



## **TESIS**

**Membranas fluorescentes de nanofibras conteniendo oligómeros del tipo fenilnetileno obtenidas por electrohilado para la detección de iones sodio y calcio.**

Presentada por:

**Lizeth Adriana García Yeverino**

Para obtener el grado de:

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

Asesores:

**Dra. Ivana Moggio**

**Dr. Jorge Romero García**

# INDICE GENERAL

	<b>Página</b>
Índice general	i
Índice de figuras	v
Índice de tablas	viii
<b>1. Resumen</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>3. Antecedentes</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Sensores</b>	<b>4</b>
<b>3.1.1 Etapas básicas del funcionamiento de un sensor</b>	<b>4</b>
<b>3.1.2 Elementos de reconocimiento</b>	<b>5</b>
<b>3.1.3 Transductores</b>	<b>5</b>
<b>3.1.4 Métodos de inmovilización</b>	<b>6</b>
<b>3.1.5 Factores Característicos de un sensor</b>	<b>6</b>
<b>3.2 Polímeros y oligómeros conjugados</b>	<b>7</b>
<b>3.3 Oligómeros de tipo fenilnetileno</b>	<b>9</b>
<b>3.4 Electrohilado (“electrospinning”)</b>	<b>9</b>
<b>3.4.1 Historia del electrohilado</b>	<b>10</b>
<b>3.4.2 Electrohilado: sistema y funcionamiento</b>	<b>11</b>
<b>3.4.3 Principio de electrohilado</b>	<b>12</b>
<b>3.4.4 Parámetros del electrohilado</b>	<b>13</b>
<b>3.4.4.1 Parámetros de solución</b>	<b>13</b>
<b>3.4.4.2 Parámetros de proceso y morfología de las fibras</b>	<b>14</b>

<b>3.4.5</b>	Configuraciones para electrohilado	15
<b>3.4.6</b>	Características de las fibras	16
<b>3.4.6.1</b>	Estructura y morfología de las fibras	16
<b>3.4.6.2</b>	Diámetro de fibra y su distribución	17
<b>3.4.6.3</b>	Orientación de la fibra	17
<b>3.4.7</b>	Aplicaciones de las fibras	18
<b>3.4.8</b>	Matriz polimérica utilizada para la preparación de nanofibras	18
<b>3.4.8.1</b>	Poli(vinilalcohol) (PVA)	18
<b>3.4.8.2</b>	Copolímero Estireno-Maleimida (estireno-N-4-carboxybutilmaleimida (St-NBMI)	19
<b>4.</b>	<b>Hipótesis</b>	21
<b>5.</b>	<b>Objetivos</b>	21
<b>5.1</b>	Objetivo General	21
<b>5.2</b>	Objetivos particulares	21
<b>6.</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	22
<b>6.1</b>	Material y equipo	22
<b>6.2</b>	Síntesis de monómeros	26
<b>6.2.1</b>	Síntesis de 1,4-Bis(dodecanoxi)benceno (2)	26
<b>6.2.2</b>	Síntesis de 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno (3)	27
<b>6.2.3</b>	Síntesis de 4-yodobenzoato de bencilo (5)	28
<b>6.2.4</b>	Procedimiento general para el acoplamiento de Sonogashira-Heck	28
<b>6.2.5</b>	Síntesis de 4-[(trimetilsilil)etinileno] benzoato de bencilo (6)	29
<b>6.2.6</b>	Síntesis de 4-Etinilbenzoato de bencilo (7)	30
<b>6.3</b>	Síntesis de oligómeros	30
<b>6.3.1</b>	Síntesis de trímero fenilnetinileno con terminaciones bencil éster (oFE3Bz2)	30
<b>6.3.2</b>	Procedimiento general para la desprotección de grupos carboxilo	31
<b>6.3.3</b>	Síntesis del trímero fenilnetinileno con terminaciones carboxilo (oFE3COOH2).	32

<b>6.3.4</b>	Síntesis del pentámero fenilnetileno con terminaciones bencil éster (OFE5Bz2)	33
<b>6.3.5</b>	Síntesis del pentámero fenilnetileno con terminaciones carboxilo (oFE5COOH2)	34
<b>6.4</b>	Procedimiento general para la preparación de nanofibras mediante electrohilado	35
<b>6.4.1</b>	Matriz polimérica para la preparación de nanofibras	36
<b>6.4.2</b>	Preparación de fibras de PVA	36
<b>6.4.3</b>	Preparación de fibras de oFE3COOH2/PVA	37
<b>6.4.4</b>	Proceso de entrecruzamiento de fibras de oFE3COOH2/PVA	37
<b>6.4.5</b>	Preparación de fibras de PSM	37
<b>6.4.6</b>	Preparación de fibras de oFE3COOH2/PSM	38
<b>6.4.7</b>	Fabricación de fibras de oFE5COOH2/PSM	38
<b>6.5</b>	Caracterización de nanofibras	39
<b>6.5.1</b>	Preparación de buffer MOPS	39
<b>6.5.2</b>	Preparación de soluciones de ion Sodio (Na <sup>+</sup> ) y Calcio (Ca <sup>2+</sup> )	40
<b>6.5.3</b>	Evaluación del material como posible sensor de iones Na <sup>+</sup> y Ca <sup>2+</sup> siguiendo una cinética	40
<b>7.</b>	<b>Resultados y discusiones</b>	42
<b>7.1</b>	Síntesis de monómeros y oligómeros	42
<b>7.1.1</b>	Rutas de síntesis	42
<b>7.2</b>	Mecanismos de reacción	45
<b>7.2.1</b>	Síntesis de Williamson	45
<b>7.2.2</b>	Sustitución electrofílica aromática	45
<b>7.2.3</b>	Esterificación de Steglich	46
<b>7.2.4</b>	Reacción general de acoplamiento de Sonogashira-Heck	48
<b>7.2.5</b>	Desprotección del grupo trimetilsililacetileno	48
<b>7.2.6</b>	Desprotección de grupos carboxilo	49
<b>7.3</b>	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	50
<b>7.3.1</b>	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H	50
<b>7.3.2</b>	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C	58

<b>7.4</b>	Caracterización por Ultravioleta-Visible y fluorescencia	66
<b>7.5</b>	Caracterización de nanofibras	68
<b>7.5.1</b>	Caracterización morfológica de nanofibras	68
<b>7.5.1.1</b>	Nanofibras de PVA	68
<b>7.5.1.2</b>	Nanofibras de PSM	71
<b>7.5.2</b>	Caracterización de nanofibras mediante espectroscopía de fluorescencia	75
<b>7.5.2.1</b>	Nanofibras de oFE3COOH2/PVA	75
<b>7.5.2.2</b>	Nanofibras de oFE3COOH2/PSM	76
<b>7.5.2.3</b>	Nanofibras de oFE5COOH2/PSM	78
<b>7.5.3</b>	Caracterización de nanofibras mediante Microscopía Láser Confocal	79
<b>7.5.3.1</b>	Nanofibras de oFE3COOH2/PVA	79
<b>7.5.3.2</b>	Nanofibras de oFE3COOH2/PSM	80
<b>7.5.4</b>	Evaluación de las fibras oligómero/PSM como posible sensor de iones Na <sup>+</sup> y Ca <sup>2+</sup> siguiendo una cinética	82
<b>8.</b>	<b>Conclusiones</b>	87
<b>9.</b>	<b>Trabajo a futuro</b>	89
	<b>Referencias</b>	90

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Nombre</b>	<b>Página</b>
<b>3.1</b>	Principio de funcionamiento de un sensor. 1) Interacción entre el analito y el elemento de reconocimiento específico (R); 2) Transductor (T) sensible a un cambio físico-químico y 3) Obtención de una señal analítica proporcional a la cantidad de analito en la muestra.	5
<b>3.2</b>	Ejemplos de estructuras químicas de polímeros conjugados.	8
<b>3.3</b>	Esquema general del proceso de electrohilado.	11
<b>3.4</b>	Sistema para electrohilado concéntrico o coaxial.	15
<b>3.5</b>	Sistema para electrohilado de lado a lado.	16
<b>3.6</b>	Formas de fibras por electrohilado. a) cilíndricas, b) ramificaciones, c) listones planos y d) listones con otras formas.	17
<b>3.7</b>	Estructura química del poli(vinilalcohol).	19
<b>3.8</b>	Estructura química del copolímero estireno-maleimida.	20
<b>6.1</b>	Esquema general del proceso de electrohilado.	35
<b>6.2</b>	Cinética de evaluación oFE5COOH2/PSM en contacto con el ión $\text{Ca}^{2+}$ 14.5 mg/dL.	41
<b>7.1</b>	Ruta de síntesis de 1,4-Bis(dodecanoxi)-2,5-yodobenceno.	42
<b>7.2</b>	Ruta de síntesis del intermediario 4-etinilbenzoato de bencilo 7.	43
<b>7.3</b>	Ruta de síntesis de los trímeros oFE3Bz2, oFE3COOH2.	43
<b>7.4</b>	Ruta de síntesis de los trímeros oFE5Bz2, oFE5COOH2.	44
<b>7.5</b>	Mecanismo de reacción para la síntesis de 1,4-bis(dodecanoxi)benceno	45
<b>7.6</b>	Mecanismo de reacción para la síntesis de 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno.	46
<b>7.7</b>	Mecanismo de reacción para la síntesis de 4-yodobenzoato de bencilo.	47
<b>7.8</b>	Mecanismo de reacción para la desprotección del grupo trimetilacetileno.	49
<b>7.9</b>	Mecanismo de reacción para la desprotección de funciones carboxílicas.	50
<b>7.10</b>	Espectros de RMN $^1\text{H}$ de la hidroquinona 1, 1,4-bis(dodecanoxi)benceno 2 y 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno 3 en $\text{CDCl}_3$ .	52

<b>7.11</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H correspondientes al ácido 4-yodobenzoico <b>4</b> , 4-yodobenzoato de bencilo <b>5</b> , 4-[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de bencilo <b>6</b> y 4-etinilbenzoato de bencilo <b>7</b> .	53
<b>7.12</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H correspondientes a los trímeros con terminaciones bencil éster ( <b>oFE3Bz2</b> ) y carboxilo ( <b>oFE3COOH2</b> ).	55
<b>7.13</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H correspondientes al trímero oFe3I2 y los pentámeros con terminaciones bencil éster ( <b>oFE5Bz2</b> ) y carboxilo ( <b>oFE5COOH2</b> ).	57
<b>7.14</b>	Espectros de RMN <sup>13</sup> C de la hidroquinona <b>1</b> , 1,4-bis(dodecanoxi)benceno <b>2</b> y 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno <b>3</b> .	59
<b>7.15</b>	Espectros de RMN <sup>13</sup> C correspondientes al ácido 4-yodobenzoico <b>4</b> , 4-yodobenzoato de bencilo <b>5</b> , 4-[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de bencilo <b>6</b> y 4-etinilbenzoato de bencilo <b>7</b> .	60
<b>7.16</b>	Espectros de RMN <sup>13</sup> C correspondientes a los trímeros con terminaciones bencil éster ( <b>oFE3Bz2</b> ) y carboxilo ( <b>oFE3COOH2</b> ).	62
<b>7.17</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C del compuesto oFE3I2 y oFE5Bz2.	65
<b>7.18</b>	Espectros de absorción y de emisión del oligómero oFE3COOH2 en DMF.	67
<b>7.19</b>	Espectros de absorción y de emisión del oligómero oFE5COOH2 en DMF.	67
<b>7.20</b>	Imágenes Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) a) Membranas de fibras de PVA, b) Membranas de fibras de oFE3COOH2/PVA, c) Membranas de fibras de oFE3COOH2/PVA entrecruzadas.	69
<b>7.21</b>	Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de PVA.	70
<b>7.22</b>	Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de oFE3COOH2/PVA.	70
<b>7.23</b>	Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). a) Membranas de fibras PSM (15 %), b) fibras PSM (20 %), c) fibras oFE3COOH2/PSM.	71
<b>7.24</b>	Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de PSM.	72
<b>7.25</b>	Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de oFE3COOH2/PSM.	73
<b>7.26</b>	Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). a) y b) Membranas de fibras oFE5COOH2/PSM.	74
<b>7.27</b>	Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de oFE5COOH2/PSM.	74
<b>7.28</b>	Espectro de emisión de nanofibras de PVA, PVA entrecruzado, oFE3COOH2/PVA y oFE3COOH2/PVA.	75

<b>7.29</b>	Espectro de emisión de nanofibras de, oFE3COOH2/PSM depositadas sobre ITO.	76
<b>7.30</b>	Espectro de emisión de nanofibras de oFE3COOH2/PSM depositadas sobre Aluminio.	77
<b>7.31</b>	Espectro de emisión de nanofibras de oFE5COOH2/PSM depositadas sobre Aluminio.	78
<b>7.32</b>	Micrografías de fibras PVA depositadas sobre ITO.	79
<b>7.33</b>	Micrografías de fibras oFE3COOH2/PVA depositadas sobre ITO.	80
<b>7.34</b>	Micrografías de fibras oFE3COOH2/PSM depositadas sobre aluminio.	81
<b>7.35</b>	Gráfica representativa del comportamiento en la intensidad de fluorescencia de las fibras al entrar en contacto con la solución que contiene el ión.	82
<b>7.36</b>	Gráficas del estudio de sensado de las fibras oFE3COOH2/PSM y oFE5COOH2/PSM para el ión Na <sup>+</sup> .	84
<b>7.37</b>	Gráficas del estudio de sensado de las fibras oFE3COOH2/PSM y oFE5COOH2/PSM para el ión Ca <sup>2+</sup> .	85

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Nombre</b>	<b>Página</b>
<b>7.1</b>	Desplazamientos químicos experimentales de la hidroquinona <b>1</b> , 1,4-bis(dodecanoxi)benceno <b>2</b> , y del 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno <b>3</b> .	58
<b>7.2</b>	Desplazamientos químicos experimentales y teóricos del ácido 4-yodobenzoico <b>4</b> , 4-yodobenzoato de bencilo <b>5</b> , 4-[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de bencilo <b>6</b> y 4-etinilbenzoato de bencilo <b>7</b> .	61
<b>7.3</b>	Desplazamientos químicos experimentales de los trímeros <b>oFE3Bz2</b> y <b>oFE3COOH2</b> .	63
<b>7.4</b>	<b>Tabla 7.4.</b> Desplazamientos químicos experimentales de <b>oFEI2</b> .	63
<b>7.5</b>	<b>Tabla 7.5.</b> Desplazamientos químicos experimentales de <b>oFE5Bz2</b> .	66
<b>7.6</b>	Longitudes de absorción y de emisión, coeficiente de extinción molar, y desplazamiento de Stokes de los oligómeros <b>oFE3COOH2</b> y <b>oFE5COOH2</b> .	68
<b>7.7</b>	Desviación Estándar, Diámetro promedio, Diámetro mínimo y máximo de nanofibras.	71
<b>7.8</b>	Desviación Estándar, Diámetro promedio, Diámetro mínimo y máximo de nanofibras	73

# 1. RESUMEN

En este trabajo de tesis se reporta la síntesis y caracterización de dos oligómeros de tipo fenilnetileno funcionalizados con grupos carboxilo para la determinación de iones sodio y calcio. La síntesis involucra la obtención de un trímero<sup>1</sup> y un pentámero fenilnetileno con terminaciones de grupos bencilbenzoato, para posteriormente realizar una desprotección selectiva y obtener oligómeros con terminaciones ácido carboxílico. Cada uno de los productos intermedios, así como los oligómeros fueron caracterizados por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. Los oligómeros también fueron analizados en solución por espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia. Sucesivamente se llevo a cabo la preparación de nanofibras por *electrohilado* de estos oligómeros mezclados con poli(vinilalcohol) y poli(estiren-co-maleimida) y la caracterización de las mismas mediante Espectroscopía de Fluorescencia, Microscopias Láser Confocal de Barrido (MLCB), y electrónica de barrido (SEM). Finalmente se llevaron a cabo estudios preliminares de sensado de las nanofibras por fluorescencia en la detección de iones sodio y calcio.

Los resultados obtenidos revelaron que efectivamente se llevo a cabo la obtención de los oligómeros OFE3COOH2 y OFE5COOH2; la viabilidad del método de electrohilado para la fabricación de nanofibras de estos materiales mezclados en solución con las matrices poliméricas, y su aplicación en la detección de iones sodio y potasio por fluorescencia.

## 2. INTRODUCCIÓN

Iones potasio, sodio, calcio y otros iones metálicos juegan un rol importante en sistemas biológicos,<sup>2</sup> sus determinaciones son parte rutinaria de los análisis clínicos de sangre, y en ocasiones reflejan condiciones metabólicas o fisiológicas que ponen en riesgo la vida y salud de los pacientes con niveles elevados de estos iones, por lo que el desarrollo de un método de diagnóstico rápido, fácil y económico para la detección de estos iones puede significar ventajas importantes con relación a los métodos de determinación convencionales.

Los sensores fluorescentes son herramientas indispensables para la visualización de iones a nivel molecular sin la necesidad de instrumentación especial. Un sensor fluorescente práctico debe producir una señal luminiscente perceptible frente a la fijación selectiva del analito deseado.<sup>3</sup> Un sensor consta de dos componentes básicos: el receptor el cual se encarga de reconocer el analito y el transductor el cual es el sistema de detección. Los oligómeros y polímeros conjugados de tipo fenilnetileno son materiales que emiten una alta fluorescencia en solución y en películas después de ser excitados con una luz de longitud de onda específica, por lo cual han surgido como candidatos para su aplicación en sensores ópticos. Los grupos receptores pueden ser insertados en las cadenas laterales sin alterar la estructura química de la parte conjugada. Al interactuar el grupo receptor con el analito se producen cambios conformacionales en el sistema conjugado y por lo tanto se provoca una variación en las propiedades ópticas. En la literatura se ha reportado que los polímeros fluorescentes con grupos carboxilos libres son capaces de quelatar metales.<sup>4</sup> Con base en estos resultados y otras observaciones, en esta tesis se plantea la síntesis de oligómeros fenilnetileno funcionalizados con carboxilos para ser usados en la detección de ciertos iones de importancia fisiológica como sodio y calcio.

Debido a la baja solubilidad que presentan los oligómeros de tipo fenilnetileno en agua una alternativa es la incorporación de estos en nanofibras de otros polímeros por medio de la técnica de *electrohilado*, lo cual permite proteger al fluoróforo de efectos ambientales. El bajo peso molecular y la baja viscosidad en solución de los oligómeros no son adecuados para la preparación de nanofibras por electrohilado, por lo cual la incorporación del oligómero a un polímero el cual sirva como vehículo para obtener nanofibras por medio de

esta técnica es necesaria. En una tesis previa de maestría previa, se demostró que es posible la preparación de nanofibras mediante electrohilado, utilizando mezclas de polímeros aptos para esta técnicas con polímeros conjugados que por si solos no son capaces de formar fibras.<sup>5</sup> La incorporación de estos materiales en fibras de tamaño nanométrico permite incrementar notoriamente el área superficial, lo cual facilitaría el uso de estos como sensores ópticos.

## 3. ANTECEDENTES

### 3.1 Sensores

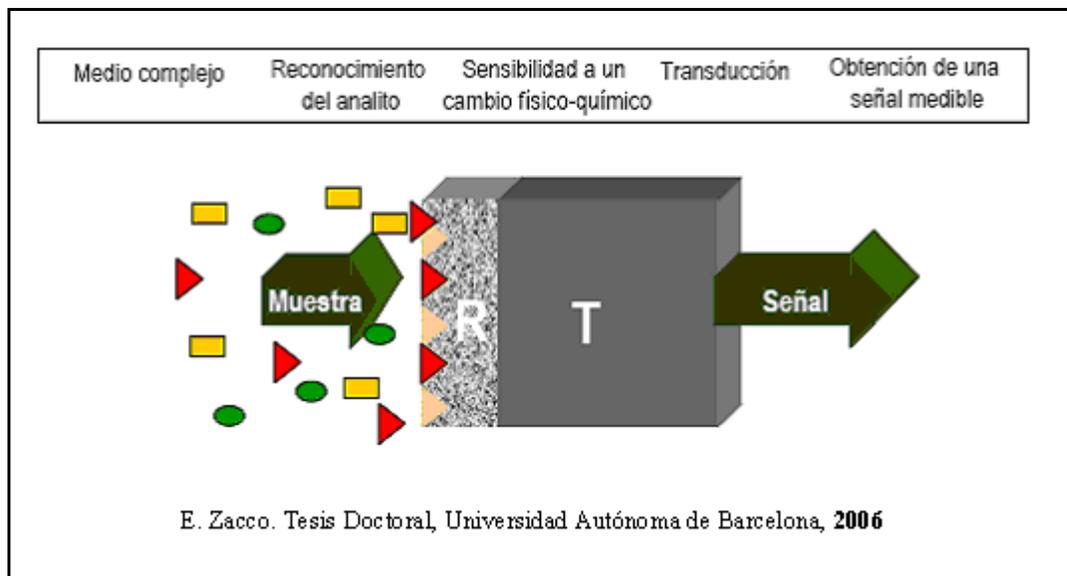
Un sensor esta definido como un dispositivo el cual responde a un analito en particular de una manera selectiva a través de una reacción permitiendo la determinación cualitativa o cuantitativa del analito. Los sensores usualmente contienen dos componentes básicos: un sistema de reconocimiento molecular (receptor) y un transductor.<sup>6,7</sup>

El principio de detección de un sensor se basa en la interacción específica entre el compuesto de interés (analito) y el elemento de reconocimiento (receptor). Como resultado de esta unión se produce la variación de una o varias propiedades físico-químicas (pH, transferencia de electrones, de calor, cambio de potencial, de masa, variación de las propiedades ópticas, etc.) que detecta el transductor. Este sistema transforma la respuesta del elemento de reconocimiento en una señal electrónica indicativa de la presencia del analito sometido a estudio o proporcional a su concentración en la muestra.<sup>8</sup>

#### *3.1.1 Etapas básicas del funcionamiento de un sensor:*

Las etapas básicas con las cuales se lleva a cabo el funcionamiento de un sensor se resumen a continuación (Figura 3.1):

- Interacción específica del analito de la muestra con el receptor inmovilizado sobre el transductor.
- Detección, por parte del transductor, de la variación de alguna propiedad física o química del sistema, provocada por la reacción de reconocimiento selectivo.
- Procesamiento de la señal y obtención de resultados.<sup>7</sup>



**Figura 3.1.** Principio de funcionamiento de un sensor. 1) Interacción entre el analito y el elemento de reconocimiento específico (R); 2) Transductor (T) sensible a un cambio físico-químico y 3) Obtención de una señal analítica proporcional a la cantidad de analito en la muestra.

### 3.1.2 Elementos de Reconocimiento

Los elementos de reconocimiento son el componente clave en un sensor. Estos imparten la selectividad que permite que el sensor responda selectivamente a un analito o grupo de analitos particular, evitando interferencias de otras sustancias.<sup>4,9</sup>

### 3.1.3 Transductores

Es el encargado de convertir un cambio observado (físico o químico) en una señal medible.

### 3.1.4 Métodos de Inmovilización

El elemento selectivo debe estar conectado a un transductor. Varias clases de métodos de inmovilización se han desarrollado:

- El método simple es la *adsorción* sobre una superficie.
- *Microencapsulación* es el método utilizado para atrapamiento entre membranas.
- *Enlace Covalente*, donde los enlaces químicos covalentes están formados entre el componente selectivo y el transductor.
- *Entrecruzamiento*, donde un agente bifuncional es utilizado para enlazar químicamente el transductor al componente selectivo, este es frecuentemente utilizado en conjunción con otros métodos, tales como adsorción o microencapsulación.<sup>4</sup>

### 3.1.5 Factores Característicos de un sensor

- *Selectividad*. Esta es la característica mas importante de los sensores, la habilidad para discriminar entre diferentes sustancias. Tal comportamiento es principalmente una función del componente selectivo, aunque algunas veces la operación del transductor contribuye a la selectividad.
- *Sensibilidad*. Este usualmente requiere ser del orden sub-milimolar, pero en casos especiales puede ir por debajo del intervalo femtomolar ( $10^{-15}$  M).
- *Exactitud*. Es necesario que sea menor del  $\pm 5\%$ .
- *Naturaleza de la solución*. Deben ser consideradas condiciones tales como pH, temperatura y fuerza iónica.
- *Tiempo de respuesta*. Este es generalmente mas largo (30 seg. o mas) con biosensores que con sensores químicos.
- *Tiempo de recuperación*. Es el tiempo que transcurre antes de que el sensor este listo para analizar la siguiente muestra. No precisa un tiempo de espera largo.

- *Tiempo de vida.* Que no se requiera el empleo de un nuevo dispositivo tras un corto período de tiempo desde su fabricación ni a sustituciones frecuentes del mismo. La estabilidad química, física y mecánica del elemento de reconocimiento condiciona su duración.

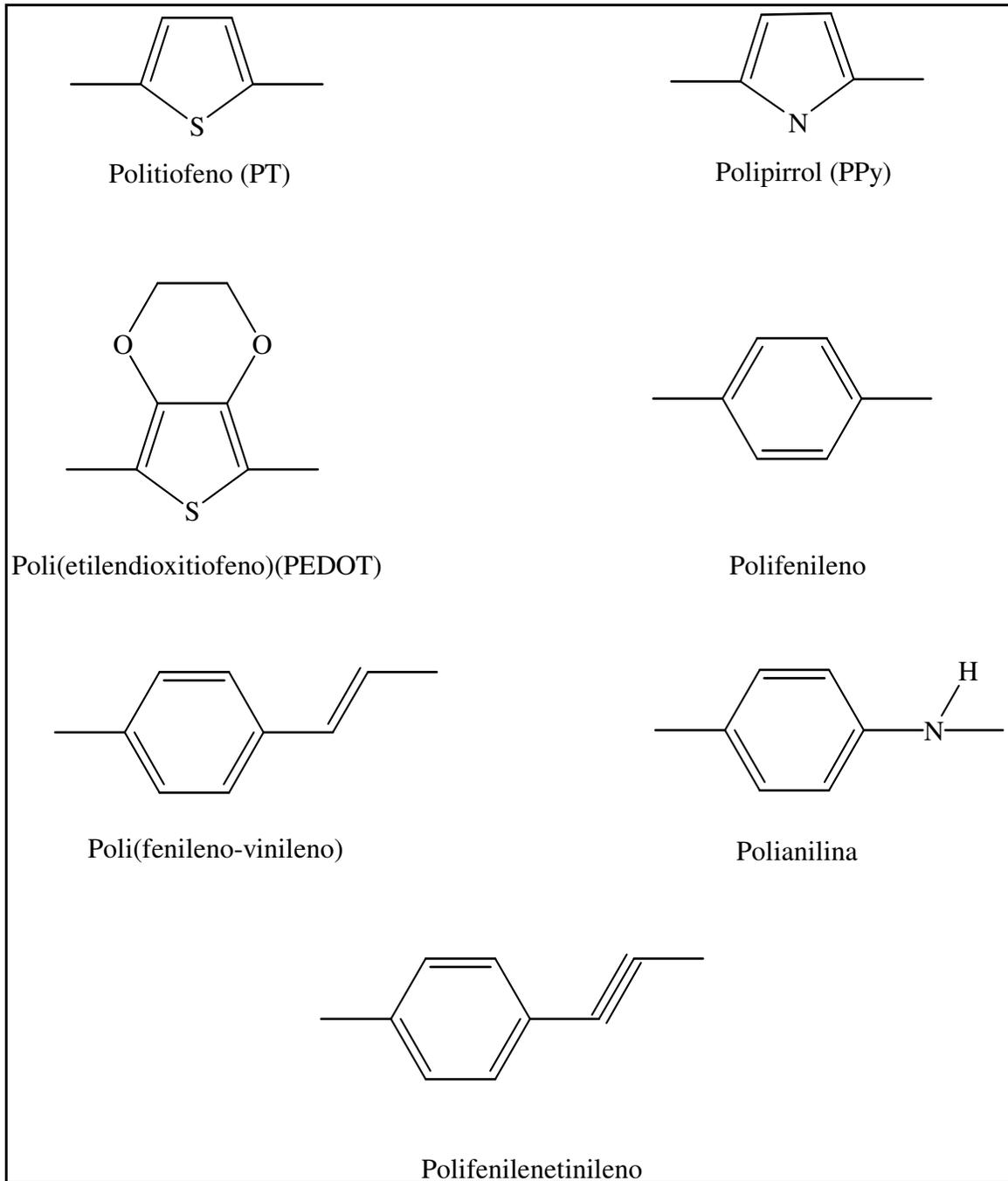
### **3.2 Polímeros y oligómeros conjugados**

Los polímeros y oligómeros conjugados presentan un esqueleto rígido constituido por enlaces simples, dobles o triples alternados (Figura 3.2). El solapamiento de los orbitales  $\pi$  de enlace y  $\pi^*$  de antienlace, permite obtener una deslocalización electrónica continua a lo largo de la cadena. Esta deslocalización permite el flujo libre de electrones a lo largo de las cadenas y, en algunos casos, el salto de éstos entre cadenas vecinas. Así mismo, varios polímeros conjugados son altamente fluorescentes, con rangos de emisión desde el rojo hasta el ultravioleta, dependiendo de las características del sistema.<sup>10, 11</sup>

Las propiedades eléctricas, ópticas y electroquímicas de estos materiales pueden ser modificadas por síntesis química y son fuertemente afectadas por pequeñas perturbaciones que incluyen cambios de temperatura, solvente, o el ambiente químico.

Los polímeros conjugados son una clase versátil de materiales orgánicos con una amplia utilidad en aplicaciones desde diodos de emisión de luz, por sus siglas en inglés LEDs, celdas electroquímicas de emisión de luz, electrodos, transistores, fotodetectores, celdas fotovoltaicas y láser.<sup>12</sup>

Polímeros conjugados como son la polianilina, poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polifenileno han atraído un gran interés para la fabricación de sensores debido a las propiedades ópticas y electrónicas que poseen.<sup>13,14</sup>



**Figura 3.2.** Ejemplos de estructuras químicas de polímeros conjugados.

### 3.3 Oligómeros de tipo fenilnetileno

Compuestos moleculares, oligoméricos y poliméricos derivados de fenilnetilenos son un conjunto de materiales conjugados fascinantes. Las propiedades de luminiscencia de los polímeros fenilnetilenos son sensibles a una variedad de factores ambientales, incluyendo conformación y efectos de agregación, también son sensibles a interacciones con otras moléculas. Esta última propiedad ha llevado al desarrollo de estos polímeros como sensores,<sup>14</sup> sin embargo, este tipo de materiales presentan poca solubilidad debido a la fuerte interacción intramolecular  $\pi$ - $\pi$ , trayendo como consecuencia la formación de agregados, lo cual afecta las propiedades ópticas y optoelectrónicas. La introducción de grupos funcionales como sustituyentes laterales sobre la cadena principal conjugada, así como el empleo de oligómeros de tamaño controlado, son alternativas para solucionar este problema.<sup>13, 15</sup> Sin embargo, los oligómeros presentan ciertas ventajas sobre sus polímeros homólogos:

- La estructura rígida no involucra alguna posibilidad de isomerización.
- Mayor grado de pureza, lo que le confiere propiedades ópticas y optoelectrónicas puras.
- Una amplia gama de emisión en el espectro electromagnético.
- Buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes.
- Menor tendencia a formar agregados.<sup>1, 16</sup>

### 3.4 Electrohilado (“electrospinning”)

El proceso de hilado de fibras con la ayuda de fuerzas electrostáticas es conocido como electrohilado. Recientemente se ha demostrado que este proceso es capaz de producir fibras en el rango de submicron.<sup>17</sup> Esta técnica provee un método simple y versátil para generar fibras ultrafinas de una amplia variedad de materiales que incluyen polímeros, compositos, semiconductores y cerámicos.<sup>18, 19</sup>

### ***3.4.1 Historia del electrohilado***

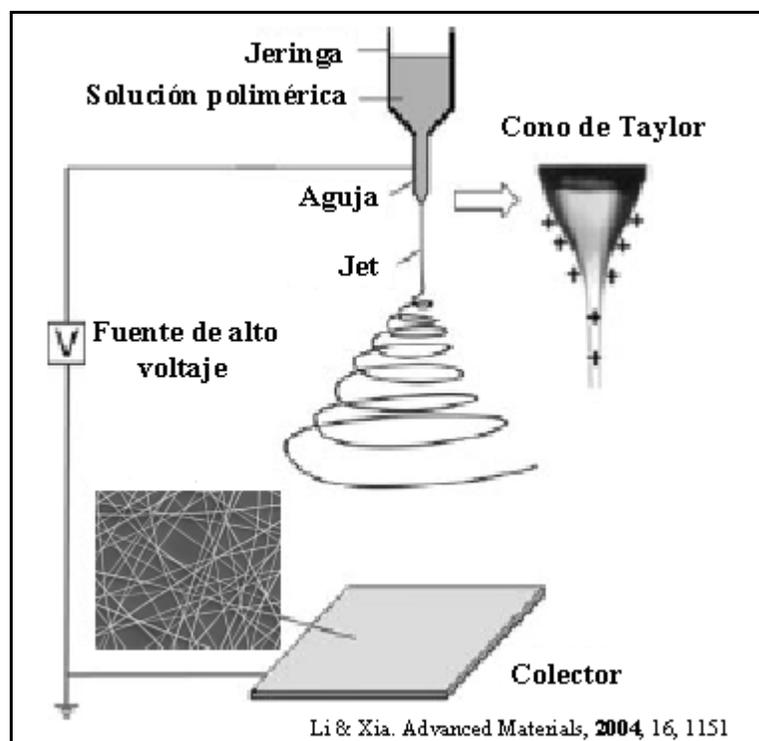
El electrohilado es una técnica antigua. Fue observada por Rayleigh en 1897, estudiado a detalle por Zeleny en 1914, y patentado por Anton Formhals en 1934.<sup>20</sup> Formhals patentó su primer invento relacionado con el proceso y el aparato para la producción artificial de filamentos usando cargas eléctricas. Aun cuando el método para la producción de hilos artificiales usando un campo eléctrico había sido experimentado por un largo tiempo, no había adquirido importancia hasta el invento de Formhals.

En 1969, Taylor estudio la forma que asume una gota polimérica sobre la punta de una aguja cuando se aplica un campo eléctrico y mostró que esta adopta la forma de un cono. Esta forma cónica del hilo fue referida por otros investigadores como el “Cono de Taylor”. En años subsecuentes, los estudios se enfocaron al análisis morfológico y estructural de las nanofibras. Los investigadores se ocuparon de la caracterización estructural de las fibras y el entendimiento de la relación entre las características estructurales y parámetros de proceso.<sup>21</sup> En 1971, Baumgarten, reporto el electrohilado para producir fibras de poliacrílico, con un diámetro del rango de 500 a 1100 nm.<sup>22</sup> Larrondo y Mandley fabricaron fibras de polietileno y polipropileno desde el fundido, las fibras obtenidas presentan un diámetro relativamente mayor que las fibras obtenidas en solución. Estudiaron la relación entre el diámetro de la fibra y la temperatura del fundido y encontraron que el diámetro disminuye con el incremento en la temperatura del fundido. De acuerdo a esto, el diámetro de la fibra fue disminuido en un 50 % cuando el voltaje aplicado es del doble, mostrando la influencia del voltaje aplicado sobre las características de las fibras. En 1987, Hayati y colaboradores estudiaron los efectos del campo eléctrico, condiciones experimentales y los factores que afectan la estabilidad de la fibra. Doshi y Reneker llevaron a cabo estudios de las características de las nanofibras de poli(óxido de etileno) variando la concentración de la solución y el potencial eléctrico aplicado. Jaeger y colaboradores estudiaron el proceso de electrohilado de las fibras de poli(óxido de etileno)/agua, poli(vinil alcohol)/agua, poli(óxido de etileno)/cloroformo y acetato de celulosa/acetona.<sup>23</sup> Deitzel y colaboradores estudiaron el electrohilado de soluciones de poliacrilonitrilo y poli(óxido de etileno).<sup>24</sup> Warner y colaboradores y Moses y colaboradores, realizaron un riguroso trabajo de la

caracterización experimental y evaluación de la inestabilidad del fluido, las cuales son muy importantes para el entendimiento del proceso de electrohilado.<sup>21</sup>

### 3.4.2 Electrohilado: sistema y funcionamiento

La figura 3.3 muestra la ilustración del sistema básico para electrohilado, el cual consiste de tres componentes básicos: fuente de poder de alto voltaje, jeringa (aguja metálica) y un colector (conductor).



*Figura 3.3. Esquema general del proceso de electrohilado*

En este dispositivo la aguja se conecta a una jeringa, la cual contiene la solución polimérica. Con el empleo de una bomba dosificadora la solución puede ser alimentada a través de la aguja a una velocidad constante y controlable. Cuando un alto voltaje (usualmente en el intervalo de 1 a 30 kV) se aplica, la gota de la solución polimérica que pende de la punta de la aguja se electrifica y las cargas inducidas son distribuidas

uniformemente sobre la superficie.<sup>18</sup> El voltaje inducido sobre la superficie del líquido, provoca repulsión entre cargas mutuas, causando una fuerza opuesta a la tensión superficial de la solución polimérica. Bajo la acción de estas interacciones electrostáticas, la gota se distorsiona formando una estructura parecida a un cono, el cual es conocido como cono de Taylor (Figura 3.3). Una vez que las fuerzas electrostáticas vencen la tensión superficial de la solución polimérica, un hilo líquido es expulsado desde la punta de la aguja. El hilo electrificado experimenta un estiramiento, llevando a la formación de filamentos largos y delgados. Durante su trayectoria hacia el colector, el disolvente se evapora, y las fibras cargadas son atraídas por el colector depositándose al azar sobre este formando una especie de tejido enmarañado.<sup>25, 26</sup>

### ***3.4.3 Principio de Electrohilado***

El principio del electrohilado puede ser entendido de mejor forma por el reporte de Rayleigh, Zeleny y Taylor. Rayleigh en 1882 estudió la condición de inestabilidad que se presenta en las gotas de líquidos cargadas eléctricamente, y demostró que la gota es inestable cuando la fuerza eléctrica es mayor o igual a la fuerza de la tensión superficial. Cuando la fuerza electrostática sobrepasa la fuerza de tensión superficial, la gota cargada inestable se fragmenta en una serie de gotas cargadas y el líquido es expulsado en filamentos finos.

La deformación del menisco también fue reportada por Zeleny, quien estudió el efecto del campo eléctrico sobre las gotas de líquido que se encuentran en la punta de la aguja. Asimismo, este autor estudió la descarga a partir de gotas cargadas y no cargadas en un campo eléctrico, mostrando que las intensidades eléctricas de la superficie, al comenzar la descarga, satisfacen las relaciones teóricas para la inestabilidad superficial. Él observó que la inestabilidad superficial inducía un cono en la superficie del líquido y el rociado provenía de varios sitios de un mismo cono.

Taylor encontró un fenómeno similar, la formación de hilos finos, gruesos o gotas (según la viscosidad del fluido) inducidos por fuerzas eléctricas. Conforme el potencial aumenta, la

gota de la solución en el extremo de la boquilla toma la forma de un cono y un hilo es expulsado de los vértices.<sup>5</sup>

#### ***3.4.4 Parámetros del electrohilado***

La producción de nanofibras mediante el proceso de electrohilado, así como el control de la morfología y el diámetro esta influenciada por las propiedades del material y parámetros de proceso. Entre las propiedades del material esta la elección del solvente adecuado para una fácil disolución del polímero, concentración de la solución, viscosidad, conductividad eléctrica, polaridad, tensión superficial y volatilidad del solvente. Parámetros de proceso, como velocidad de alimentación de la solución, voltaje aplicado, distancia de la punta de la aguja al colector, condiciones ambientales como humedad, temperatura, condiciones de vacío, gas, etc., tienen influencia en la estructura y propiedades de las nanofibras.<sup>18, 19, 27</sup>

##### ***3.4.4.1 Parámetros de solución***

- **Solubilidad del polímero.** Aunque los polímeros fundidos pueden ser utilizados para producir fibras por electrohilado, es más común usar polímeros en solución. La solubilidad del polímero en un solvente particular es muy importante ya que de ello depende la morfología resultante de la fibra. La solubilidad del polímero también determina la viscosidad de la solución y que tipo de polímeros pueden ser mezclados.
- **Concentración de la solución.** La concentración de la solución decide los límites para la formación de fibras por electrohilado debido a variaciones en la viscosidad y tensión superficial. Soluciones con baja concentración forman gotas debido a la influencia de la tensión superficial, mientras una alta concentración impide la formación de fibras debido a una alta viscosidad.

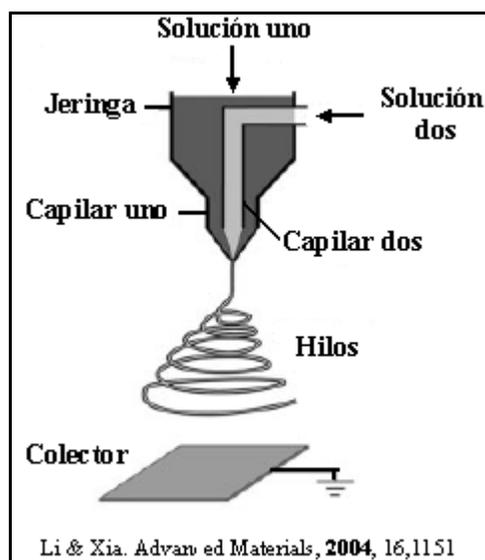
- **Conductividad de la solución.** La conductividad de la solución puede ser incrementada por la adición de iones, incrementando la extensión de la solución, lo cual tiende a producir fibras de diámetro pequeño.
- **Volatilidad del solvente.** El proceso de electrohilado involucra una rápida evaporación del solvente y separación de fases debido al fino hilo, la presión de vapor del solvente determina la velocidad de evaporación y el tiempo de secado. La volatilidad del solvente juega un rol muy importante en la formación de nanofibras por influencia del proceso de separación de fases.<sup>21, 27</sup>

#### 3.4.4.2 *Parámetros de proceso y morfología de las fibras*

- **Voltaje aplicado.** Un alto voltaje proporciona las cargas necesarias sobre la solución y junto con el campo eléctrico externo permite iniciar el proceso de electrohilado.
- **Distancia de la punta de la aguja al colector.** La estructura y morfología de las fibras obtenidas por electrohilado es fácilmente afectada por la distancia de la punta de la aguja al colector debido a su dependencia sobre el tiempo de deposición, velocidad de evaporación y al intervalo de inestabilidad. Buchko y col. examinaron cambios morfológicos en fibras de seda como polímero con funcionalidad fibronectina, por sus siglas en inglés SLPF (silk like polymer with fibronectin functionality) y nylon con variaciones en la distancia entre la punta de la aguja y el colector. Observaron que independientemente de la concentración de la solución, a una menor distancia de la punta de la aguja al colector se producen fibras y estructuras de gota. Además mostraron que las soluciones poliméricas acuosas requieren mayor distancia para la formación de fibras secas que sistemas que usan solventes orgánicos altamente volátiles.
- **Velocidad de alimentación de la solución.** La velocidad de alimentación del polímero tiene influencia sobre la velocidad del hilo y de transferencia del material.<sup>21</sup>

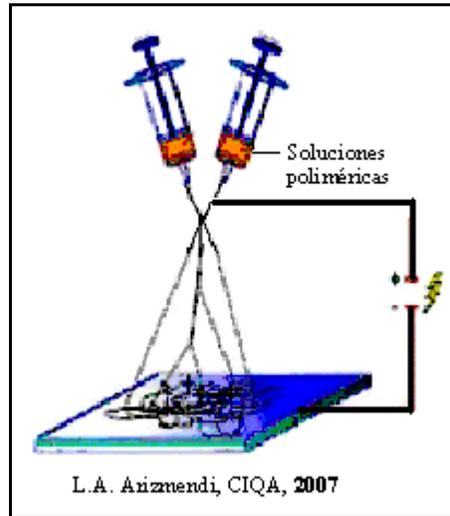
### 3.4.5 Configuraciones para electrohilado

Existen varios tipos de sistemas de electrohilado: sistema básico o tradicional, concéntrico o coaxial y electrohilado lado a lado. Estos sistemas tienen en común que cuentan con una fuente de poder y un colector, pero difieren en el acomodo de los contenedores (jeringa con aguja). El sistema tradicional de electrohilado funciona para la gran mayoría de los polímeros convencionales (Figura 3.3), pero no es fácilmente aplicable a polímeros con solubilidad limitada como los polímeros conjugados o de bajo peso molecular, los cuales podrían requerir la adición de un segundo polímero para aumentar la viscosidad de la solución.<sup>28</sup> En este caso el electrohilado concéntrico y de lado a lado puede ser utilizado. Para el sistema de electrohilado concéntrico o coaxial, los contenedores se colocan de manera que el de menor diámetro se encuentre en el centro del contenedor de mayor diámetro (Figura 3.4).



*Figura 3.4. Sistema para electrohilado concéntrico o coaxial.*

La configuración de lado a lado requiere dos contenedores, y estos se colocan de tal forma que sus extremos quedan lado a lado (Figura 3.5).



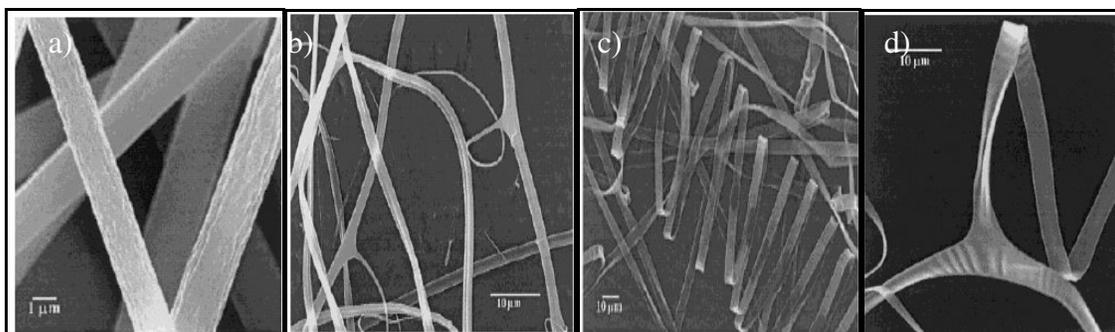
*Figura 3.5. Sistema para electrohilado de lado a lado.*

### **3.4.6 Características de las fibras**

El electrohilado es una técnica simple a partir de la cual se obtienen fibras que van desde el tamaño nanométrico al micrométrico.<sup>29</sup> Presentan características como son el gran área superficial, tamaño de poro pequeño, y la posibilidad de producir estructuras de tridimensionales.<sup>21</sup>

#### ***3.4.6.1 Estructura y morfología de las fibras***

La morfología de las fibras obtenidas por electrohilado se estudia por microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas presentan morfologías variadas, como fibras cilíndricas, con ramificaciones, listones planos y con otras formas (Figura 3.6).<sup>30</sup>



**Figura 3.6.** Formas de fibras por electrohilado. a) cilíndricas, b) ramificaciones, c) listones planos y d) listones con otras formas.

#### 3.4.6.2 Diámetro de fibra y su distribución

El diámetro de la fibra es un parámetro que puede afectar varias propiedades tales como porosidad, tamaño de poro y área de superficie.<sup>31</sup>

De acuerdo a lo reportado en la literatura las mediciones de los diámetros de fibra en electrohilado se basan principalmente en técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

En la actualidad no existe una técnica estándar para medir el diámetro de la fibra y el análisis de su distribución. Para minimizar los errores al realizar las mediciones es importante obtener una buena imagen a una magnificación conveniente utilizando técnicas de microscopía para analizar la imagen. Existen diversos programas, que con una calibración apropiada pueden auxiliarnos con la medición de los diámetros.

#### 3.4.6.3 Orientación de la fibra

Las fibras obtenidas por electrohilado generalmente no presentan alguna orientación, ya que las fibras se depositan en el colector de manera aleatoria. Dependiendo del tipo de colector utilizado y si este presenta movimiento en una dirección particular, las fibras pueden presentar cierto acomodo u orientación.<sup>32</sup>

### 3.4.7 Aplicaciones de las fibras

Las fibras han sido utilizadas en un amplio intervalo de aplicaciones como son:<sup>29, 33, 34, 35, 36, 37</sup>

- Refuerzo de materiales compuestos
- Membranas y filtros
- Dispositivos electrónicos y ópticos
- Sensores y Biosensores
- Protector de calzado y vestido
- Soportes de enzimas y catalizadores
- Agricultura
- Sector Biomédico
- Ingeniería de tejidos
- Dispositivos optoelectrónicos

### 3.4.8 *Matriz polimérica utilizada para la preparación de nanofibras*

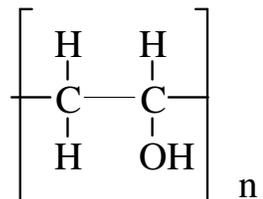
A continuación se describen algunas características generales de los polímeros utilizados en el presente trabajo para la preparación de fibras.

#### 3.4.8.1 *Poli(vinilalcohol) (PVA)*

El poli(vinilalcohol) (figura 3.7) es un polímero sintético soluble en agua, biodegradable y biocompatible y ha sido intensamente estudiado debido a sus buenas propiedades físicas, alta hidrofiliidad, procesabilidad, etc.<sup>31</sup> Es producido industrialmente por hidrólisis de poli(vinilacetato). Presenta estabilidad química a temperatura normal y excelentes propiedades mecánicas. Ha sido utilizado principalmente en fibras y películas por muchos años. En años recientes, se ha puesto mucha atención sobre aplicaciones biomédicas de

hidrogeles de PVA incluyendo lentes de contacto, órganos artificiales y sistemas de transporte de medicamentos.<sup>36, 37</sup>

El electrohilado de soluciones de PVA ha sido ampliamente estudiado para la preparación de filtros de separación ultrafinos, materiales biodegradables, y fibras inorgánicas.<sup>38</sup>



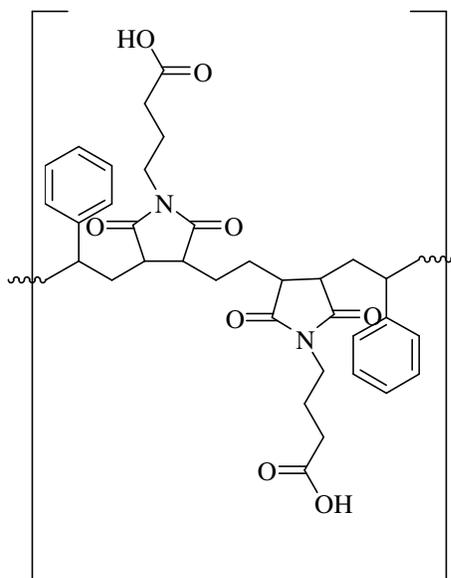
*Figura 3.7. Estructura química del poli(vinilalcohol).*

#### **3.4.8.2 Copolímero Estireno-Maleimida (estireno-N-4-carboxybutilmaleimida) (St-NBMI)**

NBMI se polimeriza fácilmente con estireno vía polimerización por radicales libres, usando AIBN como iniciador. El polímero St-NBMI (Figura 3.8) (para fines prácticos fue abreviado como PSM) obtenido muestra excelente estabilidad por arriba de 360 °C, la pérdida de peso comienza por arriba de 400 °C. Debido a sus propiedades físicas relevantes, este copolímero podría ser usado como plantilla para la dispersión homogénea de partículas de iones metálicos, útil como materiales compuestos avanzados. Es soluble en DMF, THF y DMSO.<sup>39</sup>

Es importante mencionar que en este trabajo se estudia por primera vez la obtención de fibras obtenidas por electrohilado de este copolímero.

Este polímero fue amablemente proporcionado por la Dra. Odilia Pérez Camacho del Centro de Investigación en Química Aplicada, CIQA.



**Figura 3.8.** Estructura química del copolímero estireno-maleimida.

## 4. HIPOTESIS

La coexistencia de un esqueleto conjugado del tipo fenilnetileno con grupos terminales del tipo ácido permitirá obtener oligómeros fluorescentes con capacidad de quelatar iones metales, sodio y calcio, lo cual será estudiado en forma de nanofibras obtenidas por electrohilado.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1 Objetivo General

El objetivo general de este proyecto consiste en obtener oligómeros conjugados de tipo fenilnetileno fluorescentes y con la capacidad de detectar iones sodio y calcio en nanofibras obtenidas por electrohilado.

### 5.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar oligómeros fenilnetileno portadores de grupos carboxilo libres para la detección de iones sodio y calcio.
- Obtención de nanofibras de los oligómeros sintetizados en matrices de poli(vinilalcohol) y poli(estireno-co-maleimida) mediante la técnica de *electrohilado*, y así incrementar el área superficial para mejorar la eficiencia en la cuantificación de los analitos por fluorescencia.

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo experimental general para la realización de esta tesis. En la sección 6.1 se presenta material, equipo y las propiedades físicas de los reactivos y solventes utilizados. En la sección 6.2 se describen las etapas de la síntesis de cada uno de los compuestos necesarios para la preparación de oligómeros (sección 6.3), así como la descripción general de la preparación, caracterización y evaluación de nanofibras (Sección 6.4 y 6.5).

### 6.1 Material y Equipo

#### *Material*

Agitadores magnéticos

Cánula

Columnas para cromatografía

Embudo de adición de 50 mL, 100 mL

Embudo de separación de 250 mL

Embudo de tallo largo

Hojas de aluminio, Resistencia 0.4 Ohm

ITO vidrio, Resistencia 25-30 Ohm

Jeringas plásticas de 5 mL

Llaves para gas

Manta de calentamiento

Matraz bola de dos bocas de 250 mL

Matraz bola de una boca de 25, 100, 250 y 500 mL

Matraz Erlenmeyer de 100, 250 y 500 mL

Micropipetas

Parrilla de agitación

Probetas de 15, 50 y 100 mL

Refrigerante rosario

Termómetro

Trampa de humedad

Trampa para vapores

### ***Equipos***

- Bomba de inyección Vernon Hills, Illinois 60061 Cole Parmer.
- Espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS 50B.
- Espectrómetro de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  Jeol Eclipse de 300 MHz.
- Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 PC.
- Fuente de poder Spellman High Voltage Electronics Corp. CZE1000R, 0 a 30 Kv.
- Fusiómetro Electrothermal. Mel Temp.
- Lámpara UV Cole Parmer 9815-series lamps
- Liofilizador Labconco Freeze Dry System/Freezone 4.5
- Microscopio Laser Confocal de barrido Carl-Zeiss LSM Pascal 5.
- Rotavapor Büchi.
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) SM510 TOPCON.

## Reactivos y disolventes

Reactivo	Fórmula química	Peso molecular g/mol	Densidad g/mL	Pureza %
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	60.05	1.492	99
Ácido clorhídrico	HCl	36.46	1.192	36.5
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	1.84	98.3
Ácido 4-yodobenzoico	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>2</sub>	248	-	98
Alcohol bencílico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	108.14	1.038	99.3
Bromododecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> Br	249.23	1.038	98
Cloruro de calcio	CaCl <sub>2</sub>		-	
Cloruro de potasio	KCl		-	
Cloruro de <i>p</i> -toluensulfonilo	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub> S	190.65	-	-
Diciclohexilcarbodiimida	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	206.33	-	99
Diclorobis(trifenil) fosfina paladio II	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub>	701.89	-	98
Dimetilaminopiridina	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	122	-	99
Fluoruro de tetrabutilamonio	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> FN	261.47	0.903	-
Hidroquinona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110	-	
Hidróxido de potasio	KOH			
Hidróxido de sodio	NaOH	40	-	-
St-NBMI (estireno-N-4-carboxibutylmaleimida)				
PVA (polivinilalcohol)		13000		
PVA (polivinilalcohol)		26000		
Sulfato de magnesio	Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
Sulfito de sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	126.04	2.63	98
Trimetilsililacetileno	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Si	98.22	0.709	98
Yodato de potasio	KIO <sub>3</sub>	214.02	3.89	-
Yodo	I <sub>2</sub>	253.82	4.66	-
Yoduro de cobre	CuI	190.44	-	98

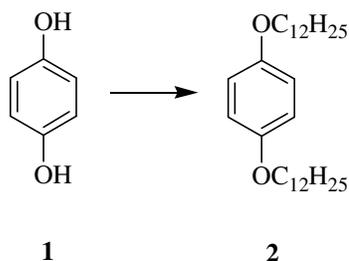
**Tabla 6.1.** Reactivos utilizados para el desarrollo experimental.

<b>Disolvente</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Peso molecular g/mol</b>
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	119.38
Cloruro de metileno	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93
N,N-Dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73.10
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18
Tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.14
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101.19

*Tabla 6.2. Disolventes utilizados para el desarrollo experimental.*

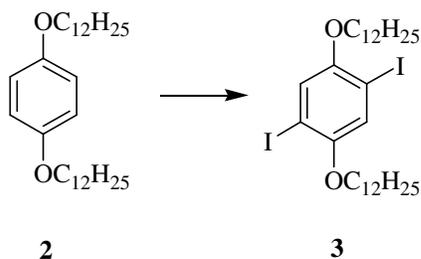
## 6.2 Síntesis de monómeros

### 6.2.1 Síntesis de 1,4-Bis(dodecanoxi)benceno (2)



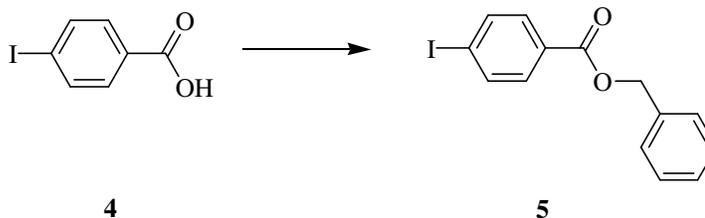
En un matraz bola de 500 mL provisto de agitación magnética se adaptó un refrigerante rosario con una trampa de humedad, se agregaron 10 g (0.0908 mol) de hidroquinona disueltos en 40 mL de dimetilformamida (DMF). A esta solución se adiciono 9.10 g (0.2270 mol) de NaOH y 47.53 g (46 mL, 0.1907 mol) de bromododecano. La reacción se dejo bajo calentamiento (120-130 °C) y agitación durante 16 h. Transcurrido el tiempo requerido se dejo que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se adicionaron 100 mL de agua fría para precipitar el producto. El producto fue separado por filtración y recristalizado en etanol caliente, dejando en agitación por 30 min. Posteriormente la mezcla se coloco en un baño frío para que el producto precipitara, se filtro una vez mas y el sólido obtenido fue lavado varias veces con etanol frío, hasta que el líquido filtrado fuera incoloro. Se obtuvieron 30 g de hojuelas blancas de 1,4-bis(dodecanoxi)benceno (**2**) con **p.f.** de 75-76 °C. **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 6.82 (s, 4H, Ar), 3.9 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-α-O-), 1.76 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>-β-O-), 1.45 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>-γ-O-), 1.28 (s, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 0.9 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN <sup>13</sup>C** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 153.32 (C1, C4), 115.48 (C2, C3, C5, C6), 68.75 (-C-α-O-), 32.03 (-C-β-CH<sub>3</sub>), 29.77- 29.46 (-CH<sub>2</sub>-), 26.18 (-C-γ-O-), 22.79 (-C-α-CH<sub>3</sub>), 14.19 (-CH<sub>3</sub>).

### 6.2.2 Síntesis de 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno (3)



En un matraz bola de 500 mL, se colocaron 46 mL de ácido acético, 3.5 mL de agua, 0.5 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 5 g (0.0112 mol) de 1,4-Bis(dodecanoxi)benceno (**2**), 0.96 g de yodato de potasio ( $4.49 \times 10^{-3}$  mol) y 2.8412 g de yodo (0.0112 mol). Al matraz se le adaptó un refrigerante con una trampa para burbujear y licuar en agua los vapores de ácido yodhídrico formados durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo (120 °C) y agitación por 24 h. Transcurrido este tiempo se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y se le adicionó una solución de sulfito de sodio al 20% hasta observar un cambio de color café a amarillo claro. El producto de reacción fue precipitado en agua y disuelto en una mezcla de hexanos: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1). Se obtuvo 5.94 g (76 %) de hojuelas blancas de 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno (**3**) con un **p.f.** 67-68°C. **RMN**  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.17 (s, 2H, Ar), 3.92 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-\alpha-\text{O}-$ ), 1.79 (q, 4H,  $-\text{CH}_2-\beta-\text{O}-$ ), 1.49 (q, 4H,  $-\text{CH}_2-\gamma-\text{O}-$ ), 1.27 (s, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN**  $^{13}\text{C}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 152.97 (C1, C4), 122.89 (C3, C6), 86.41 (C2, C5), 70.45 ( $-\text{C}-\alpha-\text{O}-$ ), 32.04 ( $-\text{C}-\beta-\text{CH}_3$ ), 29.77- 29.40 ( $-\text{CH}_2-$ ), 29.27 ( $-\text{C}-\beta-\text{O}-$ ), 26.15 ( $-\text{C}-\gamma-\text{O}-$ ), 22.81 ( $-\text{C}-\alpha-\text{CH}_3$ ), 14.25 ( $-\text{CH}_3$ ).

### 6.2.3 Síntesis de 4-yodobenzoato de bencilo (5)



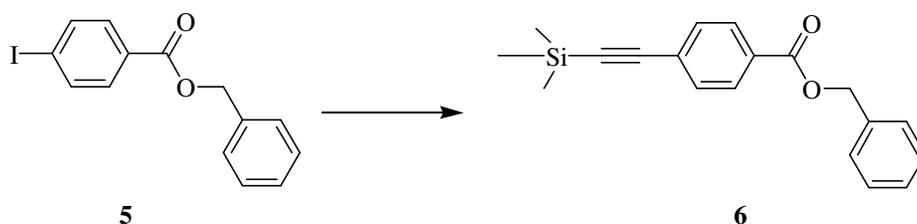
En un matraz de dos bocas provisto de un agitador magnético se colocaron 5 g (0.0202 mol) de ácido 4-yodobenzoico (**4**) y 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Al matraz se le adaptó una trampa de humedad y se adicionó 0.1 g de dimetilaminopiridina (8.19X10<sup>-4</sup> mol) (DMAP) y 2.18 g (2.12 mL, 0.0202 mol) de alcohol bencílico. La mezcla se agitó vigorosamente para disolver los reactivos. Posteriormente, el matraz fue colocado en un baño de hielo (0 °C) y se agregó gota a gota 4.16 g (0.0202 mol) de dicitohexilcarbodiimida (DCC) disuelta en DMF. La reacción se dejó a temperatura ambiente durante 16 horas. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se filtró y posteriormente se eliminó el disolvente por evaporación. El producto obtenido se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se lavó tres veces con una solución de HCl 1 N. La fase acuosa se desechó y la fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El producto fue purificado por cromatografía en columna empacada con sílica gel. Se obtuvieron 4.5 g (65.6 %) 4-yodobenzoato de bencilo con **p.f.** 66°C . **Rf**= 0.78 (1:4 hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). **RMN** <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.7 (s, 4H, Ar), 7.5-7.3 (m, 5H, Bz), 5.35 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-). **RMN** <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 166 (-C=O), 137.8 (C3, C5), 135.9 (-CH<sub>2</sub>-C[Bz]), 131.2 (C2, C6), 129.7 (C1), 128.8-128.4 (C-Bz), 101.11 (C4), 67 (-CH<sub>2</sub>-).

### 6.2.4 Procedimiento general para el acoplamiento de Sonogashira-Heck

En un matraz de 250 mL de 2 bocas (matraz de reacción), provisto de agitador magnético, llave para gas y un septum, se remueve el aire del matraz con un ciclo vacío-N<sub>2</sub>. Con una cánula se transfiere TEA destilada, y se desgasifica con 3 ciclos continuos vacío-N<sub>2</sub>. Una parte del solvente ya desgasificado se transfiere a los matraces que contienen los compuestos a acoplar para disolverlos. Posteriormente, al matraz de reacción se le adiciona una mezcla de catalizadores compuesta por diclorobis(trifenil) fosfina paladio II y yoduro de cobre, seguido del compuesto halogenado y se calienta por 10 min o se enfría a 0°C,

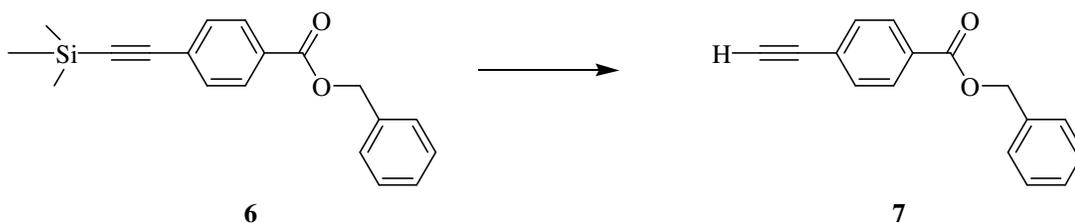
según sea el caso. Por último se agrega el compuesto acetilénico. La reacción se deja en atmósfera inerte, con agitación y calentamiento o a temperatura ambiente durante 18 horas. Transcurrido este lapso de tiempo, se filtra para eliminar la sal de amonio y está se lava con THF, solvente que se elimina del filtrado por evaporación. El producto puro es purificado por cromatografía en columna empacada con silica gel.

### 6.2.5 Síntesis de 4-[(trimetilsilil)etinilen] benzoato de bencilo (6)



Aplicando el procedimiento anterior, en el matraz de reacción se desgasificó TEA destilados (15 mL). Se adicionaron 0.1557 g ( $2.22 \times 10^{-4}$  mol) de diclorobis(trifenil) fosfina paladio II y 0.0211 g ( $1.11 \times 10^{-4}$  mol) de yoduro de cobre, 2.5 g ( $7.39 \times 10^{-3}$  mol) de 4-yodobenzoato de bencilo (5), se dejó en agitación por 10 minutos y enseguida se burbujeó 0.7262 g (1.05 mL,  $7.39 \times 10^{-3}$ ) de trimetilsilil acetileno en la solución. El 4-[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de bencilo fue purificado por cromatografía en columna empacada con silica gel. Se obtuvieron 1.84 g (80.35 %) con **Rf**= 0.66 (3:7 hexano:CHCl<sub>3</sub>). **RMN** <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) 8.0 (d, 2H, H-Ar), 7.5 (d, 2H, H-Ar), 7.5-7.35 (m, 5H, Bz), 5.37 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 0.30 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si). **RMN** <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 165.90 (-C=O), 136.02 (-CH<sub>2</sub>-C[Bz]), 132.02 (C3, C5), 129.84 (C1), 128.70-128.4 (Bz), 129.60 (C2, C6), 128.05 (C4), 104.3 y 97.9 (-C≡C-), 66.9 (-CH<sub>2</sub>-), -0.02 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si).

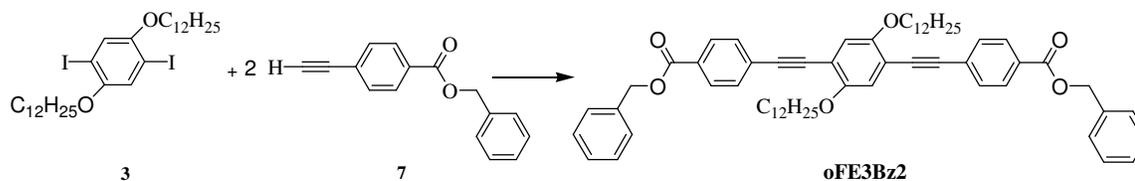
### 6.2.6 Síntesis de 4-Etinilbenzoato de bencilo (7)



En un matraz de 100 mL de una boca, se disolvió 1 g ( $3.2458 \times 10^{-3}$ ) de 4-[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de bencilo (6) en 10 mL de THF, se agregó una gota de agua destilada 0.5 mL de fluoruro de tetrabutilamonio. La reacción se dejó a temperatura ambiente y con agitación durante 20 min. Posteriormente la solución del matraz se pasó por un tapón de silica gel usando THF como eluyente, el cual fue eliminado por evaporación. Se obtuvieron 0.75 g (97.91 %) de un líquido viscoso de color café oscuro. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.03 (d, 2H, H-Ar), 7.55 (d, 2H, H-Ar), 7.43-7.37 (m, 5H, Bz), 5.36 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.27 (s, 1H,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 165.80 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 135.95 ( $-\text{CH}_2-\text{C}[\text{Bz}]$ ), 132.2 (C3, C5), 130.19 (C1), 129.70 (C2, C6), 128.74-128.39 ( $-\text{Bz}$ ), 126.96 (C4), 82.91 y 80.30 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 67.04 ( $-\text{CH}_2-\text{Bz}$ ).

## 6.3 Síntesis de oligómeros

### 6.3.1 Síntesis de trímero fenilnetinileno con terminaciones bencil éster (oFE3Bz2)



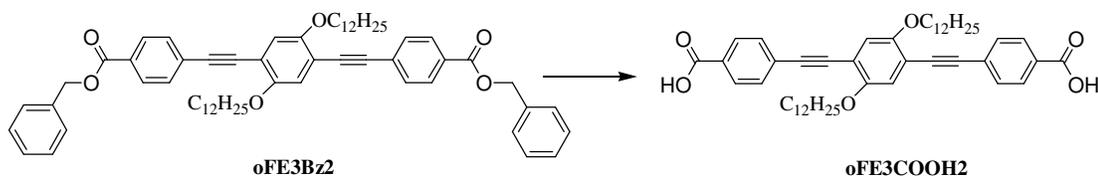
En un matraz de 250 mL de 2 bocas (matraz de reacción), provisto de agitador magnético, llave para gas y un septum, se remueve el aire del matraz con un ciclo vacío- $\text{N}_2$ . Con una cánula se transfiere TEA destilada, y se desgasifica con 3 ciclos continuos vacío- $\text{N}_2$ . Una parte del solvente ya desgasificado se transfiere a los matraces que contienen los

compuestos a acoplar para disolverlos. Posteriormente, al matraz de reacción se adiciono 0.015 g ( $2.15 \times 10^{-5}$  mol) de diclorobis(trifenil) fosfina paladio II y 0.004 g ( $2.15 \times 10^{-5}$  mol) de yoduro de cobre, así como 0.5 g ( $7.16 \times 10^{-4}$  mol) de 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno (3) y se calienta. Por último se adiciono 0.34 g ( $1.43 \times 10^{-3}$  mol) de 4-etinilbenzoato de bencilo. La reacción se deja en atmósfera inerte, con agitación y calentamiento durante 18 horas. Transcurrido este lapso de tiempo, se filtra para eliminar la sal de amonio y está se lava con THF, solvente que se elimina del filtrado por evaporación. El producto puro es purificado por cromatografía en columna empacada con silica gel, utilizando como eluente una mezcla de hexano:  $\text{CHCl}_2$  (2:2). Se obtuvieron 0.57 g (87 %) del trímero oFE3Bz2, con **p.f.** 105-106 °C y **R.f** 0.38. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.07 (d, 4H, H2, H6, H15, H17), 7.59 (d, 4H, H3, H5, H14, H18), 7.47-7.33 (m, 10H, Bz), 7.03 (s, 2H, H8, H11), 5.38 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-Bz}$ ), 4.04 (t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-O-}$ ), 1.86 (q, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O-}$ ), 1.55 (q, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-}\gamma\text{-O-}$ ), 1.24 (s, 32H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 0.88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 165.96 (C=O), 153.90 (C9, C12), 136.01 ( $-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}[\text{Bz}]$ ), 131.56 (C3, C5, C14, C18), 129.75 (C2, C6, C15, C17), 129.54 (C1, C16), 128.73 (C4, C13), 128.43-128.34 (Bz), 116.94 (C8, C11), 114 (C7, C10), 94.42 y 89.14 ( $-\text{C}\equiv$ ), 69.69 (C- $\alpha$ -O), 66.98 ( $-\text{CH}_2\text{-Bz}$ ), 32.02 ( $\underline{\text{C}}\text{-}\beta\text{-CH}_3$ ), 29.74-29.41 ( $-\text{CH}_2\text{-}$ , C- $\beta$ -O), 26.16 (C- $\gamma$ -O), 22.80 (C- $\alpha$ - $\text{CH}_3$ ), 14.24 ( $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

### ***6.3.2 Procedimiento general para la desprotección de grupos carboxilo***

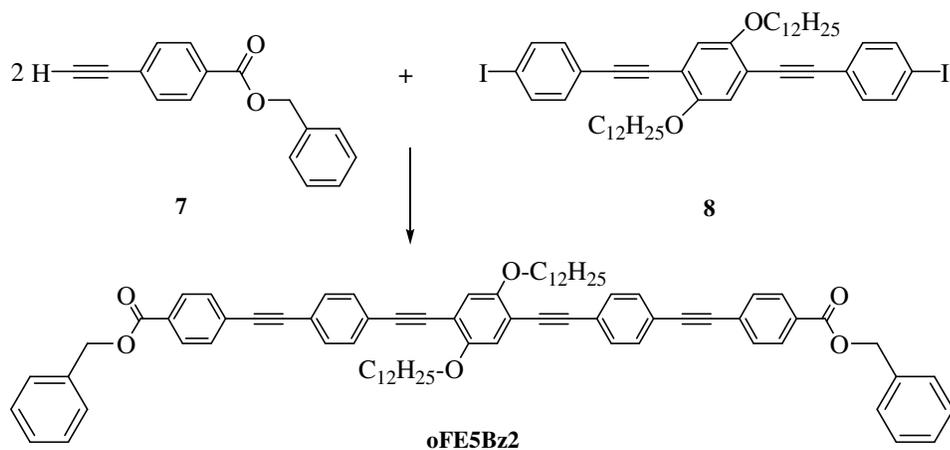
En un matraz de 100 mL de una boca, se coloca bajo atmósfera inerte un agitador magnético y el compuesto a desproteger, así como KOH. Con una jeringa de vidrio, previamente purgada con nitrógeno se adiciona tolueno seco y destilado para disolver los reactivos. Esta solución se desgasifica burbujeando nitrógeno durante 60 min. Posteriormente se coloca inmediatamente un refrigerante rosario. El matraz de reacción se calienta a 111° C, se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación por 90 minutos. Pasado este tiempo se deja que la solución alcance la temperatura ambiente, se filtra la solución y se lava con agua, el sólido filtrado se acidifica con una solución acuosa de ácido clorhídrico y posteriormente se disuelve en THF.

### 6.3.3 Síntesis del trímero fenileneitileno con terminaciones carboxilo (oFE3COOH2)



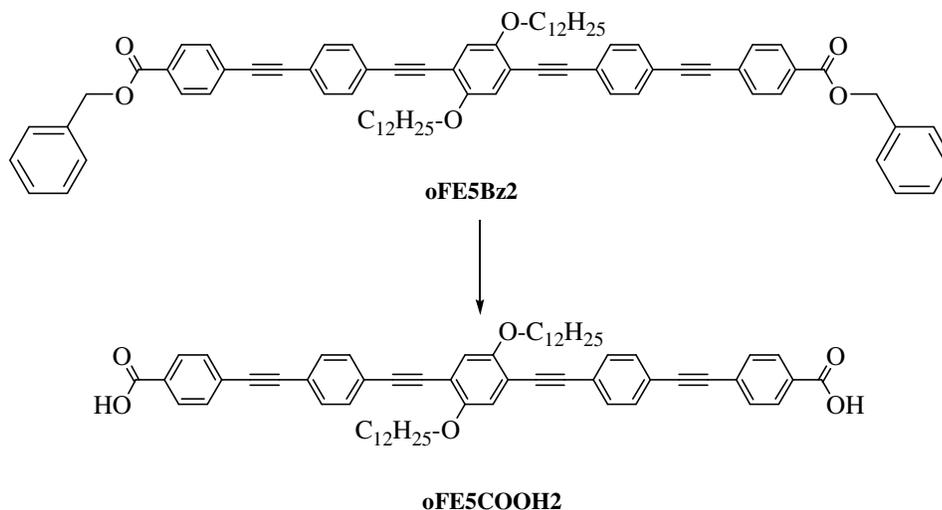
Aplicando el método descrito para la desprotección de grupos carboxilo, se disolvieron 0.18 g ( $1.94 \times 10^{-4}$  mol) de oFE3Bz2 en 15 mL de tolueno. Después de desgasificar, a esta solución se le adicionó 0.11 g ( $1.94 \times 10^{-3}$  mol) de KOH y la reacción se dejó a reflujo por 90 minutos bajo atmósfera inerte. Transcurrido el tiempo de reacción se dejó que la solución alcanzara la temperatura ambiente y se le añadió agua acidificada (pH= 1) hasta la formación de un precipitado. Posteriormente el solvente y el agua fueron removidos de la solución. El sólido formado fue disuelto en THF y reprecipitado en cloroformo en tres ocasiones. Se obtuvieron 0.1205 g (90.19%) de oFE3COOH2 con **p.f.** 245-246°C. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  (ppm) 8.02 (d, 4H, H2, H6, H15, H17), 7.57 (d, 4H, H3, H5, H14, H18), 7.11 (s, 2H, H8, H11), 4.06 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>- $\alpha$ -O-), 1.85 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>- $\beta$ -O-), 1.58 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>- $\gamma$ -O-), 1.27 (s, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (300 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  (ppm) 166.08 (C=O), 153.97 (C9, C12), 131.09 (C3, C5, C14, C18), 130.48 (C1, C16), 129.63 (C2, C6, C15, C17), 127.88 (C4, C13), 116.57 (C8, C11), 113.95 (C7, C10), 93.92 y 88.79 (C $\equiv$ C), 69.18 (C- $\alpha$ -O), 31.97 (C- $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 29.77-29.42 (-CH<sub>2</sub>-, C- $\beta$ -O), 26.17 (C- $\gamma$ -O), 22.66 (C- $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 13.54 (-CH<sub>3</sub>).

### 6.3.4 Síntesis del pentámero fenileneitileno con terminaciones bencil éster (OFE5Bz2)



Siguiendo el procedimiento general del acoplamiento de Sonogashira-Heck; en un matraz bola de dos bocas de 100ml provisto de agitador magnético se adicionó 0.03 g de **(8)**\* ( $3.34 \times 10^{-5}$  mol) y .0158 g ( $6.68 \times 10^{-5}$  mol) de **(3)**, 0.0075 g ( $1.062 \times 10^{-5}$  mol) de diclorobis(trifenilfosfina) paladio II y 0.002 g ( $1.062 \times 10^{-5}$  mol). Posteriormente se le añadió 25 ml de TEA/THF desgasificados. La reacción se dejó a temperatura ambiente por 24 horas. El producto fue purificado por cromatografía en columna (GPC) utilizando tolueno como eluyente. Se obtuvieron 120 mg (0.120g), **p.f.** 148°C. **RMN** <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.09 (d, 4H, H2, H6, H27, H29), 7.61 (d, 4H, H3, H5, H26, H30), 7.53 (s, 8H, H8, H9, H11, H12, H20, H21, H23, H24), 7.48-7.38 (m, 10H, Bz), 7.02 (s, 2H, H14, H17), 5.29 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 4.04 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-α-O), 1.92 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>-β-O), 1.63 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-γ-O), 1.26 (s, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>). **RMN** <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 165.94 (-C=O), 153.81 (C15, C18), 135.97 (-CH<sub>2</sub>-C[Bz]), 131.76 (C3, C5, C33, C35), 131.64 (C8, C9, C11, C12, C20, C21, C23, C24), 129.78 (C1, C28), 129.70 (C2, C6, C27, C29), 128.74-128.36 (Bz), 122.54 (C7, C11, C19, C22), 116.9 (C14, C17), 113.8 (C13, C16), 94.73-88.35 (-C≡C-), 69.71 (-C-α-O), 67.02 (CH<sub>2</sub>-Bz), 32.02 (-C-β-O), 29.75-29.47 (CH<sub>2</sub>,C-β-O), 26.20 (-C-γ-O), 22.79 (-C-α-CH<sub>3</sub>), 14.23 (-CH<sub>3</sub>).

### 6.3.5 Síntesis del pentámero fenilenoetileno con terminaciones carboxilo (oFE5COOH2)



Siguiendo el procedimiento general para la desprotección de grupos carboxilo; en un matraz de 100 ml se colocaron 0.08 g ( $7.2 \times 10^{-5}$  mol) de oFE5Bz2 en 15ml de tolueno. Después de desgasificar, a esta solución se le adiciono 0.0404g ( $7.2 \times 10^{-4}$  mol) de KOH y la reacción se dejó a reflujo por 90 minutos bajo atmósfera inerte. Transcurrido ese lapso de tiempo se dejó alcanzar la temperatura ambiente al sistema y posteriormente se le agregó agua acidificada (pH=1) hasta la formación de un precipitado, el cual fue filtrado. Se obtuvieron 0.060 g. **p.f.** 256°C. **RMN**  $^1\text{H}$  (300 MHz, THF)  $\delta$  (ppm) 8.09 (d, 4H, H2, H6, H27, H29), 7.61 (d, 4H, H3, H5, H26, H30), 7.53 (s, 8H, H8, H9, H11, H12, H20, H21, H23, H24), 7.02 (s, 2H, H14, H17), 4.04 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-\alpha-\text{O}$ ), 1.92 (q, 4H,  $-\text{CH}_2-\beta-\text{O}$ ), 1.63 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\gamma-\text{O}$ ), 1.26 (s, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.89 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

Los oligómeros con terminación carboxilo se caracterizaron, además que por resonancia, por espectroscopia UV-Vis y fluorescencia. Cabe señalar que la síntesis del trímero oFE3COOH2 se había reportado previamente<sup>1</sup> mientras que el pentámero oFE5COOH2 es una molécula nueva de síntesis.

## 6.4 Procedimiento general para la preparación de nanofibras mediante electrohilado

La aguja se conecta a la jeringa (contenedor) la cual contiene la solución polimérica. Se coloca la jeringa en una bomba de inyección, situando la aguja a la distancia requerida del colector. Posteriormente los cables son conectados, el electrodo con carga positiva se conecta a la aguja y el de carga negativa se conecta al colector. Con el empleo de la bomba, la solución es expulsada a una velocidad constante y controlable. Cuando un alto voltaje es aplicado por medio de una fuente de poder (usualmente en el rango de 1 a 30 kV), la gota de material que pende de la punta de la aguja comienza a ser altamente electrificada y las cargas inducidas son uniformemente distribuidas sobre la superficie del colector, dando lugar a la formación de las fibras (Figura 6.1).

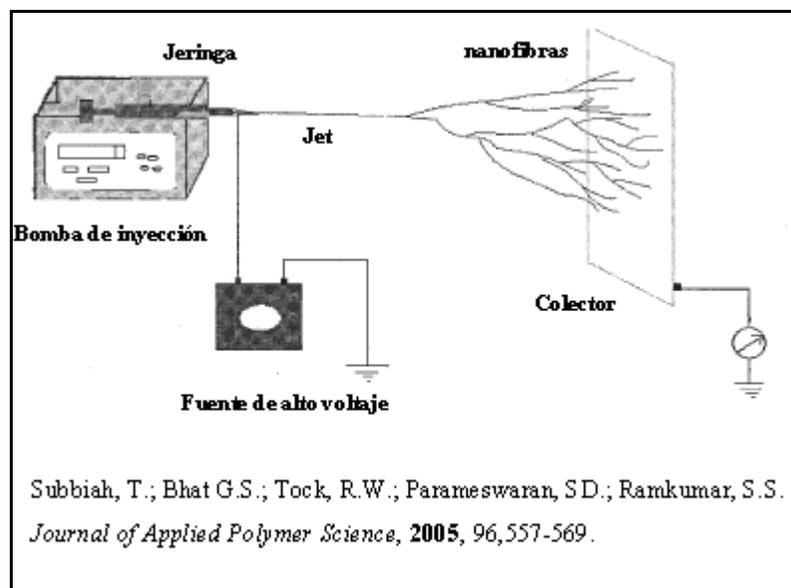


Figura 6.1. Esquema general del proceso de electrohilado.

Al trabajar con el equipo de electrohilado es muy importante tomar en cuenta ciertas medidas de seguridad, ya que se trabaja con alto voltaje.

- Aislar la fuente de poder y aterrizarla, ya que se puede presentar una descarga eléctrica de energía.
- Aislar el sistema de electrohilado (bomba, colector, contenedor)

- No operar el equipo con las manos húmedas
- Utilizar de preferencia zapatos con suela de hule
- Al apagar el equipo, desconectarlo de la corriente eléctrica, ya que aun cuando esta apagado queda con carga almacenada que tiene que ser descargada.

#### ***6.4.1 Matriz polimérica para la preparación de nanofibras***

Los oligómeros oFE3COOH2 y oFE5COOH2, al ser de bajo peso molecular, tienen el inconveniente de que las soluciones preparadas con estos materiales presentan muy baja viscosidad. Esta condición dificulta el empleo de la técnica de electrohilado para la obtención de nanofibras, por lo que se decidió utilizar soluciones de otros polímeros que permitieran actuar como vehículos para la formación de nanofibras y que a su vez facilitaran la dispersión homogénea de los oligómeros a lo largo y ancho de las nanofibras y así obtener un material fluorescente y robusto, útil en la determinación de la concentración de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en soluciones acuosas.

Se utilizaron soluciones de poli(vinilalcohol) (PVA) y del copolímero poli(estireno-maleimida) (PSM). El PVA es un material ampliamente estudiado y fácil de procesar mediante la técnica de electrohilado.<sup>36, 37, 38</sup> En el caso del PSM es posible preparar soluciones miscibles de este copolímero con los oligómeros, debido a que todos estos compuestos son solubles en dimetilformamida (DMF). Es importante mencionar que la formación de nanofibras mediante electrohilado del copolímero PSM se reporta por primera vez en este trabajo.

Las condiciones de electrohilado de las soluciones de PVA o PSM conteniendo los oligómeros oFE3COOH2 ó oFE5COOH2, se describen en la siguiente sección.

#### ***6.4.2 Preparación de fibras de PVA***

Para la preparación de nanofibras de PVA se utilizo el procedimiento descrito por U.S Sajeev y colaboradores.<sup>40</sup> Para ello se preparo una solución que contiene 8% en peso de una mezcla de PVA de diferente peso molecular (160 mg de cada polímero) de MW 13000-

26000 y 126000 en 3.68 mL de agua desionizada, se dejó en agitación y calentamiento a 90° por aproximadamente 1 hr. hasta disolver completamente. Una vez disuelto la solución polimérica es cargada en una jeringa de 3 mL y se procede a la fabricación de las fibras por electrohilado. Los parámetros utilizados son los siguientes: velocidad de flujo de 0.7 mL/hr, distancia entre la punta de la aguja y el colector de 10 cm, voltaje de 20 kV, el material fue depositado sobre un colector de ITO (laminas comerciales, Aldrich).

#### ***6.4.3 Preparación de fibras de oFE3COOH2/PVA***

Se preparó una solución de PVA como la descrita anteriormente y una solución de 0.1 mg de oFE3COOH2 en 1 mL de DMF ( $1.36 \times 10^{-4}$  M), se tomaron 2 mL de la solución de PVA y se agregó a la solución del trímero y se agitó por un minuto para posteriormente dar lugar a la preparación de las fibras por electrohilado. Los parámetros utilizados fueron los siguientes: velocidad de flujo de 0.5 mL/hr, distancia entre la punta de la aguja y el colector de 15 cm y un voltaje de 20 kV, el material fue depositado sobre un colector de ITO y sobre hojas de aluminio.

#### ***6.4.4 Proceso de entrecruzamiento de fibras de oFE3COOH2/PVA***

Este procedimiento se lleva a cabo para evitar que la matriz polimérica (PVA) se disuelva en medio acuoso, ya que este polímero es altamente soluble en agua. Las fibras se colocan en metanol por 24 horas para que se lleve a cabo el entrecruzamiento.

#### ***6.4.5 Preparación de fibras de PSM***

Se preparó una solución que contiene 15 % en peso de PSM (0.45 g) en 2.7 mL de dimetilformamida (DMF), se dejó en agitación hasta disolverse completamente. Posteriormente la solución de PSM se cargó en una jeringa de 3 mL y se procedió a la

fabricación de las fibras por electrohilado. Los parámetros de proceso utilizados fueron los siguientes: velocidad de flujo de 1 mL/hr, distancia entre la punta de la aguja y el colector de 25 cm, voltaje de 20 kV, el material fue depositado sobre ITO y hojas de aluminio. Siguiendo el procedimiento anterior se preparo una solución que contiene 20 % en peso de PSM (0.6 g) en 2.6 mL de dimetilformamida (DMF) se deja en agitación hasta disolverse completamente. Los parámetros de proceso utilizados fueron los mencionados arriba.

#### ***6.4.6 Preparación de fibras de oFE3COOH2/PSM***

Se preparo una solución de 0.6 g de PSM en 1.6 mL de dimetilformamida (DMF), posteriormente se preparó una solución de 0.1 mg/mL de oFE3COOH2 en DMF y se agregó a la solución de PSM manteniendo agitación durante 5 min. La solución final se cargo en una jeringa de 3 mL y se procedió a fabricar las fibras. Los parámetros de proceso utilizados fueron los siguientes: velocidad de flujo de 1 mL/hr, distancia entre la punta de la aguja y el colector de 20 cm, voltaje de 20 kV, el material fue depositado sobre ITO y hojas de aluminio.

#### ***6.4.7 Fabricación de fibras de oFE5COOH2/PSM***

Se preparo una solución de 0.6 g de PSM en 1.6 mL de DMF dejando en agitación hasta disolver completamente, posteriormente se adiciono una solución de oFE5COOH2 de 0.1 mg/mL disuelto en DMF. La solución se cargo en una jeringa de 3 mL y se procedió a fabricar las fibras. Los parámetros de proceso utilizados fueron los siguientes: velocidad de flujo de 1 mL/hr, distancia entre la punta de la aguja y el colector de 20 cm, voltaje de 20 kV, el material fue depositado sobre ITO y hojas de aluminio.

## **6.5 Caracterización de nanofibras**

La morfología y propiedades de las fibras producidas por electrohilado fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo, Espectroscopía de Fluorescencia y Microscopía de Láser Confocal.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se llevo a cabo usando un SM510 TOPCON. Previo al análisis, las muestras fueron recubiertas con una capa de metal delgado Au-Pd (oro-paladio).

Los espectros de fluorescencia de las nanofibras se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B las nanofibras fueron depositadas sobre un colector de ITO y/o aluminio y fueron introducidas en celdas de fluorescencia (PMMA) para posteriormente registrar el espectro de emisión.

El Microscopio Láser Confocal, permite observar la fluorescencia de las fibras poliméricas preparadas por electrohilado. Las imágenes fueron obtenidas en un Carl-Zeiss LSM Pascal 5, no se requirió de alguna preparación especial de la muestra.

### ***6.5.1 Preparación de buffer MOPS***

Se preparo una disolución de ácido 4-morfolinpropanosulfónico (MOPS) 0.01 M, para posteriormente elaborar las disoluciones de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  a diferentes concentraciones.

### ***6.5.2 Preparación de soluciones de ion Sodio ( $\text{Na}^+$ ) y Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )***

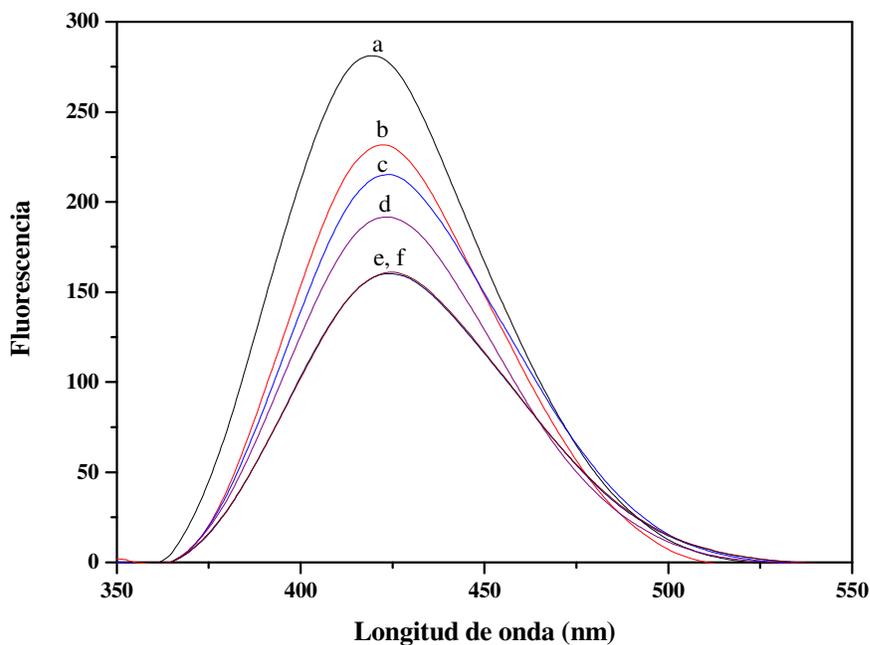
Se prepararon soluciones de ión sodio ( $\text{Na}^+$ ) y calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en rangos de concentración de interés en diagnóstico clínico. Para el  $\text{Na}^+$ , 40, 80, 145, 185 y 225 mEq/L y para  $\text{Ca}^{2+}$ : 4.5, 6.0, 8.5, 10.5, 14.5 mg/dL.

### ***6.5.3 Evaluación del material como posible sensor de iones $\text{Na}^+$ y $\text{Ca}^{2+}$ siguiendo una cinética***

De acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>41</sup> se encontró que el quenching de fluorescencia puede ser influenciado por la difusión del analito en el material analizado, por lo cual las pruebas de sensado se realizaron siguiendo una cinética para corroborar o descartar lo anterior.

El espectrofluorímetro permite llevar a cabo estudios de cinética, por lo cual las nanofibras fueron introducidas en una celda de fluorescencia y un espectro de emisión fue registrado antes y durante el contacto con soluciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  registrándose cada 20 segundos un espectro hasta que se no se observara cambio en la intensidad del espectro de fluorescencia. Un espectro de la solución iónica fue registrado para comprobar que no hay desprendimiento o difusión del material de la fibra hacia la solución. Se realizaron 3 mediciones para cada una de estas pruebas, se obtuvo un promedio, siendo este último el reportado.

A continuación se muestra la representación del estudio llevado a cabo para las fibras de oFE5COOH2/PSM con ión calcio a concentración de 14.5 mg/dL como ejemplo.



**Figura 6.2.** Cinética de evaluación oFE5COOH2/PSM en contacto con el ión  $Ca^{2+}$  14.5 mg/dL.

Como se observa en la figura, el espectro que presenta mayor intensidad de fluorescencia (**a**) corresponde a las nanofibras de oFE5COOH2/PSM antes de entrar en contacto con la solución del ión  $Ca^{2+}$ . Después del contacto, la intensidad de fluorescencia varía conforme transcurre el tiempo (**b-e**), hasta que se estabiliza y permanece constante (**e=f**) sin observarse cambio alguno en la intensidad. La diferencia entre el valor del área integrado bajo la curva correspondiente al espectro inicial (en este caso a) y final (al equilibrio, e) se reporta en gráfico contra la concentración del ión.

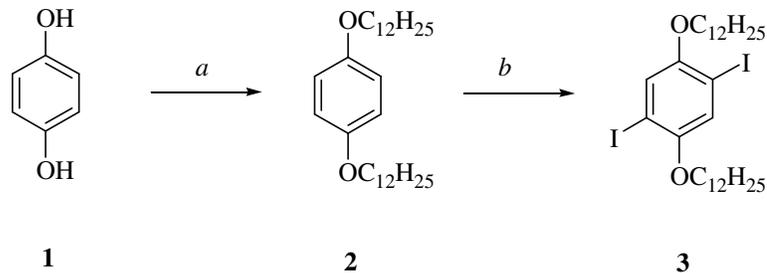
## 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 7.1 Síntesis de monómeros y oligómeros

#### 7.1.1 Rutas de síntesis

La ruta de síntesis de los monómeros requeridos para obtener los oligómeros de tipo fenilnetileno se presenta en las figuras 7.1 y 7.2, y las rutas de síntesis de los oligómeros en las figuras 7.3 y 7.4.

La ruta de síntesis del intermediario *1,4-Bis(dodecanoxi)-2,5-yodobenceno* **3** (Figura 7.1) inicia con la doble alquilación de la hidroquinona **1** con bromododecano, utilizando medio básico para dar lugar a la formación del *1,4-bis(dodecanoxi)benceno* **2**, esta reacción es conocida como alquilación de Williamson. Posteriormente el compuesto **2** es sometido a una reacción de yodación, empleando yodo molecular, yodato de potasio ( $\text{KIO}_3$ ) como agente oxidante y llevándose a cabo en medio ácido para obtener **3**.

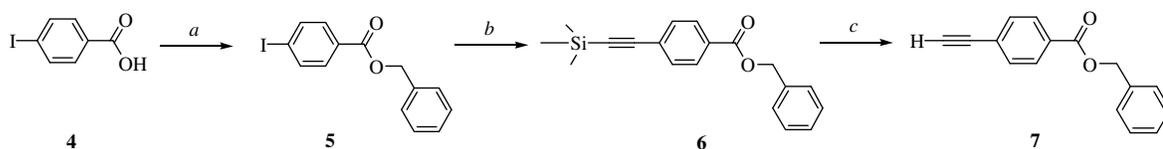


**Figura 7.1.** Ruta de síntesis de *1,4-Bis(dodecanoxi)-2,5-yodobenceno*. <sup>a</sup>  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}/\text{NaOH}/\text{DMF}$ ,  $120-130^\circ\text{C}$ , 16 h. <sup>b</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{I}_2$ , *reflujo* 24 h.

La ruta sintética de *4-etinilbenzoato de bencilo* **7** (Figura 7.2) comienza con una reacción de esterificación (esterificación de Steglich) del ácido 4-yodobenzoico **4** con alcohol bencílico en presencia de dicitclohexilcarbodiimida (DCC) como agente activante, dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador y cloruro de metileno como medio de reacción, obteniéndose el 4-yodobenzoato de bencilo **5**.

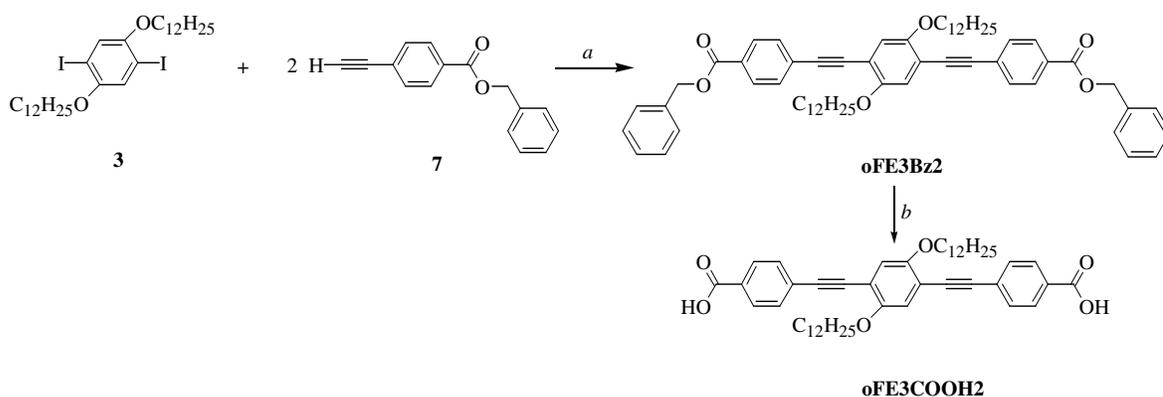
Por medio de la reacción de acoplamiento de Sonogashira-Heck se obtuvo el *4-[(trimetilsilil)etinilen] benzoato de bencilo* **6** a partir de **4** y trimetilsililacetileno.

Finalmente el compuesto **7** se obtiene por medio de una desprotección del grupo acetileno empleando fluoruro de tetrabutilamonio (FTBA), siendo esta una reacción rápida y sencilla.



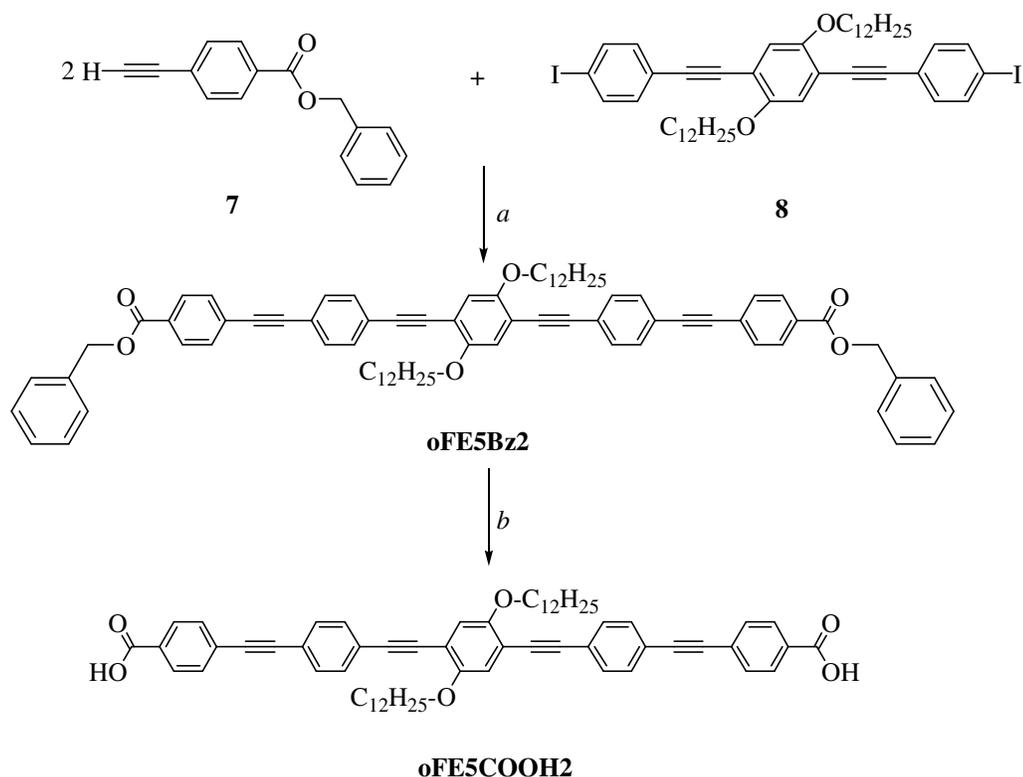
**Figura 7.2.** Ruta de síntesis del intermediario 4-etinilbenzoato de bencilo **7**. <sup>a</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMAP,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ , DCC/DMF, 0 °C, 16 h. <sup>b</sup> TEA/THF, diclorobis(trifenil)fosfina paladio II, CuI,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCH}$ , temperatura ambiente, 18 h,  $\text{N}_2$ . <sup>c</sup> THF/ $\text{H}_2\text{O}$ /FTBA.

La ruta de síntesis de los oligómeros *o*FE3Bz2, *o*FE3COOH2, *o*FE5Bz2 y *o*FE5COOH2 se muestra en la figura 7.3 y 7.4. El trímero *o*FE3Bz2 se obtiene al acoplar dos equivalentes de 4-etinilbenzoato de bencilo **7** a un equivalente del compuesto 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno **3**, empleando los catalizadores diclorobis(trifenil)fosfina paladio II y yoduro de cobre en TEA/THF. La obtención de *o*FE3COOH2 se realiza a partir del *o*FE3Bz2, por medio de una desprotección en su estructura a los grupos carboxílicos. La desprotección se lleva a cabo en un medio alcalino (KOH/tolueno). La presencia de los grupos carboxilo terminales en el trímero *o*FE3COOH2 permiten que éstos puedan ser utilizados como posibles detectores de iones como sodio y calcio.



**Figura 7.3.** Ruta de síntesis de los trímeros *o*FE3Bz2, *o*FE3COOH2. <sup>a</sup> TEA/THF, diclorobis(trifenil)fosfina paladio II, CuI, 60-70 °C, 18 h. <sup>b</sup> Tolueno, KOH, reflujo 90 min.  $\text{N}_2$ .

El pentámero *oFE5Bz2* se obtuvo por medio del acoplamiento de dos equivalentes de **8** a un equivalente de **3**, empleando los mismos catalizadores y medio de reacción que para la obtención del trímero *oFE3Bz2*, dejando la reacción 24 hr a temperatura ambiente. El pentámero *oFE5COOH2* se obtuvo a partir de la desprotección de las funciones carboxílicas del *oFE5Bz2* utilizando las mismas condiciones de reacción que para la obtención del trímero *oFE3COOH2*.

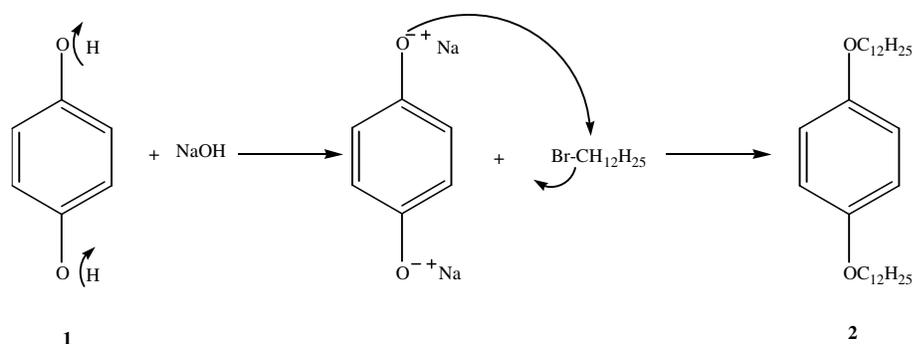


**Figura 7.4.** Ruta de síntesis de los trímeros *oFE5Bz2*, *oFE5COOH2*. <sup>a</sup> TEA/THF, diclorobis(trifenil)fosfina paladio II, CuI, 25 °C, 24 h. <sup>b</sup> Tolueno, KOH, reflujo 90 min. N<sub>2</sub>.

## 7.2 Mecanismos de reacción

### 7.2.1 Síntesis de Williamson

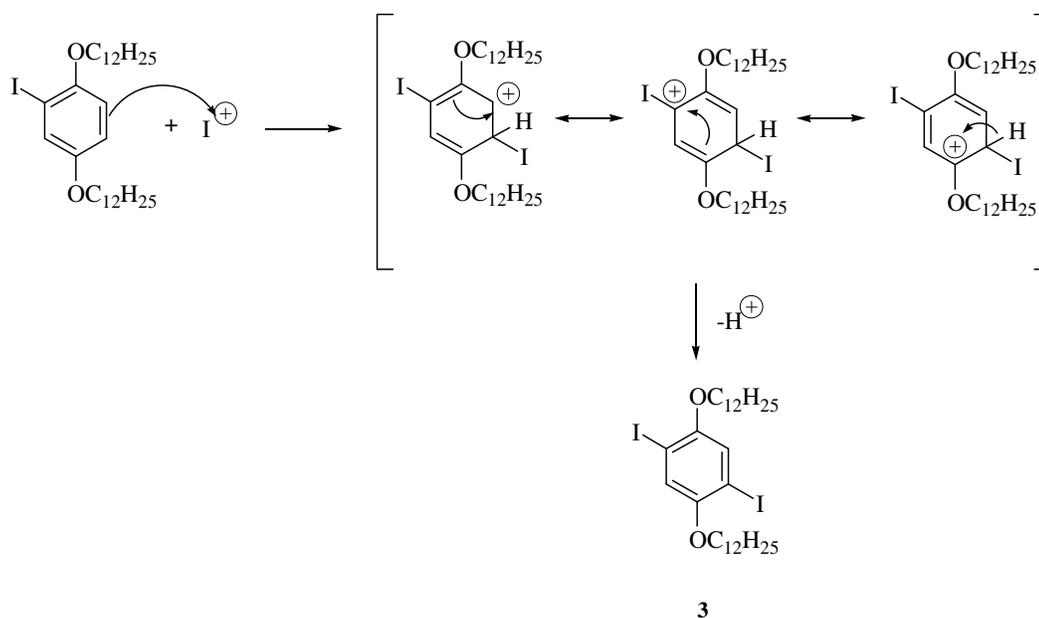
Este método implica una sustitución nucleófila de un ión alcóxido o fenóxido a un haluro de alquilo primario. El alcóxido normalmente se obtiene añadiendo NaH, o metales alcalinos como Na o K al alcohol. Los fenoles son más ácidos que los alcoholes alifáticos por lo que el NaOH es lo suficientemente básico para formar el ión fenóxido.<sup>42</sup> La síntesis de 1,4-bis(dodecanoxi)benceno comienza con la formación de iones fenóxido mediante el tratamiento de hidroquinona con hidróxido de sodio. Posteriormente ocurre la alquilación mediante un ataque nucleofílico del ión fenóxido generándose una molécula simétrica doblemente alquilada (figura 7.5).



*Figura 7.5. Mecanismo de reacción para la síntesis de 1,4-bis(dodecanoxi)benceno.*

### 7.2.2 Sustitución electrofílica aromática

La reacción general involucra la sustitución de un protón ( $H^+$ ) del anillo aromático por un electrófilo ( $E^+$ ). La yodación del compuesto aromático requiere un agente oxidante ácido, como el  $H_2SO_4$  en cantidades catalíticas. El ión yodonio  $I^+$  se genera oxidando  $I_2$  con  $KIO_3$  (figura 7.6).



**Figura 7.6.** Mecanismo de reacción para la síntesis de 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno.

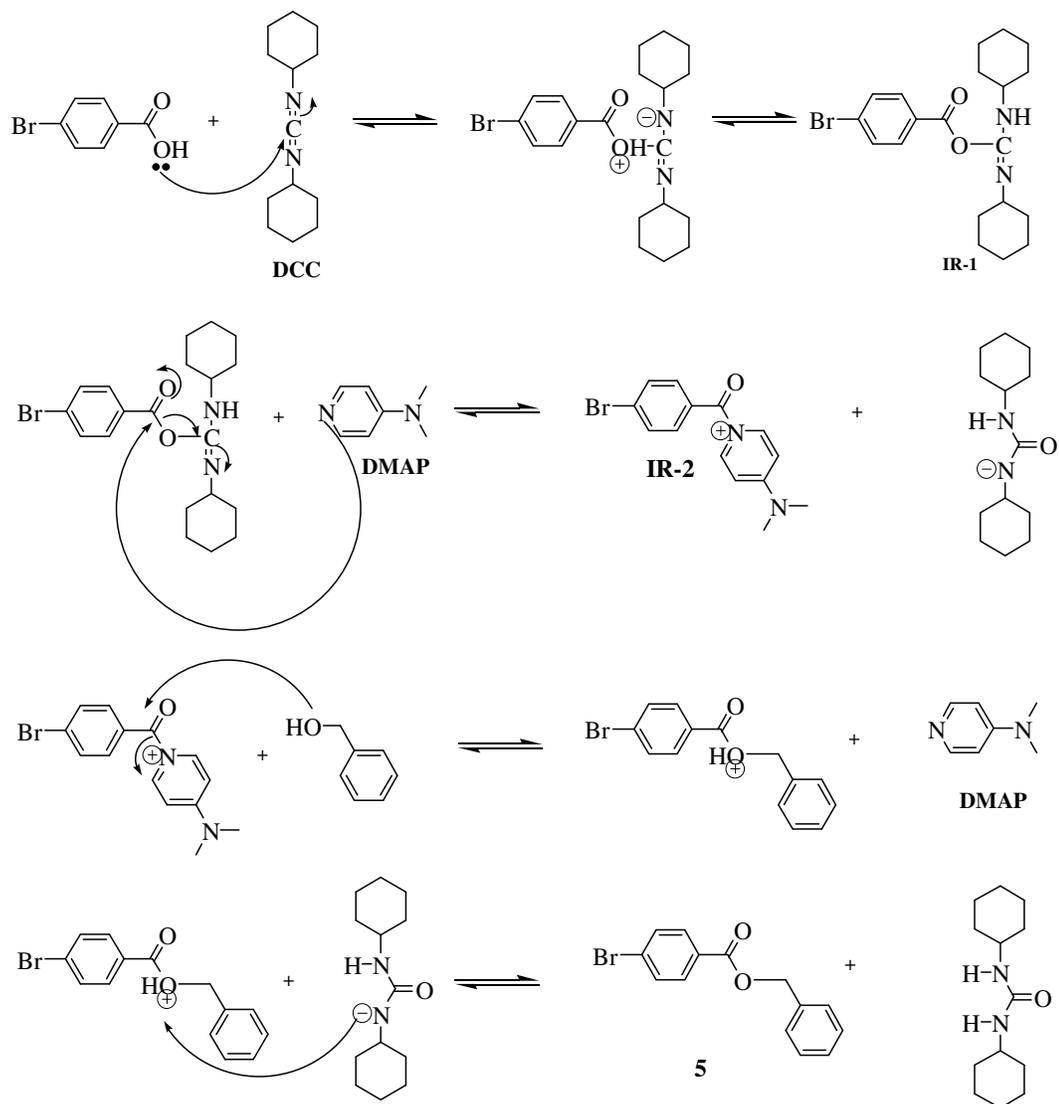
### 7.2.3 Esterificación de Steglich

El grupo carbonilo de un ácido carboxílico no es lo suficientemente electrofílico para ser atacado por un alcohol, por lo cual es necesario el uso de un agente activante que aumente su electrofilia activándose para una sustitución nucleofílica en el grupo acilo.

La esterificación del ácido *p*-yodobenzoico (**4**) con alcohol bencílico se lleva a cabo a baja temperatura en presencia de un agente activante como la dicitohexilcarbodiimida (**DCC**) y dimetilaminopiridina (**DMAP**) como catalizador.

El mecanismo de reacción representado en la figura 7.7 describe paso a paso como se lleva a cabo la esterificación, la cual comienza por el ataque nucleofílico del par de electrones libres del grupo hidróxilo del ácido carboxílico al carbono de la carbodiimida, dando lugar a la formación de O-acilisourea (**IR-1**) un compuesto intermediario. Posteriormente, el par de electrones libres del grupo piridina de la **DMAP** reacciona con el carbonilo de (**IR-1**) para formar N-acilpiridinio (**IR-2**) segundo intermediario de reacción, el cual reacciona con

el grupo hidróxilo del alcohol bencilo mediante una sustitución nucleofílica en el grupo acilo, dando como producto final el 4-yodobenzoato de bencilo (**5**) y la regeneración del catalizador.



*Figura 7.7. Mecanismo de reacción para la síntesis de 4-yodobenzoato de bencilo.*

#### ***7.2.4 Reacción general de acoplamiento de Sonogashira-Heck***

La reacción de Sonogashira-Heck involucra el acoplamiento de acetilenos terminales con un haluro de arilo, se trata de un proceso cíclico catalizado por el diclorobis(trifenil)fosfina paladio II y yoduro de cobre. El mecanismo de reacción comprende varias etapas:

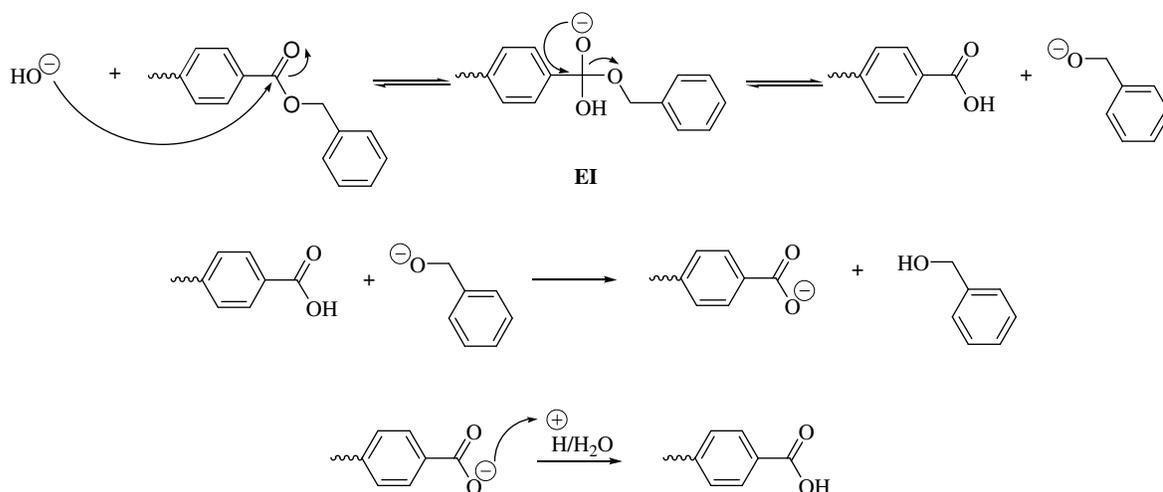
1. Reducción del complejo diclorobis(trifenil)fosfina paladio II a paladio 0 por la acción catalítica de CuI:  $(PPh_3)_2Pd^0Cl$ .
2. El haluro de arilo Ar-X se adiciona al complejo de paladio cerovalente causando su oxidación a paladio divalente  $Ar-Pd^2X(PPh_3)_2Cl$ .
3. El grupo -X es desplazado del complejo mediante un ataque nucleofílico por el compuesto acetilénico.
4. Finalmente, ocurre una eliminación reductiva dando lugar al arilnetileno y se regenera el complejo de paladio cerovalente para reiniciar un nuevo ciclo de acoplamiento.

La síntesis de los oligómeros oFE3Bz2 y oFE5Bz2 siguen este mecanismo.

#### ***7.2.5 Desprotección del grupo trimetilsililacetileno***

El fluoruro de tetrabutilamonio  $FNBu_4$ , THF como disolvente y una ligera cantidad de agua fueron utilizados para remover el grupo trimetilsilil que protege al grupo acetilénico. El flúor presenta una gran afinidad electrónica por el silicio lo cual hace posible que esta reacción se lleve a cabo bajo condiciones suaves y de forma rápida.





**Figura 7.9.** Mecanismo de reacción para la desprotección de funciones carboxílicas.

### 7.3 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

Las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono son de gran utilidad, ya que permiten corroborar las estructuras químicas de los compuestos obtenidos en este trabajo. A continuación se muestran y describen cada uno de los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  correspondientes a los compuestos sintetizados, así como la descripción de los espectros de las materias primas utilizadas para la obtención de estos compuestos.

#### 7.3.1 Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$

En esta sección se presenta la descripción de cada uno de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  correspondientes a las materias primas y compuestos obtenidos en las rutas de síntesis **7.1**, **7.2**, **7.3** y **7.4**. Los espectros de los oligómeros también se describen en esta sección.

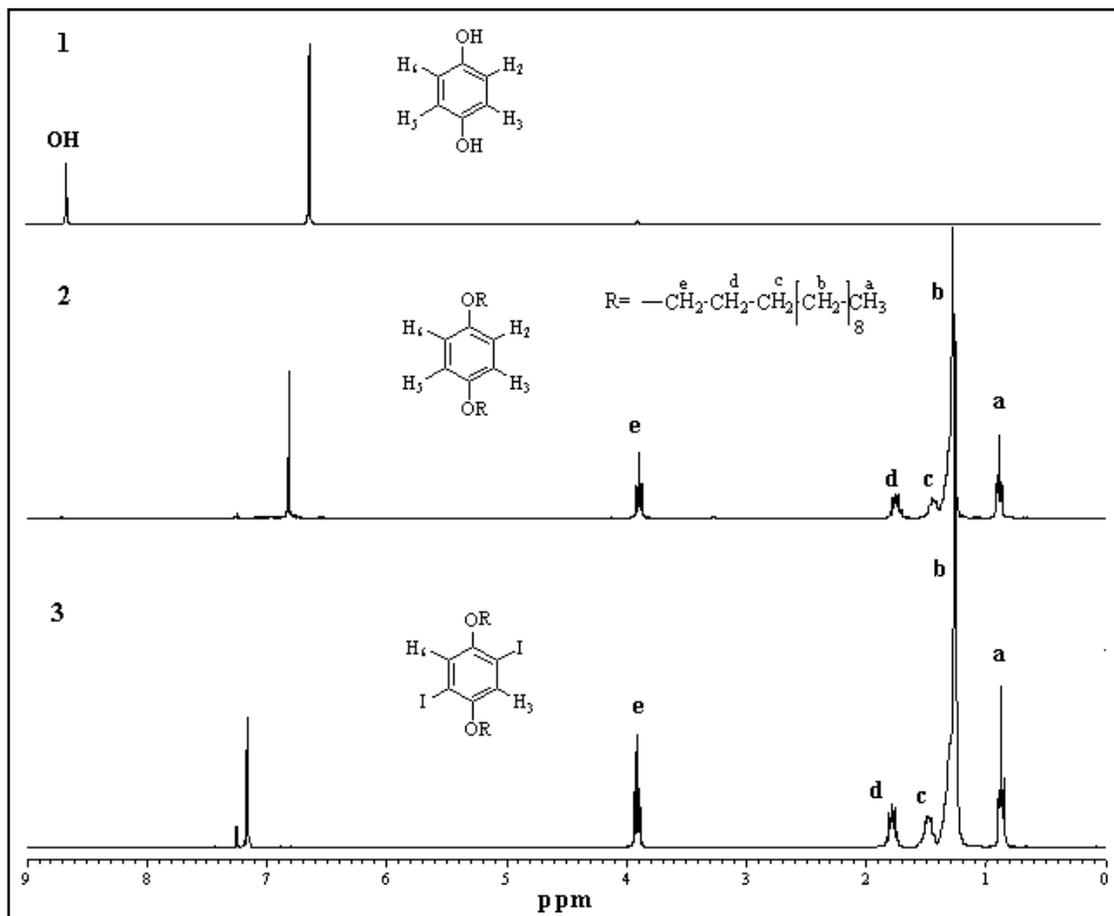
La figura 7.10 muestra el espectro de la hidroquinona **1** y de los compuestos 1,4-bis(dodecanoxi)benzeno **2** y 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenzeno **3**. La figura 7.11 presenta los espectros correspondientes al ácido 4-yodobenzoico **4**, 4-yodobenzoato de bencilo **5**, 4-[(trimetilsilil)etilil] benzoato de bencilo **6** y 4-etinilbenzoato de bencilo **7**.

La figura 7.12 presenta los espectros de los oligómeros oFE3Bz2 y oFE3COOH2, y la figura 7.13 muestra los espectros de oFE3I2, oFE5Bz2 y oFE5COOH2.

La hidroquinona **1** es una de las materias primas a partir de la cual se obtiene 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno **3**, por lo cual a continuación se describe su espectro. En la región de los aromáticos se observan dos singuletes, a 6.6 y 8.6 ppm, los cuales corresponden a los protones del anillo bencénico y a los grupos hidróxilo respectivamente.

Al llevarse a cabo la doble alquilación de la hidroquinona para obtener el 1,4-bis(dodecanoxi)benceno **2**, desaparece el singulete correspondiente a los protones del grupo hidróxilo, y se observa un ligero desplazamiento de la señal de los protones del anillo bencénico en 6.80 ppm. A campo alto se observan las nuevas señales generadas las cuales corresponden a los protones de la cadena alifática: un triplete a 0.9 ppm el cual pertenece a los protones del grupo metilo, un singulete a 1.3 ppm correspondiente a los grupos metileno de la cadena alifática, a 1.45 ppm se observa un quinteto atribuido a los protones CH<sub>2</sub>-γ-O-, un quinteto a 1.76 ppm que corresponde a los protones CH<sub>2</sub>-β-O- y a campo mas bajo un triplete con un desplazamiento químico a 3.9 ppm el cual es generado por los protones CH<sub>2</sub>-α-O.

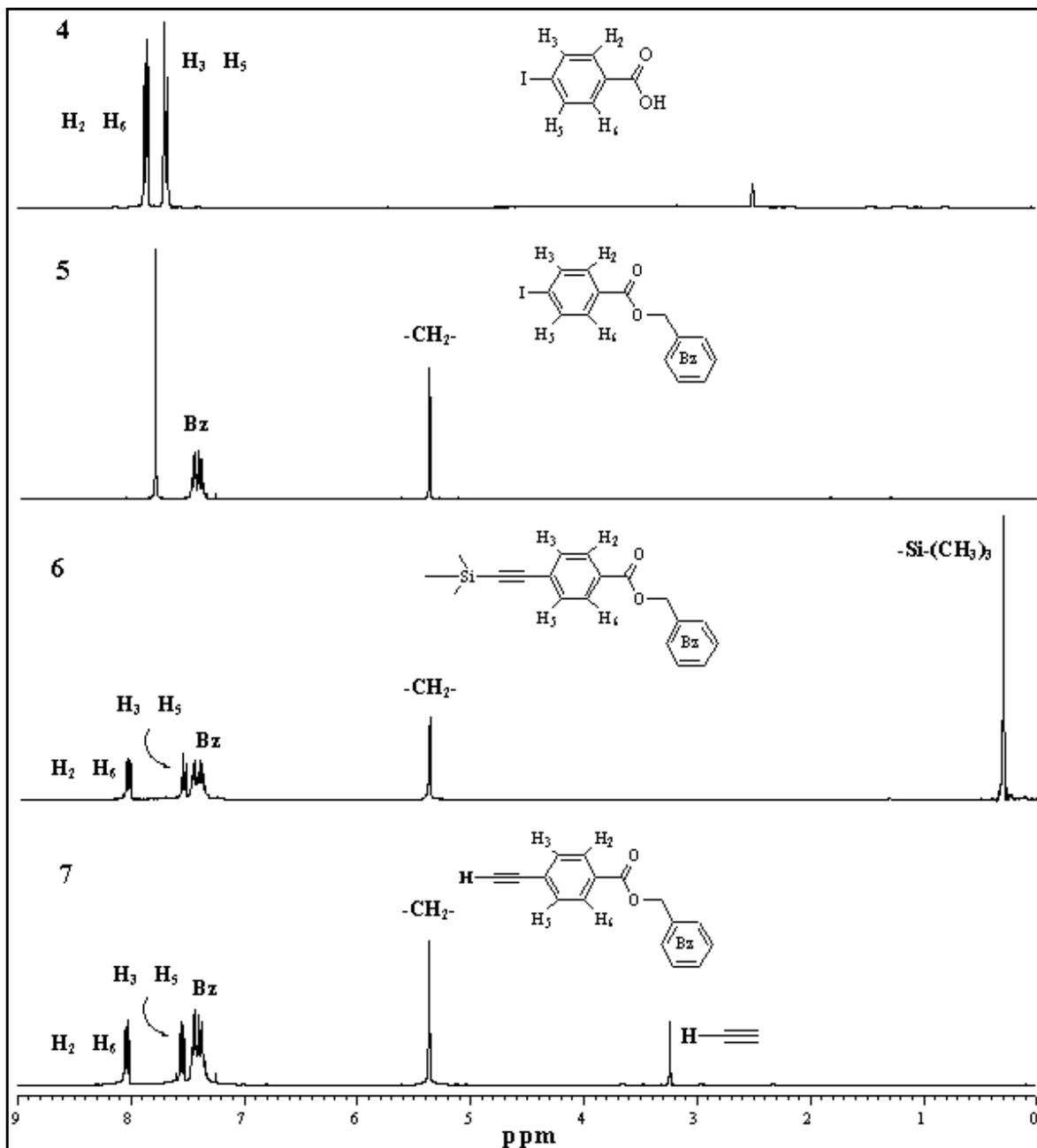
El 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno **3** muestra un espectro muy similar al del compuesto **2**, solo se observa un ligero desplazamiento de la señal correspondiente a los protones del anillo bencénico a 7.17 ppm y la intensidad de las señales, la cual es proporcional al número de protones.



**Figura 7.10.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de la hidroquinona **1**, 1,4-bis(dodecanoxi)benzoceno **2** y 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenzoceno **3** en  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro correspondiente al ácido 4-yodobenzoico **4**, muestra dos dobletes a 7.7 ( $\text{H}_3$  y  $\text{H}_5$ ) y 7.8 ( $\text{H}_2$  y  $\text{H}_6$ ). El espectro del compuesto 4-yodobenzoato de bencilo **5** presenta un singulete a un desplazamiento químico de 7.79 ppm, también se observan las señales pertenecientes a los protones del grupo bencílico: a 5.35 ppm se observa un singulete el cual corresponde al metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), entre 7.3 y 7.5 se encuentra un multiplete que se atribuye a los protones aromáticos del bencilo. Las señales del grupo bencílico también las presentan los compuestos **6** y **7**. El compuesto 4-[(trimetilsilil)etinilen] benzoato de bencilo **6** muestra en su espectro un singulete a campo alto en 0.3 ppm, el cual se atribuye a los

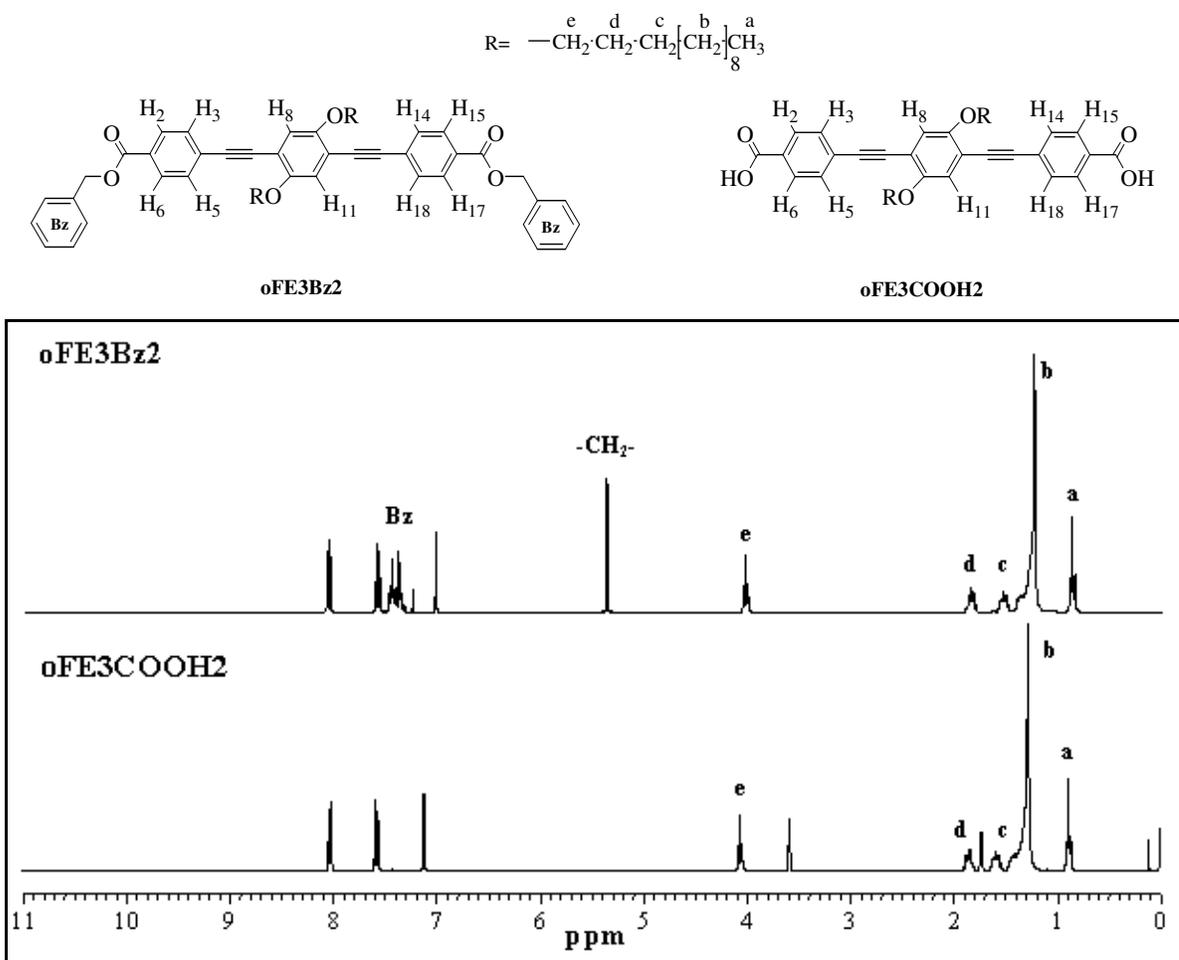
protones metálicos del trimetilsilil ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). También se observan dos dobletes a 7.54 ( $\text{H}_3$  y  $\text{H}_5$ ) y 8.0 ( $\text{H}_2$  y  $\text{H}_6$ ) los cuales pertenecen a los protones aromáticos.



**Figura 7.11.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  correspondientes al ácido 4-yodobenzoico **4**, 4-yodobenzoato de bencilo **5**, 4-[(trimetilsilil)etilenil]benzoato de bencilo **6** y 4-etinilbenzoato de bencilo **7**.

En el espectro correspondiente al 4-etinilbenzoato de bencilo **7** se observa la señal de un singulete a 3.27 ppm el cual pertenece al protón acetilénico. Las señales correspondientes a los protones aromáticos de este compuesto son parecidas a las presentadas por el compuesto **6**.

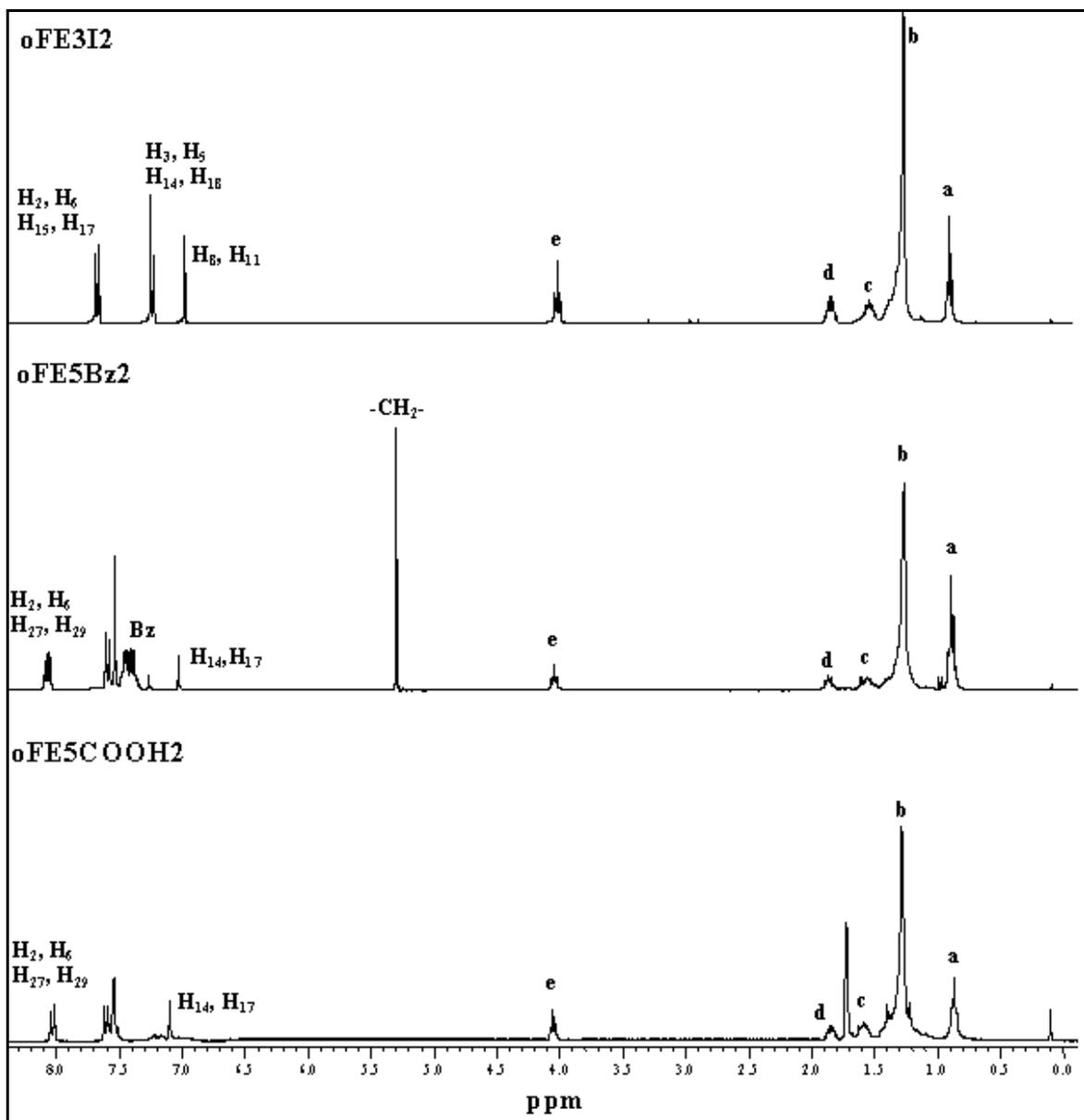
Los oligómeros  $\text{oFE3Bz}_2$  y  $\text{oFE3COOH}_2$  (figura 7.12) presentan las señales correspondientes a las cadenas alifáticas: a un desplazamiento químico de 0.85 ppm se observa un triplete (**a**) de los protones del grupo metilo, a 1.25 ppm un singulete (**b**) que corresponde a los protones de los ocho grupos metilenos restantes, un quinteto (**c**) a 1.53 ppm atribuido a los protones  $\text{CH}_2\text{-}\gamma\text{-O}$ , a 1.81 ppm un quinteto (**d**) el cual corresponde a los protones  $\text{CH}_2\text{-}\beta\text{-O}$  y a campo mas bajo con un desplazamiento de 4.03 ppm un triplete (**e**) de los protones  $\text{CH}_2\text{-}\alpha\text{-O}$ . El oligómero  $\text{oFE3Bz}_2$  muestra un singulete a 5.37 ppm correspondiente a los protones del metileno bencílico ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) y un multiplete entre 7.31 y 7.49 el cual pertenece a los protones aromáticos del grupo bencílico (**Bz**). A un desplazamiento químico de 7.03 ppm se observa un singulete generado por los protones orto a la cadena alifática (**H<sub>8</sub>** y **H<sub>11</sub>**). A 7.59 y 8.07 ppm se encuentran los dobletes que corresponden a los protones en posición meta (**H<sub>3</sub>**, **H<sub>5</sub>**, **H<sub>14</sub>** y **H<sub>18</sub>**) y orto (**H<sub>2</sub>**, **H<sub>6</sub>**, **H<sub>15</sub>** y **H<sub>17</sub>**) al carbonilo respectivamente. La simetría de esta molécula se comprueba con las integraciones, las cuales arrojan que los grupos metileno bencílicos integran para 4 protones y las señales de los protones aromáticos (Bz) integra para 10. El espectro de  $\text{oFE3COOH}_2$  muestra la desaparición de las señales correspondientes a los grupos bencílicos, observándose las señales generadas por los protones de las cadenas alifáticas y las de los anillos aromáticos.



**Figura 7.12** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  correspondientes a los trímeros con terminaciones bencil éster (**oFE3Bz2**) y carboxilo (**oFE3COOH2**).

El espectro de oFE3I2 muestra las señales de los protones de la cadena alifática: a 0.88 ppm un triplete (**a**) del grupo metileno, a 1.3 ppm un singlete (**b**) que corresponde a los protones de los ocho grupos metilenos restantes, en 1.5 ppm un quinteto (**c**) atribuido a los protones  $\text{CH}_2-\gamma\text{-O}$ , en 1.85 ppm un quinteto (**d**) el cual corresponde a los protones  $\text{CH}_2-\beta\text{-O}$  y a campo mas bajo con un desplazamiento de 4.01 ppm un triplete (**e**) de los protones  $\text{CH}_2-\alpha\text{-O}$ . A un desplazamiento químico de 7.01 ppm se observa un singlete el cual corresponde a los protones aromáticos orto a la cadena alifática (**H<sub>8</sub>** y **H<sub>11</sub>**), en 7.25 y 7.7 ppm se observan dos dobletes generados por los protones meta (**H<sub>3</sub>**, **H<sub>5</sub>**, **H<sub>14</sub>** y **H<sub>18</sub>**) y orto (**H<sub>2</sub>**, **H<sub>6</sub>**, **H<sub>5</sub>** y **H<sub>17</sub>**) al yodo respectivamente. El espectro oFE5Bz presenta las señales





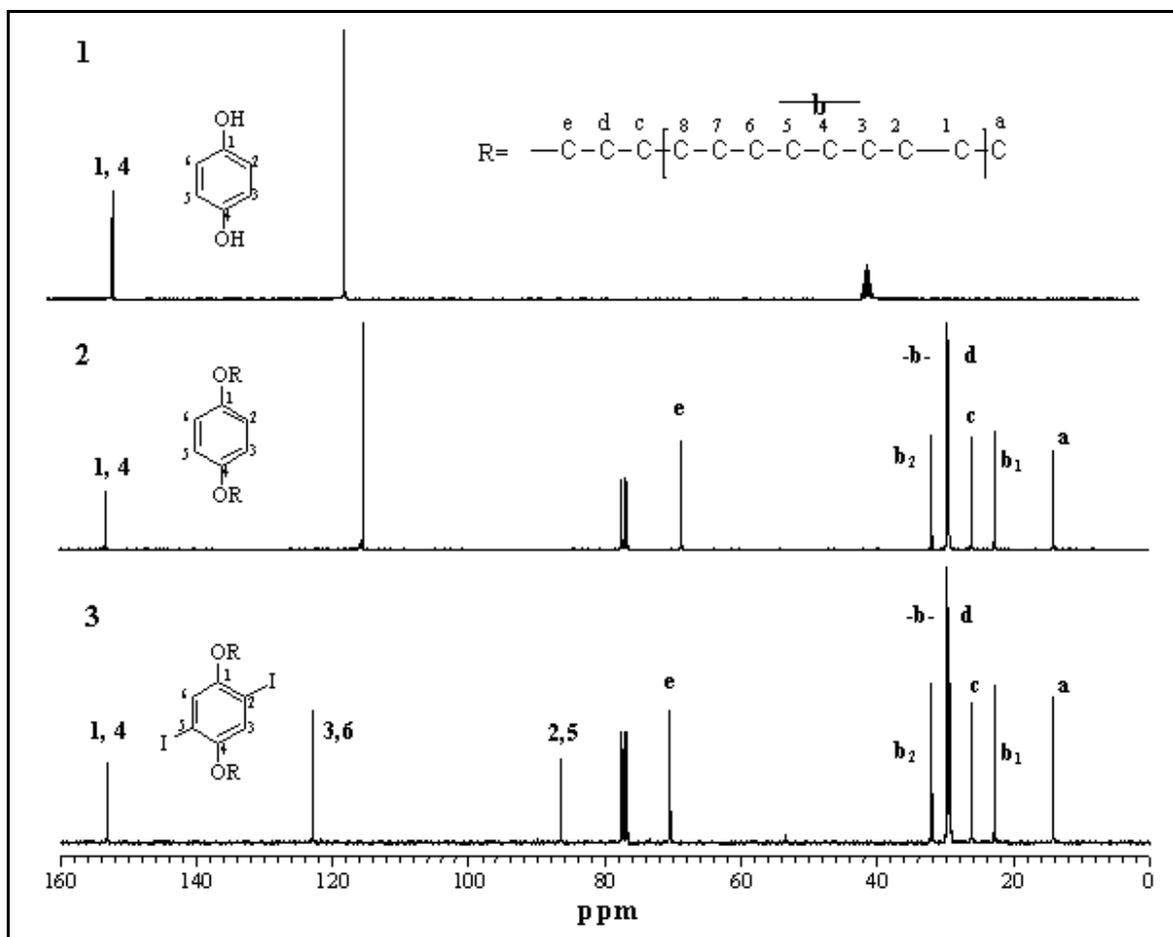
*Figura 7.13* Espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  correspondientes al trímero **oFe3I2** y los pentámeros con terminaciones bencil éster (**oFE5Bz2**) y carboxilo (**oFE5COOH2**).

### 7.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

En esta sección se describen los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ . Los espectros están representados por las figuras 7.14 y 7.15. La figura 7.14 muestra el espectro de la hidroquinona **1** y de los compuestos 1,4-bis(dodecanoxi)benceno **2** y 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno **3** cuyos desplazamientos están reportados en la tabla 7.1. En la figura 7.15 están agrupados los espectros correspondientes al ácido 4-yodobenzoico **4**, 4-yodobenzoato de bencilo **5**, 4-[(trimetilsilil)etinil] benzoato de bencilo **6** y 4-etinilbenzoato de bencilo **7**. La figura 7.16 y 7.17 muestran los espectros de los oligómeros oFE3Bz2, oFE3COOH2, oFE3I2, oFE5Bz2 y oFE5COOH2. El compuesto **1** presenta dos señales en la región de los aromáticos, a 116.3 la cual corresponde al carbono sustituido con el grupo hidroxilo (**1**, **4**) y 150.3 ppm (**2**, **3**, **5**, **6**). El espectro del compuesto **2** presenta dos señales a campo bajo correspondientes a los carbonos aromáticos. A campo alto se presentan las señales correspondientes a los carbonos de las cadenas alifáticas: el carbono del grupo metilo (**a**) presenta una señal a 14.19 ppm, mientras que los carbonos  $\alpha$  (**b**<sub>1</sub>) y  $\beta$  (**b**<sub>2</sub>) al metilo presentan señal en 22.79 y 32.03 ppm respectivamente, los carbonos de los metilenos (**B**) restantes y el carbono  $\beta$  (**d**) al oxígeno presentan un conjunto de señales entre 29.4 y 29.7, los carbonos  $\alpha$  (**e**) y  $\gamma$  (**c**) al oxígeno presentan señales en 68.75 y 26.18 ppm. El compuesto **3** muestra desplazamientos químicos muy parecidos a los presentados para el compuesto **2** en cuanto a las señales de la cadena alifática, los carbonos sustituidos con yodo (**2**, **5**) presentan un desplazamiento a 86.4 ppm, las señales de los carbonos no sustituidos se encuentran a 122.9 ppm.

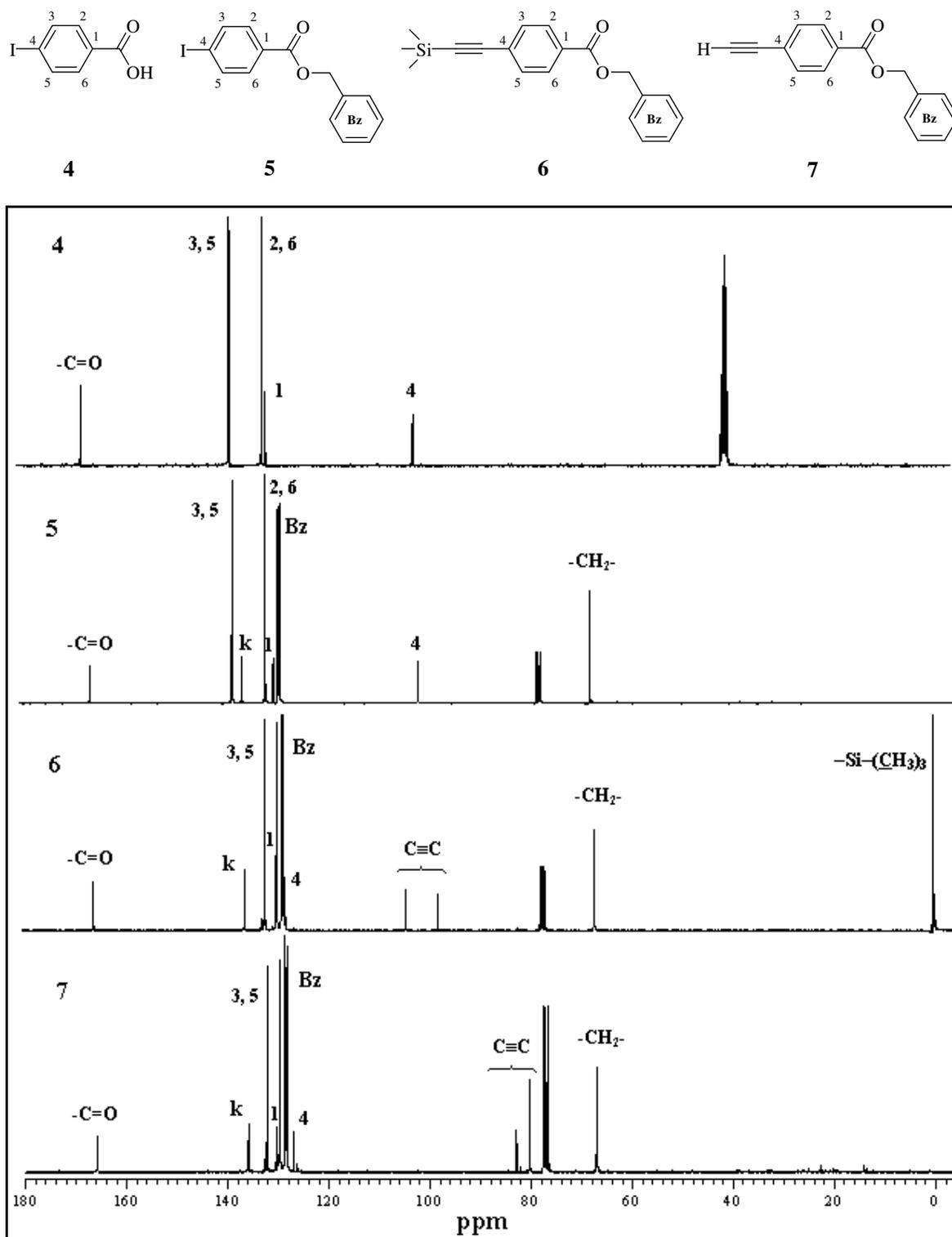
Compuesto	Desplazamientos químicos (ppm)					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<b>1</b>	150.32	116.36	116.36	150.32	116.36	116.36
<b>2</b>	153.32	115.48	115.48	153.32	115.48	115.48
<b>3</b>	152.97	86.41	122.89	152.97	86.41	122.89

**Tabla 7.1** Desplazamientos químicos experimentales de la hidroquinona **1**, 1,4-bis(dodecanoxi)benceno **2**, y del 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diyodobenceno **3**.



*Figura 7.14. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de la hidroquinona 1, 1,4-bis(dodecanoxi)benzeno 2 y 1,4-bis(dodecanoxi)-2,5-diiodobenzeno 3.*

El espectro del ácido 4-yodobenzoico **4** (figura 7.15) muestra un desplazamiento a 101.69 ppm el cual corresponde al carbono sustituido con yodo, los carbonos no sustituidos presentan un desplazamiento de 131.64 (**2**, **6**) y 138.12 (**3**, **5**) ppm, el carbono sustituido con el ácido carboxílico genera una señal a 166 ppm. El compuesto **5** presenta una señal a 67 ppm, la cual corresponde al grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), a 136 ppm se encuentra la señal que pertenece al carbono (**m**) del anillo bencénico el cual está unido al grupo metileno, las señales pertenecientes a los carbonos del anillo bencénico (**Bz**) se encuentran entre 128.40 y 128.40, finalmente se observa la señal del carbono carbonilo a 166 ppm.



**Figura 7.15.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  correspondientes al ácido 4-yodobenzoico **4**, 4-yodobenzoato de bencilo **5**, 4-[(trimetilsilil)etinileno]benzoato de bencilo **6** y 4-etinilbenzoato de bencilo **7**.

El compuesto **6** presenta las mismas señales descritas anteriormente con unos ligeros desplazamientos como en el caso del carbono sustituido con el grupo acetileno el cual genera una señal en 128.05 ppm y a un desplazamiento químico de 0.02 ppm la presencia de la señal que pertenece a los metilos unidos al silicio (-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), entre 97.89 y 104.28 ppm se encuentran las señales correspondientes a los carbonos etilénicos (C=C). El compuesto **7** muestra las señales de los carbonos aromáticos (ver tabla 7.2) y las relacionadas al grupo bencílico. Se observa un desplazamiento de las señales de los carbonos acetilénicos a 80.30 y 82.91 ppm los cuales se desplazaron a campo mas bajo, esto se debe a la remoción del grupo (-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

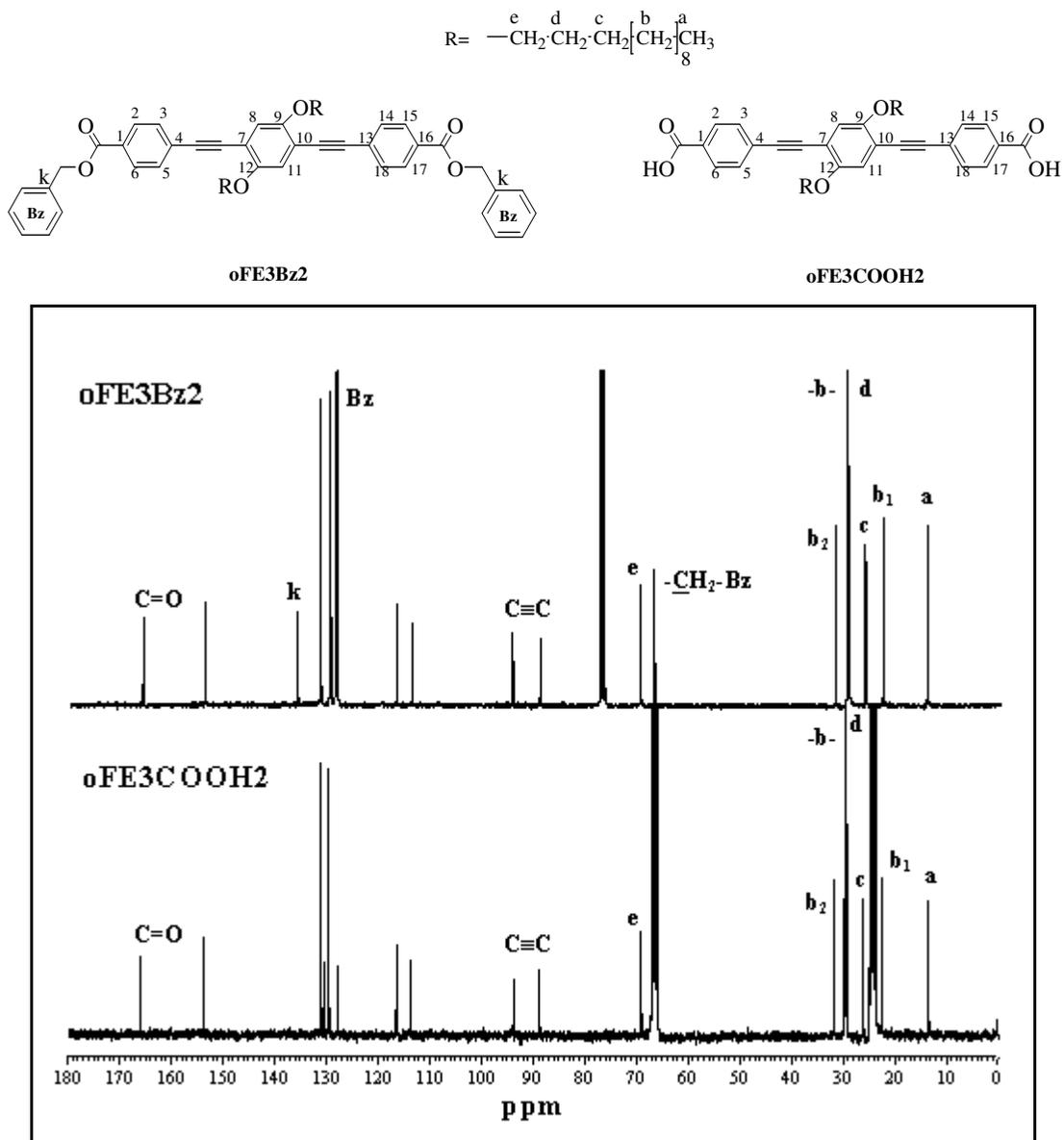
Compuesto	Desplazamientos químicos (ppm)					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<b>4</b>	130.86	131.64	138.12	101.69	138.12	131.64
<b>5</b>	129.70	131.28	137.87	101.11	137.87	131.28
<b>6</b>	129.84	129.64	132.02	128.05	132.02	129.64
<b>7</b>	130.19	129.70	132.17	126.96	132.17	129.70

**Tabla 7.2.** Desplazamientos químicos experimentales y teóricos del ácido 4-yodobenzoico **4**, 4-yodobenzoato de bencilo **5**, 4-[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de bencilo **6** y 4-etinilbenzoato de bencilo **7**.

Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C de los oligómeros oFE3Bz y oFE3COOH2 se agrupan en la figura 7.16. Los compuestos presentan las señales características de las cadenas alifáticas: las señales del carbono metílico (**a**) 14.10 ppm y las de los carbonos que se encuentran en posición α (**b<sub>1</sub>**) y β (**b<sub>2</sub>**) a este carbono se localizan a 22.74 y 32.00 ppm respectivamente. Las señales del CH<sub>2</sub>-α- (**e**) y γ (**c**) al oxígeno con un desplazamiento de 69.65 y 26.15 ppm, el resto de los metilenos (**-b-**) junto con el que se encuentra en posición β al oxígeno (**d**) presentan un conjunto de señales entre 29.77 y 29.30 ppm.

En la tabla 7.3 se muestran los desplazamientos que presentan las estructuras carbonadas principales de los oligómeros oFE3Bz2, oFE3COOH2. Para el oligómero oFE3Bz2 se observan las señales del grupo bencilo: a 136.01 ppm la señal generada por el carbono aromático (**k**) enlazado directamente al metileno, entre 128.34 y 128.43 aparecen las

señales de los carbonos aromáticos (**Bz**) y a 66.98 ppm se encuentra la señal del metileno ( $-\underline{\text{CH}}_2\text{-Bz}$ ). Las señales del carbonilo se presentan en 165.96 ppm y las del triple enlace en 89.14 y 94.42 ppm. Para el caso del *o*FE3COOH2 se observa que al desproteger las funciones carboxílicas, las señales de los grupos bencilo desaparecen del espectro.



**Figura 7.16.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  correspondientes a los trómeros con terminaciones bencilo (*o*FE3Bz2) y carboxilo (*o*FE3COOH2).

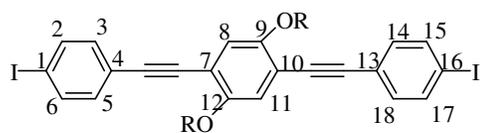
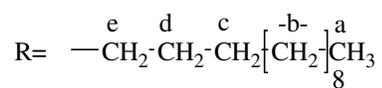
Carbono	Desplazamientos químicos (ppm)	
	oFE3Bz2	oFE3COOH2
<b>C1, C16</b>	130.2	130.3
<b>C2, C6, C15, C17</b>	129.3	129.7
<b>C3, C5, C14, C18</b>	132	132
<b>C4, C13</b>	126.6	127.5
<b>C7, C10</b>	108.3	108.3
<b>C8, C11</b>	118	118
<b>C9, C12</b>	153.6	153.6

*Tabla 7.3. Desplazamientos químicos experimentales de los trímeros oFE3Bz2 y oFE3COOH2.*

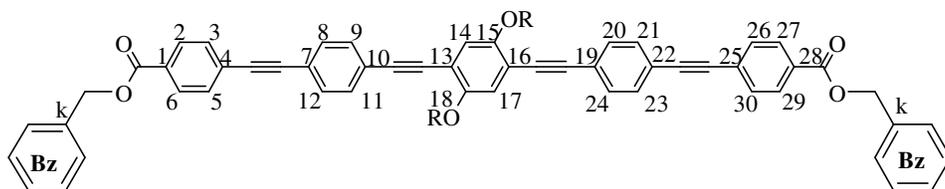
El espectro del oligómero oFE3I2 se muestra en la figura 7.17 y los desplazamientos químicos se presentan en la tabla 7.4. Las señales de los carbonos de la cadena alifática aparecen en cada uno de los espectros que muestra la figura 7.17: las señales del carbono metílico (**a**) 14.00 ppm y las de los carbonos que se encuentran en posición  $\alpha$  (**b**<sub>1</sub>) y  $\beta$  (**b**<sub>2</sub>) a este carbono se localizan a 22.7 y 32.5 ppm respectivamente. Las señales del CH<sub>2</sub>- $\alpha$ - (**e**) y  $\gamma$  (**c**) al oxígeno con un desplazamiento de 69.65 y 26 ppm respectivamente, el resto de los metilenos (**-b-**) junto con el que se encuentra en posición  $\beta$  al oxígeno (**d**) presentan un conjunto de señales entre 29.77 y 29.30 ppm.

Carbonos	Desplazamiento químico (ppm)
	oFE3I2
<b>C1, C16</b>	94.25
<b>C2, 6 y C15,17</b>	137.61
<b>C3, 5 y C14, 18</b>	133.12
<b>C4 y C13</b>	123.05
<b>C7 y C10</b>	113.96
<b>C8 y C11</b>	116.88
<b>C9 y C12</b>	153.75

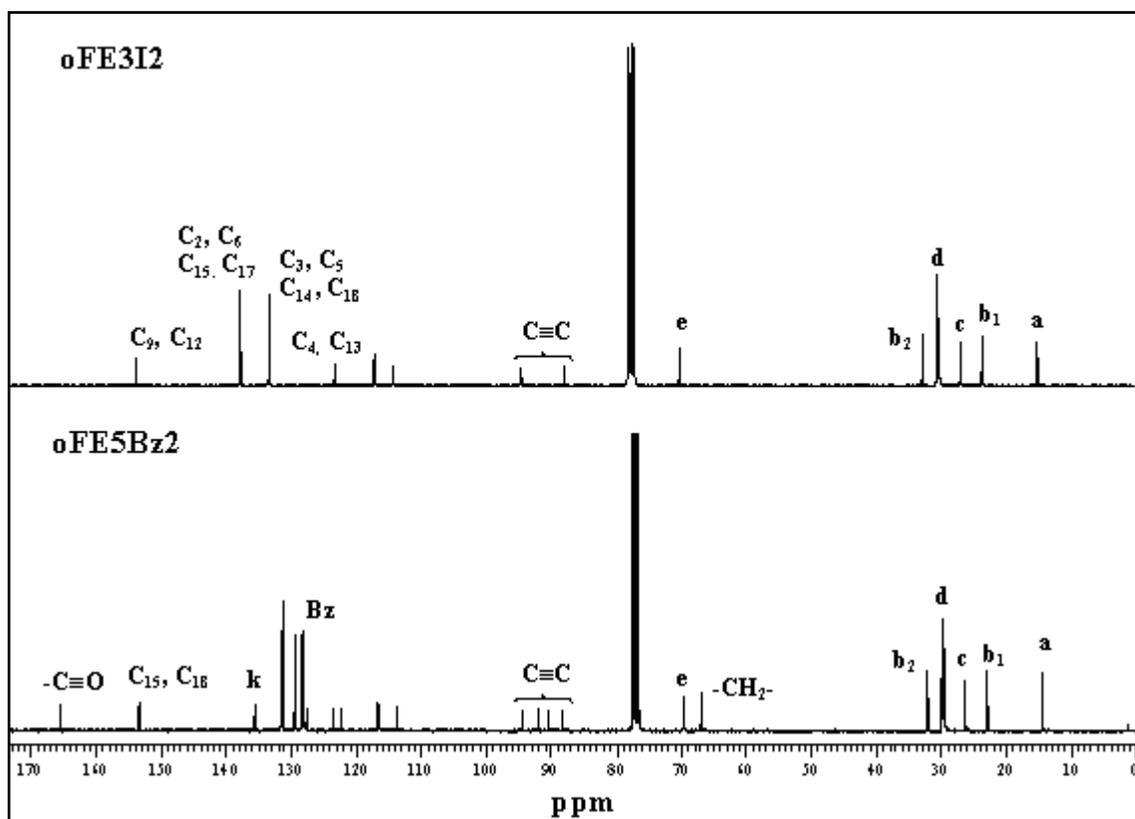
*Tabla 7.4. Desplazamientos químicos experimentales de oFEI2.*



**oFE3I2**



**oFE5Bz2**



*Figura 7.17. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto oFE3I2 y oFE5Bz2.*

El espectro del oFE5Bz2 muestra las señales del grupo bencilo: a 134 ppm la señal generada por el carbono aromático (**k**) enlazado directamente al metileno, entre 128 y 129 aparecen las señales de los carbonos aromáticos (**Bz**) y a 67 ppm se encuentra la señal del metileno ( $-\text{CH}_2-\text{Bz}$ ). Las señales del carbonilo se presentan en 165 ppm y las del triple enlace entre 84 y 89 ppm. La tabla 7.5 contiene los desplazamientos de los diferentes carbonos de la parte conjugada.

	<b>Desplazamiento químico (ppm)</b>
<b>Carbonos</b>	<b>oFE5Bz2</b>
<b>C1 y C28</b>	129.78
<b>C2, 6 y C27, 29</b>	129.70
<b>C3, 5 y C26, 30</b>	131.76
<b>C4 y C25</b>	126.4
<b>C7, 10 y C14, 22</b>	122.54
<b>C8, 9, 10, 11 12 y C20, 21 ,22 23 24</b>	131.64
<b>C13 y C16</b>	113.8
<b>C14 y C17</b>	116.9
<b>C15 y C18</b>	153.81

*Tabla 7.5. Desplazamientos químicos experimentales de oFE5Bz2.*

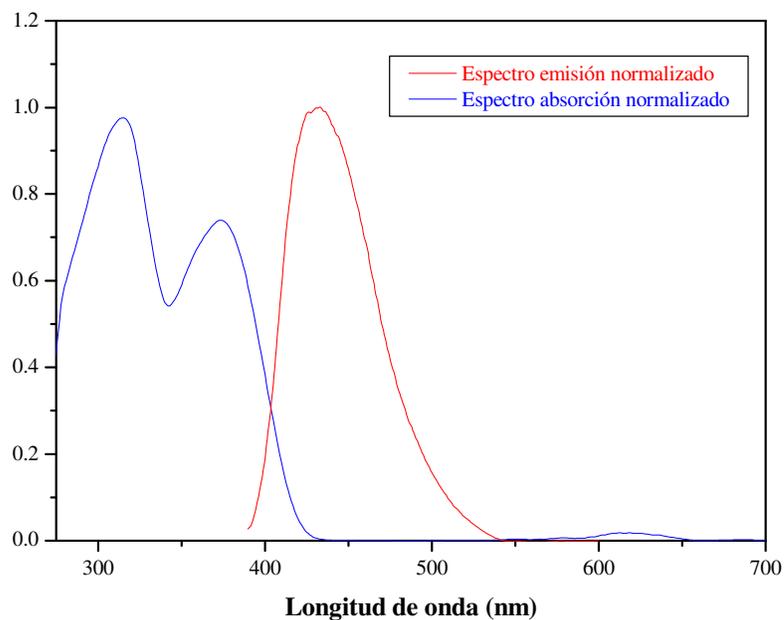
#### **7.4 Caracterización por espectroscopía UV-Vis y fluorescencia**

En esta sección se muestran y describen los espectros UV-Vis y de fluorescencia en DMF correspondientes a los oligómeros oFE3COOH2 (figura 7.18) y oFE5COOH2 (Figura 7.19).

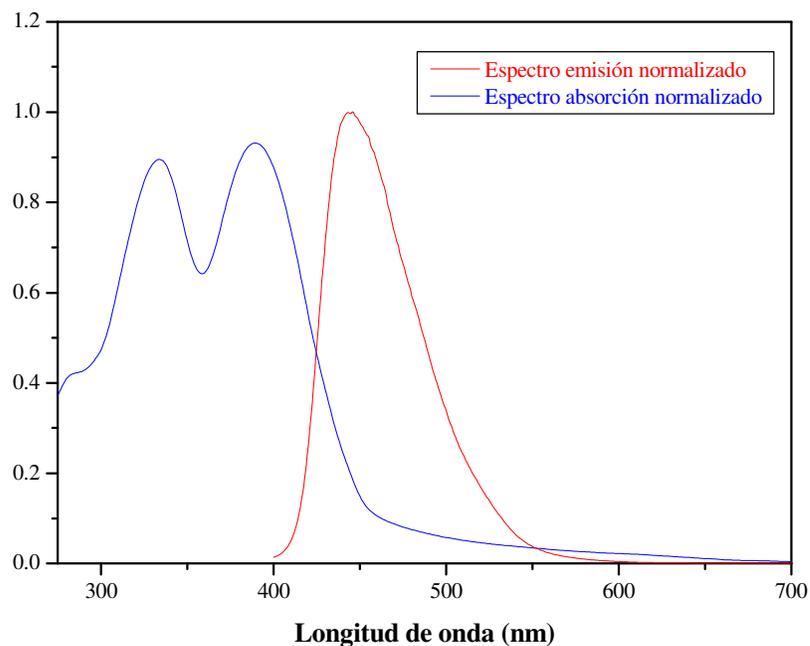
El espectro UV-Vis del oligómero oFE3COOH2 (figura 7.18) en DMF muestra dos bandas de absorción a 315 y 372 nm. La banda a 315 nm se debe a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos sustituidos con el grupo electrodonador dodecanoxi. La banda a 372 nm corresponde a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  del sistema conjugado.

El espectro de fluorescencia presenta una banda ancha con máximo a 431 nm que corresponde a la emisión del estado excitado relacionado con la cadena conjugada. El espectro de UV-Vis y emisión para el oligómero oFE5COOH2 (figura 7.19) es muy parecido al del trímero, previamente descrito, aunque se observa un desplazamiento hacía el rojo de los picos de absorción y de emisión de acuerdo con el incremento de la conjugación. La tabla 7.6 reporta las longitudes de onda de absorción y emisión, los

coeficientes de extinción molar y el desplazamiento de Stokes (diferencia entre los máximos de absorción y de emisión) para ambos oligómeros.



**Figura 7.18.** Espectros de absorción y de emisión del oligómero oFE3COOH2 en DMF.



**Figura 7.19.** Espectros de absorción y de emisión del oligómero oFE5COOH2 en DMF.

Compuesto	Absorción		$\epsilon$ (Lg <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Emisión $\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) en DMF	Desplazamiento de Stokes (nm)
	$\lambda$ (nm) en DMF				
<b>oFE3COOH2</b>	315	372	68.78	431	59
<b>oFE5COOH2</b>	334	389	13.66	446	57

*Tabla 7.6. Longitudes de absorción y de emisión, coeficiente de extinción molar, y desplazamiento de Stokes de los oligómeros oFE3COOH2 y oFE5COOH2.*

## 7.5 Caracterización de nanofibras

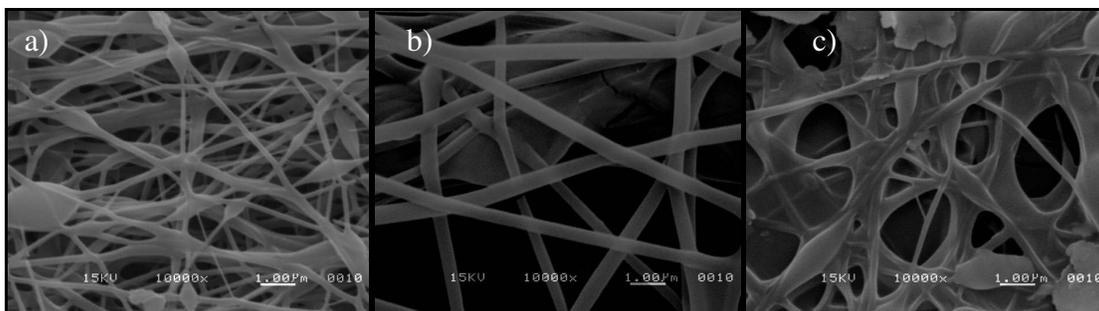
Las nanofibras obtenidas por medio de la técnica de electrohilado fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Fluorescencia y Microscopía Láser Confocal.

### 7.5.1 Caracterización morfológica de nanofibras

En esta sección se presenta la caracterización de las nanofibras de PVA y PSM y de las nanofibras con los oligómeros fluorescentes incorporados obtenidas por electrohilado.

#### 7.5.1.1 Nanofibras de PVA

La imagen de SEM de las nanofibras de PVA (figura 7.20a) depositadas sobre ITO, muestra las nanofibras entrelazadas unas con otras, también se aprecian nódulos o cuentas en ciertas regiones de las fibras.



**Figura 7.20.** Imágenes Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) a) Membranas de fibras de PVA, b) Membranas de fibras de oFE3COOH2/PVA, c) Membranas de fibras de oFE3COOH2/PVA entrecruzadas.

La figura 7.20b muestra la morfología de las nanofibras del oligómero incorporado a la matriz de PVA, la imagen confirma la formación de las fibras y también se observa que estas no presentan nódulos.

Las fibras de PVA puro no son fluorescentes, sin embargo al incorporar el oligómero oFE3COOH2 a esta matriz se observó por medio de estudios de fluorescencia y Microscopia de láser confocal (Sección 7.5.2 y 7.5.3) que estas efectivamente fluorescen. El PVA es un polímero muy soluble en agua y las pruebas de sensado se llevan a cabo en este medio por lo cual se entrecruzaron las nanofibras utilizando metanol para este propósito. En la figura 7.20c se muestran las nanofibras de oFE3COOH2/PVA entrecruzadas, formándose una especie de membrana fibrosa. Sin embargo después de este proceso se observó una disminución de la fluorescencia, debido a que el trímero oFe3COOH2 es parcialmente soluble en metanol. Esta disminución en fluorescencia dificulta la detección de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo cual se procedió a trabajar con una matriz que fuera insoluble en agua y soluble en DMF.

Las figuras 7.21 y 7.22 muestran las gráficas correspondientes a la distribución de diámetros y la tabla 7.7 contiene datos sobre el diámetro promedio de las nanofibras de PVA y oFE3COOH2/PVA, desviación estándar, diámetro mínimo y máximo de la fibra.

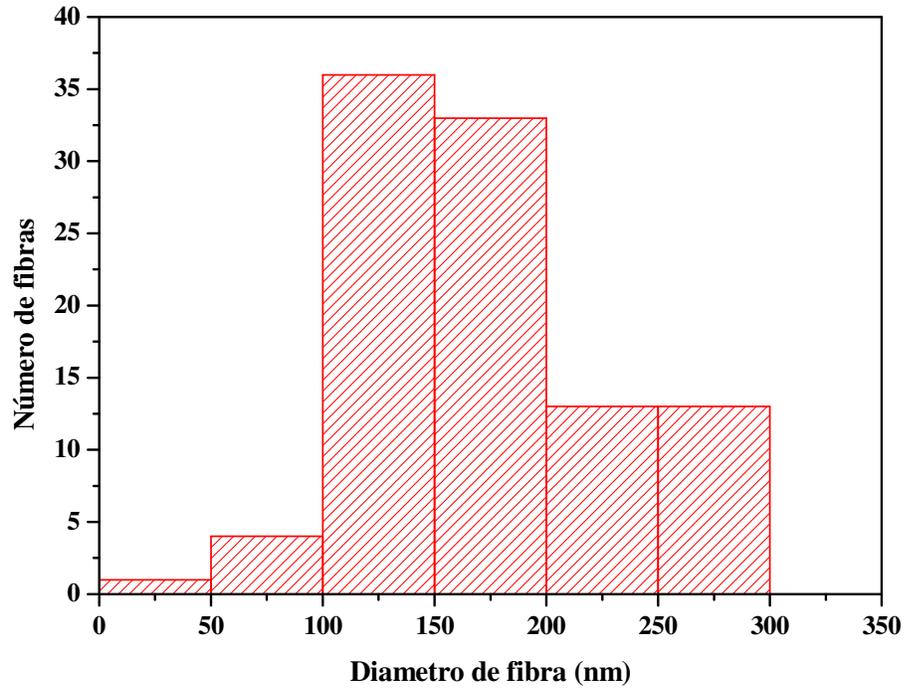


Figura 7.21. Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de PVA.

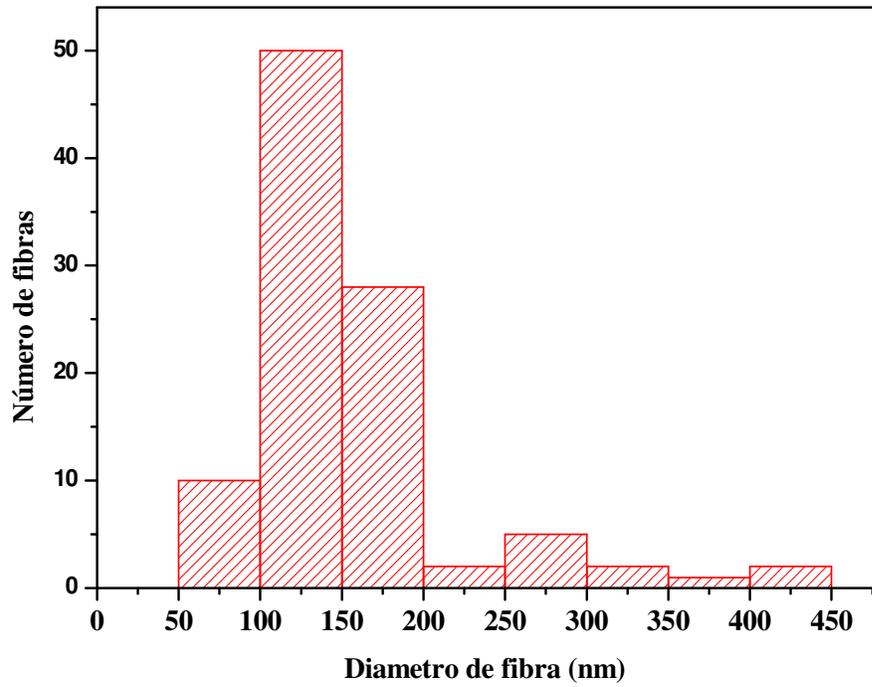


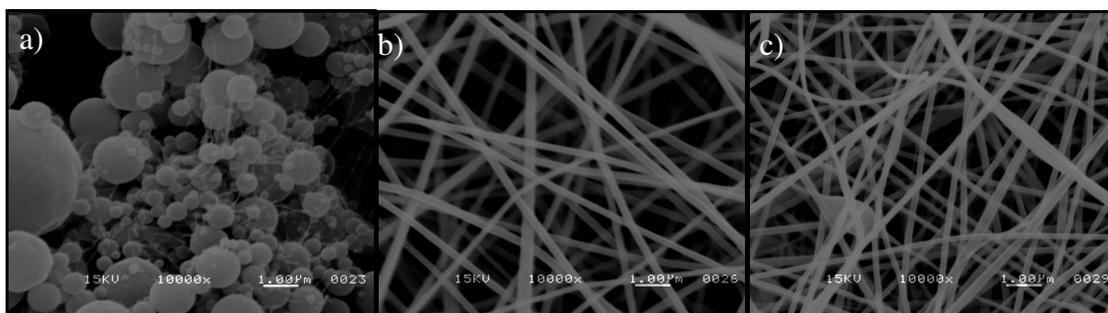
Figura 7.22. Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de oFE3COOH2/PVA

Nanofibras	Desviación Estándar	Diámetro promedio (nm)	Diámetro min. (nm)	Diámetro máx. (nm)
PVA	53	171	48	294
oFE3COOH2/PVA	66.42	154.57	61	419

*Tabla 7.7. Desviación Estándar, Diámetro promedio, Diámetro mínimo y máximo de nanofibras.*

### 7.5.1.2 Nanofibras de PSM

Una solución compuesta de 15% en peso del copolímero poli(estirenomaleimida) 60/40 fue preparada para la manufactura de nanofibras utilizando como disolvente DMF. Por medio de SEM se observó que la morfología resultante no corresponde a la que presentan las fibras, en cambio se aprecian una gran cantidad de cuentas o nódulos (figura 7.23a). El diámetro promedio de estos nódulos es de 664.71 nm.



*Figura 7.23 . Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). a) Membranas de fibras PSM (15 %), b) fibras PSM (20 %), c) fibras oFE3COOH2/PSM.*

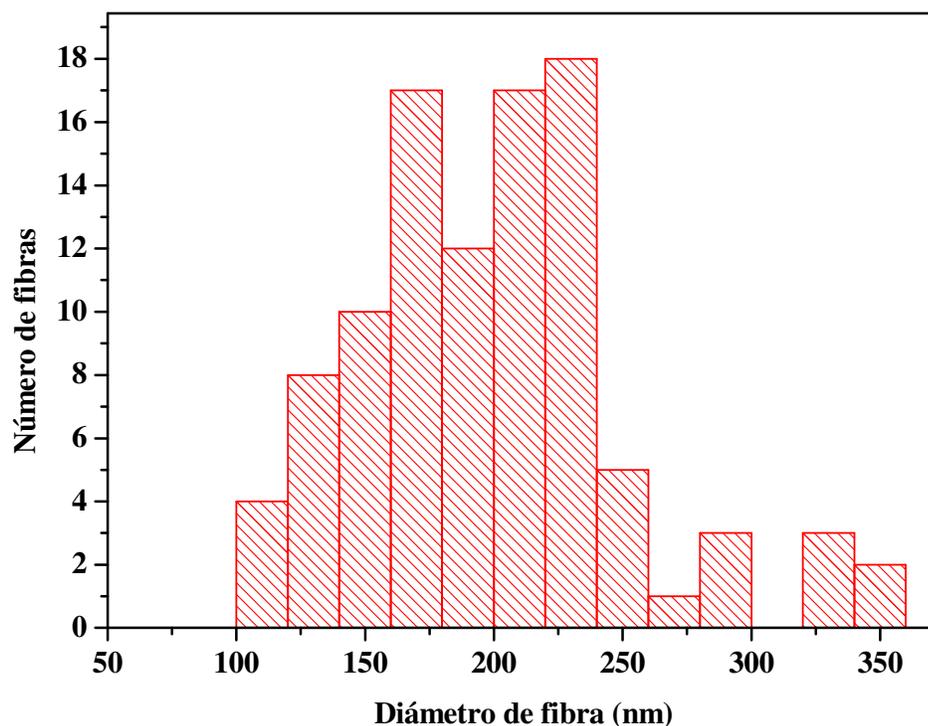
De acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>21</sup> al aumentar la concentración (viscosidad) del polímero la densidad de las cuentas o nódulos es reducida dramáticamente. Por lo tanto se preparo una solución de mayor concentración, que contiene 20 % en peso del copolímero, para posteriormente preparar las nanofibras. Las figura 7.23b muestra las nanofibras de PSM, estas presentan homogeneidad y se encuentran entrelazadas unas con otras.

Conociendo los parámetros de concentración de la solución y de proceso óptimos para la preparación de fibras de PSM se incorporo el oligómero oFE3COOH2 realizando una

mezcla de una solución que contiene el polímero y el oligómero disueltos en DMF. Partiendo de esta solución se llevo a cabo la manufactura de nanofibras de  $\alpha$ FE3COOH2/PSM por electrohilado.

La imagen de SEM (figura 7.23c) confirma la formación de las nanofibras de  $\alpha$ FE3COOH2/PSM con un diámetro promedio de 153.64 nm las cuales están enredadas unas a otras formando una especie de tejido.

En la figura 7.24 se muestra la gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de PSM y en la figura 7.25 de las nanofibras  $\alpha$ FE3COOH2/PSM, en la tabla 7.8 se resumen los datos característicos de las nanofibras de PSM y  $\alpha$ FE3COOH2/PSM.



*Figura 7.24. Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de PSM.*

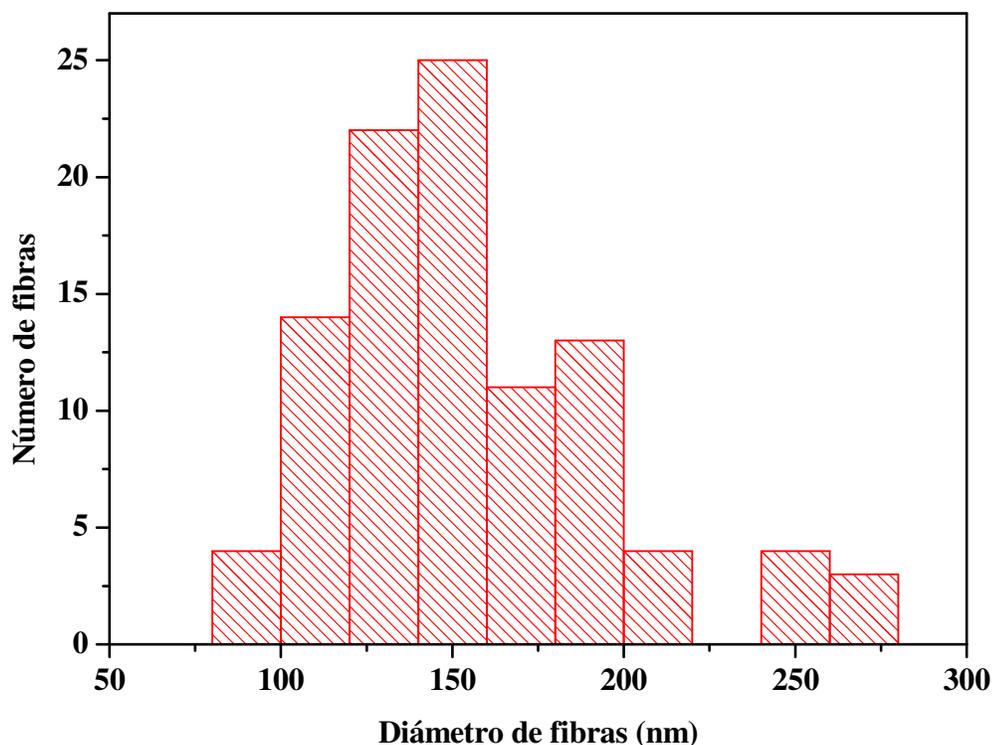


Figura 7.25. Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de oFE3COOH2/PSM.

Nanofibras	Desviación Estándar	Diámetro promedio (nm)	Diámetro min. (nm)	Diámetro máx. (nm)
PSM	52.18	197.53	102	355
oFE3COOH2/PSM	40.69	153.64	82	271
oFE5COOH2/PSM	147.49	281.43	60	546

Tabla 7.8. Desviación Estándar, Diámetro promedio, Diámetro mínimo y máximo de nanofibras.

La figura 7.26 muestra la imagen de SEM de las nanofibras de oFE5COOH2/PSM. La figura 7.27 presenta la gráfica de distribución de diámetro de las fibras y en la tabla 7.8 se reporta el diámetro promedio de las fibras.

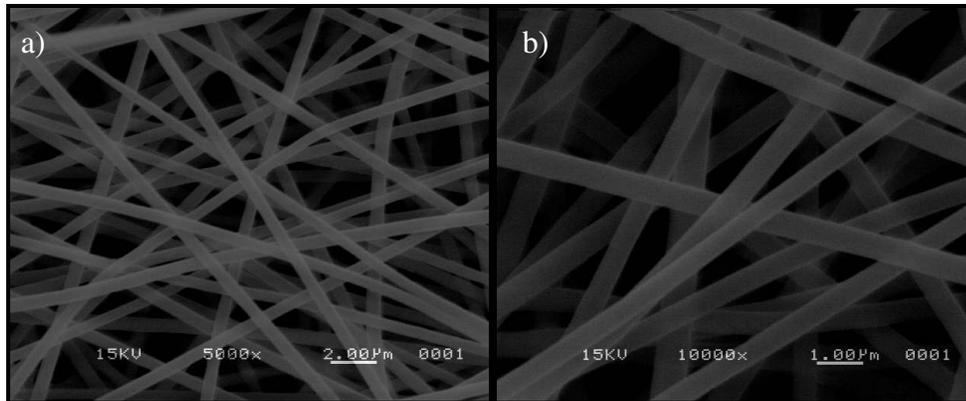


Figura 7.26. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), a) y b) Membranas de fibras oFE5COOH2/PSM.

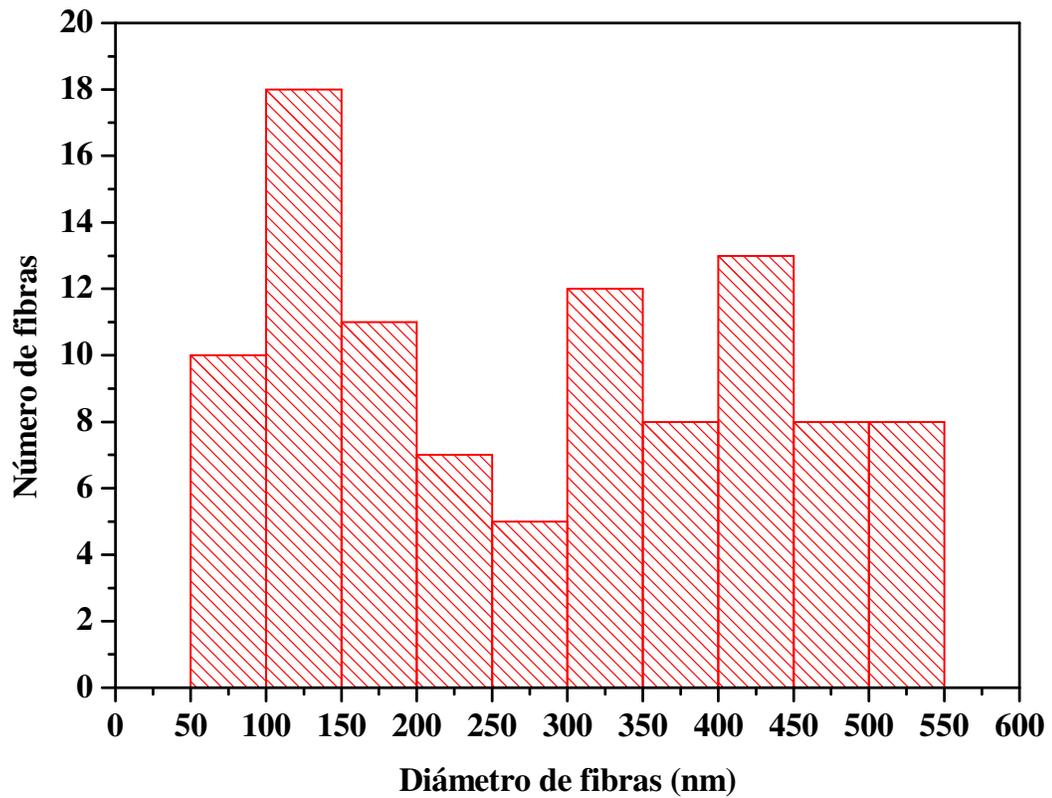
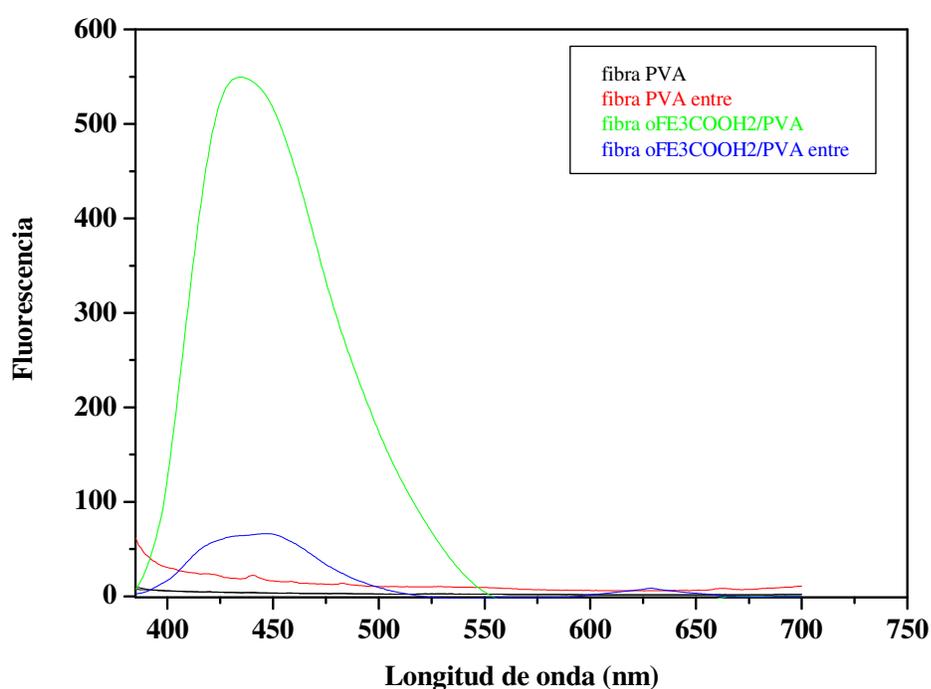


Figura 7.27. Gráfica de distribución de diámetros de las nanofibras de oFE5COOH2/PSM.

## 7.5.2 Caracterización de nanofibras mediante espectroscopía de fluorescencia

### 7.5.2.1 Nanofibras de oFE3COOH2/PVA

Las nanofibras de PVA puro no son fluorescentes, al incorporar el oligómero conjugado a la matriz polimérica estas presentan propiedades de luminiscencia. La figura 7.28 muestra los espectros de emisión de las nanofibras de PVA, PVA entrecruzado, oFE3COOH2/PVA y oFE3COOH2/PVA entrecruzado, depositadas sobre ITO.



*Figura 7.28. Espectro de emisión de nanofibras de PVA, PVA entrecruzado, oFE3COOH2/PVA y oFE3COOH2/PVA.*

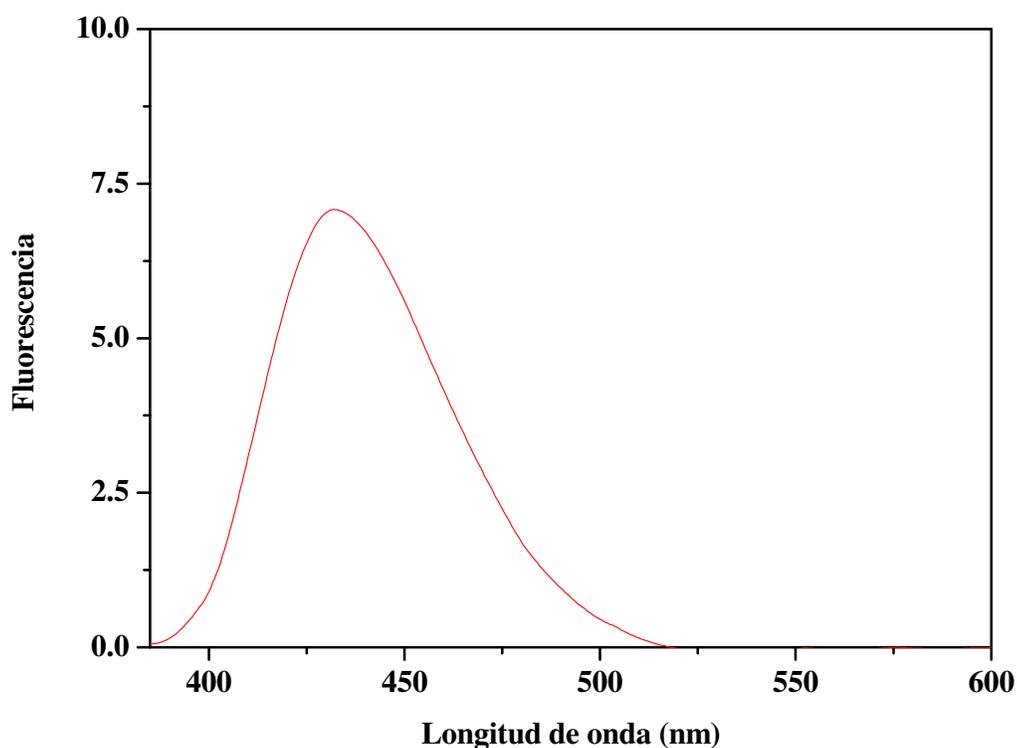
En los espectros de emisión correspondientes a las fibras de PVA y PVA entrecruzado se observa que estas no emiten, los espectros de las fibras de oFE3COOH2/PVA y oFE3COOH2/PVA entrecruzado presentan un pico a 431 nm, la intensidad de fluorescencia de las fibras entrecruzadas que contiene el oligómero disminuye considerablemente después del proceso de entrecruzamiento, esto es debido a que el oligómero es parcialmente soluble en metanol (solvente utilizado para entrecruzar el PVA)

por lo cual se procedió a probar con otra matriz polimérica para la elaboración de nanofibras.

### 7.5.2.2 Nanofibras de $\text{oFE}_3\text{COOH}_2/\text{PSM}$

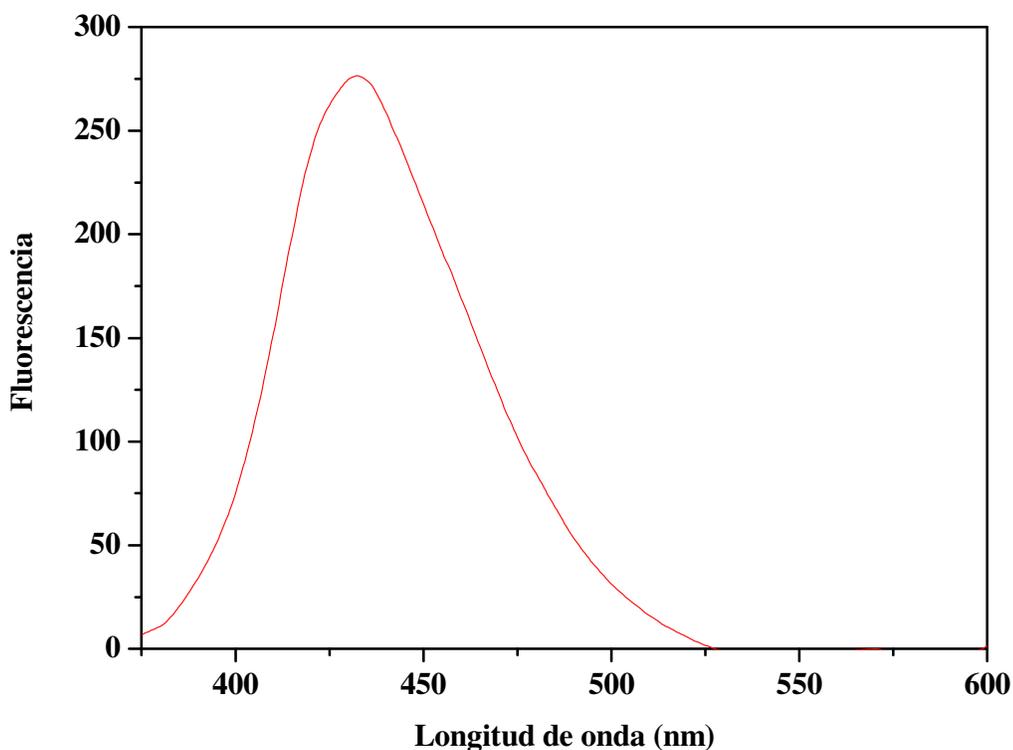
Se eligió el copolímero PSM en donde el trímero y este polímero tienen como disolvente común a la dimetilformamida.

Las nanofibras de  $\text{oFE}_3\text{COOH}_2/\text{PSM}$  se fabricaron primeramente utilizando ITO como colector, y un espectro de fluorescencia típico se presenta en la figura 7.29, en este se observa que la intensidad de fluorescencia en las fibras es muy baja a pesar de estar utilizando los parámetros de máxima resolución del equipo.



*Figura 7.29. Espectro de emisión de nanofibras de,  $\text{oFE}_3\text{COOH}_2/\text{PSM}$  depositadas sobre ITO.*

De acuerdo a los resultados observados en la figura 7.29 se tomo la decisión de probar con otro colector para analizar si el depósito de las fibras es mayor y como consecuencia la intensidad de la fluorescencia es mayor. Se realizo el mismo procedimiento para la preparación de nanofibras utilizando en esta ocasión aluminio como colector.

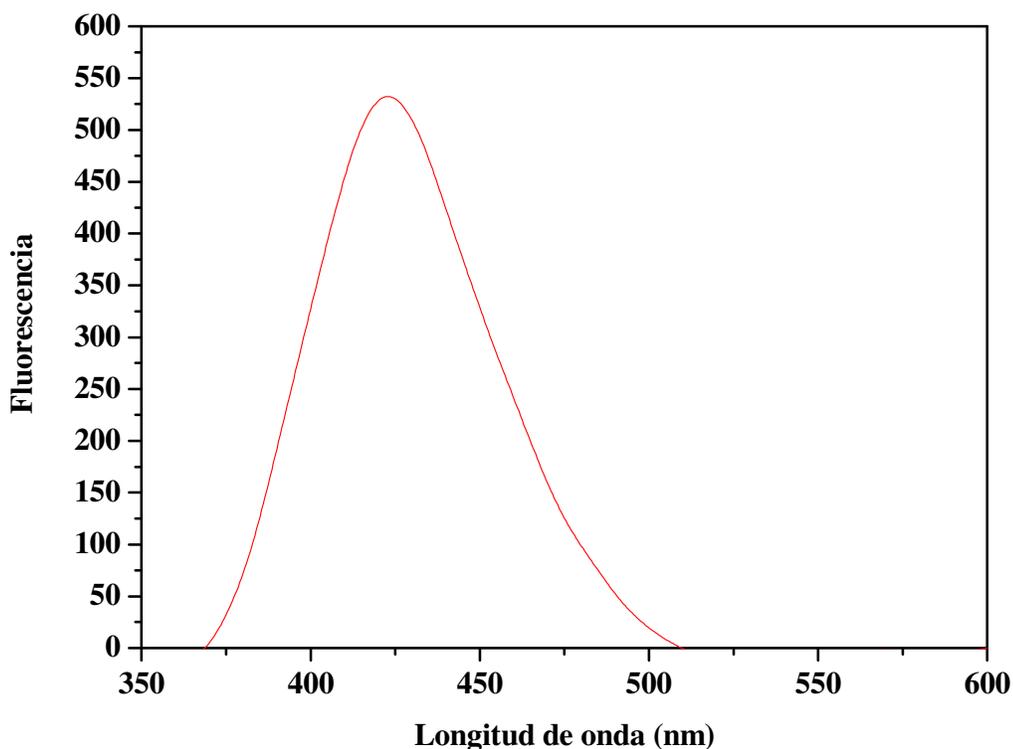


*Figura 7.30. Espectro de emisión de nanofibras de oFE3COOH2/PSM depositadas sobre Aluminio.*

La intensidad de fluorescencia en las fibras depositadas sobre aluminio (figura 7.30) es mucho mayor que la intensidad observada en las fibras depositadas sobre ITO. Desafortunadamente, la punta que se usa ya sea en perfilometría que en AFM para obtener el perfil topográfico (y por ende el espesor) se lleva material y esta determinación no fue posible. Sin embargo, consideramos que la mayor intensidad de emisión para las fibras obtenidas en aluminio se deba a un mejor contacto eléctrico utilizando aluminio como colector lo cual implica una mayor cantidad de fibras depositadas.

### 7.5.2.3 Nanofibras de oFE5COOH2/PSM

La figura 7.31 muestra un espectro típico de emisión correspondiente a las fibras de oFE5COOH2/PSM depositadas sobre aluminio.



*Figura 7.31. Espectro de emisión de nanofibras de oFE5COOH2/PSM depositadas sobre Aluminio.*

En este caso se observa un máximo de fluorescencia a 422 nm, con un desplazamiento hacia el azul con respecto a las fibras del trímero. Este resultado va en contra de lo observado en solución de DMF y de lo esperado de acuerdo a la tendencia de la conjugación. Sin embargo hay que tomar en cuenta que no conocemos al estado actual la conformación y organización de los oligómeros adentro de las fibras por lo que el desplazamiento hipsocromico aquí encontrado podría sugerir un pliegue de la molécula de pentámero por efecto de interacción con el PSM lo cual reduce la deslocalización efectiva de los electrones.

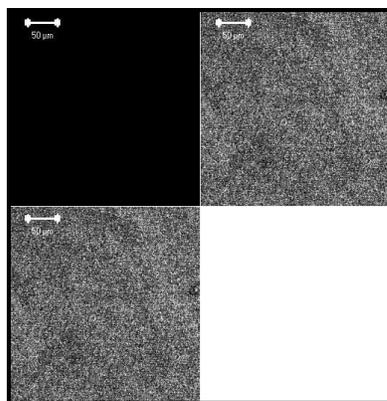
### 7.5.3 Caracterización de nanofibras mediante Microscopía Láser Confocal

Por medio de esta técnica se puede combinar la caracterización microscópica de las fibras en modo de fluorescencia y en modo de reflexión. De esta forma, en la primera imagen (imágenes en la izquierda de las figuras sucesivas) se observa solamente las partes, regiones o puntos que fluorescen (en nuestro caso donde se localiza el oligómero) mientras que en la segunda imagen (imágenes a la derecha de las figuras sucesivas) se observa la muestra en su totalidad.

Cabe mencionar que debido a que la resolución del equipo de Confocal es de la misma magnitud de la de un microscopio óptico, la morfología de las fibras no se aprecia claramente observándose todas las muestras como una malla enredada. Para los detalles de la morfología se realizó la caracterización por SEM antes reportada. El uso de la Microscopía Láser Confocal se llevó a cabo en este trabajo únicamente para poder corroborar la fluorescencia de las muestras y analizar el grado de dispersión de los oligómeros en las matrices poliméricas.

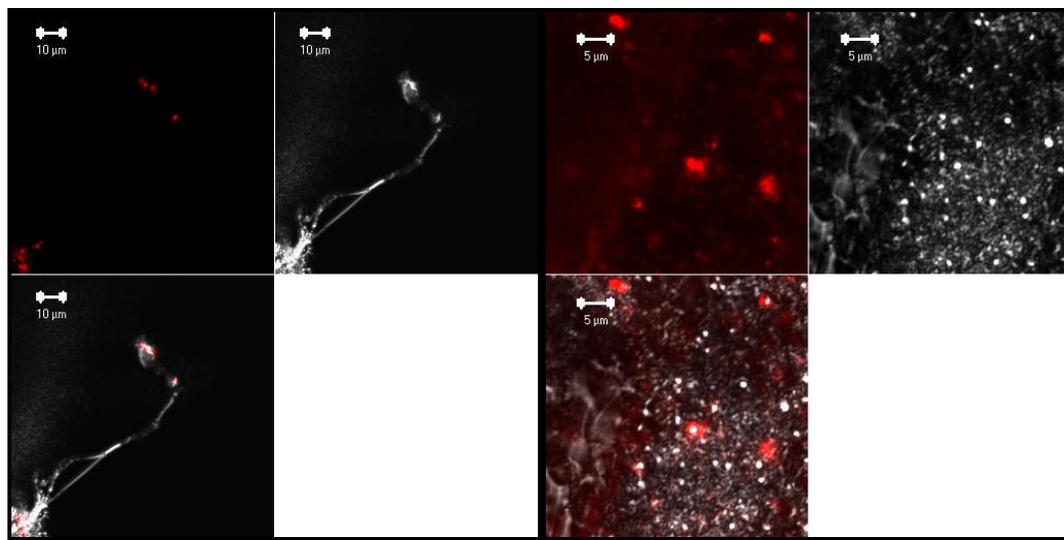
#### 7.5.3.1 Nanofibras de *o*FE3COOH2/PVA

La figura 7.32 muestra imágenes obtenidas por Microscopía Láser Confocal de las nanofibras de PVA puro, en las cuales es evidente que las fibras no presentan fluorescencia.



**Figura 7.32.** Micrografías de fibras PVA depositadas sobre ITO. Izquierda: imagen en modo de fluorescencia y derecha en modo reflexión. Abajo; combinación de las dos.

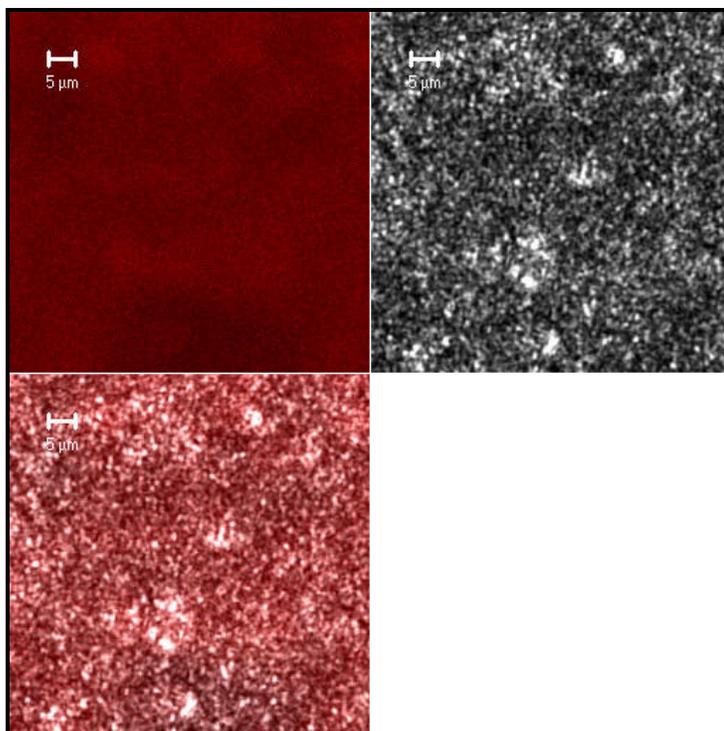
La figura 7.33 muestra micrografías de las fibras de  $\alpha$ FE3COOH2/PVA, estas imágenes permiten observar fluorescencia en ciertos puntos de las fibras, lo cual corrobora que las fibras fabricadas mediante electrohilado con el oligómero incorporado a una matriz polimérica (PVA) presentan fluorescencia. Sin embargo la dispersión del oligómero en la matriz de PVA no se ve muy homogénea y esta concentrada principalmente en los nudos.



*Figura 7.33. Micrografías de fibras  $\alpha$ FE3COOH2/PVA depositadas sobre ITO. Dos puntos de análisis diferentes. Izquierda: imágenes en modo de fluorescencia y derecha en modo reflexión. Abajo; combinación de las dos.*

### **7.5.3.2 Nanofibras de $\alpha$ FE3COOH2/PSM**

Al igual que las fibras de PVA, también las de PSM puro no fluorescen (datos no adjuntos). Sin embargo, al incorporar el trímero y como se muestra en las micrografías de figura 7.34, las fibras de  $\alpha$ FE3COOH2/PSM emiten con una fluorescencia muy intensa y homogéneamente distribuida en toda la muestra. Esto implica una alta concentración del oligómero en la matriz y con buena homogeneidad en la distribución.

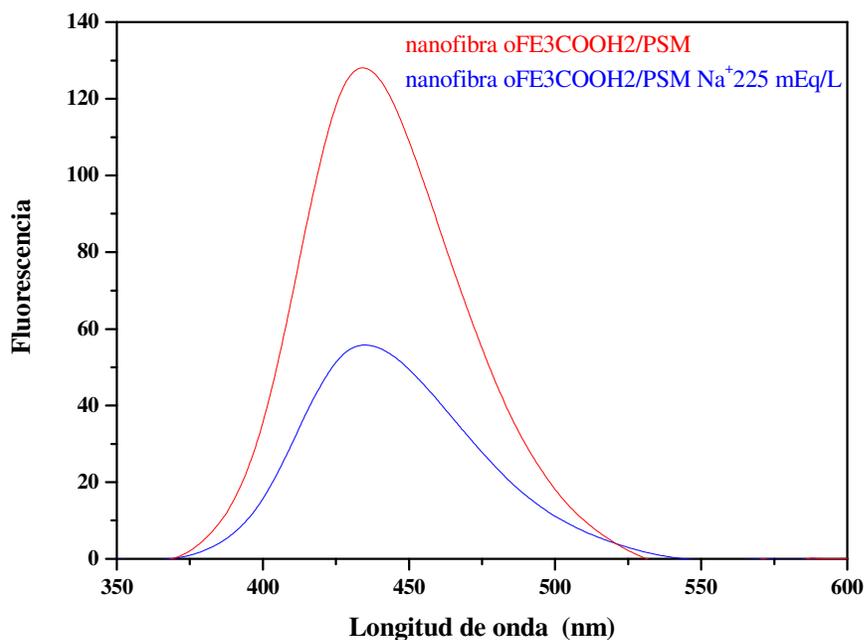


*Figura 7.34. Micrografías de fibras oFE3COOH2/PSM depositadas sobre aluminio. Izquierda: imagen en modo de fluorescencia y derecha en modo reflexión. Abajo; combinación de las dos.*

Para el pentámero, las micrografías (datos no adjuntos) son muy similares a las del trímero con fuerte fluorescencia distribuida en toda la muestra homogéneamente.

#### 7.5.4 Evaluación de las fibras oligómero/PSM como posible sensor de iones $\text{Na}^+$ y $\text{Ca}^{2+}$ siguiendo una cinética

La figura 7.35 muestra una gráfica representativa de los resultados obtenidos, en esta se observa como disminuye la fluorescencia cuando las fibras se encuentran en contacto con la solución que contiene los iones  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$ , este comportamiento se presentó en cada uno de los ensayos realizados ya sea para el trímero que para el pentámero. También se registró el espectro de las soluciones después de entrar en contacto con las fibras y no se observó alguna señal, lo cual demostró que no hubo desprendimiento del material de la fibra hacia la solución.



*Figura 7.35. Gráfica representativa del comportamiento en la intensidad de fluorescencia de las fibras al entrar en contacto con la solución que contiene el ión.*

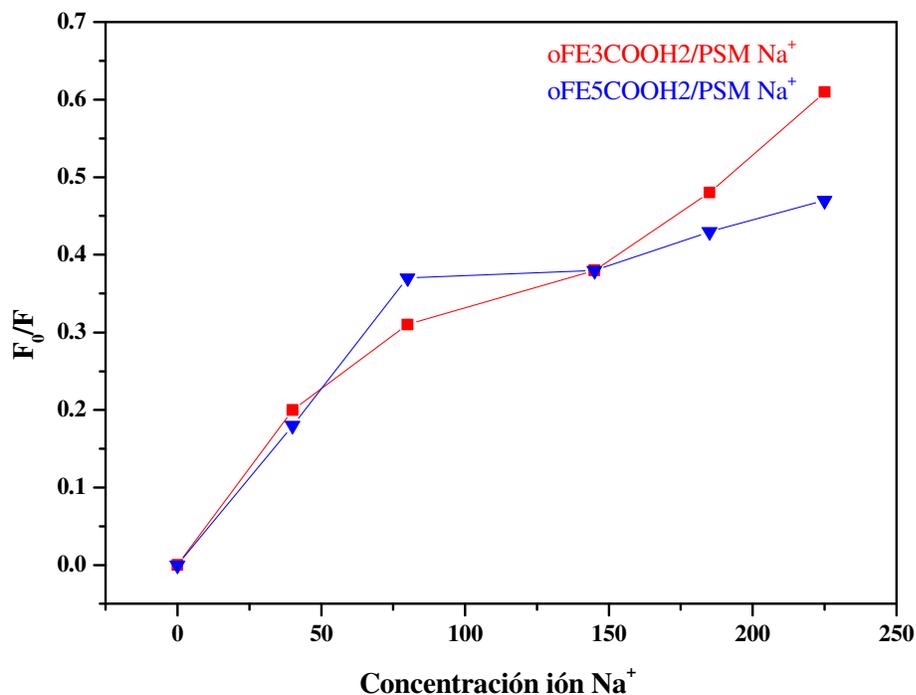
La intensidad de fluorescencia puede ser disminuida por una amplia variedad de factores, tal disminución en intensidad es conocida como *quenching*, el cual es requerido para que algunos materiales cumplan su función como sensores, este puede ocurrir por diferentes mecanismos. Una manera de comprobar que este comportamiento se presenta, es aplicando

la ecuación de Stern-Volmer,<sup>43</sup> la cual sigue un comportamiento lineal, revelando si el material que se está evaluando actúa como sensor para la detección de los iones antes mencionados.

$$= 1 + K[Q] = 1 + K_q\tau_0[Q] \text{ (Ec. de Stern-Volmer)}$$

En esta expresión  $K$  es la constante de quenching de Stern-Volmer,  $K_q$  es la constante de quenching bimolecular,  $\tau_0$  es el tiempo de vida media del elemento sin quenchar, y  $[Q]$  es la concentración del quencher.  $F_0$  y  $F$  son las intensidades de fluorescencia en la ausencia y presencia del quencher, respectivamente.

La figura 7.36 ilustra la gráfica de  $F_0/F$  versus la concentración del ión  $\text{Na}^+$ . Los datos mostrados se obtienen tomando en cuenta la intensidad de fluorescencia de la fibra antes ( $F_0$ ) y después ( $F$ , cuando la intensidad de fluorescencia permanece constante) de interactuar con la solución del ión, los resultados son el promedio de las 3 mediciones llevadas a cabo para cada ensayo. Al analizar la gráfica se observa que al aumentar la concentración del ión en la solución,  $F_0/F$  se incrementa, lo cual indica que al aumentar la concentración, la disminución en la intensidad de fluorescencia es más evidente, incluso también se observa que para las fibras de ambos oligómeros se presentan valores de  $F_0/F$  muy parecidos. Sin embargo los resultados del estudio de las fibras de  $\text{oFE3COOH2/PSM}$  presentan una tendencia más cercana a la linealidad ( $\text{SD}= 0.05089$ ,  $\text{R}=0.97718$ ) haciendo de este material un candidato más viable para la detección del ión  $\text{Na}^+$ . Las fibras de  $\text{oFE5COOH2/PSM}$  presenta una  $\text{SD}= 0.08254$  y  $\text{R}=0.91164$ .

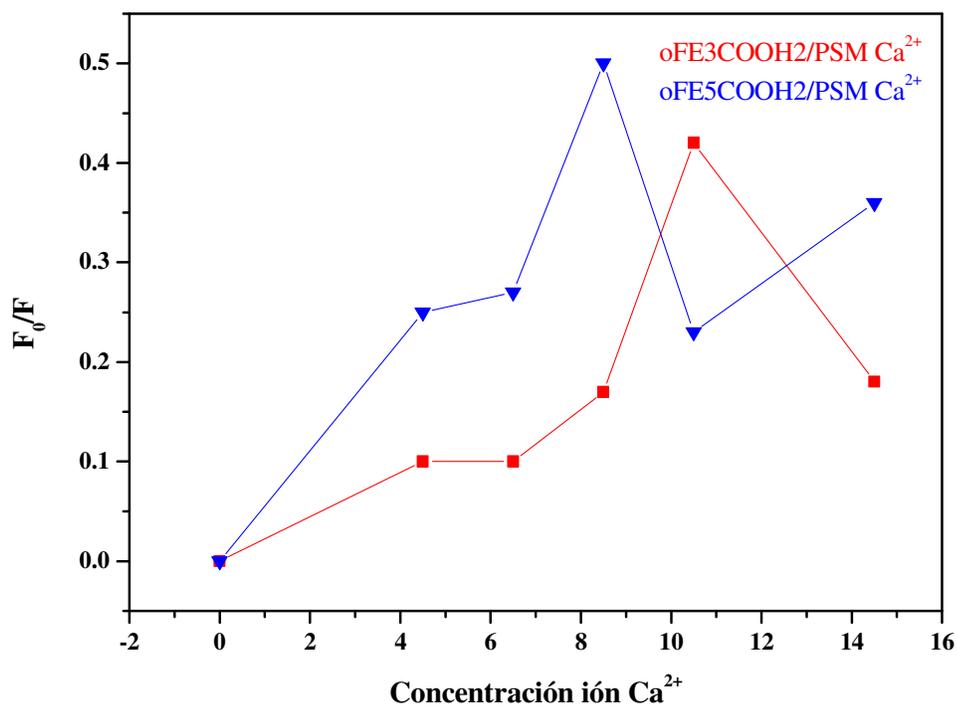


**Figura 7.36.** Gráficas del estudio de sensado de las fibras oFE3COOH2/PSM y oFE5COOH2/PSM para el ión Na<sup>+</sup>.

La figura 7.37 corresponde a los resultados de los ensayos de las fibras de oFE3COOH2/PSM y oFE5COOH2/PSM con las soluciones del ión Ca<sup>2+</sup>, las gráficas muestran un comportamiento alejado de la linealidad, además F<sub>0</sub>/F no lleva una secuencia en la disminución de la intensidad de fluorescencia, ya que conforme aumenta la concentración se espera que la disminución en la intensidad sea mayor, sin embargo los resultados muestran que esto no se cumple, por lo cual aun y cuando si se presenta un cambio en la intensidad de fluorescencia, las fibras de estos materiales no son apropiados para utilizarse como sensores en la detección del ión Ca<sup>2+</sup>. Las fibras de oFE3COOH2/PSM presentaron un SD= 0.11831 y R= 0.66708 y para las de oFE5COOH2/PSM un SD=0.13433 y R=0.68.

A pesar de que se requieren mas estudios en este contexto, podemos considerar que para el ión sodio hay un mecanismo de quenching posiblemente de tipo Stern-Volmer mientras que en el caso del calcio, otros mecanismos o factores no esperados están ocurriendo, por

ejemplo puede haber cuestiones estericas debidas al diferente volumen entre los iones o bien la diferente valencia puede estar afectando en la interacción con los oligómeros. Esto tiene que relacionarse también con las interacciones de estos con la matriz lo cual es un punto importante a estudiarse en trabajos futuros.



*Figura 7.37. Gráficas del estudio de sensado de las fibras  $oFE3COOH2/PSM$  y  $oFE5COOH2/PSM$  para el ión  $Ca^{2+}$ .*

## 8. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron los oligómeros  $\omega$ FE3COOH2 y  $\omega$ FE5COOH2, de tipo fenilnitro con terminaciones ácido carboxílico.
- Los oligómeros obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .
- Se encontraron los parámetros de mayor importancia para el desarrollo de la técnica de electrohilado para el copolímero de PSM, entre estos se encuentran: viscosidad, voltaje, distancia y velocidad de flujo. Los parámetros de proceso utilizados fueron los siguientes: velocidad de flujo de 1 mL/hr, distancia entre la punta de la aguja y el colector de 25 cm, voltaje de 20 kV, el material fue depositado sobre ITO y hojas de aluminio, la solución contenía 20% en peso del polímero. La obtención de nanofibras obtenidas a partir de este material se reportan por primera vez en este trabajo.

Las condiciones para la obtención de fibras a partir de PVA ya se conocen, por lo cual estos parámetros no fueron estudiados. Las siguientes condiciones fueron utilizadas: velocidad de flujo de 0.5 mL/hr, distancia entre la punta de la aguja y el colector de 10 cm, voltaje de 20 kV, el material fue depositado sobre un colector de ITO.

- Se llevó a cabo la incorporación de los oligómeros en nanofibras de otros polímeros obtenidas por electrohilado, ya que estos al ser de bajo peso molecular no son capaces de formar fibras por sí solos. Las matrices poliméricas utilizadas como vehículo para la incorporación de estos oligómeros fueron el PVA y el copolímero PSM.
- Se obtuvieron nanofibras de  $\omega$ FE3COOH2/PVA, con una distribución de diámetros que va de los 50 a 300 nm. Por medio de Microscopía Láser Confocal se comprobó

la fluorescencia de estas fibras, la cual después de someter al proceso de entrecruzamiento disminuyo considerablemente.

- Las fibras de oFE3COOH2/PSM y oFE5COOH2/PSM presentan una distribución de diámetros que va desde 75 a 300 nm y de 50 a 550 nm respectivamente. Las imágenes obtenidas por Microscopía Láser Confocal comprueban la presencia de fluorescencia en las fibras.
- El estudio de reconocimiento molecular de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  se realizaron por espectroscopía de fluorescencia. Dando como resultado general una disminución en la intensidad de la fluorescencia de las fibras después de estar en contacto con las soluciones.
- Los resultados del sensado para las fibras oFE3COOH2/PSM y oFE5COOH2/PSM para la detección del ión  $\text{Na}^+$  mostraron una tendencia más cercana a la linealidad, haciendo de este material un candidato viable para la detección de este ión.
- Para la detección del ión  $\text{Ca}^{2+}$  aun cuando se presento una disminución en la intensidad de la fluorescencia en presencia de las soluciones que contienen los iones, los resultados presentan una tendencia alejada de la linealidad, lo cual indica que las fibras con lo oligómeros fluorescentes no pueden ser aplicadas para la detección de este ión.

## 9. TRABAJO A FUTURO

- Mediante técnicas espectroscópicas, como infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de protón  $^1\text{H}$  y de carbono  $^{13}\text{C}$ , se propone analizar las mezclas de polímero PSM con los oligómeros y poder determinar que tipo de interacción existe entre la matriz y los oligómeros estudiados.
- Estudio de las nanofibras por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de fuerza atómica (AFM), lo cual permita obtener una caracterización morfológica más completa de las fibras.
- De acuerdo a los resultados se observó que las nanofibras al ser evaluadas en la detección de iones presentaron un comportamiento lineal con la concentración del quenching para el caso del ion  $\text{Na}^+$ , a diferencia de lo observado con el calcio para el cual se obtuvo una tendencia que no cumple con el mecanismo de quenching esperado. Por lo cual se considera importante realizar el estudio de las nanofibras  $\text{oFE3COOH2/PSM}$  y  $\text{oFE5COOH2/PSM}$  en la detección de otros iones monovalentes y bivalentes, y dependiendo de los resultados entender si la carga del ion tiene un efecto en el mecanismo de interacción con el sensor.
- Realizar estudios de límite de detección, resolución, reproducibilidad y tiempo de vida para los sensores de iones  $\text{Na}^+$ .
- Sintetizar oligómeros de mayor conjugación (por ejemplo un heptámetro), y fabricar las nanofibras con el PSM para obtener posiblemente una mayor respuesta de fluorescencia, lo cual podría incrementar el límite de detección del sensor.
- Evaluar otras matrices poliméricas para la formación de nanofibras con los oligómeros, y su evaluación como posibles sensores de los iones analizados.

## REFERENCIAS

1. a) María Teresa Méndez Bautista, Tesis Maestría, CIQA, Saltillo, Coah., México, **2006**.
2. Ueyama, H.; Takagi, M.; Takenaka, S. *Journal of American Chemical Society*. **2002**, 124, 14286.
3. Burdette, S.C.; Walkup, G.K.; Spingler, B.; Tsien, R.Y.; Lippard, S.J. *Journal of American Chemical Society*. **2001**, 123, 7831.
4. Kimura, M.; Horai, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *Adv. Mater.* **1999**, 10, 459
5. Layza Arizmendi Galaviz, Tesis de Maestría, CIQA, Saltillo, Coah., México, **2007**.
6. Eggins, B.R. *Chemical Sensors and Biosensors*. John Wiley and Sons.
7. Zacco, E. Tesis Doctoral: Diseño de Nuevos Materiales de Afinidad. Aplicación en Sensores. Departamento de Química. Universidad Autónoma de Barcelona. **2006**.
8. González, R. V.; García, I. E.; Ruiz, G. Olga.; Gago, C. L.; Aplicaciones de biosensores en la industria agroalimentaria.
9. Chaubey, A.; Malhotra, B.D. *Biosensors & Bioelectronics*, 17, **2002**, 441-456
10. Héctor Barrientos Rodríguez. Tesis Doctoral, CIQA, Saltillo, Coah., México, **2005**.
11. Gaylord, B. S.; Heeger A.J.; Bazan, G.C. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99,10954-10957.
12. Swager, T.M.; Wosnick, J.H. *Mrs Bulletin*. **2002**
13. Wang, J.; Wang, D.; Miller, E.K.; Moses, D.; Bazan, G.C.; Hegger, A.J. *Macromolecules*, **2000**, 33, 5153-5158
14. Villares, A.; Lydon, D.P.; Porrés, L.; Beeby, A.; Low, P.J.; Cea, P.; Royo, F.M. *J. Phys. Chem.*
15. Giesa, R. *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**,C36(4), 631-670
16. Yoosaf, K.; James, P.V.; Ramesh, A.R.; Suresh, C.H.; Thomas, K.G.; *The Journal of Physical Chemistry*, **2007**, 111, 14933-14936
17. Doshi, J.; Reneker, D.H. *J Electrostatics*, **1995**, 35, 151.
18. Li, D.; X. Y. *Advanced Materials*, **2004**, 16(14), 1151-1169.
19. Teo, W.E.; Ramakrishna, S. *Nanotechnology*, **2006**, R89-R106

20. Baker, S.C; Atkin, N.; Gunning, P.A.; Granville, N.; Wilson, K.; Wilson, D.; Southgate, J. *Biomaterials*, **2006**, 27, 3136-3146.
21. Subbiah, T.; Bhat G.S.; Tock, R.W.; Parameswaran, S.D.; Ramkumar, S.S. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 96,557-569.
22. P.K., B. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1971**, 36, 71-79
23. Jaeger, R.; B.M; Battle. C.M. *Macromolecular Symposium*, **1998**, 127, 141-150.
24. Deitzel, J.M; K.J. Hirvonen, J.K; Beck Tan N.C. *Polymer*, **2001**, 42, 8163-8170
25. Reneker, D.H.; Chun, I. *Nanotechnology*, **1996**, 7, 216-223
26. Reneker, D.H. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 4531
27. Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.E.; Lim, T.C.; Ma, Z. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific.
28. Li, D.; Babel, A.; Jenekhe, S.A.; Xia, Y. *Advanced Materials*, **2004**, 16, 2062-2066.
29. Viswanathan, G.; Murugesan, S.; Pushparaj, V.; Nalamasu, O.; Ajayan, P.M.; Linhardt, R.J. *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 415-418
30. Koombhongse, S.W.L.; Reneker, H.D.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2001**, 39, 2598-2606
31. Sajeev, U.S.; Anoop Anand, K.; Menon, D.; Nair, S. *Bull. Mater. Sci.*, **2008**, 31, 343-351  
Chuangchote, S.;
32. Supaphol, P.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2006**, 6,125-129
33. Talwar, S.; Hinestroza, J.; Pourdeyhivni, B.; Khan, S.A.; *Macromolecules*, xx, XXXX
34. Tomczak, N.; Gu, S.; Han, M.; van Hulst, N.F.; Vancso, G.J. *European Polymer Journal*, **2006**, 42, 2205-2210.
35. Pan, H.; Li, L.; Hu, L.; Cui, X. *Polymer*, **2006**, 47, 4901-4904.
36. Zhang, C.; Yuan, X.; Wu, L.; Han, Y.; Sheng, J. *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 423-432.
37. Yu, J.H.; Fridrikh, V.; Rutledge, G.C. *Polymer*, **2006**, 47, 4789-4797
38. Son, W.K.; Youk, J.H.; Lee, T.S.; Park, W.H. *Material Letters*, **2005**, 59, 1571-1575.
39. Camacho, P.O.; Sepúlveda, G.S.; Álvarez, P.M.; Zamora, G.M.; Pliego, C.G. *Polymer International*, **2005**, 54, 1626-1631

40. Yao, L.; Haas, T.W.; Guiseppi-Elie, A.; Bowling, G.L; Simpson, D.G.; Wnek, G.E.  
*Chem. Mater.* **2003**, 15,1860-1864
41. Swager, T.M. *Acc.Chem. Res.* **1998**, 31, 201-207
42. Wade, L.G. Jr. *Química Orgánica*, Quinta Edición, Prentice Hall.
43. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Segunda Edición, Kluwer Academic/Plenum Publisher