo fino de color blanco que se lavó varias veces con agua, después se filtró y secó en una estufa con vacío a 70 °C durante 2 horas. Se obtuvieron 4.1 g (0.01803 moles) del monómero, lo que corresponde a un rendimiento de reacción del 62%; 5 mg del monómero fueron solubles en 1 mL de DMSO, metanol, acetona, DMF y diclorometano, pero insolubles en agua, hexano, tolueno y ciclohexano. El monómero funde a una temperatura de 194 °C. **RMN-<sup>1</sup>H**: (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm); 10.3 (1H, s, NH), 7.6 (2H, d, *J*=9.2 Hz, H5), 7.5 (2H, d, *J*=9.2 Hz, H6), 6.4 (1H, dd, *J*=17.0, 10.0 Hz, H3), 6.3 (1H, dd, *J*=17.0, 2.0 Hz, H2), 5.8 (1H, dd, *J*=10.0, 2.0 Hz, H1) Figura IV.3. **RMN-<sup>13</sup>C**: (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm); 163.7 (C=O), 138.8 (C4 aromático), 132.1 (C2, CH<sub>2</sub>=C̄H), 132 (C6 aromático) 127.8 (C̄H<sub>2</sub>=CH), 121.7 (C5 aromático), 115.6 (C̄-Br aromático) Figura IV.4. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 3275 (νNH), 3125 (νC-H<sub>vinílico</sub>), 2881 (νC-H<sub>aromático</sub>), 1670 (νC=O), 1641 (νC=C<sub>vinílico</sub>), 1607 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1547 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1413 (δC-H<sub>vinilo</sub>), 1250 (νC-N<sub>amidall</sub>), 493 (νC-Br) Figura IV.2.

### III.3.2 Síntesis del monómero *o*-BFAA

En un matraz balón de una boca con capacidad de 100 mL, se disolvieron 5 g (0.0291 moles) de *o*-bromoanilina en 25 mL de metanol y se adicionaron 2.5 mL (0.0179 moles) de trietilamina en atmósfera de argón. El matraz se tapó, se realizó vacío e inyectó Argón para luego colocarse en un baño de hielo. Con una jeringa se agregaron gota a gota 3 mL (0.0291 moles) de cloruro de acríloilo previamente destilado. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a una temperatura de 5 °C durante 4 horas, posteriormente se mantuvo solo con agitación durante 20 horas.

La mezcla de reacción del monómero *o*-BFAA se vertió en 20 mL de acetona fría, de esta manera se separó por precipitación el clorhidrato de trietilamonio. La solución restante se concentró por evaporación hasta la obtención de un sólido. El monómero *o*-BFAA se purificó por cromatografía en columna empleando sílica como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil, obteniéndose 5.35 g (23.68 mmoles), con un rendimiento del 81.4 %; 5 mg del monómero son solubles en 1 mL de DMSO, etanol, cloroformo, diclorometano, DMF y acetona e insolubles en agua y hexano. Punto de fusión 94°C. **RMN-<sup>1</sup>H**: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 8.45 (1H, d, *J*=8.1 Hz, H6), 7.77 (1H, s, H4), 7.54 (1H, dd, *J*=8.1, 1.5 Hz, H5), 7.33 (1H, td, *J*=8.0, 1.3 Hz, H7), 7.0 (1H, ddd, *J*=7.5, 1.8 Hz, H8), 6.45 (1H, dd, *J*=16.9, 1.2 Hz, H2), 6.30 (1H, dd, *J*= 16.0, 10.2 Hz, H3), 5.82 (1H, dd, *J*= 10.2, 1.2 Hz, H1) Figura IV.7. **RMN-<sup>13</sup>C**: (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 163.4 (C3), 135.5 (C4), 132.2 (C6), 131.2 (C2) 128.5 (C8), 128.2 (C1), 125.4 (C9), 121.9 (C7), 113.4 (C5) Figura IV.8. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 3186 (νNH), 3021 (νC-H<sub>vinilo</sub>), 1664 (νC=O), 1628 (νC=C<sub>vinilo</sub>), 1602 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1529 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1406 (νC-H<sub>vinilo</sub>), 1246 (νC-N<sub>amidall</sub>), 658 (νC-Br) Figura IV.6.

### III.3.3 Síntesis del polímero poli(*p*-BFAA)

El monómero *p*-BFAA fue polimerizado mediante una reacción por radicales libres usando AIBN como iniciador y DMF como medio disolvente de reacción tal como se muestra en la Figura III.1. En un tubo de 30 mL se disolvieron 2 g (8.84 mmoles) de *p*-BFAA y 20 mg (0.122 mmoles) de AIBN en 23 mL de DMF. La solución fue burbujeada con argón por 10 minutos e inmediatamente después el tubo fue sellado y colocado en un baño de agua a una temperatura constante de 70 °C durante 48 horas.

Al término de la reacción la mezcla obtenida que presentó un color blanco y aspecto transparente, fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente, usando un sistema de destilación al alto vacío se evaporó la mayor cantidad de DMF hasta obtener aproximadamente 2 mL de un líquido viscoso, al cual se le adicionaron 10 mL de una solución acetona-ciclohexano en proporción 1:1. La solución resultante fue vertida en 10 mL de agua fría observándose la formación de un precipitado que se decantó y lavó varias veces con agua fría obteniéndose un sólido de color blanco que se filtró y secó a 70 °C en una estufa con vacío. Se obtuvieron 1.6 g del polímero poli(*p*-BFAA), el cual resultó ser soluble en DMSO, DMF y acetona, pero insoluble en agua, ciclohexano y diclorometano. **RMN-<sup>1</sup>H**: (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm); 9.57 (s, 1H, H3), 7.73 (m, 4H, H<sub>aromáticos</sub>), 2.11 (s, 1H, H<sub>alifático</sub>), 1.47 (d, 2H, H<sub>alifático</sub>) Figura IV.10. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 3103-2925 (νC-H<sub>aromáticos y alifáticos</sub>), 1657 (νC=O), 1592 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1518 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1246 (νC-N<sub>amidall</sub>), 504 (νC-Br) Figura IV.9.

### III.3.4. Síntesis del polímero poli(*o*-BFAA)

Esta síntesis también, se llevó a cabo por medio de una reacción vía radicales libres usando AIBN como iniciador y DMF como medio de reacción (Figura III.1). En un tubo de 20 mL se preparó una solución con 2 g (8.84 mmoles) del monómero *o*-BFAA, 20 mg (0.121 mmoles) de AIBN y 15 mL de DMF. La solución fue burbujeada con argón por 10 minutos, después el tubo fue perfectamente sellado y colocado en un baño de agua a una temperatura constante de 70°C durante 48 horas.

Transcurrido el tiempo de reacción el tubo se retiró del baño y se enfrió a temperatura ambiente. El disolvente (DMF) se eliminó con un sistema de alto vacío obteniéndose un líquido viscoso, al que se le hicieron dos lavados con 20 mL de metanol frío, el producto precipitó con agua fría obteniendo un polvo blanco que se filtró a vacío. El polímero se purificó por reprecipitación disolviéndolo en 5 ml diclorometano, la solución se vertió en 20 mL de metanol frío, posteriormente el producto se trató en agua fría, para obtener un sólido blanco, con un peso de 1.63 g, soluble en DMSO, DMF, cloroformo e insoluble en etanol, agua y tolueno. **RMN-<sup>1</sup>H**: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 7.96 (s, 2H, H<sub>4</sub> y H<sub>5</sub>), 7.30 (d, 1H, H<sub>amida</sub>), 6.87 (d, 2H, H<sub>6</sub> y H<sub>7</sub>), 2.45 (m, 2H, H<sub>alifático</sub>), 1.60 (s, 1H, H<sub>alifático</sub>) Figura IV.12. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 3022-2846 (νC-H<sub>aromáticos</sub> y alifáticos), 1675 (νC=O), 1583 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1517 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1234 (νC-N<sub>amidall</sub>), 658 (νC-Br) Figura IV.11.

### III.3.5 Síntesis del polímero poli(*p*-AAFdEF)

En un matraz balón de 10 mL se colocaron 203 mg (0.897 mmoles) del poli(*p*-BFAA) y 58.3 mg (0.45 mmoles) de NiCl<sub>2</sub> en atmósfera de argón como se indica en el esquema general de reacción de la Figura III.1. Posteriormente se adicionaron 0.3 mL (1.755 mmoles) de trietilfosfito y la mezcla fue calentada a una temperatura de 100 °C manteniendo una agitación constante. Después de 10 minutos se añadieron 0.2 mL de clorobenceno, manteniendo el calentamiento y la agitación de la solución.

Al cumplirse las 2.5 horas, la mezcla de reacción fue vertida en acetona fría obteniéndose una mezcla viscosa de color verde claro. El producto fue lavado en tres ocasiones con 10 mL de acetona y precipitado en agua fría. El producto se secó a 70 °C, obteniendo 220.3 mg del poli(*p*-AAFdEF). El polímero modificado resultó ser soluble en DMSO, DMF y metanol e insoluble en agua, diclorometano, ciclohexano y acetona. **RMN-<sup>1</sup>H**: (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm); 9.80(s, 1H, -NH<sub>amida</sub>), 7.30 (m, 4H, H<sub>aromáticos</sub>), 3.89 (m, 2H, CH<sub>2metileno</sub>), 2.22 (1H, CH<sub>alifático</sub>), 1.41(2H, CH<sub>2alifático</sub>), 1.13 (3H, CH<sub>3metilo</sub>) Figura IV.14. **FT-IR**: (cm<sup>-1</sup>); 3103-2869 (νC-H<sub>aromáticos</sub> y alifáticos), 1685 (νC=O), 1589 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1523 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1231 (νC-N<sub>amidall</sub>), 1021 (νP=O), 961 (νP-O) Figura IV.13.

### III.3.6 Síntesis del polímero poli(*o*-AAFdEF)

En un matraz balón de 10 mL se colocaron 251 mg (1.11 mmoles) del poli(*o*-BFAA) y 73 mg (0.56 mmoles) de NiCl<sub>2</sub> en atmósfera de argón. Posteriormente se inyectó argón y se adicionaron 0.2 mL (1.17 mmoles) de trietilfosfito, la solución se calentó a 100 °C y se mantuvo en agitación constante. Después de 10 minutos se añadieron 0.2 mL de clorobenceno, manteniendo el calentamiento y la agitación de la solución. La reacción general para la obtención del poli(*o*-AAFdEF) se muestra en la Figura III.1.

La mezcla de reacción fue vertida en acetona fría obteniéndose un líquido viscoso de color verde que se lavó con metanol y finalmente se precipitó en agua fría. El sólido se filtró, secó y pesó obteniendo 302 mg del poli(*o*-AAFdEF). El polímero fosfonado resultó ser soluble en etanol e insoluble en agua y acetona. **RMN-<sup>1</sup>H:** (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm); 8.11(s, 1H, -NH<sub>amida</sub>), 7.35 (m, 4H, H<sub>aromáticos</sub>), 4.06 (m, 2H, CH<sub>2metileno</sub>), 2.61 (m, 1H, CH<sub>alifático</sub>), 1.89(m, 2H, CH<sub>2alifático</sub>), 1.13 (m, 3H, CH<sub>3metilo</sub>) Figura IV.16. **FT-IR:** (cm<sup>-1</sup>); 3114-2874 (νC-H<sub>aromáticos y alifáticos</sub>), 1692 (νC=O), 1583 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1526 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1246 (νC-N<sub>amidall</sub>), 1012 (νP=O), 961 (νP-O) Figura IV.15.

### III.3.7 Síntesis del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF)

En un matraz balón de 10 mL provisto de un agitador magnético se disolvieron 100 mg (0.35 mmoles) del poli(*p*-AAFdEF) en 1 mL de metanol, posteriormente se añadieron 6 mL (72.46 mmoles) de ácido clorhídrico concentrado (37% de pureza), se adaptó el matraz a un sistema de reflujo y enseguida se calentó la solución hasta 70 °C por un periodo de 48 horas. En la Figura III.1 se muestra la síntesis de este compuesto.

Para la obtención del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF), la mezcla de reacción se precipitó y decantó de la solución ácida, posteriormente se lavó con agua hasta alcanzar un pH de 7, el sólido blanco fue filtrado a vacío y secado a 100°C en una estufa. El peso obtenido fue de 108.7 mg. El polielectrolito ácido es soluble en DMSO y solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5M. **RMN-<sup>1</sup>H:** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm); 9.81(s, 1H, NH<sub>amida</sub>), 7.45 (m, 4H, H<sub>aromáticos</sub>), 2.32 (m, 1H, CH<sub>alifático</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2alifático</sub>), 1.16 (m, 1H, CH<sub>3metilo</sub>) Figura IV.18. **FT-IR:** (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3308 (νO-H), 3108-2931 (νC-H<sub>aromáticos y alifáticos</sub>), 1675 (νC=O), 1594 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1526 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1241 (νC-N<sub>amidall</sub>), 1012 (νP=O), 977 (νP-O) Figura IV.17.

### III.3.8 Síntesis del polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF)

En un matraz balón de 10 mL provisto de un agitador magnético se disolvieron 100 mg (0.35 mmoles) del poli(*o*-AAFdEF) en 1 mL de metanol, posteriormente se añadieron 4 mL de ácido clorhídrico concentrado (37% de pureza, 48.30 mmol), se adaptó el matraz a un

sistema de reflujo y enseguida se calentó la solución hasta 55 °C por un periodo de 24 horas (Figura III.1).

El producto se obtuvo en forma de una mezcla viscosa que se decantó para separar la solución ácida. La mezcla se lavó utilizando agua destilada fría, obteniéndose un polvo blanco que se filtró a alto vacío y se secó a 20°C, el peso obtenido fue de 116.1 mg. El polímero ácido es soluble en etanol e insoluble en acetona, agua, DMSO y diclorometano. **RMN-<sup>1</sup>H**: (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ (ppm); 6.44(s, 1H, NH<sub>amida</sub>), 5.91 (m, 4H, H<sub>aromáticos</sub>), 1.22 (m, 2H, CH<sub>2alifático</sub>), 0.47 (m, 2H, CH<sub>alifático</sub>) Figura IV.20. **FT-IR**: (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3336 (νO-H), 3130-2863 (νC-H<sub>aromáticos y alifáticos</sub>), 1672 (νC=O), 1610 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1538 (δN-H<sub>amidall</sub>), 1245 (νC-N<sub>amidall</sub>), 1006 (νP=O) Figura IV.19.

### *III.3.9 Síntesis de nanopartículas de Au usando los polielectrolitos ácido poli(p-AAFF) y ácido poli(o-AAFF)*

La síntesis de los Au-NP<sub>s</sub> se realizó mediante el método coloidal para el cual se prepararon las siguientes soluciones acuosas: 1) Una solución del polielectrolito ácido poli(p-AAFF) con una concentración de 200 ppm disuelto en una solución de NaOH 0.5M y una solución del polielectrolito ácido poli(o-AAFF) con una concentración de 200 ppm disuelto en NaOH 0.01M 2) Una solución de ácido tetracloroaúrico trihidratado (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) con una concentración de 1 x 10<sup>-3</sup> M.

Para llevar a cabo la síntesis y estabilización de Au-NP<sub>s</sub>, las soluciones se mezclaron en proporciones volumen:volumen (v:v) 1:1, 3:1 y 1:3 de polielectrolito:HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O con el fin de estudiar la influencia de la variación de la concentración de los componentes en la reducción de los iones de oro así como la formación y estabilización de Au-NP<sub>s</sub>. Estas soluciones fueron monitoreadas desde el primer minuto con la técnica de espectroscopía UV-Vis. Se siguió el mismo procedimiento para la síntesis de nanopartículas con el polielectrolito ácido poli(o-AAFF).

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los precursores obtenidos para la síntesis de los polielectrolitos ácidos poli(*p*-AAFF) y poli(*o*-AAFF) fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y de Resonancia Magnética de Protón (RMN-<sup>1</sup>H) y Carbono 13 (RMN-<sup>13</sup>C).

### IV.1 Obtención de los monómeros *p*-BFAA y *o*-BFAA

Con el fin de evidenciar la obtención del monómero *p*-BFAA, la *p*-bromoanilina se caracterizó por FT-IR y se identificaron las bandas de absorción de los principales enlaces, lo que posteriormente nos permitió deducir que la reacción se llevó a cabo satisfactoriamente.

#### IV.1.1 Caracterización de *p*-bromoanilina

##### IV.1.1.1 Descripción del espectro IR de la materia prima *p*-bromoanilina

La Figura IV.1 muestra el espectro IR de la *p*-bromoanilina (materia prima), en él se aprecian tres bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración de amina primaria (NH<sub>2</sub>), la banda correspondiente al modo de vibración de elongación asimétrica a una longitud de onda de 3477 cm<sup>-1</sup>, la banda de absorción simétrica se localiza en 3376 cm<sup>-1</sup> y en 1490 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda debida al modo de vibración de flexión en el plano del enlace δN-H. Además a 1607 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda correspondiente a la elongación de los enlaces νC=C del anillo aromático, en 1179 cm<sup>-1</sup> se observa la banda debida a la flexión en el plano del enlace δAr-H, a 1283 cm<sup>-1</sup> está la banda de absorción por el movimiento de elongación del enlace νC-N, y la banda ubicada en 602 cm<sup>-1</sup> corresponde al movimiento de tensión νC-Br.

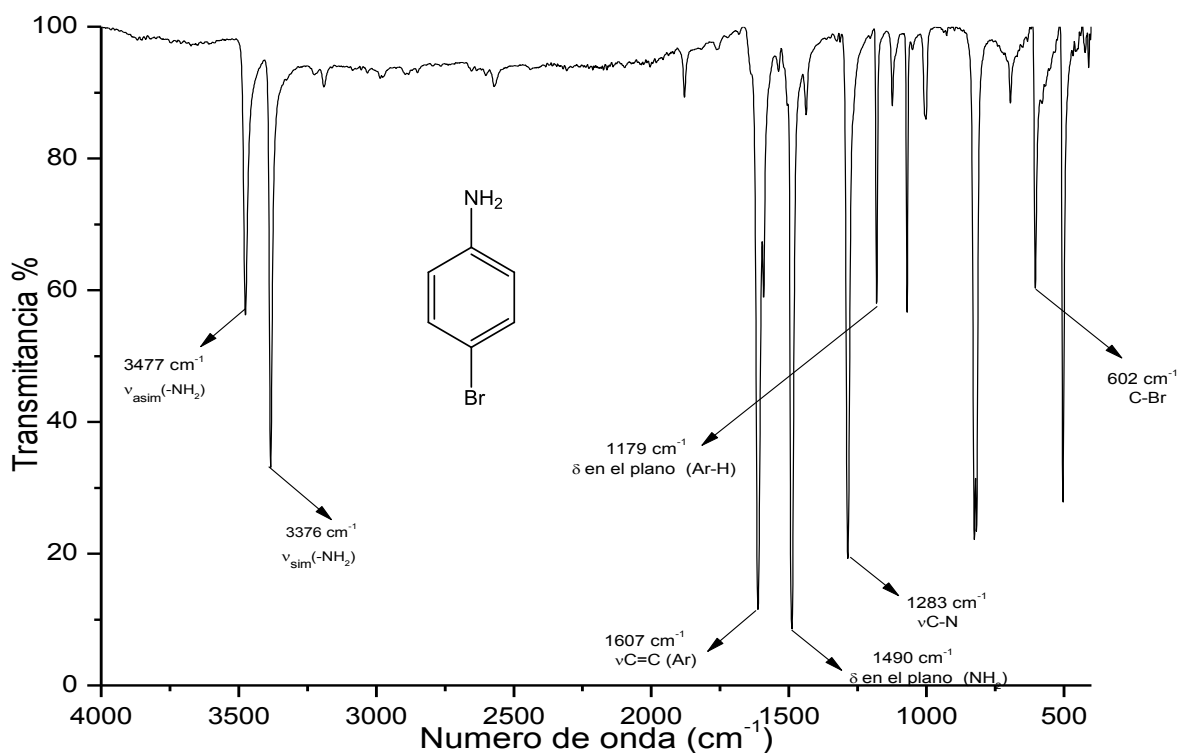


Figura IV. 1 Espectro IR de *p*-bromoanilina

#### IV.1.2 Caracterización del monómero *p*-BFAA

##### IV.1.2.1 Propiedades físicas

El monómero *p*-BFAA es un polvo blanco, que es soluble en metanol, acetona, DMSO y DMF, e insoluble en agua, hexano y tolueno. Punto de fusión de 192°C.

##### IV.1.2.2 Descripción del espectro IR del monómero *p*-BFAA

El espectro IR del monómero *p*-BFAA se muestra en la Figura IV.2. Las principales características que evidenciaron la obtención del monómero son las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de la amida formada, localizando a 1670 cm<sup>-1</sup> una banda correspondiente al movimiento de elongación del enlace νC=O (amida I), a 1547 cm<sup>-1</sup> se ubica la banda de absorción del enlace δN-H (amida II) y a 1250 cm<sup>-1</sup> está la banda correspondiente al movimiento de elongación del enlace νC-N (amida III). Además, se observa a 3275 cm<sup>-1</sup> una banda que corresponde al movimiento de elongación del enlace νN-H, a 3125 cm<sup>-1</sup> se encuentra una banda de absorción del movimiento de elongación νC-H y a 1641 cm<sup>-1</sup> la banda asociada al enlace νC=C, ambas bandas de absorción corresponden al grupo vinilo. En 1607 cm<sup>-1</sup> se observa una banda de absorción debida a las vibraciones de elongación de los enlaces νC=C del anillo aromático, a 1413 cm<sup>-1</sup> se

encuentra una banda provocada por la absorción del movimiento de flexión del enlace  $\delta\text{C-H}$  del vinilo y finalmente a  $493\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda que corresponde al enlace C-Br. Por lo tanto, la presencia de las bandas debidas a los modos de vibración de los grupos amida y vinílico, así como la ausencia de las bandas correspondientes al grupo amina primaria demuestran que se obtuvo el monómero *p*-BFAA.

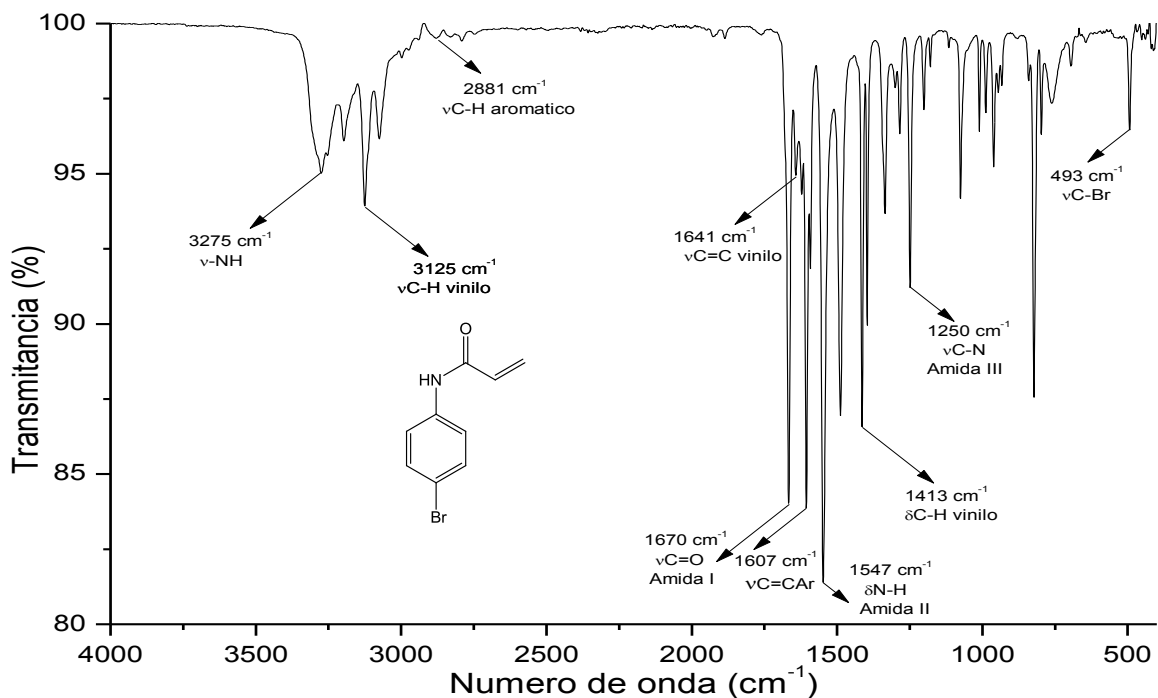


Figura IV. 2 Espectro IR del monómero *p*-BFAA

#### IV.1.2.3 Descripción del espectro RMN-<sup>1</sup>H del monómero *p*-BFAA

La estructura molecular del monómero fue verificada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) y de carbono (RMN-<sup>13</sup>C). El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del *p*-BFAA mostrado en la Figura IV.3 presenta seis señales que en total integran para los ocho protones que conforman la molécula del monómero. Así podemos observar a un desplazamiento de 10.3 ppm una señal simple que integra para un protón y que corresponde al protón H4 del grupo -NH de amida, seguida de dos multipletes que corresponden a los tipos de protones (H5 y H6) del anillo aromático, y que se encuentran en un rango de 7.66 a 7.48 ppm. Las tres señales restantes localizadas en el rango de 6.5 a 5.5 ppm corresponden a los protones del grupo vinilo, en estas se aprecia el acoplamiento de los protones dando como resultado señales doble de doble en *cis* y *trans* debido al acoplamiento de cada átomo de hidrogeno, mismas que se corroboran con el valor de las constantes de acoplamiento, en el caso de H3 se observa un acoplamiento en *cis* con H1 y en *trans* con H2 y debido a la presencia de un grupo carbonilo vecino ésta señal se

encuentra desplazada a frecuencias más altas con respecto a las otras dos señales de los átomos de hidrogeno.

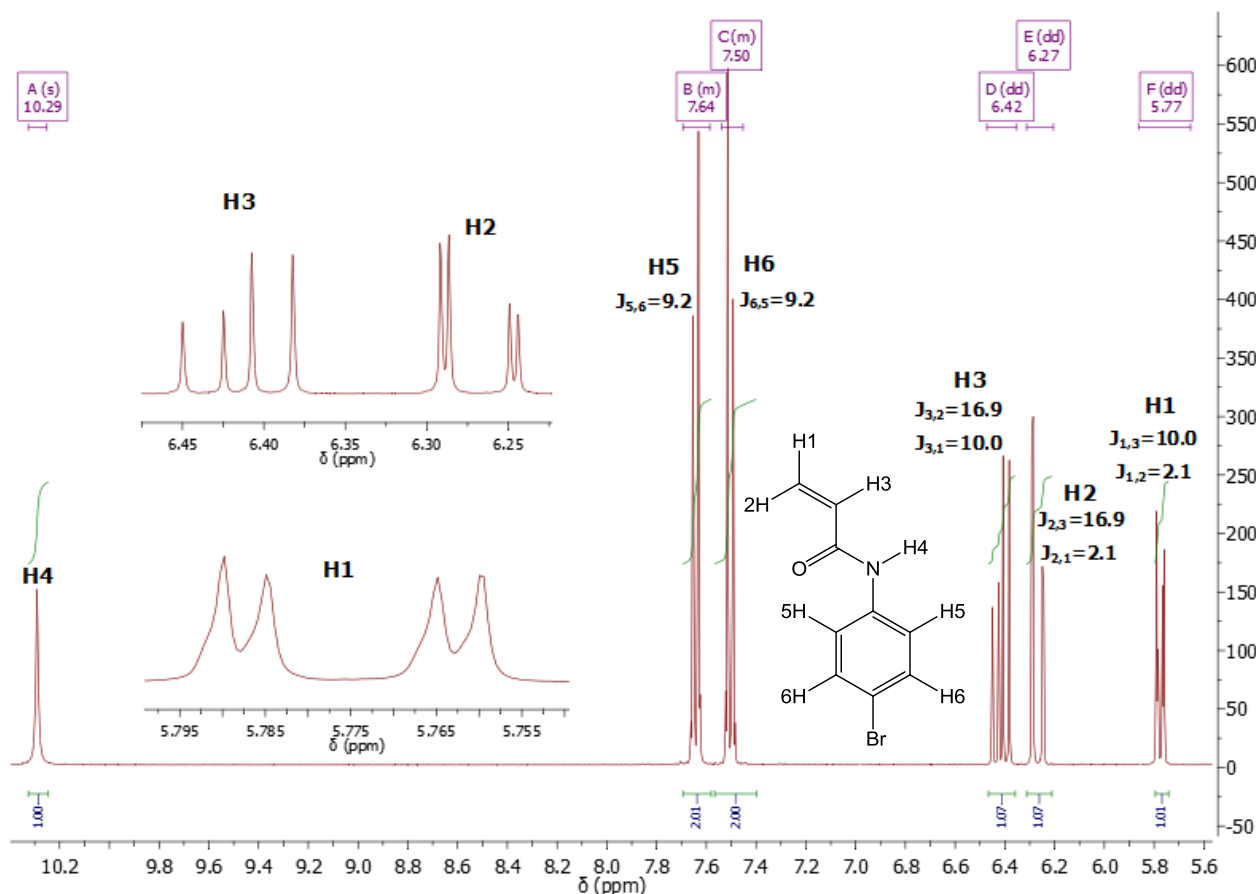
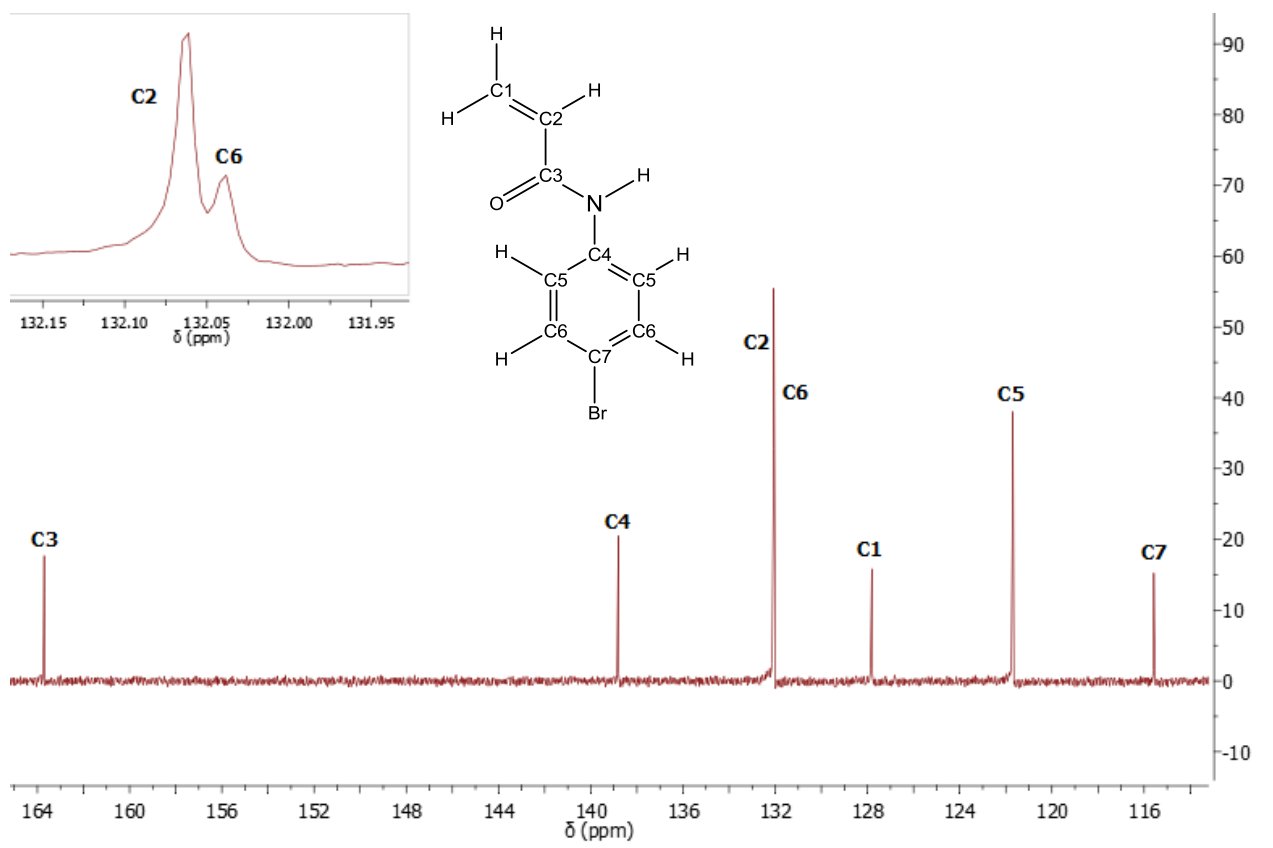


Figura IV. 3 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a 400 MHz del monómero *p*-BFAA en DMSO-*d*<sub>6</sub>

#### IV.1.2.4 Descripción del espectro RMN-<sup>13</sup>C del monómero *p*-BFAA

El espectro de RMN-<sup>13</sup>C del monómero *p*-BFAA se muestra en la Figura IV.4, para la asignación de las señales en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C se realizaron diagramas HSQC y HMBC (Anexo 1) además de apoyarse del espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura IV.3), se observan siete señales que corresponden a los siete tipos de átomos de carbono presentes en la molécula. A frecuencias más altas se observa la señal debida al átomo de carbono del grupo carbonilo, a 138.8 ppm se encuentra la señal correspondiente para C4, posteriormente se encuentran las señales de C2 del grupo vinilo y C6 del anillo aromático, la señal del átomo de carbono C1 se ubica a 127.8 ppm y finalmente a frecuencias más bajas se observa una señal que corresponde al carbono C5 del anillo aromático y a 115.8 ppm está la señal correspondiente a C7.



**Figura IV. 4** Espectro de RMN-<sup>13</sup>C a 100 MHz del monómero *p*-BFAA en DMSO-*d*<sub>6</sub>

### IV.1.3 Caracterización de *o*-bromoanilina

#### IV.1.3.1 Descripción del espectro IR de la materia prima *o*-bromoanilina

La Figura IV.5 muestra el espectro infrarrojo en el que se identificaron las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración de la amina primaria (NH<sub>2</sub>), localizando primeramente la banda de absorción debida a la vibración de elongación asimétrica que se encuentra a un número de onda de 3464 cm<sup>-1</sup> además de la elongación simétrica que produce una banda de absorción en 3375 cm<sup>-1</sup>; a 1615 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda correspondiente a la elongación de los enlaces νC=C del anillo aromático, a 1483 cm<sup>-1</sup> se encuentra la absorción debida al movimiento de flexión en el plano del enlace δN-H. En 1308 cm<sup>-1</sup> se observa la banda para la flexión fuera del plano del enlace νC-H del anillo aromático, a un número de onda de 742 cm<sup>-1</sup> se ubica una banda de absorción correspondiente al enlace fuera del plano δC-H del anillo aromático y finalmente en 655 cm<sup>-1</sup> está la banda de absorción característica del enlace νC-Br.

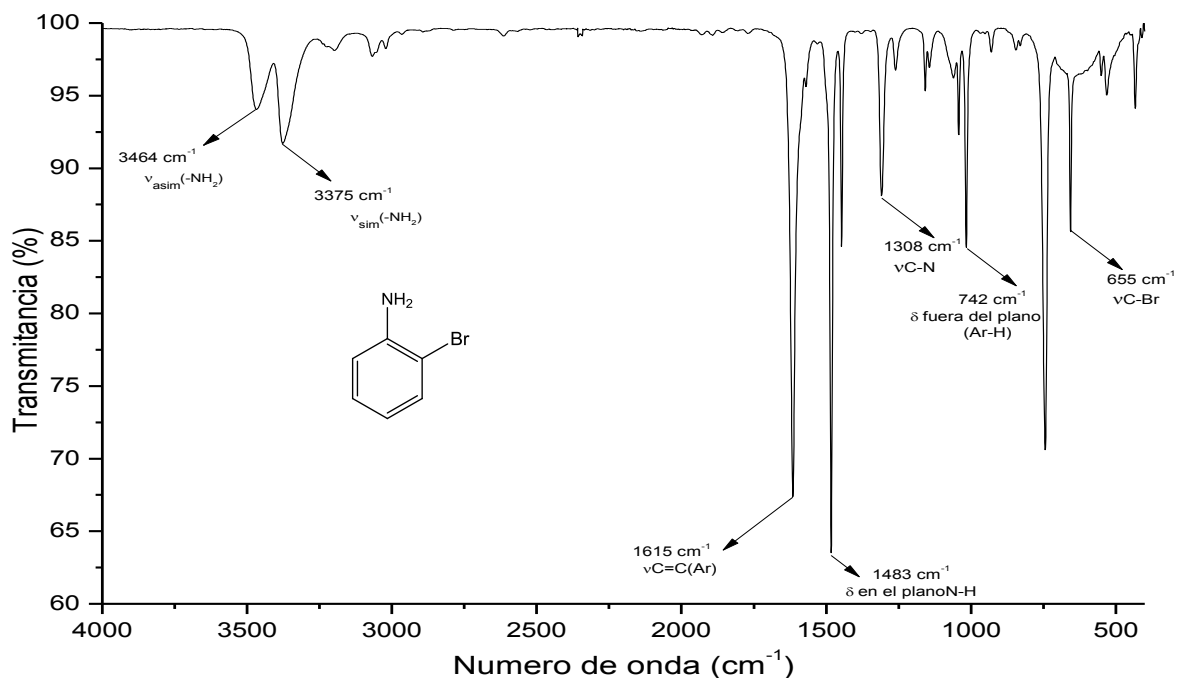


Figura IV. 5 Espectro IR de la *o*-bromoanilina

#### IV.1.4 Caracterización del monómero *o*-BFAA

##### IV.1.4.1 Propiedades físicas

El monómero *o*-BFAA se obtuvo en forma de un sólido blanco cristalino que fue soluble en diclorometano, acetona, DMF y DMSO, e insoluble en agua con punto de fusión de 94°C. La confirmación de su estructura molecular se realizó mediante espectroscopia de RMN.

##### IV.1.4.2 Descripción del espectro IR del monómero *o*-BFAA

En el espectro IR del *o*-BFAA que se muestra en la Figura IV.6 se asignan las bandas características de este compuesto que dan evidencias de su obtención, ubicándose a un número de onda de 3186  $\text{cm}^{-1}$  una banda debida a la elongación del enlace  $\nu\text{N}-\text{H}$  del grupo amida, a 3021  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda característica de la elongación del enlace  $\nu\text{C}-\text{H}$  del grupo vinilo, después en 1654  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda de elongación del enlace  $\nu\text{C}=\text{O}$  (amida I) que es una de las principales evidencias de la obtención del monómero *o*-BFAA, otra evidencia de su obtención es la aparición de la banda de absorción a un número de onda de 1628  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es debida a la vibración de elongación del enlace  $\nu\text{C}=\text{C}$  del grupo vinilo, se conserva el enlace  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático y debido a esto se observa una banda a 1602  $\text{cm}^{-1}$ , la banda de amida II se observa a un número de onda de 1529  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace  $\delta\text{C}-\text{N}$ , a 1406  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia una banda de absorción debida a la deformación en el plano del enlace  $\nu\text{C}-\text{H}$  del vinilo, la banda de amida III está a un número de onda de 1246  $\text{cm}^{-1}$  y se debe al

movimiento de elongación del enlace  $\nu\text{C-N}$  y finalmente a  $658\text{ cm}^{-1}$  se localiza la banda del enlace  $\nu\text{C-Br}$ . De esta manera, la presencia de las bandas características de los modos de vibración de los grupos amida y vinílico, así como la ausencia de las bandas correspondientes al grupo amina primaria de la materia prima demuestran que se obtuvo el monómero *o*-BFAA.

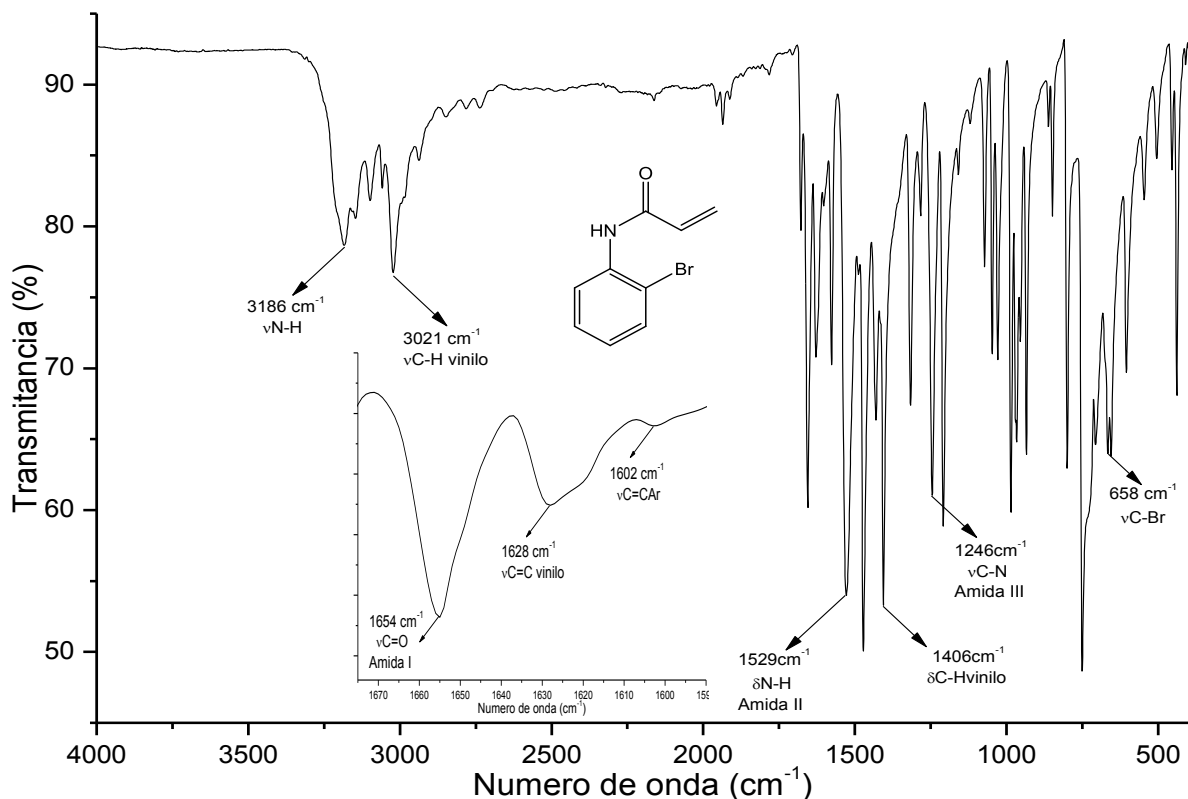


Figura IV. 6 Espectro IR del monómero *o*-BFAA

#### IV.1.4.3 Descripción del espectro $\text{RMN}^{-1}\text{H}$ del monómero *o*-BFAA

La Figura IV.7 muestra el espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  del monómero *o*-BFAA, en el cual se observan ocho señales que integran para cada uno de los diferentes protones que conforman la molécula, ubicando así a los protones del anillo aromático y el protón de la amida en un rango de 6.8 a 8.5 y los protones vinílicos en un rango de 5.7 a 6.5. A 8.45 ppm se observa la señal del protón H6 del anillo aromático, el cual se acopla con H7 dando una señal doble, a un desplazamiento de 7.76 ppm se encuentra la señal debida a H4 que corresponde al protón de amida, para la asignación de esta señal se utilizó un diagrama COSY (Anexo 1). Posteriormente se encuentran tres señales que corresponden a tres protones aromáticos; en 7.54 ppm se encuentra una señal doble de dobles correspondiente a H5 que está acoplada a H8 en posición *orto* y a H7 en posición *meta*, en 7.33 ppm está la señal triple de doble correspondiente para H7 y en 6.99 la señal doble de

doble de doble que corresponde a H8. En 6.45 ppm se encuentra una señal doble de dobles de H2 que se acopla en *gem* con H1 y en *trans* con H3, posteriormente a 6.30 ppm se encuentra una señal doble de dobles correspondiente al acoplamiento de H3 con H1 y H2 y finalmente a un desplazamiento de 5.82 está una señal doble de dobles del H1 acoplado a H2 en posición *gem* y a H3 en posición *cis*.

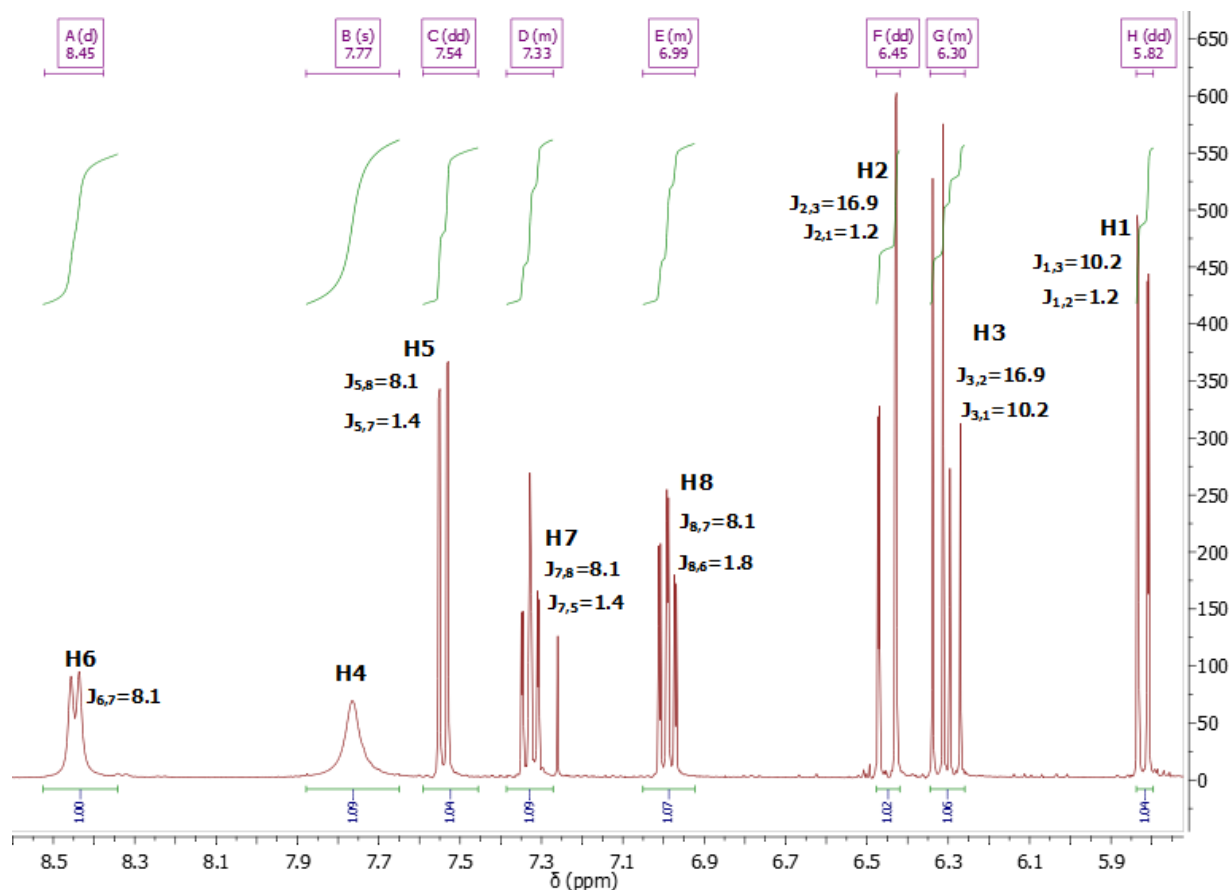


Figura IV. 7 Espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  a 400 MHz del monómero *o*-BFAA en  $\text{CDCl}_3$

#### IV.1.4.4 Descripción del espectro $\text{RMN}^{-13}\text{C}$ del monómero *o*-BFAA

En la Figura IV.8 se presenta el espectro de  $\text{RMN}^{-13}\text{C}$  del monómero *o*-BFAA. Para la asignación de las señales en el espectro de  $\text{RMN}^{-13}\text{C}$  se realizaron diagramas HSQC (Anexo 1) además de apoyarse del espectro de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  (Figura IV.7) para identificar a los átomos de carbono directamente unidos a un átomo de hidrógeno. La asignación de las señales es la siguiente: la señal en 121.9 ppm corresponde al C7 unido a H6, la señal en 125.35 ppm es para el C9 unido a H8, la señal de C1 está en 128.21 ppm y este carbono está unido a H1, la señal en 128.45 ppm es para C8 que está unido a H7 y a 132.23 ppm está C6 unido a H5. Para la asignación de los carbonos cuaternarios se realizó también un diagrama HMBC (Anexo 1).

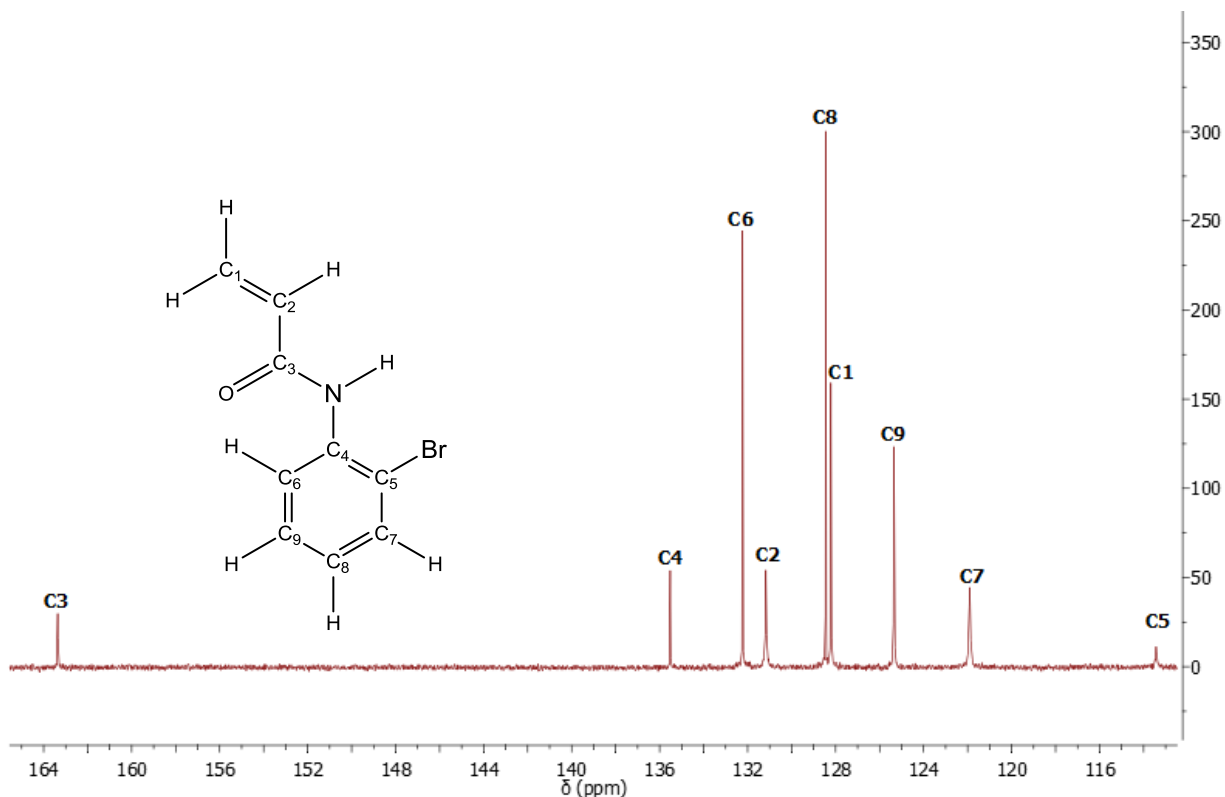


Figura IV. 8 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C a 100 MHz del monómero *o*-BFAA en CDCl<sub>3</sub>

## IV.2 Obtención de los polímeros poli(*p*-BFAA) y poli(*o*-BFAA)

### IV.2.1 Caracterización del poli(*p*-BFAA)

#### IV.2.1.1 Propiedades físicas

El poli(*p*-BFAA) se obtuvo en forma de un sólido blanco que fue soluble en acetona, DMSO y DMF, e insoluble en agua y ciclohexano.

#### IV.2.1.2 Descripción del espectro IR del poli(*p*-BFAA)

El análisis del espectro IR que se muestra en la Figura IV.9 es evidencia de la formación del polímero poli(*p*-BFAA) ya que, en primer lugar se puede apreciar que las bandas de absorción son anchas, lo cual es característico de los polímeros, así como la ausencia de las bandas de elongación de los enlaces  $\nu\text{C}=\text{C}$  y  $\nu\text{C}-\text{H}$  del grupo vinilo, que en el monómero estaban a un número de onda de  $1641\text{ cm}^{-1}$  y  $1413\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, demuestran que el monómero polimerizó llevando a cabo la ruptura homolítica del doble enlace, dando indicio de la formación del polímero, además se observan las bandas de absorción debidas al movimiento de elongación del enlace  $\nu\text{C}-\text{H}$ , tanto de los protones aromáticos

como de los de la cadena polimérica resultante de la reacción de polimerización. Por otro lado, se conservan las bandas correspondientes a la vibración de elongación de los enlaces de amida y del anillo aromático, así como el del enlace C-Br.

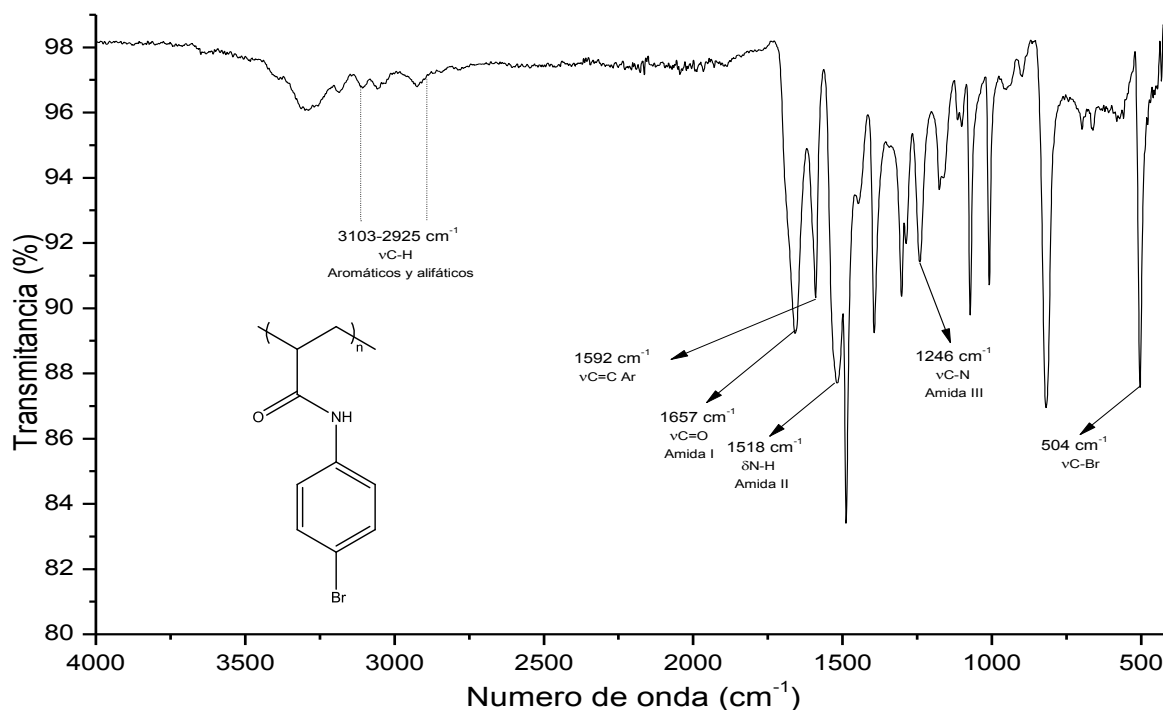


Figura IV. 9 Espectro IR del poli(*p*-BFAA)

#### IV.2.1.3 Descripción del espectro RMN-<sup>1</sup>H del poli(*p*-BFAA)

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la Figura IV.10 corresponde al poli(*p*-BFAA) y muestra las señales anchas características de los polímeros, lo cual da evidencia de su formación. Otra evidencia de la obtención del poli(*p*-BFAA) es la ausencia de las señales debidas a los protones del grupo vinilo, las cuales se encuentran en el espectro del monómero *p*-BFAA en el rango de 5.5 a 6.5 ppm. Las señales de los protones del anillo aromático se traslapan observando una sola señal ancha en un rango de 6.7 a 7.5 ppm. El protón de amida se encuentra a frecuencias altas en 9.57 ppm, finalmente en un rango de 1 a 2.5 ppm se encuentran las señales correspondientes a los protones alifáticos de la cadena del polímero.

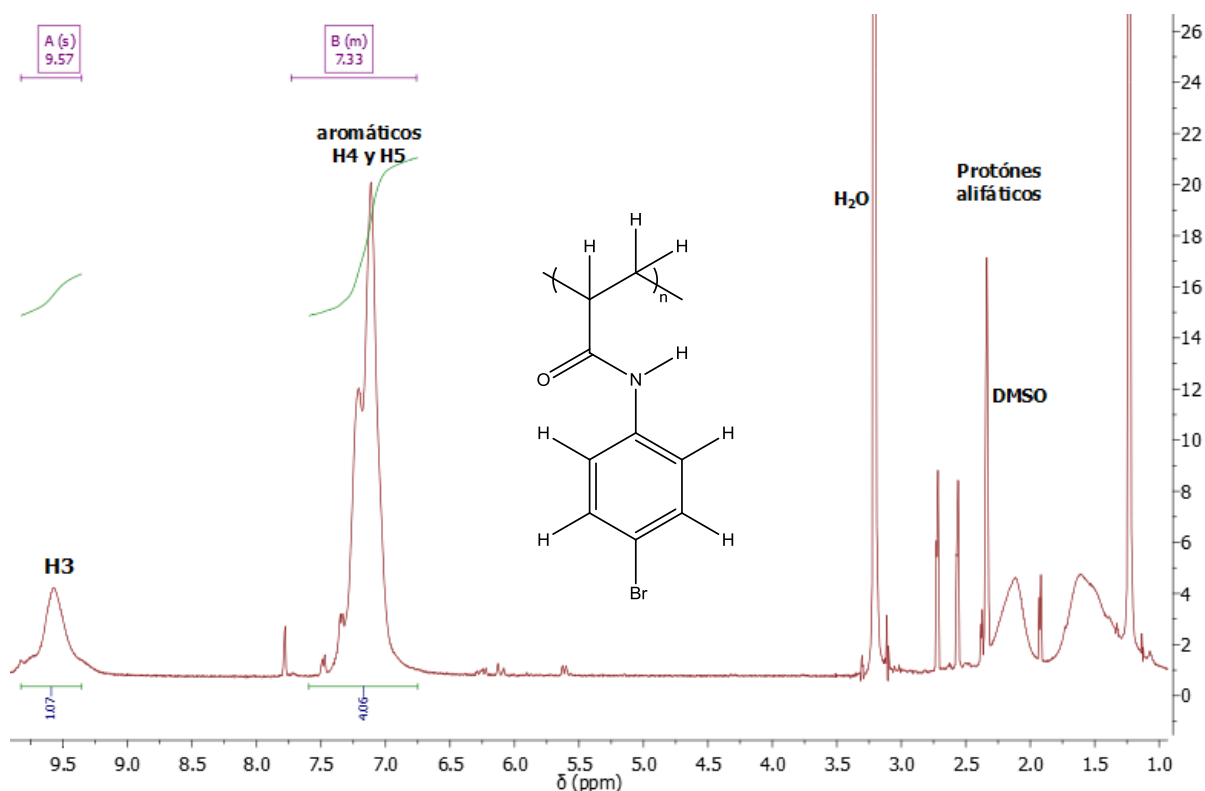


Figura IV. 10 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a 400 MHz del poli(*p*-BFAA) en DMSO-d<sub>6</sub>

## IV.2.2 Caracterización del poli(*o*-BFAA)

### IV.2.2.1 Propiedades físicas

El poli(*o*-BAFF) es un sólido blanco que resultó ser soluble en diclorometano, cetona, cloroformo y DMF, e insoluble en agua y DMSO.

### IV.2.2.2 Determinación del peso molecular del poli(*o*-BFAA)

El peso molecular del poli(*o*-BFAA) se determinó mediante la técnica de GPC en la que se utilizó CHCl<sub>3</sub> como fase móvil y una columna de poliestireno como fase estacionaria. Los resultados de la medición del peso molecular del monómero se resumen en la Tabla IV.1, encontrando que el polímero obtenido tiene un alto índice de polidispersidad con valor de 3.06 y un grado de polimerización de 28.

Tabla IV. 1 Resultados de GPC para el poli(*o*-BFAA)

Tiempo de retención (min)	(Mn) Peso molecular en número	(Mw) Peso molecular en peso	(MP)	Polidispersidad
7.10	6420	19638	17225	3.058824

#### IV.2.2.3 Descripción del espectro IR del poli(*o*-BFAA)

La Figura IV.11 muestra el espectro IR del poli(*o*-BFAA), en el que se puede observar la presencia de bandas anchas características de los polímeros dando evidencia su formación además, otra evidencia es la ausencia de las bandas debidas al modo de vibración de elongación de los enlaces  $\nu\text{C}=\text{C}$  y  $\nu\text{C}-\text{H}$  del grupo vinilo que en el monómero estaban a un número de onda de  $1628\text{ cm}^{-1}$  y  $1406\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, lo que confirma la formación de una cadena polimérica. Por último, en el espectro se observan todas las bandas del anillo aromático y el grupo amida.

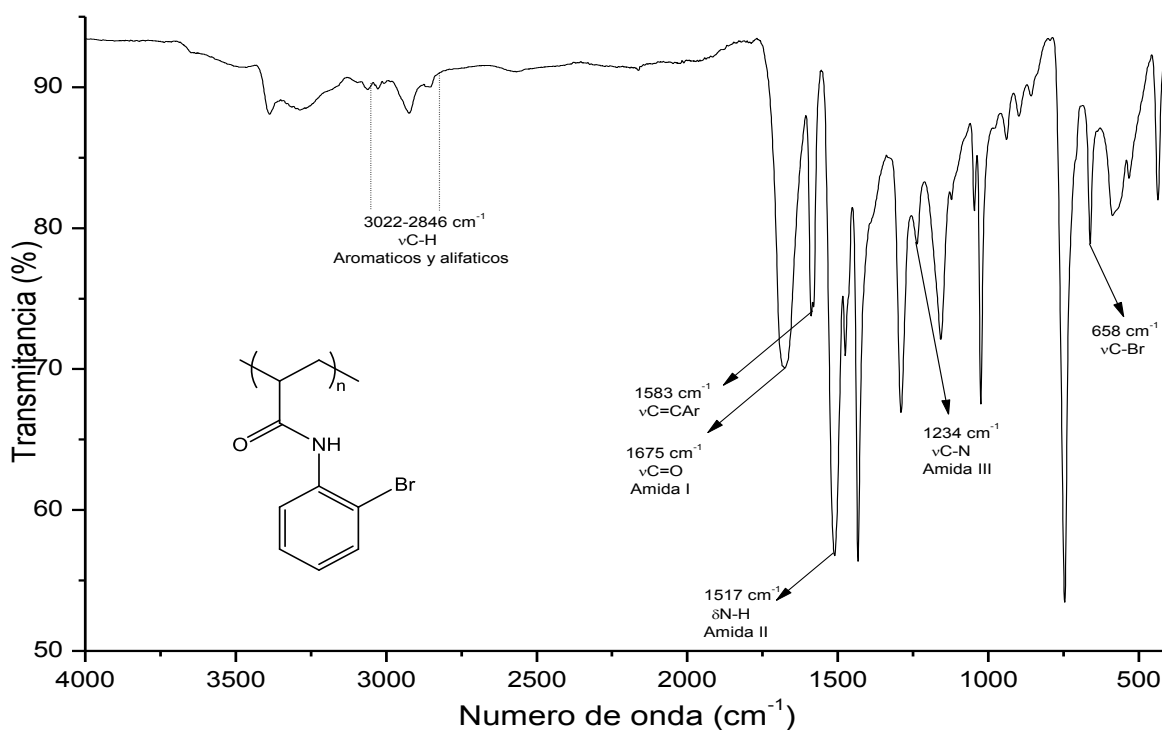


Figura IV. 11 Espectro IR del poli(*o*-BFAA)

#### IV.2.2.4 Descripción del espectro RMN-<sup>1</sup>H del poli(*o*-BFAA)

En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H que se muestra en la Figura IV.12 se pueden observar bandas anchas, que son características de los polímeros. La principal evidencia de la obtención del polímero poli(*o*-BFAA) es la ausencia de las señales de los protones vinílicos, que en espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero se encontraron en un rango de 5.7 a 6.5 ppm. En el rango de 6.5 a 8.5 ppm se encuentran traslapadas las señales que corresponden a los protones aromáticos y el protón correspondiente a amida, luego, en un intervalo de 1.3 y 3 ppm se ubican las señales correspondientes a los protones de la cadena alifática, con lo cual se confirma la obtención del polímero deseado.

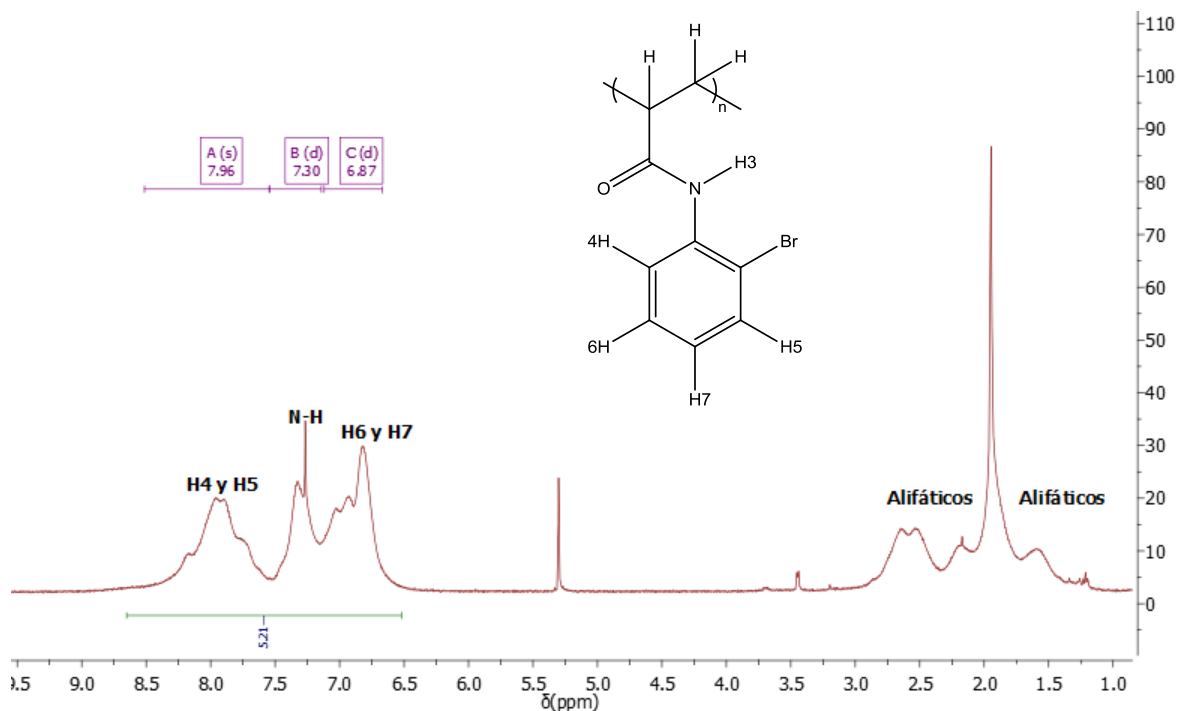


Figura IV. 12 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a 400 MHz del poli(o-BFAA) en CDCl<sub>3</sub>

### IV.3 Obtención de los polímeros modificados poli(p-AAFdeF) y poli(o-AAFdeF)

#### IV.3.1 Caracterización del poli(p-AAFdeF)

##### IV.3.1.1 Propiedades físicas

El polímero poli(p-AAFdeF) es un polvo sólido de color verde soluble en metanol, DMF y DMSO, e insoluble en agua, acetona, diclorometano y ciclohexano.

##### IV.3.1.2 Descripción del espectro IR del poli(p-AAFdeF)

En el espectro que se muestra en la Figura IV.13 correspondiente al poli(p-AAFdeF) se puede apreciar que en la región de 3100 a 2850 cm<sup>-1</sup> están presentes bandas asociadas a los modos de vibración de elongación de los grupos νCH<sub>2</sub> y νCH<sub>3</sub> presentes en el grupo dietilfosfonato, así como en la cadena alifática del polímero. En 1685 cm<sup>-1</sup> se conserva la señal para el movimiento de elongación del enlace νC=O (amida I), el cual se desplazó a un número de onda alto, pues en el polímero bromado se ubica a 1657 cm<sup>-1</sup>, a 1589 cm<sup>-1</sup> está la banda correspondiente a la elongación del enlace νC=C del anillo aromático, sin embargo, las principales bandas de absorción que demuestran que se logró la fosfonación del polímero son las bandas correspondientes a los modos de vibración de elongación de los enlaces νP=O y νP-O, las cuales se localizan en 1021 cm<sup>-1</sup> y 961 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

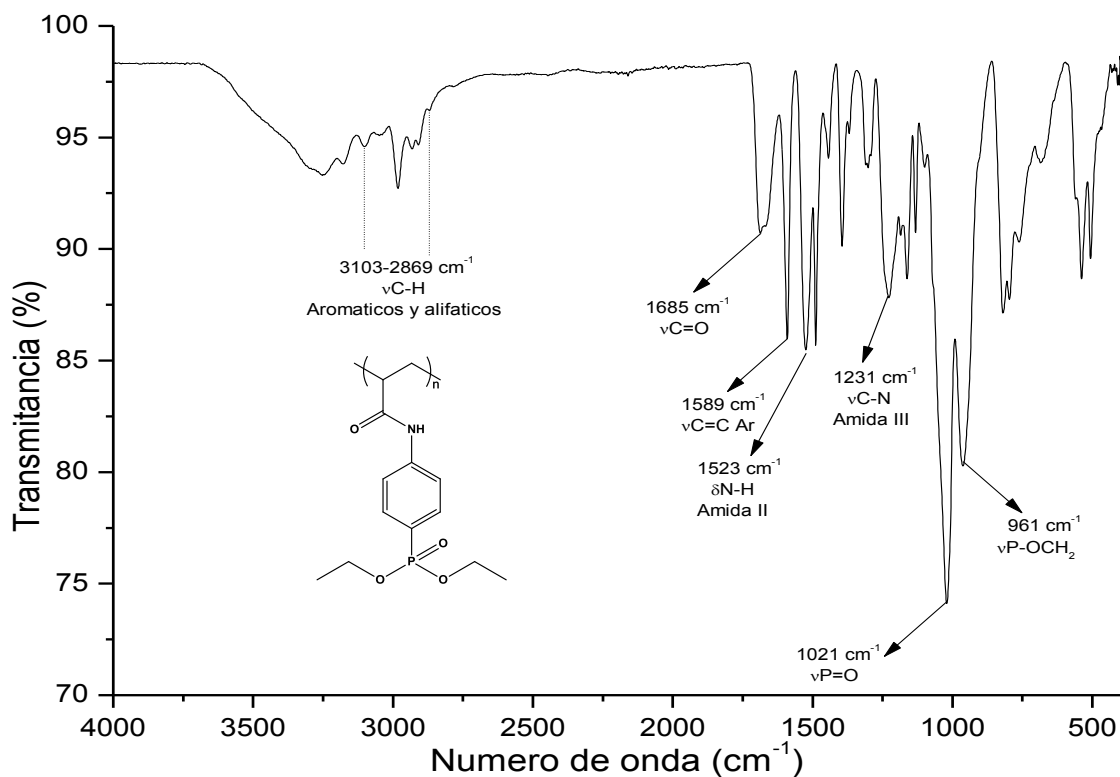


Figura IV. 13 Espectro IR del poli(*p*-AAFdeF)

#### IV.3.1.3 Descripción del espectro RMN-<sup>1</sup>H del polímero poli(*p*-AAFdeF)

La Figura IV.14 muestra el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del polímero poli(*p*-AAFdeF), en el cual se puede apreciar que se conserva la banda del protón de amida a una frecuencia de 9.8 ppm y los protones aromáticos en un rango de 6.7 a 7.7 ppm, la principal evidencia de que se obtuvo el polímero modificado, es la presencia de las señales correspondientes a los protones del grupo dietilfosfonato en el cual a 3.84 ppm se ubica la señal de los protones del grupo metileno (CH<sub>2</sub>). Finalmente en un rango de 1.0 y 2.3 ppm se ubican las señales correspondientes para cada uno de los protones de la cadena alifática y del grupo metilo del alquilfosfonato.

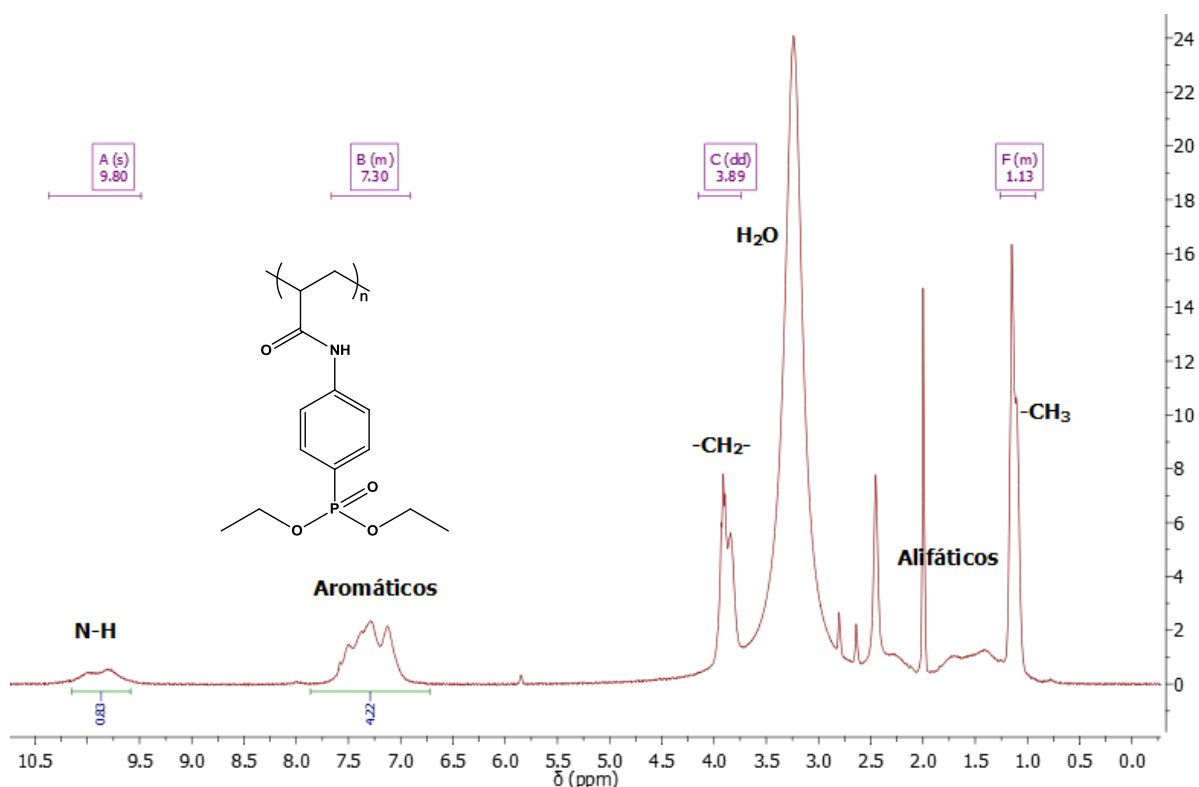


Figura IV. 14 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  a 400 MHz del poli(*p*-AAFDEF) en  $\text{DMSO-d}_6$

### IV.3.2 Caracterización del poli(*o*-AAFDEF)

#### IV.3.2.1 Propiedades físicas

El polímero poli(*o*-AAFDEF) es un polvo sólido de color verde claro, soluble en etanol y mezcla metanol-acetona al 50%, e insoluble en agua, acetona, diclorometano y DMSO.

#### IV.3.2.2 Descripción del espectro IR del poli(*o*-AAFDEF)

La Figura IV.15 muestra el espectro IR del poli(*o*-AAFDEF), en el cual se asignan las bandas que destacan para los grupos funcionales del polímero fosfonado; la principal evidencia de la modificación química del poli(*o*-BFAA) es la presencia de una banda que corresponde a la vibración de elongación del enlace  $\nu\text{P=O}$  en  $1012\text{ cm}^{-1}$ , y para el enlace  $\nu\text{P-O}$  aparece una banda correspondiente al movimiento de elongación a un número de onda de  $961\text{ cm}^{-1}$ , otra evidencia es la ausencia de la banda del enlace  $\nu\text{C-Br}$  que en la materia prima se encuentra a  $649\text{ cm}^{-1}$ , en un rango de  $3114$  a  $2873\text{ cm}^{-1}$  se localizan las bandas de vibración de elongación de los enlaces  $\nu\text{C-H}$  tanto de la cadena alifática del polímero, los del anillo aromático, así como del grupo etilo, se conservan también las bandas de absorción correspondientes al anillo aromático y amida.

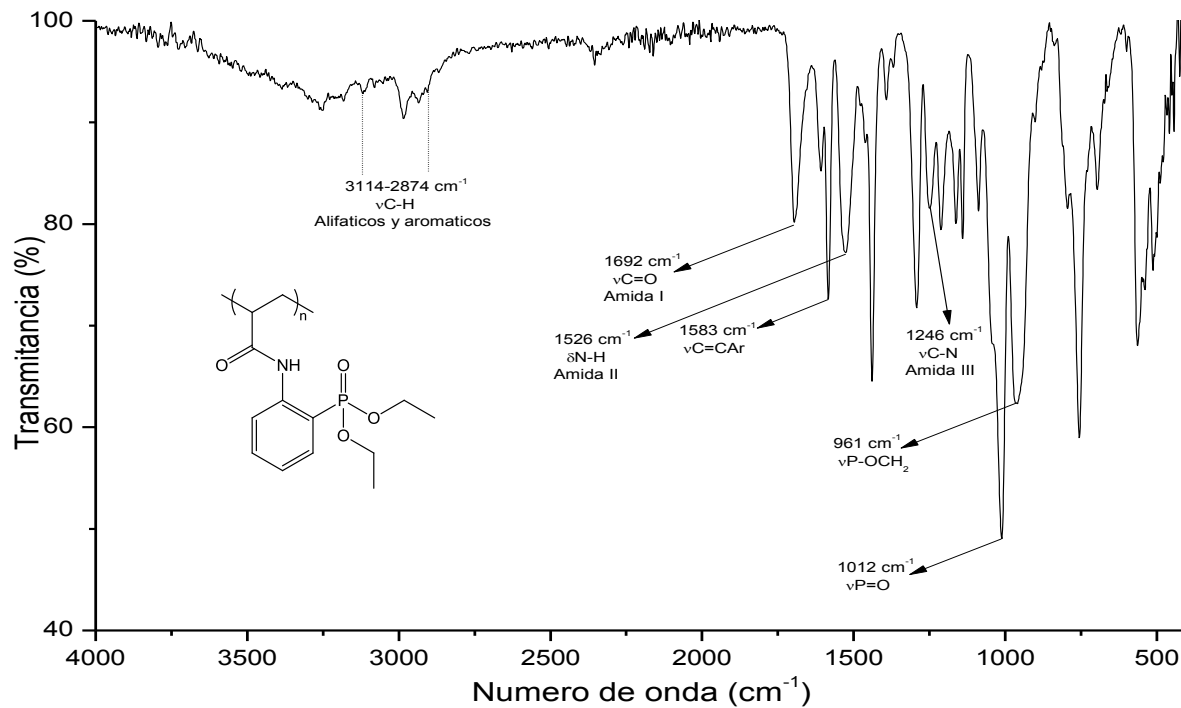


Figura IV. 15 Espectro IR del polímero poli(o-AAFdeF)

#### IV.3.2.3 Descripción del espectro RMN-<sup>1</sup>H del polímero poli(o-AAFdeF)

El poli(o-AAFdeF) también se caracterizó mediante la técnica de RMN-<sup>1</sup>H, el espectro obtenido de este análisis se muestra en la Figura IV.16, en 4.06 ppm se ubica una banda ancha de absorción que corresponde al grupo metileno, a 1.13 ppm se ubica una señal que ha sido asignada a los protones de los grupos metilo, ambos grupos forman parte de la sustitución alquílica del fosfonato y son la principal evidencia de que se ha modificado químicamente obteniéndose el polímero poli(o-AAFdeF).

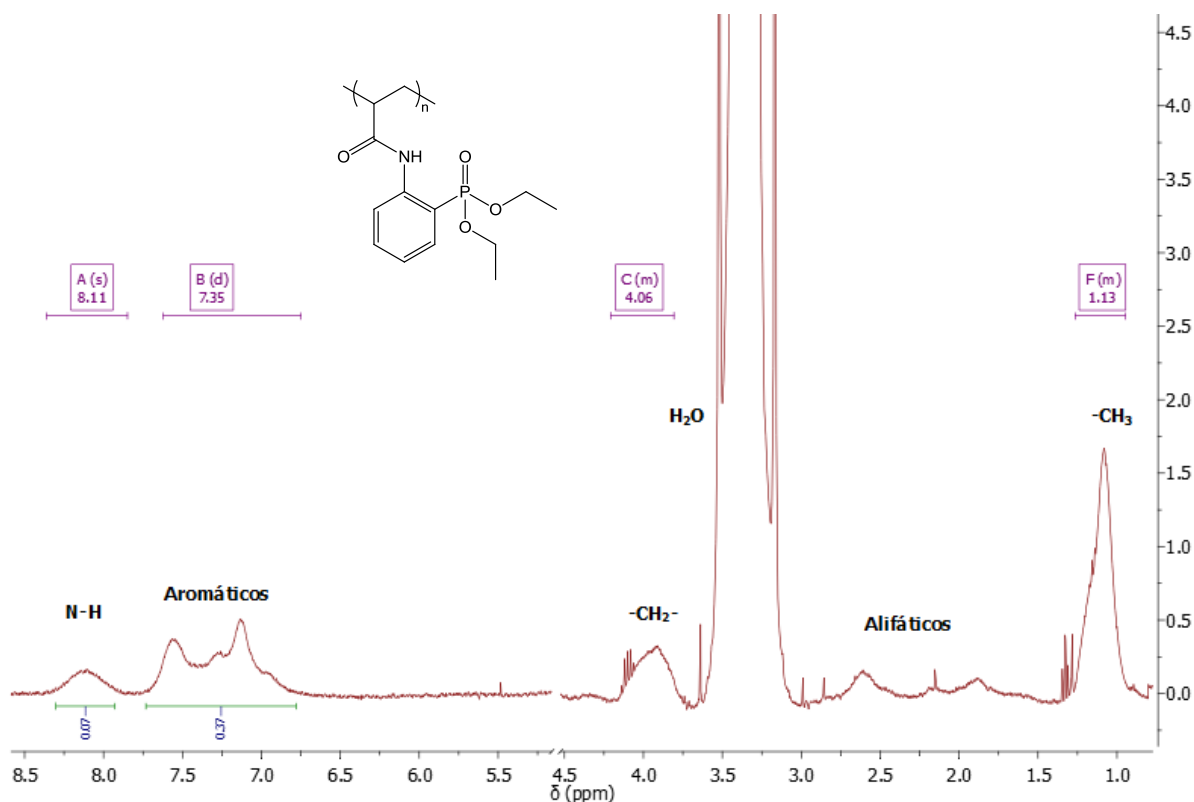


Figura IV. 16 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H a 400 MHz del poli(o-AAFDEF) en CD<sub>3</sub>OD

#### IV.4 Obtención de los polielectrolitos poli(p-AAFF) y ácido poli(o-AAFF)

##### IV.4.1 Caracterización del ácido poli(p-AAFF)

###### IV.4.1.1 Propiedades físicas

El poli(p-AAFF) es un polvo de color café claro, soluble en solución de NaOH 0.5M, DMSO y DMF, e insoluble en agua, acetona y diclorometano. El polielectrolito en su forma de sal de sodio es altamente soluble en agua. La solubilidad del producto en agua con hidróxido de sodio es una evidencia de su formación.

###### IV.4.1.2 Descripción del espectro IR del polielectrolito ácido poli(p-AAFF)

En la Figura IV.17 se muestra el espectro IR del polielectrolito ácido poli(p-AAFF). La primera evidencia de la formación del polielectrolito es la presencia de la banda de absorción debida al modo de vibración de elongación del enlace νOH en 3308 cm<sup>-1</sup>, así como la disminución de la intensidad de la banda de elongación del enlace νP-OCH<sub>2</sub>, que en el espectro IR del poli(p-AAFDEF) se encontraba a 961 cm<sup>-1</sup> y que ahora se ubica a un número de onda de 977cm<sup>-1</sup>, indica que la reacción de hidrólisis no se llevó a cabo completamente.

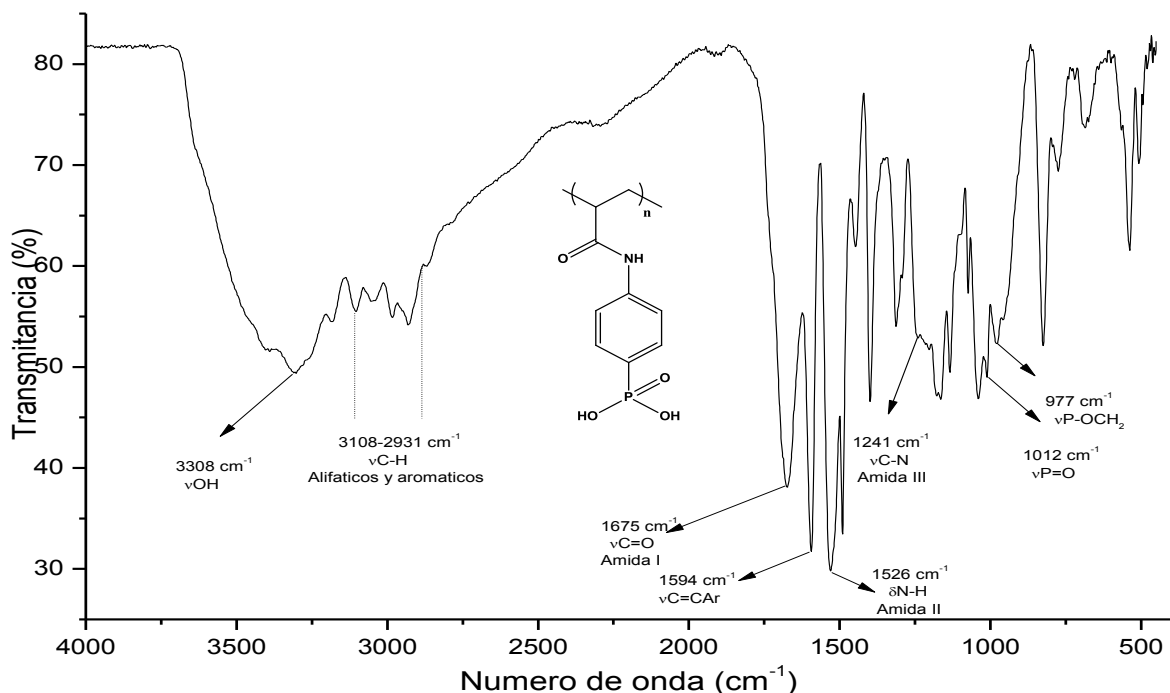


Figura IV. 17 Espectro IR del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF)

#### IV.4.1.3 Descripción del espectro RMN-<sup>1</sup>H del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF)

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF) que se muestra en la Figura IV.18 El espectro nos permitió corroborar la hidrólisis parcial del polímero fosfonado mediante la disminución de la señal de los protones OCH<sub>2</sub>- del grupo etilo.

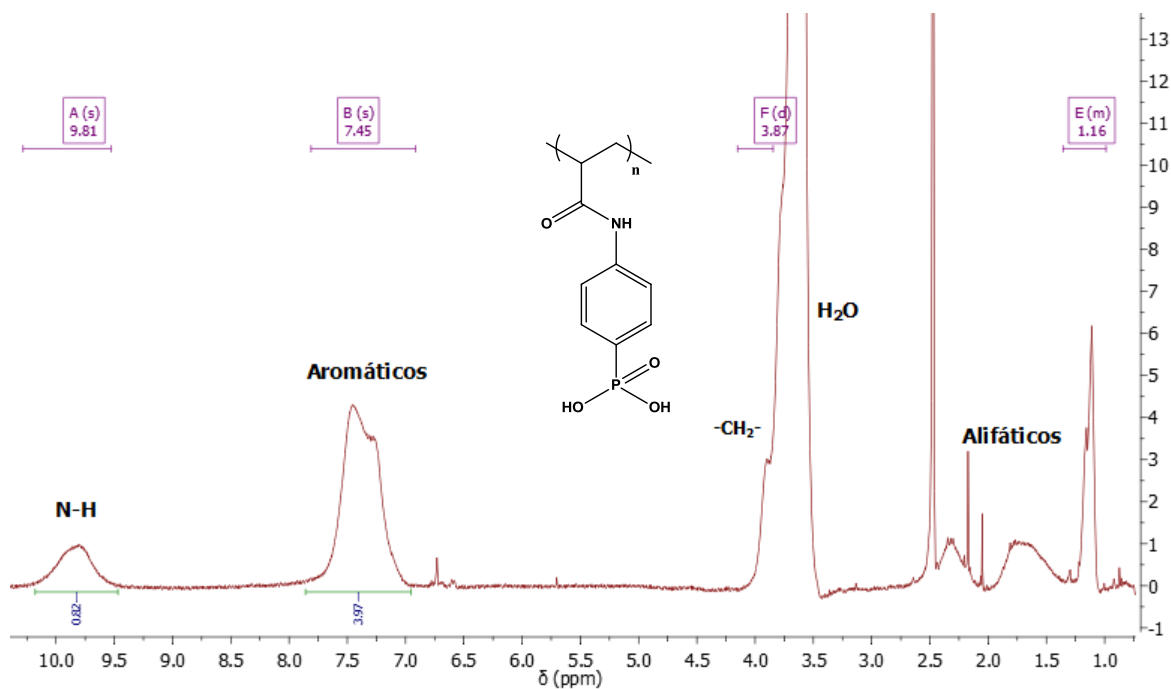


Figura IV. 18 Espectro RMN-<sup>1</sup>H a 400 MHz del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF) en DMSO-d<sub>6</sub>

#### IV.4.1.4 Cálculo del porcentaje de hidrólisis del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF)

La hidrólisis del poli(*p*-AAFF) se llevó a cabo con un 82.1%, el cálculo del porcentaje de hidrólisis se realizó utilizando el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la Figura IV.18 y con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Grupos no hidrolizados} = \frac{A_{CH_3 \text{ no hidrolizados}}}{A_{\text{protones del anillo aromático}}} * \frac{\text{Número de protones aromáticos}}{\text{Número de protones } CH_3 \text{ no hidrolizados}} * 100$$

**Ecuación I. 1** Cálculo del porcentaje de grupos no hidrolizados

Donde: **A** corresponde al área bajo la curva

Al sustituir los valores, se obtiene:

$$\% \text{ grupos no hidrolizados} = \frac{1}{3.72} * \frac{4}{6} * 100 = 17.9 \%$$

#### IV.4.2 Caracterización del ácido poli(*o*-AAFF)

##### IV.4.2.1 Propiedades físicas

El polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) es un sólido blanco, soluble en solución de NaOH 0.01M y DMF. De igual manera la solubilidad del polielectrolito en solución básica con NaOH es una primera evidencia de la formación del polielectrolito ácido.

##### IV.4.2.2 Descripción del espectro IR del polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF)

El polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) fue caracterizado con la técnica de IR utilizando una pastilla de KBr, el espectro obtenido es el que se muestra en la Figura IV.19, en el cual la principal evidencia de la formación de este compuesto es la banda de absorción generada por el movimiento de elongación del enlace  $\nu$ OH que se encuentra a 3336 cm<sup>-1</sup>, en un rango comprendido 3130 a 2863 cm<sup>-1</sup> se encuentran la señales correspondientes a la absorción del movimiento de elongación del enlace  $\nu$ C-H de los hidrógenos alifáticos de la cadena polimérica así como también del anillo aromático, de igual manera se conservan las bandas del movimiento de elongación de amida, de los enlaces  $\nu$ C=C del anillo aromático y la banda correspondiente a la elongación del enlace P=O en 1006 cm<sup>-1</sup>.

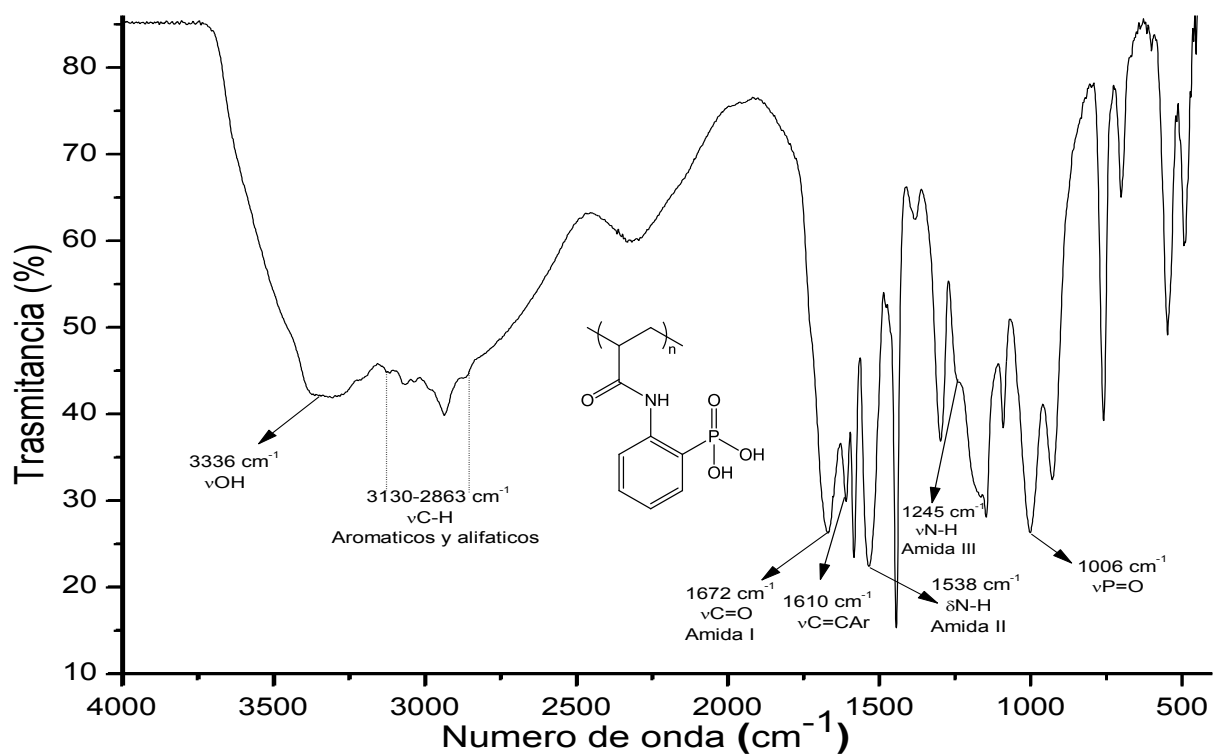


Figura IV. 19 Espectro IR del polielectrolito ácido poli(o-AAFF)

#### IV.4.2.3 Descripción del espectro RMN-<sup>1</sup>H del polielectrolito ácido poli(o-AAFF)

El polielectrolito ácido poli(o-AAFF) también fue caracterizado por medio de la espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H, el espectro obtenido se observa en la Figura IV.20, en el cual se puede observar que cada una de las señales asignadas integran para los protones que se encuentran en una unidad del polímero. La principal evidencia de que se ha formado el polielectrolito deseado es la ausencia de las bandas correspondientes a los protones del metilo y metileno, que en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del poli(o-AAFDEF) estaban a un desplazamiento de 4.06 y 1.13 ppm respectivamente, con lo cual se deduce que el porcentaje de hidrólisis fue del 100%.

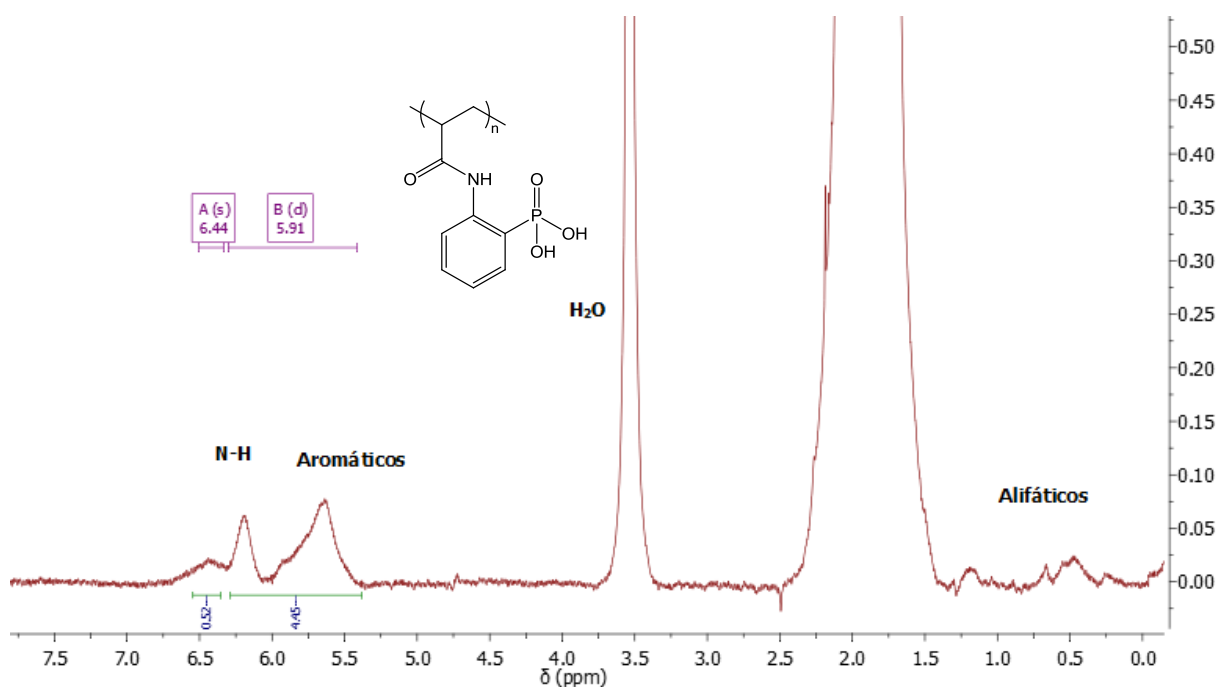


Figura IV. 20 Espectro RMN<sup>-1</sup>H a 400 MHz del polielectrolito ácido poli(o-AAFF) en CD<sub>3</sub>OD

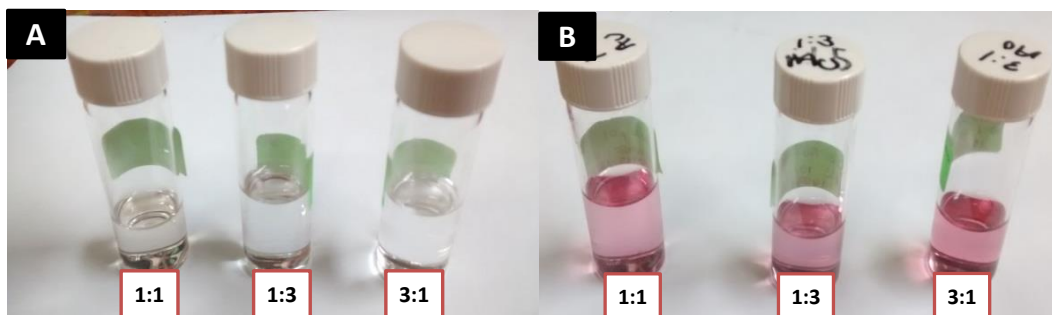
#### IV.5 Formación de nanopartículas de Au estabilizadas por los polielectrolitos ácido poli(p-AAFF) y ácido poli(o-AAFF)

##### IV.5.1 Nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito ácido poli(p-AAFF)

La síntesis de Au-NP<sub>s</sub> en presencia del polielectrolito ácido poli(p-AAFF) se realizó por el método coloidal y se monitoreo por espectroscopía UV-Vis. Se analizó el efecto de la concentración del polímero sobre la formación y estabilización de las Au-NP<sub>s</sub>, para lo cual se prepararon soluciones coloidales mezclando diferentes volúmenes de las soluciones del polímero y de la sal metálica los datos de las soluciones coloidales se muestran en la Tabla IV.2 y las fotografías de las soluciones tomadas a dos diferentes tiempos de reacción se muestran en la Figura IV.21

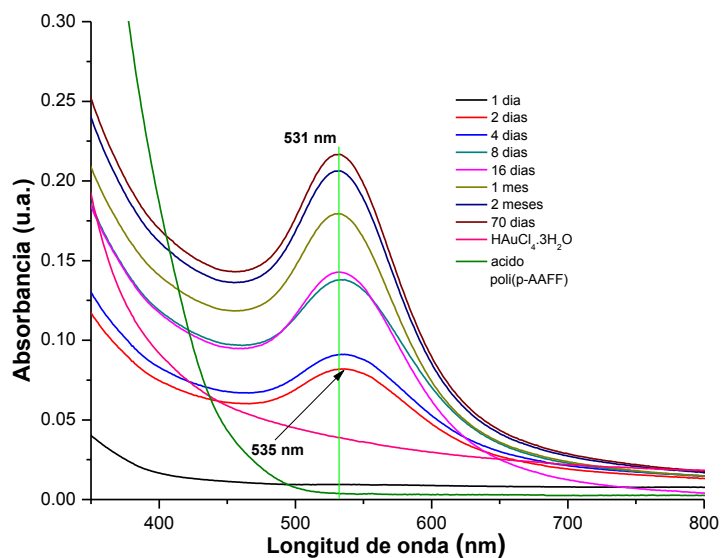
Tabla IV. 2 Datos de las soluciones coloidales de nanopartículas de Au usando el polielectrolito ácido poli(p-AAFF)

Solución coloidal	Concentración de la solución del ácido poli(p-AAFF) (ppm)	Concentración de la solución de HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (mol/L)	Relación en volumen poli(p-AAFF): HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
1	200	1x10 <sup>-3</sup>	1:1
2	200	1x10 <sup>-3</sup>	1:3
3	200	1x10 <sup>-3</sup>	3:1



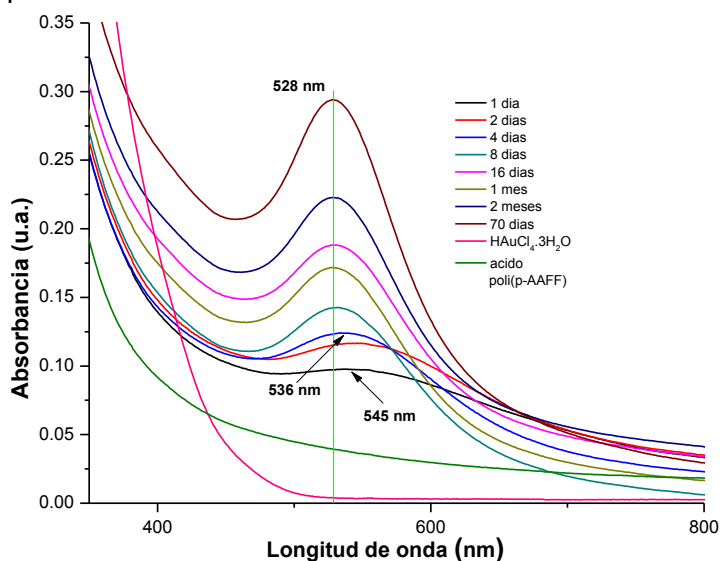
**Figura IV. 21** Fotografías de las soluciones coloidales con diferente proporción v:v del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF) y HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O tomadas a los 5 segundos (A) y a los 30 días de reacción (B)

En la síntesis de Au-NP<sub>s</sub> usando la solución del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF) en una proporción 1:1 con respecto a la solución del HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O se observó que la solución resultante cambió de incolora a un rosa tenue durante las primeras horas de reacción y con el transcurso de los días el color se fue intensificando. La solución coloidal fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis debido a que las partículas de Au de tamaño nanométrico dan origen a una banda de absorción en la región visible como consecuencia de la oscilación colectiva de los electrones de la partícula al interaccionar con la radiación, a dicho efecto se le conoce como la resonancia de plasmón superficial (SPR). La Figura IV.22 muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal obtenidos a diferentes tiempos de reacción. La banda debida a la SPR de Au-NP<sub>s</sub> fue detectada a partir de las 24 horas de reacción a una longitud de onda de 535 nm, la presencia de la banda es una evidencia de la formación de nanopartículas de Au indicando que el polielectrolito es capaz de reducir a los iones Au<sup>3+</sup> hasta Au<sup>0</sup> propiciando la formación de Au-NP<sub>s</sub>. El espectro adquirido a los 4 días de reacción muestra la banda de SPR a los 531 nm, con el transcurso del tiempo de reacción la posición de la banda prácticamente no cambió, sólo se observó un aumento en su intensidad alcanzando su máximo a los 70 días de reacción y después la intensidad se mantiene constante. El aumento en la intensidad de la banda se debe a que a medida que transcurre la reacción se producen mayor número de nanopartículas y esta producción se detiene hasta que se consumen todos los iones de oro o bien cuando el polímero ya no reduce a más iones. Finalmente la solución presentó la formación de una pequeña cantidad de precipitado después de dos meses de reacción, lo que indicó que cierta cantidad de partículas ya no pueden ser estabilizadas por el polielectrolito y por lo tanto se aglomeran y precipitan.



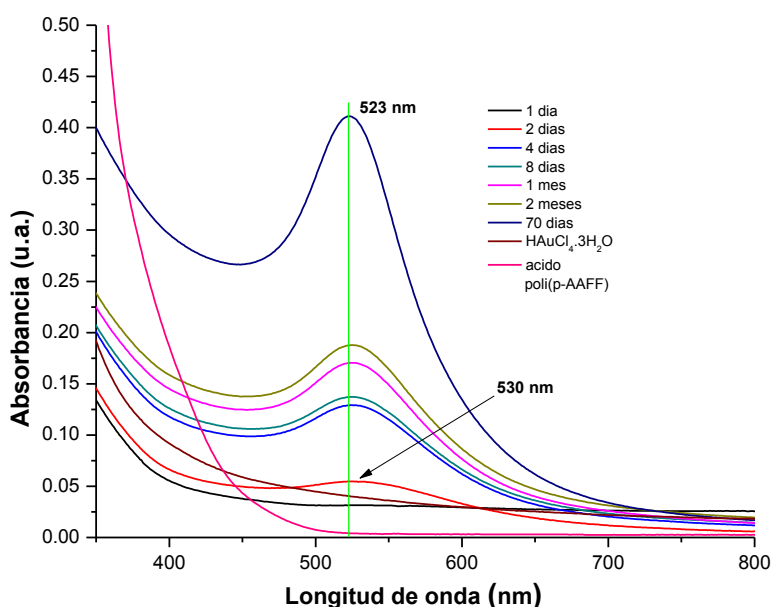
**Figura IV. 22** Espectros UV-Vis de la solución coloidal preparada en proporción 1:1, polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF):HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

La Figura IV.23 muestra la evolución del espectro UV-Vis de la solución coloidal preparada con el ácido poli(*p*-AAFF) y HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O en una proporción 1:3. Esta solución también adquirió un color rosa claro a partir de las 24 hr de reacción, este cambio estuvo acompañado de la presencia de la banda de SPR de Au-NP<sub>s</sub> en una longitud de onda de 545 nm en el espectro UV-Vis. Dicha banda sufrió un desplazamiento hasta los 536 nm a los 4 días de reacción. Con el transcurso del tiempo la banda de SPR aumentó de intensidad manteniendo su posición en 528 nm. La intensidad máxima se alcanzó a los dos meses de reacción y a partir de ese momento la solución presentó la formación de un precipitado, indicando que la cantidad de polielectrolito no es suficiente para estabilizar a todas las nanopartículas formadas.



**Figura IV. 23** Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 1:3, ácido poli(*p*-AAFF):HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

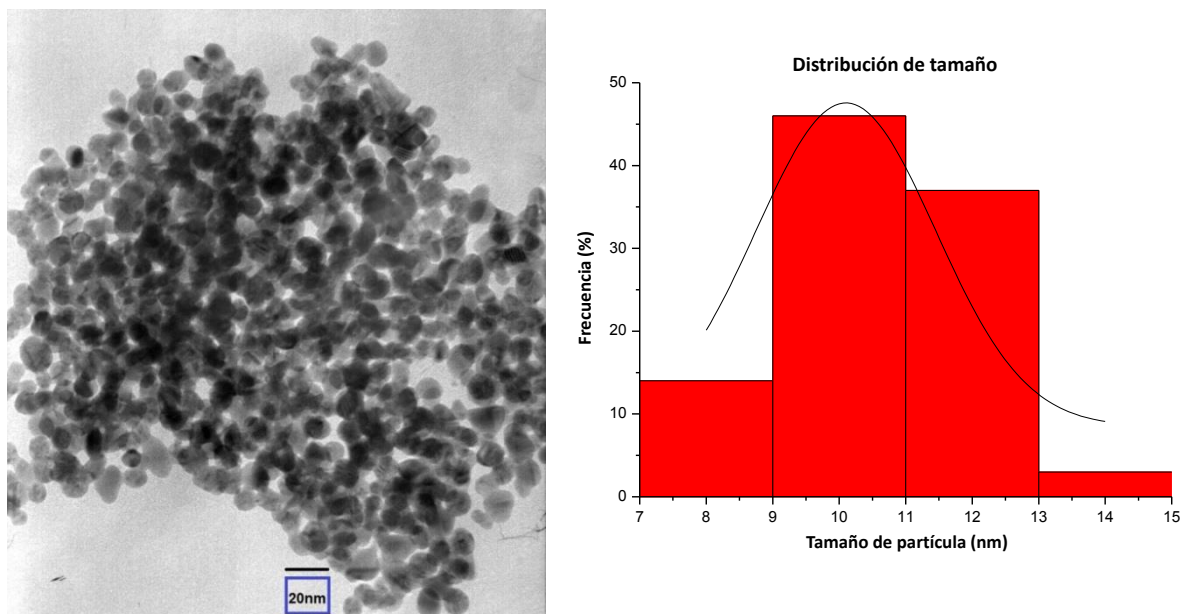
Finalmente, en la síntesis de Au-NP<sub>s</sub> usando una proporción 3:1 de polielectrolito:H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O se observó el mismo comportamiento en la coloración de la solución con el aumento en el tiempo de reacción. El color final de la solución fue rosa al igual que las soluciones 1:1 y 1:3. La Figura IV.24 muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal 3:1, en el cual a las primeras 24 horas de reacción se puede observar una banda debida a la SPR de Au-NP<sub>s</sub> a 530 nm, la cual se va desplazando a una longitud de onda de 523 nm cumplidos 8 días de reacción, además se encontró que la intensidad de la banda aumenta progresivamente con el tiempo de reacción alcanzando su máximo valor a los dos meses de reacción, en este caso no se presentó la formación de precipitado. Es importante señalar que la banda de SPR se localiza a una menor longitud de onda que en los casos de las soluciones 1:1 y 1:3, lo anterior indica que con la solución 3:1 se obtienen Au-NP<sub>s</sub> más pequeñas que las formadas en las soluciones 1:1 y 1:3 pues la posición de la banda de SPR depende principalmente del tamaño y la forma de las nanopartículas. Por otro lado con la solución 3:1 se obtuvo una intensidad de la banda mayor que en las soluciones 1:1 y 1:3, además no se formó ningún precipitado, lo cual demuestra que la concentración de polielectrolito fue suficiente para estabilizar a todas las nanopartículas de Au formadas, evitando su aglomeración y posterior precipitación. Las nanopartículas de Au obtenidas con la solución 3:1 fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).



**Figura IV. 24** Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 3:1 ácido poli(*p*-AAFF):H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

En la imagen que se muestra en la figura IV.25 se puede apreciar que las nanopartículas obtenidas son de forma cuasi-esférica y el tamaño que presentan oscila entre los 7 y 15

nm, predominando las partículas con tamaños entre 9 y 11 nm. El tamaño promedio que presentan estas nanopartículas es de 10.6 nm



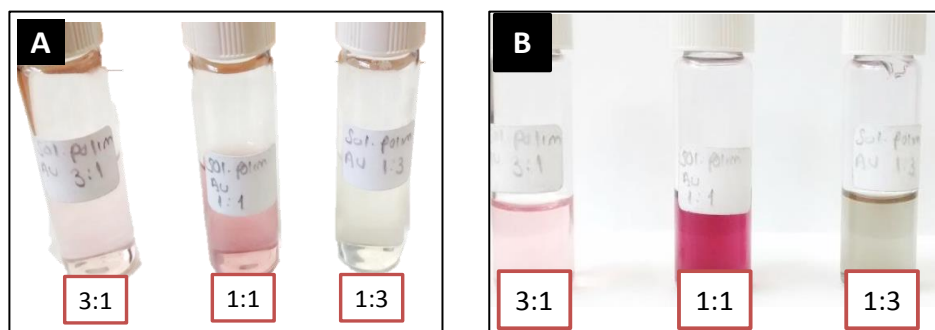
**Figura IV. 25** Imágenes de TEM e histogramas de distribución de tamaño de Au-NPs formadas por el ácido poli(*p*-AAFF) en la solución con proporción 3:1 polielectrolito:H<sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O</sub>

#### IV.5.2 Nanopartículas de Au estabilizadas por el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF)

La síntesis de las Au-NP<sub>s</sub> utilizando el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) también se realizó por el método coloidal usando agua como disolvente. Se analizó el efecto que tiene la concentración del polímero sobre la formación y estabilización de Au-NP<sub>s</sub>, para lo cual se prepararon soluciones mediante la mezcla de diferentes volúmenes de las soluciones del ácido poli(*o*-AAFF) y H<sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O</sub>. La Tabla IV.3 muestra los datos de las soluciones coloidales y en la Figura IV.26 se muestran las fotografías de las soluciones a diferentes tiempos de reacción.

**Tabla IV. 3** Datos de las soluciones coloidales de nanopartículas de Au usando el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF)

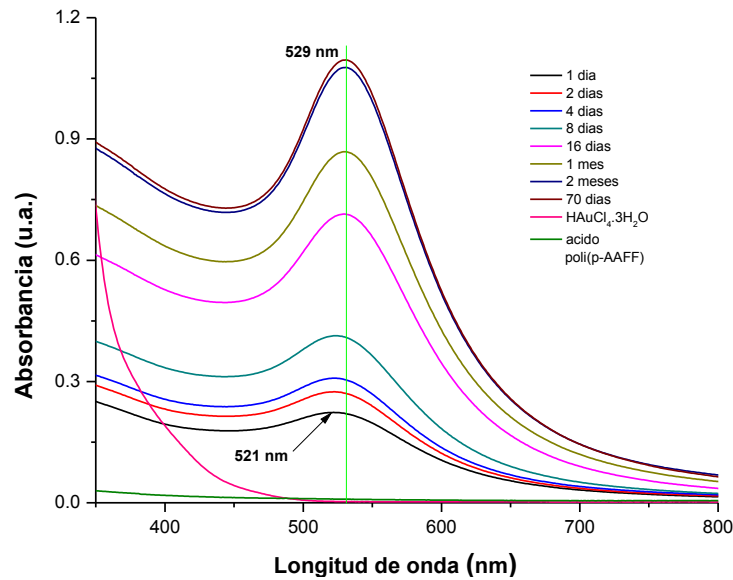
Solución coloidal	Concentración de la solución del ácido poli( <i>o</i> -AAFF) (ppm)	Concentración de la solución de H <sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O</sub> (mol/L)	Relación en volumen poli( <i>p</i> -AAFF): H <sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O</sub>
1	200	1x10 <sup>-3</sup>	1:1
2	200	1x10 <sup>-3</sup>	1:3
3	200	1x10 <sup>-3</sup>	3:1



**Figura IV. 26** Fotografías de las soluciones coloidales con diferente proporción v:v del polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  tomadas a los 5 segundos (A) y a los dos meses de reacción (B)

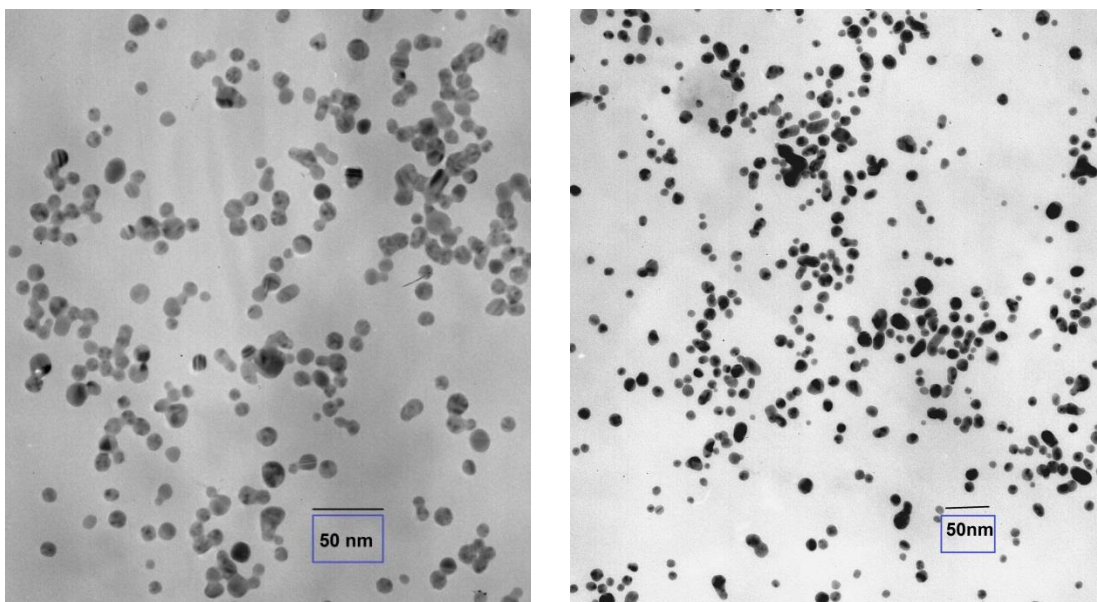
La Figura IV.27 muestra los espectros UV-Vis de la solución preparada con una proporción en volumen de las soluciones del ácido poli(*o*-AAFF) y  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de 1:1. La primera evidencia de la formación de  $\text{Au-NP}_s$  se obtuvo hasta las 24 horas de reacción cuando el espectro de la solución presentó una banda de absorción en 521 nm correspondiente a la resonancia de plasmón superficial de  $\text{Au-NP}_s$ , además de que la solución ya presentaba un color rosa claro. Con el transcurso del tiempo de reacción se observó un aumento en la intensidad de la banda de la SPR, lo cual indica que el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) reduce a los iones de oro conduciendo a un proceso de formación de nanopartículas. Sin embargo, también se observa que con el aumento en el tiempo de reacción la banda sólo se desplaza aproximadamente 8 nm hacia mayores longitudes de onda en el transcurso de 70 días, indicando que el tamaño promedio y la forma de las nanopartículas prácticamente no cambian con el tiempo.

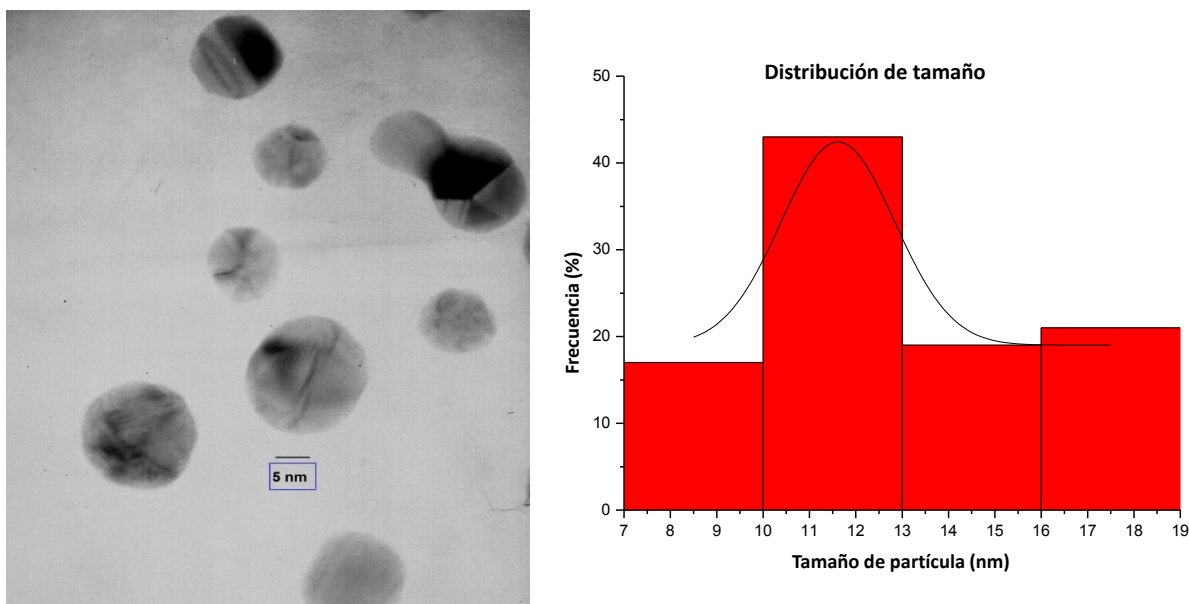
Es importante mencionar que pasados los 70 días de reacción la solución coloidal presentó un precipitado, sin embargo la cantidad de este sólido fue mucho menor que el formado en la solución coloidal 1:1 usando el polielectrolito ácido poli (*p*-AAFF), es decir, que el ácido poli(*o*-AAFF) es un mejor estabilizador de  $\text{Au-NP}_s$ .



**Figura IV. 27** Espectro de UV-Vis de la solución del polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF):HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O en proporción 1:1

La Figura IV.28 muestra algunas imágenes de TEM y la distribución del tamaño de las Au-NP<sub>s</sub> obtenidos con el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) en la solución 1:1. Las imágenes confirman la obtención de Au-NP<sub>s</sub> con forma y tamaño controlado. Mediante el análisis de las imágenes se encontró que el tamaño de las nanopartículas está entre los 7 y 19 nm, presentando un tamaño promedio de 10.9 nm. La imagen de TEM obtenida a una mayor amplificación permite observar que la forma de las partículas no es sólo esférico sino que hay partículas con forma de poliedros (decaedros y dodecaedros).





**Figura IV. 28** Imágenes de TEM e histograma de distribución de tamaño de Au-NPs formadas por el ácido poli(*o*-AAFF) en a solución coloidal con proporción 1:1 polielectrolito:HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

En la síntesis de Au-NP<sub>s</sub> usando la mezcla de las soluciones del ácido poli(*o*-AAFF) y HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O en una proporción 1:3 se encontró que la solución cambió de incolora a rosa claro en las primeras horas de reacción, no obstante la formación de nanopartículas fue detectada hasta los 8 días de reacción mediante espectroscopía UV-Vis. En los espectros UV-Vis de la solución coloidal mostrados en la Figura IV.29 se puede apreciar que el espectro tomado a los 8 días de reacción presenta una banda de SPR de Au-NP<sub>s</sub> a una longitud de onda de 556 nm. Con el aumento en el tiempo de reacción la banda sufre un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda alcanzando una longitud de onda de 573 nm a los 70 días de reacción, además también presenta un ligero aumento en la intensidad. Como se mencionó anteriormente el aumento en la intensidad es debido al incremento en el número de nanopartículas formadas mientras que el desplazamiento es ocasionado por el cambio del tamaño de las partículas, en este caso el tamaño promedio de las partículas aumenta con el tiempo, indicando que la concentración del polímero no es suficiente para mantenerlas estables y por lo tanto continúan creciendo o aglomerándose.

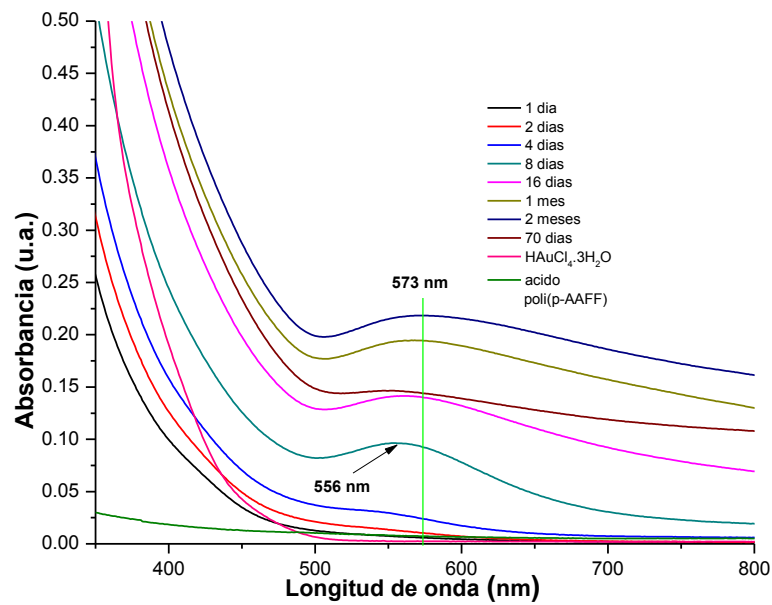


Figura IV. 29 Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 1:3 ácido poli(*o*-AAFF):HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

La Figura IV.30 muestra las imágenes de TEM de las Au-NP<sub>s</sub> obtenidas con el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) en la solución 1:3. Las imágenes confirman la formación de aglomerados de partículas de Au con tamaños entre 70 y 100 nm, las cuales son el resultado de la aglomeración de partículas pequeñas como se puede apreciar en la ampliación de la imagen.

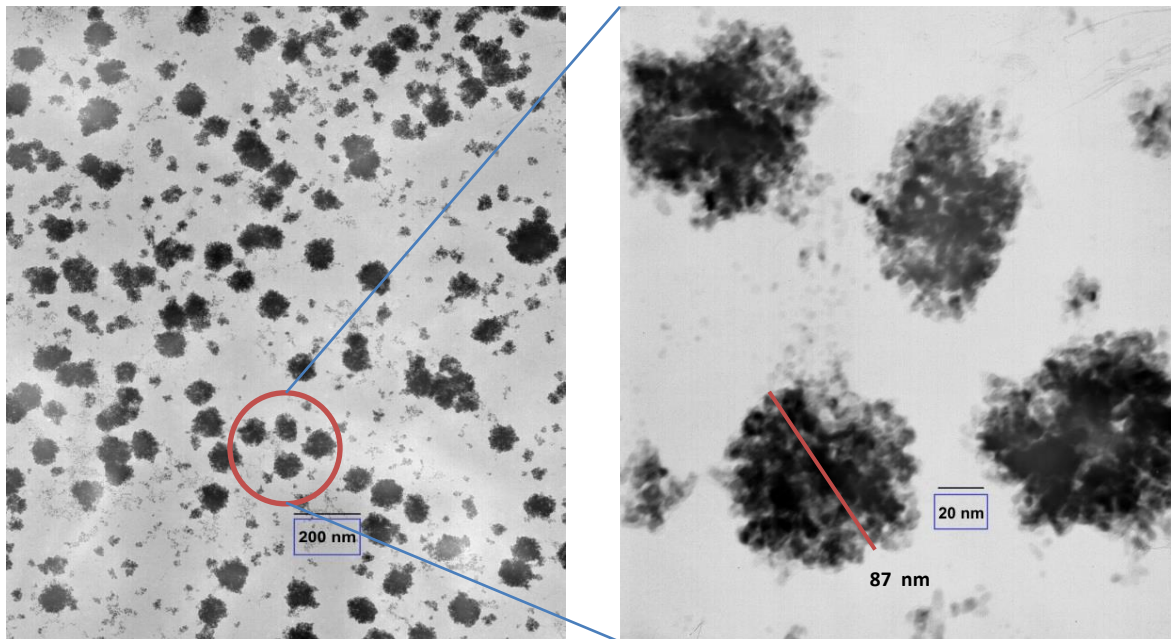
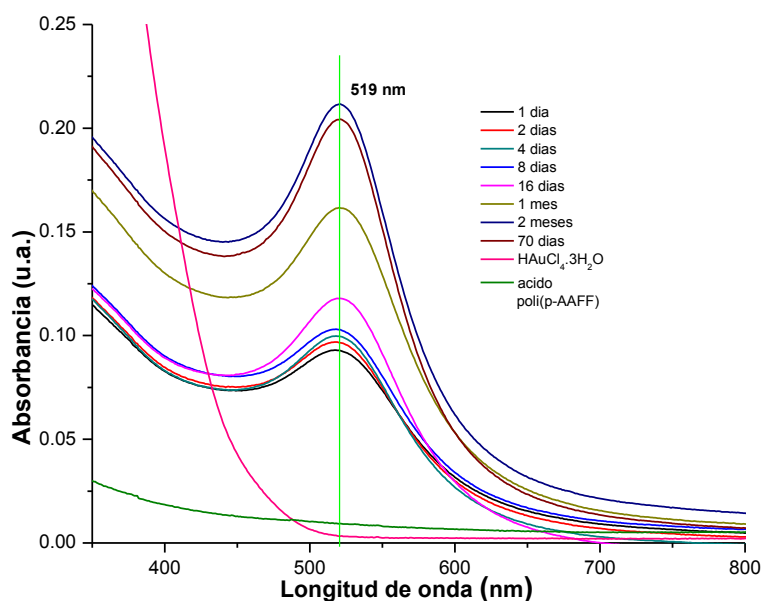


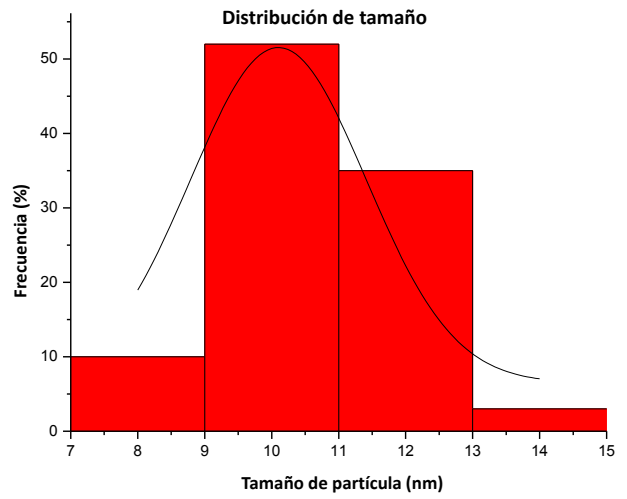
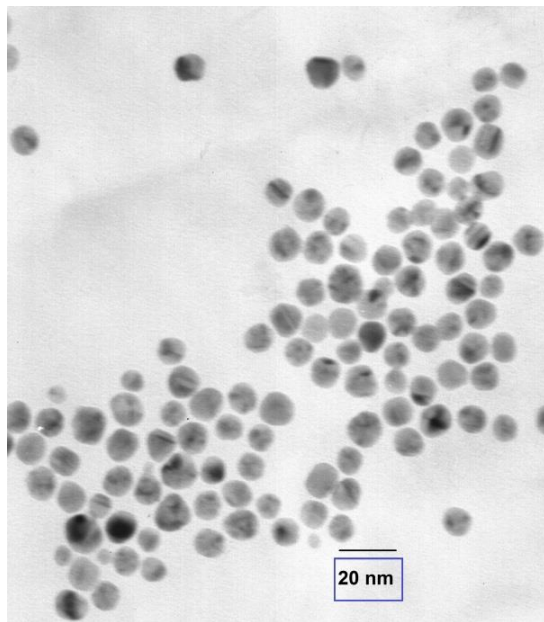
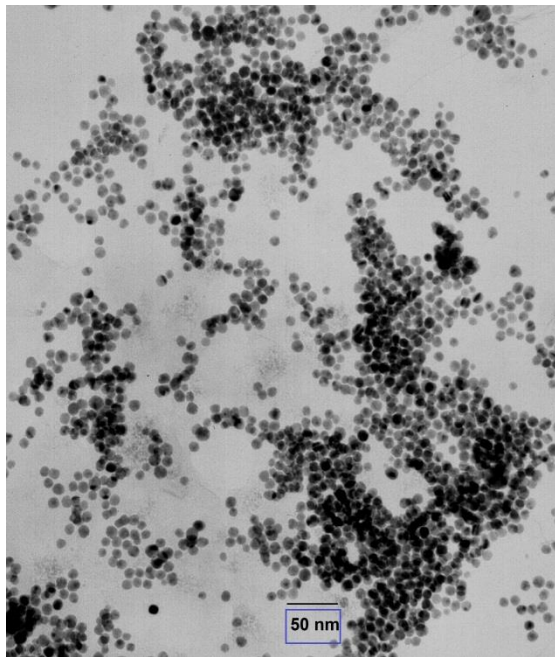
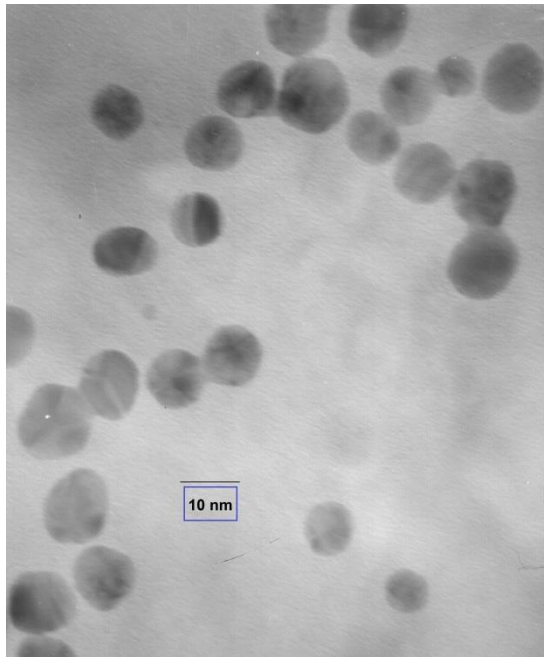
Figura IV. 30 Imágenes de TEM de Au-NPs formadas por el ácido poli(*o*-AAFF) en proporción 1:3 polielectrolito: HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

Finalmente en la síntesis de Au-NP<sub>s</sub> usando una proporción 3:1 de polielectrolito:HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O se observó el cambio en la coloración de la solución con el aumento en el tiempo de reacción. El color final de la solución fue rosa al igual que la solución 1:1. La Figura IV.31 muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal 3:1, se puede observar una banda debida a la SPR de Au-NP<sub>s</sub> a 519 nm, esta banda no presenta ningún desplazamiento en su longitud de onda con respecto al aumento en el tiempo de reacción. En cambio, se encontró que la intensidad de la banda aumenta progresivamente con el tiempo de reacción alcanzando su máximo valor a los dos meses y a partir de ese tiempo se mantuvo constante hasta los 70 días, tiempo en el que no se notó la presencia de algún precipitado, además se observó que una mayor concentración del polielectrolito es suficiente para estabilizar a las Au-NP<sub>s</sub> formadas, evitando su aglomeración y posterior precipitación. En comparación a las soluciones 1:1 y 1:3 la banda de SPR se localiza a una menor longitud de onda, lo anterior indica que con la solución 3:1 se obtienen Au-NP<sub>s</sub> más pequeñas y con un mejor control de tamaño que las formadas con las soluciones 1:1 y 1:3 pues se observó que la posición de la banda de SPR depende principalmente del tamaño y la forma de las nanopartículas. Las Au-NP<sub>s</sub> obtenidas con la solución 3:1 también fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).



**Figura IV. 31** Espectro de UV-Vis de la solución en proporción 3:1 polímero ácido poli(*o*-AAFF): HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

En la Figura IV.32 se muestran las imágenes de TEM de las Au-NP<sub>s</sub> estabilizadas por el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) en solución 3:1 después de 45 días de reacción. Las imágenes confirman la formación de Au-NP<sub>s</sub> de forma cuasi-esférica, mediante el análisis de la distribución de tamaño se observa que las partículas obtenidas tienen un tamaño que oscila entre los 7 y 15 nm presentando un promedio de 10.6 nm



**Figura IV. 32** Imágenes de TEM e histograma de distribución de tamaño de nanopartículas de Au formadas por el ácido poli(*o*-AAFF) en proporción 3:1 polielectrolito:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

## CONCLUSIONES

- ✓ Se obtuvieron dos monómeros acrílicos *p*- y *o*-BFAA con rendimientos del 62 % y 81.4 %, respectivamente
- ✓ Mediante la polimerización vía radicales libres de los monómeros acrílicos se obtuvieron los polímeros poli(*p*-BFAA) y poli(*o*-BFAA), los cuales fueron modificados químicamente para obtener los polímeros fosfonados poli(*p*-AAFdEF) y poli(*o*-AAFdEF)
- ✓ Los polímeros poli(*p*-AAFdEF) y poli(*o*-AAFdEF) fueron hidrolizados en un porcentaje del 82.1 % y 100 % respectivamente, obteniéndose dos nuevos polielectrolitos que contienen el grupo funcional ácido fosfónico enlazado covalentemente a su estructura.
- ✓ Se sintetizaron nanopartículas de Au estables en soluciones coloidales acuosas utilizando los polielectrolitos ácidos poli(*p*-AAFF) y poli(*o*-AAFF) sin el uso de agentes reductores y/o estabilizadores externos, demostrando que los polielectrolitos son capaces de reducir a los iones  $\text{Au}^{3+}$  así como de estabilizar a las nanopartículas de Au formadas en solución. Se observó que la concentración del polielectrolito es un factor determinante en el proceso de estabilización de las nanopartículas, encontrándose que las soluciones coloidales con mayor concentración de polielectrolito son más estables.
- ✓ El polielectrolito ácido poli(*p*-AAFF) utilizado en una proporción 3 a 1 con respecto al  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  produjo nanopartículas de oro con tamaño promedio de 10.6 nm y forma cuasi-esférica.
- ✓ Con el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFF) utilizado en una proporción 3 a 1 con respecto a la  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se obtuvieron nanopartículas de Au con forma y tamaño controlado que se mantuvieron estables en solución coloidal durante varios meses. Las partículas obtenidas presentaron un tamaño promedio de 10.6 nm y formas de decaedro y dodecaedro. Se encontró que a baja concentración del polielectrolito se presenta una aglomeración controlada de nanopartículas formándose grandes cúmulos de partículas con tamaños de varias decenas de nanómetros.

## REFERENCIAS

1. Seymour, R.B. and C.E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*. 1995: Reverté.
2. Wade, L.G., *Química orgánica Volumen 2*. 2012: Pearson.
3. Bock, T., H. Möhwald, and R. Mülhaupt, *Arylphosphonic Acid-Functionalized Polyelectrolytes as Fuel Cell Membrane Material*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007. **208**(13): p. 1324-1340.
4. Juárez, B.H. *Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones*. in *Anales de Química*. 2011.
5. Singh, M., S. Manikandan, and A. Kumaraguru, *Nanoparticles: a new technology with wide applications*. *Res. J. Nanosci. Nanotechnol*, 2011. **1**(1): p. 1-11.
6. Zhong, L.S., et al., *Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(18): p. 2426-2431.
7. Volokitin, Y., et al., *Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles*. 1996.
8. Gutiérrez, B.J.A., et al., *La nanotecnología a 40 años de su aparición: Logros y tendencias*. *Ingenierías*, 2015. **18**(66): p. 13.
9. Drexler, K.E., *Drexler and Smalley make the case for and against 'molecular assemblers'*. *Chemical & Engineering News*, 2003. **81**(48): p. 1.
10. Braun, T., A.P. Schubert, and R.N. Kostoff, *Growth and trends of fullerene research as reflected in its journal literature*. *Chemical reviews*, 2000. **100**(1): p. 23-38.
11. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. *nature*, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
12. Viudez Navarro, A.J., *Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares*. 2011.
13. Kimling, J., et al., *Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(32): p. 15700-15707.
14. García-Serrano, J., et al., *One-step "green" synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles using ionic polymers*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(16): p. 5146-5153.
15. Jenkins, A., et al., *Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)*. *Pure and applied chemistry*, 1996. **68**(12): p. 2287-2311.
16. Parte, I., *Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*.

17. Iruin, J.J. and M.J. Fernandez-Berridi, *Fundamentals de Ciencia de Polimeros: Un Texto Introductorio*. 1996: Taylor & Francis.
18. Kalpakjian, S., et al., *Manufactura, ingeniería y tecnología*. 2002: Pearson Educación.
19. Askeland, D.R. and P.P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2004: Thomson.
20. Smith, W.F. and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 2006: McGraw-Hill.
21. Besednjak, A., A.B. Dietrich, and U.E. Upc, *Materiales Compuestos*. 2009: Edicions de la UPC, S.L.
22. Matyjaszewski, K. and T.P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. 2003: Wiley.
23. Bruice, P.Y., *Química orgánica 5ED*. 2008: Pearson Educación.
24. Morrison, R.T. and R.N. Boyd, *Química orgánica*. 1998: Pearson Educación.
25. Matyjaszewski, K., *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis & Applications*. 1996: Taylor & Francis.
26. Beyer, M.L., H. Beyer, and W. Walter, *Manual de química orgánica*. 1987: Reverté.
27. Morton, M. and L.J. Fetters, *Anionic polymerization of vinyl monomers*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1975. **48**(3): p. 359-409.
28. Hess, M., et al., *Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006)*. *Pure and Applied Chemistry*, 2006. **78**(11): p. 2067-2074.
29. Fernández, I.J., *Polímeros en Solución y Aplicación de los Polímeros en la Industria Petrolera*. *Rev. Iber. Pol de la Universidad del País Vasco*, 2003.
30. Prigogine, I. and S.A. Rice, *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*. 2009: Wiley.
31. Larez, C., *Curso 6: Introduccion a los polielectrolitos*. 2003: Mérida, Venezuela.
32. *Introduccion a la Quimica Organica de Las Macromoleculas de Sintesis*. Reverte.
33. Hoppe, C.E., et al., *One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent*. *Langmuir*, 2006. **22**(16): p. 7027-7034.
34. Bhattacharya, A.K. and G. Thyagarajan, *Michaelis-arbuzov rearrangement*. *Chemical Reviews*, 1981. **81**(4): p. 415-430.

35. Rajeshwaran, G.G., et al., *Lewis Acid-Mediated Michaelis– Arbusov Reaction at Room Temperature: A Facile Preparation of Arylmethyl/Heteroarylmethyl Phosphonates*. *Organic letters*, 2011. **13**(6): p. 1270-1273.
36. Miramontes, O. and K. Volke, *Fronteras de la Física en el Siglo XXI*. 2013: Coplt ArXives.
37. Díaz, F., *Introducción a los nanomateriales*. 2012: Facultad de estudios superiores cuautitlán, UNAM.
38. Heiligttag, F.J. and M. Niederberger, *The fascinating world of nanoparticle research*. *Materials Today*, 2013. **16**(7): p. 262-271.
39. Domínguez Domínguez, S., *Síntesis de nanopartículas metálicas y de zeolitas para catálisis y separación de gases*. 2012.
40. Zanella, R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 2012. **5**(1).
41. Faraday, M., *The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857. **147**: p. 145-181.
42. *The Size and Shape Factor in Colloidal Systems*. 1952: Faraday Soc.
43. D'Souza, L., *Synthesis, characterization and applications of metal and metal oxide nanoparticles*. 2008, Bremen, Internat. Univ., Diss., 2005.
44. Koetz, J. and S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. 2007: Springer Berlin Heidelberg.
45. Schmid, G., *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. 2008: Wiley.
46. García-Serrano, J., et al., *Synthesis of novel ionic polymers containing arsonic acid group*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006. **44**(11): p. 1627-1634.
47. Noguez, C., *Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(10): p. 3806-3819.
48. Kreibig, U. and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
49. Riddick, J.A., W.B. Bunger, and T.K. Sakano, *Organic solvents: physical properties and methods of purification*. 1986.
50. Coetzee, J.F., *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities: International Union of Pure and Applied Chemistry*. 2013: Elsevier.

## ANEXO 1

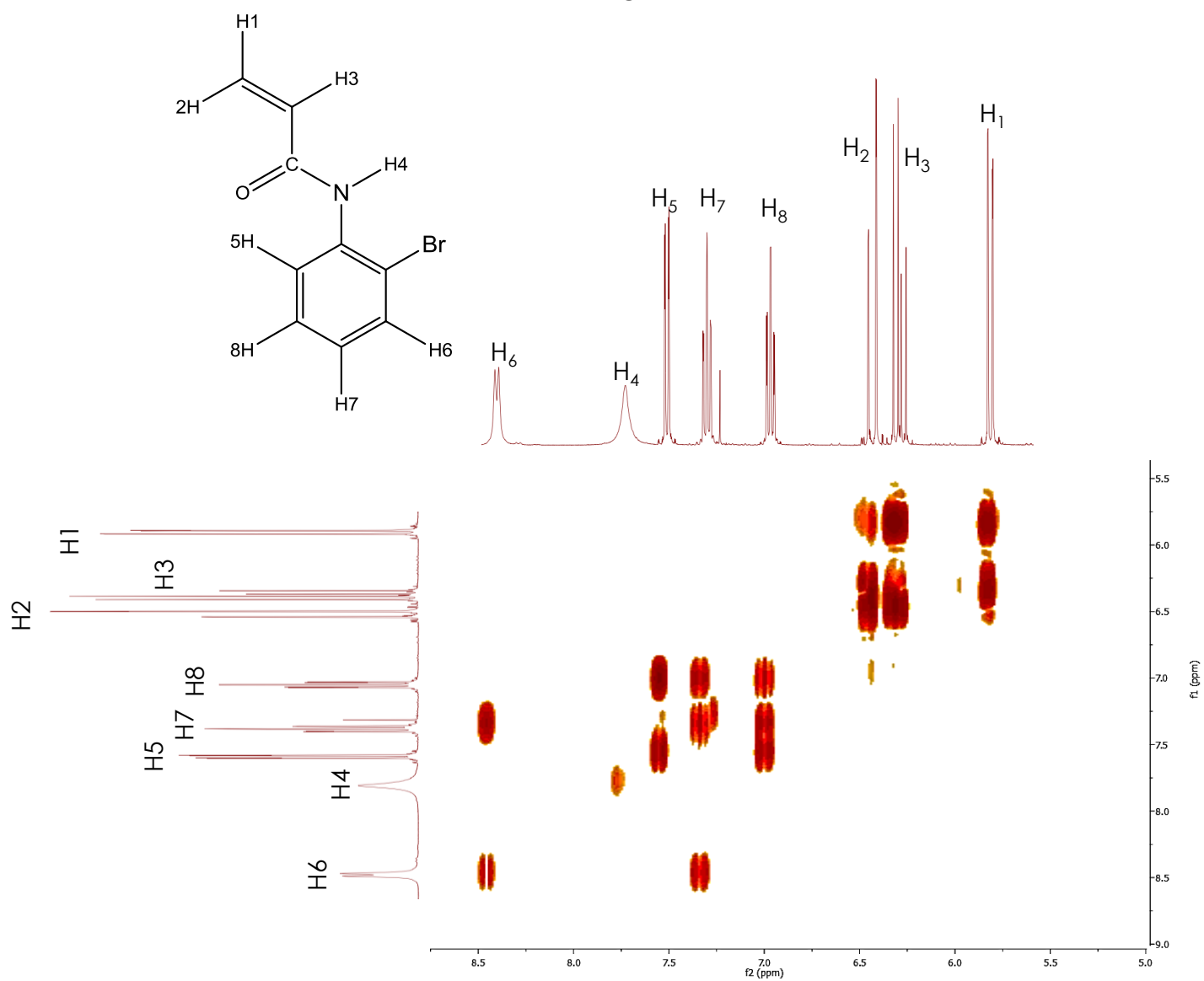
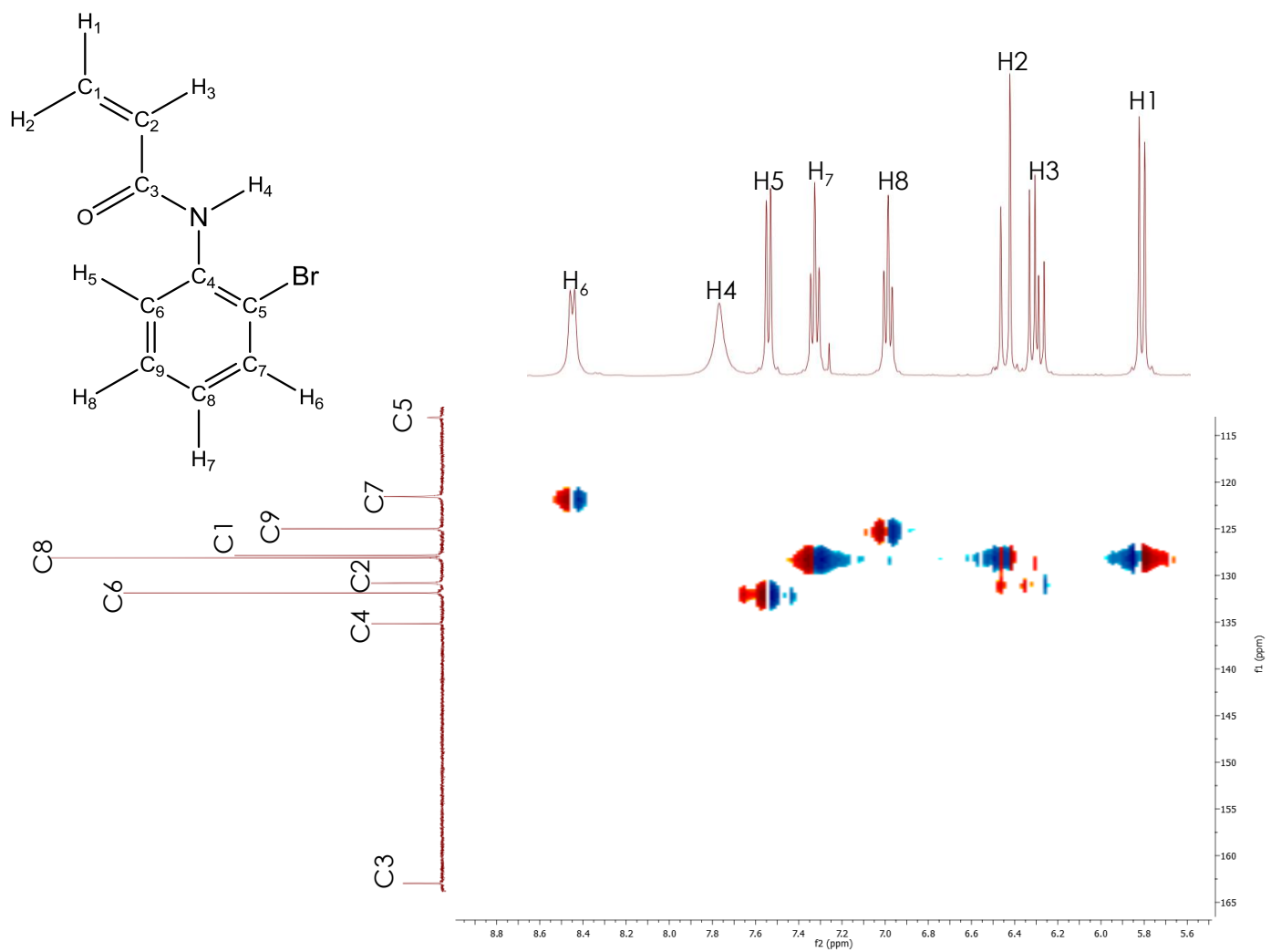
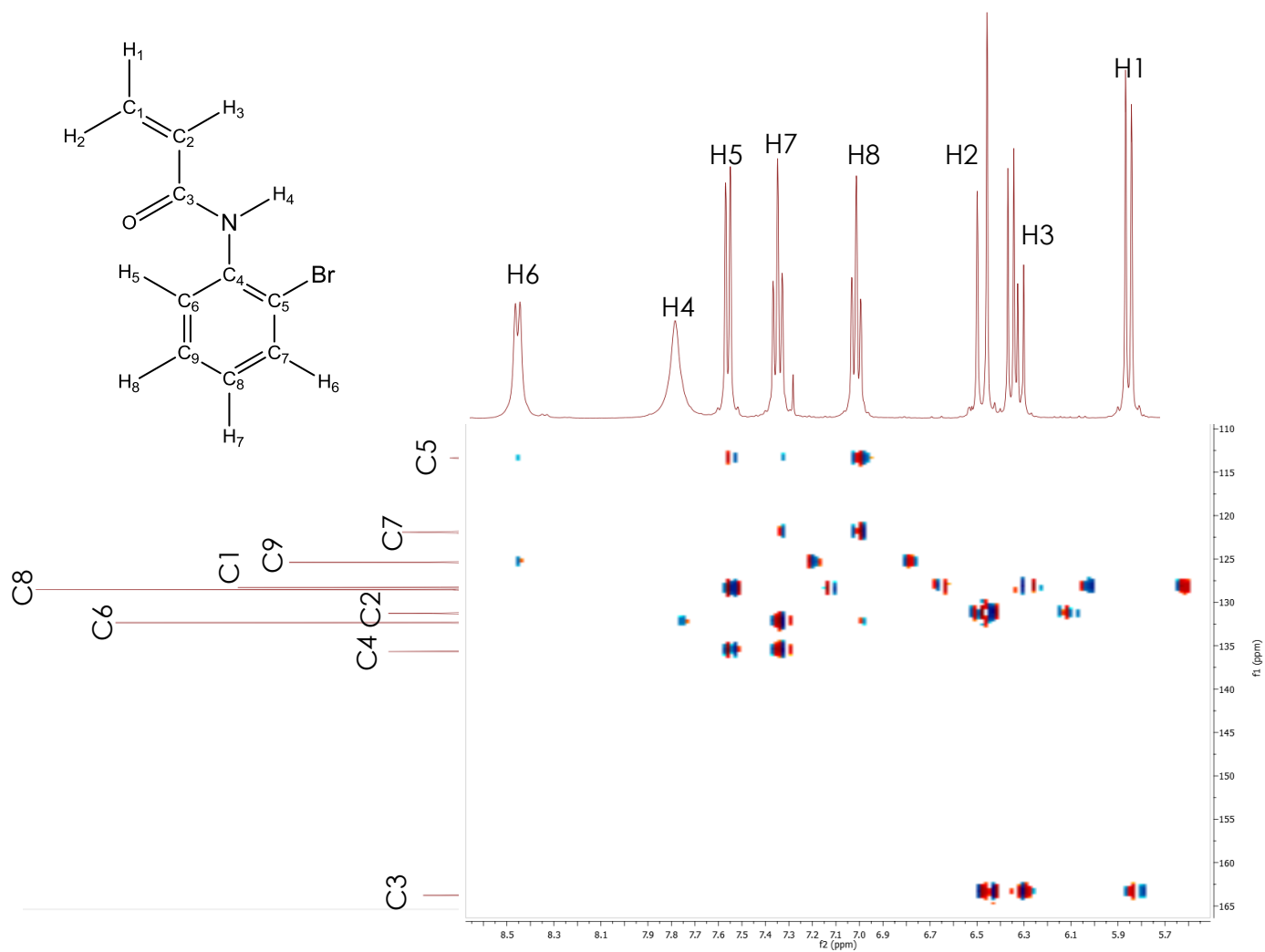


Figura A. 1 Diagrama de correlación COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) del monómero *o*-BFAA en  $\text{CDCl}_3$



**Figura A. 2** Diagrama de correlación HSQC (<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H, a 1 enlace) del monómero *o*-BFAA en CDCl<sub>3</sub>



**Figura A. 3** Diagrama de correlación HMBC ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , 2 y 3 enlaces) del monómero *o*-BFAA en  $\text{CDCl}_3$

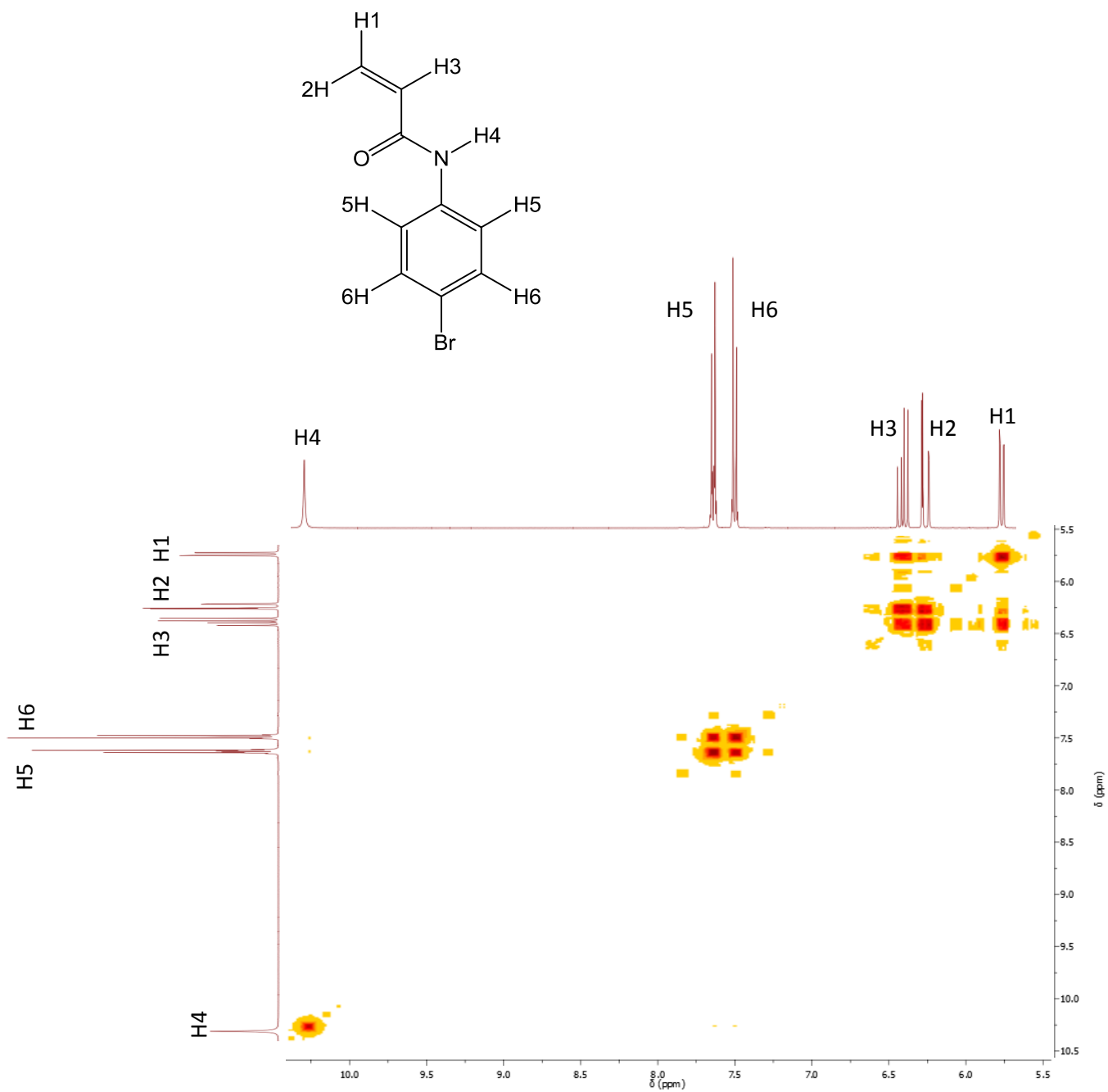


Figura A. 4 Diagrama de correlación COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) del monómero *p*-BFAA en  $\text{DMSO-d}_6$

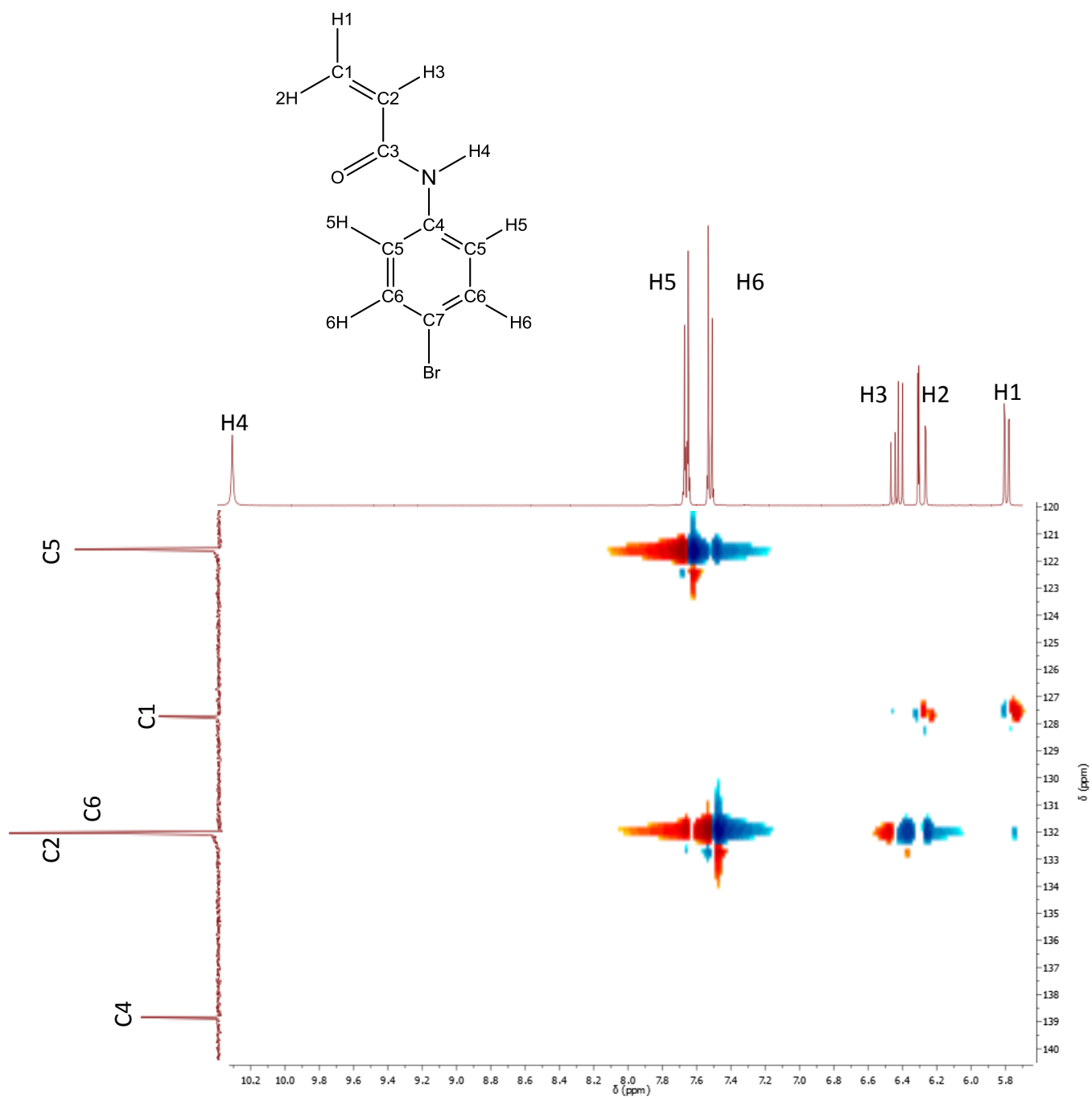


Figura A. 5 Diagrama de correlación HSQC ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ , a 1 enlace) del monómero *p*-BFAA en  $\text{DMSO-d}_6$

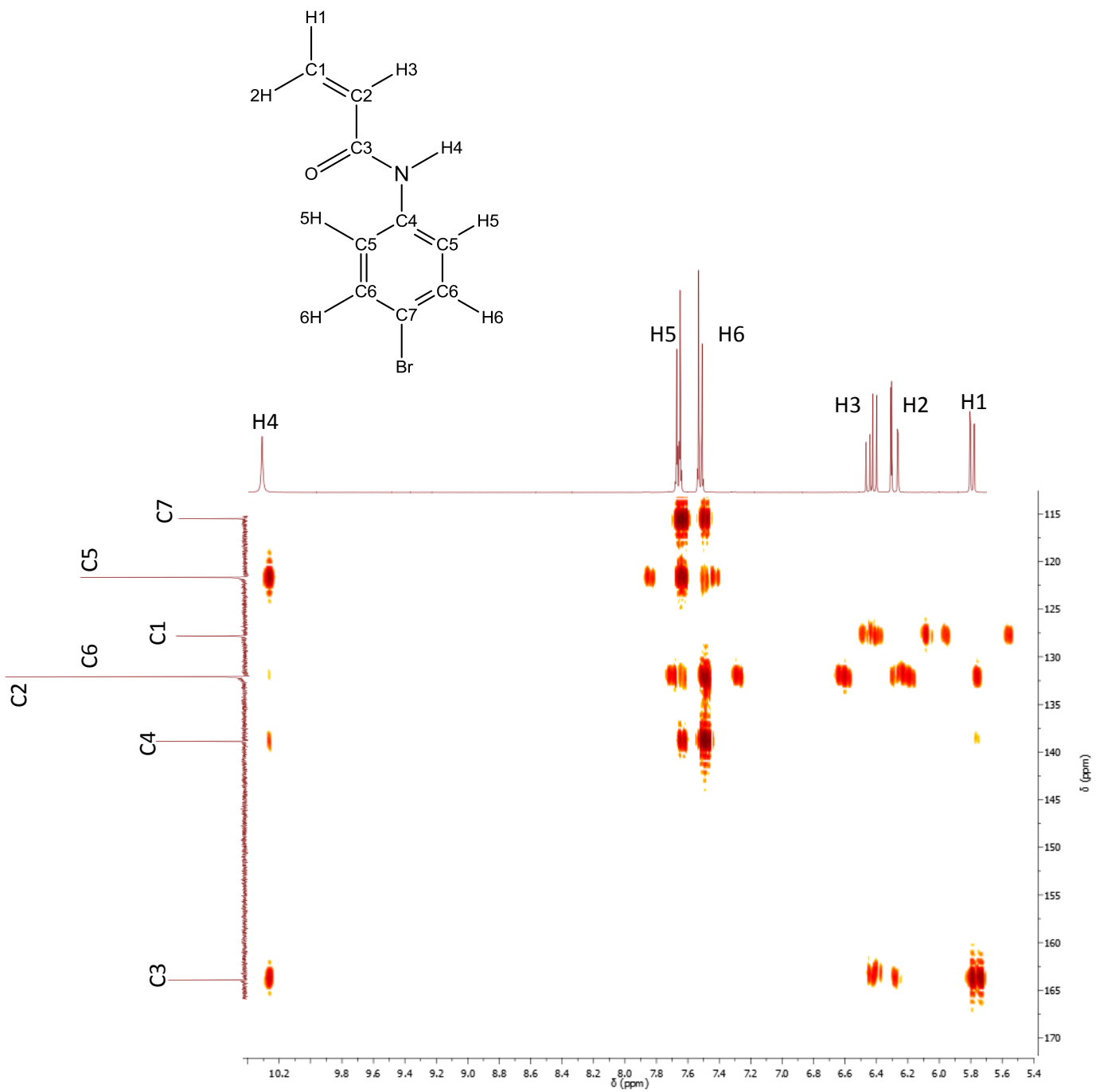


Figura A. 6 Diagrama de correlación HMBC (<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H, 2 y 3 enlaces) del monómero *p*-BFAA en DMSO-d<sub>6</sub>