

TUNINETTI, JIMENA SO
Desarrollo de vías s

2013

73179

73179



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química



Crear... Crear... Crecer...

Jimena Soledad Tuninetti

Doctorado en Ciencias Químicas

Año 2013

03125

**“DESARROLLO DE VÍAS SINTÉTICAS DE MONÓMEROS,
POLÍMEROS Y NANOESTRUCTURAS PARA LA FABRICACIÓN
DE HIDROGELES CONDUCTORES E INTELIGENTES”**

07187

73179

MFN:
Clasif:
T. 841

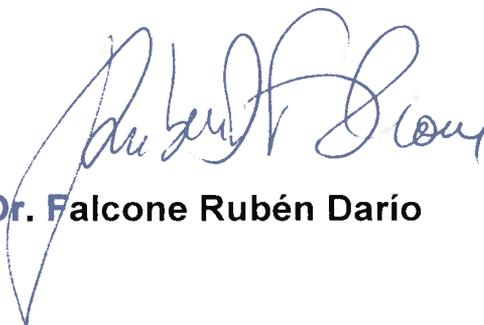


Dr. César Alfredo Barbero
Director de Tesis



Dra. María Cristina Miras
Co-Directora de Tesis

Jurados de tesis:



Dr. Falcone Rubén Darío



Dr. Sereno Leonides Edmundo



Dra. Montani Rosana

A la memoria de Elisabeth Jarez-Erijman, quien nos dejó un legado de sabiduría y quien se tomó la noble tarea de corregir esta tesis en plena batalla...

*A Martín Canalini, mi fiel compañero de travesías y de charlas, por quien
tomo el desafío de aprovechar cada segundo como si fuese el último y de
saborear la vida por los dos*

*“El hombre que piensa que puede,
y el hombre que piensa que no,
los dos, tienen la razón”*

Henry Ford

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, de quienes aprendí que el sacrificio, la entrega, el amor incondicional y la humildad sin medida hacen la receta perfecta para la eternidad. De quienes aprendí también que la verdadera fortaleza está en nuestro interior y por quienes tengo la necesidad de intentarlo SIEMPRE una vez más.

A mis hermanas, tan distintas a mí como el norte, el este y el oeste lo son del sur, y en quienes puedo sin embargo encontrar mi lugar en el mundo.

A Toto, mi hermano de corazón, que me protege y acompaña, en todos lados, con todo el mundo, toooooodo el tiempo.

A mis sobrinos, aún pequeños y puros. Son un verdadero cable a tierra que me hace entender que nada es tan complicado ni tan aburrido como pueda parecer.

A mi familia directa y mi familia por elección (Falco, Giorgi, Cusi, Natera, Funes), en quienes puedo reconocer mi hogar.

A mis amigos más cercanos, los de siempre (Juli, Meli, Ugi), y los del camino (Leti, Romi, Martín O., Lucho, Maxi B., Diego P., Clau S., Lore M., Eli M., Mati S., Jorge G., Diana B., Gaby M., Lau H., Ale L.) quienes con su apoyo, contención, consejo, y pelea han podido hacerme ver mis equivocaciones y mis fortalezas. En especial a aquellas personas quienes estuvieron a cada instante, en momentos donde ni yo misma podía estar conmigo. No lo hubiera logrado sin ustedes.

A mis amigos guardavidas, nadadores, atletas, fotógrafos, con quienes compartí miles de momentos memorables que me ayudaron a no enloquecer en estos 5 años.

A Sandra Capozzucco, y Ana Doblás, dos mujeres de fuego que me brindaron toda la flexibilidad laboral y contención económica para que pudiese terminar mi carrera de grado. Infinitas gracias

A mi bello país, Argentina, que me brindó la posibilidad de formarme como profesional de manera gratuita, y me permite trabajar en investigación y docencia, dos de mis grandes placeres.

A los jurados Leonidas Sereno, Dario Falcone y Rosana Montani quienes con su sabiduría y paciencia corrigieron cada página de la tesis y orientaron mi búsqueda en estos años de investigación. En especial a la Dra. Montani quien tuvo el duro trabajo de leer y corregir la tesis ya finalizada.

A los miembros de la Universidad Nacional de Río Cuarto, quienes fueron parte de mi formación de grado y postgrado y de quienes me llevo el mejor recuerdo. En especial a los profes Leonides Sereno, Vicente Avila y Carlos Chesta, de quienes me llevo el mejor de los ejemplos como docentes.

Al departamento de Química, en donde encontré mi casa durante muchos años.

A Susy Criado y Andy García, junto a quienes pude dar mis primeros pasos en investigación.

Al grupo de materiales avanzados del Dr. Barbero, en donde realicé mis trabajos de investigación como estudiante de grado y postgrado. A cada uno de los que fueron y son mis compañeros de grupo y en especial a aquellas personas quienes me han brindado ayuda aun cuando no les correspondía (Diego A, gracias por tanta ayuda, tantas veces, a lo largo de tanto tiempo). A Cristina por sus sabios consejos, siempre. Y en especial y particular a César, a quien al día de hoy todavía no puedo hablarle sin tartamudear, quien con el peso de su trabajo y talento me brindó la oportunidad de crear bajo su tutela persiguiendo esta nueva meta. Gracias, gracias, gracias.

También debo agradecer a todas aquellas personas que de alguna u otra forma me brindaron su ayuda desinteresada a lo largo de estos años de

doctorado: Graciela y Dani, Cacho, Rosita y Marisel, Negrita y Pato, José (Toto) Natera, Luis Otero, Fernando Fungo, Gabriel Planes, Luciana Fernández, Elisa Milanesio, Mariano Correa, Darío Falcone, Edgardo Durantini, Darío Palacios, Walter Massad, Jorge Gutierrez, Diana Blach Vargas, Claudia Solis, Laura Hernández, Jimena Mora.

A los que fueron y son compañeros de docencia, esta tarea que tanto disfruto y que me ha costado tanto también. En particular a Sandrita Miskosky, Susy Alija, Vivi Groso, Jorge Anunziata, y Gustavo Morales, quienes me trataron como una par aunque no lo era y me enseñaron como los maestros que sí son ellos.

A los que fueron mis alumnos, de quienes me llevo miles de enseñanzas.

A mis compañeros y amigos becarios, los viejos y los nuevos, de quienes he recibido apoyo, contención, comprensión, conocimiento y diversión.

Quisiera hacer una mención especial a mis compañeros colombianos, a todos y cada uno de ustedes. El destino los puso en Río Cuarto y me dio la dicha infinita de conocerlos. Colombia debe de ser un paraíso si está compuesta por gente tan bonita como ustedes.

A mis compañeros de "elite", los que durante tres temporadas me acompañaron a las olimpiadas CONICET a defender la copa, y a todos los "rivales". Nada como tres días de terapia en grupo con ustedes para volver al laboratorio recargada de energías.

A Carlos Chesta nuevamente, por presentarme a los locos marplatenses, y a ellos cuatro: Ale, Cris, Mariano y Malisa, con quienes espero reencontrarme en un próximo giro del destino.

A Omar Azzaroni, quien me abrió las puertas de su hogar científico para emprender esta nueva etapa.

A las personas de Postgrado que hicieron lo imposible por llegar con los tiempos establecidos.

También quisiera agradecer a quienes me la hicieron difícil, porque me hicieron ser consciente de mi valor, fortaleza y principios.

Por último quiero agradecer a Santi, quien le da color a mi vida, música a mi alma y fortaleza a mi ser. Quien me acompaña a cada paso y sin quien estas páginas nunca hubiesen sido escritas. Gracias amor.



Índice de contenidos

INTRODUCCIÓN	13
1.1. Materiales de construcción	14
1.2. Síntesis asistida por microondas	18
1.3. Polímeros conductores	19
OBJETIVOS.....	22
2.1. OBJETIVOS GENERALES	23
2.2. OBJETIVOS PARTICULARES.....	24
ANTECEDENTES	26
3.1. Polímeros. Definiciones.....	27
3.2. Síntesis de polímeros	33
3.2.1. Polimerización por adición	33
3.2.2. Polimerización por condensación	33
3.2.3. Polimerización paso a paso	35
3.2.4. Polimerización en cadena	36
3.2.5. Copolímeros de gran valor. Polímeros bloque.....	37
3.3. Polímeros entrecruzados. Hidrogeles	40
3.4. Síntesis orgánica por asistencia con microondas.....	42
3.5. Síntesis de aminas a partir de amidas. Reacción de Hofmann	45
3.6. Materiales conductores	46
3.7. Síntesis de pirroles funcionalizados.....	54
MATERIALES Y MÉTODOS.....	59
4.1. Síntesis de acrilamidas basadas en compuestos azoicos	60
4.2. Síntesis de acrilamidas bifuncionales azoicas	61
4.3. Síntesis de copolímeros entrecruzados	61
4.4. Síntesis de redes semi-interpenetradas (ipn)	63
4.5. Determinación de la temperatura de transición de fase de las redes interpenetradas	66



4.6. Determinación de la capacidad de hinchamiento de las redes poliméricas. (swelling)	66
4.7. Síntesis de poli(acrilamidas cargadas)	67
4.8. Fabricación de micropartículas de hidrogel	67
4.9. Autoensamblado de micropartículas de hidrogel-PDAMAC	69
4.10. Síntesis de alquilacrilamidas asistida por microondas	71
4.10.1. Síntesis combinatoria asistida por microondas de alquilacrilamidas	71
4.11. Síntesis masiva de polímeros conductores: polipirrol y polianilina	72
4.11.1. Síntesis masiva de polianilina (PANI)	72
4.11.2. Síntesis masiva de polipirrol (PPy)	73
4.11.3. Síntesis de polipirrol sobre películas plásticas	73
4.12. Síntesis de derivados N-pirrólicos	75
4.12.1. Síntesis de derivados N-pirrólicos por calentamiento convencional a reflujo	75
4.12.2. Síntesis de derivados N-pirrólicos por tratamiento con microondas	76
4.13. Post-modificación de polipirrol depositado en films de PP y PE	77
4.14. Síntesis de polímeros entrecruzados de Poli-Acrilamida (PAA) y Poli-N-isopropilacrilamida (PNIPAM)	78
4.14.1. Obtención de hidrogeles de PNIPAM y PAA con distinta porosidad	78
4.15. Obtención de aminas primarias a partir de amidas por degradación de Hofmann	79
4.15.1. Determinación de cloro activo en solución de hipoclorito de sodio	80
4.15.2. Cálculo de rendimiento de reacción de Hofmann y Paal Knorr en hidrogeles de poli(acrilamida)	80
4.16. Síntesis de un polímero bloque con respuesta a la temperatura: PAMPS-b-PNIPAM	81
4.16.1. Dopado de PANI con PAMPS-b-PNIPAM	83
4.17. Purificación de compuestos por cromatografía líquida	83
4.18. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	83
4.19. Espectroscopía de absorción ultravioleta visible (UV-Vis)	84
4.20. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Estudio de composición y comparación con resultados obtenidos en otros medios	84
4.21. Espectroscopía de fluorescencia	87
4.22. Medidas de conductividad	87
4.23. Estudio de propiedades hidrofílicas-hidrofóbicas. Medidas de ángulos de contacto	89
4.23.1. Criterio para la toma de muestras	90



4.24. Determinación del módulo de elasticidad.....	91
4.25. Dispersión dinámica de luz (DLS)	92
4.26. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	94
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	96
SÍNTESIS DE MONÓMEROS PARA HIDROGELES	97
5.1.1. Síntesis combinatoria de nuevos monómeros basados en N-fenilmetacrilamida	98
5.1.2. Síntesis combinatoria de nuevos entrecruzadores basados en compuestos azoicos	108
5.1.3. Síntesis combinatoria de alquilacrilamidas. Introduciendo diversidad en el grupo acilo	111
MONÓMEROS Y POLÍMEROS CONDUCTORES.....	120
5.2.1. Síntesis de polipirrol. Influencia del medio.....	121
5.2.2. Síntesis de polipirroles modificados por adición nucleofílica al anillo.....	130
5.2.3. Síntesis de monómeros pirrólicos n-sustituídos.....	144
SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES UNIDOS A POLIACRILAMIDAS	164
5.3.1. Síntesis de aminas por degradación de Hofmann	165
5.3.2. Síntesis de pirroles por injerto sobre acrilamidas	170
5.3.3. Síntesis de polímeros bloque.....	188
5.3.4. Fabricación de polímeros peine por interacción coulombica.....	196
CONCLUSIONES	199
6.1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS PARA HIDROGELES	200
6.2. MONÓMEROS Y POLÍMEROS CONDUCTORES.....	200
6.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES UNIDOS A POLIACRILAMIDAS	200
BIBLIOGRAFÍA	202



Índice de figuras

FIGURA 1. DIFERENTES POLÍMEROS SEGÚN EL TIPO DE CADENA GENERADA	27
FIGURA 2. POLÍMERO ISOTÁCTICO (POLIPROPENO, PP)	28
FIGURA 3. POLÍMERO SINDIOTÁCTICO (POLIPROPENO, PP)	28
FIGURA 4. POLÍMERO ATÁCTICO (POLIPROPENO, PP).....	28
FIGURA 5. COPOLÍMERO ESTADÍSTICO.....	29
FIGURA 6. COPOLÍMERO ALTERNADO	29
FIGURA 7. COPOLÍMERO BLOQUE	30
FIGURA 8. COPOLÍMERO DE INJERTO.....	30
FIGURA 9. SÍNTESIS E HILADO DE FIBRA DE NYLON	31
FIGURA 10. PLANTACIÓN DE CAUCHO EN AUSTRALIA. LOS ÁRBOLES POSEEN CORTES EN SU CORTEZA PARA EXTRACCIÓN DE LÁTEX, UN ELASTÓMERO NATURAL.....	31
FIGURA 11. PELÍCULA DE POLIETILENO INNCOFILM QUE SE PUEDE UTILIZAR EN DIVERSAS APLICACIONES DE LA CONSTRUCCIÓN, TALES COMO, TAREAS DE SOLADO, PROTECCIÓN DEL HORMIGONADO EN TIEMPOS FRÍOS O, POR EJEMPLO, COMO BARRERA DE VAPOR	32
FIGURA 12. ANTIGUO TELÉFONO DE BAKELITA, UNA RESINA POLIMÉRICA	32
FIGURA 13. HUMOR GRÁFICO ACERCA DE LAS CUALIDADES DEL TEFLÓN, UN PLÁSTICO DE INGENIERÍA.....	33
FIGURA 14. ESQUEMA DE POLIMERIZACIÓN PASO A PASO. "A" REPRESENTA LAS MOLÉCULAS DE MONÓMERO.....	34
FIGURA 15. ESQUEMA DE POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA. "A" REPRESENTA LAS MOLÉCULAS DE MONÓMERO E "I" EL INICIADOR	35
FIGURA 16. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA	37
FIGURA 17. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN RAFT	40
FIGURA 18. TRANSICIÓN DESENLLOLADO-GLOBULAR EN HIDROGELES.....	41
FIGURA 19. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	43
FIGURA 20. DIFERENTES MECANISMOS DE CALENTAMIENTO.....	45
FIGURA 21. CONDUCTIVIDAD PARA DISTINTOS MATERIALES.....	47
FIGURA 22. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS PARA UN MATERIAL AISLANTE, SEMICONDUCTOR Y CONDUCTOR	48
FIGURA 23. SÍNTESIS DE REDES POLIMÉRICAS SEMI-INTERPENETRADAS	64
FIGURA 24. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE REDES SEMI-INTERPENETRADAS	65
FIGURA 25. DISPOSITIVO DE CRIBADO	68
FIGURA 26. ESTRUCTURA MOLECULAR DE PDAMAC.....	70
FIGURA 27. PROCEDIMIENTO DE AUTOENSAMBLADO CAPA POR CAPA	71
FIGURA 28. DISPOSITIVO DE REFLUJO PARA MICROONDAS	77
FIGURA 29. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO DE REACCIÓN PARA LA REACCIÓN DE HOFMANN Y PAAL KNORR.....	81
FIGURA 30. TÉCNICA DE DIP COATING	83
FIGURA 31. PROCESOS IMPLICADOS EN LA INTERACCIÓN FOTÓN-ÁTOMO	86
FIGURA 32. SISTEMA DE MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD DE LAS CUATRO PUNTAS	88
FIGURA 33. REPRESENTACIÓN BIDIMENSIONAL DEL ÁNGULO DE CONTACTO GENERADO POR UNA GOTA LÍQUIDA EN UNA SUPERFICIE SÓLIDA.....	90



FIGURA 34. SISTEMA DE MEDICIÓN PARA ÁNGULOS DE CONTACTO	91
FIGURA 35. SISTEMA DE MEDICIÓN DE MÓDULO DE ELASTICIDAD	92
FIGURA 36. POLÍMEROS LINEALES EN SOLUCIÓN Y SU RADIO DE GIRO HIDRODINÁMICO	93
FIGURA 37. DIAGRAMA DE FLUJO PARA UN MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA.....	94
FIGURA 38. ESPECTRO FTIR PARA N-FENILMETACRILAMIDA	100
FIGURA 39. MONÓMEROS AZOICOS SINTETIZADOS.....	100
FIGURA 40. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO PARA HIDROGELES DE PNIPAM Y PNIPAM-MONÓMERO 4 (COPOLÍMERO)	103
FIGURA 41. IMAGEN DE MICROPARTÍCULAS OBTENIDAS. SE UTILIZÓ COMO REFERENCIA MICROPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE POLIESTIRENO	106
FIGURA 42. DATOS ESPECTROSCÓPICOS PARA AUTOENSAMBLADO CAPA POR CAPA DE MICROPARTÍCULAS DE HIDROGEL Y PDAMAC	106
FIGURA 43. PROCESO DE AUTOENSAMBLADO OBSERVADO.....	107
FIGURA 44. AGENTES ENTRECruzANTES AZOICOS SINTETIZADOS	108
FIGURA 45. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS ENTRECruzADORES SINTETIZADOS	109
FIGURA 46. BIS (N,N'-METILEN-BIS-ACRILAMIDA)	111
FIGURA 47. REPRESENTACIÓN CUALITATIVA DE LAS DIFERENTES POTENCIAS DE TRABAJO EN UN MICROONDAS COMERCIAL DE USO DOMÉSTICO	112
FIGURA 48. ESPECTROS DE ATR PARA REACCIÓN DE N-HEXILAMINA Y ANHÍDRIDO MALEICO, EN DMSO DURANTE 12 MIN DE REACCIÓN A POTENCIA MÁXIMA DE MICROONDAS. EN AZUL SE MUESTRA EL ESPECTRO INICIAL DE LA MEZCLA DE REACCIÓN (REACTIVOS Y SOLVENTE) Y EN ROJO SE MUESTRA EL ESPECTRO FINAL DE LA MISMA.....	113
FIGURA 49. ESPECTROS DE ATR PARA LA MEZCLA DE REACCIÓN ENTRE N-HEXILAMINA Y ANHÍDRIDO MALEICO (VIOLETA) Y N-HEXILAMINA Y ÁCIDO MALEICO (ROJO), LUEGO DE 12 MIN DE REACCIÓN A POTENCIA MÁXIMA DE MICROONDAS, UTILIZANDO DMSO COMO SOLVENTE.....	113
FIGURA 50. DATOS ESPECTROSCÓPICOS (ATR) DE LAS MEZCLAS DE REACCIÓN INICIAL Y FINAL ENTRE N-HEXILAMINA Y ANHÍDRIDO MALEICO, EN ACETONA COMO SOLVENTE ($T_{EBULL} = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$) PARA UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 12 MIN. NO SE OBSERVA REACCIÓN ALGUNA	115
FIGURA 51. ESPECTROS DE FTIR DE MEZCLA DE REACCIÓN ENTRE +/-2-ETIL-HEXILAMINA Y ÁCIDO ACRÍLICO A DISTINTOS TIEMPOS DE REACCIÓN. SIN SOLVENTE Y A POTENCIA MEDIA DE IRRADIACIÓN	116
FIGURA 52. ESPECTROSCOPIA DE FTIR DE PRODUCTOS OBTENIDOS PARA LA REACCIÓN ENTRE ÁCIDO MALEICO Y: N-HEXILAMINA, N-ETIL-HEXILAMINA, N-OCTILAMINA, N,N-DIHEXILAMINA, N,N-DIOCTILAMINA, LUEGO DE 12 MIN DE REACCIÓN, A POTENCIA MEDIA DE IRRADIACIÓN	117
FIGURA 53. ESPECTROSCOPIA DE FTIR DE PRODUCTOS OBTENIDOS PARA LA REACCIÓN ENTRE ANHÍDRIDO MALEICO Y: N-HEXILAMINA, N-ETIL-HEXILAMINA, N-OCTILAMINA, N,N-DIHEXILAMINA, N,N-DIOCTILAMINA, LUEGO DE 12 MIN DE REACCIÓN, A POTENCIA MEDIA DE IRRADIACIÓN	118
FIGURA 54. FTIR DE POLIPIRROL DEPOSITADO EN PE LUEGO DE 10 MIN DE REACCIÓN EN $\text{Cl}_3\text{CH-ACN}$ 1:1 UTILIZANDO Cl_3Fe COMO AGENTE OXIDANTE.....	122



FIGURA 55. FTIR DE POLIPIRROL DEPOSITADO EN PE EN $Cl_3CH-ACN$ 1:1 UTILIZANDO Cl_3Fe COMO AGENTE OXIDANTE, EN ROJO LUEGO DE 10 MIN. DE REACCIÓN Y EN VERDE LUEGO DE 30 MIN. DE REACCIÓN.....	123
FIGURA 56. FTIR DE POLIPIRROL DEPOSITADO SOBRE PE EN $Cl_3CH-ACN$ 1:1 UTILIZANDO Cl_3Fe COMO AGENTE OXIDANTE LUEGO DE 24 HS. DE REACCIÓN. EN ROJO SE MUESTRA EL TRATADO CON HCl 0,1 M Y EN AZUL EL TRATADO CON $NaOH$ 0,1 M	123
FIGURA 57. ESPECTROS UV-VISIBLE SOBRE PP EN $Cl_3CH-ACN$ 1:1 UTILIZANDO Cl_3Fe COMO AGENTE OXIDANTE LUEGO DE 24 HS. DE REACCIÓN.....	124
FIGURA 58. VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO PARA UNA GOTA DE 1 μL DE AGUA DEPOSITADA SOBRE POLIPIRROL	126
FIGURA 59. XPS PARA POLIPIRROL GENERADO	129
FIGURA 60. UV-VIS PARA PPY-MEA.....	132
FIGURA 61. GEOMETRÍA OPTIMIZADA DEL TRÍMERO DE PIRROL.....	133
FIGURA 62. GEOMETRÍA OPTIMIZADA DEL TRÍMERO DE PIRROL CON UN GRUPO TIOGLICOLATO UNIDO AL ANILLO CENTRAL	133
FIGURA 63. GEOMETRÍA OPTIMIZADA DEL TRÍMERO DE PIRROL CON UN GRUPO TIOGLICOLATO UNIDO AL ANILLO CENTRAL	134
FIGURA 64. GEOMETRÍA DE UN TRÍMERO DEL PIRROL CON SUSTITUYENTE CARBOXÍLICO EN EL N PIRRÓLICO.....	135
FIGURA 65. GEOMETRÍA DE UN TRÍMERO DEL PIRROL CON SUSTITUYENTE ALQUÍLICO (OCTIL) EN EL N PIRRÓLICO.....	135
FIGURA 66. MICROONDAS DE SÍNTESIS MONOWAVE 300, ANTON PAAR.....	137
FIGURA 67. CONTROL DE VARIABLES DE SÍNTESIS EN MICROONDAS DE SÍNTESIS DE ANTON PAAR	137
FIGURA 68. ESPECTROSCOPIA FTIR PARA PELÍCULA DE POLIETILENO, PE CON POLIPIRROL, Y POSTERIOR MODIFICACIÓN CON CISTEAMINA.....	138
FIGURA 69. ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA PELÍCULAS DE PP CON PPY Y PE CON PPY MODIFICADO CON CISTEAMINA.....	138
FIGURA 70. ESPECTROSCOPIA DE FTIR PARA PELÍCULA DE POLIPROPILENO (PP) CON PPY Y PP CON PPY MODIFICADO CON CISTEAMINA POR CALENTAMIENTO A REFLUJO	139
FIGURA 71. ESPECTROSCOPIA FTIR A FRECUENCIAS ALTAS PARA PE CON PPY DEPOSITADO MODIFICADO CON CISTEAMINA DURANTE 5 MINUTOS EN MICROONDAS DE SÍNTESIS A DISTINTAS TEMPERATURAS DE REACCIÓN	140
FIGURA 72. ESPECTROSCOPIA FTIR A FRECUENCIAS BAJAS PARA PE CON PPY DEPOSITADO MODIFICADO CON CISTEAMINA DURANTE 5 MINUTOS EN MICROONDAS DE SÍNTESIS A DISTINTAS TEMPERATURAS DE REACCIÓN	141
FIGURA 73. PERFIL DE ESPESOR E IMAGEN AFM PARA PELÍCULA DE PP CON PPY.....	144
FIGURA 74. FTIR PARA EL PRODUCTO PURIFICADO DE REACCIÓN ENTRE ANILINA Y 2,4-DIMETOXITETRAHIDROFURANO EN ÁCIDO ACÉTICO POR CALENTAMIENTO CONVENCIONAL	146
FIGURA 75. FTIR PARA PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE ÁCIDO P-AMINO BENZOICO Y DMTHF	147
FIGURA 76. UV-VIS PARA PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE ÁCIDO P-AMINO BENZOICO Y DMTHF	148
FIGURA 77. FTIR PARA PRODUCTO DE REACCIÓN ENTRE ÁCIDO AMINO ETANOICO Y DMTHF	149



FIGURA 78. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA DEL PRODUCTO DE REACCIÓN DE PAAL KNORR	155
FIGURA 79. ESPECTROS FTIR DE LAS FRACCIONES 1 Y 2	156
FIGURA 80. ESPECTROS FTIR DE LAS FRACCIONES 3, 4, Y 5	156
FIGURA 81. ESPECTROS FTIR DE LAS FRACCIONES 1 Y 3	157
FIGURA 82. ESPECTROS FTIR DE LA FRACCIÓN SOLUBLE Y SÓLIDO	158
FIGURA 83. ESTRUCTURA QUÍMICA DE PRODUCTOS SECUNDARIOS	159
FIGURA 84. ESPECTROS FTIR DE PNIPAM ANTES Y DESPUÉS DE LA DEGRADACIÓN DE HOFMANN	168
FIGURA 85. ESPECTROS FTIR DE POLI(ACRILAMIDA) ANTES Y DESPUÉS DE LA DEGRADACIÓN DE HOFMANN	169
FIGURA 86. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA POLI(ETILENIMINA)	171
FIGURA 87. ESPECTROS FTIR DE POLI(ETILENIMINA) ANTES Y DESPUÉS DE LA REACCIÓN DE PAAL-KNORR	172
FIGURA 88. FOTOGRAFÍAS DE LOS GELES DE POLIACRILAMIDA A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN	175
FIGURA 89. GRADO DE HINCHAMIENTO PARA LOS GELES DE POLIACRILAMIDA TRATADOS POR HOFMANN A DISTINTOS TIEMPOS DE REACCIÓN	175
FIGURA 90. ESPECTROS UV-VISIBLE DE POLIACRILAMIDA A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN	176
FIGURA 91. CURVA DEFORMACIÓN VS. ESTRÉS PARA EL GEL BASE DE ACRILAMIDA Y PARA EL GEL DE ACRILAMIDA MODIFICADO POR HOFMANN	177
FIGURA 92. FOTOGRAFÍA DE MEDICIÓN DE MÓDULO DE ELASTICIDAD PARA GELES	178
FIGURA 93. FOTOGRAFÍAS DEL GEL MODIFICADO ANTES Y DESPUÉS DE LA OXIDACIÓN CON Cl_3Fe	179
FIGURA 94. ESPECTROS UV-VISIBLE DE LA POLIACRILAMIDA TRATADA POR DEGRADACIÓN DE HOFMANN DURANTE 2 HORAS Y POSTERIORMENTE SOMETIDA A LA REACCIÓN DE PAAL-KNORR	180
FIGURA 95. RENDIMIENTO DE REACCIÓN PARA SÍNTESIS DE HOFMANN APLICADA A GELES	180
FIGURA 96. GRADO DE HINCHAMIENTO A PH 7 PARA POLIACRILAMIDA ENTRECruzADA, A DISTINTOS TIEMPOS DE REACCIÓN DE HOFMANN, Y LUEGO DE LA REACCIÓN DE PAAL KNORR PARA EL GEL TRATADO 2 HS POR HOFMANN Y POSTERIOR OXIDACIÓN	182
FIGURA 97. POLIMERIZACIÓN DE PIRROL A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE MAYOR A MENOR LUEGO DE 10 MIN DE REACCIÓN Y LUEGO DE 2 HS. DE REACCIÓN	183
FIGURA 98. ESPECTROSCOPIA FTIR A FRECUENCIAS ALTAS PARA GELES DE PAA MODIFICADOS POR HOFMANN, HOFMANN- PAAL KNORR, HOFMANN-PAAL KNORR MÁS OXIDACIÓN CON PSA, Y HOFMANN-PAAL KNORR MÁS OXIDACIÓN CON PSA EN PRESENCIA DE PIRROL	184
FIGURA 99. ESPECTROSCOPIA FTIR A FRECUENCIAS BAJAS PARA GELES DE PAA MODIFICADOS POR HOFMANN, HOFMANN- PAAL KNORR, HOFMANN-PAAL KNORR MÁS OXIDACIÓN CON PSA, Y HOFMANN-PAAL KNORR MÁS OXIDACIÓN CON PSA EN PRESENCIA DE PIRROL	185
FIGURA 100. FOTOGRAFÍA DE SECCIONES DE GELES DE PAA BASE, MODIFICADOS POR HOFMANN, Y TRATADOS POSTERIORMENTE CON PAAL KNORR Y PSA	188
FIGURA 101. ESTRUCTURA DEL COPOLÍMERO BLOQUE SINTETIZADO	189



FIGURA 102. ESPECTROSCOPIA FTIR PARA EL POLÍMERO BLOQUE SINTETIZADO PAMPS-B-PNIPAM.....	189
FIGURA 103. MEDIDA DE LA TRANSICIÓN DE FASE PARA EL POLÍMERO BLOQUE EN SOLUCIÓN VISTO POR TURBIDIMETRÍA.....	191
FIGURA 104. VARIACIÓN DE RELACIÓN DE BANDAS DE FLUORESCENCIA PARA PIRENO SULFONADO EN PRESENCIA DE DISTINTAS CONCENTRACIONES RELATIVAS DEL COPOLÍMERO BLOQUE PAMPS-B-PNIPAM.....	192
FIGURA 105. VARIACIÓN DE RELACIÓN DE BANDAS DE FLUORESCENCIA PARA PIRENO SULFONADO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA EN PRESENCIA DEL COPOLÍMERO BLOQUE PAMPS-B-PNIPAM.....	193
FIGURA 106. FLUORESCENCIA DE PIRENO SULFONADO A DIFERENTES TEMPERATURAS EN PRESENCIA DEL POLÍMERO BLOQUE PAMPS-B-PNIPAM.....	193
FIGURA 107. PARÁMETROS DE EMPAQUETAMIENTO EN MICELAS.....	195
FIGURA 108. RADIO DE GIRO HIDRODINÁMICO PARA PAMPS-B-PNIPAM A DIFERENTES TEMPERATURAS MEDIDO POR DLS.....	196
FIGURA 109. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA PARA PANI MODIFICADA CON PAMPS-B-PNIPAM. MEDIDA DEL ESPESOR EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ENFRIAMIENTO.....	197
FIGURA 110. ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS PARA PANI Y PARA PANI MODIFICADA CON COPOLÍMERO BLOQUE PAMPS-B-PNIPAM EN RESPUESTA AL MEDIO.....	198



Índice de esquemas

ESQUEMA 1. MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DE AMINAS POR HOFMANN	46
ESQUEMA 2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE (A) PPY NEUTRO, (B) PPY PARCIALMENTE DOPADO, "POLARÓN" Y (C) PPY TOTALMENTE DOPADO, "BIPOLARÓN"	51
ESQUEMA 3. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DE PIRROL	52
ESQUEMA 4. DIFERENTES ESTADOS RÉDOX PARA POLIANILINA (PANI)	53
ESQUEMA 5. DIFERENTES ESTADOS DE OXIDACIÓN PARA PANI EN ESTADO PROTONADO	54
ESQUEMA 6. SÍNTESIS DE PIRROLES DE KNORR	55
ESQUEMA 7. SÍNTESIS DE PIRROLES DE HANTZSCH	56
ESQUEMA 8. SÍNTESIS DE PIRROLES DE PAAL KNORR	57
ESQUEMA 9. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA EN PIRROLES	57
ESQUEMA 10. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA CON PIRROLES	58
ESQUEMA 11. SÍNTESIS DE COMPUESTOS AZOICOS. DIAZOTACIÓN Y COPULACIÓN CON NFMA	60
ESQUEMA 12. SÍNTESIS AZOICA DE MONÓMEROS ACRÍLICOS BIFUNCIONALES BASADOS EN NFMA	61
ESQUEMA 13. SÍNTESIS COMBINATORIA DE ALQUILACRILAMIDAS POR ASISTENCIA DE MICROONDAS	72
ESQUEMA 14. MECANISMO DE SÍNTESIS DE DERIVADOS N-PIRRÓLICOS A PARTIR DE AMINAS PRIMARIAS	75
ESQUEMA 15. MECANISMO DE REACCIÓN POR LA VÍA DE HOFMANN PARA LA SÍNTESIS DE AMINAS PRIMARIAS	79
ESQUEMA 16. SÍNTESIS DE ACRILAMIDAS	98
ESQUEMA 17. SÍNTESIS DE N-FENILMETACRILAMIDA	99
ESQUEMA 18. EQUILIBRIO DE PROTONACIÓN-DEPROTONACIÓN PARA POLIPIRROL OXIDADO	124
ESQUEMA 19. PIRROLES FUNCIONALIZADOS SINTETIZADOS	145
ESQUEMA 20. POLIMERIZACIÓN DE PIRROLES EN MEDIO ÁCIDO	148



Índice de tablas

TABLA 1. SISTEMAS INICIADORES DE POLIMERIZACIÓN RADICALARIA UTILIZADOS	63
TABLA 2. PROPIEDADES DE NFMA	99
TABLA 3. CAPACIDAD DE LOS MONÓMEROS A FORMAR GELES POLIMÉRICOS.....	102
TABLA 4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE FASE PARA PNIPAM Y PNIPAM-PMONÓM 4	104
TABLA 5. PROPIEDADES DE LOS ENTRECruzADORES AZOICOS SINTETIZADOS.....	110
TABLA 6. RESULTADOS DE POLIMERIZACIÓN PARA DISTINTAS PROPORCIONES DE ENTRECruzADOR AZOICO Y DISTINTOS SISTEMAS INICIADORES DE POLIMERIZACIÓN	110
TABLA 7. VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE DEPOSICIÓN Y EL PH PARA POLIPIRROL SOBRE POLIPROPILENO	125
TABLA 8. VARIACIÓN DE LOS ÁNGULOS DE CONTACTO EN RESPUESTA AL MEDIO PARA POLIPIRROL Y POLIPIRROL MODIFICADO, PARA SISTEMAS GENERADOS A PARTIR DE PSA Y CL ₃ Fe COMO AGENTES OXIDANTES	130
TABLA 9. CONDUCTIVIDADES EN FUNCIÓN DE PH PARA DISTINTAS PIRROL BASE Y POST-MODIFICADO.....	131
TABLA 10. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD PARA LOS PRODUCTOS GENERADOS EN LA REACCIÓN POR CALENTAMIENTO CONVENCIONAL DE DERIVADOS PIRRÓLICOS.....	136
TABLA 11. MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO PARA PELÍCULAS DE PE CON PPy Y PPy MODIFICADO CON CISTEAMINA.....	139
TABLA 12. MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO PARA DIFERENTES CONDICIONES EN MICROONDAS DE SÍNTESIS MONOWAVE 300	142
TABLA 13. MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO PARA DIFERENTES CONDICIONES EN MICROONDAS DE SÍNTESIS MONOWAVE 300 Y POR CALENTAMIENTO A REFLUJO	143
TABLA 14. CONDICIONES Y RESULTADOS PARA LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS PIRRÓLICOS CON IRRADIACIÓN DE MICROONDAS A PARTIR DE AMINAS ALIFÁTICAS.....	152
TABLA 15. CONDICIONES Y RESULTADOS PARA LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS PIRRÓLICOS CON IRRADIACIÓN DE MICROONDAS A PARTIR DE AMINAS ALIFÁTICAS.....	152
TABLA 16. COMPARACIÓN DATOS OBTENIDOS PARA PAAL KNORR ASISTIDA CON MICROONDAS EN REACTORES CERRADOS Y EN REACTORES ABIERTOS CON SISTEMA DE REFLUJO	161
TABLA 17. DATOS DE SOLVENTES UTILIZADOS.....	162
TABLA 18. CONDICIONES DE TRABAJO Y RESULTADOS PARA LA REACCIÓN DE HOFMANN CON PNIPAM	166
TABLA 19. CONDICIONES DE TRABAJO Y RESULTADOS PARA LA REACCIÓN DE HOFMANN CON PAA.....	167
TABLA 20. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MODIFICACIÓN POR HOFMANN EN GELES DE PAA PARA DISTINTAS CONDICIONES DE REACCIÓN	186



Glosario

- HTS**= mapeo de alto rendimiento
- PEG**= polietilenglicol
- RAFT**= polimerización por adición fragmentación
- CTA**= agente de transferencia de cadena
- DMSO**= dimetilsulfóxido
- DMF**= dimetilformamida
- HOMO**= orbital ocupado de mayor energía
- LUMO**= orbital desocupado de menor energía
- PPy**= polipirrol
- PANI**= polianilina
- PNA**= pernigranilina
- EM**= esmeraldina
- LM**= leucoesmeraldina
- NFMA**= N-fenilmetacrilamida
- NIPAM**= N-isopropilacrilamida
- PNIPAM**= Poli-(N-isopropilacrilamida)
- AA**= acrilamida
- PAA**= poliacrilamida
- Bis**= N,N'-metilen-bis-acrilamida
- PSA**= persulfato de amonio
- TEMED**= N,N,N',N'-tetrametilenetilendiamina
- IPN**= redes poliméricas interpenetradas
- PDAMAC**= poli-(cloruro de dialil-metil amonio)
- PE**= polietileno
- PP**= polipropileno
- FTIR**= espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
- AMPS**= ácido-2-acrilamido-2-metil-propansulfónico



PNIPAM-b-PAMPS=poli-(ácido-2-acrilamido-2-metil-propansulfónico)-b-Poli-(N-isopropilacrilamida)

DLS= dispersión dinámica de la luz

ATR= reflectancia total atenuada

ACN= acetonitrilo

XPS= espectroscopia de rayos X

CYA= cisteamina

DMTHF= dimetoxitetrahidrofurano

TIO= ácido tioglicólico



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

CAPÍTULO I

Introducción



1.1. Materiales de construcción

Desde el comienzo de los tiempos el hombre se ha valido de materiales para suplir sus necesidades tales como alimentación, vestimenta, refugio, entre otras. Entre estos materiales se encuentran los polímeros, esto es, materiales producidos por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas llamadas monómeros; sin embargo su verdadera naturaleza saldría a la luz recién en el siglo XX. Datos históricos dan cuenta de estos hechos, los indios sudamericanos por ejemplo hicieron uso del caucho natural, el cual era extraído de los árboles para distintas aplicaciones como lo fue la fabricación de "calzado", que obtenían al untar las plantas de los pies con caucho, el cual polimerizaba generando una protección similar a la suela de un zapato actual. Más aún, el uso de asfalto se realiza desde tiempos pre-bíblicos. Aun así, el paso de los años trajo con sí nuevas necesidades y/o comodidades, con lo cual el hombre se vió en la obligación de crear sus propios polímeros. Nacen entonces los llamados polímeros sintéticos.

La principal característica de los polímeros que los diferencia de aquellos materiales constituidos por moléculas de tamaño normal es su resistencia mecánica, la cual resulta de las interacciones intermoleculares existentes entre las grandes cadenas poliméricas dependientes a su vez de la naturaleza química del polímero en particular.

En su inicio, la química de polímeros trabajaba en pos de la imitación de polímeros naturales de relevancia comercial. Tal es el caso del caucho natural, que debió ser reemplazado por uno sintético a raíz de la escasez de su abastecimiento natural durante la Segunda Guerra Mundial; aquí no sólo la búsqueda fue exitosa sino que marcó el comienzo de la búsqueda de polímeros síntesis con características diferentes y más ventajosas que la de los productos naturales a los que se requería suplantar, comenzaría así la época de los polímeros sintéticos.

En la actualidad la química de polímeros debe moverse al ritmo que imponen las grandes empresas relacionadas a la innovación tecnológica, esta es la razón por la cual la capacidad de síntesis y evaluación dejaron de ser un simple eslabón en la cadena de producción de materiales para convertirse en su talón de Aquiles. Haciendo frente a esta realidad surge una nueva metodología de síntesis: la química combinatoria. Esta denominación incluye a todo un conjunto de procedimientos que permiten sintetizar de un modo rápido, eficiente y simultáneo una gran cantidad de compuestos diferentes entre sí llamados librerías o bibliotecas para luego, mediante



un mapeo de alto rendimiento (HTS por sus siglas en inglés), seleccionar a aquellos que muestren satisfacer las propiedades deseadas¹.

Por otro lado, es esta misma innovación tecnológica la que exige materiales cada vez más eficientes para un uso ya establecido o potencial, tal como el desarrollo de "materiales inteligentes". Ahora bien ¿A qué hace referencia esta denominación? Cuando se habla de materiales inteligentes se hace referencia a aquellos que poseen la capacidad de manifestar algún tipo de respuesta frente a un estímulo externo tal como corriente eléctrica², campos magnéticos³, pH⁴, fuerza iónica, solventes⁵ temperatura⁶, presión o la imposición de una deformación mecánica⁷⁻⁸. Esta respuesta inducida es casi siempre de naturaleza física, encontrándose expansión/contracción, movimiento o bien, generación de calor, de un potencial, cambio de estado, variaciones de conductividad o resistividad, de iluminación óptica, etc.

Los primeros trabajos que describen el uso de materiales inteligentes datan desde los años 70'. En el año 1977 Abuchowski et al⁷ publican su trabajo basado en la conjugación del polietilenglicol (PEG) para su uso en fármacos proteínicos.

Un año más tarde, Toyochi Tanaka^{5,10} publica el primero de tantos trabajos de su autoría reportando la existencia de un material capaz de modificar su tamaño de manera reversible en respuesta a determinados solventes, la poliacrilamida. Luego, en 1984, publica los resultados de sus investigaciones ahora fundadas en la poli(N-isopropilacrilamida), un material que en medio acuoso respondía reversiblemente a la temperatura. Al calentarlo por sobre los 32 °C se contraía mientras que al llevarlo por debajo de esta temperatura se expandía.

No es menor sin embargo la contribución de Helmut Ringsdorf quien publicó, en 1975, bosquejos que sugerían la utilización de una columna vertebral portadora de fármacos fabricada a partir de polímeros sintéticos.

En 1991, más de quince años después de los primeros pasos en esta nueva área, se publica un artículo de Allan Hoffman¹¹ en el que se describen las características y los mecanismos de los polímeros y de los hidrogeles sensibles a estímulos y se hace mención a sus potenciales aplicaciones como biomateriales inteligentes.

Actualmente, la relevancia de los materiales poliméricos con capacidad de respuesta a factores externos no solo sigue en aumento, sino que llega al grado de ser una de las temáticas que más artículos publica a nivel científico mundial.



Y es dentro de dicho conjunto de materiales inteligentes o respondones que se encuentran los hidrogeles. Los hidrogeles son polímeros entrecruzados, insolubles en agua cuyas características físicas dependen principalmente de las interacciones repulsivas o atractivas existentes entre sus cadenas, resultantes del balance de los grupos iónicos presentes en su estructura, aunque también de las características del medio circundante y de la elasticidad de las cadenas poliméricas que lo componen. Todos estos materiales poliméricos, poseen en común aquellas propiedades pertenecientes a los sólidos tales como la estabilidad de las formas y la resistencia al corte y, al mismo tiempo, pueden adsorber solventes hinchándose hasta dimensiones que superan por mucho las propias en estado seco mostrando así una respuesta elástica lineal a la tensión impuesta por la expansión. Es por ello que tiende a pensarse un hidrogel como la combinación entre un sólido y un líquido, donde el punto de equilibrio entre ambos estados queda configurado por la interacción entre los componentes y por la estructura tridimensional de las cadenas poliméricas que lo forman.

Entre las numerosas publicaciones referidas a la caracterización y utilización de hidrogeles, varios autores hacen hincapié en la importancia del agente entrecruzante¹³⁻¹⁵, siendo el mismo el que da lugar a la estructura reticulada de estos materiales al poseer en su esqueleto molecular dos o más grupos reactivos.

En cuanto a la utilidad de los hidrogeles, la misma ha ido aumentando desde su aparición. En la actualidad por ejemplo, se encuentran desde hidrogeles con gran capacidad de adsorción de agua, utilizados en jardinería hasta hidrogeles comercializados sensibles a la temperatura o pH, utilizados en sistemas de liberación de fármacos o también hidrogeles que muestran sensibilidad frente a un campo magnético, utilizados en biosensores específicos.

Sea el fin la jardinería o la liberación controlada de fármacos, la finalidad es prácticamente la misma: lograr un mayor tiempo de efectividad controlando las dosis de fármacos (previniendo de este modo las subdosis o sobredosis) para que las mismas sean liberadas sólo cuando se las requiera.

Sin embargo, en medicina se añaden dos requerimientos específicos más. Primero, es fundamental que la liberación del fármaco se produzca sólo en aquellas zonas afectadas (especificidad), lo que optimizaría los resultados con una mínima dosis, disminuyendo a su vez los indeseables y hasta incluso fatales efectos secundarios.



En segundo lugar, se debe controlar el tamaño del hidrogel, ya que, a modo de ejemplo, si se administra un hidrogel de un tamaño superior al óptimo por vía sanguínea, podrían obstruirse las vías sanguíneas; pero si se generan hidrogeles de dimensiones pequeñas tiene que asegurarse que estos no sean atacados por los glóbulos blancos, en cuyo caso su tamaño aumentaría. Más aún, es primordial tener un solo tamaño de partículas y no una amplia distribución de tamaños, para poder aseverar cual va a ser el comportamiento de los mismos en el organismo.

Son estas dos condiciones extras, las que dificultan mayormente la aplicación de los hidrogeles en biomedicina.

Entre otros materiales, las acrilamidas representan la familia de monómeros más usada para sintetizar hidrogeles inteligentes. A pesar de que resulta sencillo sintetizar diferentes acrilamidas por reacción de anhídrido o cloruro de ácido acrílico con aminas, la mayor parte de los hidrogeles fabricados usan el limitado grupo de monómeros comerciales. Es por ello que se propone sintetizar nuevos monómeros usando técnicas sintéticas (combinatoria, microondas, etc.) que permitan ampliar la diversidad química de los hidrogeles inteligentes disponibles. Estos monómeros se usarán para fabricar homopolímeros y copolímeros. Este último caso permitirá aumentar aún más las posibilidades de producir materiales con nuevas propiedades. Finalmente, los hidrogeles pueden integrarse en estructuras de mayor tamaño como películas autoensambladas capa-por-capita, nanopartículas y micropartículas. En una analogía con las estructuras biológicas, los distintos niveles de jerarquía contribuirán a crear propiedades únicas para la aplicación tecnológica de estos materiales. De hecho, cuando se habla de métodos sintéticos no se restringe a la síntesis orgánica de moléculas con esqueleto covalente sino que incluye a: i) los métodos fisicoquímicos de ensamblado de nanoestructuras por interacciones no-covalentes; ii) los métodos de construcción de "composites" como la interpenetración y iii) las reacciones de copolimerización.

Un área importante a destacar de la química actual es la que pertenece al desarrollo de materiales inteligentes biodegradables de nula toxicidad, su importancia no pertenece sólo al campo de la biomedicina, donde su aplicación permitiría mejorar los tratamientos médicos y tendría una eliminación limpia en el organismo por degradación, sino también a nivel ecológico. Y es que la generación de polímeros biodegradables no es menos importante en un mundo donde la generación de basura está en constante crecimiento al igual que su población. Lo que muestra la actualidad,



es que muchas de las ventajas de los materiales poliméricos se convierten en desventaja en el momento del desecho de los mismos. Si bien muchos de estos materiales podrían ser reutilizados o reciclados en su gran mayoría, lo cierto es que hoy estos desechos son un problema de difícil solución, particularmente en las grandes ciudades, ya que su tratamiento es complejo, costoso, y el volumen que ocupa este "descarte polimérico" es mayor que el de la basura convencional. Esto muestra la verdadera meta de la química de materiales actual: la elaboración de materiales comercializables, eficientes (en nuevas y diversas aplicaciones) que no representen una encrucijada para la salud y/o el ecosistema.

1.2. Síntesis asistida por microondas

El campo de síntesis de materiales es un área vasta de la química que se modifica a sí misma día a día, en total similitud con la evolución natural, en busca de nuevos caminos que posibiliten una síntesis más eficiente, económica y robusta en un menor tiempo. En los últimos años, el avance tecnológico le ha permitido al químico orgánico contar con nuevos equipos de síntesis y análisis, reactivos e instrumentación. Tal progreso se ve reflejado en una química orgánica más evolucionada al mismo tiempo que más diversa.

A pesar de ello, los procesos implícitos comunes en muchas síntesis como el calentamiento, siguen produciéndose en forma convencional. Esto es, se utilizan mantos calefactores, baños en aceite, entre otros procedimientos. Lo que sucede es que si bien estas metodologías no solo bastan sino que dan resultados satisfactorios en numerosos casos, en muchos otros, en especial cuando se trabaja sustratos orgánicos en largos períodos de calentamiento sumados a las altas temperaturas en las que comúnmente se trabaja, se llega a resultados no deseables como la descomposición de algún sustrato y hasta la descomposición térmica del producto esperado y recientemente sintetizado.

Una alternativa frente a estas dificultades podría darse mediante el uso de radiación de microondas. Este postulado tiene su base en numerosas y profundas investigaciones en síntesis que datan desde los años 70', cabe destacar que su utilización en síntesis orgánica pudo establecerse recién a comienzos de los 80'. Los motivos que llevaron a una tardía aparición de la química orgánica asistida por microondas fueron la escasez tanto de control como de reproducibilidad de los primeros hornos microondas domésticos utilizados para tal fin.



En los años posteriores, el desarrollo de nuevos hornos de microondas producidos específicamente para síntesis marcó un quiebre que se ve reflejado en el aumento exponencial de publicaciones científicas referidas a su uso a partir de los años 90’.

Según numerosos trabajos publicados desde entonces, la utilización de microondas en síntesis orgánica permitiría evitar las indeseables descomposiciones térmicas que sí se producen en el calentamiento convencional a la vez que optimizaría los rendimientos en muchos casos, disminuyendo siempre los tiempos necesarios para lograr dichos resultados¹⁵⁻²⁰.

1.3. Polímeros conductores

Los polímeros son materiales generalmente con propiedades aislantes. Sin embargo, existen en la actualidad polímeros con propiedades eléctricas tan buenas que se los puede considerar “metales sintéticos”.

La naturaleza conductora en estos polímeros reside en la existencia de una estructura molecular con dobles enlaces conjugados, si bien también depende del agregado de otras sustancias (agentes dopantes).

Puede pensarse que un material que no es un excelente conductor a la par de un metal carece de significancia, muy al contrario, el hecho de encontrar un material con características poliméricas y conductividad eléctrica ha permitido llevar la búsqueda de nuevos dispositivos energéticos más ecológicos, renovables y eficientes a una nueva escala. En este aspecto no hay que olvidar que aun cuando en la cabeza de cualquier adepto a las ciencias suene la frase “la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma”, las fuentes de energía han sido siempre las mismas (residuos fósiles o petróleo que tardaron millones de años en generarse) y su utilización provoca una transformación irreversible. A este hecho se le suman una población en expansión y una mayor demanda energética propia de la evolución tecnológica, haciendo que esa fuente sea cada vez más escasa y la salida de emergencia resplandeciente indique el camino hacia el desarrollo de nuevas fuentes energéticas.

Es así como en la actualidad se puede observar un vasto desarrollo de nuevas tecnologías basadas en el aprovechamiento de otras fuentes de energía, renovables y más ecológicas como la energía eólica o la energía solar. Aquí adquieren relevancia hacen los polímeros conductores, como nuevos bloques de construcción de materiales, como por ejemplo lo ha sido en el desarrollo de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs).



En base a todos estos antecedentes, la propuesta de estudio para esta tesis doctoral consistió en desarrollar nuevas vías de síntesis de monómeros como así también de polímeros en base a la síntesis orgánica tradicional aplicada a materiales comerciales o sintetizados y a nuevas moléculas desarrolladas en el transcurso de la tesis. Para ello se desarrollaron y adaptaron técnicas de caracterización para cada sistema de estudio con el fin de evaluar no sólo las propiedades de los materiales o moléculas desarrollados sino también con el fin de desarrollar una base teórica que permita hacer extensiva su aplicación a una familia de compuestos o materiales.

Finalmente se trabajó en conjugar las propiedades de polímeros con respuesta a estímulos o inteligentes con aquellos materiales poliméricos con propiedades eléctricas de interés (semiconductores), pudiendo desarrollar materiales con ambas propiedades enlazados físicamente y covalentemente.



“Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes ”



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

CAPÍTULO II

Objetivos



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

2.1. OBJETIVOS GENERALES

Los objetivos planteados para el trabajo de tesis fueron:

- Desarrollar métodos sintéticos para fabricar nuevos materiales basados en hidrogeles inteligentes con diversidad en las propiedades de interés.
- Generar nuevas vías de síntesis de polipirroles conductores.
- Desarrollar métodos de producción de nuevos materiales que conjuguen las propiedades de los polímeros inteligentes con la de los polímeros conductores.



2.2. OBJETIVOS PARTICULARES

Los objetivos particulares para este trabajo de tesis fueron:

- Desarrollar nuevos monómeros acrílicos con diversidad química en la parte nitrogenada de la amida a partir de la síntesis de monómeros azoicos y evaluar sus propiedades.
- Desarrollar nuevos monómeros acrílicos con diversidad química en la parte acídica de la amida mediante la síntesis de alquilacrilamidas y evaluar sus propiedades.
- Estudiar la vía de síntesis de Paal Knorr para la generación de nuevos monómeros pirrólicos N-sustituídos y aplicarlos a la síntesis de nuevos materiales poliméricos de naturaleza conductora.
- Evaluar ventajas y desventajas de la síntesis convencional y con asistencia de microondas aplicadas a la síntesis de monómeros acrílicos y pirrólicos.
- Generar nuevos materiales poliméricos conductores a través de la postmodificación de matrices poliméricas de naturaleza conductora.
- Desarrollar nuevos materiales que conjuguen las propiedades de los materiales inteligentes y conductores de naturaleza polimérica.



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "



“Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes ”

CAPÍTULO III

Antecedentes

3.1. Polímeros. Definiciones²¹

Un **polímero** es una molécula de origen **natural** o **sintético** de gran tamaño formada a partir de unidades moleculares simples que se mantienen unidas por enlaces covalentes. La denominación "polímero" deriva del griego *poly*, que significa "mucho" y *meros* que significa "partes". Tal como su denominación implica, en un polímero aquellas unidades constitutivas o **monómeros** cientos o miles, o cientos de miles de veces generando una estructura molecular de dimensiones extraordinarias que muchos han optado por llamar **macromolécula**.

El proceso mediante el cual se logra el enlace covalente entre las unidades monoméricas se denomina **polimerización**. La misma puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas. La elección de una u otra técnica deriva no sólo del monómero en particular que quiera polimerizarse sino también de las propiedades buscadas en el producto de polimerización.

Los polímeros pueden clasificarse teniendo en cuenta el tipo de cadena que se genera al unirse los monómeros. En este caso se encuentran:

Polímeros lineales: en donde el polímero puede representarse como una cadena con un principio y un final.

Polímeros ramificados: en donde se observan cadenas secundarias enlazadas a la cadena polimérica principal.

Polímeros red o tridimensionales: en donde las diferentes cadenas poliméricas principales se encuentran unidas covalentemente entre sí, formando una sola unidad.

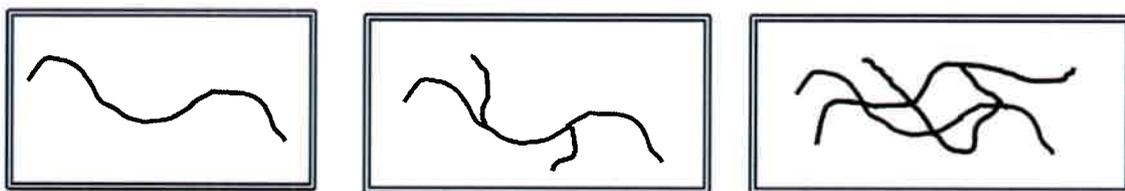


Figura 1. Diferentes polímeros según el tipo de cadena generada

Otra clasificación más detallada puede plantearse para aquellos polímeros ramificados en términos de la orientación espacial o **tacticidad** de las cadenas laterales. En función de las orientaciones posibles se encuentran:

Polímeros isotácticos: aquellos donde los grupos o cadenas laterales poseen igual orientación espacial.

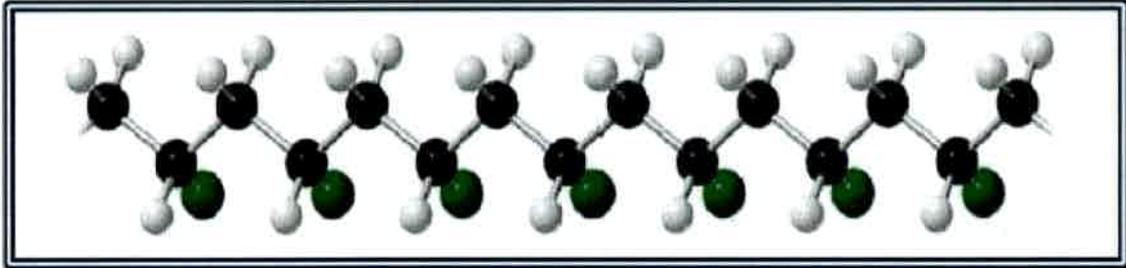


Figura 2. Polímero isotáctico (polipropeno, PP)

Polímeros sindiotácticos: aquellos donde los grupos o cadenas laterales se encuentran orientados alternadamente hacia arriba y debajo de la cadena polimérica principal.

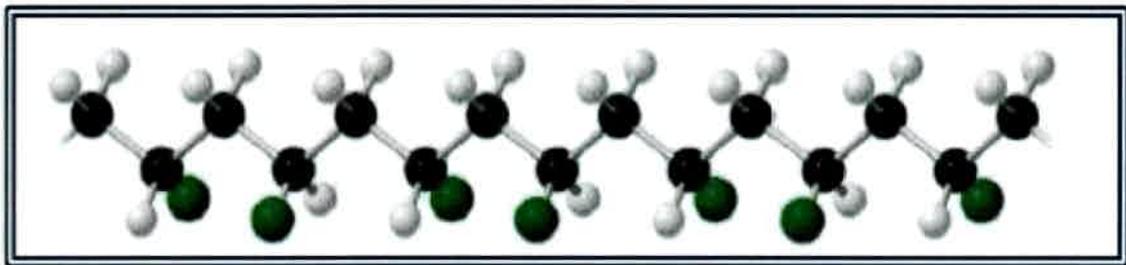


Figura 3. Polímero sindiotáctico (polipropeno, PP)

Polímeros atácticos: aquellos donde la orientación espacial de los grupos o cadenas laterales es al azar.

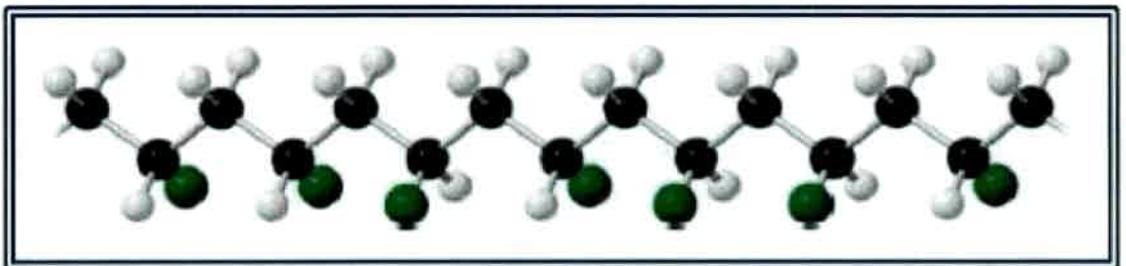


Figura 4. Polímero atáctico (polipropeno, PP)

En el proceso de polimerización la formación de la cadena polimérica puede darse por la unión de una única unidad monomérica, formando lo que se denomina un **homopolímero**, o bien puede formarse de la unión de dos unidades monoméricas diferentes o tres, dando lugar a un **copolímero** o un **terpolímero** respectivamente. La naturaleza y disposición de estas unidades monoméricas, impartirán las propiedades observadas en el polímero final.

Poniendo a consideración la disposición de unidades monoméricas diferentes (que por simplicidad se llamarán "A" y "B") en un copolímero, los mismos pueden clasificarse según:

Copolímeros estadísticos: aquellos polímeros cuya distribución de unidades monoméricas diferentes responde a leyes estadísticas. Dentro de este grupo se encuentran los **copolímeros al azar** o **copolímeros random**, en donde la distribución de las unidades monoméricas es completamente al azar,

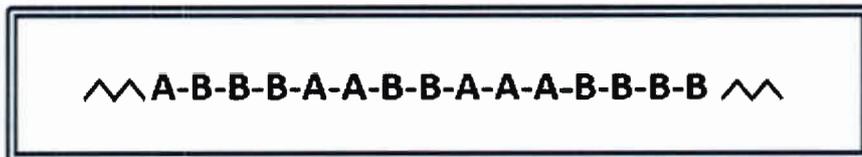


Figura 5. Copolímero estadístico

Copolímeros alternados: aquellos en donde sus unidades monoméricas se disponen perfectamente alternados a lo largo de la cadena polimérica.

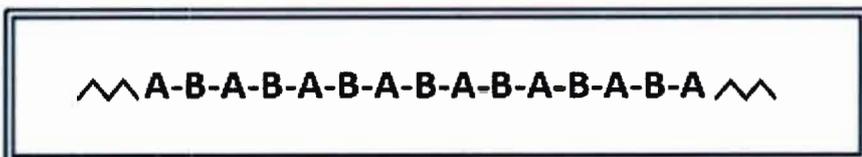


Figura 6. Copolímero alternado

Copolímero bloque: son aquellos polímeros lineales donde cada unidad monomérica se presenta en grandes secuencias denominadas bloques



Figura 7. Copolímero bloque

Copolímeros de injeto o Graft: Son copolímeros ramificados en donde las ramificaciones se forman a partir de unidades monoméricas diferentes a las que engendraron la cadena polimérica principal.

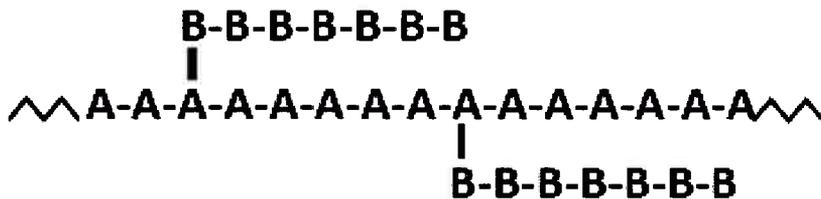


Figura 8. Copolímero de injeto

Cabe destacar que, a diferencia de los dos primeros copolímeros presentados, los polímeros boque y los polímeros de injeto presentan propiedades características de cada unidad monomérica.

Una última clasificación puede pensarse en función de las propiedades finales presentadas por el polímero. Aquí aparecen:

Fibras: se denominan como tales a aquellos polímeros que poseen alto módulo de elasticidad (resistentes a la tensión), y baja extensibilidad, debido a la disposición ordenada de sus cadenas lineales, lo cual permite mediante su hilado generar materiales muy resistentes como chalecos antibalas o bien vestimenta de alta calidad ya que no son deformables.

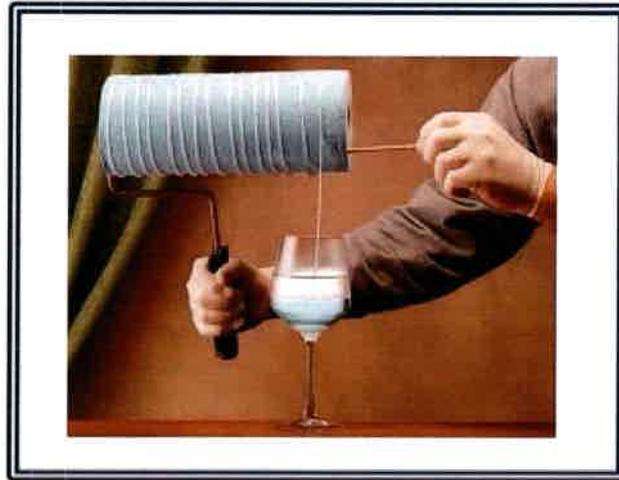


Figura 9. Síntesis e hilado de fibra de Nylon

Elastómeros: en esta denominación se encuentran los polímeros que presentan, a diferencia de las fibras, un alto grado de extensibilidad puesto a que poseen un bajo módulo de elasticidad. La característica principal de estos polímeros es que una vez retirado el esfuerzo (tensión), el polímero vuelve a su forma original.



Figura 10. Plantación de Caucho en Australia. Los árboles poseen cortes en su corteza para extracción de látex, un elastómero natural.

Plásticos: en este grupo están los polímeros que, cuando son sometidos a un esfuerzo muy grande, se deforman irreversiblemente.

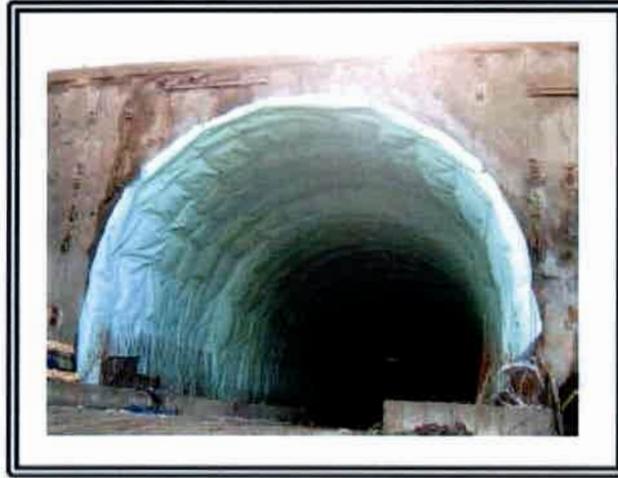


Figura 11. Película de polietileno Inncofilm que se puede utilizar en diversas aplicaciones de la construcción, tales como, tareas de solado, protección del hormigonado en tiempos fríos o, por ejemplo, como barrera de vapor

Resinas: dentro de este grupo de polímeros se encuentran aquellos polímeros que, por tener una estructura entrecruzada forman un material que no puede fundirse. Dentro de este grupo se encuentran polímeros de gran valor y utilidad como poliuretano, resinas fenólicas y resinas epóxicas, entre otros.



Figura 12. Antiguo teléfono de bakelita, una resina polimérica

Plásticos de ingeniería: en este último grupo se encuentran los polímeros que, poseen una elevada rigidez, elevada resistencia al calor y por ende alta temperatura de reblandecimiento. Estas características explican su elevada utilización ya sea doméstico o en la construcción.



Figura 13. Humor gráfico acerca de las cualidades del teflón, un plástico de ingeniería

3.2. Síntesis de polímeros

La síntesis de polímeros puede llevarse a cabo por los diferentes mecanismos, dando lugar a la formación de todos los tipos de polímeros detallados anteriormente. La primera clasificación de métodos de síntesis se debe a Carothers y se basa en la comparación de la estructura polimérica y las unidades que la engendraron. Resultan así dos tipos de síntesis: la polimerización por adición y la polimerización por condensación.

3.2.1. Polimerización por adición

La polimerización por adición genera una cadena polimérica idéntica a las unidades monoméricas mediante las cuales se formó. Esto significa que existen productos secundarios en la reacción de polimerización por adición. La reacción de polimerización por adición es característica de compuestos vinílicos, entendiendo por tales compuestos que poseen dobles enlaces.

3.2.2. Polimerización por condensación

La polimerización por condensación produce una cadena polimérica que difiere en algunos átomos con la unidad monomérica a partir de la cual se formó. Esto significa

que, siempre que exista una polimerización por condensación, van a existir productos secundarios tales como H₂O o HCl.

Si bien la clasificación de Carothers fue de gran ayuda en su comienzo, con el correr de los años mostró no ser satisfactoria. Flory propuso entonces una nueva clasificación (aunque la clasificación de Carothers no ha sido descartada) basada en los mecanismos por los cuales se lleva a cabo a polimerización. Aparecen entonces la polimerización paso a paso y la polimerización por crecimiento de cadena.

La polimerización por crecimiento paso a paso que se ejemplifica en la figura 14 se da cuando el crecimiento se da únicamente por la reacción entre dos especies moleculares cualesquiera con capacidad de reaccionar.

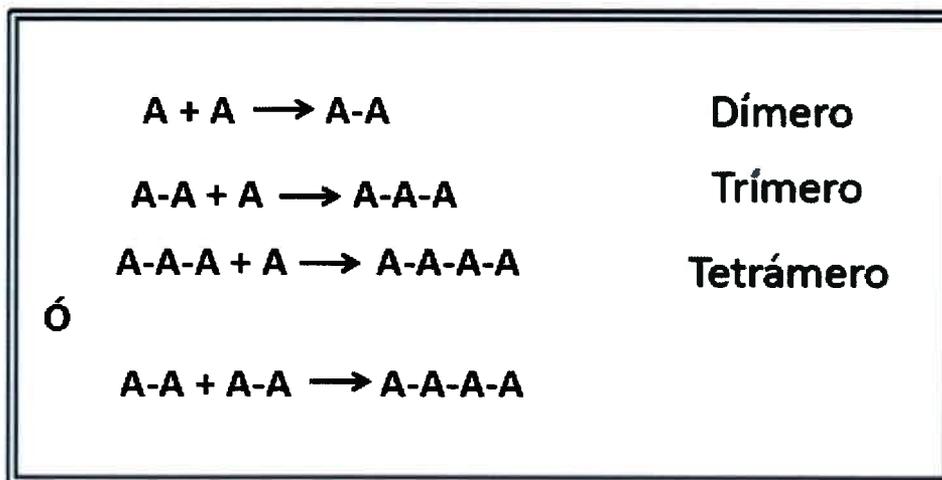


Figura 14. Esquema de polimerización paso a paso. "A" representa las moléculas de monómero

Por el contrario, en la polimerización por crecimiento de cadena, dicho crecimiento sólo se da por la reacción de un monómero con un grupo terminal reactivo de la cadena en crecimiento (figura 15).

La principal diferencia entre ambas radica en que, en la polimerización paso a paso, el monómero se consume rápidamente en los primeros estadios de polimerización dando lugar a un grado de polimerización (DP) bajo. Por el contrario, en la polimerización por

crecimiento en cadena el monómero se consume gradualmente a lo largo de la reacción obteniendo así grados de polimerización mayores que los que se obtienen de la polimerización paso a paso.

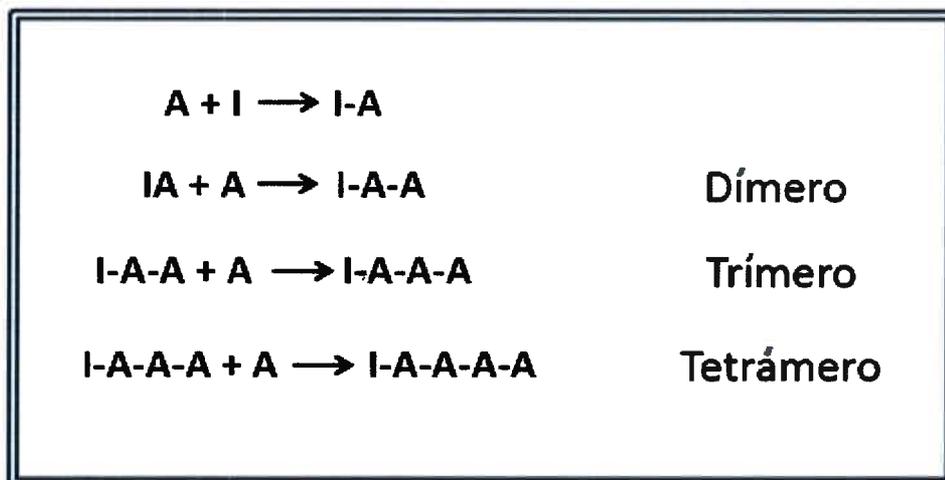


Figura 15. Esquema de polimerización por crecimiento de cadena. "A" representa las moléculas de monómero e "I" el iniciador

3.2.3. Polimerización paso a paso

La polimerización paso a paso sucede en presencia de un monómero con dos grupos funcionales reactivos diferentes (funcionalidad dos) o bien entre dos monómeros difuncionales diferentes. En esta condensación, la reacción sucede simultáneamente en ambas funcionalidades por un encuentro azaroso entre ambas y por tanto puede aplicarse las leyes del azar para desarrollar un modelo de polimerización paso a paso. Esto significa que no existen diferencias cinéticas entre la velocidad de reacción de un monómero, un oligómero cualquiera o una cadena polimérica de mayor tamaño. Por esta razón, el polímero obtenido tendrá una distribución amplia de tamaños. Sin embargo la manipulación de las condiciones de reacción puede dar lugar a la formación de cadenas poliméricas de mayor tamaño, tales como concentraciones estequiométricas de ambos monómeros, alta pureza de los mismos y utilización de reacciones de alto grado de rendimiento.



Si se denomina N_0 al número de moléculas iniciales de reactivo y N al número de moléculas presentes en el reactor luego de la polimerización, el grado o avance de polimerización resulta,

$$DP = N_0 / N$$

Ecuación 1

Y el grado de conversión puede describirse por,

$$p = X = (N_0 - N) / N_0$$

Ecuación 2

A partir de la cual se puede reescribir el grado de polimerización como,

$$DP = 1 / (1 - X)$$

Ecuación 3

3.2.4. Polimerización en cadena

Los dobles enlaces presentes en compuestos vinílicos pueden ser activados por la presencia de especies químicas denominadas iniciadores.

Un iniciador es una molécula inestable o reactiva que puede liberar al medio de reacción especies altamente reactivas como radicales libres, iones o complejos de coordinación, y dependiendo de cual sea su naturaleza va a dar lugar a diferentes tipos de polimerizaciones ya sea radicalaria (cuando el iniciador genera radicales libres), iónica (cuando el iniciador genera aniones o cationes), o por coordinación (donde se utilizan catalizadores estereoespecíficos de Ziegler- Natta).

Cualquiera sea su naturaleza, estas especies reactivas son las encargadas de comenzar (de ahí la denominación iniciadores), desarrollar y finalizar la polimerización, siendo estos tres pasos las etapas mecánicas de polimerización.

Iniciación. Una molécula de iniciador se descompone generando las especies reactivas que reaccionarán con una molécula de monómero. Se forma entonces una

especie monomérica reactiva, el primer eslabón de la cadena polimérica (paso a, figura 16).

Propagación. En esta etapa se agregan eslabones al eslabón inicial haciendo crecer en tamaño a la cadena polimérica. Esta reacción se lleva a cabo mediante la reacción del eslabón monomérico reactivo inicial y una molécula de monómero. Se generan aquí una nueva cadena polimérica reactiva y una molécula monomérica reactiva (paso b, figura 16).

Terminación. En esta etapa se interrumpe el crecimiento de la cadena polimérica. Esto se genera por la reacción de dos especies activas, de naturaleza polimérica (cadena polimérica reactiva) o bien por la reacción de una cadena polimérica reactiva con una especie reactiva proveniente del iniciador (pasos c y d, figura 16).

3.2.5. Copolímeros de gran valor. Polímeros bloque

Dentro del grupo de los copolímeros, se destacan los copolímeros bloque y los copolímeros de injerto, que fueron definidos anteriormente.

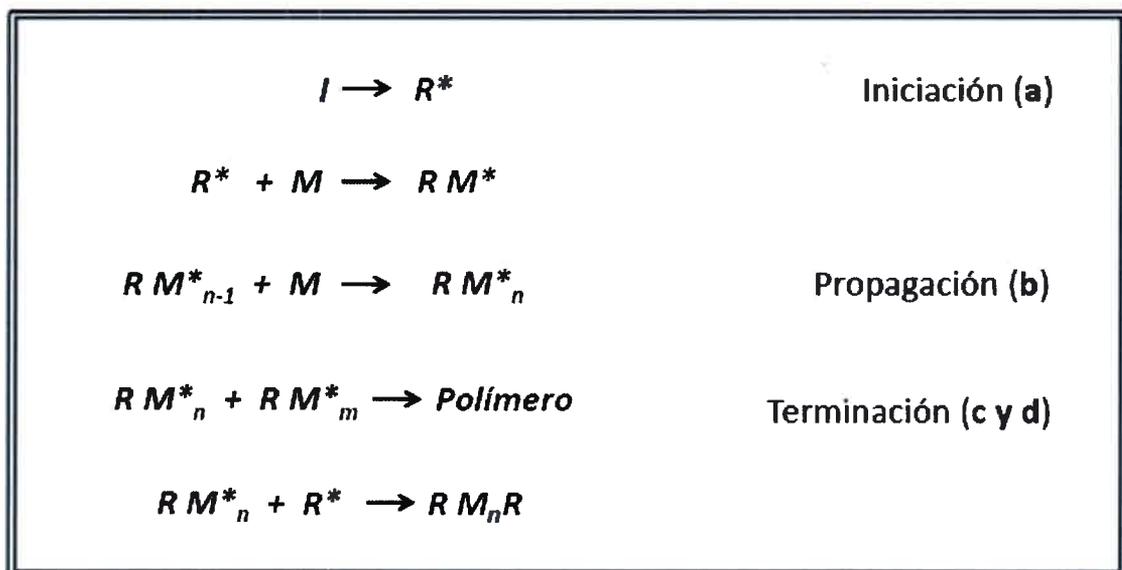


Figura 16. Mecanismo de polimerización por crecimiento de cadena

La importancia de estos copolímeros radica que, en ellos, las propiedades de cada uno de los monómeros (las características que tendrían en una matriz polimérica) se



mantienen en la matriz conjugada, permitiendo diseñar materiales que conjuguen propiedades de interés de los materiales de partida sin perder ninguna de ellas.

La síntesis de polímeros bloque se realiza generalmente a través del uso de "polímeros vivo". Un polímero vivo se genera mediante la polimerización de un monómero "A" en condiciones controladas tales que las cadenas poliméricas generadas crecen a igual velocidad y de forma paralela dando cadenas con una dispersión muy baja de tamaños, en donde la unión de una nueva unidad monomérica a la cadena puede ser interrumpida generando una cadena reactiva latente, denominada polímero vivo.

Una vez generado el primer bloque Poli-A, se procede de igual modo en presencia de un monómero B generando entonces un polímero bloque Poli-A-b-Poli-B. Esta secuencia puede continuarse generando un mayor número de bloques.

Esta síntesis ha sido aplicada con éxito utilizando diferentes métodos como la polimerización aniónica, la polimerización por coordinación de Ziegler-Natta, la polimerización por apertura del anillo o bien en presencia de agentes de transferencia de cadena.

3.2.5.1. Síntesis de polímeros bloque por agentes de transferencia de cadena.

Polimerización por adición fragmentación, RAFT

Szwark²² fue el primero en describir, en 1956, un polímero viviente haciendo referencia a la polimerización aniónica. Si bien Webster²³ sería el encargado de, años más tarde, desarrollar las bases para el entendimiento de la polimerización viviente, sería Szwark el primero en demostrar su existencia generando poliestireno de baja dispersidad y luego aumentando su peso molecular mediante la reacción de éste con estireno.

Desde entonces muchos estudios han sido realizados generando diferentes técnicas de polimerización controlada tales como la polimerización radical libre controlada (SFRP por sus siglas en inglés), la polimerización por transferencia atómica (ATPR por sus siglas en inglés) y la polimerización por adición fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT por sus siglas en inglés). Los tres métodos mencionados difieren únicamente en su mecanismo de polimerización. Aun así, la polimerización RAFT se considera más versátil debido a que puede aplicarse a un mayor número de monómeros, entre los que se encuentran alquenos, monómeros estirénicos, y compuestos acrílicos como metacrilatos o acrilamidas. Además, la polimerización RAFT puede llevarse a cabo en condiciones similares a una polimerización tradicional



radicalaria en presencia de un agente de transferencia de cadena adecuado, o CTA por sus siglas en inglés.

La técnica de polimerización RAFT fue introducida en 1998 por Rizzardo, Moad y Thang²⁴⁻²⁵ en donde se describió la versatilidad de la síntesis de polímeros vivientes utilizando compuestos ditiocarbónicos como agentes de transferencia de cadena.

El mecanismo de esta reacción de polimerización controlada supone la iniciación por un iniciador convencional tal como un azocompuesto (por ejemplo azobisisobutironitrilo conocido como AIBN por sus siglas) o un peróxido. La adición del monómero al radical generado es rápida, produciendo oligómeros radicalarios típicos de una polimerización radicalaria. Sin embargo, en las primeras instancias de polimerización, la adición de los radicales generados se dan sobre el agente de transferencia de cadena, generando una especie radical intermedia. Estas especies sufren una fragmentación que puede derivar en la generación de una especie durmiente CTA y una especie radicalaria o bien, regenerando el material de partida por la vía inversa de reacción. Las especies radicalarias producidas son lábiles a reaccionar con un macro-CTA durmiente generando una nueva especie propagadora. Este proceso que se considera de "pre-equilibrio" continua hasta que todos los CTA son activados, este proceso ocurre rápidamente de modo que la mayor proporción de cadenas se genera y crece simultáneamente, dando polímeros con una distribución de peso molecular baja.

Un parámetro de control importante lo constituye la relación de iniciador y agente de transferencia de cadena ó $[CTA] / [I]$. La relación descrita debe ser grande, para garantizar que las cadenas poliméricas sean generadas únicamente por los fragmentos R^* .

La etapa de propagación en la polimerización RAFT se asemeja nuevamente al descrito para la polimerización radicalaria, adicionando R^* al monómero generando cadenas oligoméricas P_m^* .

Sin embargo y a diferencia de los que ocurre en una polimerización radicalaria, en una polimerización RAFT la ocurrencia del paso de terminación es muy baja. Lo que aquí ocurre en mayor medida es una reacción de transferencia de cadena reversible con un CTA durmiente o un macro CTA.

En el equilibrio principal se produce un intercambio rápido de los grupos finales ditióéster de las especies durmientes y propagadoras, dando lugar a la formación de especies poliméricas idénticas.

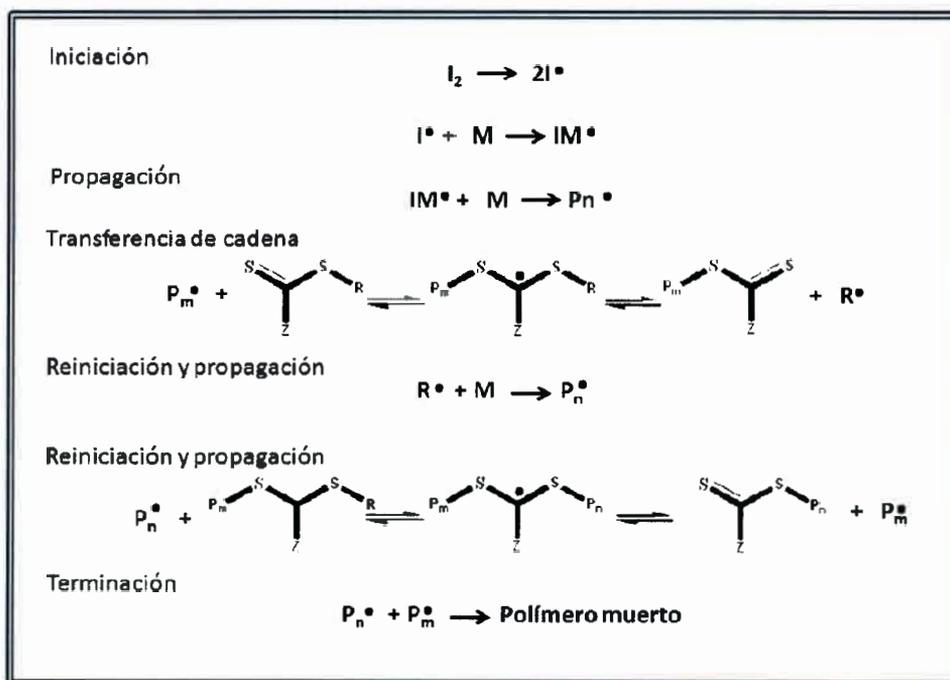


Figura 17. Mecanismo de polimerización RAFT

3.3. Polímeros entrecruzados. Hidrogeles²⁶

Los hidrogeles son polímeros entrecruzados formados por polimerización radicalaria de monómeros vinílicos en presencia de un agente entrecruzante. El entrecruzador es también un monómero, pero con funcionalidad mayor a 2, de esta forma, la adición de una pequeña proporción de entrecruzador da como resultado la unión de las cadenas poliméricas individuales generando una red tridimensional que asemeja a una "esponja". La naturaleza del monómero y la proporción de agente entrecruzante utilizado otorgan las propiedades a la esponja polimérica final.

La naturaleza hidrofílica de las cadenas poliméricas poseen una buena interacción con el agua, sin embargo, la estructura entrecruzada presente en los hidrogeles impide la solubilidad en el medio. Se obtiene entonces un material con capacidad de absorción de agua. Esta propiedad inherente a los hidrogeles es de alto valor tecnológico puesto a que permitió su utilización como material de absorción, transporte y liberación tanto de agua como de diferentes moléculas de interés.

Desde la aparición del primer hidrogel sintético, su estudio y aplicación ha ido en aumento superando las fronteras de la industria alimenticia instalándose en la industria farmacéutica y medicinal²⁷⁻³⁷.

Al igual que para los polímeros se encuentra más de una clasificación para los hidrogeles. Los mismos pueden ser clasificados teniendo en cuenta la naturaleza de los monómeros utilizados (hidrogeles neutros o iónicos), la cantidad de monómeros utilizados (homopolímero o copolímero), o bien por su estructura (hidrogeles no porosos, microporosos, mesoporosos o macroporosos)³⁸⁻³⁹.

3.3.1. Hidrogeles inteligentes

La clasificación "hidrogeles inteligentes" abarca a toda una familia de polímeros entrecruzados que cambian drásticamente su capacidad de absorción o grado de hinchamiento por acción del medio externo. En la mayoría de estos materiales puede encontrarse una condición crítica en donde ocurre el cambio drástico de volumen que acompaña al cambio en el grado de hinchamiento. Esta condición crítica se denomina "transición de fase" y se caracteriza por pasar de un estado hidrofílico o desenrollado a un estado enrollado o globular⁴⁰ ("*coil to globule transition*" en inglés) como puede verse en la figura 18. La verdadera potencialidad de esta transición queda expuesta cuando se tiene en cuenta la naturaleza reversible que posee.

La condición crítica en la cual se da la transición de fase del gel está ligada a la fuerza de las interacciones presentes en la matriz polimérica hinchada⁴¹, y a otros parámetros externos como la presión osmótica⁴²⁻⁴⁴, la temperatura⁴⁵, entre otros⁴⁶.

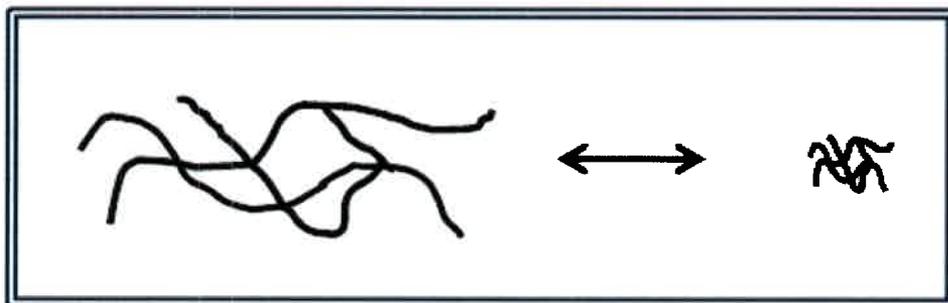


Figura 18. Transición desenrollado-globular en hidrogeles



Dentro de estas interacciones se encuentra la elasticidad de la red (su módulo de elasticidad), el movimiento browniano, la interacción del tipo intermolecular (aunque hay que tener presente que un hidrogel es una única gran molécula) gel-gel o gel-solvente.

3.4. Síntesis orgánica por asistencia con microondas

3.4.1. Teoría de calentamiento por radiación de microondas

Se denomina radiación de microondas a aquella que ocupa el espectro electromagnético comprendido entre la radiofrecuencia y la radiación infrarroja. Esto es, a la radiación que se corresponde con frecuencias que van desde los 300 GHz a los 300 MHz, o lo que es equivalente, a radiaciones cuyas longitudes de onda oscilan entre 1 mm y 1 m⁴⁷.

Esta radiación se aplica fundamentalmente con dos finalidades: la transmisión de Información (telecomunicaciones) y la transmisión de energía, haciendo uso de todo el rango de energías de microondas. Por este motivo, se fijan frecuencias específicas para cada aplicación disminuyendo con esto posibles interferencias. La frecuencia establecida para los microondas convencionales (de uso doméstico) es de 2,45 GHz⁴⁷, aunque puede encontrarse alguna otra frecuencia comercializable.

La irradiación con microondas puede tener distintos resultados dependiendo del tipo de material que está siendo expuesto a ellas. Esto es, si se irradia sobre un material conductor las microondas se reflejan, por el contrario si se irradia sobre un aislante con buenas propiedades dieléctricas el mismo es penetrado por las microondas sin absorción alguna; por último, si se irradia un material que no es buen dieléctrico las microondas son absorbidas, como es el caso del agua.

Este último caso se explica poniendo en consideración a los dipolos, sean permanentes o inducidos, que existen en estos materiales o sustancias ya que son estos dipolos los que permiten la absorción de la energía electromagnética de las microondas al reorientarse según sea el campo eléctrico, dando a su vez lugar a lo que se conoce como calentamiento por efecto dieléctrico.

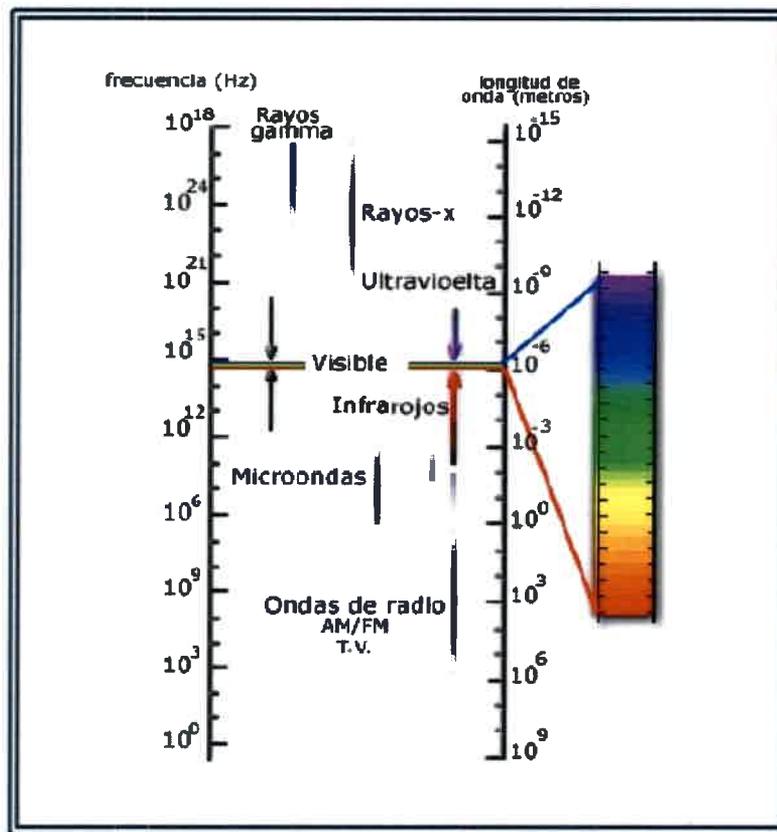


Figura 19. Espectro electromagnético

El calentamiento dieléctrico, a diferencia del calentamiento convencional, es dependiente de la frecuencia ya que es la misma frecuencia a la cual debe oscilar el dipolo para seguir al campo. Por ejemplo, en el caso extremo de una frecuencia muy alta los dipolos no pueden seguir al campo y permanecen por tanto no afectados por él; si por el contrario la frecuencia es tal que el dipolo puede orientarse según el campo con un cierto retraso (pérdida de polarización) la interacción entre el dipolo y el campo generan una pérdida energética traducida en el material como calentamiento. Resulta evidente entonces que una mayor diferencia de fases entre el dipolo y el campo generan un calentamiento por efecto dieléctrico más pronunciado.

Ahora bien, teniendo en cuenta la frecuencia fija a la cual trabajan los microondas más usados es notable que la diferencia de fases entre el campo eléctrico y la rotación del dipolo queda definida por qué tanto dista de 2,45 GHz la rotación de los dipolos del material en cuestión.

Datos experimentales muestran que compuestos de constantes dieléctricas altas tales como agua, dimetilsulfóxido (DMSO), o N,N-dimetilformamida (DMF) absorben



fácilmente la energía de las microondas mientras que aquellos compuestos de polaridad baja o nula se muestran indiferentes a esta irradiación⁴⁸.

A pesar de ello, basta comparar las diferencias en el calentamiento producido por las microondas en compuestos de constante dieléctrica similares, acetona y etanol por ejemplo, para notar que no es esta constante dieléctrica el único factor que define el calentamiento. En el caso citado, la temperatura que alcanza el etanol es por mucho superior a la alcanzada por la acetona.

Estas discrepancias muestran que para conocer el comportamiento de un material o compuesto frente a la radiación de microondas debe conocerse no sólo si éste absorbe las microondas sino además qué capacidad tiene el material para convertir esa energía absorbida en calor para una determinada frecuencia y temperatura.

Para calcular qué capacidad tiene un compuesto para convertir la energía de microondas absorbida en calor a una dada frecuencia y temperatura se utiliza δ , denominada tangente de pérdida, que queda determinada por la ecuación 4, donde ϵ'' es la pérdida dieléctrica que mide la eficiencia con que la energía absorbida es convertida en calor y ϵ' es la constante dieléctrica, que representa la capacidad del material de polarizarse por acción de un campo eléctrico. Tanto ϵ'' como ϵ' dependen de la temperatura.

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

Ecuación 4

El empleo de la radiación de microondas en síntesis otorga importantes beneficios en comparación a la síntesis tradicional. Si bien resulta evidente la reducción del tiempo de reacción, existen cuantiosas publicaciones científicas donde se reportan ventajas tales como reducción de energías de activación que han llevado y llevan a controversias. Por un lado se postula, en base a la teoría de Arrhenius, que la velocidad aumenta por dos modos: el factor pre-exponencial (A) y el cambio de energía libre del proceso (ΔG).

$$K = A e^{-\Delta G / RT}$$

Ecuación 5

El efecto estaría por ende relacionado con la excitación individual de modos vibracionales, por acción de las microondas, cambiando la superficie de reacción.

A pesar de ello, existen otras posturas como la aportada por Mingos²⁰, cuyos trabajos apuntan a un sobrecalentamiento del solvente resultante de la irradiación con microondas como causante del aceleramiento de la velocidad de reacción. Resulta de estos datos que aun cuando ϵ'' y ϵ' dependen de la temperatura, el incremento de la misma aumentaría el factor $\tan \epsilon''/\epsilon'$ lo que experimentalmente se expresaría como un aumento de la velocidad de calentamiento del solvente durante la irradiación con microondas, limitando con ello la formación un núcleo de ebullición ("boiling nuclei").

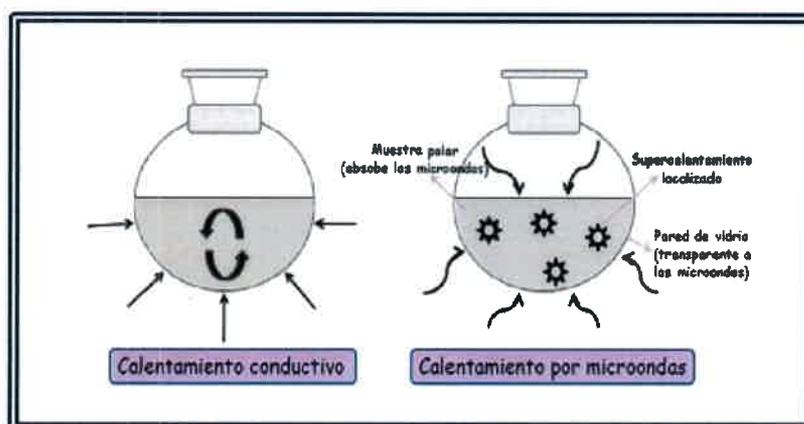


Figura 20. Diferentes mecanismos de calentamiento

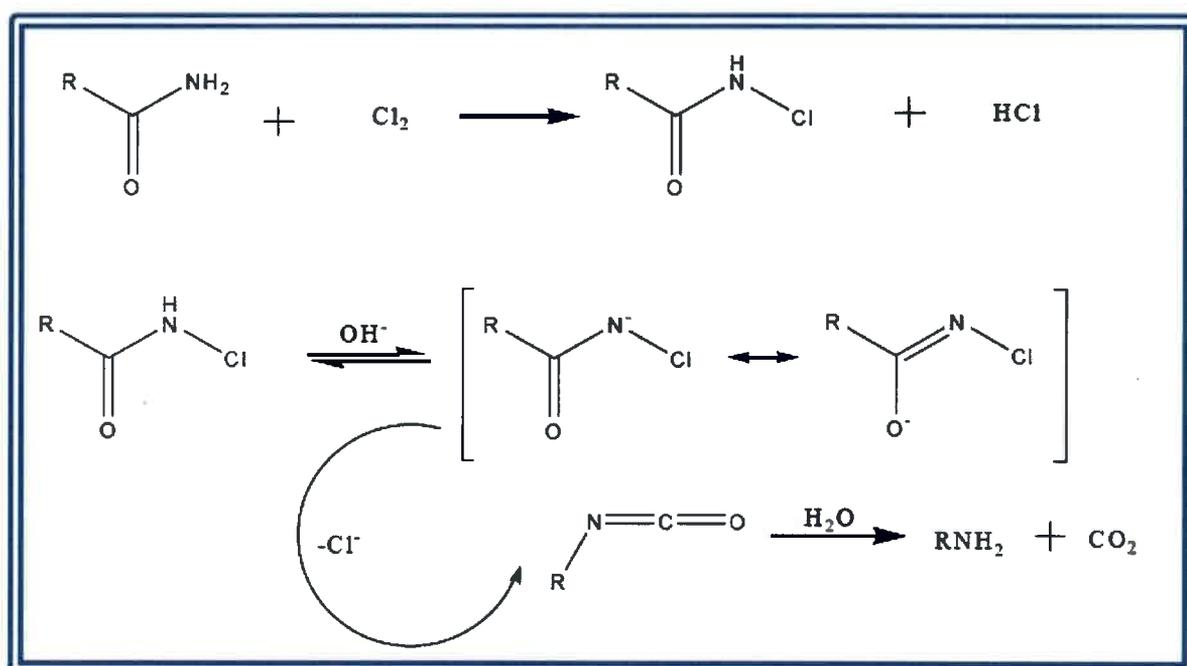
Este fenómeno se describe como sobrecalentamiento, y puede generar puntos de ebullición de solventes en 40 °C superiores a sus valores normales⁴⁹. Mingos^{50,51} postula además, que el sobrecalentamiento causado por acción de las microondas puede provocar una reducción de 10 a 15 veces el tiempo de reacción respecto al que se obtendría con un calentamiento convencional.

3.5. Síntesis de aminas a partir de amidas. Reacción de Hofmann

Teniendo en cuenta la potencialidad y el amplio uso ya establecido de las poliacrilamidas, especialmente aquellas que forman estructuras tridimensionales o hidrogeles, resulta interesante explorar la posibilidad de modificar grupos amidas presentes en una matriz polimérica para mejorar sus propiedades o para generar nuevas propiedades.

Dentro de esta línea de acción surge, con todo su potencial, la aplicación de la vía de degradación de Hofmann⁵²⁻⁵⁴ para generar grupos amina que pueden ser utilizados como tal o derivatizados para producir otros grupos funcionales de interés.

La degradación de Hofmann supone el tratamiento de una amida con un halógeno en presencia de álcali. Esta reacción llevada a cabo en medio acuoso genera aminas primarias tal como se muestra en el esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo de reacción para la síntesis de aminas por Hofmann

Si bien esta síntesis ha sido estudiada y aplicada ampliamente especial cuidado debe ponerse los productos secundarios tales como ureas o acetilureas.

3.6. Materiales conductores

La conductividad eléctrica se define como la capacidad que posee un dado material para dejar pasar a través de sí la corriente eléctrica. Dicha propiedad se mide en unidades de Siemens por centímetro (S/cm). Según cuál sea la conductividad entonces, será clasificado un cierto material como aislante, semiconductor o conductor, como se muestra en la siguiente gráfica:

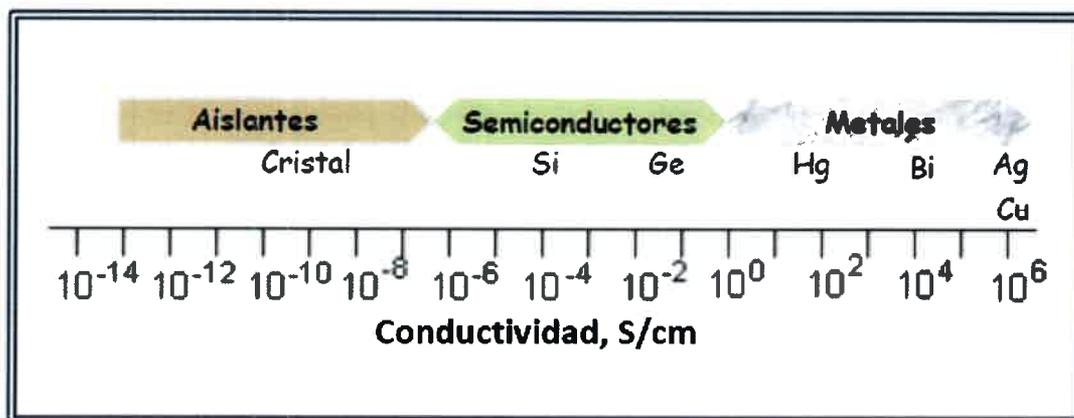


Figura 21. Conductividad para distintos materiales

Para entender los procesos que dan origen a la conductividad en los distintos materiales hay que recurrir a la denominada "teoría de capas"⁵⁵.

3.6.1. Teoría de capas

Cuando los átomos se encuentran aislados unos de otros, poseen un cierto número de niveles energéticos discretos. Si en cambio se considera un conjunto de un número importante de los mismos, la realidad energética es otra. Esto se debe a que, cuando los átomos se aproximan entre sí (supóngase n átomos), sus niveles energéticos comienzan a solaparse, generándose la interacción que se traduce en un desdoblamiento de cada nivel energético en n niveles de energías mínimamente diferentes. Si se traslada este ejemplo al campo de lo macroscópico (10^{23} átomos), el resultado es un desdoblamiento de orbitales muy grande y por el contrario su espaciado es por consiguiente casi un continuo de niveles. Se habla entonces de bandas energéticas. Estas bandas, denotadas permitidas, se encuentran espaciadas por una cierta distancia que se denota a su vez como bandas prohibidas. El ancho de las bandas depende de cada átomo en particular y del tipo de enlace que éste posea en el sólido. Al espaciado que existe entre la banda más energética ocupada por electrones (también denotada banda o capa de valencia o bien HOMO por sus siglas en inglés) y la banda menos energética desocupada (banda o capa de conducción o bien LUMO por sus siglas en inglés) se lo distancia entre capas o *band gap*. Es entonces la posibilidad o imposibilidad del salto electrónico desde la banda de valencia a la banda de conducción la que determina la conductividad macroscópica observable

en un material. Esto es, a menor distancia entre capas, mayor conductividad y viceversa. Cabe destacar que en el caso particular de los materiales aislantes la capa de valencia se encuentra llena de electrones lo cual dificulta el paso de los mismos a la banda de conducción, y que, en el caso de los semiconductores tanto la banda de valencia como la de conducción se encuentran sólo parcialmente llenas con lo cual dicho salto se vuelve más sencillo. Resta entonces el análisis de los materiales conductores. Aquí, no existe una distancia entre bandas, esto implica que las bandas de valencia y conducción se encuentran solapadas formando una única banda.

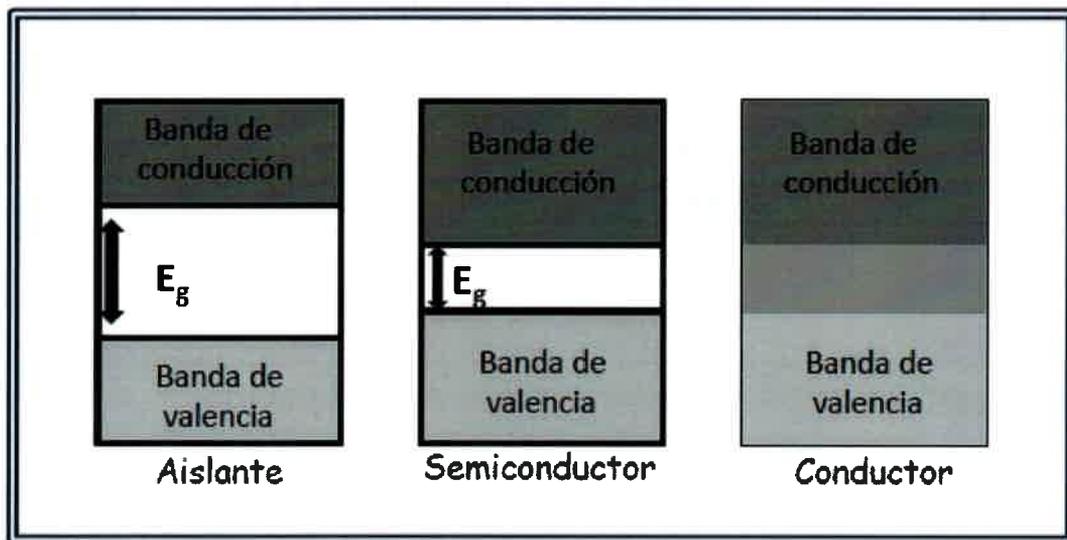


Figura 22. Representación esquemática de la estructura de bandas para un material aislante, semiconductor y conductor

3.6.2. Conductividad en polímeros

Los polímeros conductores pueden ser de dos clases, polímeros conductores intrínsecos y polímeros conductores extrínsecos⁵⁶⁻⁵⁸. En el caso de los polímeros conductores extrínsecos, se trata de materiales compuestos, usualmente por termoplásticos y una carga. Por ej: negro de humo. Aquí, cuando se alcanza la concentración de percolación, los caminos se unen dando como resultado la conducción en el material. Cuando se habla de polímeros conductores intrínsecos, se hace referencia a aquellos materiales que presentan conductividad ya sea por su estructura intrínseca o por modificaciones en la misma. Por ejemplo, la existencia de



un sistema de dobles enlaces conjugados permite a los electrones moverse por deslocalización dentro de esta estructura, permitiendo la conducción eléctrica. Así mismo, la conductividad puede generarse por la presencia de solitones, polarones y bipolarones. En el caso del acetileno por ejemplo, la existencia de un sistema de enlaces conjugados que permita la deslocalización electrónica no genera una conductividad buena, y es que esta condición si bien es necesaria no resulta suficiente para conferirle al material capacidad de conducción.

A pesar de ello, tal cual se demostró en 1977⁵⁹, el agregado de yodo como catalizador en la reacción de polimerización de acetileno para la obtención del poliacetileno resulta en un polímero cuya conductividad asemeja a la del cobre metálico. Lo que sucede tanto aquí como en los demás polímeros conductores es que, si estos se encuentran en presencia de una agente dador o aceptor de electrones (o bien se los lleva a un determinado potencial químico para que se produzca la liberación o toma de un electrón al o del medio) la matriz polimérica puede perder un electrón de su capa de valencia quedando entonces un catión radical (denominado polarón), y este polarón puede luego perder otro electrón generando un dicatión dirradical (o bipolarón). Este proceso se denomina dopado. Por supuesto, la generación de una carga implica el ingreso de un contraión para mantener la electroneutralidad; esta estructura generada de polímero-contraión es de composición variable y la conductividad puede ser mayor o menor dependiendo cual sea el contraión incorporado. No hay que pasar desapercibido sin embargo que el proceso de dopado es del tipo reversible y que la matriz inicial polimérica puede volver a generarse.

3.6.3. Funcionamiento del dopado

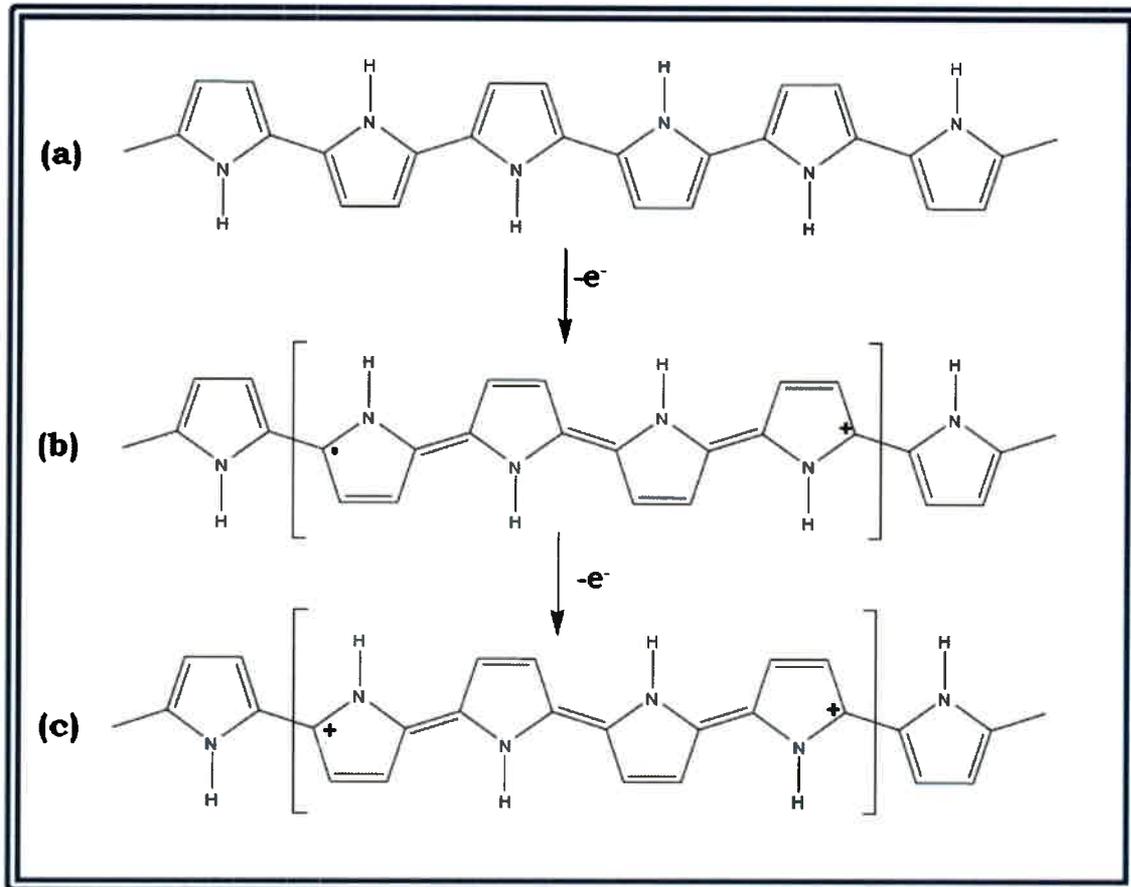
Cuando la matriz polimérica cede electrones de su capa de valencia, se generan estructuras del tipo polarónica-bipolarónica, a medida que el nivel de dopado aumenta estas estructuras móviles comienzan a solaparse generando bandas semillenas en las cuales los electrones pueden moverse libremente conduciendo la electricidad. Entonces, cuando se habla de polímeros conductores debe entenderse como tala a los polímeros oxidados. Y su conductividad es fruto del grado de extensión de dicha oxidación.



3.6.4. Polipirrol

El polipirrol ha trascendido dentro de los materiales conductores poliméricos debido principalmente a dos factores: su alta conductividad eléctrica y su estabilidad en aire^{60,61}. Tanto es así que ha llegado a considerarse el material clave para muchas aplicaciones tales como dispositivos electrónicos⁶², electrodos para baterías recargables⁶³ y supercapacitores⁶⁴, electrolitos sólidos para capacitores, apantallamiento electromagnético, sensores⁶⁵, protección de los materiales a la corrosión⁶⁶⁻⁶⁸, actuadores⁶⁹, celdas solares⁷⁰, dispositivos electrocrómicos, o de membranas^{61,72}. La estructura polimérica de polipirrol se compone de heterociclos con un sistema de dobles enlaces extendidos a lo largo de toda la matriz. Esto le confiere al mismo tiempo estabilidad frente a aire y conductividad eléctrica. Sin embargo, para que la conductividad sea apreciable, un sistema de dobles enlaces π conjugados no es suficiente, sino que se requiere de la formación de huecos o la inyección de electrones adicionales que permitan el transporte de cargas, lo que se conoce como dopado. El cambio de conductividad de polipirrol al pasar de un estado no dopado a uno dopado se explica viendo las estructuras implicadas en cada caso. Cuando se parte de polipirrol neutro, la estructura tipo bencenoide resulta aislante, Si ahora dicha estructura pierde un electrón en presencia de un oxidante (tal como sucede en la oxidación química de pirrol⁷² y por tanto un contraión del medio es incorporado a la cadena polimérica en crecimiento, los anillos pirrólicos se deforman generando una estructura catión-radical o polarón de apariencia quinoide. Puede suceder luego la pérdida de un segundo electrón con la consecuente incorporación de un segundo contraión, dando lugar a la formación de un dicatión diradical o bipolarón.

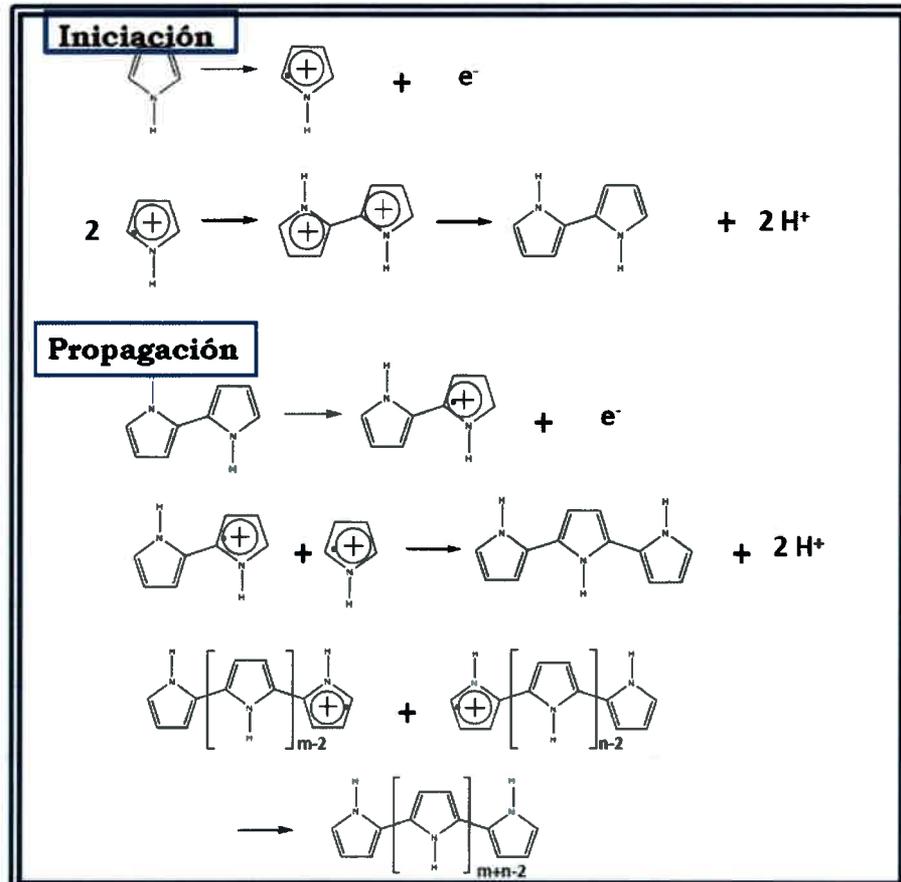
En estos casos, polipirrol resulta en un material conductor eléctrico. El polipirrol puede prepararse ya sea por oxidación química como electroquímica de pirrol²⁷⁻³¹. El mecanismo aceptado por el cual este proceso ocurre es el acoplamiento de radicales catiónicos (ver Esquema 3)⁷³. *Iniciación*: se produce la oxidación de un pirrol generando un radical catión. Seguido por el acoplamiento de dos radicales catiónicos y la deprotonación para dar un biperrol. El biperrol se oxida nuevamente y se une a otro segmento oxidado. *Propagación*: las sucesivas reoxidaciones, acoplamientos y deprotonaciones producen el crecimiento de las cadenas dando oligómeros y luego polipirrol.



Esquema 2. Estructura electrónica de (a) PPy neutro, (b) PPy parcialmente dopado, "polarón" y (c) PPy totalmente dopado, "bipolarón"

En la última década, hubo un auge en las investigaciones ligadas a la síntesis de derivados pirrólicos poliméricos para diversas aplicaciones, debido a las interesantes propiedades que estos presentan como estabilidad ambiental, conductividad y biocompatibilidad. Un ejemplo de ello son los derivados pirrólicos de naturaleza polimérica que se aplican como material de soporte en los stents cardíacos⁷⁴⁻⁷⁷. Por un lado, las propiedades eléctricas de estos materiales permiten el "copiado" estructural de la intrincada geometría de los stents mediante deposición electroquímica, segundo su biocompatibilidad da la posibilidad de ser aplicado a los sistemas biológicos y tercero la combinación de diversas estructuras polipirrólicas permite a su vez combinar las propiedades individuales de modo de producir las propiedades necesarias para una determinada aplicación⁷⁸⁻⁸¹. En este aspecto, si bien los estudios han brindado buenos resultados, la búsqueda se orienta actualmente a la generación de nuevos copolímeros pirrólicos que permitan la optimización de las propiedades que estos

presentan con el fin de disminuir los efectos nocivos que en algunos casos pueden generarse por ruptura de dicha matriz polimérica.



Esquema 3. Mecanismo de polimerización de pirrol

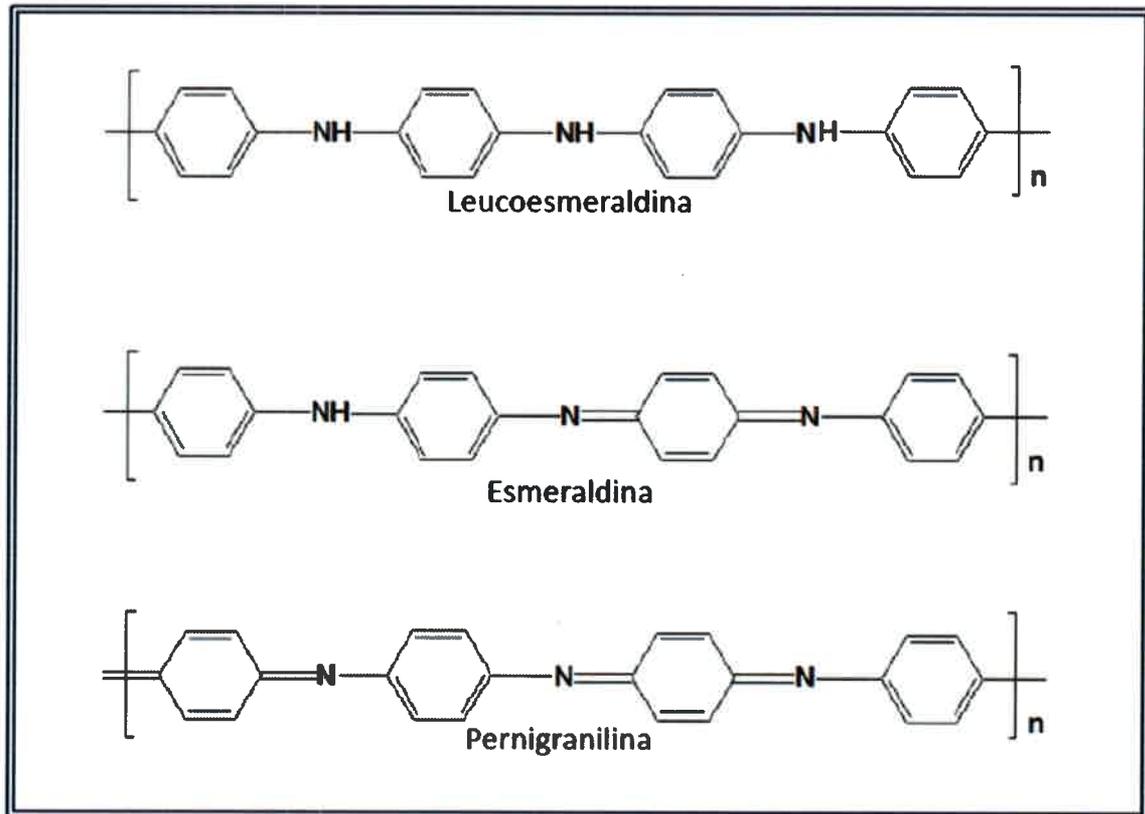
3.6.5. Polianilina

La polianilina o PANI es, al igual que el polipirrol, un polímero conductor que ha sido objeto de vasto estudio debido a que por su estabilidad en aire⁸² y por gran versatilidad de modificación rédox, lo cual se traduce en una fácil modificación de la conductividad⁸³, es un material prometedor para muchas aplicaciones⁸⁴⁻⁹⁰.

La polianilina se presenta en tres estados rédox principales⁹¹ (ver esquema 4). El estado más oxidado es el estado de pernigranilina (PNA=1), el estado intermedio corresponde a la esmeraldina (EM= 0,5) y el estado más reducido es el de la leucoesmeraldina (LM = 0). De estos tres estados de oxidación el estado intermedio,

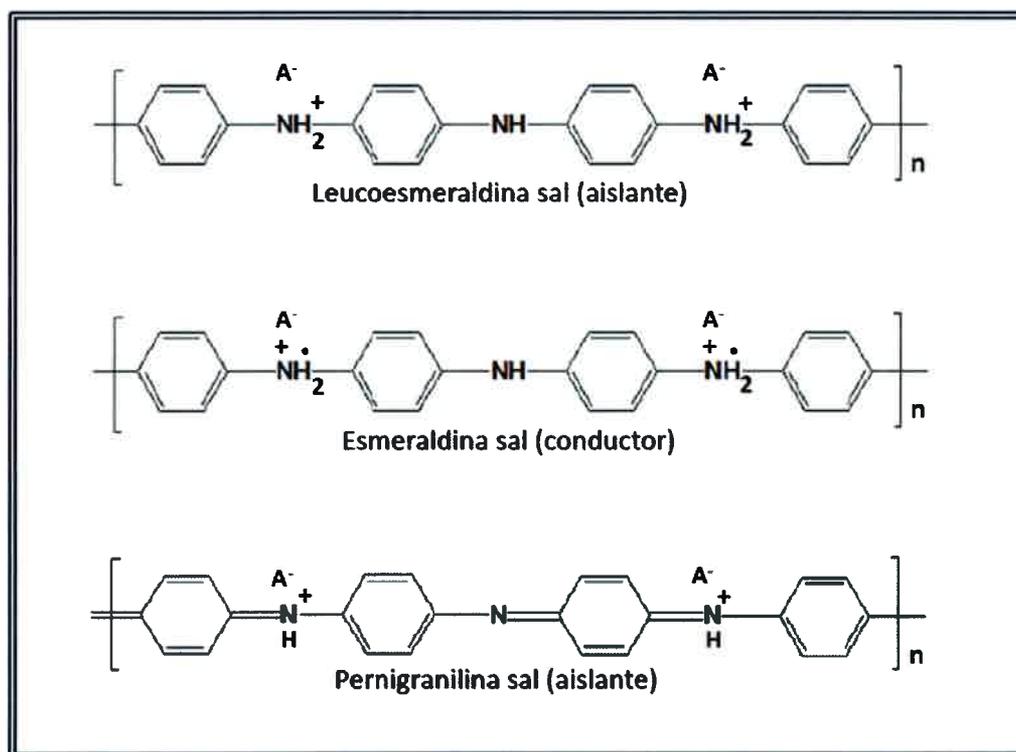
esmeraldina, es el que presenta una mayor conductividad y por tanto ha sido el de mayor objeto de estudio.

Estas estructuras sufren la protonación generando estructuras conductoras tal como se detalla a continuación en el esquema 5.



Esquema 4. Diferentes estados redox para polianilina (PANI)

El atractivo de la presencia de estas estructuras conductoras se fundamenta no sólo en el interés por el material conductor *per se* sino que, al poseer una estructura iónica, permite intercambiar el contraión (A^-) asociado, modificando significativamente las características del polímero base, lo que se denomina dopado secundario⁹¹.



Esquema 5. Diferentes estados de oxidación para PANI en estado protonado

3.7. Síntesis de pirroles funcionalizados

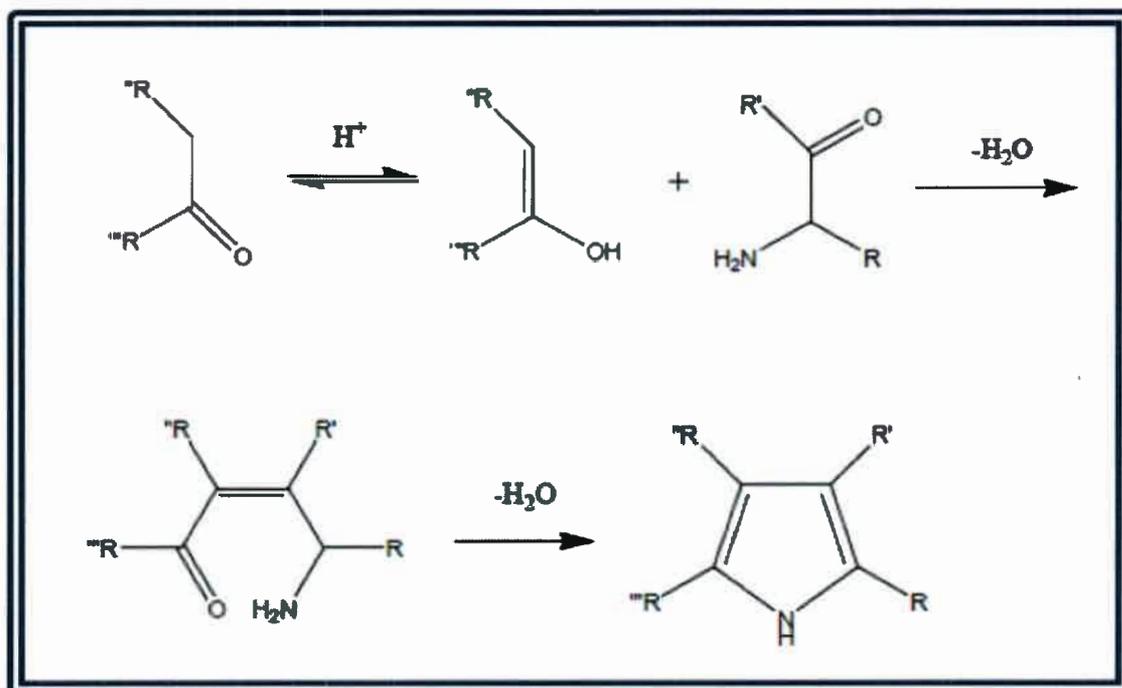
La síntesis de derivados pirrólicos puede hacerse por distintas vías⁹²⁻¹⁰⁰. En principio las técnicas pueden dividirse en dos categorías. Aquellas que generan la estructura heterocíclica de pirrol, y aquellas que modifican la estructura de pirrol ya conformado, sin embargo, y a diferencia del benceno, el núcleo pirrólico es sensible a la presencia de ácidos y por tanto las vías de preparación preferenciales son aquellas que parten de un compuesto sustituido y generan el heterociclo por cierre de anillo. Entre los distintos métodos de síntesis de pirroles funcionalizados se encuentran:

- La síntesis de pirrol de Knorr
- La síntesis del pirrol de Hantzsch
- La síntesis de Paal-Knorr
- La sustitución nucleofílica en pirroles
- La sustitución nucleofílica en pirroles

3.7.1. Síntesis de pirroles de Knorr

Es la vía más importante de síntesis de pirroles. La estructura pirrólica se genera a partir de la reacción entre una α -amino cetona y una cetona conteniendo un grupo α -metileno activado en una solución de ácido acético.

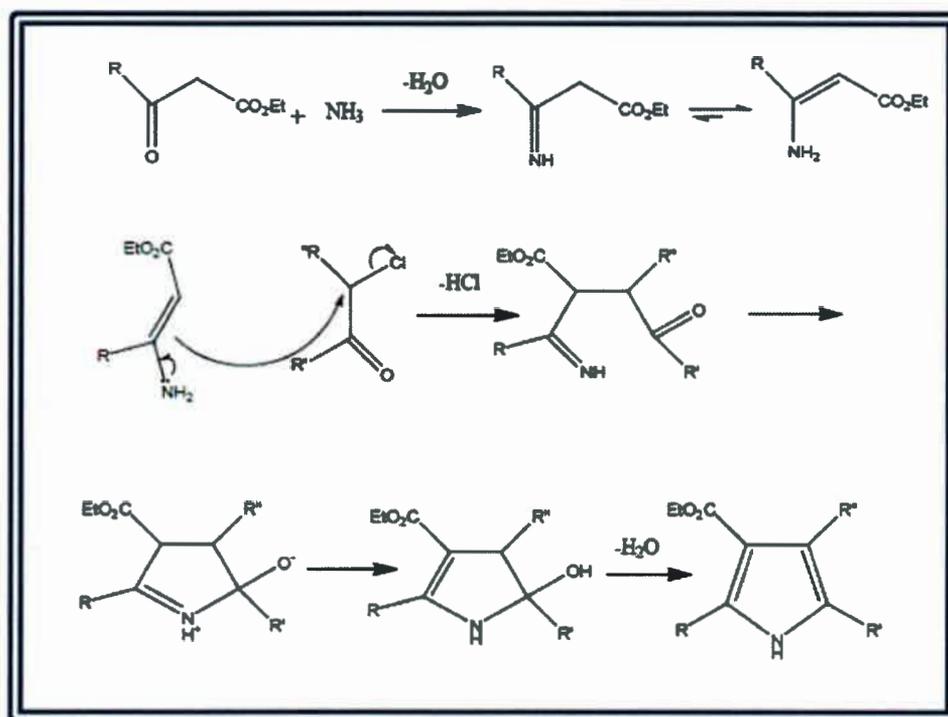
En donde R" es un grupo como éster que promueve la rápida enolización catalizada por ácidos. Si este grupo éster no se requiere en el producto final, se utiliza el benzil éster, al cual luego se lo somete a hidrogenólisis y decarboxilación en un paso final de reducción.



Esquema 6. Síntesis de pirroles de Knorr

3.7.2. Síntesis de pirroles de Hantzsch

Un β -ceto éster se trata con una α -cloro cetona en presencia de amoníaco:

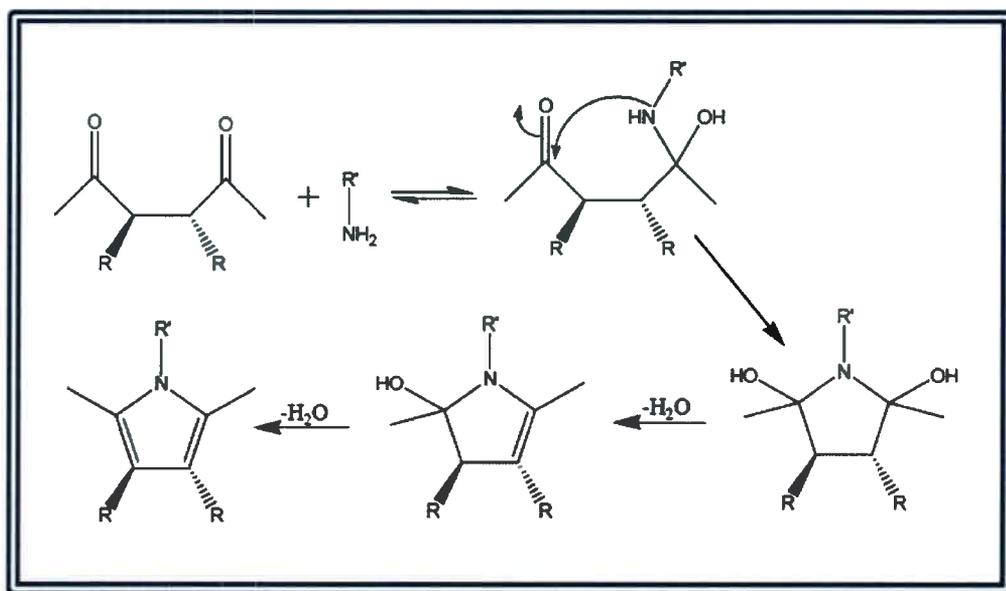


Esquema 7. Síntesis de pirroles de Hantzsch

En este caso debe tomarse recaudos para evitar la combinación entre la cloro-cetona y el ceto-éster para dar furanos.

3.7.3. Síntesis de pirroles de Paal-Knorr

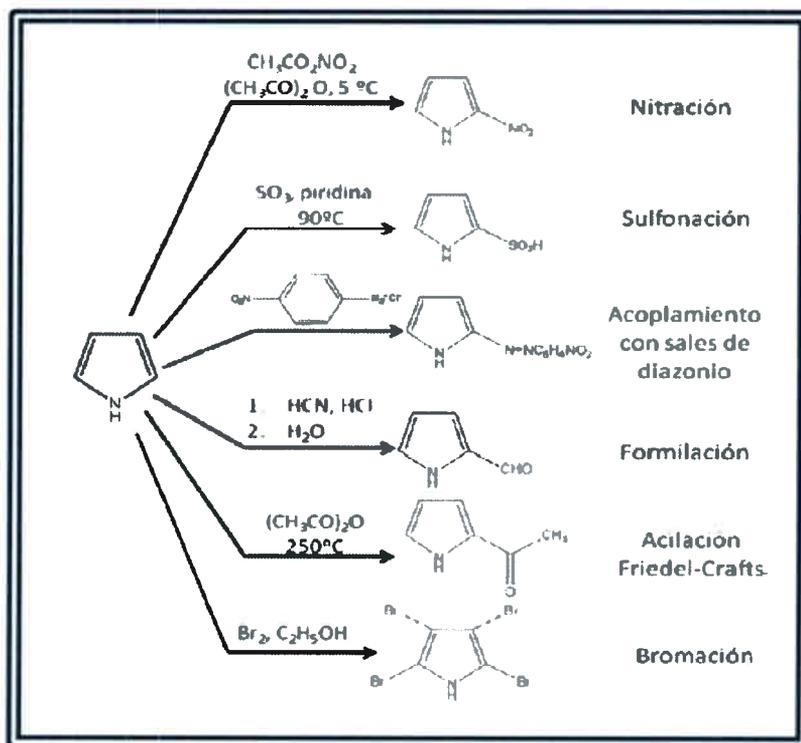
Un compuesto 1,4-dicarbonil se trata con amoníaco o una amina primaria. Las reacciones sucesivas del nitrógeno nucleofílico a los grupos carbonilos son seguidas por deshidratación. Esta, ocurre rápidamente debido a que el producto que se forma es aromático. En esta reacción la limitante es la disponibilidad de compuestos 1,4-dicarbonílicos.



Esquema 8. Síntesis de pirroles de Paal Knorr

3.7.4. Sustitución electrofílica en pirroles

El pirrol resulta aún más reactivo que benceno frente a la sustitución electrofílica aromática, sin embargo, es más lábil al medio ácido. Ejemplos de estas reacciones se muestran a continuación:

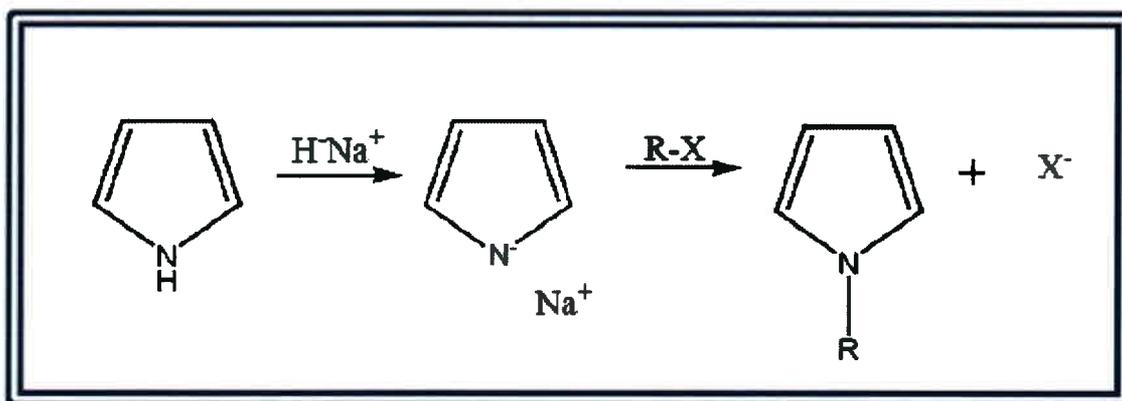


Esquema 9. Reacciones de sustitución electrofílica en pirroles

Lamentablemente, el sitio de reacción preferido es la posición 2. Si se modifica el pirrol en esta posición, se bloquea la polimerización.

3.7.5. Sustitución nucleofílica con pirroles

El pirrol y sus derivados no reaccionan con reactivos nucleofílicos para dar adición o sustitución, a excepción de los mismos casos especiales en los cuales benceno también reacciona, como por ejemplo, en presencia sustituyentes atractores electrónicos fuertes. Por otra parte, el pirrol es un nucleófilo débil. Sin embargo, puede convertirse en anión por reacción con bases muy fuertes. El anión puede actuar como nucleófilo para dar pirroles N-sustituidos.



Esquema 10. Sustitución nucleofílica con pirroles



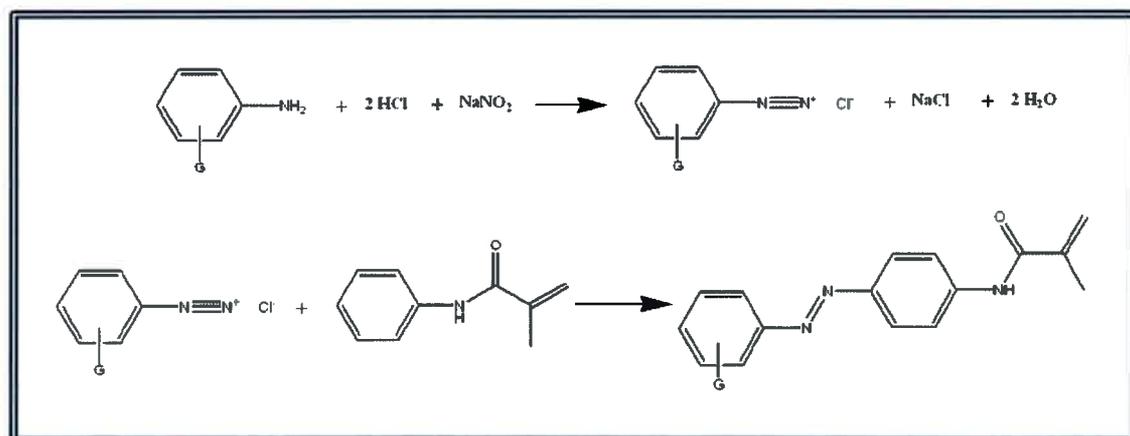
“Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes ”

CAPÍTULO IV

Materiales y métodos

4.1. Síntesis de acrilamidas basadas en compuestos azoicos

En busca de generar nuevos monómeros acrílicos, se trabaja sobre la generación de compuestos azoicos conteniendo grupos acrílicos. Con este fin, se diazotan diferentes compuestos aromáticos, los cuales son luego copulados con la N-fenilmetacrilamida (NFMA).



Esquema 11. Síntesis de compuestos azoicos. Diazotación y copulación con NFMA

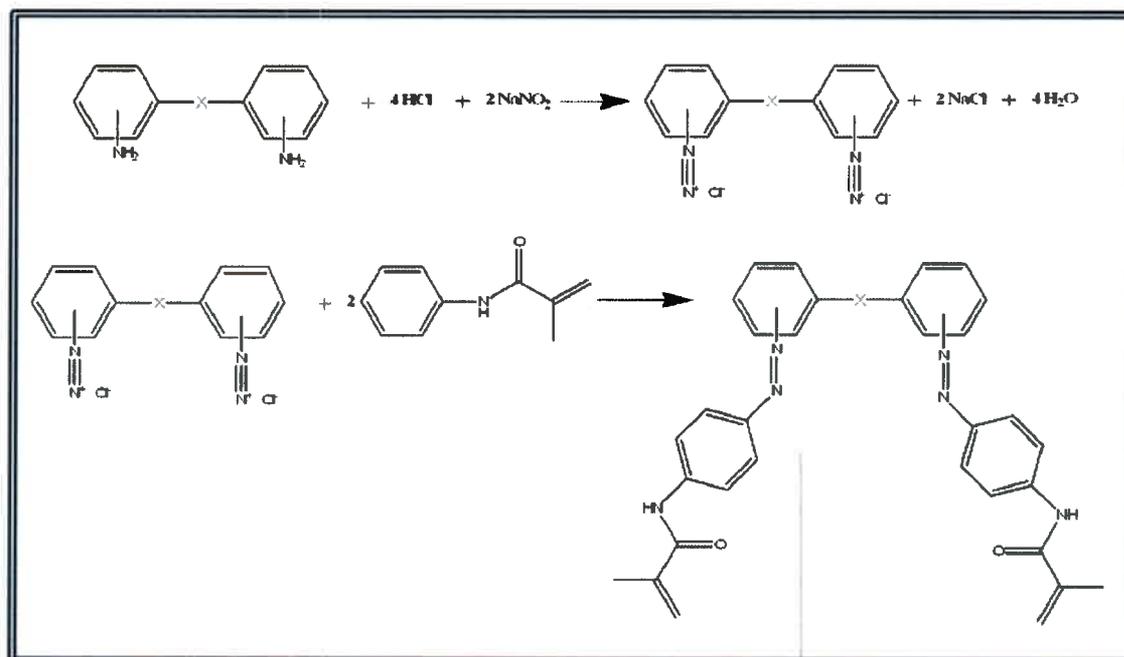
Aquí, cada reactivo (amina aromática) es disuelto en agua o en una mezcla de H₂O-etanol según las solubilidades presentadas por los mismos. En el caso de presentar insolubilidad en ambos medios, la misma se logra con el agregado de carbonato de sodio (para compuestos que se encuentran en forma zwitteriónica en solución).

La temperatura de trabajo para la síntesis azoica se encuentra en el rango de 0 y 5 °C¹⁰¹⁻¹⁰³, razón por la cual la solución preparada se lleva a 0-5 °C y una vez adquiridos los requerimientos térmicos se tratan con nitrito de sodio (en relación 1:1) con el reactivo en HCl 0,1 M (en condiciones térmicas equivalentes) a fin de hacer efectiva la diazotación de los reactivos, que toma de 5 a 45 minutos. Acto seguido, se añaden los compuestos recientemente diazotados a la solución de N-fenilmetacrilamida en H₂O-etanol.

Una vez sintetizados los productos se filtran y lavan, luego se secan a temperatura ambiente en desecador.

4.2. Síntesis de acrilamidas bifuncionales azoicas

Se sintetizan compuestos conteniendo dos grupos azoicos a partir de compuestos aromáticos di-amino. Para ello, ambos grupos son diazotados y luego copulados con N-fenilmetacrilamida (NFMA), obteniendo así nuevos compuestos acrílicos que podrían ser utilizados como agentes de entrecruzamiento en polimerizaciones radicalarias. (Ver esquema 12)



Esquema 12. Síntesis azoica de monómeros acrílicos bifuncionales basados en NFMA

Las condiciones de reacción empleadas aquí son equivalentes a las mencionadas para la síntesis de acrilamidas azoicas, con la salvedad de que en este caso se añade el nitrito de sodio en proporción 2:1 respecto al reactivo a diazotar (esto es, se mantiene constante la relación nitrito-amino), y que además, se trabaja en exceso de NFMA con el propósito de garantizar una copulación completa de los grupos diazotados.

4.3. Síntesis de copolímeros entrecruzados

Una vez sintetizados las acrilamidas azoicas, se trabaja en la copolimerización de todas ellas con N-isopropilacrilamida (NIPAM), acrilamida (AA), en presencia de un agente entrecruzante para lograr la formación de un copolímero entrecruzado.



Puesto a que no todos los monómeros tienen la capacidad de formar estructuras entrecruzadas se trabaja cada una en particular para ver si era factible su formación. Se asume para ello una igual reactividad frente a la polimerización para NIPAM, AA cada monómero en particular.

Para lograr la polimerización se requiere preparar una solución 0,5 M de ambos monómeros en un medio adecuado. Una vez logrado esto se desgasifica la solución por 10 minutos a fin de remover el oxígeno del medio y garantizar entonces la polimerización radicalaria (ya que el oxígeno es un excelente captador de radicales libres). Pasado este período se agrega el agente de entrecruzamiento, que en todos los casos fue Bis(N,N'-metilen-bis-acrilamida)¹⁰⁴, en proporción de 2% al total de moles de los monómeros; y finalmente se añade el sistema iniciador radicalario, el cual se modifica según sea el medio elegido, ya que se debe garantizar la solubilidad del mismo en el medio de polimerización.

La polimerización se inicia llevando al sistema a una condición tal que el sistema iniciador se vuelva inestable liberando entonces los radicales libres necesarios para la copolimerización de los monómeros.

Los sistemas iniciadores que se utilizan son 3, dos de origen azoico y disponibles comercialmente, conocidos como VA-044¹⁰⁵ y V-40¹⁰⁶ de industria WAKO, cuyas estructuras y condiciones de trabajo se detallan en la tabla 1 y un tercer sistema compuesto por un agente liberador de radicales, persulfato de amonio (PSA) y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMED), que acelera la descomposición del persulfato para la generación de radicales iniciadores de polimerización.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

En todos los casos las condiciones térmicas necesarias se logran llevando el reactor de polimerización (tubos plásticos de 5 ml de capacidad con tapa) a un baño de agua cuya temperatura se maneja en función de los requerimientos llegando siempre gradualmente a la temperatura de liberación de radicales libres por parte de los sistemas iniciadores. Se trabaja así para evitar la proyección de la tapa de los tubos por acción del aumento brusco de la temperatura.

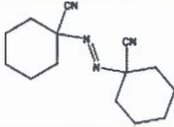
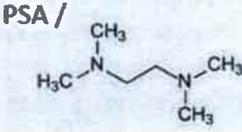
Nombre	Estructura	Solubilidad	Temperatura de descomposición
VA-044		H ₂ O	44 °C
V-40		Solventes orgánicos	88°C
PSA/TEMED		H ₂ O	

Tabla 1. Sistemas iniciadores de polimerización radicalaria utilizados

4.4. Síntesis de redes semi-interpenetradas (ipn)

Se trabaja en la síntesis de redes poliméricas semi-interpenetradas. Para lograrlo se necesita generar una primera red polimérica a partir de un monómero "A" obteniendo entonces el polímero entrecruzado poli-A.

A esta matriz polimérica se le extrae el medio absorbido por acción térmica para luego hinchar la matriz con una solución de monómero "B". Cuando se inicia la polimerización del monómero B se forma una nueva matriz poli-B que sólo tiene posibilidad de crecer a expensas del espacio entrecadenas de la primera matriz poli-A. Se genera entonces una nueva matriz enmarañada con las cadenas de la primera, lo que se denomina una red semi- interpenetrada.^{110,111} (Figura 23)

Con este objetivo se genera un esquema de trabajo (ver figura 24) para la síntesis de redes interpenetradas que consiste en las siguientes etapas:

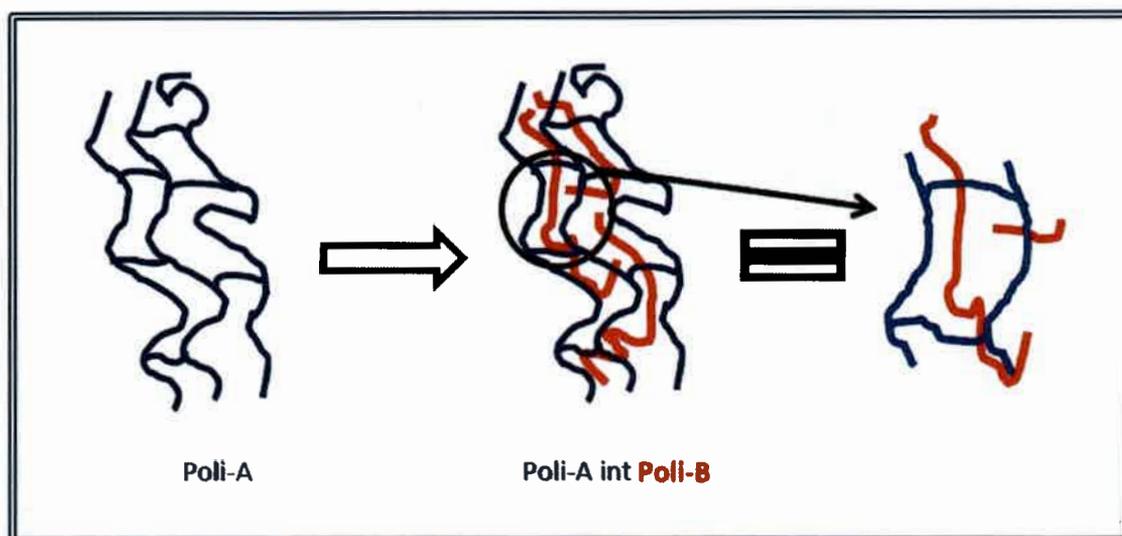


Figura 23. Síntesis de redes poliméricas semi-interpenetradas

-Síntesis de un hidrogel termosensible (PNIPAM) (1). La síntesis del hidrogel a partir de su monómero n-isopropilacrilamida (NIPAM) es equivalente a una polimerización radicalaria, con la salvedad de que, en este caso, se polimeriza en presencia de un agente de entrecruzamiento en proporción de monómero a entrecruzador de 100:2 en moles. El agente de entrecruzamiento no es más que un monómero diacrílico con capacidad de polimerizar en ambos grupos lo cual genera una cadena ramificada y debido a su concentración en la solución sirve como agente de unión entre cadenas de polímeros en crecimiento generando así una macromolécula de polímero a la que se denomina hidrogel por su capacidad de hincharse (por interacción con las moléculas de agua) sin llegar a disolverse. La cantidad de agente de entrecruzamiento es primordial a la hora de conseguir un material para una aplicación en particular, puesto a que si se agrega demasiada cantidad se incrementarían los puntos de unión generando una estructura rígida y quebradiza, por el contrario de disminuir demasiado la proporción de entrecruzante se terminaría por construir una macromolécula entrecruzada pero con características inapropiadas (demasiado laxa y frágil) para su utilización.

En cuanto a las concentraciones de NIPAM se trabaja en concentración 0,5 M ya que se conoce de estudios anteriores que es una concentración óptima para generar hidrogeles, y el agente iniciador se trabaja al 2% en relación de moles totales del monómero. El desgasado se realiza por 10 minutos previos al agregado del iniciador.

-Eliminación del solvente por acción térmica (2). Una vez sintetizado el hidrogel se lo lava repetidas veces con agua para asegurar la remoción de todos aquellos reactivos que podrían no haber reaccionado. Durante estos lavados se lleva la temperatura del agua a más de 32 °C para provocar la transición del gel y entonces favorecer la expulsión de estas sustancias por el colapso de las cadenas poliméricas por efecto hidrofóbico.

Finalizado el lavado el gel se seca en estufa al vacío en 40 °C durante un período aproximado de 24 hs.

-Impregnado del hidrogel seco (1) en una solución que contenga el otro monómero de interés (3). Se sumerge el gel seco en una solución conteniendo al segundo monómero de interés. En este paso es necesario esperar el tiempo suficiente para lograr el hinchamiento máximo del gel inicial (hidratación máxima) y entonces garantizar que la mayor difusión de solución de reacción dentro de la matriz polimérica originaria.

-Desgasado y agregado del sistema iniciador de polimerización radicalaria (4).

-Polimerización química *in-situ* del segundo monómero (5). Se lleva al sistema a las condiciones en las cuales el iniciador libera radicales que serán los encargados de construir cadenas poliméricas del nuevo monómero utilizando el espacio entrecadenas del polímero inicial. Luego el gel obtenido se lava y seca tal cual lo descrito en la etapa 2 del procedimiento.

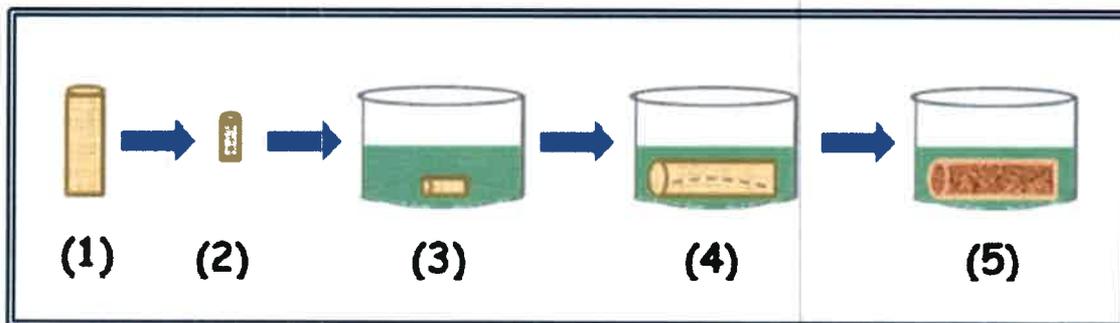


Figura 24. Diseño experimental para la obtención de redes semi-interpenetradas



4.5. Determinación de la temperatura de transición de fase de las redes interpenetradas⁴⁰

Para determinar la temperatura de transición de las redes interpenetradas se calienta una sección del gel en un baño seco termostatzado, al cual se le va incrementando gradualmente la temperatura hasta observar la transición de fase (de hinchado a colapsado), dicha temperatura se denomina T_f . Cada T_f se determina con un rango de error de $\pm 1^\circ\text{C}$. Cabe destacar que la temperatura de transición de fase es fácilmente detectable a simple vista ya que en un inicio el gel (hinchado) es prácticamente agua, esto es, por su alto contenido en solvente o medio circundante el índice de refracción del gel en el solvente, por ejemplo agua, es prácticamente el del solvente. Esto quiere decir que a simple vista un hidrogel en agua tiene apariencia de agua, y es sólo detectable en ella debido a la dispersión de luz que se genera en los bordes del mismo. Sin embargo, una vez superada la temperatura de transición de fase, al colapsar las cadenas por imposición del efecto hidrofóbico por sobre el factor entrópico, el solvente o agua en este caso es expulsado en su mayoría al exterior de la matriz polimérica, resultando en un cambio drástico de su índice de refracción, acercándose al del polímero entrecruzado seco (que es blanco a la vista) y entonces puede ser fácilmente observado en el medio circundante.

4.6. Determinación de la capacidad de hinchamiento de las redes poliméricas. (swelling)

Cada red polimérica tiene una estructura química y física acoplada que se refleja en las distintas propiedades que presenta. Cuando se habla de redes poliméricas una propiedad importante a determinar es su capacidad de hinchamiento. Esto es, cuánto solvente es capaz de absorber en un medio en particular o en determinado pH. Resulta entonces importante utilizar una "escala" de medición, la cual se logra teniendo en cuenta cuánto medio absorbe un hidrogel en relación a su masa inicial. Más práctico aún resulta hablar en porcentajes para saber qué porcentaje, relativo a su masa inicial, es capaz de absorber un hidrogel. Para ello se utiliza la relación matemática descripta en la ecuación 6¹¹².

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{(W_h - W_s)}{W_s} \times 100$$

Ecuación 6



Donde W_h hace referencia a la masa del gel húmedo en un determinado tiempo t y W_s hace referencia a la masa de gel seco.

En cuanto a la práctica de medición, la misma se lleva a cabo partiendo de un disco de hidrogel seco, cuya masa se determina mediante una balanza analítica. Se lleva luego el gel a una solución en particular y se van realizando mediciones de la masa a distintos tiempos de inmersión. Se determina el máximo grado de hinchamiento cuando se llega a un "plateau" en la curva de grado de hinchamiento vs tiempo, esto es, cuando la masa se vuelve independiente del tiempo de medición.

Si bien no es necesaria la curva entera de porcentaje de hinchamiento en función del tiempo para determinar el máximo porcentaje de hinchamiento en un gel, la medida es relevante porque de ella se puede rescatar información acerca de cómo afecta la estructura física y química al proceso de hinchamiento, y además porque en algunas aplicaciones esta cinética de hinchamiento puede jugar un papel determinante.

4.7. Síntesis de poliacrilamidas cargadas

Se sintetizan copolímeros de acrilamidas con grupos vinílicos cargados para producir poliacrilamidas lineales con carga.

Para ello se procede tal cual lo descrito anteriormente para la síntesis de hidrogeles con la única excepción de que, en este caso en particular, la concentración de trabajo del monómero puede ser mucho menor que los 0,5 M necesarios para la formación del hidrogel (se utilizó una concentración de monómero 0,1 M).

Estos copolímeros pueden ser autoensamblados con polímeros de carga opuesta (por ejemplo polímeros conductores solubles).

4.8. Fabricación de micropartículas de hidrogel

Los hidrogeles pueden presentar diferentes tamaños que van desde la macroescala a la nanoescala. Por ejemplo, al realizar una polimerización radicalaria en presencia de un agente de entrecruzamiento se puede observar que, luego de un tiempo, se forma un hidrogel que imita en forma al recipiente contenedor. Claro está, que una vez sintetizado es posible manipular el hidrogel y darle el tamaño o la forma que se desee pero este tipo de manipulación tiene un límite, puesto a que los hidrogeles son

estructuras de fragilidad relativamente altas y por ende no pueden ser moldeados tan fácilmente a cualquier escala.

Por este motivo, se han diseñado diferentes formas de obtener geles (hidrogeles) cuyo tamaño se encuentre en escala micrométrica o nanométrica¹¹³⁻¹¹⁵. Si bien puede obtenerse geles micrométricos por emulsión inversa¹¹⁶, una técnica sencilla y efectiva es la generación de micropartículas de gel por molienda y posterior cribado de la matriz polimérica obtenida según el método tradicional explicado anteriormente. Esta es la técnica de elección para las experiencias realizadas.

Para hacer factible la molienda en mortero de un gel que por su naturaleza es flexible es necesario erradicar la flexibilidad. Ello se consigue secando al gel por 48 hs en estufa de vacío a 40 °C y en caso de ser necesario rigidizando las cadenas poliméricas por acción de nitrógeno líquido.

Una vez realizada la molienda se tamiza las partículas de gel con filtros de 25 y 38 μ m en un dispositivo diseñado para tal fin y experimentado con anterioridad por miembros del equipo de investigación¹¹⁷, buscando con ello obtener partículas de un tamaño y dispersión deseables (ver figura 25). La efectividad de la separación se realiza mediante análisis de microscopía óptica.

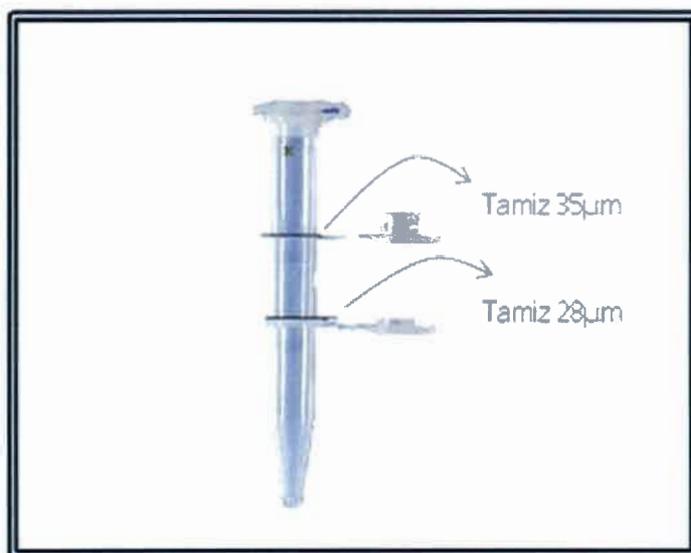


Figura 25. Dispositivo de cribado



4.9. Autoensamblado de micropartículas de hidrogel-PDAMAC

Se construye un dispositivo de autoensamblado que consta esencialmente de tres partes. Una base o soporte, que debe reunir las condiciones básicas para garantizar la factibilidad del procedimiento; una solución conteniendo el primer polímero en suspensión para autoensamblar, por ejemplo Poli-A; y por último una suspensión que contenga el segundo analito a ensamblar, por ejemplo Poli-B.

Cuando se habla de las condiciones del soporte, se hace referencia a las interacciones que deberían poder establecerse para que, una vez ubicado el soporte en la suspensión del polímero Poli-A, el mismo sea atraído y por tanto se deposite sobre el soporte primero, y se mantenga en él durante todo el procedimiento.

Una vez depositada la primer capa de Poli-A, se trabaja análogamente para depositar una segunda capa, ahora de Poli-B.

Este procedimiento, tiene sus ventajas y desventajas. La desventaja principal es el factor de aleatoriedad con la que el sistema opera. Esto es, resulta imposible manipular el proceso en cada capa en particular y el único modo de influir es modificando los tiempos de deposición en cada etapa. Sin embargo, aunque suene poco satisfactoria la operación resulta atrayente debido a que aquí se deja al sistema evolucionar termodinámicamente hacia el estado más favorable, garantizando entonces una mayor reproducibilidad del procedimiento.

Con el fin de autoensamblar polielectrolitos se necesita de un soporte que en principio pueda desarrollar una fuerza de interacción lo suficientemente grande como para retener al polímero. El soporte elegido es un vidrio comercial de amplio uso en aplicaciones tecnológicas tales como pantallas táctiles y celdas solares comúnmente denominado ITO. El mismo posee en una de sus caras un recubrimiento de óxido de estaño dopado con indio, generando así un semiconductor del tipo n, esto es, con un exceso de electrones o bien una carga potencial negativa respecto al mismo material sin dopar.

Los polímeros de elección fueron dos, un polielectrolito de carga positiva y fuente comercial, el poli-(cloruro de dialil-metil amonio) conocido como PDAMAC por sus siglas en inglés, y un polímero entrecruzado conteniendo grupos ácidos, los cuales pueden ser deprotonados generando una matriz polimérica con carga negativa.

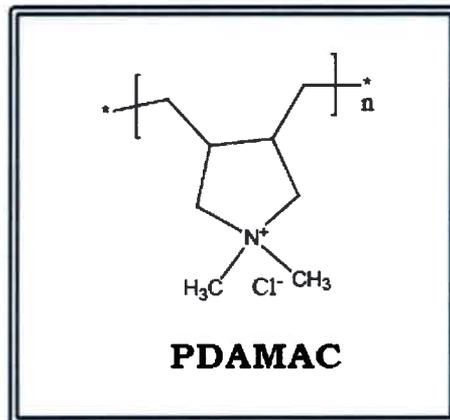


Figura 26. Estructura molecular de PDAMAC

El procedimiento (ver figura 27) consta de las siguientes etapas:

- Inmersión del soporte (ITO) en una solución de PDAMAC al 2 % v/v en ClNa 0,1M durante un período de tiempo de 2 minutos. En este paso el PDAMAC es adsorbido en el óxido de estaño dopado con indio generando así una película de carga positiva en el soporte de ITO.
- Se remueve el exceso de PDAMAC no adsorbido mediante inmersiones sucesivas en agua.
- Se sumerge entonces el soporte con la primer capa en una suspensión conteniendo las micropartículas del hidrogel durante 2 minutos. En este caso se adsorben las micropartículas con carga negativa.
- Se remueve el excedente no adsorbido con inmersiones sucesivas en agua.
- Se sumerge en una solución $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de azul de metileno durante 2 minutos. Este paso adicional permite colorear las micropartículas por interacción del colorante positivo con los grupos negativos dentro de la película, haciéndolas detectables por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis).
- Se remueve el excedente con inmersiones sucesivas en agua.
- Se vuelve a repetir las 6 etapas a fin de realizar con cada ciclo una nueva bicapa autoensamblada.

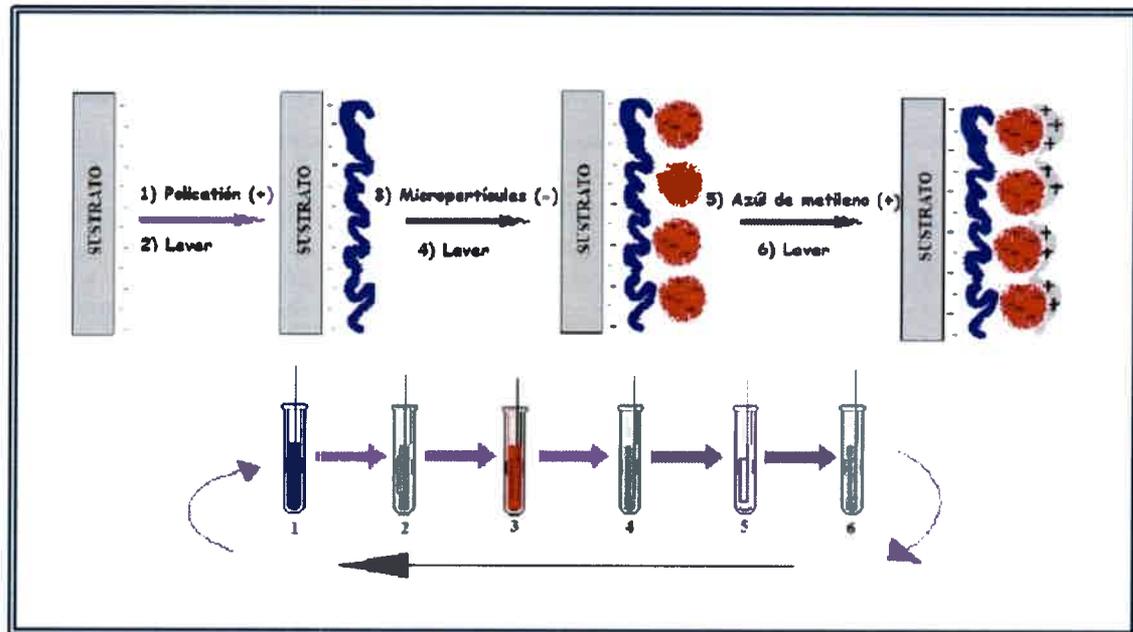


Figura 27. Procedimiento de autoensamblado capa por capa

4.10. Síntesis de alquilacrilamidas asistida por microondas

Se estudian las distintas variables que influyen en la síntesis de alquilacrilamidas (en cantidades milimolares) por asistencia de microondas a partir de anhídrido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico o ácido acrílico y distintas aminas alifáticas con cadenas alifáticas de 6 a 12 átomos de carbono. Todos los estudios que implicaron la utilización de microondas se realizaron con un microondas convencional de uso doméstico de 700 W de potencia a 2,45GHz.

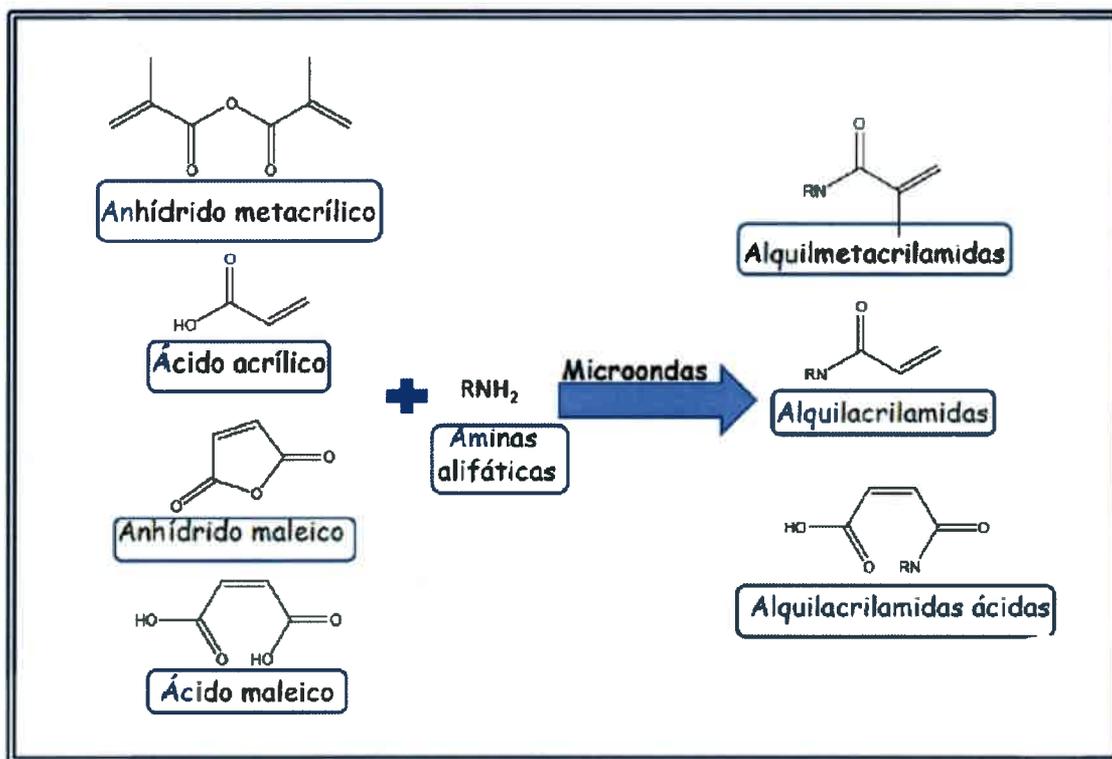
Los parámetros de estudio son:

- Influencia de solvente
- Acción de la temperatura de reacción alcanzada
- Tiempo de reacción necesario
- Intensidad de radiación (cantidad de pulsos) óptima
- Robustez de la técnica

4.10.1. Síntesis combinatoria asistida por microondas de alquilacrilamidas

Una vez determinada la factibilidad de la síntesis de alquilacrilamidas asistida por microondas, y determinados además aquellas condiciones para las cuales se obtienen

los mejores resultados se prueba la síntesis de varias de las alquilacrilamidas ya sintetizadas, ahora en modo combinatorio según se muestra en esquema 13.



Esquema 13. Síntesis combinatoria de alquilacrilamidas por asistencia de microondas

4.11. Síntesis masiva de polímeros conductores: polipirrol y polianilina

4.11.1. Síntesis masiva de polianilina (PANI)

La síntesis de polianilina requiere de la previa purificación de su monómero, la anilina. La misma se destiló a presión reducida previo a su utilización y se guardó a $-5^{\circ}C$ protegida de la luz.

Las concentraciones de trabajo son de 0,1M para anilina, 0,1 M de persulfato de amonio (PSA) y 1M en HCl y la temperatura de trabajo fue de $0^{\circ}C$ - $5^{\circ}C$ ¹¹⁸.

La polimerización se lleva a cabo en un reactor de vidrio con agitación constante y vigorosa, en el cual se agrega la anilina en solución de HCl 1M y se lleva a $0^{\circ}C$. Luego se agrega el oxidante PSA previamente disuelto en agua destilada y enfriado a igual temperatura.



El perfil térmico de la polimerización se evalúa con una termocupla *DigiSense* de la firma ColePalmer.

Una vez estabilizada la temperatura a las condiciones iniciales se filtra el polímero obtenido y se lava repetidas veces con HCl 1M y luego se lleva a una solución de NH_4OH 0.1M por 24 hs con agitación vigorosa para llevar a la polianilina a su forma base. Finalmente el polímero se filtra y seca en estufa de vacío.

4.11.2. Síntesis masiva de polipirrol (PPy)

El pirrol comercial fue purificado mediante destilación fraccionada a presión reducida y almacenado a -5°C y protegido de la luz con el fin de evitar su posterior oxidación.

La síntesis de polipirrol se lleva a cabo, del mismo modo que la síntesis de PANI, en un reactor de vidrio con agitación vigorosa. Las relaciones de PSA-pirrol fueron siempre de 1:1 (equimolares) y el medio fue de HCl 1M. Sin embargo, en el caso de pirrol la polimerización puede y fue llevada a cabo a temperatura ambiente.

La reacción de polimerización se filtra luego de transcurrida 1h desde el mezclado del monómero y el oxidante y se lava con agua.

El polipirrol obtenido se seca con vacío por 48 hs.

4.11.3. Síntesis de polipirrol sobre películas plásticas

El polipirrol se genera por dos vías oxidativas: oxidación química con cloruro férrico, utilizando como medio acetonitrilo-cloroformo en relación equivolumétrica; y oxidación química con persulfato de amonio (PSA) utilizando como medio agua destilada.

Para ello, se trabaja a iguales concentraciones de oxidante-monómero ($\text{Cl}_3\text{Fe}/\text{PSA}$ -pirrol), siendo esta concentración 0,1 M.

Cabe destacar que la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y sin previo degasado. Este último paso (degasado) no es necesario en la polimerización de pirrol puesto a que la polimerización no se produce vía por radicales libres sino por oxidación del anillo pirrólico.

El pirrol es purificado por destilación fraccionada previo a su utilización y almacenado en la oscuridad y refrigerado, mientras que los solventes y los agentes oxidantes, de calidad analítica, se utilizan sin tratamiento previo.



El polímero se sintetiza en un medio conteniendo películas de polipropileno y de polietileno de 25 μ m y 23 μ m espesor respectivamente, las cuales se tratan previamente en mezcla sulfocrómica (ver el apartado "tratamiento de los films de polietileno y polipropileno") a fin de mejorar la hidrofiliidad de los mismos permitiendo así una mayor interacción y por ende un mejor depósito del polímero conductor.

El sistema así conformado se deja reaccionar durante 24 hs, en presencia de las películas de PP o PE. Pasado este período de tiempo los films se retiran y se lavan en agua destilada exhaustivamente para retirar todo el exceso de oxidantes que pudiera quedar. Por último se trata cada film con N₂ (g) asegurando así su completo secado.

Con los films así preparados se procede a realizar la caracterización de estructura, composición y comportamiento eléctrico.

4.11.3.1. Tratamiento de los films de polietileno y polipropileno

Los films de polietileno y polipropileno se sumergen durante 5 minutos en una mezcla sulfocrómica; preparada a partir de 7 gr de dicromato de potasio en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado¹¹⁹.

Pasado este tiempo de tratamiento, los films son retirados, sumergidos en una mezcla de agua-hielo con el fin de remover el excedente de sulfocrómica e impedir el deterioro de los films por el calor liberado en la dilución del ácido sulfúrico. Posterior a este tratamiento los films se lavan con agua tridestilada y se secan con N₂ gaseoso.

4.11.3.2. Estudio de condiciones para la optimización de resultados

Se realiza la síntesis y el consecuente depósito del polipirrol sintetizado en distintos films de polietileno, los cuales se retiran a distintos tiempos de reacción y se lavan convenientemente para su posterior análisis.

Se estudian con ellos las condiciones óptimas de tiempos de reacción y proporción de agente oxidante para obtener resultados reproducibles y observables en cuanto a respuesta al medio mediante FTIR y ángulo de contacto.

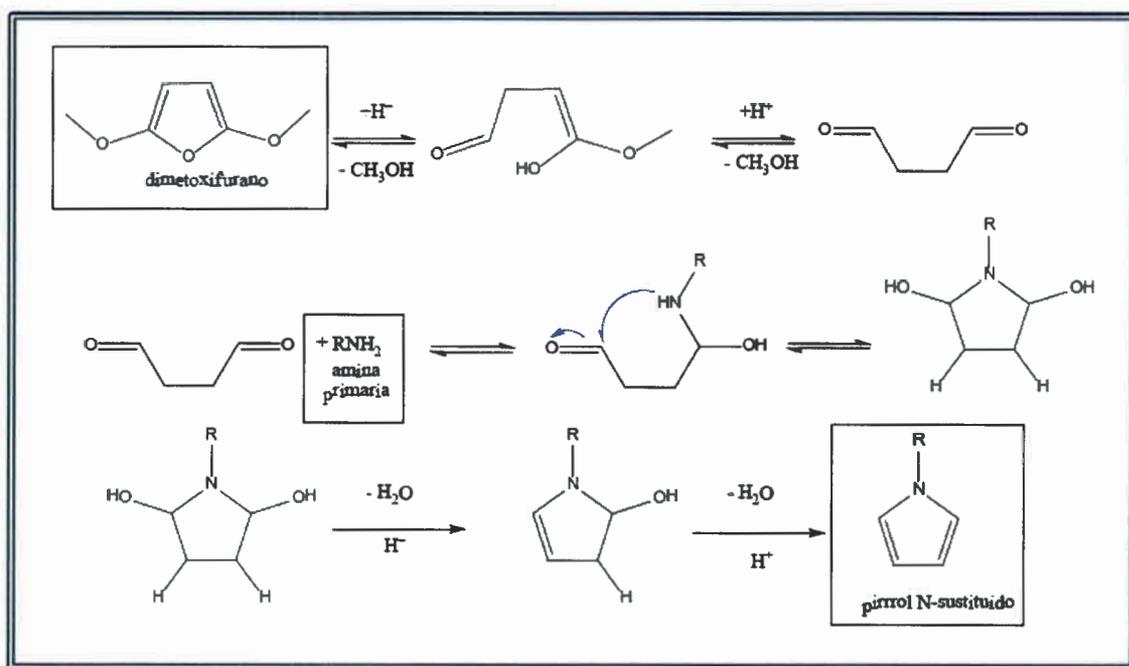
4.12. Síntesis de derivados N-pirrólicos

A fin de obtener materiales con distintas propiedades se procede a la síntesis de distintos monómeros pirrólicos, haciendo uso de la síntesis de Paal-Knorr para pirroles.

En la misma, se parte de un compuesto 1,4-dicarbonílico y se produce la condensación del mismo en presencia de una amina primaria, o bien amoníaco para obtener pirroles modificados.

En este estudio se utiliza como medio un ácido débil (ácido acético) puesto a que es conocido su capacidad catalítica en este tipo de reacciones ^{92,93,120}.

El mecanismo de reacción, demostrado por Amarath¹²¹, es el que detalla a continuación, en el esquema 14:



Esquema 14. Mecanismo de síntesis de derivados N-pirrólicos a partir de aminas primarias

4.12.1. Síntesis de derivados N-pirrólicos por calentamiento convencional a reflujo

La reacción se llevó a cabo con la siguiente metodología:

Se agrega una dada cantidad de la amina primaria requerida y se la disuelve en la proporción de ácido acético correspondiente para que la concentración de la misma en la solución sea de 2,23 M¹²⁰.

A dicha solución se le agrega gota a gota igual proporción molar de 2,4-



dimetoxitetrahidrofurano y el sistema todo se lleva a reflujo con agitación constante. Una vez alcanzada la temperatura de ebullición del solvente (ácido acético glacial, $P_{\text{ebull}} = 118 \text{ }^\circ\text{C}$) se mantiene el reflujo por una hora.

Transcurrida la hora se deja enfriar el sistema y los productos obtenidos son separados por cromatografía líquida, tratados con rotavapor a fin de concentrar las fracciones y finalmente son analizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier.

4.12.2. Síntesis de derivados N-pirrólicos por tratamiento con microondas

Se estudia la síntesis de monómeros N-pirrólicos a partir del tratamiento de los reactivos con microondas¹²²⁻¹²³. Para ello se utiliza un microondas convencional de 700 W de potencia a 2,45 GHz a intensidad media alta, y la irradiación por microondas se realiza a intervalos de 10 segundos, luego de los cuales los tubos se retiran, y se dejan enfriar para luego volver a irradiarlos.

Se analizan las diferentes variantes de tiempo de reacción, potencia, y efectos de solvente para distintas aminas a fin de optimizar los resultados y detectar posibles efectos de calentamiento diferencial.

Se estudia además, la aplicación de dicha técnica en distintas aminas, tanto alifáticas como aromáticas, con grupos ácidos, y se analiza la posibilidad de trabajar sin catalizador y por último la capacidad del ácido de lewis nitrato de bismuto pentahidratado^{124,125} para catalizar estas reacciones.

Con el fin de obtener datos precisos acerca del rol que cumple el solvente en la síntesis de pirroles por Paal Knorr se trabaja con diferentes solventes, de distinto grado de acidez y con diferentes puntos de ebullición.

Cada reacción es llevada a cabo en un batch abierto con sistema de reflujo adaptado diseñado durante el presente trabajo para trabajar en microondas (ver figura 28). Este sistema se compone de: un erlenmeyer de vidrio 25 ml de capacidad al cual se le añade en su abertura una rosca de polietileno (PE) de tamaño tal que se sostuviera por sobre el erlenmeyer y que no obstruyera el ingreso y salida de gases, y cuyo tamaño de perforación media fuera tal que sostuviera un tubo de 0,5 cm de diámetro. En esta rosca de PE se coloca un dedo frío que consiste en un tubo de vidrio de 0,5 cm de diámetro de unos 7 cm de largo en donde se agregan 3 ml de ciclohexano (cuasi transparente a la radiación de microondas por su bajo "coeficiente de pérdida" $\tan \delta$ ¹²⁶) y son luego llevados a una temperatura de 0°C a fin de lograr su solidificación.

El ciclohexano helado absorbe la energía térmica de los vapores produciendo el reflujo sin absorber una cantidad significativa de radiación de microondas.

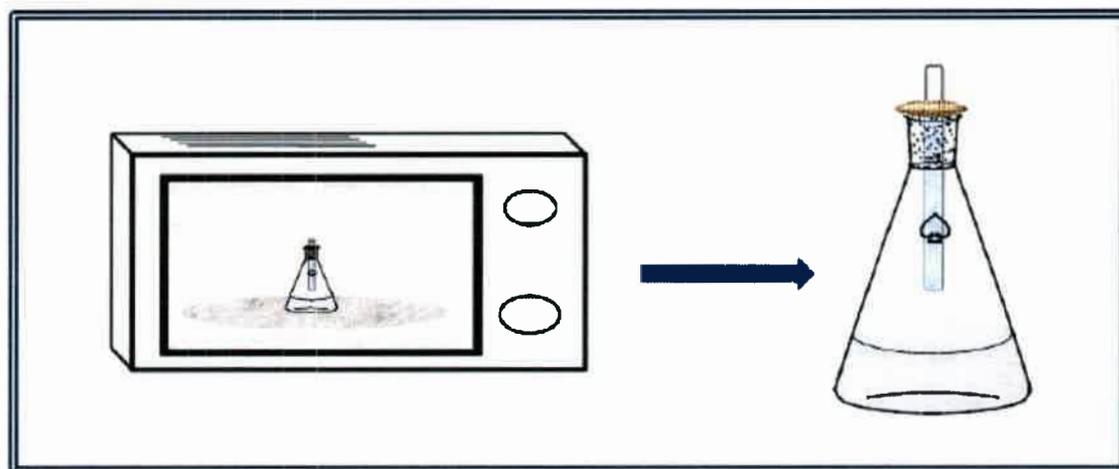


Figura 28. Dispositivo de reflujo para microondas

4.13. Post-modificación de polipirrol depositado en films de PP y PE

Una vía alternativa para acceder a polímeros de matriz pirrólica lo da la incorporación de ciertos grupos funcionales de interés al anillo pirrólico una vez que el mismo se haya conformado, polimerizado y depositado sobre una superficie como pueden ser polipropileno o polietileno pre-tratados con sulfocrómica, lo que se denomina una post-modificación del polímero.

Esta técnica posee la ventaja de hacer la purificación mucho más sencilla debido a que, en este caso, el sustrato se encuentra anclado en una matriz sólida y además, permite la aplicación del método a una batería de compuestos fácilmente localizables en un único reactor.

La post-modificación se lleva a cabo en solución alcohólica del nucleófilo de interés (cisteamina, ácido tioglicólico), y la reacción procede al cabo de 1-6 hs 60°C con reflujo o en 10-900 seg en microondas de síntesis *Monowave 300* de la firma Anton Paar.



4.14. Síntesis de polímeros entrecruzados de Poli-Acrilamida (PAA) y Poli-N-isopropilacrilamida (PNIPAM)

Se polimerizan acrilamida (AA) y N-isopropilacrilamida (NIPAM) en presencia de un agente de entrecruzamiento a fin de obtener los consecuentes hidrogeles. Esto se logra mediante la reacción de una solución de los monómeros 0,5 M en medio acuoso (pH= 8), la cual se desgasifica por burbujeo con N₂ y a la cual luego le es agregado un agente de entrecruzamiento: bis(N,N'-metileno-bis-acrilamida), al 2 % (mol/mol). Finalmente, se inicia la polimerización con el agregado de un sistema iniciador radicalario que consiste en persulfato de amonio (PSA) y tetrametilendiamina (TEMED).

El persulfato de amonio se trabaja a razón de 10 mg por ml de solución, y TEMED es agregado a razón de 10 µl por ml de solución.

El sistema se deja reaccionar a temperatura ambiente por 1 h y luego los geles son lavados por inmersiones sucesivas en agua destilada durante 28 hs y finalmente son secados por 24 hs en vacío a 40 °C.

4.14.1. Obtención de hidrogeles de PNIPAM y PAA con distinta porosidad

La solución de reacción preparada para la formación de los hidrogeles se trata de dos modos distintos a fin de obtener distintos tamaños de poros.

Por un lado, se trabajan las muestras a temperatura ambiente por 1 hora, y en una segunda aproximación se trabajan las muestras sin desgasificar a -5 °C por un período de 24 hs, llevándose a cabo la polimerización de modo retardado por la presencia de O₂. En este caso se forman cristales de hielo que funcionan como moldes, creando una estructura macroporosa¹²⁷⁻¹²⁹.

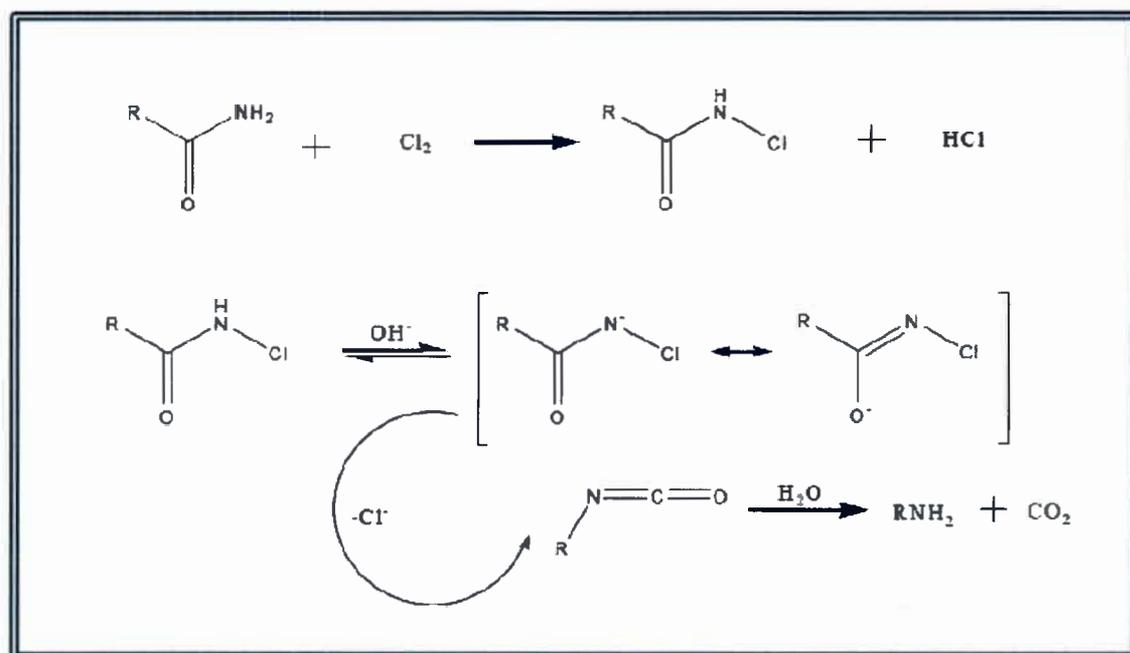
Pasado ese período de tiempo los hidrogeles obtenidos se lavan con agua a fin de remover cualquier tipo de impurezas, como por ejemplo reactivos sin reaccionar.

Una vez lavados, los hidrogeles se fraccionan con ayuda de un bisturí a fin de obtener discos de 0,4 mm de espesor.

4.15. Obtención de aminas primarias a partir de amidas por degradación de Hofmann

La reacción de Hofmann permite obtener aminas primarias por acción de un halógeno (cloro o bromo) en medio básico sobre una amida. La misma supone un reacomodamiento en donde un carbono migra desde un carbono a un nitrógeno. Aquí, en caso de partir de un carbono asimétrico la configuración no es modificada.

El mecanismo de esta reacción tal como se describe en el esquema 15 y descrito para el caso del tratamiento con cloro como halógeno, consiste en la formación de una N-cloro amida, la cual luego de formada reacciona con la base para dar su base conjugada y entonces reacomodarse formando un isocianato. El isocianato formado puede aislarse en estado anhidro, pero en caso de que la reacción sea llevada a cabo en medio acuoso este isocianato descompone en dióxido de carbono y la amina primaria correspondiente.



Esquema 15. Mecanismo de reacción por la vía de Hofmann para la síntesis de aminas primarias

En el presente trabajo se procede al estudio de aquellos parámetros involucrados en la síntesis de aminas primarias a partir de amidas por la vía de Hofmann en compuestos de naturaleza polimérica. En este aspecto los parámetros estudiados son:



- Temperatura de reacción
- Concentración de la base utilizada (NaOH)
- Concentración de hipoclorito de sodio a utilizar
- Tiempo de reacción
- Productos primarios y secundarios en cada caso

4.15.1. Determinación de cloro activo en solución de hipoclorito de sodio

Tomar una alícuota de 25 ml de lavandina comercial a un matraz aforado de 250 ml, llevar a volumen con agua. Medir 25 ml de suspensión en un frasco de Erlenmeyer de 250 ml agregar 2 g de yoduro de potasio 50 ml de agua destilada y 10 ml de ácido sulfúrico 2M (formación de solución marrón oscura) y titular con tiosulfato valorado hasta la obtención de una solución pálida amarilla.

Añadir 1 ml de solución de almidón (la solución se vuelve azul oscura) y continuar titulando hasta obtener una solución incolora.

Preparación de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1M valorado: disolver 25 g de tiosulfato de sodio pentahidratado con agua destilada recientemente hervida y enfriada hasta completar 1L y agregar 0,1 g de carbonato de sodio. Dejar reposar un día. Y valorar con una solución de iodato/ yoduro¹³⁰.

4.15.2. Cálculo de rendimiento de reacción de Hofmann y Paal Knorr en hidrogeles de poliacrilamida

El cálculo del rendimiento para la reacción de Hofmann aplicada a hidrogeles de poliacrilamida (PAA) se realizó mediante titulación de los grupos amino por la vía de retrotitulación (ver figura 29).

Durante este procedimiento un disco de gel seco de masa conocida se introduce en un volumen conocido de HCL 1M donde el gel se deja hinchar y se permite la reacción entre los grupos aminos generados por Hofmann y los grupos ácidos provenientes del medio por un lapso de 24 hs. Luego de esta etapa, el gel se lava y seca durante 48 hs. a 40°C en estufa a vacío y es sumergido nuevamente en una solución de NaOH 8×10^{-3} M para su hinchado y reacción de los grupos protonados con NaOH, regenerando

en esta etapa los grupos aminos iniciales. Luego de 24 hs de reacción, la solución remanente de NaOH es titulada con HCl 8×10^{-3} M valorado y la concentración de grupos aminos queda establecida.

Finalmente el rendimiento de reacción puede calcularse poniendo a consideración los grupos aminos generados y la masa inicial de gel tratado, por consiguiente la cantidad de grupos amido iniciales.

Una vez conocido el rendimiento de reacción para la reacción de Hofmann, el cálculo del rendimiento para la reacción de Paal Knorr se realiza de modo equivalente, pero comparando ahora los moles iniciales de grupos aminos previo a la reacción de Paal Knorr, con aquellos remanentes después de dicha reacción.

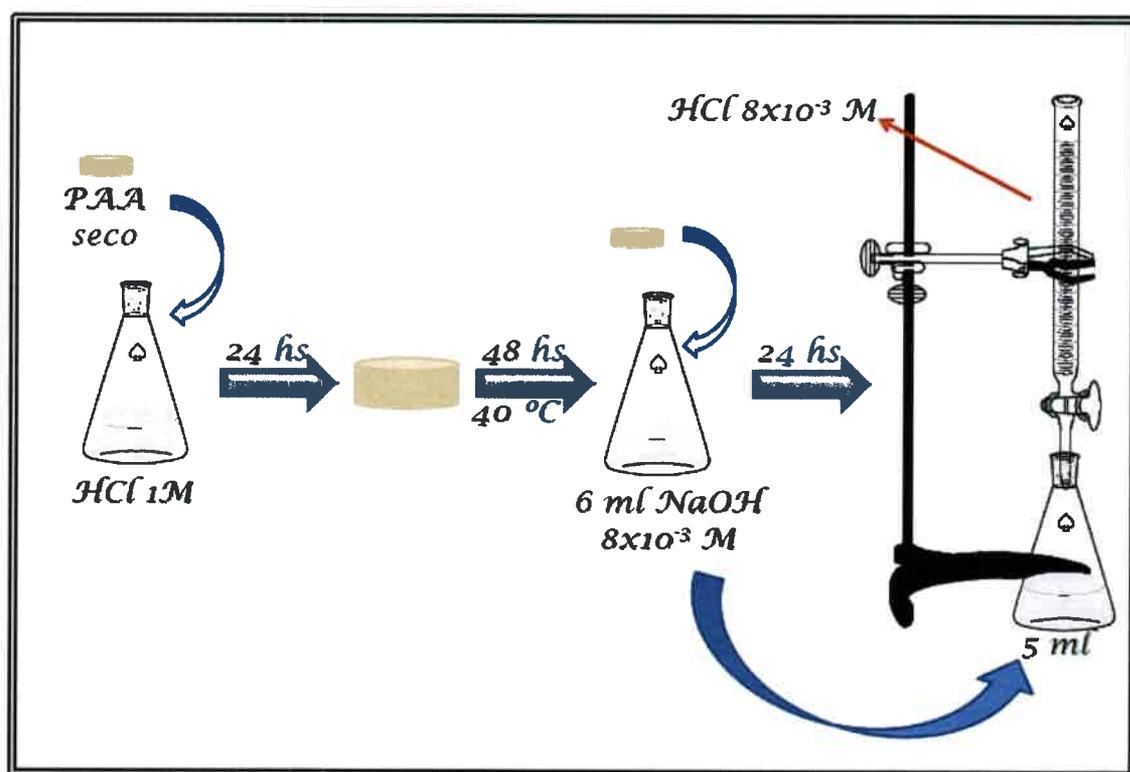


Figura 29. Procedimiento de cálculo de reacción para la reacción de Hofmann y Paal Knorr

4.16. Síntesis de un polímero bloque con respuesta a la temperatura: PAMPS-b-PNIPAM

Se trabaja en la síntesis de un polímero bloque específico generado a partir de un monómero de interés (NIPAM) a fin de que imparta sus propiedades térmicas



(transición a 32 °C) y con ácido-2-acrilamido-2-metil-propansulfónico (AMPS), un monómero que confiere gran hidrofiliidad a la cadena polimérica debido a la presencia de grupos sulfónicos, y con ello mejora la solubilidad del polímero como un todo.

La síntesis del polímero bloque fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento general reportado en literatura¹³¹⁻¹³³ y utilizando un agente de transferencia de cadena (CTA) estudiado por el grupo de investigación que lidera la Dra. Encina de la Universidad de Chile (USACH). El agente de transferencia de cadena escogido, ácido 2,2'-ditiosalicílico, funciona a su vez como fotoiniciador. En esta polimerización particular el medio acuoso utilizado fue de calidad electroanalítica.

Generación del bloque PAMPS.

Se genera una solución acuosa de AMPS de concentración 0,8 M. Se añade a la misma CTA en proporción 1:600 (AMPS:CTA) en moles. Dos aspectos importantes en esta preparación son que debe añadirse NaOH en cantidad suficiente (equimolecular a los moles ácidos) de modo de permitir la solubilización del CTA, y segundo, que la mínima concentración de CTA se encuentra supeditada a la absorción UV-Vis que presente el CTA ya que una absorción menor a 0,2 no permitiría la fotoiniciación.

La solución preparada se desgasa durante 30 minutos por burbujeo continuo de N₂ gaseoso y es llevada a un fotolizador donde se le irradia durante 7,5 min con 3 lámparas de 300 nm. La mezcla de reacción se trata entonces con acetona con el fin de coagular el polímero bloque obtenido, el cual luego de coagulado es lavado con acetona y puesto a secar en vacío a 60°C durante 24 hs.

Generación del bloque de PNIPAM para obtener PAMPS-b-PNIPAM

El bloque de PAMPS es solubilizado en una solución acuosa de NIPAM 0,6 M. La solución se desgasa por 30 minutos por burbujeo continuo de N₂ gaseoso, y se trata con 3 lámparas de 300 nm durante 7,5 minutos.

El polímero bloque obtenido se purifica por diálisis durante 1 semana a fin de remover cualquier resto de monómeros.

Una vez purificado, el polímero se coagula con metanol y es secado a vacío.

4.16.1. Dopado de PANI con PAMPS-b-PNIPAM

El polímero de polianilina obtenido sobre un vidrio cubreobjeto se trató con una solución del polímero bloque sintetizado, PAMPS-b-PNIPAM, sumergiendo el vidrio con PANI en la solución del polímero a temperatura ambiente por 30 minutos. Luego el vidrio se retira, y deja escurrir y evaporar el excedente de solución. (Ver figura 30).

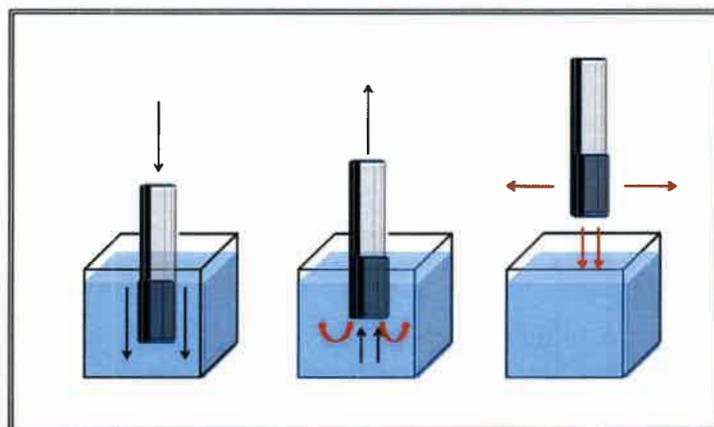


Figura 30. Técnica de dip coating¹³⁴⁻¹³⁸. (a) el vidrio con PANI depositada se sumerge en la solución de dopante, (b) el vidrio es retirado lentamente del medio, (c) el excedente de solución dopante se escurre y evapora dejando una delgada capa depositada

4.17. Purificación de compuestos por cromatografía líquida

Los productos obtenidos en la reacción de Paal Knorr se separan vía cromatografía líquida. En un primer paso y a fin de buscar el medio conveniente para la purificación se procede a realizar una corrida cromatográfica en capa fina en medios de distintas polaridades. Una vez encontrado los solventes que generan una mejor separación se lleva a cabo la corrida cromatográfica en una columna de 25 cm de largo y 1 cm de diámetro, utilizando como relleno sílica gel de 600 mesh.

4.18. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Las medidas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier realizadas a fin de comprobar la correcta síntesis, purificado y propiedades de interés se realizan en pastillas de BrK.



Para ello se trabaja con un espectrómetro FTIR *Nicolet Impact 400*, con una resolución de 1cm^{-1} . Las mediciones se realizan y analizan para números de onda correspondientes al intervalo 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} .

4.19. Espectroscopía de absorción ultravioleta visible (UV-Vis)

Las medidas de espectroscopía de ultravioleta visible se realizan en un espectrofotómetro con arreglo de diodos *HP 8452*.

La medición se realiza en celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico o bien directamente sobre el material depositado sobre ITO (autoensamblado de micropartículas de gel) o sobre PP o vidrio cubreobjeto (post-modificación de PPy con nucleófilos y de PANI con polímero bloque).

4.20. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Estudio de composición y comparación con resultados obtenidos en otros medios¹³⁹

La espectroscopía electrónica de rayos X es uno de los métodos de caracterización de superficies de preferencia en la actualidad. Esto se debe a que brinda mucha información y es muy versátil puesto a que puede utilizarse sobre una gran variedad de muestras.

A partir de la aplicación de esta técnica de caracterización superficial se puede obtener, entre otras, la siguiente información de los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de elementos presentes (excepto H, He) que se encuentren en concentraciones superiores al 0,1%, y determinación semicuantitativa de la composición elemental superficial.
- Información del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

Principios básicos de funcionamiento

Cuando un fotón alcanza a un átomo pueden ocurrir una serie de eventos:

- a) Que el fotón atraviese el átomo sin interacción alguna.



- b) Que el fotón se disperse por acción de un electrón de un orbital atómico, perdiendo energía (*Compton scattering*).
- c) Que se produzca una interacción entre el fotón y el electrón de un orbital atómico con una transferencia total de energía del fotón hacia el electrón, provocando la emisión de este último.

Este último proceso es de vital importancia para la espectroscopía electrónica por rayos X.

Si la muestra es irradiada con fotones de baja frecuencia de excitación, no habrá emisión de electrones desde el átomo. Sin embargo, cuando se aumenta gradualmente la energía del fotón, se observa la fotoemisión de electrones desde los átomos del material. A mayor energía, se supera la frecuencia umbral, y entonces el número de electrones emitidos se vuelve proporcional a la intensidad de iluminación. Esto significa que, la energía cinética de los electrones emitidos será proporcional a la frecuencia de los fotones incidentes.

Esto puede resumirse según la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE$$

Ecuación 7

Donde E_B corresponde a la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía asociada a la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado por el espectrómetro del XPS.

El electrón que es emitido puede provenir tanto de un nivel interno como de la capa de valencia, sin embargo en XPS los electrones que interesan son aquellos primeros.

La base fundamental de la técnica es la energía de enlace del electrón del átomo. La misma depende no sólo de cuán interno sea el electrón de un átomo en particular (a medida que se acerca al núcleo la interacción con la carga positiva del núcleo se vuelve más intensa), sino también del tipo de átomo en particular (debido a su carga efectiva), de la unión que existe entre el átomo y sus átomos vecinos (ya que afecta la distribución electrónica). Las interacciones del tipo intermoleculares por el contrario, no afectan significativamente la energía de los electrones.

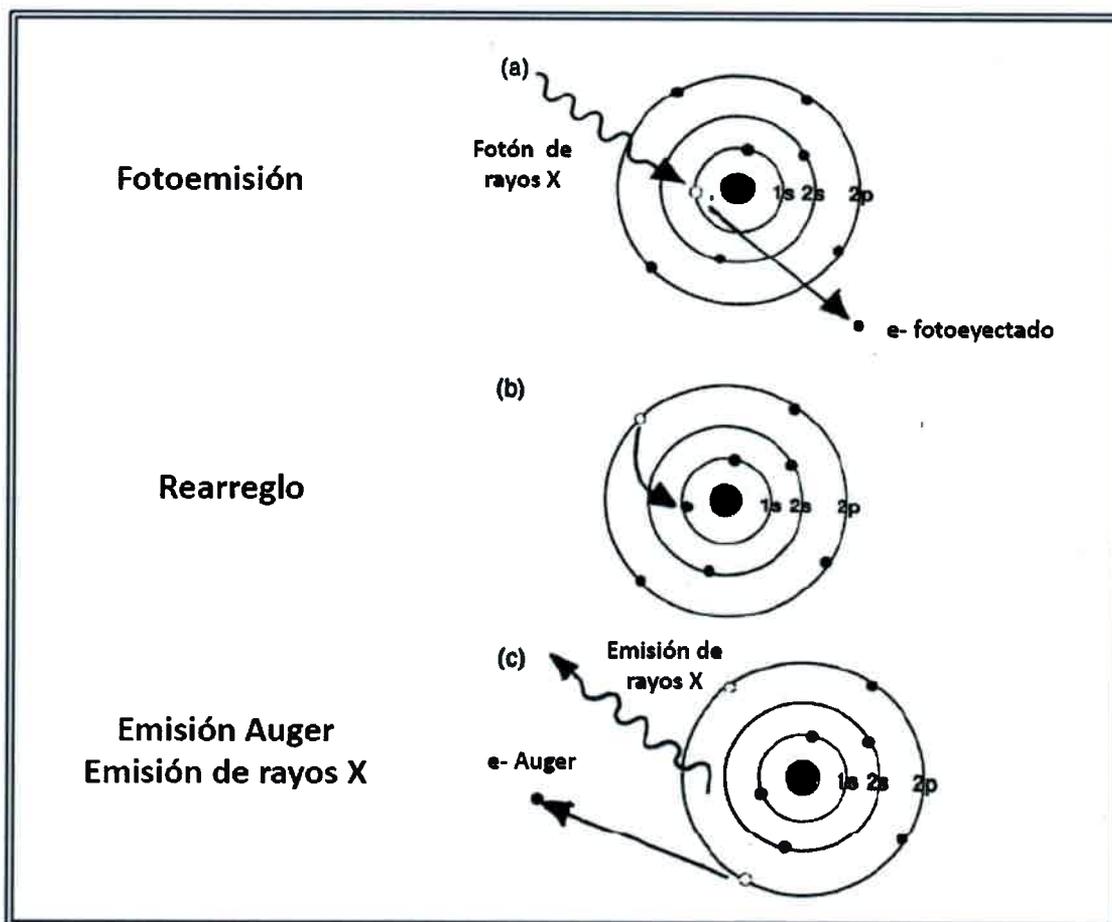


Figura 31. Procesos implicados en la interacción fotón-átomo

Para muestras gaseosas, la energía del enlace covalente medido es igual a la energía de ionización. Para sólidos, se requiere una energía adicional denominada función trabajo para remover al electrón de la superficie.

La caracterización de la composición de la superficie de las películas de PPy por XPS se llevó a cabo utilizando un SPECS UHV Spectrometer System. Como fuente de Rayos X, una lámpara de Mg Ka, no monocromática con energía de fotón de 1253,6 eV. El poder de la fuente de Rayos X fue de 100 W (12.5 kV – 20 mA). La presión en la posición de análisis en el instrumento de Rayos X fue en el rango de $3 \cdot 10^{-9}$ mBar, esto es porque a presiones menores se degrada el polipirrol frente a la exposición de Rayos X¹⁴⁰. Las muestras fueron alineadas para estar perpendicular al haz incidente de Rayos X y a un ángulo de 30° respecto del analizador.



4.21. Espectroscopía de fluorescencia.

Las medidas de fluorescencia fueron realizadas en solución acuosa utilizando como longitud de onda de excitación a aquella donde aparecía el máximo de absorción electrónica para el compuesto de interés (molécula prueba). Las medidas se realizaron en un fluorómetro Spex Fluoromax en celdas de cuarzo de fluorescencia de 1 cm de paso óptico.

4.22. Medidas de conductividad

La conductividad de los polímeros obtenidos se midió mediante la utilización del método de las cuatro puntas o de Van der Pauw¹⁴¹.

En este método, se trabaja con una pastilla compacta del polímero puro preparada con prensa hidráulica a una presión final de 15 Ton.cm⁻² y sin perforaciones, de un diámetro por lo menos 10 veces mayor a su espesor. Se coloca pintura de plata en cuatro extremos tal cual se muestra en el Figura 5 con el objetivo de realizar los contactos pertinentes y en ella se sujetan alambres de cobre con el fin de permitir sujetar la pastilla de un modo más seguro.

En dos de sus puntas se pasa una corriente entre dos de sus contactos al mismo tiempo que se mide la diferencia de potencial que se establece en las dos puntas restantes.

Si las puntas se encuentran equidistantes, la resistividad y por ende la conductividad resulta de:

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{\pi \cdot e \cdot R}{\ln 2}$$

Ecuación 8

Donde **e** es el espesor y **R** la resistencia encontrada.

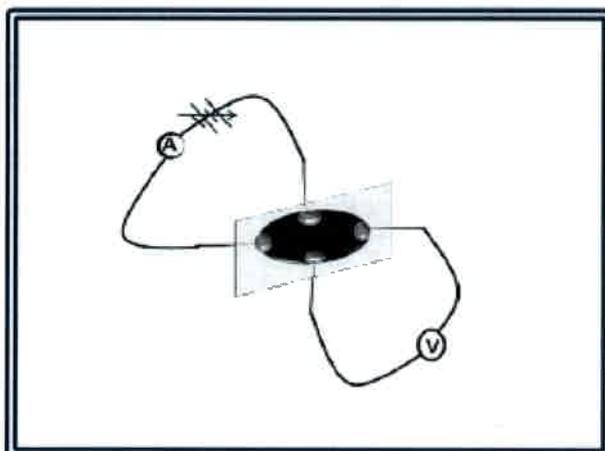


Figura 32. Sistema de medición de conductividad de las cuatro puntas

El espesor de las pastillas se determinó con micrómetro electrónico digital y la resistencia se midió con un multímetro Hewlett Packard 34401 A.

Por otro lado, las medidas de conductividades de los polipirroles y sus derivados depositados sobre films de polietileno y polipropileno se midieron a través del método de las dos puntas. Aquí, la conductividad se determina a partir de la ley de Ohm, según la cual la resistencia resulta directamente proporcional a la distancia entre dos puntos (L) e inversamente proporcional a la resistividad (ρ), al espesor (e) y al ancho de la película (a). Esto es,

$$R = \rho \cdot L / (e \cdot a)$$

Ecuación 9

Para ello, en cada film se dibujaron dos líneas con pintura de plata a una distancia conocida. Luego, se procedió a medir la resistencia entre ellas con el multímetro y se realizaron los cálculos pertinentes para cada caso a fin de determinar la inversa a la resistividad o conductividad de cada polímero depositado.

El espesor de las películas se tomó como una media de los valores previamente determinados.

4.23. Estudio de propiedades hidrofílicas-hidrofóbicas. Medidas de ángulos de contacto

Se entiende por ángulo de contacto al ángulo (usualmente informado en grados, según el sistema sexagesimal) que forma una gota de un líquido sobre la superficie sólida del sustrato. La medida de este ángulo indicará el grado de mojabilidad de ese líquido sobre la superficie en cuestión y es de vital importancia en ciencia de materiales¹⁴²⁻¹⁴⁶.

Un ángulo de contacto de 0° implica un mojado perfecto de la superficie, situación que ocurre en superficies superhidrofílicas. A medida que la superficie se vuelve menos hidrofílica o bien, más hidrofóbica, disminuye la interacción entre el líquido y la superficie generando una estructura del tipo esférica cuyo ángulo de contacto es mayor a medida que disminuye la interacción. Un ángulo de contacto de 150° es característico de superficies hidrofóbicas. En el caso de superficies tales como el teflón, el ángulo puede llegar a 180°, se trata entonces de una superficie superhidrofóbica.

El ángulo de contacto se relaciona matemáticamente con la tensión superficial y la mediante la ecuación de Young,

$$\Theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma \cos \theta_c$$

Ecuación 10

En donde γ_{sv} es la energía superficial entre el sólido y el vapor, γ_{sl} es la energía superficial entre el líquido y el sólido, γ es la energía superficial líquido vapor y θ_c es el ángulo de contacto en el equilibrio.

Si bien la medición del ángulo de contacto no es sencilla y requiere de un estricto control de las condiciones de medición para garantizar la reproducibilidad y comparación fiable de los datos obtenidos, la técnica es de gran utilidad en ciencias de materiales puesto a que permite analizar modificaciones superficiales de un modo rápido y con buena sensibilidad.

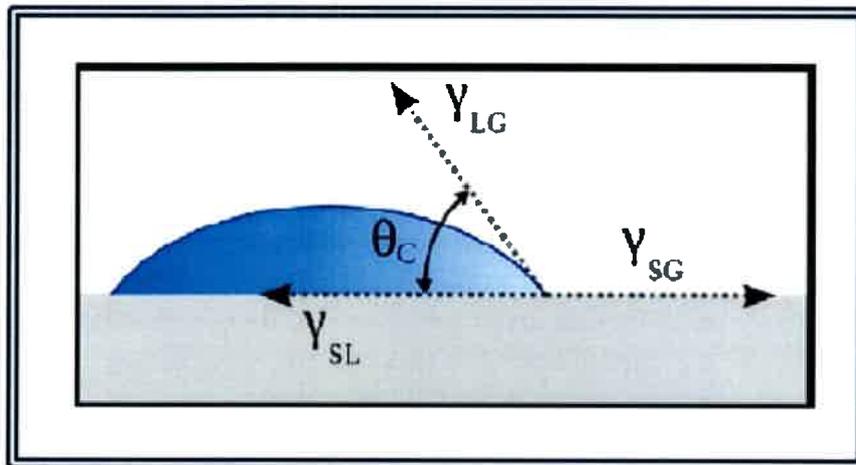


Figura 33. Representación bidimensional del ángulo de contacto generado por una gota líquida en una superficie sólida

Las mediciones de ángulo de contacto de las distintas películas de polímeros se analizaron mediante un microscopio marca Intel Play QX3, haciendo uso del objetivo 60 x que el mismo posee. Mediante la incorporación de un posicionador x,y en el sistema, se tomaron fotografías de gotas de agua sobre su superficie. Estas fotografías se analizaron mediante el software "Drop Analysis". (Ver Figura 34)

4.23.1. Criterio para la toma de muestras

-Cada film conteniendo el polímero depositado a analizar se corta e inmoviliza sobre una superficie de vidrio (portaobjetos).

-Una vez inmovilizado el film se lo ubica con el posicionador frente al microscopio y se procede a colocar sobre el film una gota de agua.

-Se coloca 1 gota por vez, siempre de 1 μ l de volumen y se procede inmediatamente al ajuste del foco (haciendo uso del posicionador) y posterior toma de la fotografía correspondiente.

-Este procedimiento se repite por triplicado para cada film y los valores finales resultan de la media de los valores encontrados.

-En caso de obtener una dispersión en los datos mayor al 5 %, las medidas vuelven a realizarse.



Figura 34. Sistema de medición para ángulos de contacto

4.24. Determinación del módulo de elasticidad¹⁴⁷⁻¹⁵⁰

El módulo de elasticidad también denominado módulo de Young es un parámetro empírico que se obtiene mediante un ensayo de tracción. Si el material es elástico lineal e isótropo, el ensayo puede realizarse también mediante la compresión del mismo.

En un ensayo de tracción se estudia la elongación (o compresión) del material en función de un esfuerzo de tracción o compresión creciente.

De la gráfica de tensión vs deformación puede obtenerse el módulo de elasticidad que resulta de la pendiente de la gráfica.

El estudio de las propiedades de elasticidad de las matrices poliméricas de PNIPAM antes y después de la degradación de Hofmann fue realizado mediante la utilización de un aparato de confección casera (ver figura 35) que consta de una balanza analítica a la cual se le adiciona un micrómetro digital adaptado para lograr la compresión del gel entre el micrómetro y el platillo de la balanza.

En estos casos la matriz polimérica fue sintetizada en moldes de 0,5 cm de diámetro y el gel obtenido fue seccionado en segmentos de 1,5 cm de alto. Los geles se trabajan en su máximo grado de hinchamiento.



Figura 35. Sistema de medición de módulo de elasticidad

4.25. Dispersión dinámica de luz (DLS)¹⁵¹⁻¹⁵⁵

La dispersión de luz dinámica, también conocida como espectroscopía de correlación de fotón o bien dispersión de luz cuasi-elástica es una técnica de caracterización no destructiva que mide la variación de la intensidad de la luz dispersada por una muestra a un ángulo fijo (usualmente de 90° a 175°) a intervalos de tiempos muy cortos.

La dispersión de intensidad de luz medida resulta del movimiento de las partículas en solución.

Estrictamente hablando, la técnica no informa tamaños de partículas, sino su coeficiente de difusión. Sin embargo, existe una relación dada por la ecuación de Stokes-Einstein (ver ecuación 11) entre el coeficiente de difusión D y el tamaño de la partícula (con su radio r), donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad del medio.

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r}$$

Ecuación 11

En polímeros, cuando se habla de radio (en realidad radio de giro hidrodinámico puesto que las partículas están en constante movimiento), debe tenerse en cuenta que el radio informado puede diferir en gran medida con la dimensiones reales de la cadena polimérica, y por consiguiente, deben evaluarse la polidispersidad de los resultados obtenidos (ver figura 36).

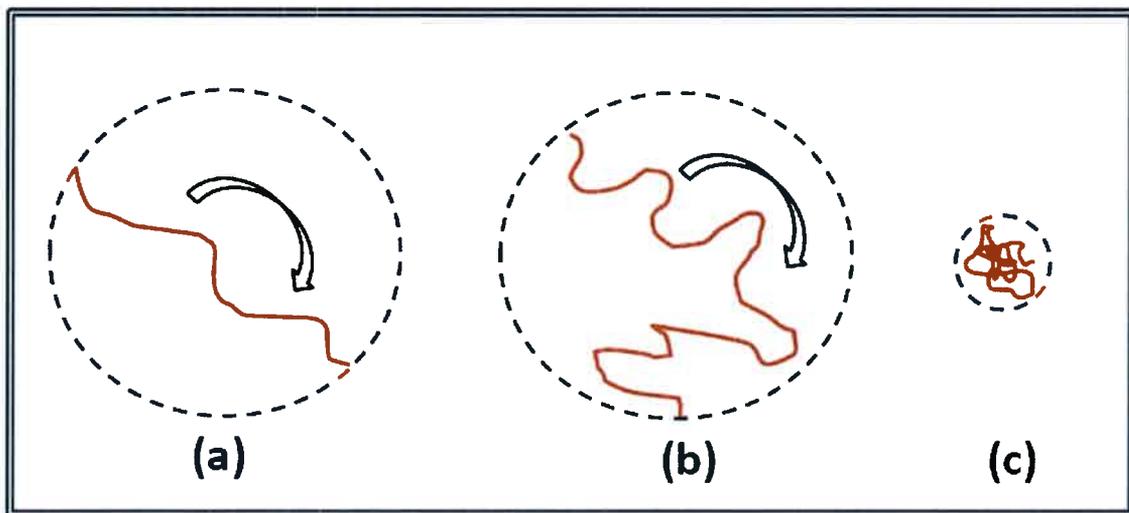


Figura 36. Polímeros lineales en solución y su radio de giro hidrodinámico. (a) Polímero y radio de giro hidrodinámico de dimensiones similares, (b) Polímero y radio de giro hidrodinámico diferentes, (c) Polímero completamente enrollado dando un radio de giro hidrodinámico mucho menor que el tamaño del polímero lineal real

Hay que tener presente sin embargo que esta técnica resulta eficiente siempre que la muestra a analizar no absorba en la misma región de emisión del láser, y que además, las partículas de la misma no sedimenten rápidamente.

Las medidas de DLS se realizaron en un equipo marca Malvern Instruments 4700, la solución de trabajo se introdujo en una celda de fluorescencia y todas las medidas fueron realizadas a un ángulo de detección de 90°. La temperatura de trabajo fue determinada con un error de $\pm 0,1$ °C y se ajustaron las variables como el índice de

refracción y viscosidad, a las que presentaba el solvente utilizado (agua destilada de calidad electroquímica). La solución de trabajo fue previamente tratada con un filtro de jeringa de membrana de celulosa marca Aldrich de $0,22 \mu\text{m}$ de porosidad con el fin de remover cualquier tipo de impurezas.

4.26. Microscopía de fuerza atómica (AFM)¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

La microscopía de fuerza atómica permite resolver imágenes en la escala atómica en tres dimensiones, tanto en muestras conductoras como así también en muestras no conductoras.

En esta técnica, se coloca la muestra a una determinada distancia de un cantiléver que sostiene una punta en su extremo libre. La muestra interactúa entonces con la punta provocando que el cantiléver se doble. Esta interacción puede ser detectada mediante un láser enfocado hacia el cantiléver cuya reflexión puede ser medida mediante la utilización de un fotodiodo. La medida de interacción, medida en Volts es un valor de deflexión (ver figura 37).

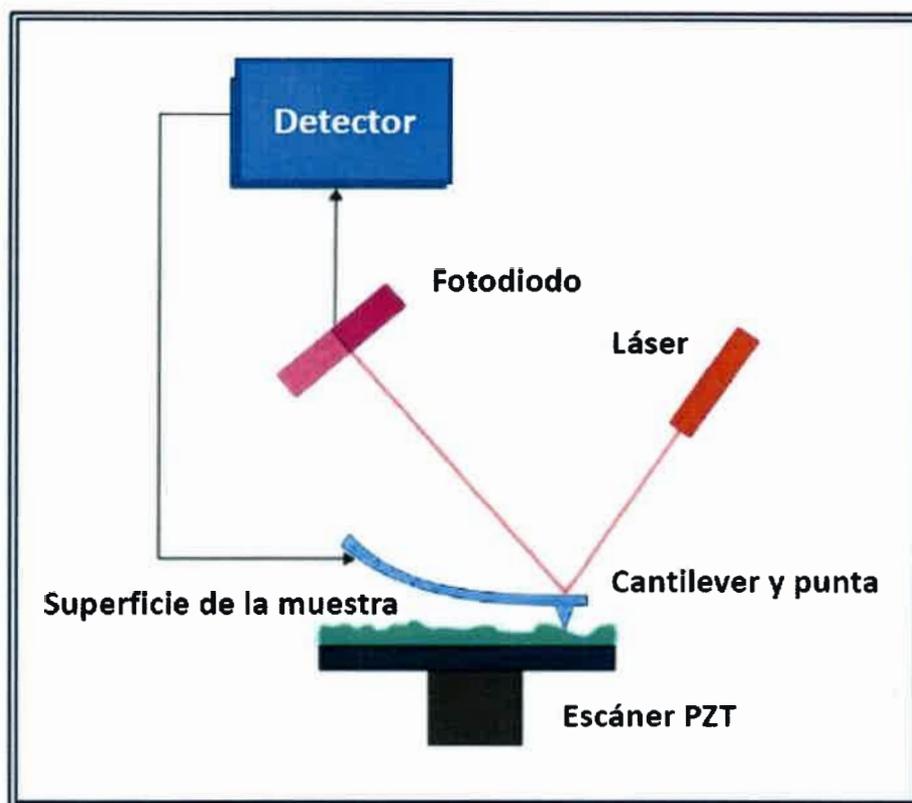


Figura 37. Diagrama de flujo para un microscopio de fuerza atómica



Esta técnica puede aplicarse en modo no contacto (la punta y la muestra se encuentran atraídos débilmente debido a su cercanía), en modo contacto intermitente (la distancia entre la punta y la muestra no es constante y la fuerza resultante es de repulsión) o bien en modo contacto (la muestra y la punta están a angstroms de distancia).

Cabe destacar además que dicha técnica puede ser llevada a cabo en muestras sólidas como en solución.

El estudio de propiedades estructurales de las películas de pirrol modificado con polímero bloque (relación de espesor en dependencia con la temperatura) fue realizado utilizando un microscopio de fuerza atómica Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope. Las superficies de estudio se analizaron secas y luego fueron colocadas en una celda líquida para estudiar el efecto de hinchamiento y colapso de las mismas en función con la temperatura de trabajo. La temperatura de trabajo se varió entre 40 °C y temperatura ambiente (22°C).



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

CAPÍTULO V

Resultados y discusión

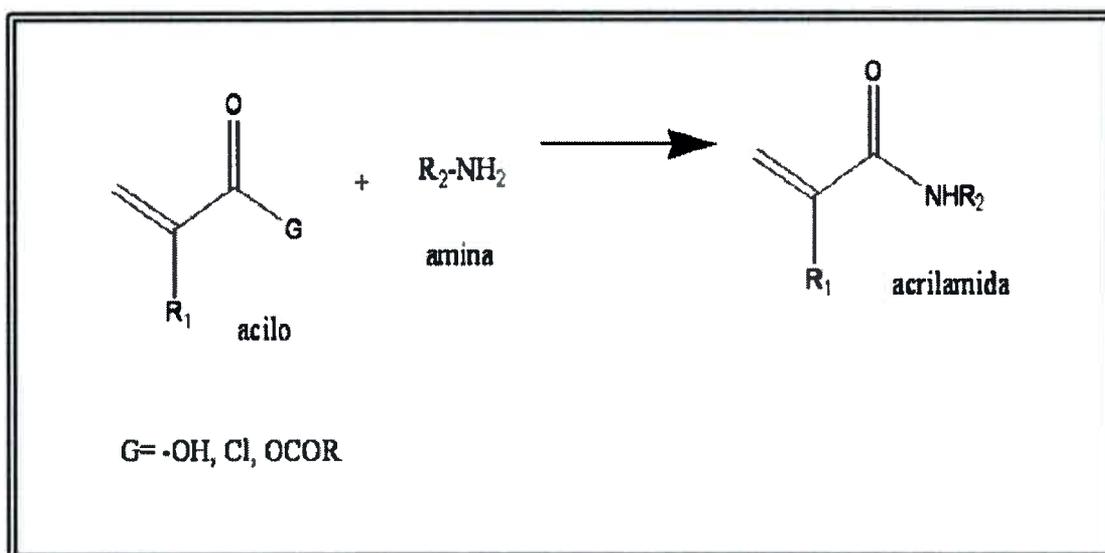


"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

RESULTADOS PARTE A
SÍNTESIS DE MONÓMEROS PARA HIDROGELES

5.1.1. Síntesis combinatoria de nuevos monómeros basados en N-fenilmetacrilamida

La síntesis de acrilamidas diversas químicamente (sea por síntesis convencional o combinatoria) se realiza por reacción de un derivado acílico (ácido carboxílico o derivado de ácido) con aminas (esquema 16)



Esquema 16. Síntesis de acrilamidas

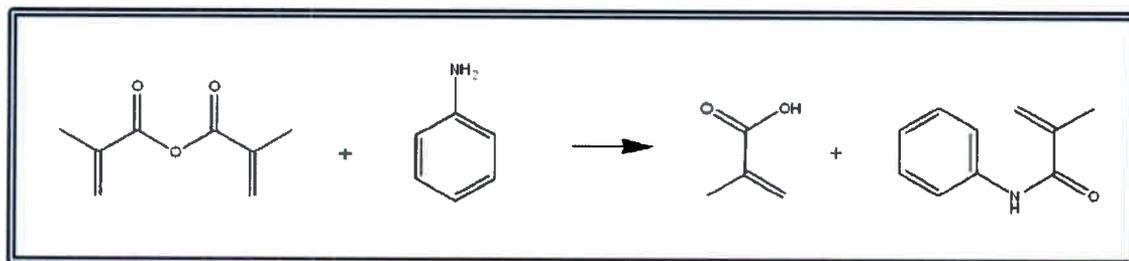
Mediante este procedimiento se puede ver que la diversidad química puede introducirse en el grupo acilo (R_1) o en la amina (R_2).

5.1.1.1. Diversidad química en el grupo amina

5.1.1.1.1. Síntesis de monómeros azoicos

Se sintetizaron distintos monómeros azoicos partiendo de compuestos aromáticos amino sustituidos, los cuales se diazotaron por acción de NO_2Na en HCl 0,1 M y luego se procedió a la copulación con NFMA.

La N-fenilmetacrilamida fue sintetizada y purificada por recristalización previo a este procedimiento según el procedimiento que se detalla a continuación.



Esquema 17. Síntesis de N-fenilmetacrilamida

5.1.1.1.2. Síntesis de N-fenilmetacrilamida

Se colocaron 0,1 mol de anilina en 20 ml de ácido acético glacial en un balón y a esta mezcla se le agregó 0,12 moles de anhídrido metacrílico. Se agregó entonces 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado (98%). Se coloca plato poroso y se conecta a una camisa refrigerante en posición de reflujo. Se deja llegar a ebullición suave por 15 minutos y pasado este tiempo se agregan 5 ml de agua por el refrigerante.

La mezcla de reacción se deja enfriar y luego se agrega 50 gr de agua-hielo agitando vigorosamente y se deja cristalizar.

La N-fenilmetacrilamida se purificó por recristalización desde alcohol, y su pureza fue corroborada por análisis de punto de fusión y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

Molécula	Solubilidad en H ₂ O	Solubilidad en H ₂ O/EtOH	Solubilidad en DMF	Formación de hidrogel
N-fenilmetacrilamida	Poco soluble	Soluble	Soluble	Sí

Tabla 2. Propiedades de NFMA

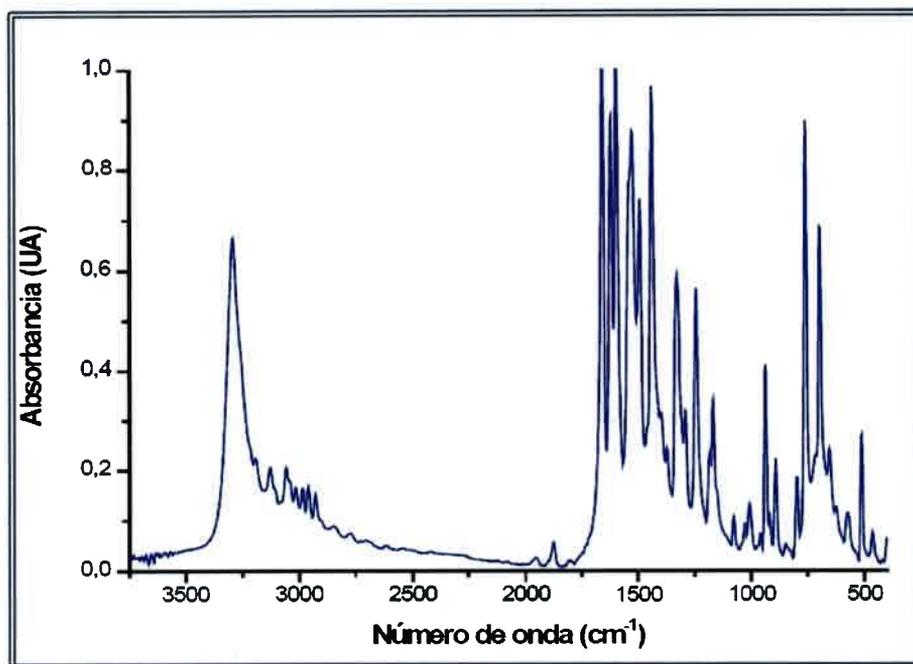


Figura 38. Espectro FTIR para N-fenilmetacrilamida

Los productos sintetizados fueron:

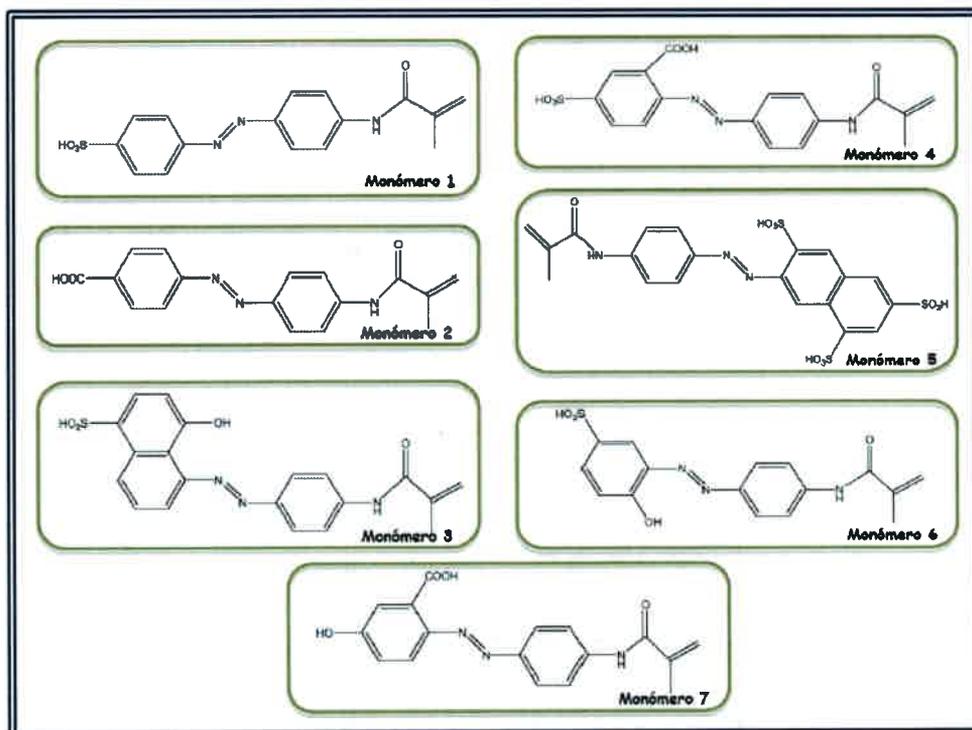


Figura 39. Monómeros azoicos sintetizados



Los monómeros sintetizados fueron purificados por filtración y lavado, para luego ser analizados por espectroscopía FTIR y UV-vis.

5.1.1.1.3. Homopolimerización

Teniendo en cuenta la potencial funcionalidad de los monómeros sintetizados, una vez purificados, se realizaron pruebas de homopolimerización y de formación de redes poliméricas entrecruzadas (formación de hidrogeles).

A pesar de que en un principio todos los monómeros sintetizados mostraron capacidad de polimerización, sólo el monómero 4, sintetizado a partir de ácido 5-sulfoantranílico y NFMA presentó capacidad de formación de redes entrecruzadas.

Sin embargo, es conocido que muchos monómeros no son capaces por sí mismos de formar redes entrecruzadas pero en presencia de monómeros que si presenten dicha capacidad, pueden interactuar y formar parte de la red entrecruzada del primero dando lugar a la formación de copolímeros tridimensionales.

5.1.1.1.4. Copolimerización

Una vez comprobada la capacidad de polimerización de los monómeros se procedió a comprobar la capacidad de formación de redes entrecruzadas copoliméricas entre los monómeros azoicos sintetizados y la N-isopropilacrilamida (NIPAM).

Resulta importante destacar aquí que, si bien las condiciones (concentraciones de monómero, iniciador y entrecruzador) se mantuvieron constantes, cada proceso tuvo que adaptarse en función de las distintas solubilidades de las sustancias presentes en cada sistema de polimerización.

Las experiencias desarrolladas muestran (ver tabla 3) que nuevamente es el monómero 4 el único capaz de formar este tipo de estructuras copoliméricas entrecruzadas. Lo que resulta coherente teniendo en cuenta que, en el testeo de homopolimerización entrecruzada fue este mismo compuesto sintetizado el que mostró la formación de redes entrecruzadas más eficiente (a menor concentración, con la menor proporción de agente entrecruzante).

Sin embargo una menor eficiencia de formación de redes entrecruzadas copoliméricas no implica en absoluto la incapacidad de formación de las mismas. Más aún, el hecho de que ningún monómero azoico sintetizado, con la salvedad del monómero 4, muestren capacidad para copolimerizarse con NIPAM sólo indica que la diferencia de reactividades¹⁵⁹ de los demás monómeros trabajados en comparación con NIPAM (de

la cual se sabe experimentación, forma redes entrecruzadas a 0,5 M y 2 % de agente entrecruzante) resulta lo suficientemente marcada como para dar lugar a la generación de estructuras copoliméricas entre ellos.

Monómero	Formación de hidrogeles
1	NO
2	NO
3	NO
4	SI
5	NO
6	NO
7	NO

[Monómero] = 0,5 M
Entrecruzador (Bis)= 2 % mol/mol
Ste = H₂O o DMF

Tabla 3. Capacidad de los monómeros a formar geles poliméricos

Se podría entonces, en base a lo dicho, establecer como monómero más reactivo frente a polimerización y entrecruzamiento al monómero 4, el que además presenta una reactividad de grado comparable a la que se encuentra para NIPAM.

5.1.1.2. Diversidad en la copolimerización

5.1.1.2.1. Síntesis de copolímeros y redes interpenetradas

Teniendo en cuenta los resultados encontrados en los análisis anteriores, se procedió a la realización de redes interpenetradas (según el procedimiento descrito en materiales y métodos) entre PNIPAM y el monómero 4 sintetizado.

El "gel" formado en primer término (el gel de PNIPAM) resultó incoloro, por el contrario, al entrecruzarse con el monómero 4 se tornó de color hueso.

Se realizaron luego medidas de temperaturas de transición de fase y grado de hinchamiento a distintos pH para este sistema entrecruzado. Los resultados se resumen a continuación:

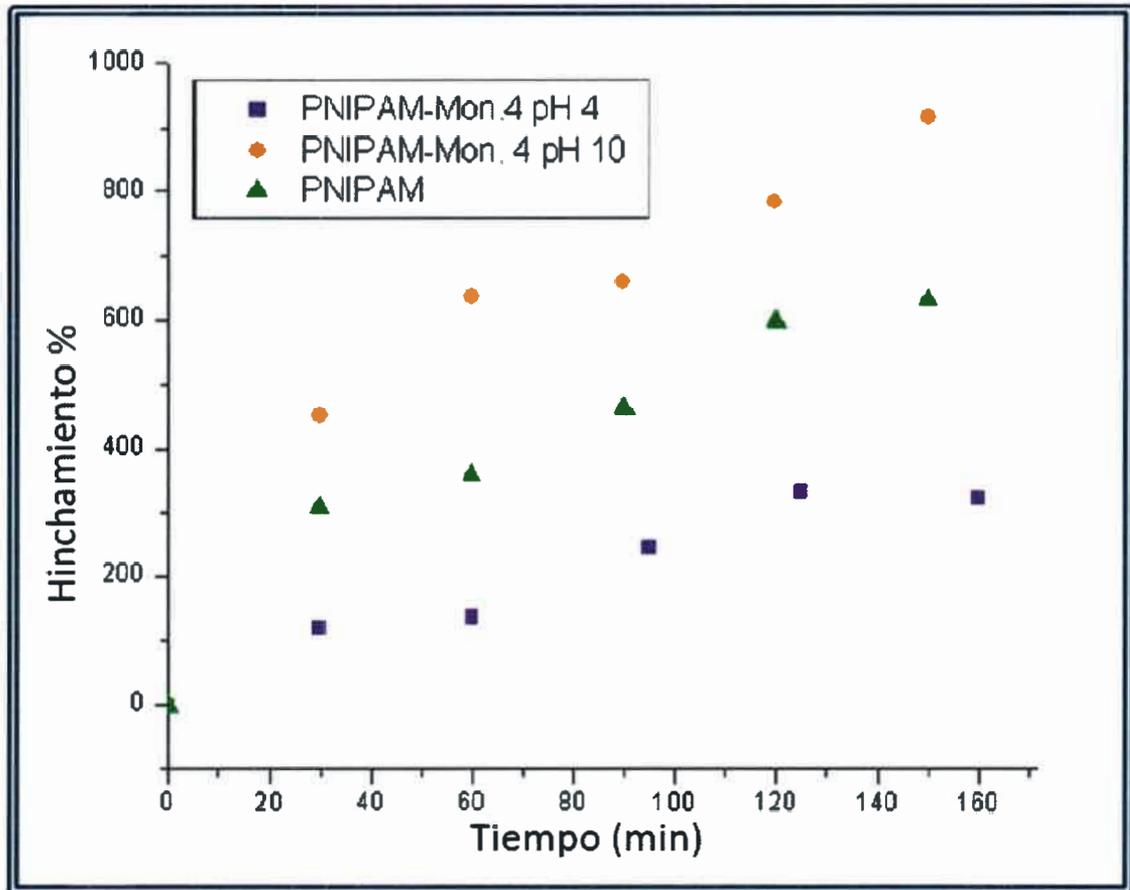


Figura 40. Porcentaje de hinchamiento para hidrogeles de PNIPAM y PNIPAM-Monómero 4 (copolímero)

En vista a los datos obtenidos puede decirse que se pudo modificar las propiedades termosensibles de PNIPAM mediante el copolimerizado del monómero 4 en su red.

La introducción del monómero 4 en la red de PNIPAM modifica la temperatura de transición de fase respecto a aquella encontrada para PNIPAM, generándose la transición a menores temperaturas si se trabaja a pH ácido y a mayores temperaturas si se trabaja a pH básicos. Estos resultados se muestran consistentes a la teoría

puesto a la que introducción de grupos hidrofílicos vuelve más dificultoso el enrollado de las cadenas por efecto hidrofóbico característico de la transición térmica¹⁶⁰. Es importante remarcar sin embargo que debido a la poca variación térmica encontrada es posible concluir que la copolimerización tiene por componente mayoritario a la NIPAM, y que el monómero 4 es sólo un componente minoritario.

	pH 4	pH10
PNIPAM	32°C	32°C
PNIPAM - Monóm4	27°C	34 °C

Tabla 4. Temperatura de transición de fase para PNIPAm y PNIPAM-PMonóm 4

El hecho de que, a pH ácidos se genere la transición a temperaturas menores sería un indicativo de que a dicho pH los grupos ácidos del monómero 4 se encuentran protonados dando como resultado una contribución hidrofóbica a la red, y por tanto favoreciendo el enrollado de las cadenas. Este mismo razonamiento permite explicar los resultados encontrados para el grado o porcentaje de hinchamiento de este hidrogel de PNIPAM modificado respecto al encontrado para PNIPAM, lo cual se explica teniendo en cuenta que al copolimerizar con el monómero 4 se introducen grupos ácidos. Los grupos ácidos se deprotonan a pH más básicos generando entonces una repulsión electrostática que se traduce en el aumento de volumen de la red y por consiguiente genera un aumento en el porcentaje de hinchamiento. En cuanto a pH ácidos, el hinchamiento disminuye probablemente debido a que como la red del monómero 4 no tiene las mismas características que la red de PNIPAM termina por limitar a esta última causando un menor aumento de volumen¹⁶¹.

5.1.1.3. Diversidad en la formación de nanoestructuras

Aunque es posible autoensamblar multicapas, usando el método de capa-por-cap, poliacrilamidas lineales que contengan grupos cargados (ej. $-\text{SO}_3^-$) (polielectrolitos) se



prefirió explorar el autoensamblado de micropartículas de hidrogeles, por dos razones: i) este es un tema muy novedoso ya que usualmente se autoensamblan nanopartículas^{162,163} no micropartículas; ii) existía un método simple de detectar el autoensamblado (espectroscopia UV-visible) que no era simple de implementar en el caso de multicapas de polielectrolitos lineales.

5.1.1.3.1. Fabricación de multicapas autoensambladas de micropartículas

Una vez sintetizado el hidrogel derivado del monómero 4, se procedió a su tratamiento a fin de disponer de partículas del mismo en dimensiones micrométricas.

Para ello, se requirió una serie de pasos. El primero fue la eliminación del solvente que solvataba a esta red polimérica entrecruzada; para este fin se realizó un tratamiento térmico (secado a vacío 48 hs a 60°C). Una vez seco el hidrogel se sumergió en nitrógeno líquido a fin de conseguir una rigidez estructural, que luego permitiría conseguir una mejor molienda del hidrogel. Dicha molienda fue efectuada a modo convencional (mortero).

Una vez mortereado el hidrogel, se colocan las fracciones de hidrogel conseguidas en un dispositivo de filtrado constituido por tres compartimentos verticales unidos entre sí por mallas metálicas de diferentes tamaños, 25 μm y 38 μm . Una vez aquí, se realiza una suave pero constante agitación del dispositivo de filtrado que se produce durante 5 horas. Pasado este tiempo, se retira la porción de filtrado media que se corresponde con partículas cuyas dimensiones estarían entre 25 μm y 38 μm , dando entonces una dispersión respetable.

Las partículas conseguidas se analizaron por microscopía demostrando un filtrado eficiente (ver figura 41) y luego fueron suspendidas en una solución de NaOH, esto es posible debido a la presencia de grupos ácidos en la estructura polimérica.

El proceso de autoensamblado capa por capa de las partículas micrométricas del monómero 4 polimerizado y entrecruzado junto con PDAMAC se analizó por espectroscopía UV-vis, viendo la absorbancia de azul de metileno (Abs máx.665 nm).



Figura 41. Imagen de micropartículas obtenidas. Se utilizó como referencia micropartículas esféricas de poliestireno

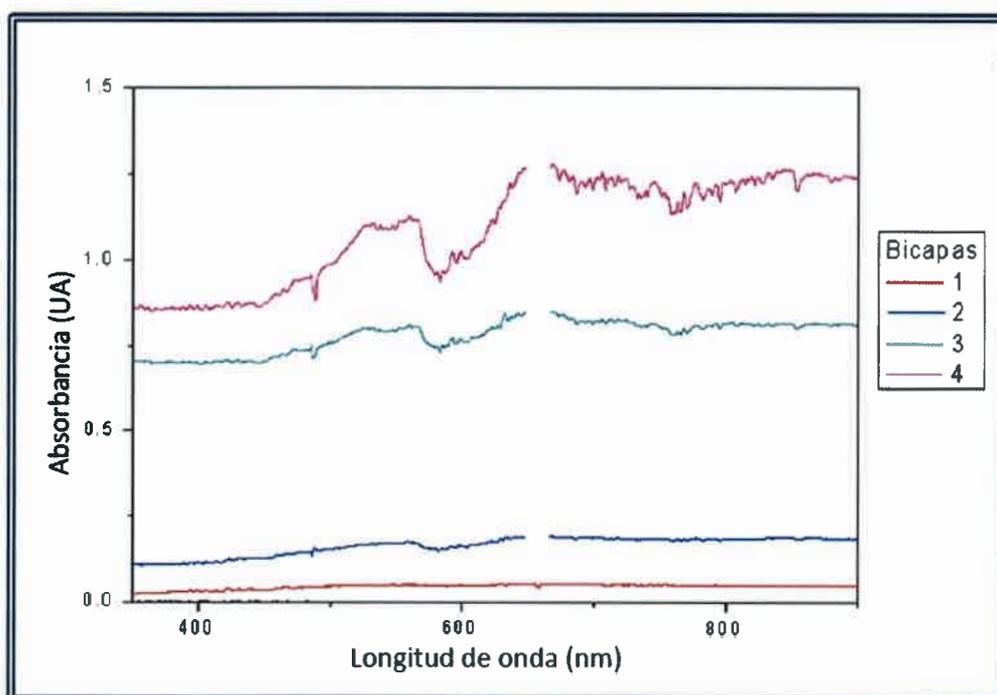


Figura 42. Datos espectroscópicos para autoensamblado capa por capa de micropartículas de hidrogel y PDAMAC

El análisis espectroscópico muestra que es posible suspender partículas del monómero 4 polimerizado y entrecruzado de tamaño micrométrico, y autoensamblarlas con PDAMAC formando bicapas organizadas. Este proceso pudo establecerse de forma satisfactoria para la formación de hasta 4 bicapas autoensambladas (ver figura 42). Todo esto es posible debido a que en el autoensamblado se agrega además de las micropartículas de hidrogel y PDAMAC un colorante con carga, azul de metileno, que posee una alta absorbanza en el UV-vis.

El autoensamblado de 4 bicapas resultó "efectivo", sin embargo y a pesar de ello no resultó posible continuar el autoensamblado de otras bicapas. Estos resultados indicaban la existencia de una limitación, que fue analizada por microscopía. La microscopía demostró que, lo que en verdad sucedía no era la formación de bicapas ensambladas una encima de otra sino que el proceso responde más a un proceso de cubrimiento por pasos de una única capa (autoensamblado bidimensional), como se esquematiza en la figura 43 que se muestra a continuación.

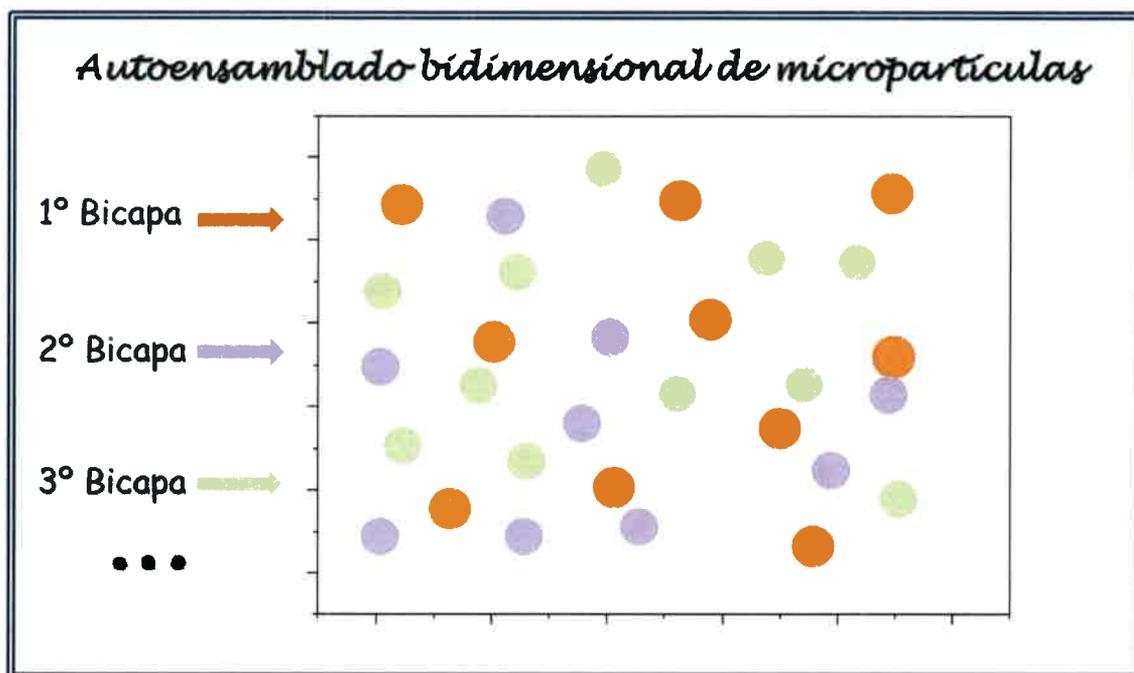


Figura 43. Proceso de autoensamblado observado

5.1.2. Síntesis combinatoria de nuevos entrecruzadores basados en compuestos azoicos

Se sintetizaron distintos compuestos conteniendo dos grupos azoicos partiendo de compuestos aromáticos di-amino sustituidos, los cuales fueron diazotados por acción de NO_2Na en HCl 0,1 M para luego ser copulados con NFMA¹⁶⁴.

Se sintetizaron los siguientes compuestos:

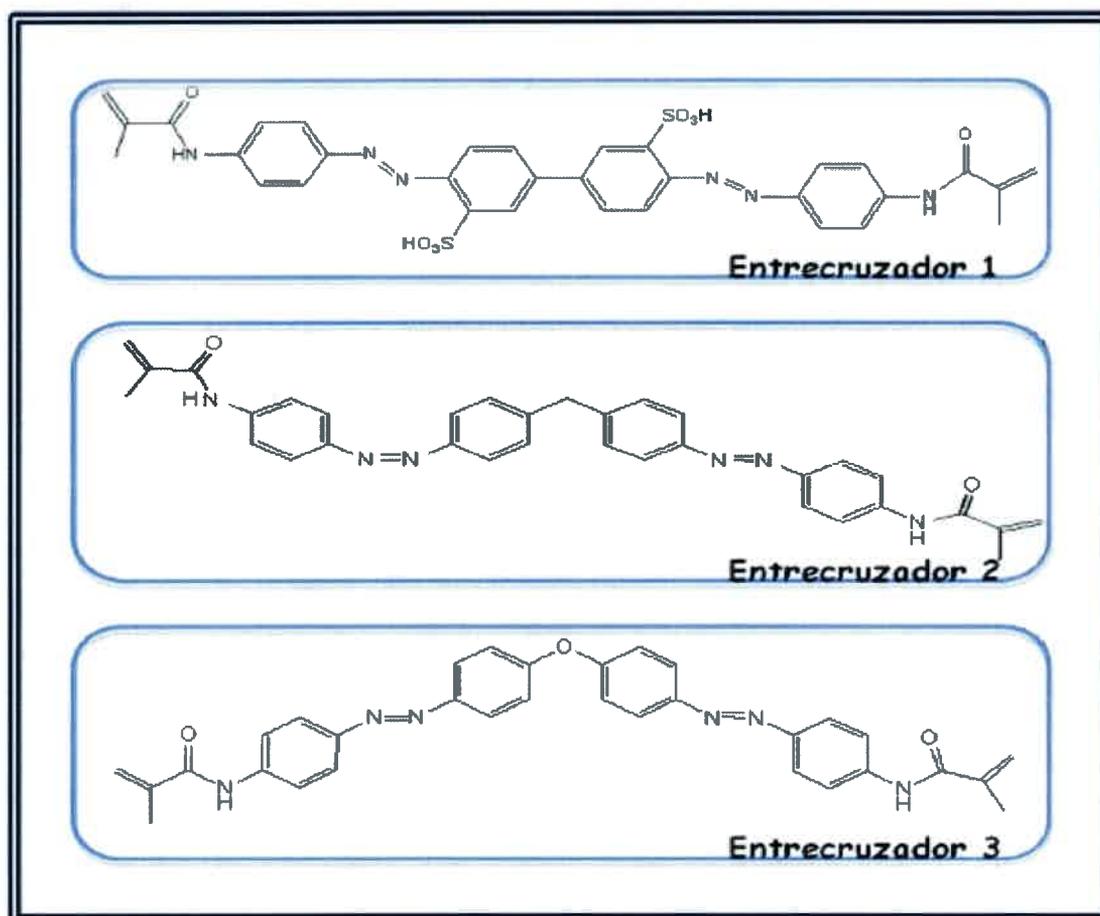


Figura 44. Agentes entrecruzantes azoicos sintetizados

Los productos, una vez purificados fueron analizados por espectroscopía infrarroja¹⁶⁵ y UV-vis mostrando las bandas características de los grupos azoicos, comprobando la eficacia de la síntesis.

Cada compuesto queda entonces configurado como dos "ramas" azoicas (con un grupo acrílico cada uno potencialmente polimerizable) unidas entre sí por un medio cuya naturaleza queda determinada por el compuesto aromático di-amino sustituido utilizado en cada síntesis. Su representación esquemática es la siguiente:

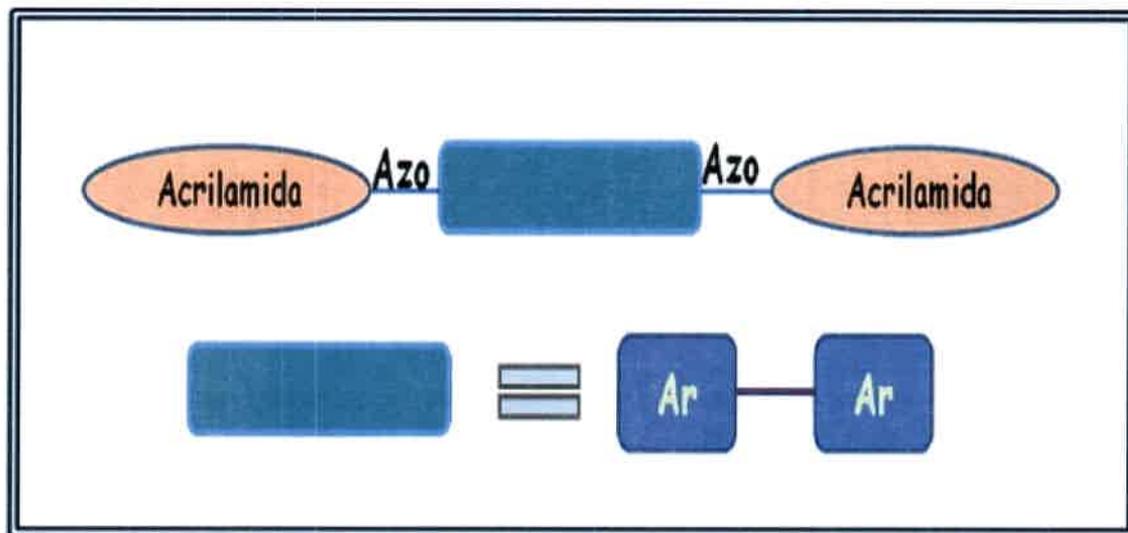


Figura 45. Representación esquemática de los entrecruzadores sintetizados

5.1.2.1. Propiedades de los entrecruzadores

Los tres compuestos producidos muestran capacidad de polimerización, sin embargo su comportamiento no es análogo en cuanto a capacidad de funcionar como agente entrecruzante en una polimerización radicalaria. Dicha propiedad se testeó con acrilamida (AA), un monómero del cual se conoce su capacidad de formación de hidrogeles.

Se probó la formación de hidrogel a distintas proporciones de entrecruzador respecto a la de acrilamida (desde 2% mol/mol hasta 14 %mol/mol).

Los resultados muestran que el denominado "entrecruzador 1" resulta ineficiente para actuar como agente de entrecruzamiento debido posiblemente a la poca movilidad existente entre los anillos aromáticos de la estructura media (ver figura 45, tabla 6).

Por el contrario, los dos compuestos sintetizados restantes (entrecruzador 2 y 3), muestran habilidad de formación de redes entrecruzadas; lo cual se condice con lo anteriormente expuesto debido a la libertad de giro que poseen las estructuras medias de los entrecruzadores 2 y 3, y que se explica con la existencia de O y C respectivamente como átomo ligante entre los anillos aromáticos.

Entrecruzador	Soluble en H ₂ O	Soluble en DMF	Copolimeriza con AA	Copolimeriza con NIPAM
Entrecruzador 1	+	+	+	+
Entrecruzador 2	-	+	+	+
Entrecruzador 3	-	+	+	+

Tabla 5. Propiedades de los entrecruzadores azoicos sintetizados

Sist. iniciador Entrecruzador	V-40 (T _{desc} 88 °C)		PSA / TEMED	
	Cant. (% mol/mol)	Formación de hidrogel	Cant. (% mol/mol)	Formación de hidrogel
Entrecruzador 1	2	NO	2	NO
	5	NO	5	NO
	7	NO	7	NO
	10	NO	10	NO
	14	NO	14	NO
Entrecruzador 2	2	NO	2	NO
	5	NO	5	NO
	7	NO	7	NO
	10	NO	10	NO
	14	SÍ	14	SÍ
Entrecruzador 3	2	NO	2	NO
	5	NO	5	NO
	7	NO	7	NO
	10	NO	10	NO
	14	SÍ	14	SÍ

Tabla 6. Resultados de polimerización para distintas proporciones de entrecruzador azoico y distintos sistemas iniciadores de polimerización

Es importante destacar que si bien se pudo comprobar la formación de redes entrecruzadas, las estructuras formadas son "laxas", aún aquellas formadas con una alta proporción de agente entrecruzante.

Un factor a tener en cuenta es el tamaño de los compuestos sintetizados, que es considerablemente mayor a los agentes entrecruzantes utilizados y disponibles comercialmente, bis(N,N'-metilen-bis-acrilamida) por ejemplo:

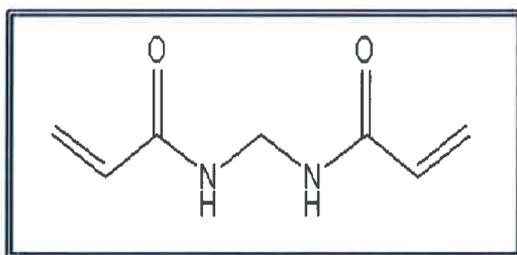


Figura 46. Bis (N,N'-metilen-bis-acrilamida)

Actualmente existen reportados polímeros entrecruzados con compuestos azoicos de menor tamaño y de naturaleza alifática.^{166,167} La síntesis de azocompuestos de naturaleza alifática requiere de mayores cuidados pero podría generar entrecruzadores de menor tamaño.

Los resultados obtenidos y los datos reportados prueban la factibilidad de síntesis de entrecruzadores del tipo acrílicos-azoicos y abren el campo de acción hacia importantes aplicaciones tales como la generación de materiales entrecruzados biodegradables, debido a la fácil degradación del enlace azoico por especies de ocurrencia natural como las reductasas.^{168,169}

5.1.3. Síntesis combinatoria de alquilacrilamidas. Introduciendo diversidad en el grupo acilo

5.1.3.1. Síntesis asistida por microondas de alquilacrilamidas

Para evaluar los potenciales factores que hacen posible la síntesis de alquilacrilamidas por vía directa (sin catalizador) a partir de aminas alifáticas y anhídridos de ácidos o ácidos carboxílicos, se realizaron diferentes experiencias.

5.1.3.1.1. Factibilidad de la síntesis

En una primera aproximación al estudio de la influencia de las microondas en la síntesis de acrilamidas se estudiaron distintas variables como el tiempo (cantidad de pulsos totales) y la potencia (cantidad de pulsos por minuto), a fin de analizar si era posible la realización de la síntesis propuesta en un microondas convencional (comercial de uso doméstico).

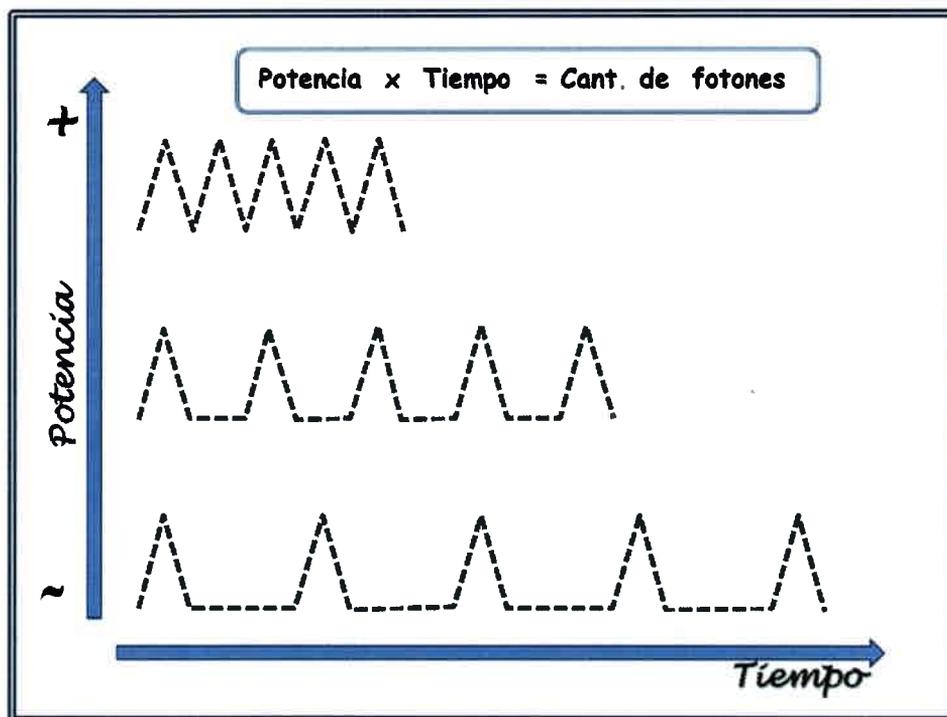


Figura 47. Representación cualitativa de las diferentes potencias de trabajo en un microondas comercial de uso doméstico

Se encontró que la síntesis sucede sin mayores dificultades tanto para los anhídridos de ácido como para los ácidos analizados, obteniendo datos espectroscópicos acordes en ambos casos, esto es, las acrilamidas sintetizadas por asistencia de microondas partiendo de una misma amina alifática y ácido maleico o anhídrido maleico muestran las mismas frecuencias de vibración cuando se las expone a radiación infrarroja (ATR). Las figuras 48 y 49 ejemplifican los resultados generales encontrados.

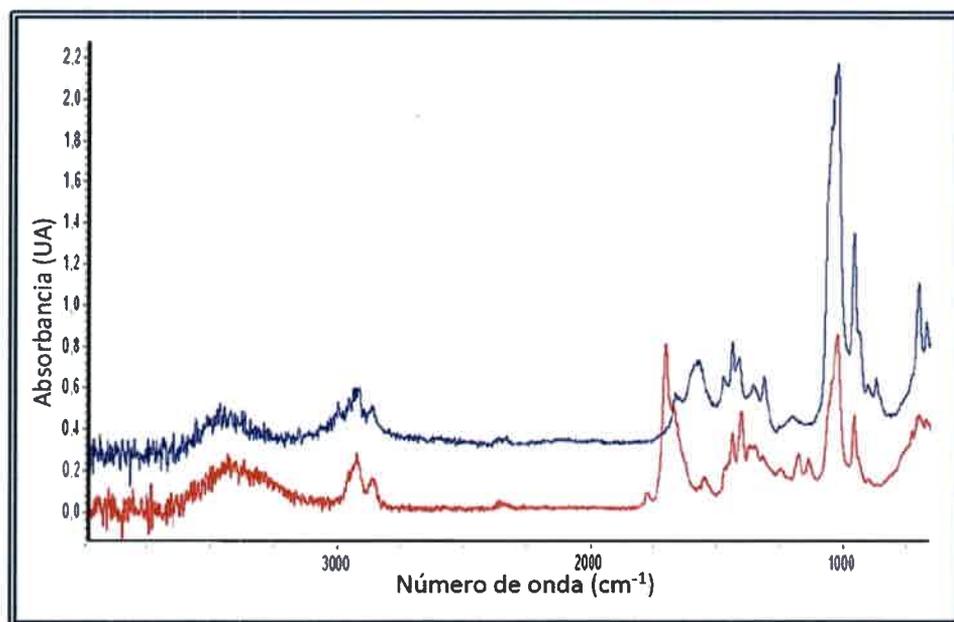


Figura 48. Espectros de ATR para reacción de N-hexilamina y anhídrido maleico, en DMSO durante 12 min de reacción a potencia máxima de microondas. En azul se muestra el espectro inicial de la mezcla de reacción (reactivos y solvente) y en rojo se muestra el espectro final de la misma

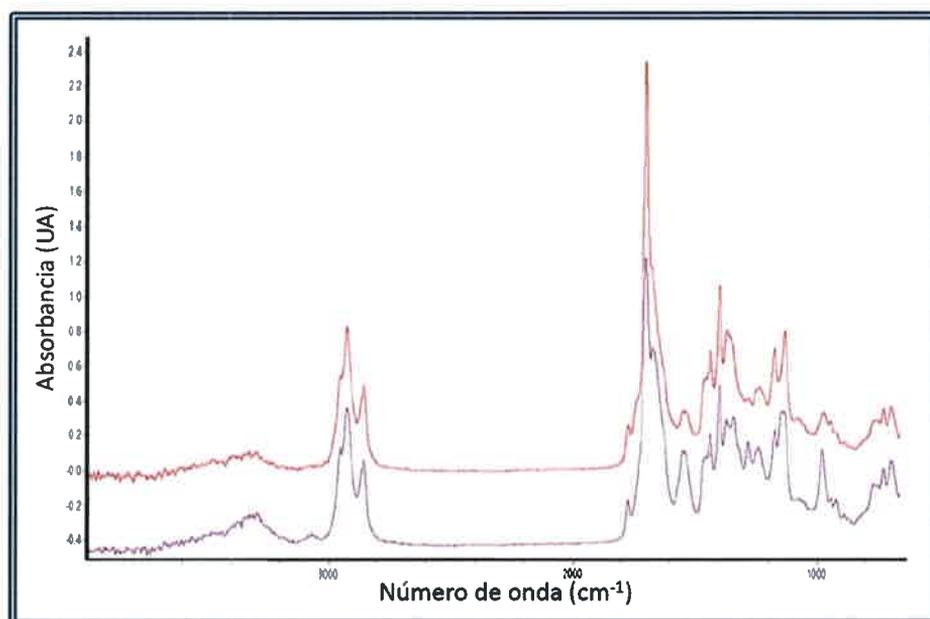


Figura 49. Espectros de ATR para la mezcla de reacción entre N-hexilamina y anhídrido maleico (violeta) y N-hexilamina y ácido maleico (rojo), luego de 12 min de reacción a potencia máxima de microondas, utilizando DMSO como solvente



5.1.3.1.2. Efecto de solvente-temperatura

Una vez establecida la factibilidad de la síntesis el estudio de la misma se continuó analizando las condiciones mínimas necesarias para la generación de alquilacrilamidas por asistencia de microondas.

Como se discutió anteriormente (ver apartado antecedentes) existe mucha controversia en cuanto a cuál es el verdadero efecto de las microondas. Por ello, se realizaron distintas síntesis asegurando en todos los casos, un rango de temperaturas de reacción. Para este fin se trabajó con solventes de distintas polaridades y distintas temperaturas de ebullición.

El uso de solvente no es caprichoso sino que sirve a modo de parámetro de comparación de temperaturas, ya que, a pesar de la aparente similitud de las aminas alifáticas trabajadas (N-hexilamina, N-octilamina, +/-2-etil-hexilamina, N-dodecilamina, N,N-dihexilamina, N,N-dioctilamina), la absorción de radiación de microondas no era equivalente a tal punto que, el rango de temperaturas alcanzado luego de tres min de irradiación va desde 30 °C a más de 100 °C.

Se trabajó entonces con DMSO, un solvente de alta polaridad y alto punto de ebullición normal (189 °C) y con acetona de polaridad también alta pero con un punto de ebullición normal menor (56,3 °C). Si bien el agregado de solvente no permite asegurar una temperatura final exacta, el uso del mismo pretende asegurar la absorción de las microondas en la mezcla de reacción y la mantención de la temperatura en un cierto rango deseado. Nuevamente este "rango deseado" de temperaturas no es trivial puesto a que aun cuando varios autores¹⁷⁰⁻¹⁷² hacen referencia a un efecto no-térmico de la radiación de microondas, estos mismos autores remarcan la necesidad de superar los 90 °C para la obtención de resultados satisfactorios.

Los resultados hallados en las experiencias realizadas sobre el grupo de aminas alifáticas y ácidos o anhídridos de ácidos están en completa relación a lo observado por otros autores para síntesis similares. Se vio que, aun cuando la reacción entre estos reactivos no sucede espontáneamente (esto es, sin la aplicación de microondas, o catalizador), la absorción de microondas no es el único factor determinante, la temperatura alcanzada, o bien la cantidad de absorción que se produce, es fundamental para asegurar que la reacción pueda llevarse a cabo. Esto puede observarse fácilmente comparando las figuras 49 y 50.

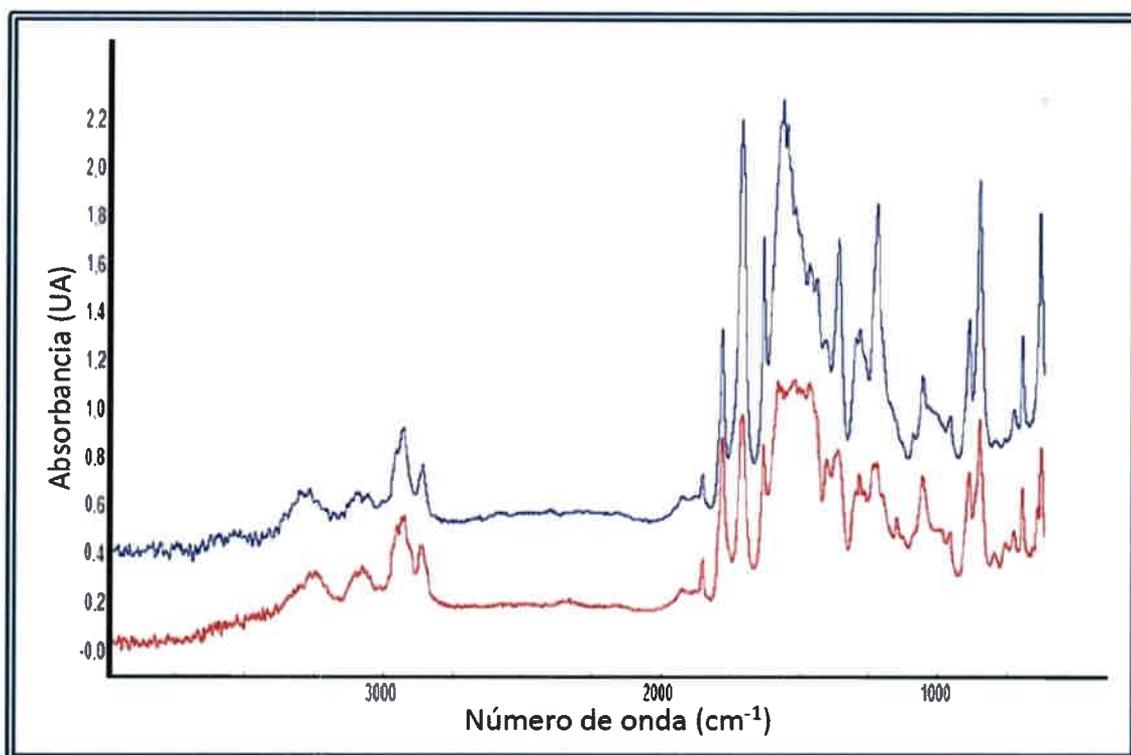


Figura 50. Datos espectroscópicos (ATR) de las mezclas de reacción inicial (rojo) y final (azúl) entre N-hexilamina y anhídrido maleico, en acetona como solvente ($T_{\text{ebull}} = 56 \text{ }^{\circ}\text{C}$) para un tiempo de reacción de 12 min. No se observa reacción alguna

Se probó también la reacción sin calentamiento apreciable. Para ello se procedió a retirar la mezcla de reacción cada 30 seg. Nuevamente, los resultados obtenidos apuntan a la necesidad de un factor térmico, pero no único para la factibilidad de la síntesis. (Ver figura 51)

Es valedero además, destacar que en todas las experiencias realizadas se utilizó un horno microondas de uso doméstico sin la necesidad de un horno de radiación de microondas especializado para síntesis orgánica, y que los resultados son similares para todas las aminas tratadas, lo cual demuestra la robustez de la técnica.

Por otro lado, la utilización de solvente se vuelve innecesaria en aquellos casos donde la absorción de uno o ambos componentes muestran ser satisfactorias pudiendo así calentar la muestra de reacción. En estos casos, se podría entonces trabajar sin solvente, mejorando el tratamiento posterior de los productos para su purificación al

mismo tiempo que se evitaría el tratamiento de sus desechos, haciendo a esta síntesis más benévola con el medio ambiente.

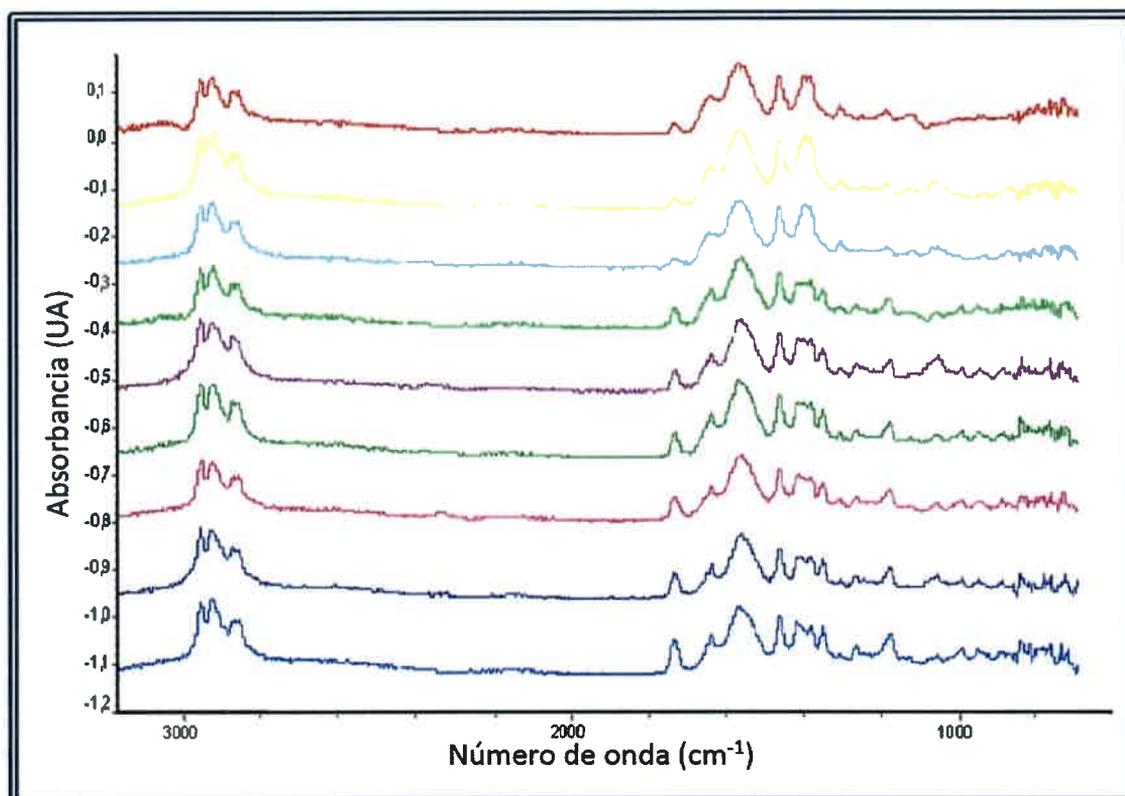


Figura 51. Espectros de FTIR de mezcla de reacción entre +/-2-etil-hexilamina y ácido acrílico a distintos tiempos de reacción. En orden ascendente: 0 min, 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min, 18 min, 21 min, 24 min, 27 min, 30 min. Sin solvente y a potencia media de irradiación

5.1.3.2. Síntesis combinatoria asistida por microondas de alquilacrilamidas

Las experiencias realizadas muestran que todas las reacciones pueden darse sin necesidad de aplicar la máxima potencia del microondas. Muestran además que cada conjunto de reactivos en particular tiene su tiempo de reacción mínimo característico, que va desde los 3 a los 12 min a potencia media de microondas.

5.1.3.2.1. Tiempo de reacción y potencia necesarios

Una vez realizado los estudios pertinentes se procedió a la realización de la síntesis ahora a modo combinatorio de alquilacrilamidas asistida por microondas.

Para ello se trabajó a potencia media, en DMSO como solvente. Para evitar cualquier grado de polimerización que pudiera presentarse se añadió hidroquinona, un conocido inhibidor de la polimerización radicalaria, a cada medio de reacción. Además, para evitar posibles explosiones el volumen ocupado de cada reactor (Tubo de vidrio con tapa a rosca) no superó el 15 % de la capacidad en los mismos.

Irradiando entonces en simultáneo las 5 aminas trabajadas (N-hexilamina, N-octilamina, +/-2-etil-hexilamina, N,N-dihexilamina, N,N-dioctilamina) junto con los 2 ácidos (ácido acrílico y ácido maleico) o los 2 anhídridos utilizados (anhídrido maleico, anhídrido metacrílico) en paralelo se logró sintetizar 20 alquilacrilamidas diferentes en 12 minutos. A continuación se muestran los espectros de FTIR (del producto de reacción sobre pastilla de BrK) encontrados para la reacción de las aminas con ácido maleico (figura 52) y anhídrido maleico (figura 53).

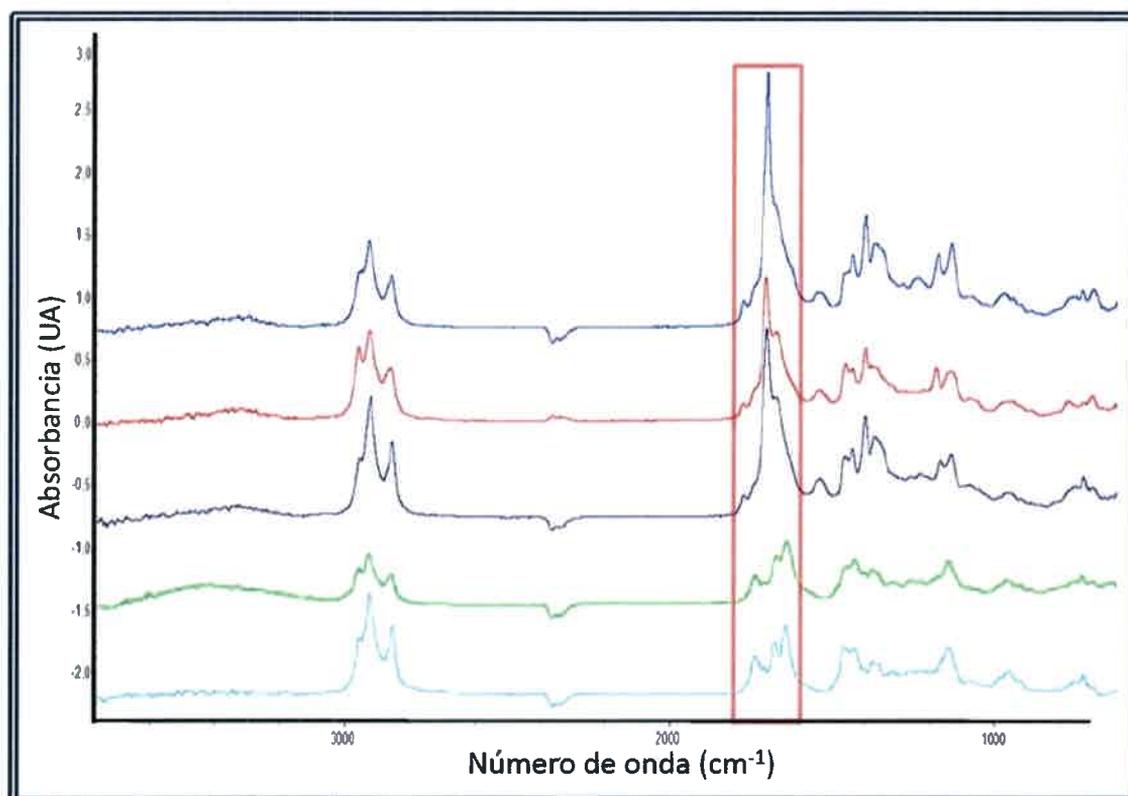


Figura 52. Espectroscopía de FTIR de productos obtenidos para la reacción entre ácido maleico y (en orden descendiente): n-hexilamina, N-etil-hexilamina, n-octilamina, N,N-dihexilamina, N,N-dioctilamina, luego de 12 min de reacción, a potencia media de irradiación

Ambos espectros muestran la aparición de la banda correspondiente al carbonilo del grupo amida esperado, demostrando la efectividad de un microondas convencional frente a la síntesis combinatoria. Este hecho reviste importancia debido a que es conocido (incluso fue testeado en ensayos previos a la síntesis) que el calentamiento no es "homogéneo espacialmente" dentro del microondas, dando lugar a zonas más irradiadas, donde el calentamiento resulta mayor, y zonas menos irradiadas, donde el calentamiento es menor.

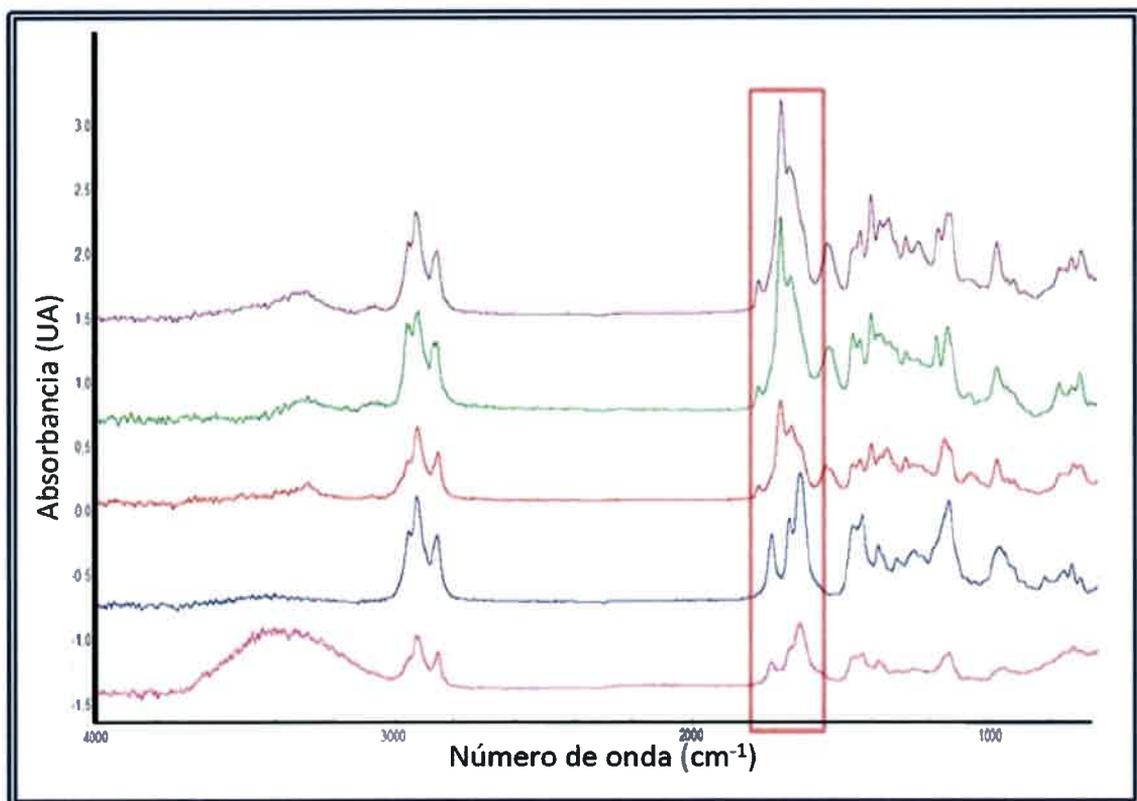


Figura 53. Espectroscopía de FTIR de productos obtenidos para la reacción entre anhídrido maleico y (en orden descendiente): n-hexilamina, N-etilhexilamina, n-octilamina, N,N-dihexilamina, N,N-dioctilamina, luego de 12 min de reacción, a potencia media de irradiación

Esta es la razón por la cual se trabajaron los tubos en un soporte de silicato molido, dando lugar a una mejor utilización del espacio interno del microondas.

Cuando se trabaja utilizando síntesis combinatoria, además de la factibilidad de la misma y las condiciones para su óptimo rendimiento, también es necesario trabajar



con el tiempo de procesado de los datos obtenidos, que va ligado indefectiblemente con una técnica de análisis. Esto es lo que se conoce como mapeo de alto rendimiento o HTS (por sus siglas en inglés).

La necesidad de contar con un mapeo de alto rendimiento permite el rápido procesado de todas las muestras de reacción trabajadas, ya que de nada serviría realizar la reacción de las 20 alquilacrilamidas sintetizadas en 12 minutos y trabajar luego sus muestras durante un período prolongado de tiempo para obtener el análisis de los resultados. Es aquí donde una técnica rápida y sencilla como ATR o FTIR adquieren real importancia y muestran su potencialidad en aplicaciones de química combinatoria¹⁷³.



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

RESULTADOS PARTE B

MONÓMEROS Y POLÍMEROS CONDUCTORES



5.2.1. Síntesis de polipirrol. Influencia del medio

5.2.1.1. Síntesis de polipirrol por oxidación química de pirrol en cloroformo-acetonitrilo sobre polietileno (PE)

Como fuera mencionado anteriormente, la generación de polipirrol tuvo lugar en un solvente mezcla de cloroformo y acetonitrilo en condiciones equivolumétricas en presencia de films de PE previamente tratados con mezcla sulfocrómica para aumentar la hidrofiliidad del film y por tanto la adhesión del polipirrol sobre el mismo.

La elección del medio de reacción resultó de las solubilidades esperadas para los monómeros N-pirrólicos, para los cuales el H₂O no suele resultar un solvente adecuado según resulta de datos reportados para compuestos similares ¹⁷⁴.

La utilización entonces de estos solventes con cualidades disímiles y a su vez miscibles entre sí, se estimó permitiría obtener un medio común para todos, o bien la mayoría, de los monómeros a sintetizarse. De ser así, los resultados arrojarían datos acerca de la influencia estructural en las propiedades de interés que poseen estos materiales.

Cabe destacar además que, como ya fuera estudiado la síntesis de polipirrol en otro medio y con otro agente oxidante (H₂O /ácido como medio y PSA como oxidante) se analizaron los resultados obtenidos y compararon con aquellos primeros a fin de dilucidar si existía una influencia de estos parámetros en las propiedades finales presentadas por polipirrol.

Los resultados muestran que si bien la oxidación de pirrol para generar polipirrol comienza inmediatamente luego de agregado el oxidante (Cl₃Fe). A pesar de ello, se evaluaron las condiciones necesarias para obtener resultados confiables (observables y reproducibles). Con este fin se analizaron los films retirados cada 10 min. hasta la hora de síntesis y luego a las 24 hs. (con PSA 1 h es suficiente).

Los estudios por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier muestran que la generación del depósito polimérico es observable a partir de los primeros 10 min de reacción (ver Figura 54). Además, la comparación entre las intensidades en bandas propias del polipirrol con una banda característica de

polietileno utilizada para tal fin (720 y 729 cm^{-1}), muestra que el depósito de polipirrol crece hasta los primeros 30 min y luego no se encuentran cambios radicales (Ver Figura 55).

Aun así, del análisis visual y mediante los datos registrados por microscopía resultó evidente que, para obtener films de polietileno con polipirrol depositado formando una película homogénea se requería de un mayor tiempo de reacción (24 hs.).

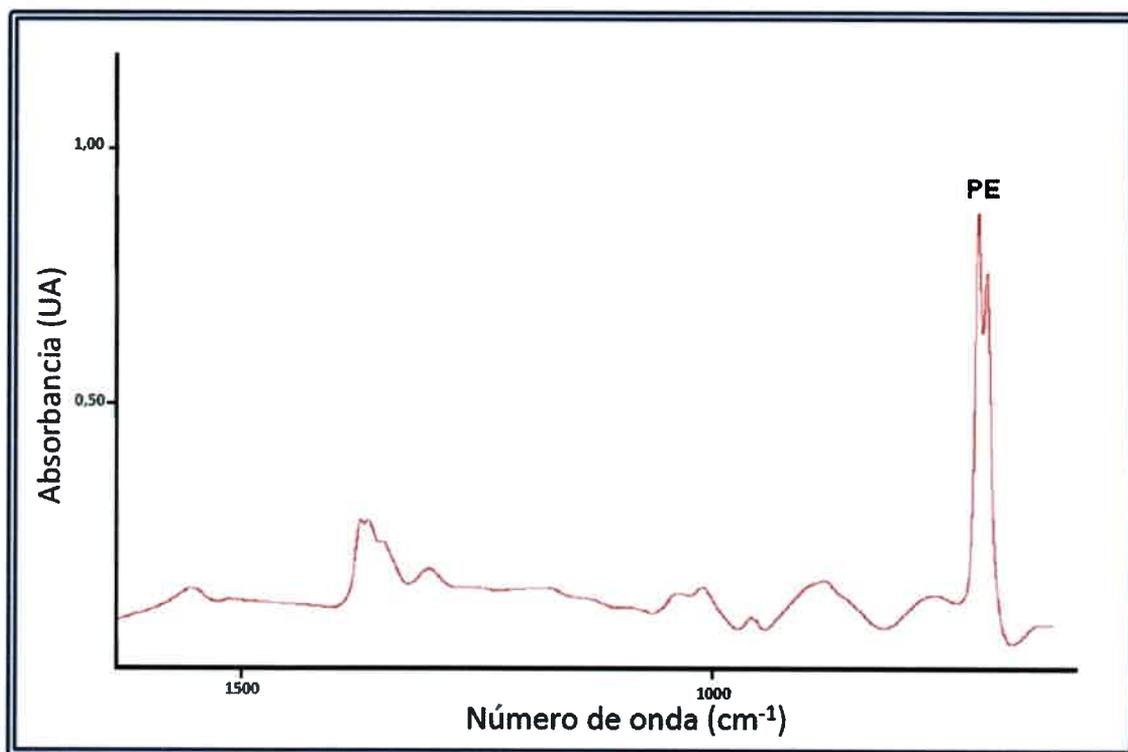


Figura 54. FTIR de polipirrol depositado en PE luego de 10 min de reacción en $\text{Cl}_3\text{CH-ACN}$ 1:1 utilizando Cl_3Fe como agente oxidante

5.2.1.2. Análisis espectroscópico de la influencia del pH del medio en polipirrol depositado sobre PE y PP.

Una vez generados los films de PPy en PE y PP con 24 hs de reacción se procedió al estudio de su comportamiento frente a pH.

Para ello, cada film fue inmerso en una solución de ClH $0,1$ M ó bien en una de NH_4OH $0,1$ M durante 24 hs.

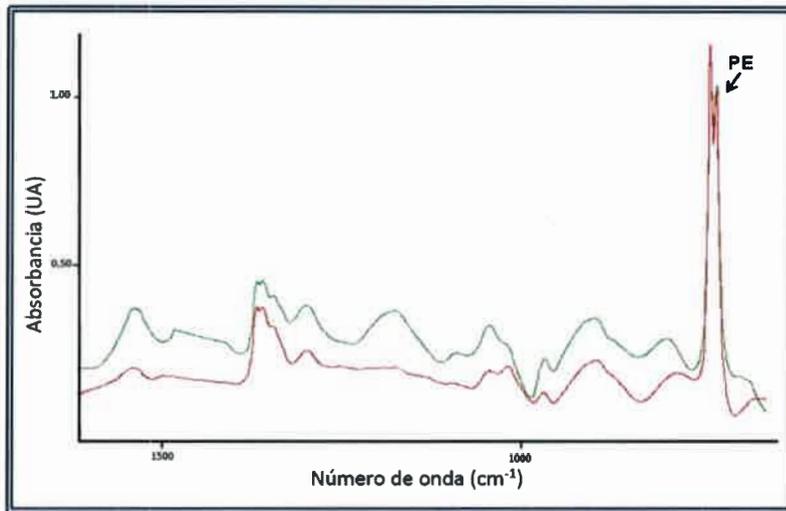


Figura 55. FTIR de polipirrol depositado en PE en $\text{Cl}_3\text{CH-ACN}$ 1:1 utilizando Cl_3Fe como agente oxidante, en rojo luego de 10 min. de reacción y en verde luego de 30 min. de reacción

Una vez tratados y secados adecuadamente se midió la respuesta que presentaban frente a pH por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y de ultravioleta visible (UV-vis).

Si bien el cambio espectroscópico en ambos casos resulta evidente (ver Figura 56) la espectroscopía de UV-vis evidencia más claramente el cambio de bandas polarónicas bipolarónicas que sucede frente al cambio de pH en el medio (figura 57).

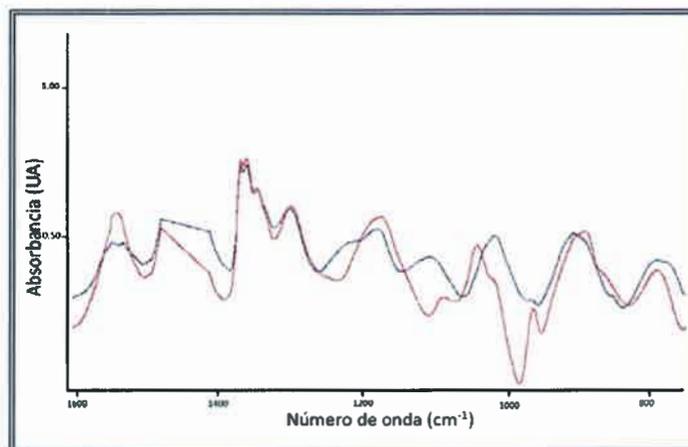


Figura 56. FTIR de polipirrol depositado sobre PE en $\text{Cl}_3\text{CH-ACN}$ 1:1 utilizando Cl_3Fe como agente oxidante luego de 24 hs. de reacción. En rojo se muestra el tratado con HCl 0,1 M y en azul el tratado con NaOH 0,1 M

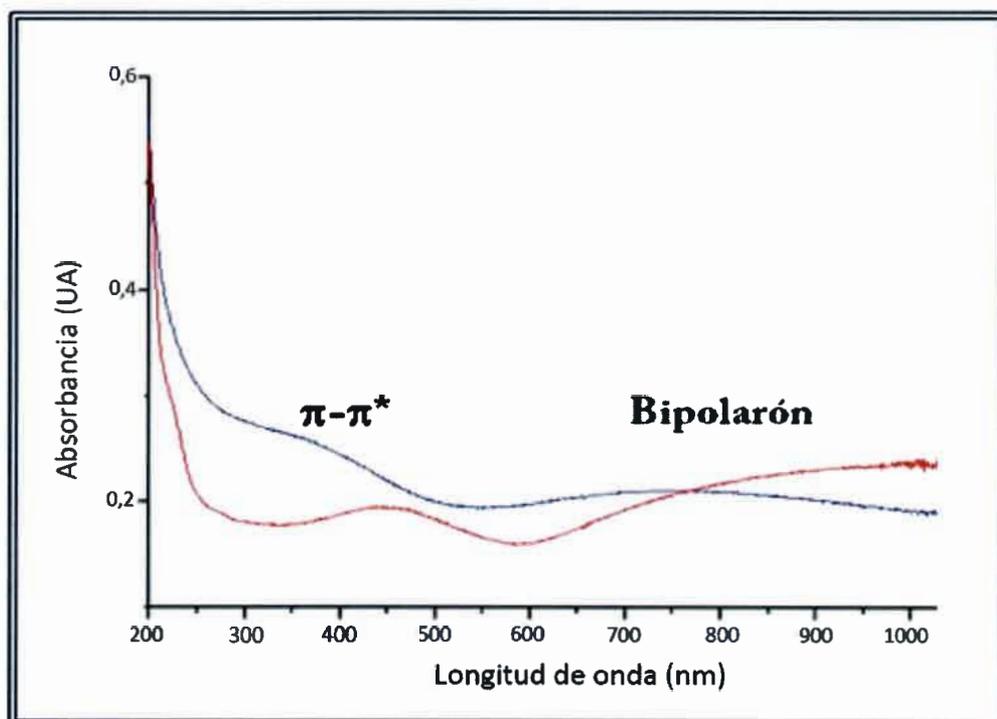
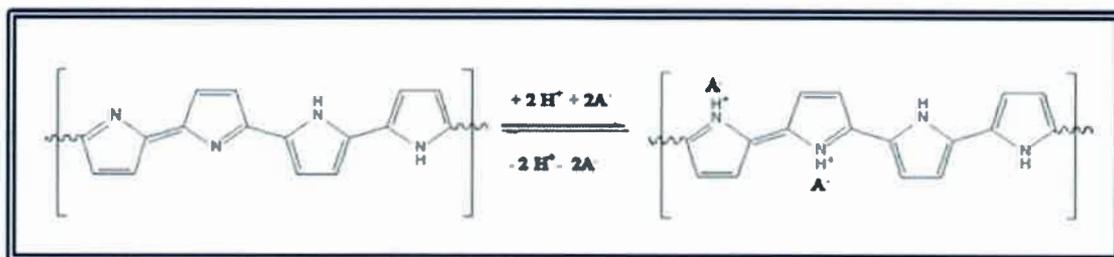


Figura 57. Espectros UV-visible sobre PP en $\text{Cl}_3\text{CH-ACN}$ 1:1 utilizando Cl_3Fe como agente oxidante luego de 24 hs. de reacción. En rojo se muestra el tratado con HCl 0,1 M y en azul el tratado con NaOH 0,1 M

Este comportamiento se condice con el equilibrio de protonación-deprotonación propio de polipirrol oxidado, como se muestra en el esquema 18 presentado a continuación.



Esquema 18. Equilibrio de protonación-deprotonación para polipirrol oxidado

Esto es, a pH bajos, polipirrol se protona dando lugar a una mayor formación de bipolarones respecto de aquellos que se encuentran a pH más altos (básicos).

Estos resultados estarían mostrando una mayor conductividad de pirrol para pH más bajos.

5.2.1.3. Medidas de hidrofiliidad-hidrofobicidad. Ángulo de contacto

Resultaba de interés práctico estudiar aquellos parámetros que hacían de la medición de ángulo de contacto una medida fiable de la hidrofiliidad-hidrofobicidad de los polímeros sintetizados.

Para ello, se procedió a la medición y posterior análisis de los ángulos de contacto encontrados para films de polipropileno con polipirrol depositado sobre él en distintos tiempos de reacción o lo que es equivalente, en distintos tiempos de deposición.

Como se observa en la tabla presentada a continuación, los films obtenidos en tiempos cortos (hasta una hora) no dan resultados reproducibles ni comparables con aquellos que sí presentan la reproducibilidad esperada y que se obtienen luego de 24 hs de reacción.

Medio Tiempo	HCl 0,1 M	NH ₄ OH 0,1 M
10 min	62,4	64,1
20 min	62,6	65,0
30 min	64,3	67,1
1 h	64,0	67,7
24 hs	55,1	67,2

Tabla 7. Variación del ángulo de contacto en función del tiempo de deposición y el pH para polipirrol sobre polipropileno

Esto estaría demostrando que, aunque subjetivo, el primer análisis visual mostraba correctamente cuanto es el tiempo necesario para la obtención de un film

depositado de polipirrol lo suficientemente uniforme como para obtener de él datos fiables.

Por esta razón, el procedimiento de reacción adoptado a posterior se realizó teniendo en consideración dicho requisito.

En cuanto a la adquisición de datos de ángulo de contacto, las medidas fueron realizadas dentro de los primeros 15 seg. luego de depositar la gota de 1 μ l de agua debido a que el mismo va cambiando con el tiempo debido a factores tales como la evaporación del agua. Tal como se ve en la Figura 58, dentro de los primeros 30 seg. luego de depositada la gota es que se observa un cambio en el ángulo de contacto inferior al 5 %, pasado ese tiempo los cambios en el ángulo de contacto son considerables.

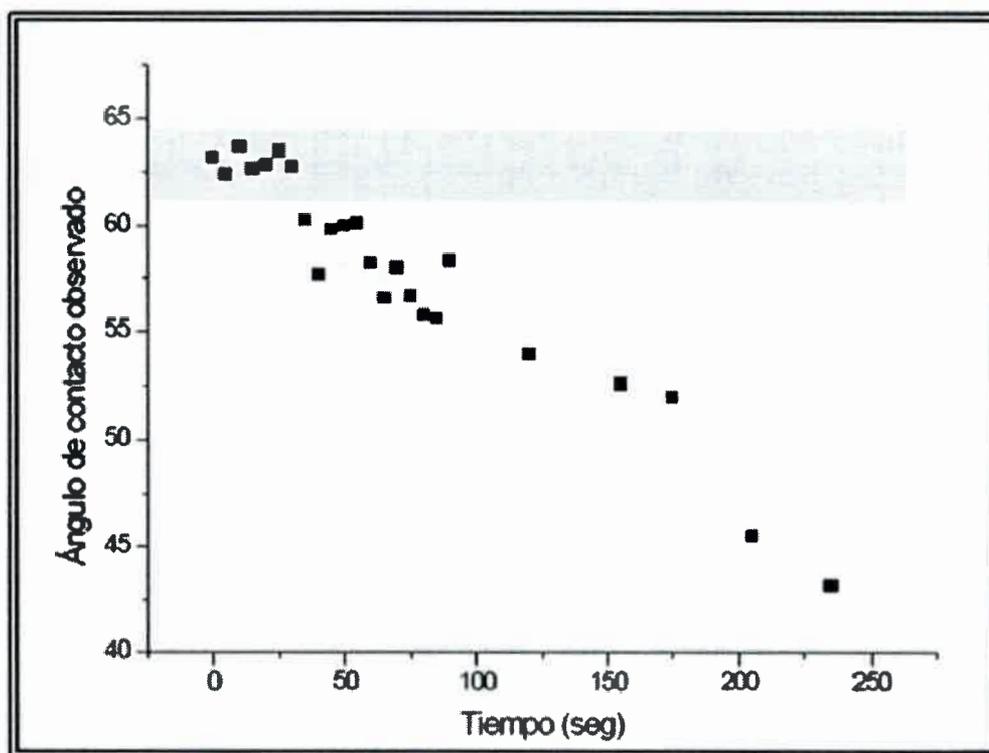


Figura 58. Variación del ángulo de contacto para una gota de 1 μ l de agua depositada sobre polipirrol



En lo que respecta a los valores hallados para los ángulos de contacto en las muestras de polipirrol con 24 hs. de reacción se ve que si bien en principio los valores parecen seguir lo previsto por el esquema de protonación para polipirrol oxidado, los valores son inversos a los encontrados para polipirrol oxidado a partir de PSA en H₂O. (Ver Tabla 7).

Esto es, viendo el equilibrio de protonación–deprotonación para polipirrol oxidado, las estructuras implicadas sugieren que habría en principio, un mayor carácter hidrofílico en el polipirrol oxidado en medio ácido, debido a que allí polipirrol estaría como una especie iónica. Por el contrario, pH más básicos llevarían a una estructura del tipo bencenoide con mayor carácter hidrofóbico. Con estos datos en observación, y en vista al comportamiento opuesto que presenta polipirrol cuando es generado a partir de PSA en H₂O, el estudio de la composición del polipirrol generado y los posibles contaminantes presentes se hizo primordial.

En principio se atribuyó este comportamiento a la reacción de radicales sulfato (SO_4^-), que se conoce se forman por descomposición del anión persulfato, generando la sulfonación del Ppy. Por otro lado, debido al mayor poder oxidante que posee PSA frente a Cl_3Fe , el PPy producido con PSA podría estar sobreoxidando a la cadena polimérica de polipirrol generando grupos del tipo carboxílicos.

Estos grupos aumentarían la hidrofiliidad de la cadena polimérica al deprotonarse en medio básico o bien harían disminuir la hidrofiliidad en medio ácido al protonarse dichos grupos.

5.2.1.4. Medidas de composición superficial en películas de polipirrol sobre PE y PP. XPS

Con el fin de obtener la información necesaria que permitiese dilucidar la o las causas de las diferencias encontradas, se realizaron medidas de espectroscopía de rayos X.

Los análisis arrojados por la espectroscopía de rayos X mostraron que, en ambos casos (síntesis de polipirrol a partir de PSA o de Cl_3Fe), las muestras se encontraban “limpias” en cuanto al oxidante utilizado. Esto es, no había en ellas restos de los agentes oxidantes. (Ver Figura 59)



Sin embargo si habría fuentes importantes de contaminación a juzgar por la alta proporción de C encontrado en ellas en relación al N presente. Dicha relación debería haber sido 4:1 (C:N), cuando sin embargo los valores presentes fueron de 20:1 (C:N).

El análisis de los resultados de XPS muestra que la utilización de PSA como agente oxidante no introduciría grupos sulfónicos, aunque sí podría estar incluyendo grupos carboxílicos, y esto explicaría la diferencia en comportamiento presentada.

Resulta importante notar sin embargo que se evidencia una pequeña proporción de azufre en la muestra de polipirrol generado a partir de PSA, pero esta misma proporción se encuentra en la muestra de polipirrol generado a partir de Cl_3Fe , mostrando entonces que su origen es común en ambos métodos e independiente del oxidante o medio utilizado.

El proceso de autoensamblado capa por capa de las partículas micrométricas del monómero 4 polimerizado y entrecruzado junto con PDAMAC se analizó por espectroscopía UV-vis, viendo la absorbancia de azul de metileno (Abs máx.665 nm).

Por último, surge de los espectros que la proporción de contaminación varía de un sistema a otro. La explicación a ello, tal vez sería que, al tener distinta composición y por ende distinta hidrofobicidad, cada muestra tendría una "afinidad" característica para interactuar y por ende atrapar contaminantes del ambiente.

5.2.2.1. Post-modificación de los films de polipirrol depositados en pp y pe con ácido tioglicólico.

Con el fin de obtener mayor información en la búsqueda de determinar si la premisa de que existía una diferencia estructural y por ende funcional entre las películas de polipirrol generadas a partir de distintos oxidantes, PSA y Cl_3Fe era correcta, se realizó sobre dichas películas una post-modificación del polipirrol.

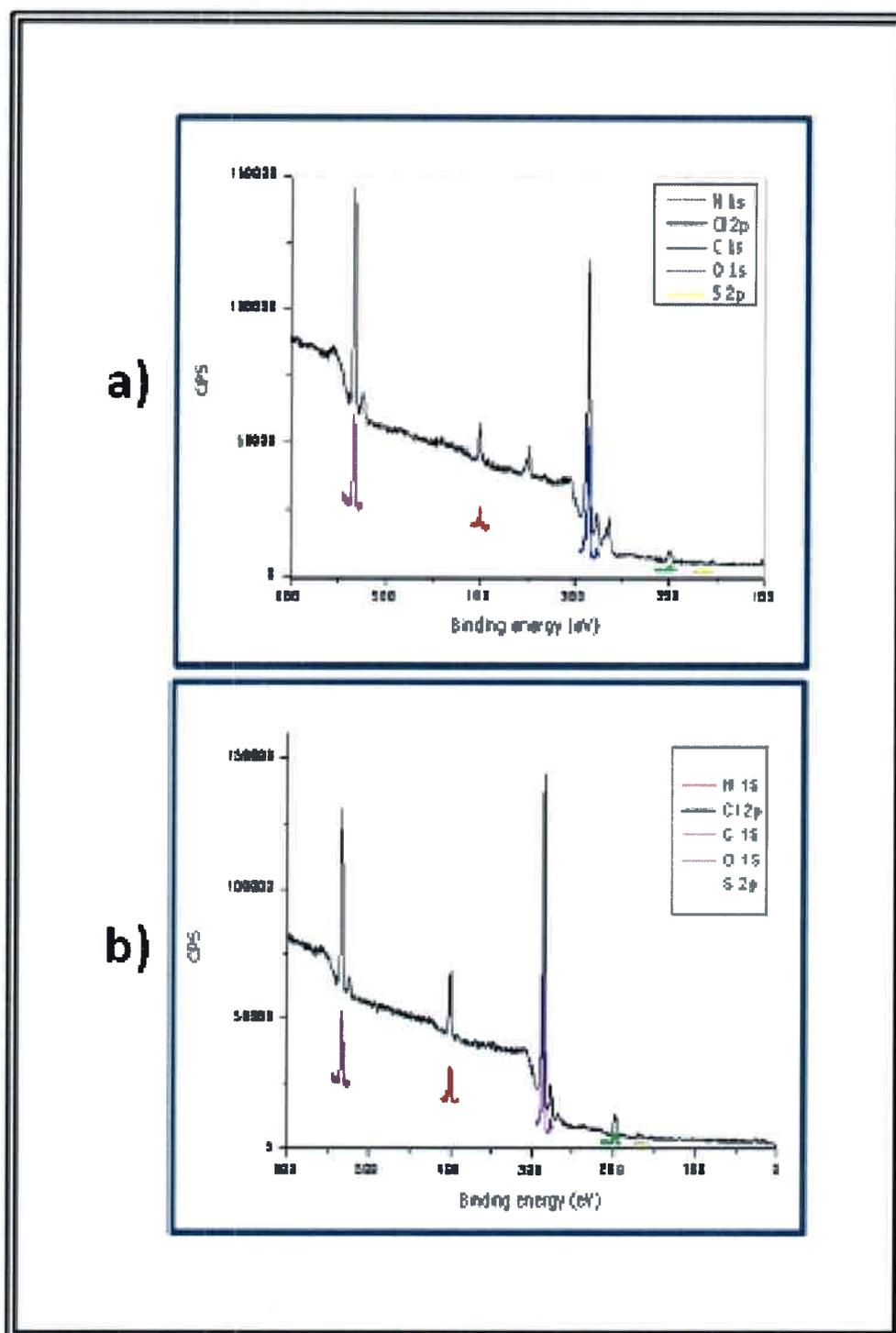


Figura 59. XPS para polipirrol generado a partir de PSA como agente oxidante (figura a) y a partir de Cl_3Fe como agente oxidante (figura b)).

5.2.2. Síntesis de polipirroles modificados por adición nucleofílica al anillo.

Para ello, cada film fue inmerso en un baño alcohólico conteniendo ácido tioglicólico y puesto a calentar en reflujo a 70 °C durante una hora, según reportado¹⁷⁵. Luego, cada film fue lavado en alcohol y a posteriori en H₂O para finalmente ser secado con N₂ (g).

Una vez realizado este procedimiento se trató cada film con distintos medios para corroborar la respuesta de cada película al pH.

Los resultados de estas mediciones indican nuevamente la existencia de grupos hidrofílicos (ácidos) en las películas de polipirrol generadas a partir de PSA, ya que como se ve en la Tabla 8, el comportamiento en ella no se invierte aunque sí se intensifica. Por el contrario, para la película de polipirrol generado a partir de Cl₃Fe el comportamiento fue el opuesto, mostrando entonces que la introducción de grupos ácidos en la cadena polimérica genera una mayor hidrofobicidad a pH bajos, donde dichos grupos se encuentran protonados.^{176,177}

	PPY		PPY-Tio	
	pH<7	pH>7	pH<7	pH>7
Cl ₃ Fe	55,1°	67,2°	69,0°	57,9°
PSA	56,3°	42,2°	93,7°	54,3°

Tabla 8. Variación de los ángulos de contacto en respuesta al medio para polipirrol y polipirrol modificado, para sistemas generados a partir de PSA y Cl₃Fe como agentes oxidantes

5.2.2.2. Medidas de conductividad

El polipirrol base y el postmodificado con ácido tioglicólico y ácido 2-mercaptopropansulfónico, fueron analizados en cuanto a sus propiedades eléctricas. Para ello se trabajó directamente con los films utilizando el método de las dos puntas.

Los resultados encontrados se detallan a continuación:

	Conductividad [S/m]	
	Cl,Fe	
	pH=1	pH=13
PPY	1748	0,275
PPY-Tio	1,75	No presenta
PPY-Mea	194	0,135

Tabla 9. Conductividades en función de pH para distintas pirrol base y post-modificado

De la tabla anterior se observa que para un determinado valor de pH la conductividad de polipirrol disminuye cuando se realiza en la matriz polimérica una sustitución nucleofílica.

Sin embargo, la sustitución con ácido 2-mercaptopropansulfónico no genera una disminución tan importante en la conductividad como sí se observa para la sustitución con ácido tioglicólico. Esto no puede deberse a efectos electrónicos ya que el grupo sulfonato es más atractor que el carboxilo. Si se supone que la diferencia deriva de efectos estéricos, sólo puede suponerse que efectos de puente hidrógeno, muy fuertes en $-\text{COOH}$, sea el responsable del efecto.

En todos los casos, el pasaje desde un medio ácido a uno básico genera una disminución drástica en la conductividad.

Estos resultados se condicen con lo evidenciado por espectroscopia de UV-vis donde se ve claramente (ver Figuras 57 y 60) que para polipirrol, al pasar de un medio más básico a un medio ácido aumenta la proporción de bandas propias de bipolarón, lo que se traduce en un aumento de conductividad. Sin embargo, en el caso de PPY-Mea se observa un efecto menos marcado.

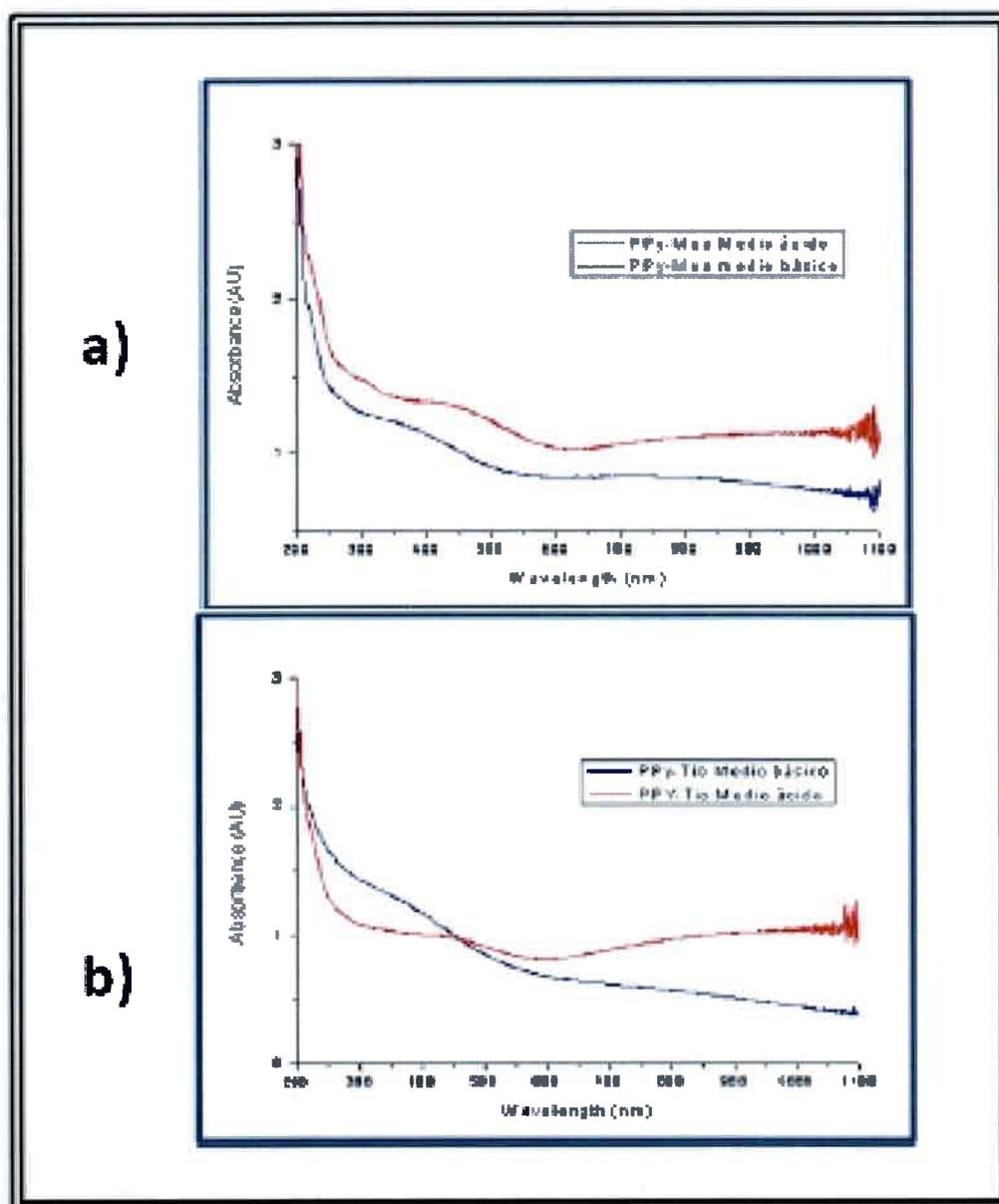


Figura 60. UV-vis para PPY-Mea (figura a)) y PPY-Tio (figura b)) en distintos medios

5.2.2.3. Cálculo del efecto del grupo sustituyente sobre la geometría de la cadena

Para evaluar más detalladamente el efecto del grupo funcional unido a la cadena de polipirrol, sobre la geometría de la unidad conductora, se realizaron cálculos de geometría molecular. Para el modelado computacional se utiliza el método MMFF94 (Merck Molecular Force Field¹⁷⁸ disponible en ChemDraw 11.0. El método se ha usado con éxito para calcular la estabilidad de complejos de moléculas orgánicas con aniones¹⁷⁹, la interacción de moléculas pequeñas con polímeros¹⁸⁰ y en el cálculo de geometrías de moléculas conjugadas¹⁸¹.

Inicialmente se calculó el trímero del pirrol:

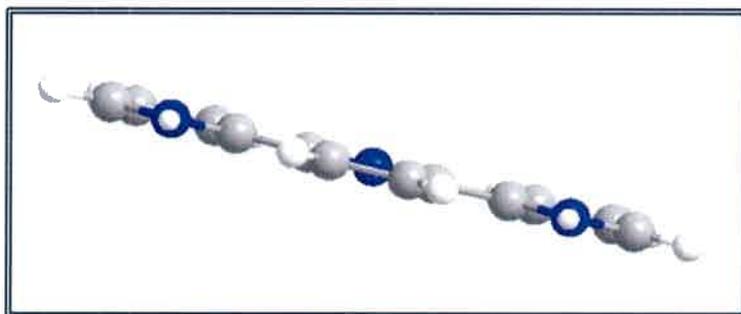


Figura 61. Geometría optimizada del trímero de pirrol

Como se observa, el trímero adopta una geometría plana, maximizando la conjugación.

Posteriormente se calculó el trímero modificado con ácido tioglicólico:

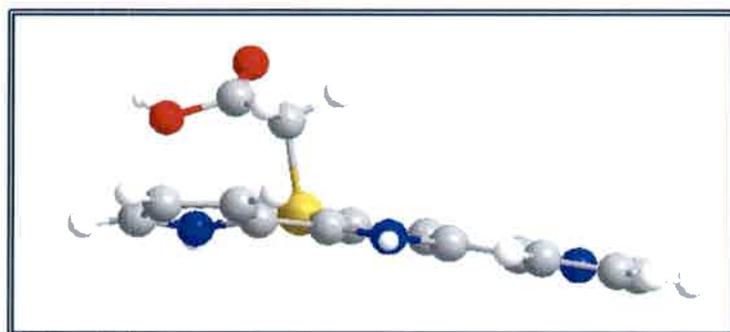


Figura 62. Geometría optimizada del trímero de pirrol con un grupo tioglicolato unido al anillo central

Por una parte se observa que la planaridad del trímero disminuye, esto disminuiría la planaridad intracadena. Por otra parte, se observa que el grupo sustituyente se posiciona perpendicular al plano de la cadena. Esto separaría las cadenas de PPy, haciendo que disminuya la conductividad intercadena.

Por último, se calculó la geometría del trímero modificado con ácido 2-propansulfónico.

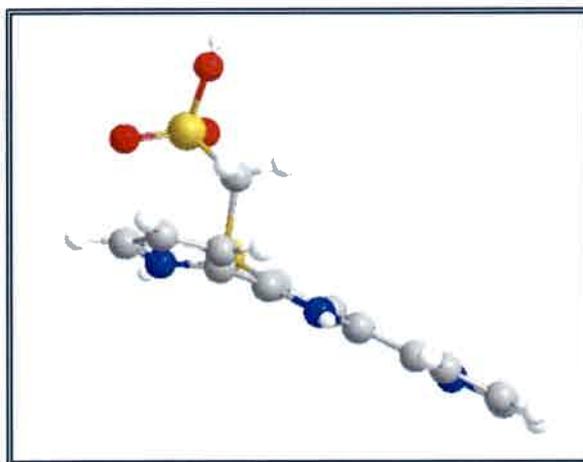


Figura 63. Geometría optimizada del trímero de pirrol con un grupo tioglicolato unido al anillo central

Por una parte se observa que la planaridad del trímero disminuye, esto disminuiría la planaridad intracadena.

Por otra parte, se observa que el grupo sustituyente se posiciona perpendicular al plano de la cadena. Esto separaría las cadenas de PPy, hacienda que disminuya la conductividad intercadena.

El efecto es similar al del ácido tioglicólico.

Los cálculos explicarían la disminución drástica de la conductividad, cuando se realiza la funcionalización del polipirrol, por un efecto estérico sobre la conjugación intracadena y de disminución del salto electrónico intercadena. No proporcionan evidencias sobre la diferencia entre el grupo tioglicólico y el propansulfónico. Esta distinción podría requerir cálculos con más de una cadena, que son más complejos.

Por último, se calculó la geometría del trímero modificado con grupos alquilcarboxílicos

en el N pirrólico.

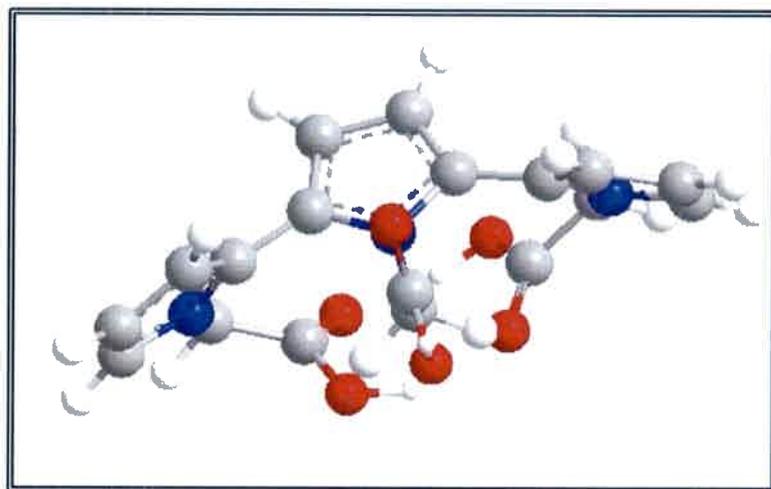


Figura 64. Geometría de un trímero del pirrol con sustituyente carboxílico en el N pirrólico.

Como puede observarse, el efecto estérico hace que la cadena pierda su planaridad por completo. Esto explicaría la baja conductividad observada en el poli-(1-(2-carboxietilpirrol)) (tabla 10). La geometría de otros trímeros con sustituyentes en el N pirrólico se ve afectada de manera similar. En el caso de una cadena alquílica larga (octil), los anillos pirrólicos se colocan a 90° . Esto explica la baja conductividad observada (tabla 10).

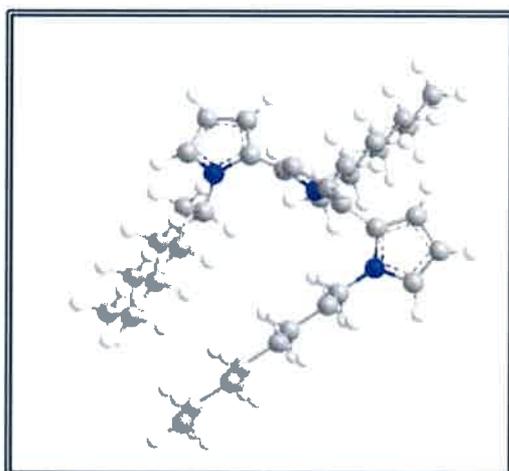


Figura 65. Geometría de un trímero del pirrol con sustituyente alquílico (octil) en el N pirrólico



	Conductividad (S/m)
Poli-(1-(2-carboxietilpirrol))	$3,22 \cdot 10^{-3}$
Poli-(1-octilpirrol)	$1,66 \cdot 10^{-3}$

Tabla 10. Medidas de conductividad para los productos generados en la reacción por calentamiento convencional de derivados pirrólicos

5.2.2.4. Reacción nucleofílica con polipirroles. Modificación por síntesis convencional y síntesis asistida por microondas

Se trabajó en la postmodificación de polipirrol con un nucleófilo en particular, la cisteamina. El objetivo principal era estudiar la existencia de un efecto particular de la radiación de microondas en la adición nucleofílica de cisteamina al anillo pirrólico, y las ventajas y desventajas que existen en cada metodología (síntesis por reflujo y asistida por microondas de síntesis).

Para esta clase de estudio en particular se trabajó con un microondas específico de síntesis de Anton Paar, *Monowave 300* (ver figura 66). La importancia de su utilización radica en la imposibilidad de mantener la integridad del film de PP y PE con polipirrol depositado cuando se le aplica la radiación de microondas. Puesto a que, tanto en medio alcohólico como en medio acuoso, la absorción de las microondas por el solvente y por el mismo polipirrol depositado genera el calor suficiente como para dañar el film (motivo por el cual no se informan resultados en microondas convencional). Trabajando entonces con el microondas de síntesis se podía garantizar en un principio el control de la temperatura de reacción y por ende la integridad del film¹⁸².

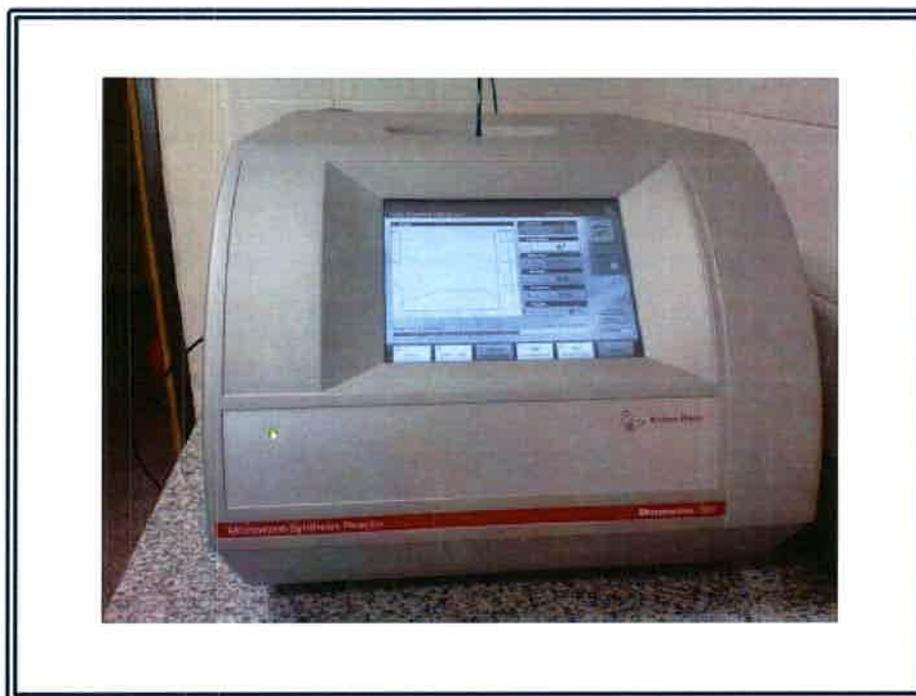


Figura 66. Microondas de síntesis Monowave 300, Anton Paar

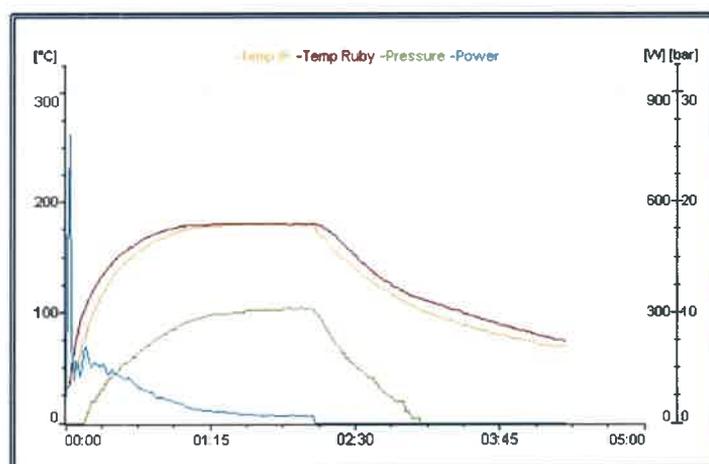


Figura 67. Control de variables de síntesis en microondas de síntesis de Anton Paar

La modificación del film de polipirrol se realizó en un principio con el método convencional (por reflujo en medio alcohólico, tal cual lo explicado anteriormente). Mediante este procedimiento se generaban modificaciones en el film que no podían evidenciarse en espectroscopía de infrarrojo como se desprende del análisis de la figura 68, pero que, a pesar de ello se ponían al descubierto al realizar mediciones de

espectroscopia de UV-vis (ver figura 69), ensayos de conductividad y medidas de ángulo de contacto.

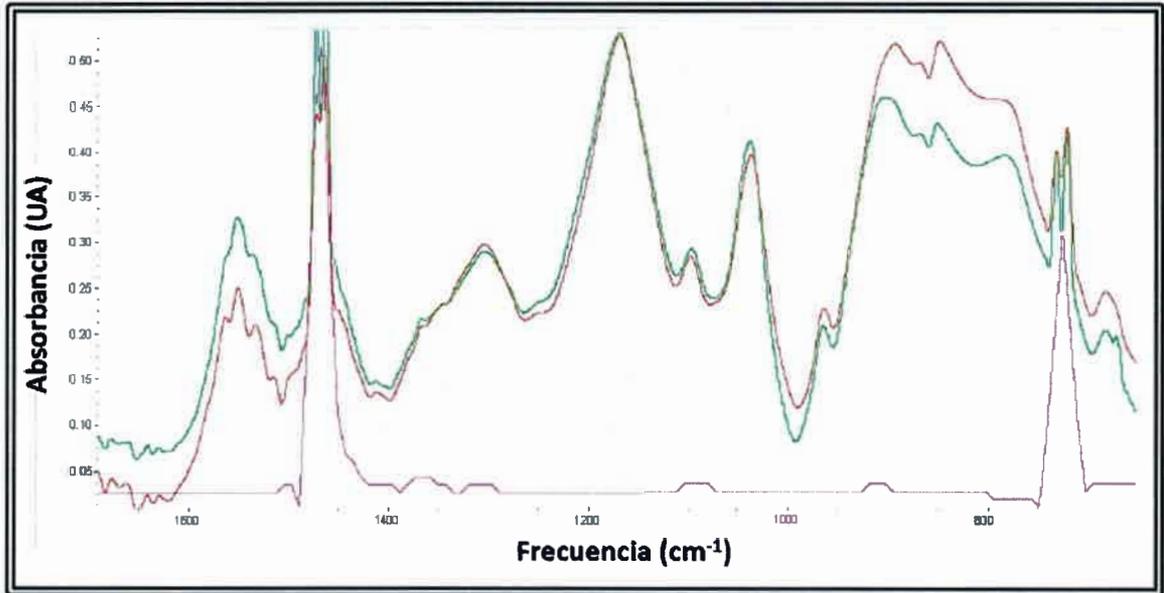


Figura 68. Espectroscopia FTIR para película de polietileno (fucsia), PE con Polipirrol (rojo), y posterior modificación con cisteamina (verde)

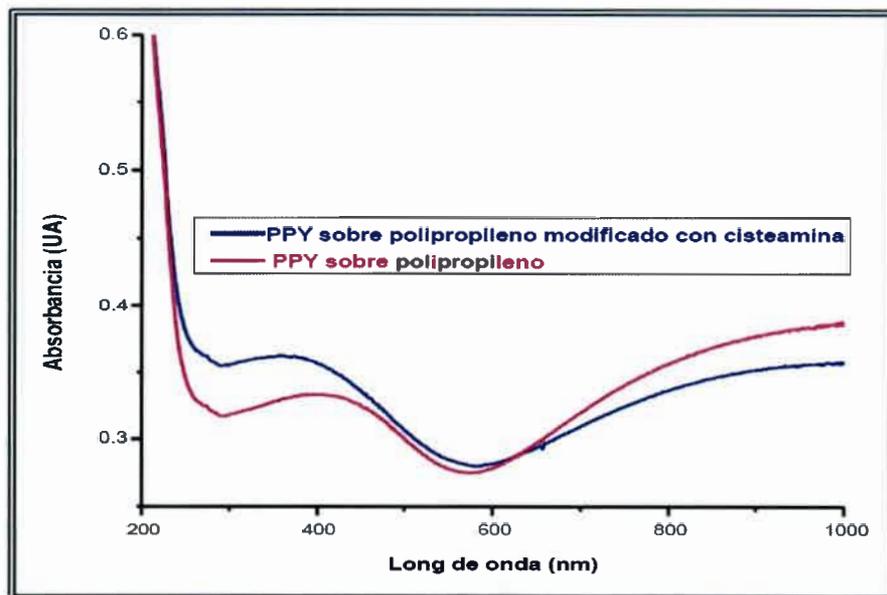


Figura 69. Espectroscopia UV-vis para Películas de PP con PPy (fucsia) y PE con PPy modificado con cisteamina (azul)

Los resultados encontrados para la adición nucleofílica de cisteamina al anillo pirrólico por calentamiento de reflujo mostraron un límite máximo de modificación que se alcanzaba luego de la primer hora de reacción y que resultaba independiente de la concentración de cisteamina utilizada.

Esta respuesta se obtuvo para los dos sistemas trabajados, esto es, para polietileno con polipirrol (PE-PPY) y polipropileno con polipirrol (PP-PPY)

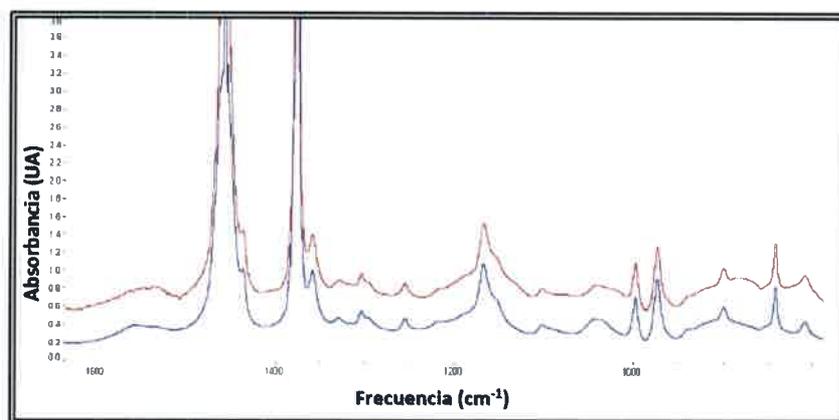


Figura 70. Espectroscopía de FTIR para película de polipropileno (PP) con PPY (azul) y PP con PPY modificado con cisteamina por calentamiento a reflujo (rojo)

	Medio ácido	Medio básico
PPy Base	57,7°	58,6°
PPy/ Cya (reflujo)	50,2°	64,0°

Tabla 11. Medidas de ángulo de contacto para películas de PE con PPY y PPY modificado con cisteamina

Una vez conocidos estos resultados se trabajó la modificación del polipirrol depositado en ambos sustratos (PE y PP), utilizando iguales condiciones que las mencionadas para la síntesis convencional (aquellas que para dicha técnica mostraron

los resultados más favorables) a fin de comparar ambas técnicas experimentales. También se trabajó modificando dichas condiciones para estudiar si los parámetros que hacían óptima la adición resultaban equivalentes en la técnica asistida por microondas.

Los resultados muestran que, cuando la adición se realiza con la asistencia de microondas de síntesis, la modificación puede corroborarse por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) luego de tan sólo 5 minutos de reacción en medio alcohólico trabajando a 60 °C (modificación que no se evidenciaba por calentamiento convencional luego de 1 h de reacción). Este análisis se desprende de la relación de bandas propias al polímero depositado en el film, y las bandas de la cisteamina adicionada.

A frecuencias mayores a 3500 cm^{-1} (puede verse el aumento en las bandas relacionadas a la vibración de los puentes de hidrógeno (ver figura 71 para PPy depositado sobre PE). Mientras que la banda propia del estiramiento C-S puede ser localizada

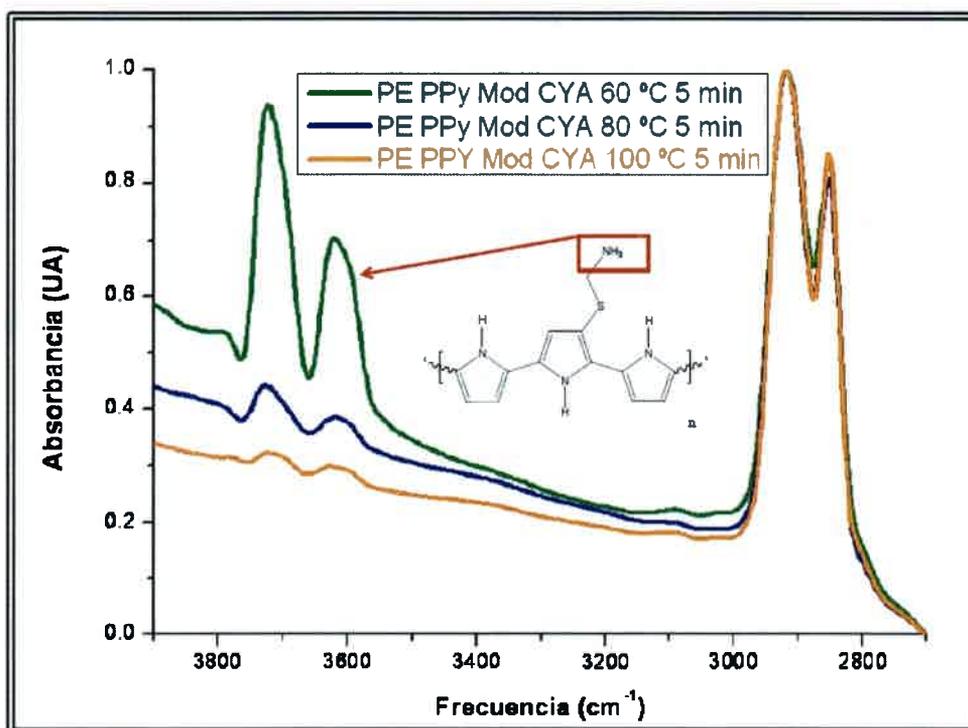


Figura 71. Espectroscopia FTIR a frecuencias altas para PE con PPy depositado modificado con cisteamina durante 5 minutos en microondas de síntesis a distintas temperaturas de reacción

en el extremo opuesto del espectro, en frecuencias de 650-700 cm^{-1} (ver figura 72).

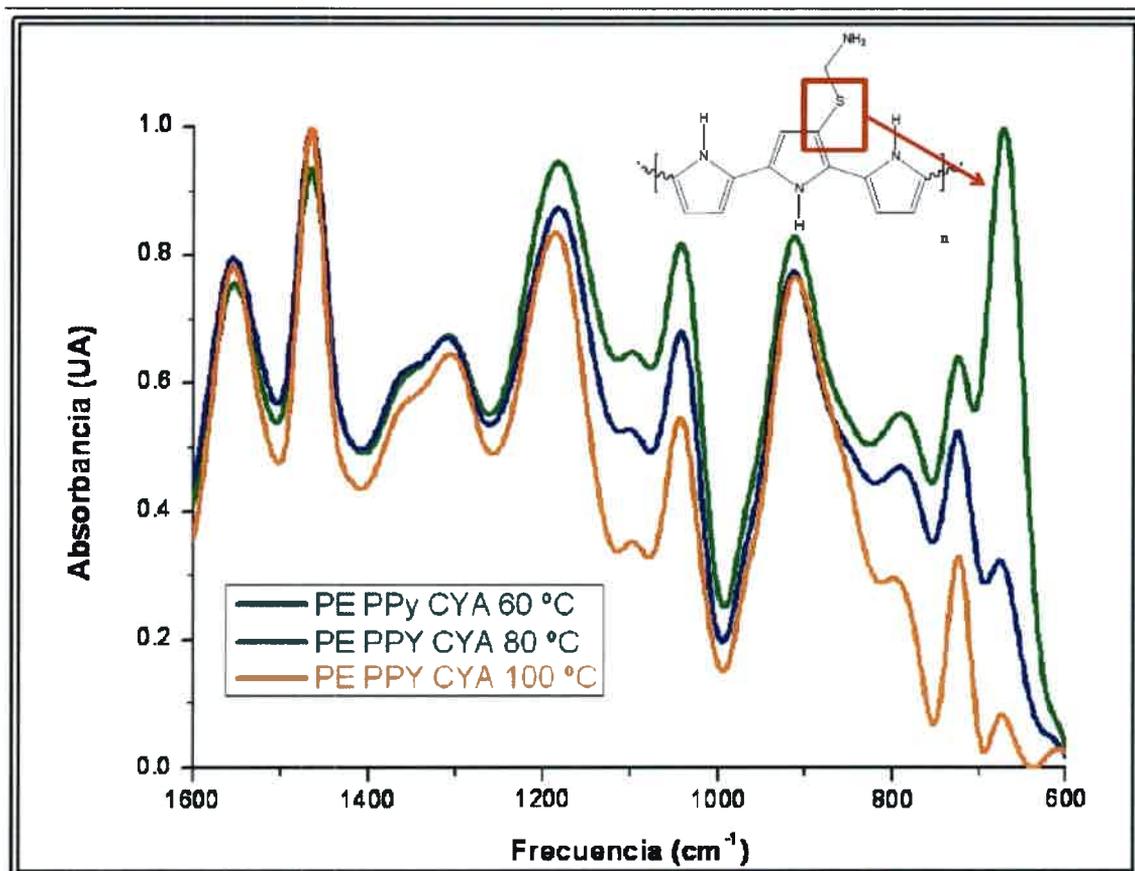


Figura 72. Espectroscopía FTIR a frecuencias bajas para PE con PPy depositado modificado con cisteamina durante 5 minutos en microondas de síntesis a distintas temperaturas de reacción

La espectroscopía de infrarrojo del polipirrol con cisteamina adicionada, muestra también que la temperatura de reacción influye en la proporción de la modificación obtenida, tal como se desprende de los espectros queda expuesto que la temperatura estudiada y definida como temperatura óptima de trabajo para el calentamiento convencional (60 °C) funciona también, para la adición asistida por microondas, asegurando la mayor modificación de los films con PPy.

Este aumento en las bandas características para la cisteamina adicionada al PPy fue comprobado a su vez por el cambio en las propiedades de hidrofiliidad-hidrofobicidad a través de las medidas del ángulo de contacto presentado en cada caso.

En cuanto al tiempo de reacción, el mismo se trabajó en un rango de 15 minutos. Si bien los resultados comienzan a ser significativos (mejorando a los encontrados por calentamiento convencional a reflujo) a partir de los 5 minutos, se encontró que la modificación puede extenderse a mayores proporciones aumentando únicamente el tiempo de trabajo en iguales condiciones.

Estas observaciones quedan resumidas a continuación en la tabla de medidas de ángulo de contacto.

	Medio ácido	Medio básico
PPy base	57,7 °	58,6°
PPy /CYA (60 ° C, 5 min microondas)	53,1 °	58,2 °
PPy /CYA (80 ° C, 5 min microondas)	50,5 °	62,2 °
PPy /CYA (60 ° C, 15 min microondas)	40,6 °	58,7 °
PPy /CYA (80 ° C, 15 min microondas)	45,8 °	50,2 °

Tabla 12. Medidas de ángulo de contacto para diferentes condiciones en microondas de síntesis Monowave 300

Las medidas de ángulo de contacto para los films de PE-PPy revelan que trabajando a temperaturas mayores a 60°C se obtienen menores modificaciones de los films de PPy. Cabe destacar sin embargo, que ya sea que se trabaje a 60°C como así también a temperaturas mayores (80-100°C), siempre puede lograrse la adición de la cisteamina al anillo pirrólico.

Cuando se comparan los resultados más satisfactorios obtenidos por calentamiento convencional a reflujo con los obtenidos por asistencia de microondas vemos que trabajando 6 hs a reflujo los films de PPy con la cisteamina en medio alcohólico se logra una modificación mayor que trabajando con microondas 5 min a equivalentes condiciones térmicas.

	Medio ácido	Medio básico
PPy base	57,7 °	58,6°
PPy /CYA (60 ° C, 5 min microondas)	53,1 °	58,2 °
PPy /CYA (60 ° C, 6 hs reflujo)	50,2 °	64,0 °
PPy /CYA (60 ° C, 15 min microondas)	40,6 °	58,7 °

Tabla 13. Medidas de ángulo de contacto para diferentes condiciones en microondas de síntesis Monowave 300 y por calentamiento a reflujo

Estos resultados, que en principio parecen contradecir a aquellos obtenidos por espectroscopía de infrarrojo, se explican si se tiene en cuenta la técnica utilizada en cada caso. Cuando se mide las propiedades de hidrofiliidad-hidrofobicidad a partir de la medida de los ángulos de contacto se está censando una propiedad superficial del sustrato analizado. Cuando se realiza una espectroscopía de infrarrojo lo que se observa es una propiedad del film en todo su espesor.

Teniendo en cuenta entonces estas diferencias de las técnicas empleadas se puede llegar a la conclusión que el calentamiento por reflujo genera una modificación principalmente superficial, generando entonces un bajo grado de adición en todo el espesor del sustrato, de unos 160 nm (ver figura 73).

Trabajar con microondas de síntesis permite entonces incrementar la extensión de adición generada al interior del sustrato, a la vez que mejora notablemente la extensión de adición generada si se trabaja a tiempos largos (15 min), que de todos modos resultan cortos si se los compara con aquellos utilizados con calentamiento convencional a reflujo (1-6 horas).

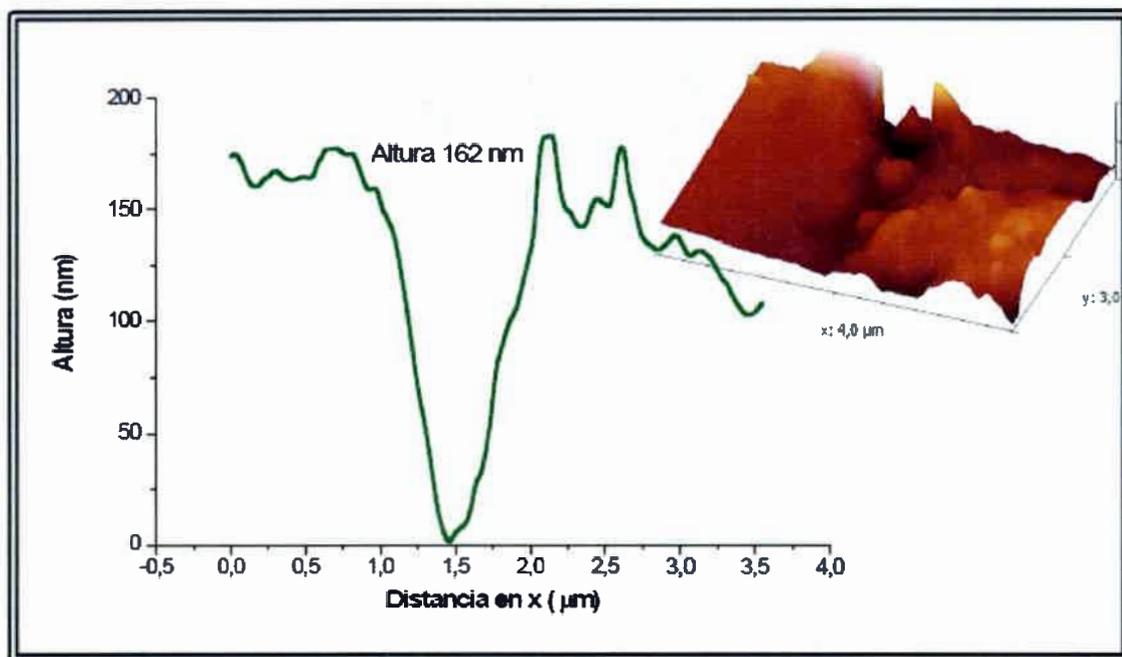


Figura 73. Perfil de espesor e imagen AFM para película de PP con PPy

5.2.3. Síntesis de monómeros pirrólicos n-sustituídos

Se estudió la síntesis de monómeros pirrólicos a partir del método de Paal-Knorr. Según lo reportado⁹²⁻⁹⁸, esta vía permitiría la generación de estructuras pirrólicas partiendo de un compuesto 1,4-dicarbonílico y una amina. El mecanismo de la síntesis como ya fue discutido en la sección de fundamentos teóricos consta de una ciclización seguida por la pérdida de dos moléculas de agua. Según ha sido reportado¹²⁰⁻¹²⁴ al respecto, el éxito de la síntesis depende de la utilización de un catalizador, un ácido de Lewis. Varios catalizadores han sido propuestos aunque en la mayoría de los casos la utilización de un catalizador en particular, nitrato de bismuto pentahidratado, se reporta como la mejor opción¹²⁵. En el estudio realizado en esta tesis se trabajó con un único compuesto dicarbonílico, 2,4-dimetoxitetrahydrofurano, y distintas aminas tanto alifáticas como aromáticas. El estudio se basó principalmente en tres aspectos fundamentales:

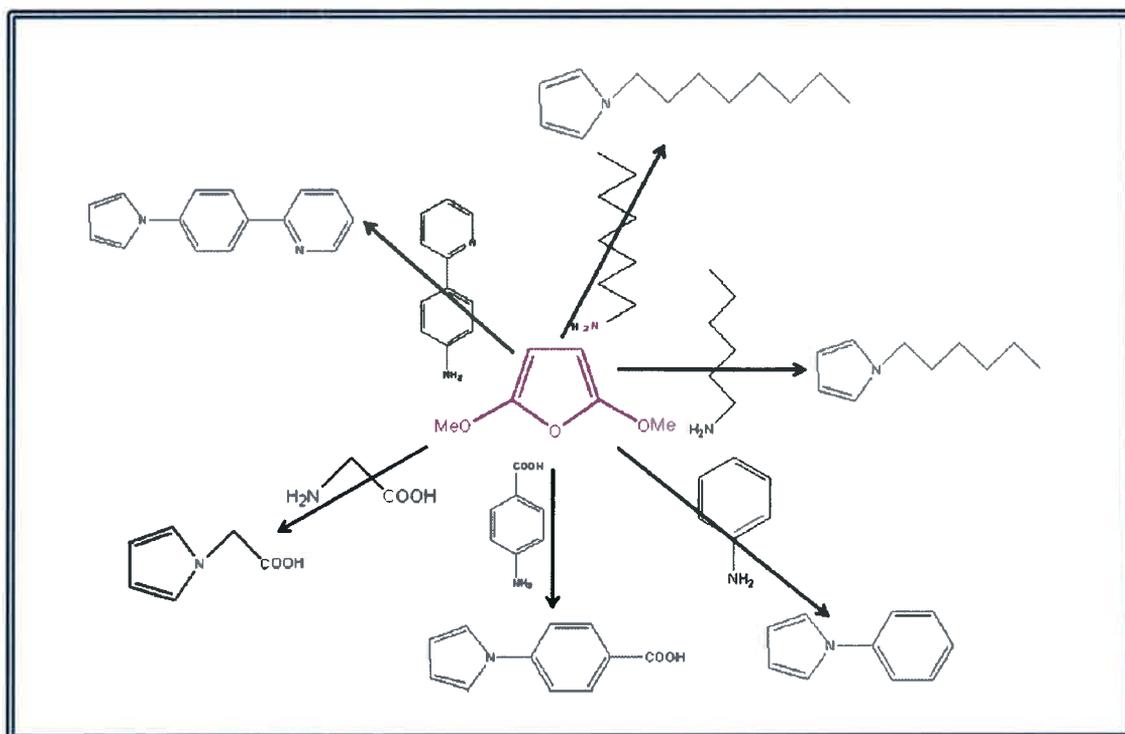
- Determinación de la factibilidad de dicha síntesis por el método convencional y con aplicación de microondas,
- Determinación de la robustez de la técnica, a fin de saber si puede aplicarse a distintas aminas o bien si existe alguna limitante estructural.

-Determinación de la necesidad de la utilización de un catalizador en especial, y evaluar la posibilidad de prescindir de él.

5.2.3.1. Síntesis convencional de compuestos pirrólicos

Como primera medida se realizó la generación de estructuras pirrólicas a partir de 2,4-dimetoxitetrahidrofurano según lo reportado en literatura¹²⁰, esto es, mediante la reacción de este compuesto con una amina aromática utilizando ácido acético con una doble función de solvente y catalizador. La metodología consistió en llevar al sistema a condiciones de reflujo durante una hora y luego proceder a la purificación. En esta primera aproximación, la síntesis no tuvo al parecer ningún inconveniente para generar el compuesto pirrólico correspondiente, lo cual dió partida a la aplicación de esta técnica a otras aminas a fin de comprobar su robustez.

Mediante esta técnica se buscó sintetizar los siguientes compuestos pirrólicos:



Esquema 19. Pirroles funcionalizados sintetizados

Durante este proceso, se encontraron resultados variados, sin embargo, una constante de la síntesis, que ha sido detallada por algunos autores^{98,99} es la aparición (en todos los casos) de un tinte rojizo-negro en el balón de reacción una vez que la temperatura

del mismo supera los 70 °C. En prácticamente todos los casos los resultados muestran un producto sólido; entendiéndose por ello insoluble en ácido acético, de un tono oscuro entre marrón y negro. Finalmente, luego de la purificación estos productos, se procedió al análisis de los productos por medidas espectroscópicas y al estudio de la polimerización de los mismos. La espectroscopía mostró resultados en algunos casos confusos. Es decir, si bien las bandas características y propias del anillo pirrólico se encuentran presentes en todos los casos, lo cierto es que en algunos casos también aparece un hombro alrededor de los 1800 cm^{-1} más relacionado con compuestos poliméricos del tipo conductores.

Por ejemplo, en el caso de la síntesis de N-bencilpirrol a partir de anilina y 2,4-dimetoxitetrahidrofurano en medio de ácido acético por calentamiento convencional, se llega a un compuesto de coloración marrón, cuyo espectro FTIR se muestra en la figura 74.

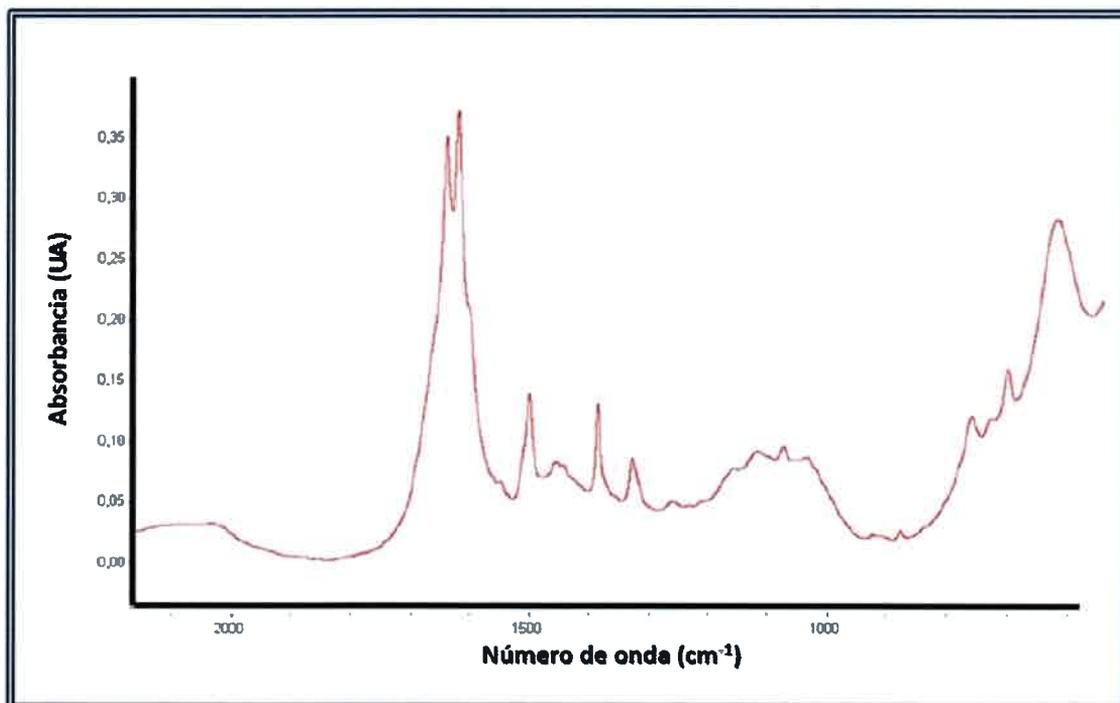


Figura 74. FTIR para el producto purificado de reacción entre anilina y 2,4-dimetoxitetrahidrofurano en ácido acético por calentamiento convencional

En esta Figura, la espectroscopía de infrarrojo muestra claramente la aparición de bandas propias a bipolarones en la zona de los 1800-2000 cm^{-1} . Al mismo tiempo

resulta evidente la formación de la estructura pirrólica tal cual se desprende de los picos que allí aparecen en la región de 650 y 700 cm^{-1} propios de la deformación adentro y fuera del plano de pirrol, de los picos en la región de los 1400 - 1425 cm^{-1} característicos de la deformación dentro de plano de C-H ó C-N, y del pico a 1500 cm^{-1} asociado al estiramiento C-C del polipirrol. Dicho esto, puede concluirse que si bien la espectroscopía de infrarrojo permitió ver la formación de la unidad pirrólica deseada, daba al mismo tiempo evidencia importante acerca de la reactividad de estas estructuras frente al medio circundante para dar estructuras poliméricas. En el caso de la reacción entre el ácido p-amino benzoico y 2,4-dimetoxitetrahydrofurano los resultados no fueron tan claros.

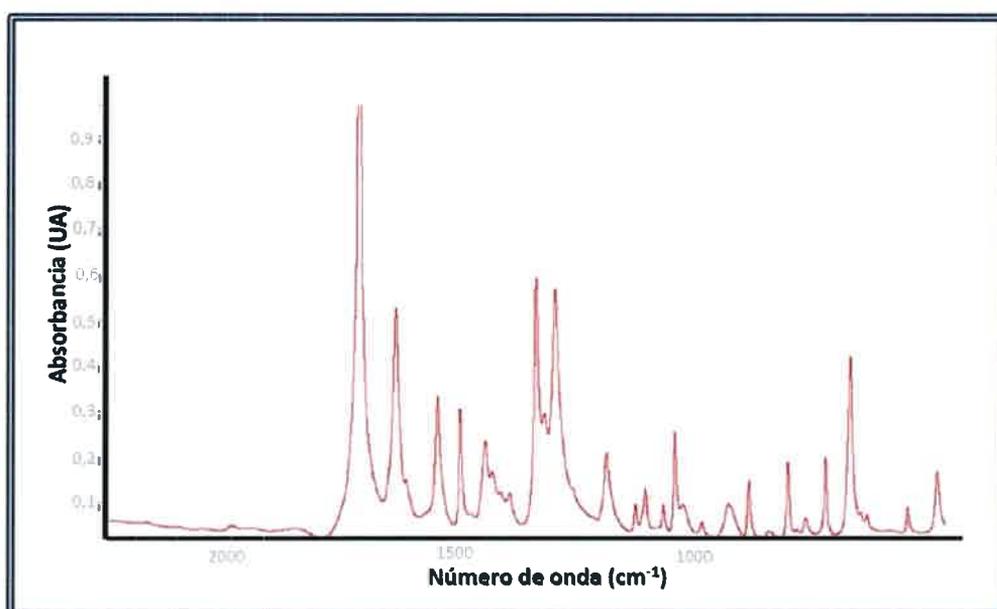


Figura 75. FTIR para producto de reacción entre ácido p-amino benzoico y DMTHF

Con estos resultados, que mostraban la formación del anillo pirrólico, y la no evidencia de bandas propias de polarones o bipolarones, se realizaron los estudios pertinentes a la polimerización del supuesto monómero de interés.

Se trabajó la polimerización del producto obtenido con distintos oxidantes (Cl_3Fe , PSA, PSLi, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en medio tanto acuoso como orgánico (H_2O , $\text{Cl}_3\text{CH-ACN}$) y los resultados fueron siempre negativos.

En base a todo lo expuesto, podría concluirse que la formación de monómeros pirrólicos N-sustituídos se ve afectada por una probable formación de oligómeros, que

sean de menor reactividad que el monómero respectivo y que por tratarse de un oligómero no presente propiedades eléctricas. Algunos autores^{98,99,183} hacen mención al hecho de la formación de trímeros en medio ácido, los cuales seguirían reaccionando para dar polímeros en siguientes etapas (ver Esquema 20).

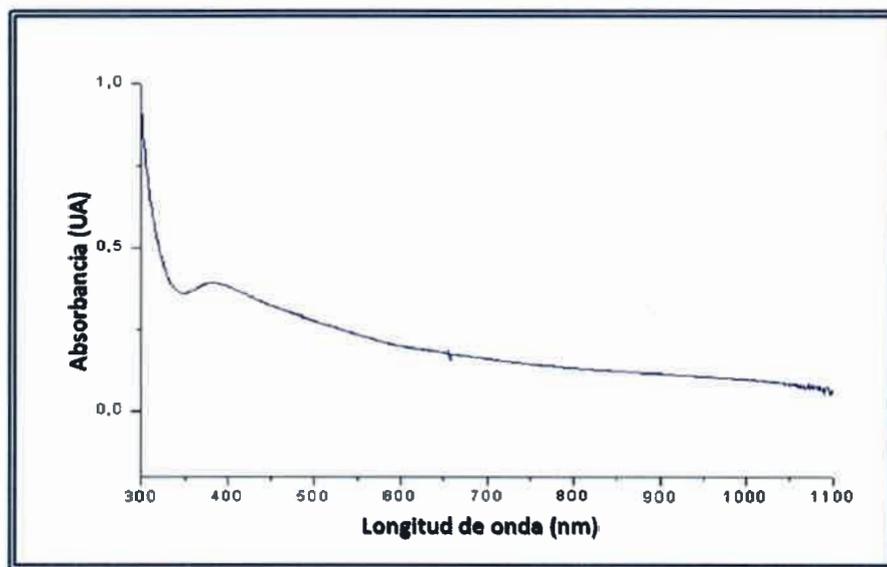
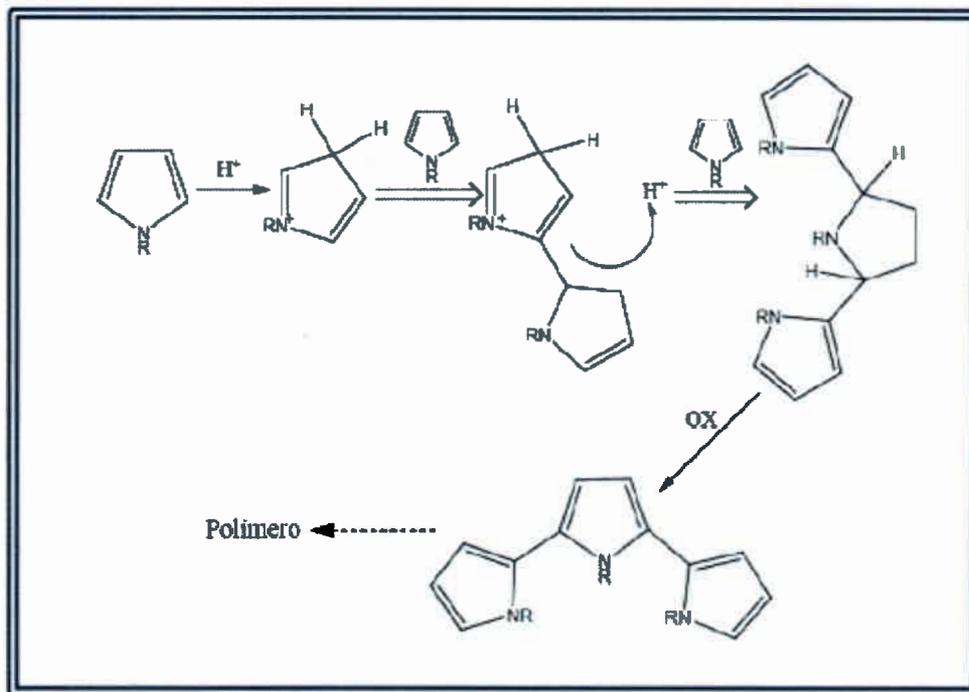


Figura 76. UV-vis para producto de reacción entre ácido p-amino benzoico y DMTHF



Esquema 20. Polimerización de pirroles en medio ácido

Como último ejemplo, queda citar la reacción entre el ácido amino acético y DMTHF en medio acético para dar pirrol modificado.

En este caso, a pesar de no tener una amina aromática como punto de partida, los resultados parecen repetirse de aquellos propios de reactivos aromáticos.

Esto es, el producto de reacción no sólo resultó de una coloración oscura de tintes marrones sino que además no presentó solubilidad alguna en solventes de distinta naturaleza (H₂O, THF, alcohol, DMF, ácido acético, Cl₃CH, ACN, ciclohexano, Cl₄C), razón por la cual no se realizó el análisis espectroscópico de UV-vis aunque si se realizó por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

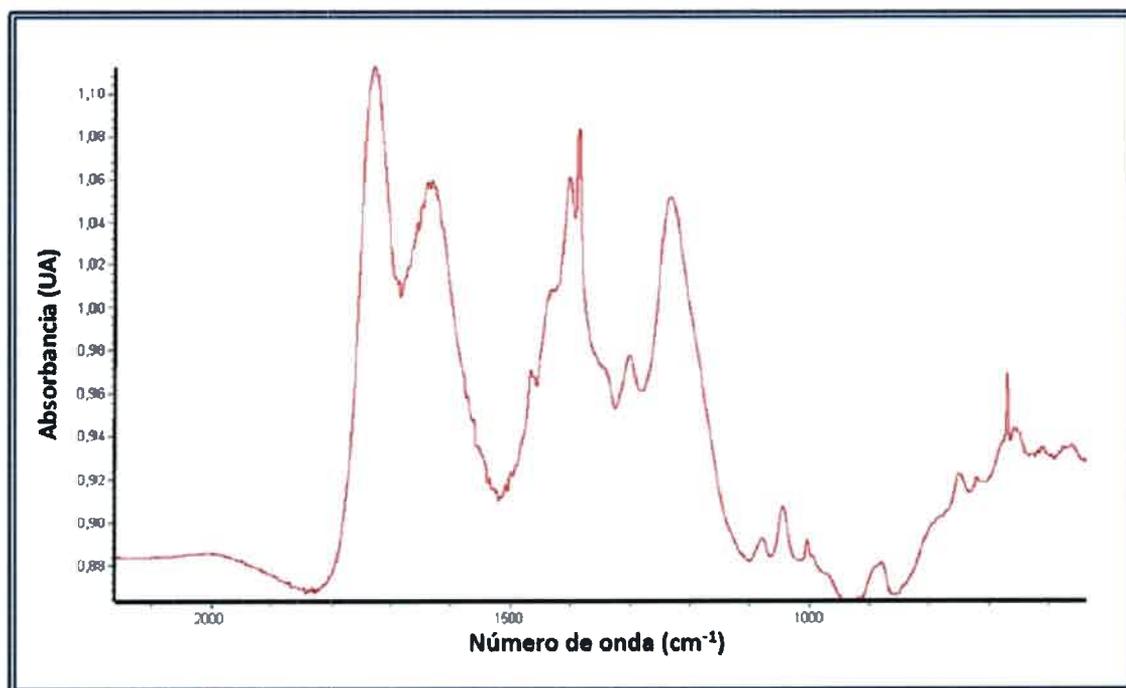


Figura 77. FTIR para producto de reacción entre ácido amino etanoico y DMTHF

Como se ve en la Figura 77, nuevamente se ve la aparición de bandas propias de bipolarones en la zona de 1800-2000 cm⁻¹, y además bandas propias del anillo pirrólico¹⁸⁴.

Estos hechos nuevamente marcarían la labilidad de estos compuestos frente al medio ácido presente.



Finalmente, cabe destacar que en la reacción entre N-octilamina y DMTHF en condiciones iguales a las mencionadas, los resultados fueron análogos (resultados no mostrados).

Luego de estos estudios, resultaba interesante saber si los productos generados presentaban conductividad eléctrica. Por ello, se procedió al estudio de dicha propiedad a través de la metodología de las cuatro puntas. Los resultados encontrados se detallan en la tabla 10.

	Conductividad (S/m)
Poli-(1-(2-carboxietilpirrol))	$3,22 \cdot 10^{-3}$
Poli-(1-octilpirrol)	$1,66 \cdot 10^{-3}$

Tabla 10. Medidas de conductividad para los productos generados en la reacción por calentamiento convencional de derivados pirrólicos

En el caso particular del poli-(1-(2-carboxietilpirrol)), la conductividad encontrada es comparable con aquellos datos publicados por otros autores¹⁸⁵.

Siendo estos los resultados, la experiencia estaría indicando que para el caso de generación de anillos pirrólicos N-sustituídos a partir de DMTHF y aminas tanto alifáticas como aromáticas, el calentamiento convencional en medio de ácido acético resulta en un medio demasiado reactivo para las unidades monoméricas de naturaleza pirrólica, las cuales al formarse reaccionan inmediatamente para la formación de oligómeros o polímeros.

Por último, se probó la síntesis por el método convencional para 2 aminas alifáticas, N-octilamina, y ácido amino acético utilizando como catalizador el nitrato de bismuto pentahidratado.



En el caso de octilamina, el cambio de catalizador desde ácido acético a nitrato de bismuto pentahidratado da buenos resultados, obteniéndose luego de 1 hora de reflujo (y sin solvente) el monómero deseado.

Por el contrario, el cambio de catalizador falla a la hora de sintetizar monómeros a partir de aminas demasiado reactivas como lo es el ácido amino acético. En este caso (como solvente se utilizó agua) el calentamiento a 50 °C dió como resultado la formación del polímero correspondiente.

En conclusión, el cambio de catalizador de ácido acético a nitrato de bismuto pentahidratado, resulta en una reacción más controlada que permite obtener como producto de reacción los compuestos pirrólicos monoméricos.

5.2.3.2. Síntesis asistida por microondas de compuestos pirrólicos

En vista a los resultados poco favorables obtenidos por la síntesis convencional, en tanto y en cuanto lo que se pretendía obtener eran monómeros pirrólicos y no sus pares poliméricos, se buscó realizar la síntesis a partir de los mismos reactivos pero mediante la síntesis en microondas.

Según lo reportado^{123,125}, los mejores resultados se obtienen en condiciones de reacción donde se prescindiera del solvente. Por ello, siempre que las solubilidades o miscibilidades así lo permitieran se trabajó en esta condición.

Otra información que surge de la literatura¹²³ es la necesidad del uso de un ácido de Lewis como catalizador de esta reacción de ciclización-deshidratación.

El estudio consistió entonces en buscar las condiciones que permitiesen llegar al producto deseado (monómero pirrólico), y en caso de esto ser posible, continuar con el estudio de la necesidad real del uso de nitrato de bismuto pentahidratado como catalizador.

Nuevamente, el estudio de síntesis de compuestos pirrólicos se realizó partiendo de 2,4- dimetoxitetrahydrofurano como fuente 1,4-dicarbonílica y aminas tanto alifáticas como aromáticas.

En las siguientes tablas se resumen los resultados más importantes obtenidos

R-NH ₂	Solvente	Catalizador 5% mol/mol	Intensidad (MW)	t _{rn}	Prod. obtenido
NH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ O	SÍ	ALTA	10 seg	POLÍMERO
NH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ O	NO	ALTA	10 seg	POLÍMERO
NH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ O	SÍ	MEDIA ALTA	30 seg	MONÓMERO
NH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ O	SÍ	NULA	2 hs	MONÓMERO
NH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ O	NO	NULA	2 hs	————
NH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	NO	SÍ	MEDIA ALTA	2 min	MONÓMERO
NH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	NO	NO	MEDIA ALTA	5 min	————
NH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	NO	SÍ	NULA	2 hs	————

Tabla 14. Condiciones y resultados para la síntesis de compuestos pirrólicos con irradiación de microondas a partir de aminas alifáticas

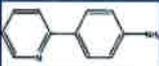
R-NH ₂	Solvente	Catalizador 5% mol/mol	Intensidad (MW)	t _{rn}	Prod. obtenido
	NO	SÍ	MEDIA ALTA	2 min	MONÓMERO
	NO	NO	MEDIA ALTA	2 min	————
	NO	SÍ	SONICACIÓN	2 min	MONÓMERO
	THF	SÍ	MEDIA ALTA	2 min	MONÓMERO
	THF	NO	MEDIA ALTA	2 min	————
	THF	SÍ	NULA	2 hs	————

Tabla 15. Condiciones y resultados para la síntesis de compuestos pirrólicos con irradiación de microondas a partir de aminas alifáticas



Del análisis de dichas tablas se deduce que, la eficacia de la reacción de Paal-Knorr depende de la naturaleza de la amina utilizada. En particular, si se considera la reactividad de aminas alifáticas vs aromáticas, las segundas en consideración resultan las más reactivas en esta reacción.

Incluso, la introducción de sustituyentes voluminosos como piridina, si bien baja la reactividad no impide la reacción.

Cabe destacar sin embargo, que la utilización del nitrato de bismuto pentahidratado como catalizador resulta imprescindible ya que sin él no hay reacción posible por esta metodología.

Si se consideran ahora las aminas alifáticas estudiadas, podemos ver que, aunque éstas resultan poco reactivas, la introducción de grupos ácidos en su estructura aumenta drásticamente su reactividad al punto de que deben tomarse recaudos para evitar que la reacción siga hacia polímero, como por ejemplo en el caso del ácido amino acético. Este hecho estaría indicando que los propios grupos ácidos de los reactivos pueden funcionar como catalizadores de la reacción de polimerización.

Si bien en bibliografía nada se menciona acerca de los cambios en la reactividad que introducen los grupos ácidos en la estructura amilica, los trabajos reportados que trabajan en la síntesis de compuestos pirrólicos con grupos ácidos o bien parten de un éster y luego de formado el polímero lo hidrolizan para formar el ácido, o bien forman el monómero mediante la hidrólisis de cianocompuestos¹⁸⁵.

5.2.3.3. Estudio de reacciones secundarias acopladas

5.2.3.3.1. Síntesis de derivados N-pirrólicos por tratamiento de reflujo

La síntesis de pirroles N-sustituídos por la vía de Paal Knorr demostró tener variables a estudiar a fin de mejorar los rendimientos tanto por mejoras en la purificación como en la disminución de productos secundarios para su análisis y para su aplicación en sistemas de interés.

La purificación de los productos que, en un principio fuera llevada a cabo por destilación del solvente (ácido acético) y recristalización del pirrol N-sustituído mostró tener limitaciones a considerarse.



La reacción llevada a cabo por calentamiento con reflujo en medio ácido mostró tener asimismo características desfavorables ya que, si bien el medio ácido generado por el agregado del ácido acético actúa como catalizador tanto en la ciclización como en las posteriores deshidrataciones sucesivas, este mismo medio ácido favorece la formación de oligómeros de pirrol.

Conociendo entonces estas desventajas, se trabajó en pos de mejorar o suprimir aquellas reacciones secundarias.

En principio, se trabajó en la purificación. Para ello, el anterior método de purificación fue modificado por técnicas cromatográficas.

El dejar de lado la eliminación del solvente por destilación resultó favorable puesto a que, como surgió de los resultados, el calentamiento de la mezcla de reacción provocaba la aparición de mayor proporción de productos secundarios (oligómeros).

La aplicación de la cromatografía líquida convencional evitaría este paso de calentamiento excesivo a la vez que permitiría, optimizando la técnica, separar distintos productos que no habían podido ser separados por las técnicas anteriores para luego ser caracterizados.

En este estudio se trabajó con dos sistemas modelos dada su simplicidad y la fácil obtención de datos bibliográficos que ayuden a contrastar y explicar la información obtenida. Los sistemas elegidos fueron etilamina y butilamina.

En ambos casos, la reacción procedía con la aparición a 60°C inmediata de coloración oscura y de precipitado.

La aparición de precipitado en el caso de la etilamina daba cuenta de la existencia de productos secundarios a la reacción puesto a que tanto los reactivos utilizados (etilamina, dimetoxitetrahidrofurano y ácido acético) como el producto (N-etilpirrol) son líquidos. Para saber de qué producto secundario se trataba se procedió a la separación del mismo por filtración, lavado con agua destilada y a su posterior purificación ahora sí, por recristalización desde alcohol.

El resto de los productos fueron separados por cromatografía líquida. Para ello, se realizó primero una corrida cromatográfica en capa fina con sembrado de la mezcla de reacción final en distintos solventes, a fin de elegir aquel solvente o mezcla de solventes que otorgaran una mejor separación.

De este análisis se pudo establecer que el medio óptimo para la separación era cloroformo, para las primeras fracciones y acetonitrilo (ACN) para las restantes. (Ver figura 78)

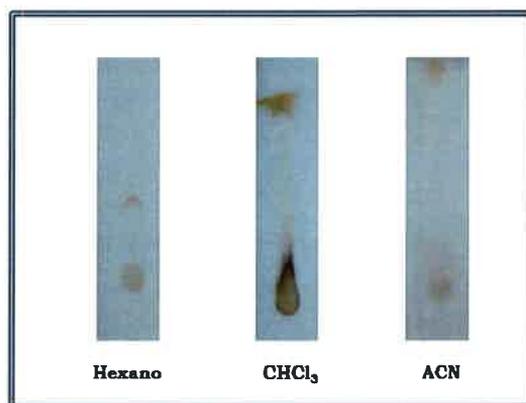


Figura 78. Cromatografía en capa fina del producto de reacción de Paal Knorr

Luego de estos exámenes preliminares se procedió a la realización de la columna cromatográfica. La columna se diseñó de modo tal que se obtuvo una columna de 1 cm de diámetro y 25 cm de longitud, la cual constaba de sílica de 600 mesh de tamaño y como fase móvil se realizó un gradiente iniciando con cloroformo, continuando con cloroformo/ACN en proporción 6:4 para finalizar con ACN.

Se obtuvieron entonces 5 fracciones y un remanente en la columna. Las fracciones, luego de ser recolectadas fueron concentradas mediante rotavapor con baño a 30°C.

Una vez concentradas, cada fracción fue analizada por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Los espectros encontrados para cada fracción diferente se muestran a continuación:

Cuando se analizan los espectros de las fracciones 1 y 2, se ve como claramente aparecen las bandas propias del pirrol. Particularmente las bandas relativas al *stretching* de los CH=CH del anillo pirrólico a 1490 y 1460 cm^{-1} , así como también el *wagging* de esta misma estructura que se hace presente a 765, 735 y 695 cm^{-1} respectivamente.

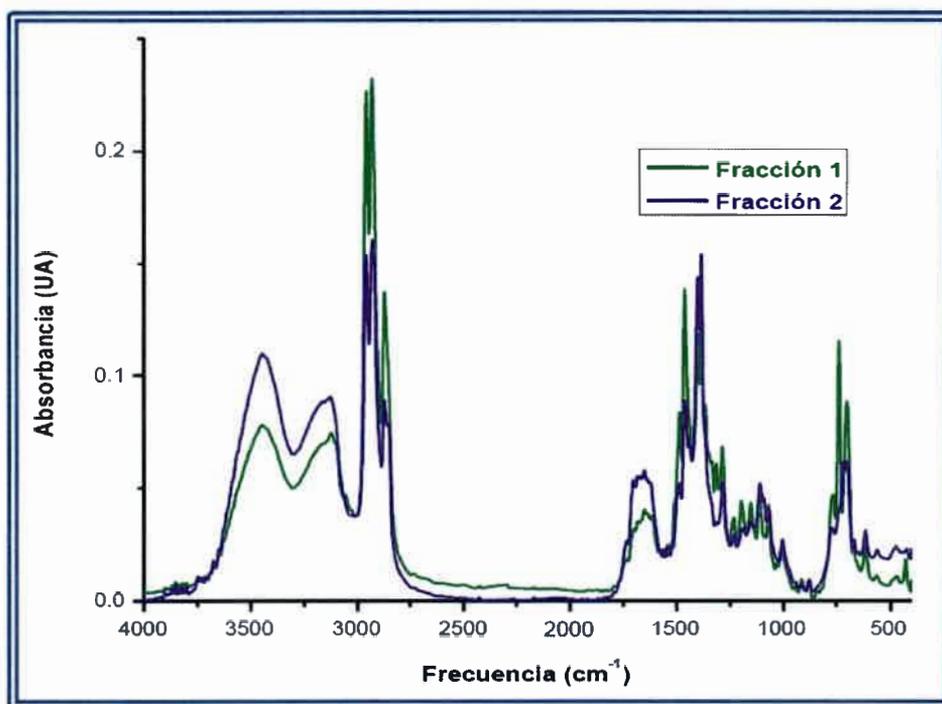


Figura 79. Espectros FTIR de las fracciones 1 y 2

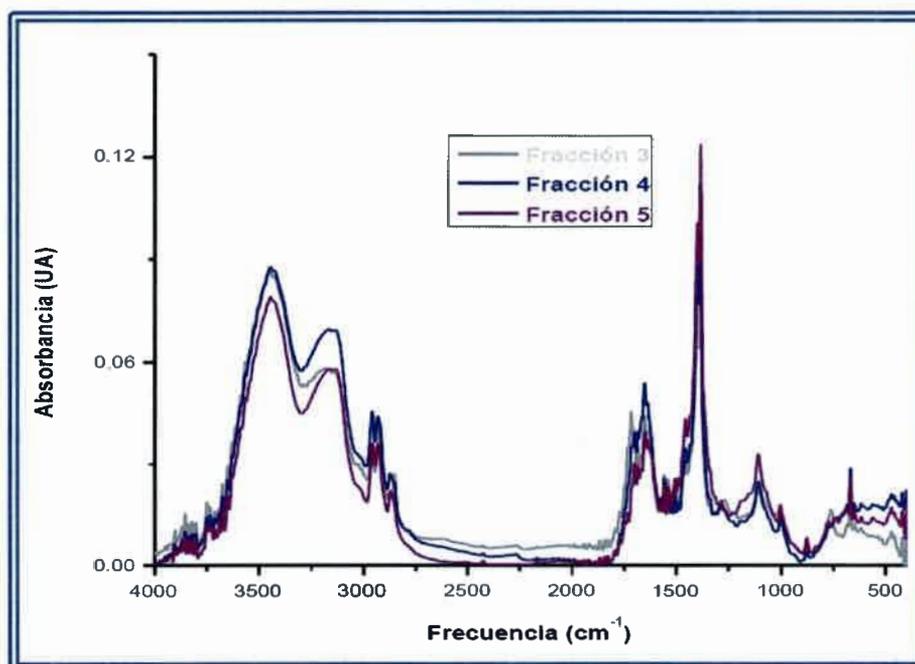


Figura 80. Espectros FTIR de las fracciones 3, 4, y 5

En cuanto a la comparación de los espectros de todas las fracciones recolectadas, puede verse que tanto la fracción 1 y dos son equivalentes, esto es, se trata de un mismo producto. Esto mismo sucede con las fracciones 3, 4 y 5.

Resulta también del análisis de los espectros que ambos grupos de fracciones contienen productos diferentes entre sí y que el producto deseado, el N-etil pirrol, se eluye primero. Esto último, se desprende del análisis de las bandas características de pirrol, las cuales aparecen únicamente en el primer producto eluido. (Ver figura 79)

Esto mismo pudo comprobarse por tratamiento de dicho producto en cloroformo con cloruro férrico, el cual actúa como agente oxidante generando el poli (N-etilpirrol).

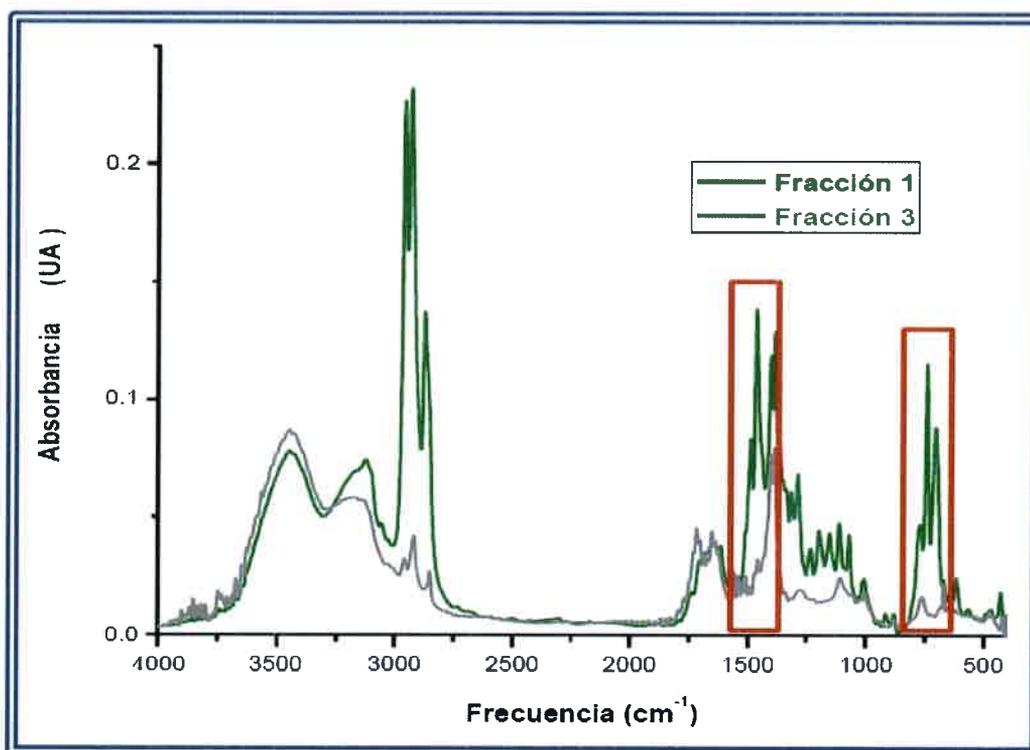


Figura 81. Espectros FTIR de las fracciones 1 y 3

Por otro lado, luego de recristalizar el sólido obtenido en la reacción de la etilamina con DMTHF se procedió a su análisis.

Por un lado el análisis visual daba cuenta de que no se trataba de un oligómero o polímero (ya que presentaba un color blancuzco que no es propio de sistemas con

conjugación extendida como lo son los polímeros conductores). Por otro lado, la falta de conductividad apoyaba la idea de un producto distinto a pirrol y a polipirrol.

Sin embargo, el análisis espectroscópico muestra que no hay diferencias significativas entre la fracción 1 obtenida en la separación cromatográfica y el sólido encontrado. El cual, a diferencia de la fracción 1, no polimeriza en presencia de un agente oxidante.

En vista a estos resultados, puede concluirse que en esta reacción además del producto deseado (N-etilpirrol), y el oligómero o polímero, se produce al mismo tiempo que la condensación que conlleva a la ciclización y formación del anillo pirrólico, una condensación consecutiva que genera estructuras del tipo indol o carbazol (Ver figura 85) las cuales no son polimerizables por oxidación química, y además no pueden diferenciarse fácilmente de la estructura pirrólica dada la similitud en absorción de estos grupos por espectroscopía de infrarrojo.

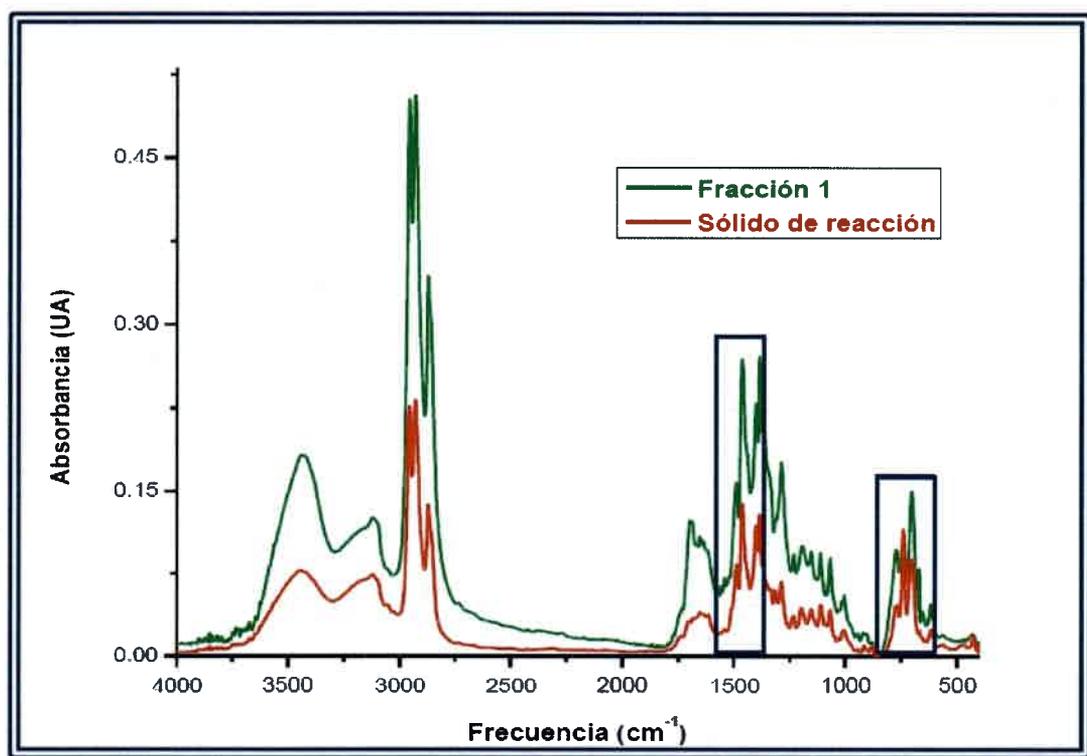


Figura 82. Espectros FTIR de la fracción soluble y sólido

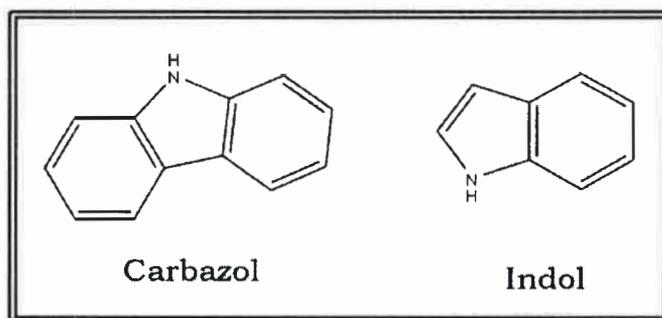


Figura 83. Estructura química de productos secundarios

5.2.3.3.2. Síntesis de derivados N-pirrólicos por tratamiento con microondas convencional

La vía de Paal Knorr que había ya sido trabajada, mostró ser aplicable para la síntesis de derivados N-pirrólicos en los estudios previos al presente. Mostraba empero, en concordancia con la síntesis por calentamiento convencional la existencia de vías secundarias que generaban al mismo tiempo que los productos deseados, otros que siendo de difícil separación de estos primeros provocaban la no polimerización y por tanto volvía inútil en muchos casos a la técnica para su aplicación en síntesis de polímeros conductores.

Se propuso entonces, en esta serie de estudios al igual que en la síntesis de compuestos N-pirrólicos por calentamiento convencional, optimizar las condiciones de trabajo en busca de mayores rendimientos y métodos de separación más efectivos.

La bibliografía¹²³ da cuenta de que en casos de trabajar a más de 150 °C pueden surgir en mayor o menor medida, dependiendo del solvente y las condiciones de trabajo particulares, vías secundarias que terminen en estructuras del tipo indólicas o carbazólicas. Por otro lado, si bien se ha hecho referencia al uso de ácido acético como solvente y como catalizador ácido de esta reacción, existen en bibliografía¹⁸⁶ estudios en condiciones “green” donde no se hace uso de solvente alguno o bien se utilizan líquidos iónicos y aun así los resultados indican la efectividad de la síntesis.

En primera instancia se buscó reemplazar el uso de *batches* de reacción cerrados (anteriormente se trabajó con tubos de vidrio con tapa a rosca) debido a que, este tipo de reactores podrían generar presiones indeseables que hicieran aumentar la temperatura de ebullición del solvente y entonces generara los productos secundarios encontrados que no son de interés.



Para ello, se diseñó un sistema de reflujo adaptado al microondas convencional. Existen en bibliografía¹⁸⁷ datos de diseños de sistemas de reflujo por perforación del microondas y colocación de un sistema de reflujo externo al mismo. En este trabajo, se propuso un sistema aplicable al microondas convencional sin modificación alguna del aparato en sí mismo.

El sistema de reflujo se generó a partir de discos de polietileno a los cuales se les realizó una perforación en su parte media que permitiera sostener un “dedo frío” el cual, una vez inserto en el batch de reacción (erlenmeyer de 25 ml de capacidad) , permitiese la condensación de los vapores generados por el calentamiento.

En estudios anteriores¹⁸⁸ se utilizó ciclohexano como baño refrigerante, ya que el mismo es transparente a la radiación de microondas. Por esta razón, se eligió ciclohexano solidificado como agente de enfriamiento en el dedo frío diseñado. Cabe destacar que, dado el tamaño del reactor utilizado y el tamaño del dedo frío, y además teniendo en cuenta el calor generado por la reacción, cada dedo frío debió ser reemplazado por otro equivalente cada 10 segundos de radiación de microondas.

Una vez generado el sistema de reflujo y comprobada su efectividad se procedió al estudio de la síntesis de pirroles N-sustituídos por la vía de Paal Knorr por asistencia de microondas en sistemas abiertos con sistema de reflujo.

Como primera aproximación y con el fin de obtener datos que permitiesen la comparación entre el antiguo sistema cerrado utilizado y el nuevo sistema abierto aplicado se procedió a la síntesis de compuestos ya trabajados.

Los resultados, como se muestra en la tabla 16 muestran que la reacción de Paal Knorr puede aplicarse en sistemas con reflujo con asistencia de microondas, y muestran además que los productos secundarios del tipo indólicos, carbazólicos o derivados poliméricos del producto de interés pueden ser disminuídos mediante la aplicación de esta modificación.

Aun así, las experiencias realizadas muestran que la existencia de “impurezas” en los compuestos pirrólicos generados dan como resultado una mezcla de reacción no polimerizable. De estos hechos se desprende la importancia de la aplicación de una separación cromatográfica efectiva.

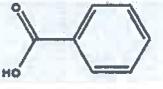
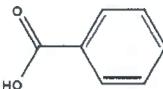
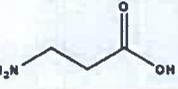
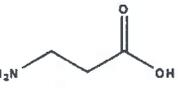
R-NH ₂	Solvente	Reactor	Intensidad (MW)	t _{rn}	Productos secundarios
	Ac. etanoico	Cerrado	Media alta	2 min.	Polímero, carbazol, indol
	Ac. etanoico	Abierto (reflujo)	Media alta	2 min.	Polímero
	Agua	Abierto (reflujo)	Media alta	2 min.	Polímero, carbazol, indol
	n-hexanol Ac. propanoico	Abierto (reflujo)	Media alta	2 min.	Polímero, carbazol, indol
	Ac. etanoico	Cerrado	Media alta	2 min.	Polímero, carbazol, indol
	Ac. etanoico	Abierto (reflujo)	Media alta	2 min.	Polímero
	Agua	Abierto (reflujo)	Media alta	2 min.	Polímero
	n-hexanol	Abierto (reflujo)	Media alta	2 min.	Polímero, carbazol, indol
	Ac. propanoico	Abierto (reflujo)	Media alta	2 min.	Polímero, carbazol, indol

Tabla 16. Comparación datos obtenidos para Paal Knorr asistida con microondas en reactores cerrados y en reactores abiertos con sistema de reflujo

Por otro lado, se realizaron estudios con diferentes solventes a fin de definir el efecto catalítico del solvente y la temperatura de trabajo en el sistema abierto (temperatura de ebullición del solvente). Se trabajó con cuatro solventes diferentes: ácido etanoico, agua, n-hexanol y ácido propanoico. La elección de dichos solventes no es caprichosa sino que el trabajar con ellos permite, comparar efectos de acidez relativa a temperaturas similares y por otro lado trabajar a temperaturas diferentes sin variar la fuerza ácida generada en el medio por la adición de solvente.

Los datos de los solventes trabajados se detallan a continuación.

Como puede observarse de la tabla 16, el agregado de un solvente de mayor constante ácida, como sucede al pasar de un solvente como agua a ácido acético, provoca una disminución en el tiempo de reacción necesario. Cabe destacar sin embargo que, si bien la reacción se ve acelerada por este medio, el mismo favorece la generación de estructuras del tipo oligoméricas (ver esquema 20) con lo cual se hace necesaria la aplicación de un tiempo de reacción no mayor a los 3 min de reacción cuando se trabaja en potencia media del microondas a intervalos de calentamiento de 10 segundos. La aplicación de un medio de mayor acidez trabajando a tiempos cortos de reacción (menores a 2 minutos) genera sin embargo, rendimientos mayores a los

encontrados para solventes de menor fuerza ácida como lo es el agua a pesar de que la temperatura de trabajo no difiere demasiado.

Solvente	Temp. ebullición	K_a 25 °C
Ácido etanoico	118,05 °C	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Ácido propanoico	140,85 °C	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Agua	100 °C	
n-hexanol	158 °C	

Tabla 17. Datos de solventes utilizados

Cuando se comparan los resultados encontrados para solventes con grado de acidez similares pero usados a temperaturas diferentes (agua y n-hexanol) y a presión atmosférica, puede notarse que cuando se trabaja a temperaturas mayores o iguales a los 140°C, aumenta considerablemente la generación de productos secundarios como índoles o carbazoles. Esto último, está en concordancia con los datos encontrados en bibliografía para este tipo de reacción pero donde se trabaja en *batches* cerrados a altas presiones⁹⁹.

Con todo lo expuesto, se puede concluir que, si bien la utilización de un reactor abierto con sistema de reflujo aumenta los rendimientos de reacción, el solvente utilizado en primera instancia, el ácido acético, es el solvente que presenta mejores características para esta vía de síntesis de pirroles N-sustituídos. Es además importante resaltar que, el grado de acidez que presente el solvente en cuestión es un factor importante a tener en cuenta ya que si bien brinda efectos catalíticos a la reacción en cuestión, trabaja facilitando la generación de oligómeros razón por la cual debe operarse con tiempos cortos de reacción (menos de 2 minutos de reacción operando el microondas a potencia media en intervalos de 10 segundos).



En todos los casos sin embargo, la existencia de productos secundarios del tipo oligoméricos e indólicos está presente y por tanto es necesaria una etapa de purificación mediante cromatografía líquida y posterior concentración a temperaturas bajas por ejemplo con rotavapor.

5.2.3.3. Estudio del efecto de reacciones secundarias en microondas de síntesis

Los estudios realizados sobre la síntesis de monómeros pirrólicos N-sustituídos daba cuenta de la imposibilidad de encontrar una ruta de síntesis "limpia" que permitiera dar con el compuesto de interés sin terminar en productos secundarios que dificulten la purificación y por ende su posterior utilización.

Por otro lado, la existencia de trabajos de investigación similares publicados dan cuenta de que en condiciones similares a las trabajadas, pero utilizando un microondas de síntesis, se evitaba por completo la ruta paralela que daba origen a productos secundarios tales como estructuras indólicas o bien de naturaleza polimérica.

Con este panorama en mente se trabajó con un microondas de síntesis (Monowave 300), únicamente en la corroboración de dicha premisa. Para ello se trataron las aminas trabajadas en presencia de DMTHF en proporciones y condiciones equivalentes a las trabajadas en el microondas convencional y en el calentamiento con reflujo.

Los resultados encontrados en dicha experiencia son consistentes a los encontrados con anterioridad. Esto es, en todos los casos los productos encontrados fueron el pirrol N-sustituído, el oligómero y, a altas temperaturas de trabajo (mayor a 120 °C) compuestos del tipo indol carbazol.

Teniendo en cuenta lo expuesto y encontrado en este estudio se concluye que en esta reacción en particular, la síntesis de compuestos pirrólicos N-sustituídos de Paal Knorr a partir de aminas, no existe una mayor ventaja en utilizar un microondas de síntesis por sobre un microondas convencional puesto a que en ambos casos la reacción se produce y los productos deben ser purificados por técnicas cromatográficas para separarse de aquellos productos secundarios que se producen en reacciones paralelas como la polimerización en medio ácido y la ciclización consecutiva.



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

RESULTADOS PARTE C
SÍNTESIS DE POLÍMEROS
CONDUCTORES UNIDOS A POLIACRILAMIDAS



5.3.1. Síntesis de aminas por degradación de Hofmann

La reacción de degradación o reordenamiento de Hofmann permite obtener aminas primarias a partir de amidas. Por esta razón, se propuso trabajar esta vía de síntesis a fin de generar estructuras de interés a partir de matrices trabajadas de estructuras amídicas, las cuales luego puedan ser modificadas vía Paal Knorr para finalmente obtener un material que conjugue las propiedades de los polímeros acrílicos ya estudiados (como poliacrilamida, PAA) con la de los polímeros conductores como polipirrol.

5.3.1.1. Estudio de las condiciones de reacción para la degradación de Hofmann

Como se explicó anteriormente, la acción de un halógeno como bromo o cloro sobre una amida en presencia de un álcali como NaOH conlleva a un reordenamiento atómico y posterior degradación que termina en una estructura del tipo amina primaria.

Esta degradación de Hofmann, ha sido utilizada no sólo en especies monoméricas sino también de naturaleza polimérica¹⁸⁹, las cuales son de particular interés en esta tesis.

Por ello, se trabajó con matrices poliméricas de poli-acrilamida (PAA) y poli (N-isopropilacrilamida), las cuales fueron trabajadas en 2 modos diferentes:

- Como polímeros anclados en un vidrio cubreobjeto
- Como polímeros entrecruzados (hidrogeles).

La ventaja de contar con un sistema u otro se creía facilitaría la adquisición de datos para su posterior análisis.

Por ejemplo, el contar con un polímero soportado sobre un vidrio de espesor acorde a la técnica (como lo son los vidrios cubreobjetos) haría posible la toma de espectros de FTIR de modo rápido con sólo un secado previo con flujo de N₂ (g), al tiempo que permitiría luego seguir trabajando con la misma muestra.

Por otro lado, trabajando con hidrogeles, las etapas de purificación y lavado se simplifican al tiempo que se puede recabar información importante como efecto de pH, grado de hinchamiento, etc. propio de estas estructuras y de gran interés para su potencial aplicación.



Sin embargo, a la hora de tomar espectros infrarrojos a la superficie de vidrio modificado, se notó la deficiencia del sistema puesto a que el mismo absorbe fuertemente por debajo de los 2000 cm^{-1} motivo por el cual sólo se informan los espectros de infrarrojo tomados a partir de los geles luego de su lavado, secado con vacío por 48 hs a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, tratamiento con N_2 líquido y molienda y posterior formación de pastilla con bromuro de potasio.

Se estudió entonces el efecto de la concentración de cada reactivo trabajando a temperaturas inferiores a los 5°C (entre 0 y 3°C), y a temperatura ambiente (15 - $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Resulta importante notar que la elección de la temperatura inferior resultó de datos bibliográficos¹⁹⁰, en donde se hace hincapié en trabajar a temperaturas cercanas a los $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fin de obtener los resultados deseados. Sin embargo y a fin de estudiar todas las variables en cuestión, se trabajó también a temperatura ambiente.

Se modularon entonces las concentraciones de cada reactivo (ClONa , NaOH) según de muestra en las tablas a continuación:

PNIPAM (Hidrogel)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	[NaOH]	[ClONa]	Reacción	Observaciones
X	0-3	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	NO	
X	0-3	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	SÍ	Gel estable, + hinchamiento, colapso térmico
X	0-3	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	SÍ	Gel estable, + hinchamiento, colapso térmico
X	0-3	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	SÍ	Gel estable, + hinchamiento, colapso térmico
X	0-3	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	SÍ	Gel laxo, + hinchamiento
X	0-3	1	1	SÍ	Se solubiliza en agua
X	0-3	5	1	SÍ	Se solubiliza en agua
X	20	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	NO	
X	20	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	SÍ	Gel estable, + hinchamiento, colapso térmico
X	20	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	SÍ	Gel laxo, + hinchamiento
X	20	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	SÍ	Gel estable, + hinchamiento, colapso térmico
X	20	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	SÍ	Gel laxo, + hinchamiento
X	20	1	1	SÍ	Se solubiliza en agua
X	20	5	1	SÍ	Se solubiliza en agua

Tabla 18. Condiciones de trabajo y resultados para la reacción de Hofmann con PNIPAM

PAA (Hidrogel)	Temp. (° C)	[NaOH]	[ClO ₂ Na]	Reacción	Observaciones
X	0-3	1.10 ⁻³	1.10 ⁻³	NO	
X	0-3	1.10 ⁻²	1.10 ⁻²	Sí	Gel estable, + hinchamiento
X	0-3	2.10 ⁻²	4.10 ⁻²	Sí	Gel estable, + hinchamiento
X	0-3	4.10 ⁻²	2.10 ⁻²	Sí	Gel estable, + hinchamiento
X	0-3	1.10 ⁻¹	1.10 ⁻¹	Sí	Gel laxo, + hinchamiento
X	0-3	1	1	Sí	Se solubiliza en agua
X	0-3	5	1	Sí	Se solubiliza en agua
X	20	1.10 ⁻³	1.10 ⁻³	NO	
X	20	1.10 ⁻²	1.10 ⁻²	Sí	Gel estable, + hinchamiento
X	20	2.10 ⁻²	4.10 ⁻²	Sí	Gel laxo, + hinchamiento
X	20	4.10 ⁻²	2.10 ⁻²	Sí	Gel estable, + hinchamiento
X	20	1.10 ⁻¹	1.10 ⁻¹	Sí	Gel laxo, + hinchamiento
X	20	1	1	Sí	Se solubiliza en agua
X	20	5	1	Sí	Se solubiliza en agua

Tabla 19. Condiciones de trabajo y resultados para la reacción de Hofmann con PAA

En estas tablas puede observarse además, aquellos parámetros que hacen posible que la vía de degradación de Hofmann se produzca.

Se observa por ejemplo, que trabajando a concentraciones de álcali de 1.10⁻³ M o menores, no hay reacción alguna, así se trabaje a temperaturas bajas o bien a temperatura ambiente.

Es importante notar además que estos resultados son independientes de la matriz polimérica tratada (ya sea PAA o PNIPAM).

Por otro lado, existe reacción cuando se trabaja con concentraciones de álcali y de hipoclorito mayores o iguales a 1.10⁻² M ya sea a temperaturas bajas o a temperatura

ambiente (ver figura 84). Existen empero diferencias importantes dependiendo la concentración utilizada y las proporciones de cada reactivo.

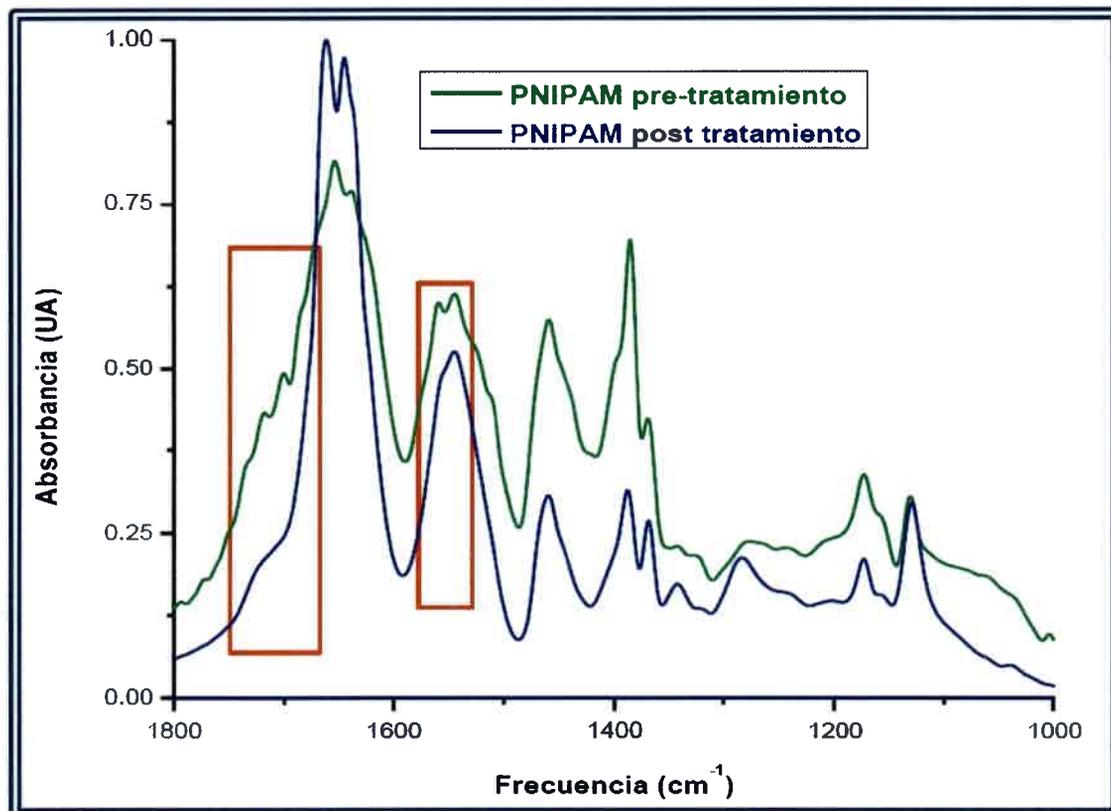


Figura 84. Espectros FTIR de PNIPAM antes y después de la degradación de Hofmann

Cuando se trabaja en condiciones equimolares se observa que trabajando a concentraciones de $1 \cdot 10^{-2}$ M se obtienen los resultados deseados aun cuando luego de 2 hs de reacción las muestras siguen conteniendo un porcentaje de amida. Este grado de modificación muestra ser dependiente de la concentración de halógeno y álcali utilizados e independiente de tiempo de reacción luego de las 24 hs (para las muestras que se trataron a 0°C y a temperatura ambiente) pasadas las cuales ya no se observa reacción alguna.

Esto se pone de manifiesto claramente en la disminución de las bandas propias de amida. Por un lado, la banda que se atribuye tanto al *bending* de N-H como al *stretching* C-N cuando N e H se mueven en direcciones opuestas y que se localiza a

1550 cm^{-1} en el espectro inicial, se ve claramente disminuida y aparece como un hombro en la banda vecina.

Lo mismo sucede con la banda propia de C=O amídico la cual, aparece a 1715 cm^{-1} en el gel inicial y disminuye su intensidad luego de la reacción hasta quedar como un hombro en el espectro del gel final.

Este resultado resultó alentador puesto a que el objetivo de la aplicación de esta derivatización era justamente modificar algunos grupos funcionales para mantener ciertas características de las matrices poliméricas de partida, como por ejemplo la temperatura de transición de fase propia de los hidrogeles de PNIPAM. De la cual se comprobó que, si bien existe, sucede a temperaturas mayores a los 32°C.

Por el contrario, cuando se trabaja a concentraciones mayores a las anteriormente mencionadas se encuentran productos secundarios tales como ácidos (Ver figura 85), y que aparecen en conjunto con una estructura más laxa o incluso soluble en agua, lo cual da cuenta de la existencia de incisiones en la matriz polimérica.

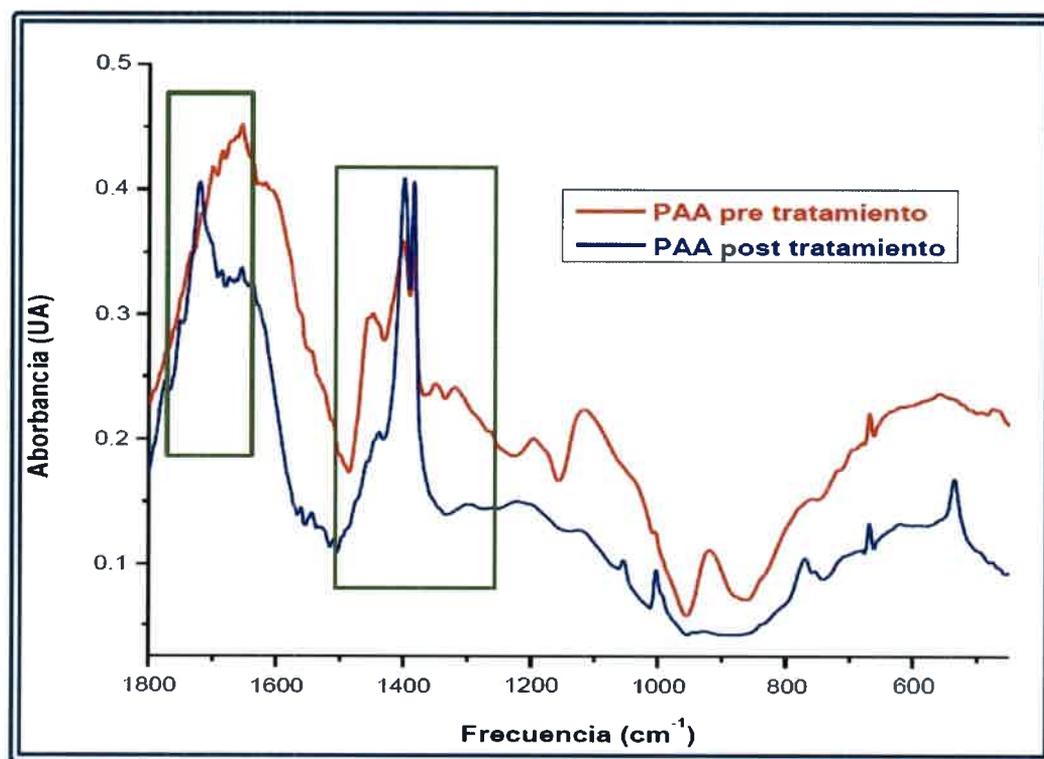


Figura 85. Espectros FTIR de poli(acrilamida) antes y después de la degradación de Hofmann



Estas observaciones se originan del análisis de la figura 87 donde si bien puede verse una disminución de la banda característica del *bending* N-H y del *stretching* C-N para amida cuando N e H se mueven en direcciones opuestas a 1550 cm^{-1} , aparece la banda de *stretching* para carbonilo (C=O) propia de los ácidos carboxílicos a 1720 cm^{-1} .

Del análisis de los resultados obtenidos para las dos temperaturas de trabajo se hace evidente que, sea cual fuere la temperatura de trabajo, no existen diferencias significativas en el producto final, siempre y cuando se trabaje entre estos valores, a diferencia de lo que se plantea en literatura, siempre teniendo el cuidado de hacer la mezcla de ClONa y NaOH a temperaturas bajas (0-10 °C).

Finalmente, y observando los resultados obtenidos para la reacción llevada a cabo en el rango de concentraciones de 10^{-2} M , se observa que, los mejores resultados (esto es el mayor rendimiento) surge de la aplicación de un exceso de base en relación a la cantidad de hipoclorito agregada. Cabe destacar que dicha aseveración fue analizada en la relación de bandas de infrarrojo propias de amida inicial y remanente y de amina final encontradas.

En vista de los resultados obtenidos tanto para PNIPAM como para PAA, se pudo concluir que la vía de síntesis de aminas primarias a partir de amidas por la vía de reacomodamiento de Hofmann no sólo es factible, sino que permite generar estos grupos aminos de gran interés, y que la generación de grupos ácidos (productos secundarios) puede evitarse si se utilizan concentraciones del álcali (NaOH) y de hipoclorito de sodio del orden de 10^{-2} M , poniendo además cuidado de realizar la mezcla de reacción (NaOH y ClONa) previamente a la adición del sustrato (hidrogel) y a temperaturas bajas.

5.3.2. Síntesis de pirroles por injerto sobre poliacrilamidas

En vista a los resultados obtenidos previamente para la síntesis de pirroles por la vía de Paal Knorr, y a los resultados para la síntesis de aminas primarias a partir de amidas por la vía de degradación de Hofmann, se trabajó en la modificación inicial de los hidrogeles de poliacrilamida por la vía de Hofmann y luego, en la derivatización de los grupos amino generados por tratamiento del hidrogel mediante la vía de reacción

de Paal Knorr por asistencia con microondas en un batch abierto y con sistema de reflujo diseñado para tal fin.

Para ello, se trabajó con un sistema modelo que fuera polimérico y que contenga ya grupos amino pendientes en su estructura. El polímero tratado fue la poli (etilenimina) de peso molecular promedio de 2000 gr en solución acuosa, cuya estructura de detalla a continuación:

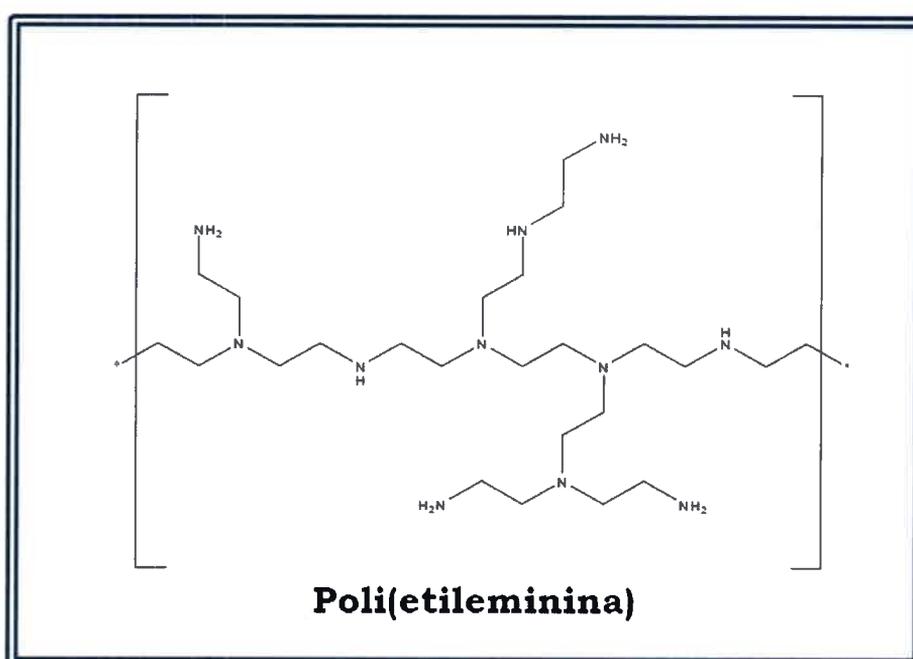


Figura 86. Estructura química de la poli(etilenimina)

Trabajando con este sistema en las condiciones establecidas por los estudios realizados sobre esta línea de trabajo, se colocó la matriz polimérica en solución en un erlenmeyer de 25 ml de capacidad con sistema de reflujo adaptado a microondas tal como se mencionó en la parte experimental y se trabajó con irradiación de microondas a potencia media en intervalos de 10 segundos durante un período de 2 minutos.

Luego, el sistema fue retirado del microondas y una vez enfriado fue purificado vía lavados sucesivos con agua donde tanto el di-metoxi-tetrahidrofurano (DMTHF) como la poli(etilenimina) son solubles. Esto fue posible debido a que, en el transcurso de la

reacción la matriz polimérica retuvo en parte al agua circundante pero quedó apartada de la mezcla de reacción inicial tornándose de una apariencia gelatinosa.

Una vez purificado el sustrato ya modificado se procedió a su estudio por espectroscopía de infrarrojo. Los resultados presentados debajo dan cuenta de que, si bien la modificación se produjo, ya que el espectro de infrarrojo muestra la banda característica de *wagging* de pirrol a 750 cm^{-1} , podría también haberse dado a lugar a la formación de oligómeros del pirrol formado como puede inferirse del aumento en la línea de base por sobre los 2000 cm^{-1} y que es propio de los polímeros conductores.

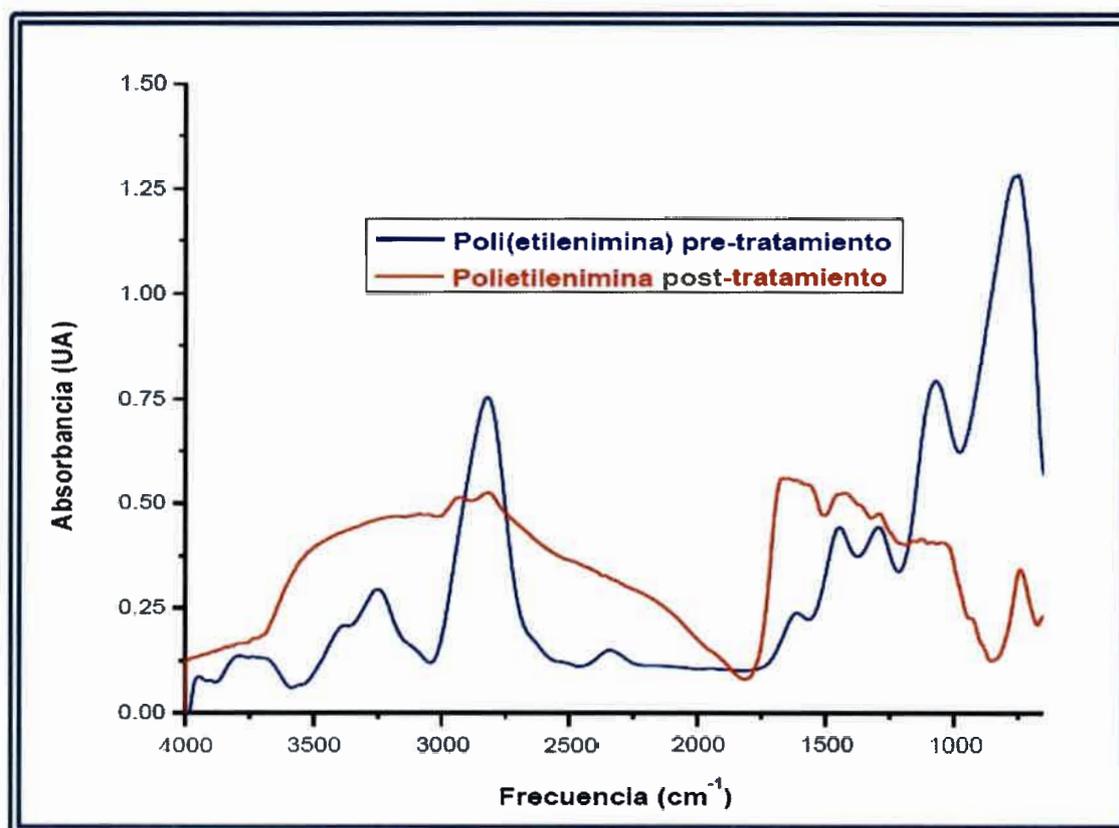


Figura 87. Espectros FTIR de poli(etilenimina) antes y después de la reacción de Paal-Knorr

Luego de estos estudios y con el fin de poder trasladar los conocimientos adquiridos a la generación de estructuras que conjuguen propiedades de hidrogeles y polímeros



conductores, se trabajó con matrices poliméricas entrecruzadas de PAA (hidrogeles de PAA).

Estos geles se generaron por dos medios.

Medio1:

-Acrilamida: 0,5 M

-PSA: 10 mg/ml de solución

-TEMED: 10 μ l/ml de solución

-BIS: 2% mol /mol

-Desgasado: 10 minutos con N₂ (g)

-Temperatura: 60 °C

-Tiempo de reacción: 1 h.

Medio 2:

-Acrilamida: 0,5 M

-PSA: 10 mg/ml de solución

-TEMED: 10 μ l/ml de solución

-BIS: 2% mol /mol

-Desgasado: No

-Temperatura: -5 °C

-Tiempo de reacción: 24 hs.

La utilización del medio 2 permite conseguir estructuras poliméricas entrecruzadas con macroporosidad. Datos bibliográficos¹⁹¹ hacen referencia a la utilización de bajas



temperaturas (-15 °C) justo desde el punto de gelificación (momento en el cual se visualiza la formación del gel) para obtener geles macroporosos.

En este estudio sin embargo, se trabajó sin desgasado, lo cual permite una iniciación mucho más controlada (lenta) pudiendo realizar el tratamiento térmico en un baño justo luego de generada la mezcla de reacción a unos (-5) – (-10) °C para lograr el mismo objetivo. Para este último paso se utilizó un baño de hielo-agua saturado en cloruro de sodio el cual luego de insertos los tubos de reacción fue llevado a punto de solidificación.

Las ventajas de utilizar hidrogeles macroporosos reside en que estos, poseen una respuesta muy rápida al medio si se los compara con los hidrogeles generados por el medio 1, considerados no porosos (en realidad nanoporosos); si bien debe tenerse en cuenta que lo que se gana en velocidad de respuesta se pierde en capacidad de hinchamiento.

Se generaron entonces hidrogeles nano y macroporosos de poliacrilamida, los cuales fueron lavados sucesivamente con agua a fin de remover cualquier tipo de reactivos remanentes.

Luego de su purificación, cada gel fue seccionado en discos de unos 4 mm de espesor. Con estos discos se procedió a realizar las experiencias, las cuales fueron realizadas por triplicado.

5.3.2.1. Degradación de la matriz polimérica. Reacción de Hofmann

-Preparación del reactivo de Hofmann: se mezclaron en un matraz cantidades necesarias de una solución de hipoclorito de sodio (se utilizó como fuente lavandina concentrada) y de NaOH a 3 °C ambas a fin de lograr una solución final 0,02 M en hipoclorito de sodio y 0,045 M en NaOH. Una vez mezclados los reactivos, el matraz fue sellado y guardado en la heladera hasta su uso. La concentración de ClO₂Na fue determinada por el método iodométrico que se detalla en el apartado experimental.

Para llevar a cabo la reacción de Hofmann los discos de poliacrilamida fueron inmersos en el reactivo de Hofmann y se dejó al sistema reaccionar distintos períodos de tiempo. Se realizaron reacciones de 30 minutos, 60 minutos, 240 minutos, 24 hs.

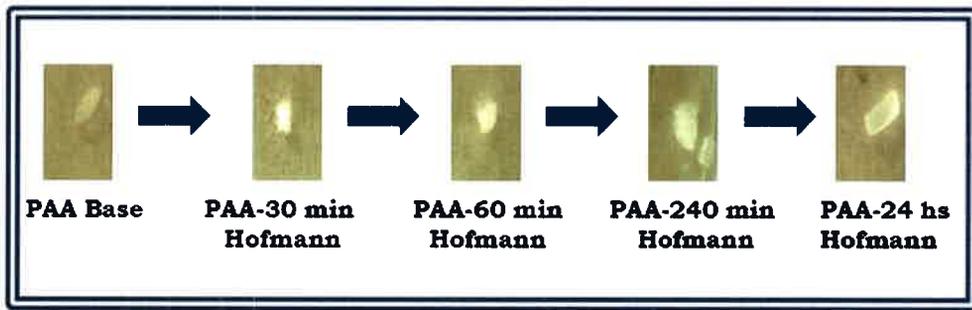


Figura 88. Fotografías de los geles de poliacrilamida a diferentes tiempos de reacción

En ambos sistemas estudiados, tanto en los discos de poliacrilamida microporosa, como en los discos de poliacrilamida macroporosa, existe un aumento en el grado de hinchamiento cuando se trabaja con tiempos de reacción más prolongados (Ver figura 89). Esto es razonable ya que se transforma una poliacrilamida neutra en un hidrogel con cargas fijas ($-NH_3^+$) en la matriz. Las cargas inducen mayor ingreso del solvente debido a interacciones ión-dipolo y a la presión osmótica debida a los contraiones.

Cabe destacar que, en todos los casos, pasados los 20 minutos no se observan cambios en el grado de hinchamiento para los geles macroporosos de PAA, lo cual es esperado en estructuras macroporosas como las aquí trabajadas.

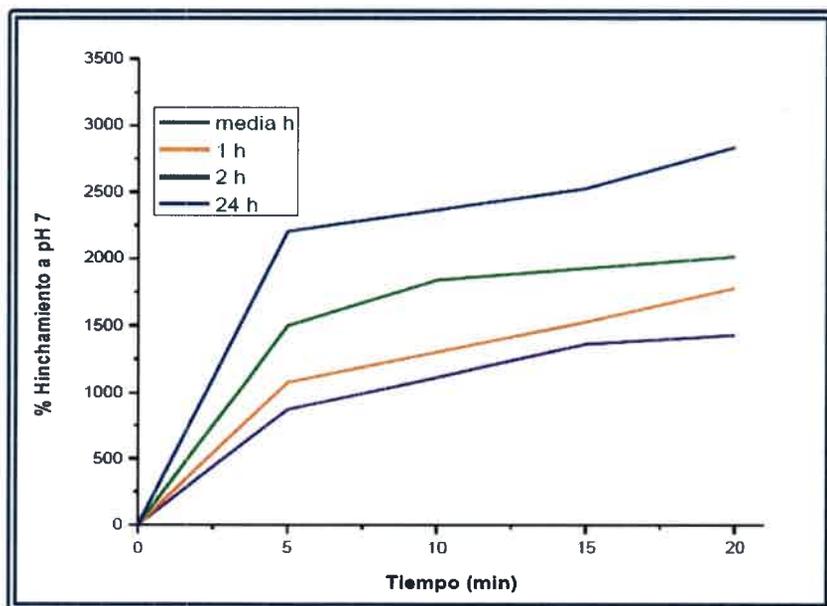


Figura 89. Grado de hinchamiento para los geles de poliacrilamida tratados por Hofmann a distintos tiempos de reacción

El análisis espectroscópico UV-vis no brinda resultados concluyentes acerca de la efectividad de la reacción debido a que la absorción de aminas ($n\sigma^*$) y amidas ($n\pi^*$) ocurre por debajo los 250 nm, zona donde el agua absorbe fuertemente. (Ver figura 90)

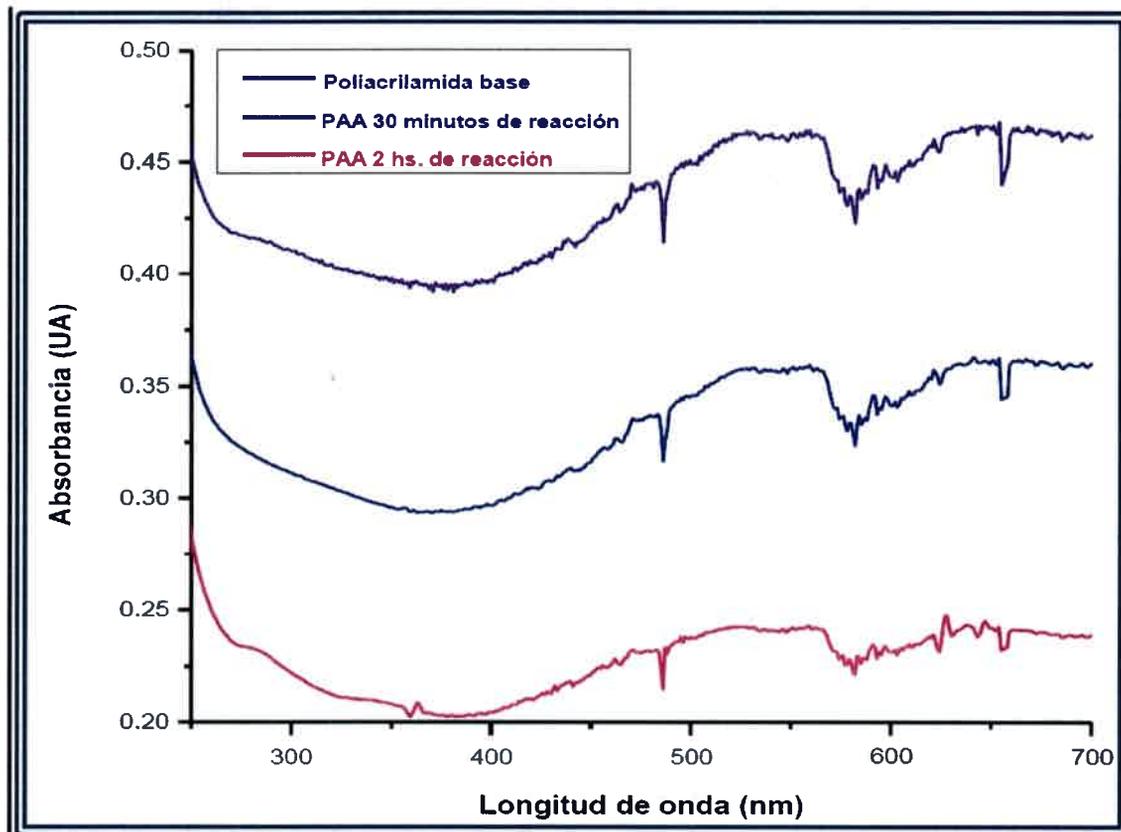


Figura 90. Espectros UV-visible de poliacrilamida a diferentes tiempos de reacción

5.3.2.2. Caracterización de los geles modificados. Medida del módulo de elasticidad

Los geles de PAA iniciales y los geles de PAA modificados por la vía de Hofmann fueron cortados en forma cilíndrica y puestos en un sistema casero de medición de módulo de elasticidad (ver apartado experimental) con el fin de observar si se producían cambios en dichas propiedades por la generación de grupos aminos en la matriz polimérica.

Los resultados muestran (ver figura 91) que luego la generación de grupos aminos debido a la degradación de Hofmann provocan una disminución del módulo de elasticidad.

Estos resultados son consistentes con lo esperado puesto a que en la degradación de Hofmann existe un porcentaje de reacciones de escisión de las cadenas poliméricas, que otorgarían una mayor flexibilidad a la matriz polimérica de un modo equivalente a como se obtendría un gel con menos porcentaje de entrecruzamiento.

La disminución encontrada en el módulo de elasticidad para los geles tratados por la vía de Hofmann también encuentra su origen en los grupos aminos generados, puesto a que la introducción de los mismos otorga a la matriz polimérica un carácter más hidrofílico, que se pone de manifiesto en un aumento del porcentaje de hinchamiento y por ende mayor flexibilidad y menor módulo de elasticidad¹⁹².

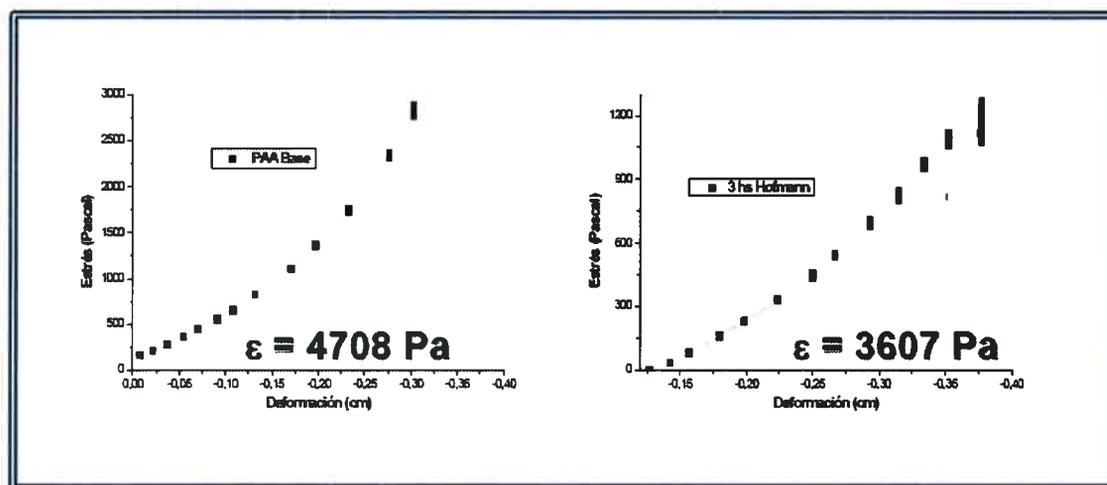


Figura 91. Curva deformación vs. estrés para el gel base de acrilamida y para el gel de acrilamida modificado por Hofmann

5.3.2.3. Formación de pirroles por la vía de Paal Knorr

Luego de ser sometidos a la reacción de Hofmann, los geles fueron lavados y sumergidos en ácido etanoico (5 ml). Una vez allí, a cada disco de PAA se le agregó 30 μ l de DMTHF y el sistema de reacción así conformado se utilizó en la síntesis de pirroles por la vía de Paal Knorr.

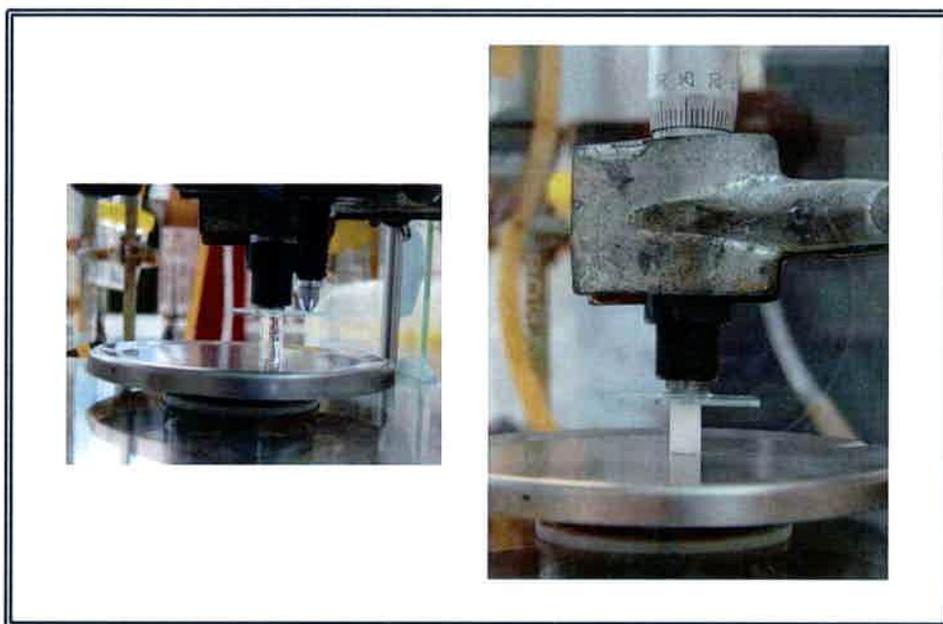


Figura 92. Fotografía de medición de módulo de elasticidad para geles

Nuevamente, el sistema elegido fue el *batch* abierto con sistema de reflujo, operando el microondas a potencia media e intercambiando un dedo frío de elaboración casera cada 10 segundos de irradiación.

Luego de un minuto de reacción el hidrogel fue tornándose amarillo-rojizo (ver figura 93). La reacción prosiguió hasta los 2 minutos de reacción.

5.3.2.4. Formación de polipirrol en la matriz polimérica de PAA. Injertado de polipirrol

Luego de este período de irradiación, los geles (ahora de coloración amarilla-rojiza) fueron lavados y llevados a cloroformo donde fueron tratados con cloruro férrico en concentración 0,1 M a fin de obtener una medida cualitativa de la existencia de estructuras pirrólicas en la matriz.

La formación de polipirrol se hizo evidente por el cambio inmediato de coloración del gel, el cual pasó de un tono rojizo a un tono verde-marrón oscuro y luego fue tornándose de un verde azulado oscuro)

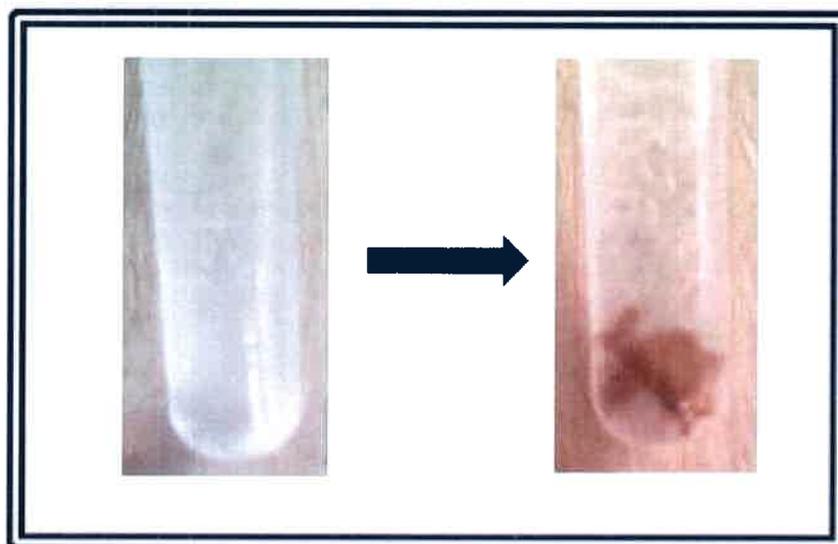


Figura 93. Fotografías del gel modificado antes y después de la oxidación con Cl_3Fe

Estos resultados muestran que, en el caso de los geles macroporosos, luego de 2 minutos de reacción se generan grupos pirrólicos que pueden ser oxidados vía adición de cloruro férrico generando un polímero del tipo conductor unido covalentemente a una matriz polimérica del tipo acrílica.

Los datos de espectroscopía de UV-visible apoyan estas experiencias (ver figura 94) tal como se infiere del espectro obtenido para el gel modificado por Hofmann y Paal Knorr donde la aparición de la banda característica de pirrol a 290 nm se hace presente, así como también la banda centrada a 500 nm propia de la transición II-II^* de polipirrol en medio ácido.

Por otro lado, los análisis volumétricos realizados sobre los hidrogeles tratados por la vía de Hofmann para generar grupos aminos como los tratados por esta misma vía y posterior modificación por la vía de Paal Knorr para generar pirroles N-sustituídos fueron concluyentes y mostraron que, la modificación de la matriz se extiende hasta un 30% de los grupos amídicos y de los grupos aminos respectivamente. Estos resultados demostraron que la naturaleza del nuevo hidrogel es compleja y posee no sólo los grupos amídicos iniciales propios de la PAA, sino además grupos aminos y grupos pirrólicos.

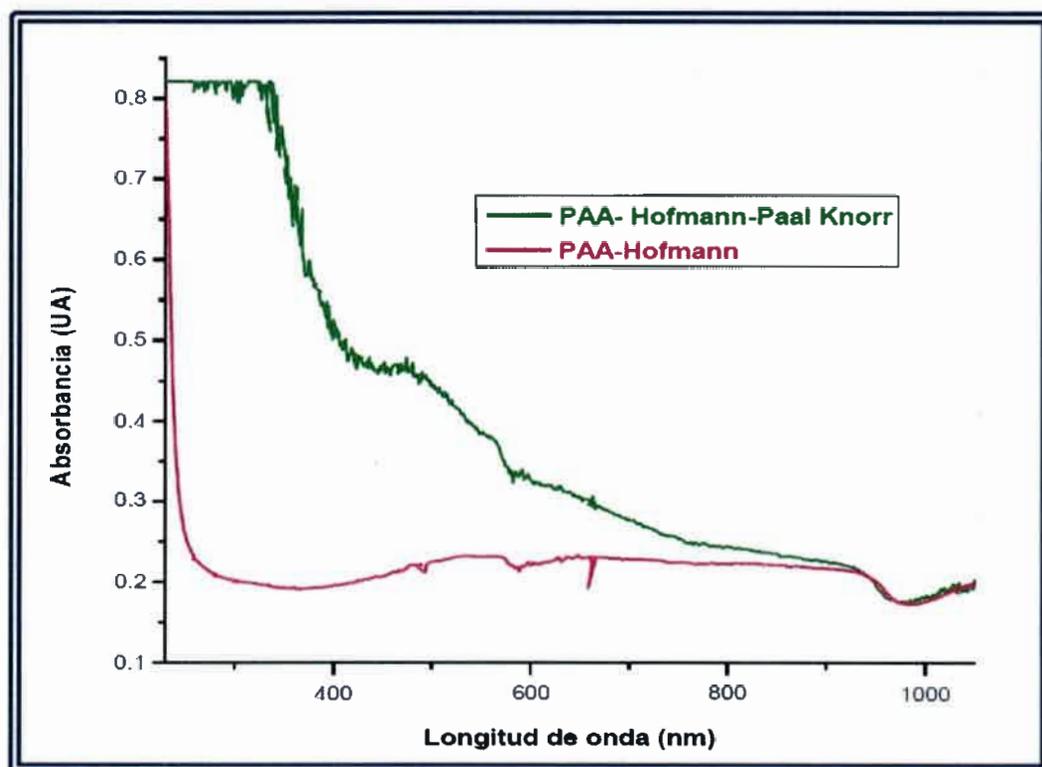


Figura 94. Espectros UV-visible de la poliacrilamida tratada por degradación de Hofmann durante 2 horas (violeta) y posteriormente sometida a la reacción de Paal-Knorr (verde)

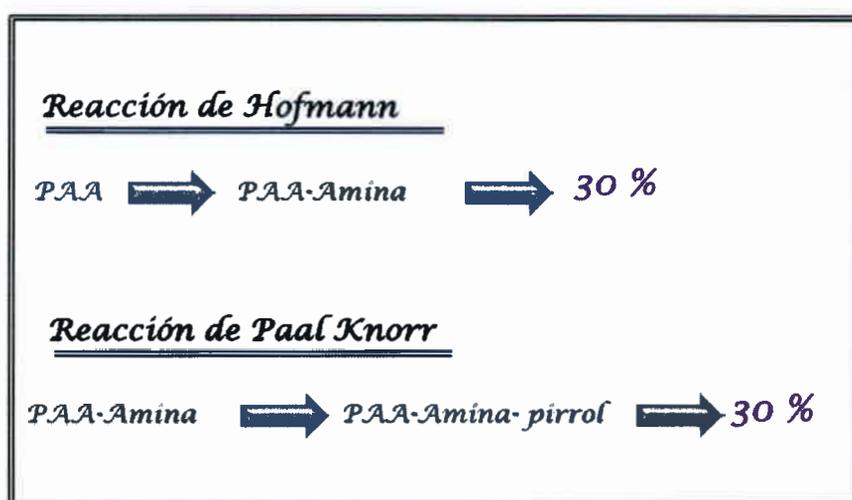


Figura 95. Rendimiento de reacción para síntesis de Hofmann aplicada a geles



5.3.2.5. Caracterización del hidrogel de PAA-PPy obtenido

Luego de llevarse a cabo la oxidación del pirrol obtenido por Paal Knorr, el hidrogel modificado fue lavado sucesivamente con agua destilada y puesto a secar 48 hs a 60 °C. Pasado este tiempo de secado se procedió a la medición del porcentaje de hinchamiento del mismo. Para ello, se sumergió el gel en buffer fosfato de pH 7.

Los resultados que se muestran en la figura 98 para el hidrogel tratado durante dos horas con el reactivo de Hofmann y luego modificado con polipirrol son consecuentes con aquellos hallados anteriormente (y que se muestran en la misma figura a fines comparativos).

Como se desprende del análisis de la gráfica, el grado de hinchamiento no se ve modificado por el tratamiento con Paal Knorr y posterior oxidación. Por lo cual, se puede inferir que el porcentaje de aminas modificadas por Paal Knorr si bien existe, no es lo suficientemente grande como para generar un cambio en el grado de hinchamiento.

Sin embargo, se observa un "retardo" en el hinchamiento para el gel modificado con polipirrol. Este efecto cinético puede deberse a que para lograr el hinchamiento deben vencerse fuerzas de interacción intercadena de polipirrol, que estaría rigidizando la estructura polimérica (en un efecto similar al del entrecruzador) haciendo más difícil el desenrollado de las cadenas amídicas-amílicas propio del proceso de hinchamiento.

Teniendo en cuenta estos resultados se procedió a estudiar la mínima concentración de pirrol necesario para la formación de polipirrol, para ello se trabajó en paralelo sistemas equivalentes en cuanto a concentración de PSA y pirrol en medio acuoso ácido tal cual lo trabajado con anterioridad, evaluando concentraciones de pirrol desde 0,1 M hasta $2,5 \cdot 10^{-5}$ M (ver figura 97). En todos los casos la polimerización fue exitosa, y demostrando que, a pesar de obtener una baja concentración de grupos pirrólicos, éstos resultan lábiles y pueden ser polimerizados en presencia de agentes oxidantes como PSA o Cl_3Fe .

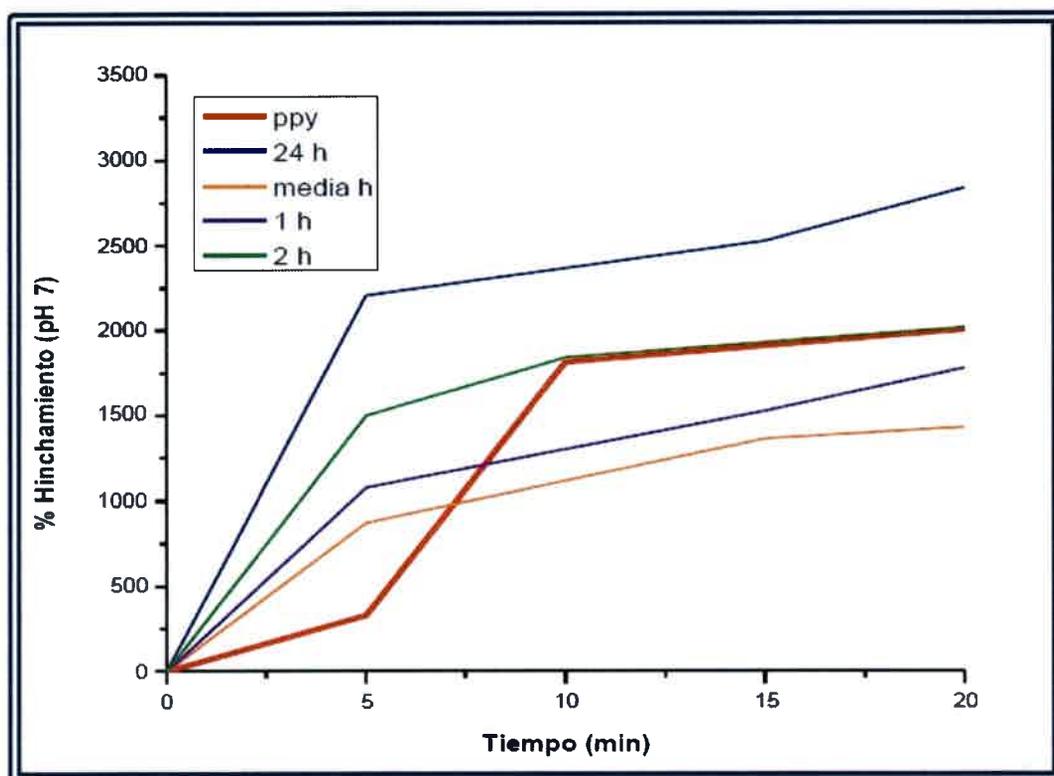


Figura 96. Grado de hinchamiento a pH 7 para poliacrilamida entrecruzada, a distintos tiempos de reacción de Hofmann, y luego de la reacción de Paal Knorr para el gel tratado 2 Hs por Hofmann y posterior oxidación (Rojo)

5.3.2.6. Formación de PPy en la matriz polimérica de PAA por irradiación con microondas de síntesis

Una vez estudiada la síntesis de pirrol por la vía de Paal Knorr en los geles de poliacrilamida modificado con grupos aminos por Hofmann, se trabajó con un microondas de síntesis con el fin de estudiar las condiciones mínimas necesarias para que la síntesis pueda llevarse a cabo.

Se trabajó siempre con ácido acético glacial como medio mientras que se mantuvieron como variables del sistema el tiempo de reacción y la temperatura de reacción.

La temperatura de reacción se varió entre 50 °C y 150 °C con el fin de obtener información acerca de la factibilidad de la síntesis a bajas temperaturas y altas temperaturas. La temperatura intermedia de 118 °C resultaba también interesante de trabajar puesto a que es la temperatura de ebullición normal del ácido acético y por

ende es la temperatura máxima de trabajo en la síntesis de pirrol asistida con microondas convencional.

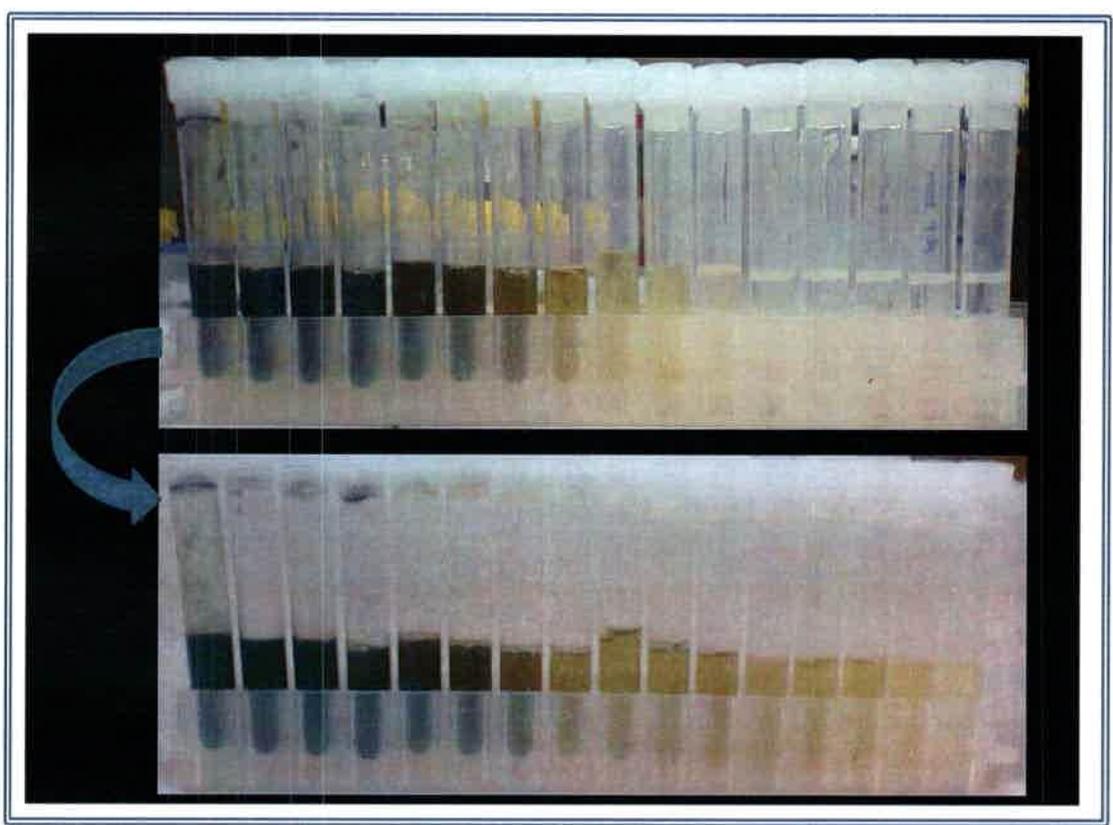


Figura 97. Polimerización de pirrol a diferentes concentraciones de mayor (izquierda) a menor (derecha) luego de 10 min de reacción (arriba) y luego de 2 hs. de reacción (abajo)

Es importante aquí remarcar que cuando se trabajó con microondas convencional, la temperatura de trabajo no pudo mantenerse nunca tan baja como 50 °C puesto a que con tan solo un pulso de irradiación, la temperatura resultaba superior (70-80 °C). En cuanto a la temperatura superior, tampoco resultaba accesible en el microondas convencional en donde se trabajó siempre con tubos abiertos en medio acético y por tanto la temperatura del medio nunca superó los 120 °C, aunque no se descarta la generación de puntos de mayores temperaturas en el gel.

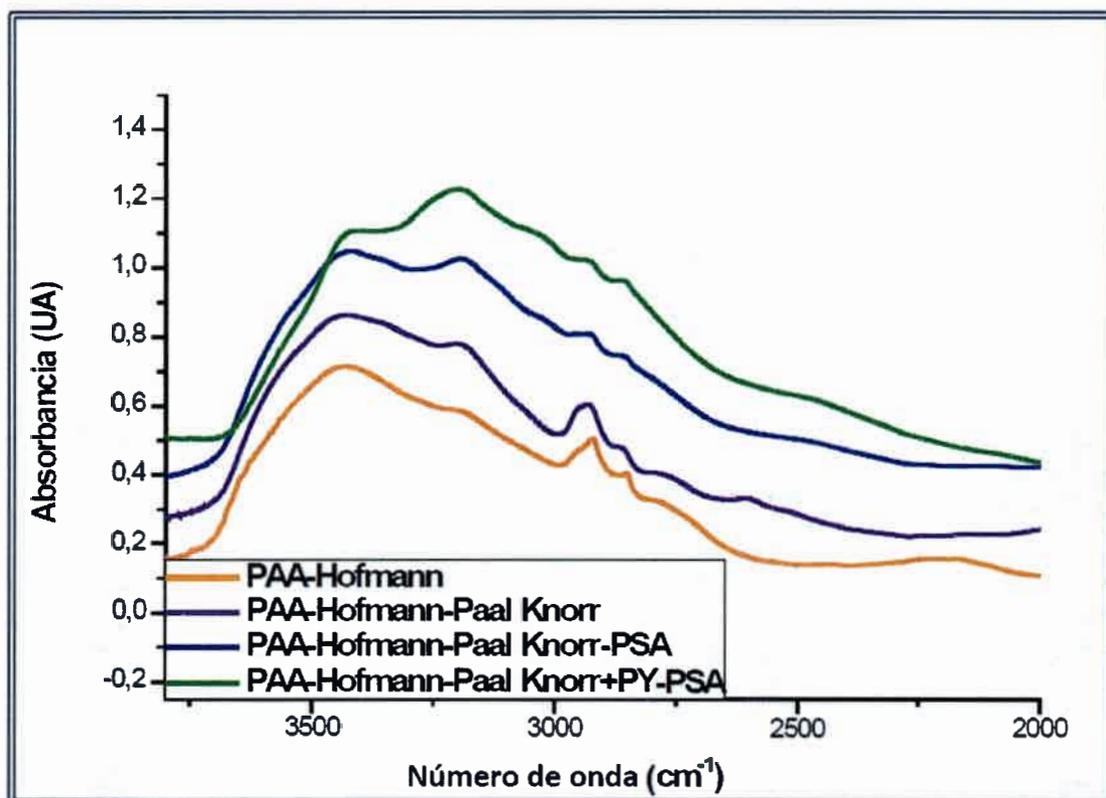


Figura 98. Espectroscopía FTIR a frecuencias altas para geles de PAA modificados por hofmann, Hofmann- Paal Knorr, Hofmann-Paal Knorr más oxidación con PSA, y Hofmann-Paal Knorr más oxidación con PSA en presencia de pirrol

Los resultados obtenidos y analizados por espectroscopía UV-vis se resumen en la tabla 20.

De los resultados resumidos en la tabla 20 se desprenden aquellos factores determinantes de la síntesis que no pudieron ser determinados en la síntesis asistida por microondas convencional. Por ejemplo, la temperatura de trabajo es un factor determinante de la reacción, ya que cuando se trabaja la síntesis de pirroles de Paal Knorr a 50°C, no se observa síntesis alguna. Sin embargo a temperaturas superiores como la de ebullición normal del ácido acético utilizado como medio (118°C) se observa la generación de grupos pirrólicos, que a su vez puede ser incrementada si se trabaja a temperaturas superiores (150°C).

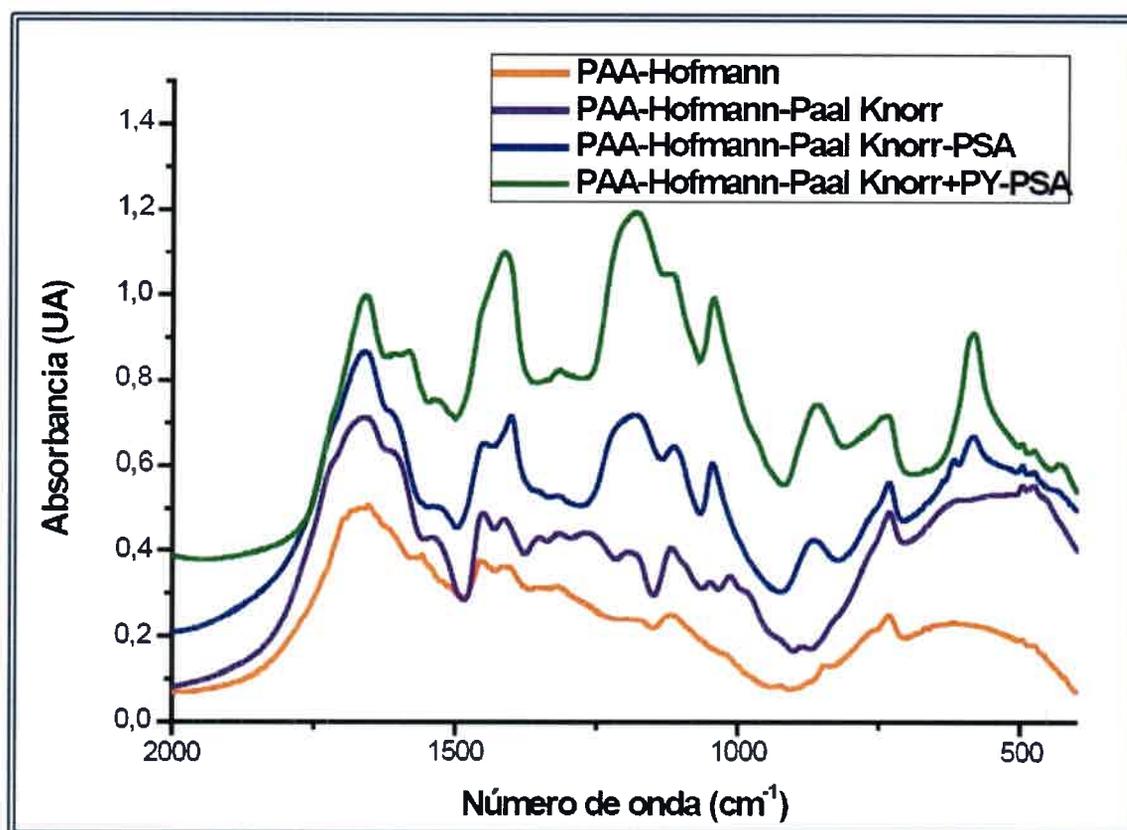


Figura 99. Espectroscopía FTIR a frecuencias bajas para geles de PAA modificados por hofmann, Hofmann- Paal Knorr, Hofmann-Paal Knorr más oxidación con PSA, y Hofmann-Paal Knorr más oxidación con PSA en presencia de pirrol

En cuanto al tiempo de reacción, puede observarse que la modificación requiere de un tiempo mínimo de 60 segundos con el fin de garantizar la modificación en toda la matriz polimérica. Por otro lado, el tiempo puede extenderse y obteniéndose de este modo una mayor modificación.

En vista a estos resultados puede concluirse que trabajando la síntesis de pirroles por la vía de Paal Knorr en medio acético en geles de poliacrilamida modificados con grupos aminos, la síntesis resulta efectiva y con resultados óptimos cuando se trabaja a una temperatura de 150°C superior a la del calentamiento convencional por reflujo (118°C) y con 60 segundos de tiempo de irradiación logrando acceder así, a toda la matriz polimérica

Gel Tratado	Tiempo rn	Temperatura rn (°C)	Resultados
3 hs Hofmann	30 seg	118	Modificación sólo en los bordes
3 Hs Hofmann	60 seg	118	Modificación en los bordes
3 Hs Hofmann	30 seg	150	Modificación sólo en los bordes
3 Hs Hofmann	60 seg	150	Modificación en toda la matriz
3 Hs Hofmann	900 seg (15 min)	150	Mayor modificación
20 Hs Hofmann	60	50	No se observan cambios
20 Hs Hofmann	60	118	Modificación en toda la matriz
20 Hs Hofmann	60	150	Modificación en toda la matriz
Poliacrilamida (control)	60	118	No se observan cambios
Poliacrilamida (control)	60	150	No se observan cambios

Tabla 20. Resultados obtenidos para la modificación por Hofmann en geles de PAA para distintas condiciones de reacción

5.3.2.7. Formación de PPy en la matriz polimérica de PAA por irradiación con microondas de síntesis. Ventajas y desventajas sobre el microondas convencional

La síntesis de Paal Knorr trabajada con microondas convencional resultó efectiva en los geles de poliacrilamida modificados con grupos amino por la vía de Hofmann. Sin embargo existieron desventajas notables a la hora de caracterizar el material final obtenido. Esto es, al irradiar los geles de PAA con microondas convencional se generaban sitios de sobrecalentamiento dentro del gel y la consecuente ebullición del medio absorbido provocando la ruptura de la red tridimensional del gel y alterando por consiguiente las dimensiones iniciales del gel.

Teniendo en cuenta estos resultados, se acortó el intervalo de trabajo a 10 segundos después de los cuales el gel era removido, agitado y dejado enfriar y sometido



nuevamente a otro ciclo de irradiación. En todos los casos el resultado fue que el gel no mantenía las dimensiones del gel original.

Cuando esta misma síntesis fue llevada a cabo en el microondas de síntesis monowave 300, se trabajó específicamente en este aspecto, buscando mantener intacta la estructura macroscópica de la matriz polimérica original.

La principal ventaja del microondas de síntesis radica en el control exacto de la temperatura lo cual se logra por un detector de rubí, y una agitación constante. Dos aspectos imposibles de controlar con el microondas convencional.

Los resultados de la síntesis de pirrol en los geles de PAA mostraron que, tanto en microondas convencional como en el microondas de síntesis, la síntesis de pirrol de Paal Knorr en geles de PAA tratados por la vía de Hofmann es efectiva. Más aún, los resultados en las dos técnicas muestran que no hay diferencias significativas en el grado de hinchamiento de los geles, lo que demuestra que sufrieron una modificación equivalente con ambas técnicas, y que si bien con el microondas convencional las temperaturas sólo eran aproximadas, esta aproximación estaba en concordancia con las temperaturas reales, ya que al trabajar en dichas temperaturas con el microondas de síntesis los resultados fueron equivalentes.

Sin embargo, las técnicas de asistencia con microondas resultan diametralmente opuestas entre sí cuando se trata de preservar la "forma" del gel original. Puesto a que cuando se trabajan los geles con microondas de síntesis el gel preserva se forma original luego incluso de ser sometido a temperaturas de reacción de 150 °C (ver figura 100), situación que nunca pudo ser alcanzada con el microondas convencional.

Por último, no hay que perder de vista a la hora de comparar técnicas de trabajo el costo inherente a cada una, donde el microondas de síntesis supera con creces (unas 100 veces) el costo de un microondas convencional. En este punto, hay que destacar que, si el objetivo es estudiar las condiciones de síntesis exactas para llevar a cabo la reacción, éstas las brinda únicamente el microondas de síntesis; sin embargo, la síntesis una vez estudiada puede ser llevada a cabo con un microondas del tipo convencional (comercial) adaptando un sistema de reflujo como el diseñado en este trabajo.

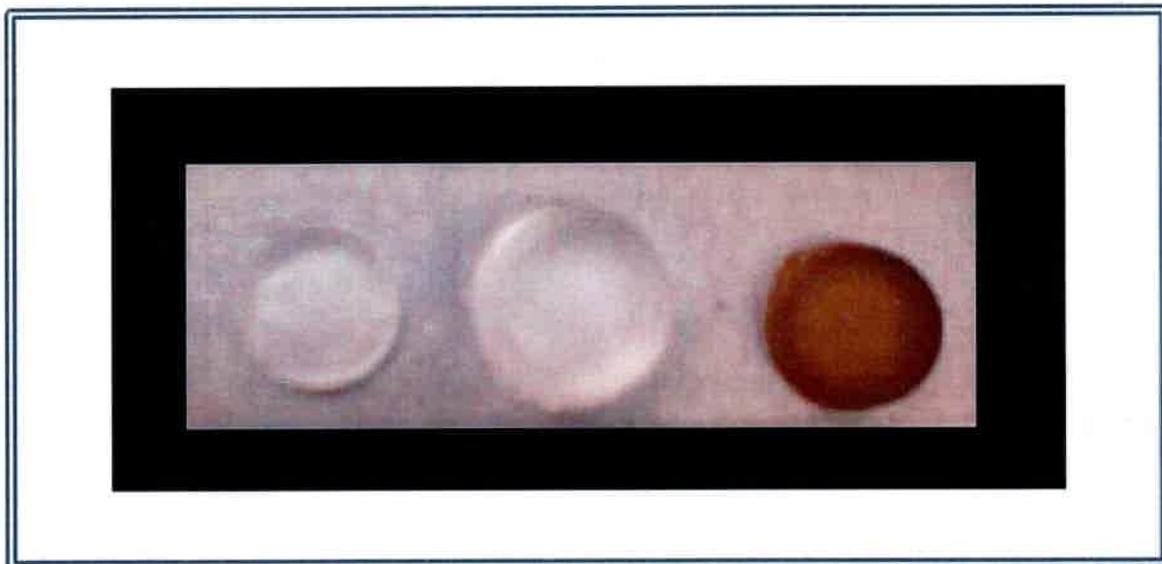


Figura 100. Fotografía de secciones de geles de PAA base, modificados por Hofmann, y tratados posteriormente con Paal Knorr y PSA (de izquierda a derecha)

5.3.3. Síntesis de polímeros bloque

5.3.3.1. Síntesis de copolímeros bloque por ARTP

La síntesis del copolímero bloque entre N-isopropilacrilamida (NIPAM) y el ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico (AMPS) se llevó a cabo por ARTP utilizando ácido 2,2'-ditiosalicílico como agente de transferencia de cadena (CTA) en medio acuoso.

La polimerización para la generación de este bloque copolimérico se llevó a cabo, como se detalló en la parte experimental, vía fotólisis por irradiación de las muestras a 300 nm.

La efectividad de la síntesis propuesta fue corroborada con espectroscopia de infrarrojo (FTIR) del polímero seco en pastilla de BrK.

Como se desprende de la figura 102 el espectro muestra las bandas correspondientes a los grupos específicos de ambos monómeros.

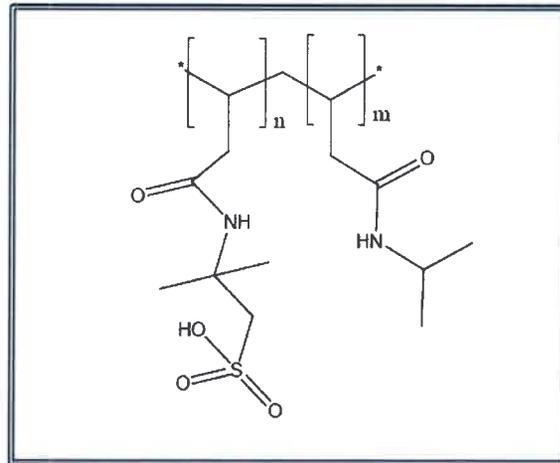


Figura 101. Estructura del copolímero bloque sintetizado

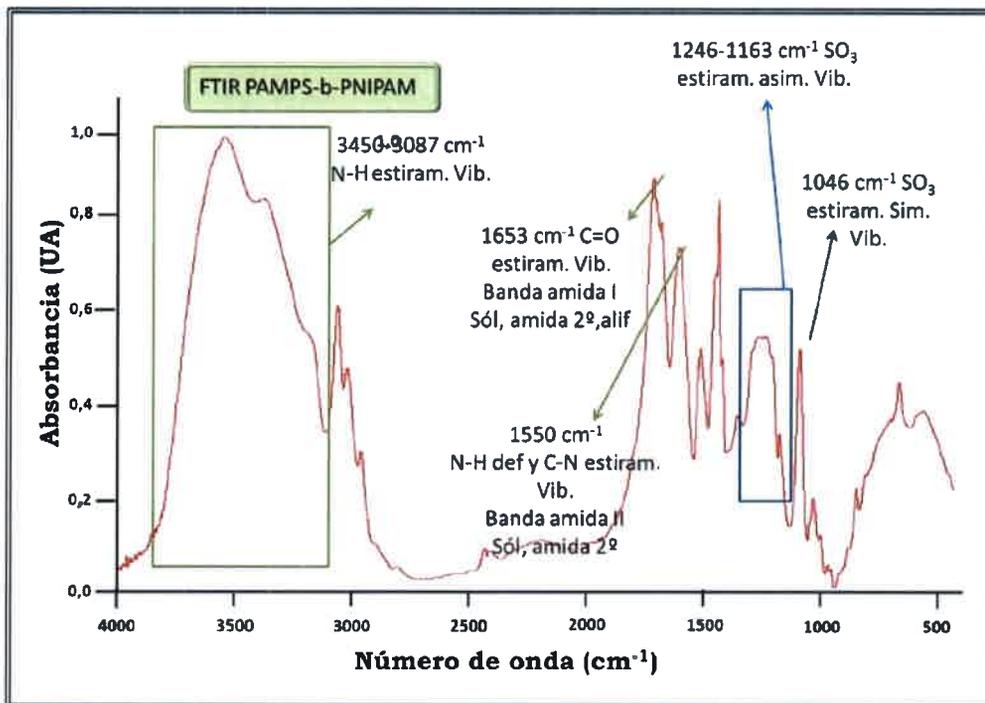


Figura 102. Espectroscopia FTIR para el polímero bloque sintetizado PAMPS-b-PNIPAM

Cabe destacar que si bien se trabajó a un determinado tiempo de reacción (7,5 min), el bloque de PNIPAM en la solución de reacción colapsa a 19°C limitando el tiempo de exposición del polímero en solución.



5.3.3.2. Caracterización del polímero bloque obtenido

Se procedió luego a la caracterización del copolímero bloque PAMPS-b-PNIPAM obtenido, para lo cual se trabajó con el polímero bloque en solución acuosa.

El análisis de la temperatura de transición del copolímero bloque se realizó por turbidimetría basada en medidas espectroscópicas de UV-vis a 600 nm¹⁹³.

Los resultados que se obtuvieron se resumen en la figura 103, de donde se puede comprobar que aun cuando la solución de reacción (impura) presentaba una temperatura de transición de 19 °C, inferior a lo esperado, cuando la solución se dializó por una semana utilizando para ello agua de calidad electroanalítica y membranas de diálisis, la transición presentada por el copolímero bloque PNIPAM-b-PAMPS fue de 33°C, muy cercana a la temperatura de transición de fase de PNIPAM (32°C). Estos resultados son muy prometedores puesto a que se pudo obtener un copolímero que agregue funcionalidad al bloque de PNIPAM, debido a la presencia de grupos ácidos provenientes del AMPS, sin perder la temperatura de transición característica para PNIPAM. Cabe destacar que copolímeros de igual naturaleza pero vía copolimerización radicalaria han sido desarrollados por miembros del equipo de trabajo¹¹⁷. En aquellos casos la temperatura de transición se vió muy influenciada por la presencia de estos grupos ácidos. Tal es así que la presencia de más de un 2% en AMPS elevaba la temperatura de transición a 36,7 °C y con un porcentaje mayor la temperatura de transición no podía determinarse por superar los 100 °C (temperatura de ebullición normal del agua).

5.3.3.3. Estudios de comportamiento micelar

La naturaleza del polímero bloque sintetizado podría pensarse como doblemente hidrofílico. Sin embargo, debido a la mayor hidrofiliidad del bloque ácido (PAMPS) podría pensarse como anfifílico. De ser así, la generación de un copolímero bloque del tipo anfifílico posibilitaría entonces la formación de micelas poliméricas.

Otro razonamiento podría pensarse poniendo a consideración la transición térmica ya estudiada del copolímero y que es propia del bloque de PNIPAM. Puesto a que por encima de 32-33°C el copolímero bloque transiciona por la presencia del bloque de PNIPAM que colapsa dejando así un bloque hidrofóbico de PNIPAM y un bloque hidrofílico de PAMPS.

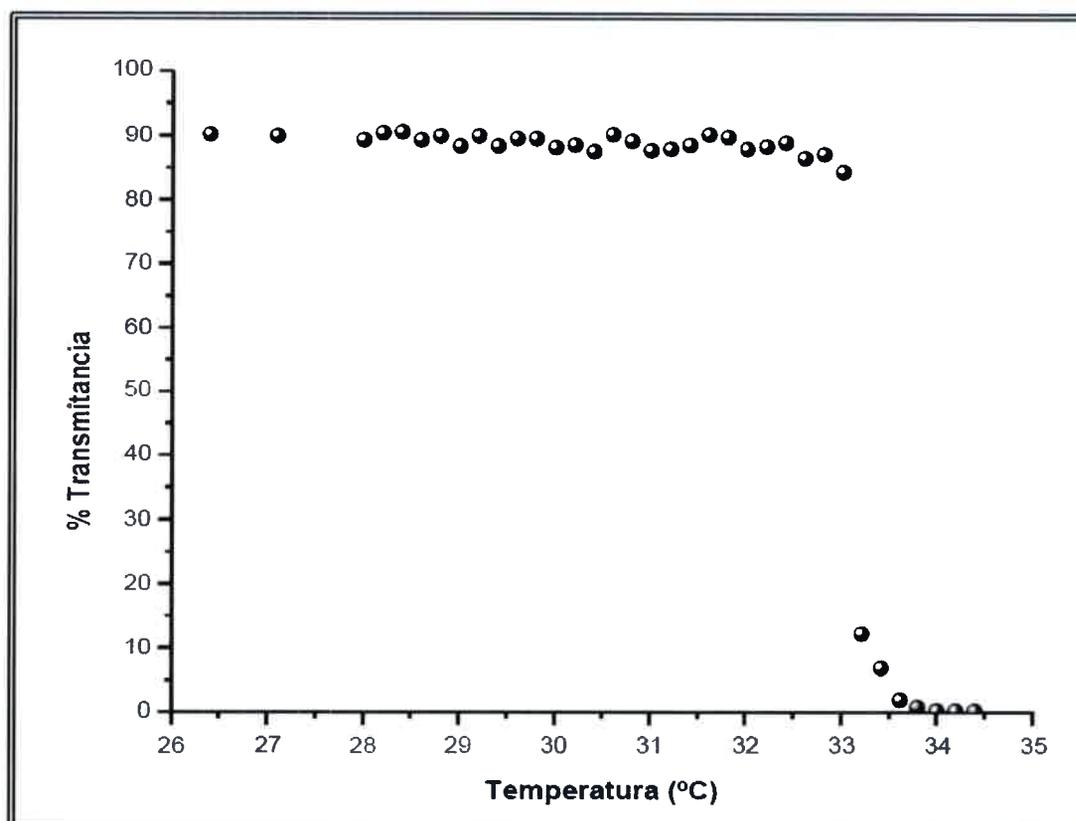


Figura 103. Medida de la transición de fase para el polímero bloque en solución visto por turbidimetría

Con este doble esquema en mente, se estudió el comportamiento del copolímero bloque generado con medidas de fluorescencia, espectroscopía de UV-vis, y dispersión dinámica de luz (DLS).

Las medidas de fluorescencia realizadas en solución acuosa del copolímero bloque y una molécula prueba, ácido pirensulfónico, utilizadas para echar luz sobre ambas teorías demostró ser una herramienta eficiente pero no concluyente para el estudio del sistema trabajado.

Datos reportados^{195,196} muestran que el cambio en la relación de bandas en la molécula prueba (en este caso el ácido pirensulfónico^{197,198}) puede utilizarse como una evidencia de un cambio de entorno de la misma; lo que estaría indicando la presencia de dos entornos, compatible con un medio micelar, los resultados muestran que, por debajo de la temperatura de transición de fase (temperatura menor a 32°C) del copolímero bloque PAMPS-b-NIPAM no se evidencia ningún cambio sustancial en la

relación de bandas aún a altas proporciones de copolímero, lo que estaría indicando que no existe un cambio de medio debido a la presencia del mismo. Dicho de otro modo, estos resultados no serían compatibles con la teoría de un polímero del tipo bloque anfifílico por debajo de los 32 °C. (Ver figura 104)

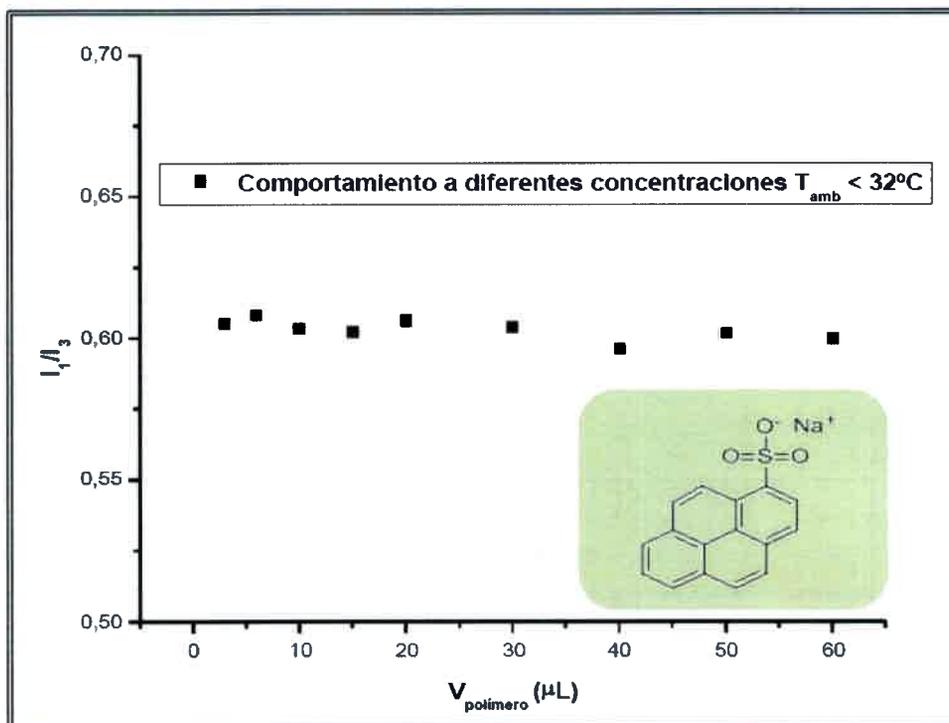


Figura 104. Variación de relación de bandas de fluorescencia para pireno sulfonado en presencia de distintas concentraciones relativas del copolímero bloque PAMPS-b-PNIPAM

Sin embargo, cuando el mismo estudio se realizó a una determinada concentración de copolímero bloque trabajado (100 μL de sn/3 ml sn final), se observó la presencia de un cambio en la polaridad del medio que detectó la molécula prueba para temperaturas inferiores a los 34°C y mayores a 40 °C. El comportamiento entre 34 y 40°C fue fluctuante pero con un cambio progresivo hacia el comportamiento observado a más de 40°C.

En vista a estos resultados, que se resumen en la figura 105, se podría aseverar que el sistema así conformado podría mostrar la formación de un sistema microheterogéneo del tipo micelar que se formaría por encima de los 34°C.

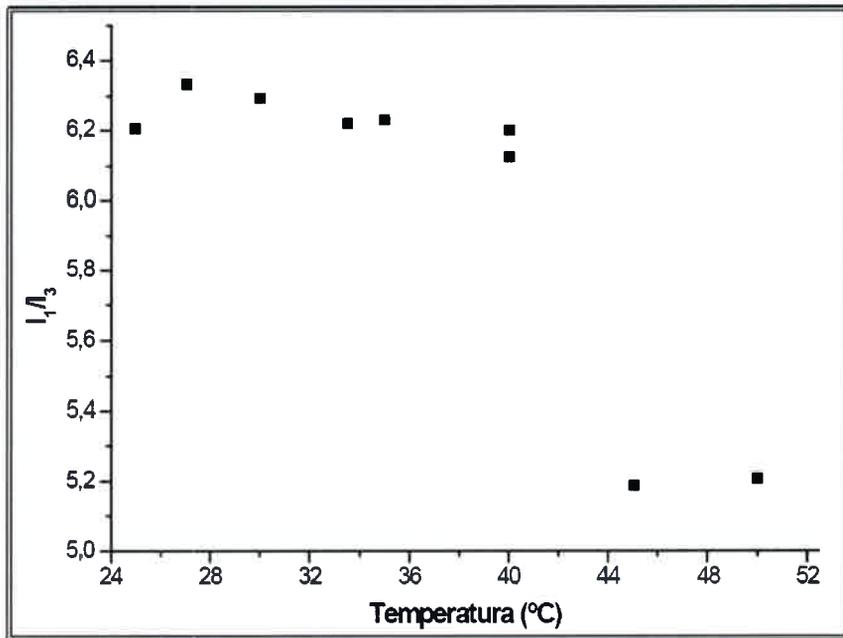


Figura 105. Variación de relación de bandas de fluorescencia para pireno sulfonado en función de la temperatura en presencia del copolímero bloque PAMPS-b-PNIPAM

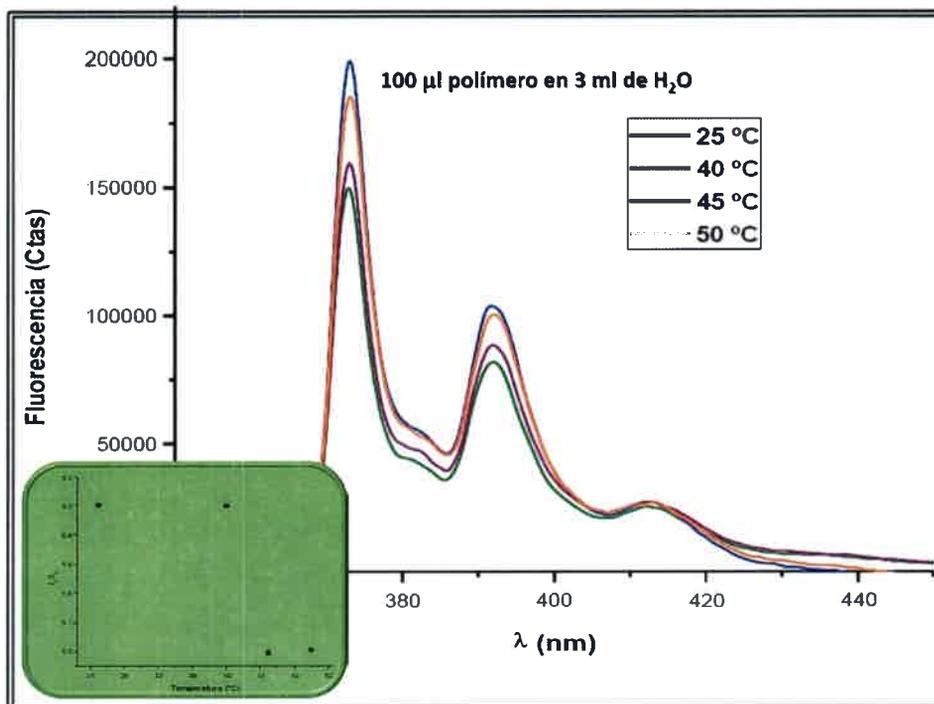


Figura 106. Fluorescencia de pireno sulfonado a diferentes temperaturas en presencia del polímero bloque PAMPS-b-PNIPAM



Con estos resultados en consideración, se realizó un estudio del sistema formado en función de la temperatura de trabajo y de la concentración relativa del polímero presente en el sistema.

Se trabajó para ello con el método de dispersión dinámica de luz (DLS). Aquí el agua y la solución del polímero bloque fueron filtrados con una membrana micrométrica a fin de remover las impurezas propias del agua.

Los resultados obtenidos para el sistema permitieron dar un giro en el razonamiento hasta entonces realizado, puesto a que, como puede verse resumido en la figura 108, Si bien existe un cambio circunstancial en el tamaño de partícula (en realidad en el radio de giro hidrodinámico) obtenido por DLS a temperaturas por debajo y encima de 34°C, los resultados muestran que a concentraciones menores este cambio no es producido.

Bien podría pensarse que estos resultados conllevan a la lógica aparición de una concentración micelar crítica por debajo de la cual la concentración de especies anfífilas no es lo suficientemente grande como para justificar el cambio entrópico que se da al conformarse un sistema micelar; sin embargo, es de esperar que un anfífilo polimérico pueda no presentar dicha concentración micelar crítica debido a su tamaño (puesto que un polímero representaría en sí mismo un conjunto de moléculas hidrofóbicas unidas y un conjunto de similar tamaño de moléculas hidrofílicas unidas por enlaces covalentes).

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que por la naturaleza misma de la polimerización por ARTP, todos los bloques presentarían tamaño similar (baja dispersión de pesos moleculares), generando entonces bloques de construcción equivalentes, con un parámetro de empaquetamiento único (ver figura 107), generando un solo tipo de micelas.

Teniendo en cuenta el tamaño mínimo de partícula (radio de giro hidrodinámico) obtenido, se puede descartar la idea de polímero en solución, puesto a que un tamaño de 170 nm es por mucho superior al esperado. Sin embargo, el tamaño se ajusta a los valores esperables para un sistema micelar de naturaleza polimérica.

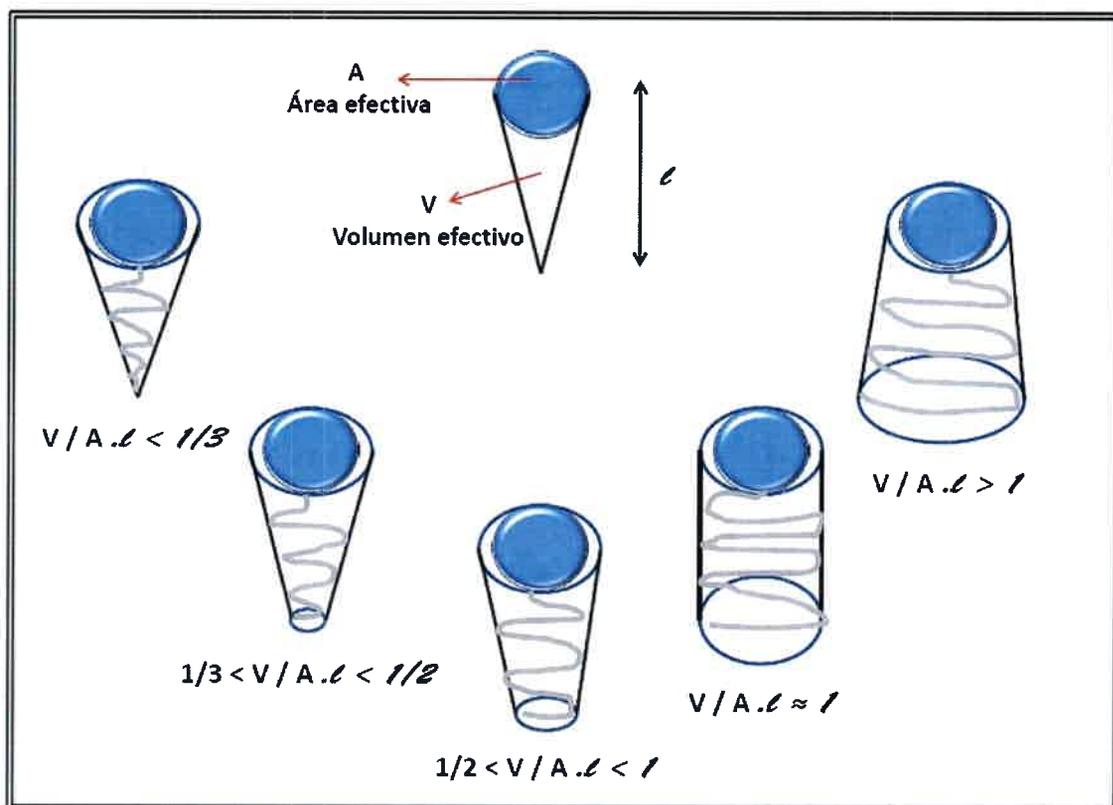


Figura 107. Parámetros de empaquetamiento en micelas

En vista a estos resultados se pudo inferir el comportamiento más probable para el sistema estudiado y que se resume a continuación: a concentraciones bajas el sistema forma un tipo de sistema organizado (micelar) que no presenta transición; sin embargo, a mayores concentraciones del copolímero bloque la situación se desdobra por acción térmica. Por debajo de la temperatura de transición de fase de la PNIPAM ($\sim 33^\circ\text{C}$) el sistema posee dimensiones que podrían pensarse como un sistema micelar de tamaño menor ($\sim 170\text{ nm}$). A temperaturas iguales a 34°C o mayores el sistema se reacomoda por el efecto hidrofóbico del colapso del bloque de PNIPAM que conlleva a un cambio en la morfología de cada bloque de formación de la micela dando lugar a un nuevo sistema micelar de distinta conformación estructural y por ende distinto tamaño.

Este razonamiento, aunque poco esperable, ha sido visto en sistemas similares¹⁹⁹

Concentración	Temp (°C)	R_H (nm)	Polidispersidad
200 μ l/3 ml H ₂ O	25	213,8	0,536
	30	194,1	0,567
	32	203,2	0,515
Dilución	34	436,4	0,506

Figura 108. Radio de giro hidrodinámico para PAMPS-b-PNIPAM a diferentes temperaturas medido por DLS

Una última mención que debe hacerse en cuanto a la síntesis de polímeros bloque anfífilicos es que, es un área en plena expansión en cuanto a investigación científica, que ha dado resultados prometedores en cuanto a futuras aplicaciones tecnológicas^{193,194,200}.

5.3.4. Fabricación de polímeros peine por interacción coulombica.

5.3.4.1. Modificación de polianilina (PANI) con PAMPS-b-PNIPAM

En busca de generar materiales conductores con respuesta a la temperatura se trabajó con polianilina o PANI depositada sobre un vidrio cubreobjeto.

Este depósito de PANI soportado tiene la ventaja de ser fácilmente manipulado desde un medio a otro, además que brinda la posibilidad de un análisis del film por técnicas específicas como la microscopía de fuerza atómica (AFM).

En este estudio se trabajó el polímero bloque obtenido en solución acuosa con el fin de obtener información acerca de si resultaba un buen contraíón para la PANI en estado base.

La modificación fue realizada por inmersión del polímero conductor PANI en la solución acuosa conteniendo al polímero bloque PAMPS-b-PNIPAM tal cual lo descrito en el apartado experimental.

Los resultados muestran que el film de polianilina depositado sobre vidrio pudo ser modificado satisfactoriamente por dopado en presencia de PAMPS-b-PNIPAM; adquiriendo por tanto una respuesta a la temperatura.

Dicha respuesta fue analizada en términos estructurales (espesor) por AFM (Figura 109) del vidrio con PANI modificada con el polímero bloque sumergido en agua a temperatura superior a 35 °C y dejado enfriar.

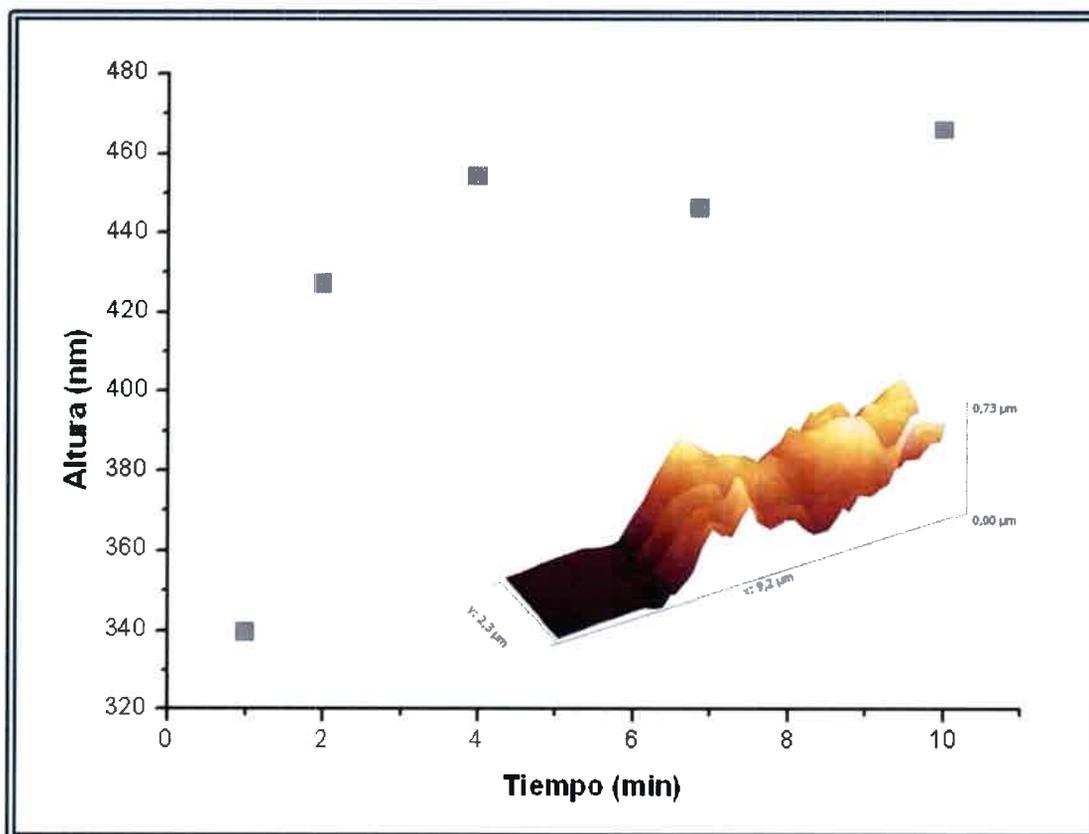


Figura 109. Microscopía de fuerza atómica para PANI modificada con PAMPS-b-PNIPAM. Medida del espesor en función del tiempo de enfriamiento

La micrografía del espesor del film fue escaneada durante 10 minutos para comprobar si se observaba un cambio en el espesor del film debido a la transición térmica (enrollado a desenrollado) del polímero bloque al pasar desde temperaturas superiores a la temperatura de transición de fase a temperaturas menores.

Los resultados muestran que el film responde a la temperatura aumentando y disminuyendo su espesor en consistencia con los cambios térmicos esperados para el polímero bloque PAMPS-b-PNIPAM²⁰¹.

En cuanto al análisis espectroscópico como puede observarse de la figura 110 el polímero de PANI muestra igual comportamiento a pH ácidos y básicos en estado

cuando se compara la PANI y PANI dopada con polímero bloque; sin embargo, cuando se comparan los espectros de absorción UV-Vis para medio acuoso se evidencia un cambio electrónico por el dopado con el polímero bloque PAMPS-b-PNIPAM que, a diferencia de la PANI, se comporta de modo similar a la PANI en medio básico. Estos resultados contradicen a los esperados para un polímero de PANI dopado con un ácido (PAMPS), sin embargo no hay que perder de vista que en este caso en particular el dopado se realiza con un polímero bloque de gran tamaño y donde sólo la mitad del bloque es de naturaleza ácida.

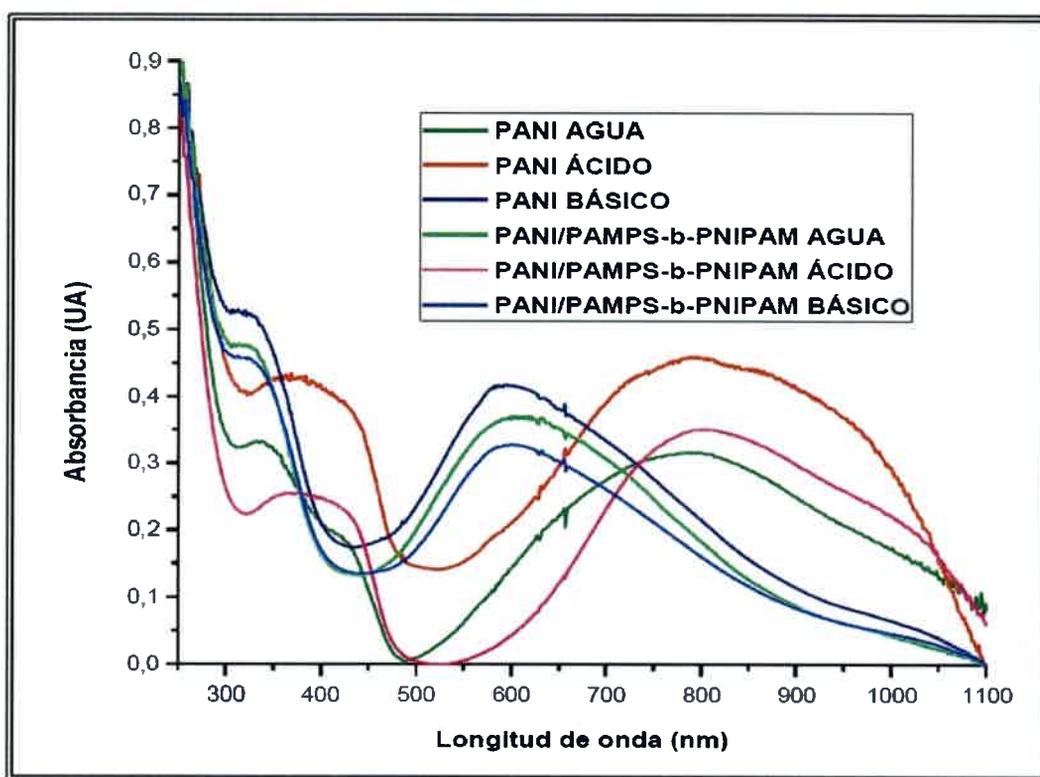


Figura 110. Espectroscopía de UV-Vis para PANI y para PANI modificada con copolímero bloque PAMPS-b-PNIPAM en respuesta al medio

Si bien un análisis más detallado es requerido, los mismos exceden los alcances de esta tesis doctoral. Sin embargo, estos resultados abren un abanico de posibilidades para la utilización de este tipo de materiales que conjugan la conductividad con una respuesta a la temperatura.



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

CAPÍTULO VI

Conclusiones



6.1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS PARA HIDROGELES

La síntesis de monómeros azoicos acrílicos de naturaleza aromática puede utilizarse como una herramienta de síntesis efectiva para la generación de nuevos materiales poliméricos, como lo son los hidrogeles.

La síntesis de entrecruzadores azoicos basados en N-fenilmetacrilamida mostró ser efectiva. El planteamiento de la síntesis combinatoria de este tipo de compuestos, abre el camino hacia la búsqueda de polímeros entrecruzados biodegradables.

Las condiciones de la síntesis de alquilacrilamidas fueron estudiados de modo tal que permitieron aplicar la síntesis asistida por microondas convencional de modo eficiente, aun en síntesis en paralelo. La generación de este tipo de compuestos es un instrumento importante para el área de monómeros acrílicos anfífilos.

6.2. MONÓMEROS Y POLÍMEROS CONDUCTORES

Se pudieron estudiar las condiciones de reacción para la síntesis de polipirrol en medio acuoso y orgánico. Las diferencias encontradas remarcan la relación existente entre las propiedades finales del material y las condiciones de reacción, y generan la necesidad de fijar dichas condiciones a fin de elaborar un parámetro de estudio para una familia de compuestos pirrólicos.

Se estudió la síntesis de derivados pirrólicos por la vía de Paal Knorr para la generación de nuevos materiales poliméricos. Se trabajó en diferentes condiciones de síntesis (reflujo, microondas convencional, microondas de síntesis). Los resultados muestran que, aun cuando la síntesis es efectiva, existen reacciones secundarias, entre las que se encuentra la polimerización que requieren de un estricto control de los parámetros de síntesis.

Se trabajó en la postmodificación de polipirrol por adición nucleofílica en diferentes condiciones de reacción. Los resultados muestran que la aplicación de microondas es posible en entornos de alto control (microondas de síntesis), y que en ellos puede obtenerse una modificación que se extiende hacia el interior de la película polimérica, a diferencia de los resultados encontrados para la modificación en condiciones de reflujo.

6.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES UNIDOS A POLIACRILAMIDAS

Se estudiaron los parámetros de la síntesis de Hofmann aplicada a polímeros entrecruzados. La modificación afecta sustancialmente las propiedades del material pudiendo incluso degradarlo por completo. Estos parámetros sin embargo pueden controlarse para efectuar una modificación parcial de la matriz polimérica.

Se pudo aplicar con éxito la síntesis de Paal Knorr a matrices poliméricas tratadas previamente por la vía de Hofmann generando estructuras pirrónicas y polipirrol enlazados covalentemente a las mismas. Datos similares no han sido reportados.



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

Se trabajó en la síntesis de un polímero bloque en particular. Se pudo caracterizar y se aplicó con efectividad en la modificación por interacciones coulombicas con una matriz polimérica (polianilina) de gran interés. La modificación resulta efectiva dando como resultado un material conductor diferente al original, que responde a la temperatura y por tanto tiene nuevas propiedades de electrocromismo, respuesta a la temperatura, y al pH del medio. Este material así construido no ha sido reportado y presenta un abanico de potenciales aplicaciones



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

CAPÍTULO VII

Bibliografía



- ¹ Combinatorial Chemistry and Technologies. Methods and Applications, G. Fassina, S. Miertus, 2ª Ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, **2005**.
- ² S. Murdan, Journal of Control Release, **2003**, 92, 1-17.
- ³ N.J. François and M. E. Daraio, Anales AFA , **2006**, 1150-1158.
- ⁴ G. Mahdavinia, A. Pourjavadi, H. Hosseinzadeh , M. Zohuriaan, European Polymer Journal, **2004**, 40, 1399-1407.
- ⁵ T. Tanaka, Physical Review Letters, **1978**, 40, 820 – 823.
- ⁶ M. Shibayama, S. Mizutani and S. Nomura, Macromolecules, **1995**, 29, 2019-2024.
- ⁷ Z. Zhang, H. Li, H. Liao, L. Nie, S. Yao, Sensors and Actuators B: Chemical, **2005**, V. 105, Issue 2, 176-182.
- ⁸ Y. Tanaka, J. Ping Gong and Y. Osada , Progress in Polymer Science, **2005**, V. 30, Issue 1, 1-9.
- ⁹ A. Abuchowski, J. R. McCoy, N.C. Palczuk, T. Van, Es & F. F. Davis, Journal of Biological Chemistry, **1991**, 252, 3582- 3886.
- ¹⁰ Y. Hirokawa & T. Tanaka. Journal of chemical physics, **1984**, 81, 6379–6380.
- ¹¹ A. S. Hoffman, Materials Research Bulletin, **1991**, XVI, 42–46.
- ¹² Y. Kiritoshi, K. Ishihara, Polymer, **2004**, V. 45, Issue 22, 7499-7504.
- ¹³ D.H. Wachsstock, W.H. Schwarz, T.D. Pollard, Biophysical Journal, **1994**, V. 66, Issue 3, Part 1, 801-809.
- ¹⁴ N. Moszner, U. K. Fischer, J. Angermann, V. Rheinberger, Dental Materials, **2006**, V. 22, Issue 12, 1157-1162.
- ¹⁵ L. Perreux, A. Loupy, F. Volatron, Tetrahedron, **2002**, 58, 2155-2162.
- ¹⁶ C. Ferroud, M. Godart, S. Ung, H. Borderies, A. Guy, Tetrahedron Letters, **2008**, 49, 3004-3008.
- ¹⁷ E. Gelens, L. Smeets, L.A.J.M. Sliedregt, B. J. Van Steen, C. G. Kruse, R. Leurs, R.V.A. Orru, Tetrahedron Letters, **2005**, 46, 3751-3754.
- ¹⁸ C. Goretzki, A. Krelj, C. Steffens, H. Ritter, Macromolecular Rapid Communications, **2004**, 25, 513-516.
- ¹⁹ V. Polshettiwar, R.S. Varma, Tetrahedron Letters, **2008**, 49, 2661-2664.
- ²⁰ P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Tetrahedron, **2001**, 57, 9225-9283.
- ²¹ Principles of polymerization, George Odian, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., p. 2-37, **2004**.
- ²² M. Szwarc, Nature, **1956**, 178, 1168
- ²³ O. W. Webster, Science, **1991**, 251, 887
- ²⁴ G. Moad, E. Rizzardo, S. Thang, Macromolecules, **1998**, 31, 5559-5562
- ²⁵ G. Moad, E. Rizzardo, S. Thang, Macromolecules , Polymer, **2008**, 49, 1079-1131
- ²⁶ Experimental Methods in Polymer Science, Toyochi Tanaka, Academic Press, **1997**
- ²⁷ O. Wichterle, D. Lim, Nature, **1960**, Vol. 185, 117-118
- ²⁸ T. Miyata, T. Uragami and K. Nakamae, Advanced Drug Delivery Reviews, **2002**, Vol. 54, N° 1, 79-98
- ²⁹ Y. Jin, T. Ubonvan and D. Kim, Journal of Pharmaceutical Investigation, **2010**, Vol. 40, No. Special issue, 33-43
- ³⁰ J. Chen, Y. Leu, C. Fang, C. Chen, J. Fang, Journal of Pharmaceutical Sciences, **2011**, vol. 100, n° 2, 655-666
- ³¹ J. Xu, F. Zeng, S. Wu, X. Liu, C. Hou and Z. Tong, Nanotechnology, **2007**, 18, 265704, 1-8
- ³² G. Iyer, Y. Yoon, M. R. Coleman, A. Nadarajah, Journal of Applied Polymer Science, **2007**, Vol. 105, 1210–1220
- ³³ H. Tsutsui, R. Akashi, Journal of Applied Polymer Science, **2007**, Vol. 103, 2295–2303
- ³⁴ J. Kim, M. J. Serpe, and L. A. Lyon, Journal of the American Chemical Society, **2004**, 126, 9512-9513



- ³⁵ J. Kim, S. Nayak, and L. A. Lyon, *Journal of American Chemical Society*, **2005**, 127, 9588-9592
- ³⁶ R. W. Bolderman, J. J. R. Hermans, L. M. Rademakers, M. M. J. de Jong, P. Bruin, A. A. Dias, F. H. Van der Veen, J. G. Maessen, *International Journal of Cardiology*, **2011**, 149, 341-346
- ³⁷ S. Sekine, Y. Ido, T. Miyake, K. Nagamine, and M. Nishizawa, *Journal of American Chemical Society*, **2010**, 132, 13174-13175
- ³⁸ T. Iizawa, H. Taketa, M. Maruta, T. Ishido, T. Gotoh, S. Sakohara, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, Vol. 104, 842-850
- ³⁹ J. B. Thomas, J. H. Tingsanchali, A. M. Rosales, C. M. Creecy, J. W. McGinity, and N. A. Peppas, *Polymer (Guildf)*, **2007**; 48(17), 5042-5048
- ⁴⁰ *Polyelectrolites Gels. Properties, Preparation and Applications*, American Chemical Society, Cap. 1, **1992**
- ⁴¹ S. Hirotsu, Y. Hirokawa, and T. Tanaka, *Journal of Chemical Physics*, **1987**, 2, 1392-1395
- ⁴² E. Kato, *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, Vol. 97, 405-412
- ⁴³ S. Hirotsu, *Journal of Chemical Physics*, **1988**, 88 (1), 427-431
- ⁴⁵ K. Otake, H. Inornata, M. Konno, and S. Saito, *Journal of Chemical Physics*, **1989**, 91 (2), 15
- ⁴⁶ J. Huang, X.Y. Wu, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, Vol. 37, 2667-2676
- ⁴⁷ *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*, C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. Shaun Murphree, Wiley-VCH, **2009**
- ⁴⁸ *Microwave Synthesis: Chemistry at speed of Light*, CEM, B.L. Hayes, **2002**
- ⁴⁹ J. P. Gilday, P. Lenden, J. D. Moseley, and B. G. Cox, *Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 73, 3130-3134
- ⁵⁰ D. Michael P. Mingos and David R. Baghurst, *Chemical Society Reviews*, **1991**, 20, 1-47
- ⁵¹ *Microwave Assisted Organic Synthesis*, J. P. Tierney, P. Lidström, D. M. P. Mingos, Blackwell Publishing Ltd, **2007**
- ⁵² *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and structure*. M. B. Smith and J. March. 6^o Edition. Wiley. 57, 1606-1608, **2007**
- ⁵³ *Principes of Organic Syntheses*. R.O.C. Norman, J.M.Coxon. 3^o Edition. Blackie Academic & Professional. Chapman & Hall. 441-442, **1993**
- ⁵⁴ Mc. Murry, *Organic Chemistry*, Ed. Brooks/Cole, Cornell University, 977-979
- ⁵⁵ *Advances in Synthetic Metals-Twenty Years of Progress in Science and Technology*. Eptein, A.J. Amsterdam: Elsevier Science S.A. Laussanne, p. 349, **1999**
- ⁵⁶ *Physical Properties of Polymer Handbook*, J. E. Mark. Springer, 2^o Ed.
- ⁵⁷ *Polymer data handbook*, James E. Mark, Oxford University Press
- ⁵⁸ *Introduction to polymers*, R.J. Young and P.A. Lovell, 2^o Ed., Chapman and Hall, **1994**
- ⁵⁹ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, And A. J. Heeger, A. J., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, 578-580
- ⁶⁰ *Handbook of Organic Conductive Polymers*, J. Rodriguez, H. J. Grande and T. F. Otero, H. S. Nalwa, Ed. John Wiley & Sons, New York, p. 415, **1997**
- ⁶¹ *Applications of Electroactive Polymers*, B. Scrosati, Chapman & Hall, London, **1993**
- ⁶² T. V. Vernitskaya, O. N. Efimov, *Russian Chemical Reviews*, **1997**, 66 (5) 443-457
- ⁶³ J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 4634-4638
- ⁶⁴ R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S.B. Desu, *Electrochemistry Communications*, **2008**, 10, 268-272
- ⁶⁵ D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani, *Sensors and Actuators B*, **2007**, 123, 1083-1089



- ⁶⁶ C.A. Ferreira S.C. Domenech and P.C. Lacaze, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, 31, 49-56
- ⁶⁷ P. Herrasti, A. I. del Rio, J. Recio, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, 6496–6501
- ⁶⁸ H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Corrosion Science*, **2003**, 45, 2031–2042
- ⁶⁹ A. Madden et Al., *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 1-10
- ⁷⁰ *Solar Cells. New Aspects and Solutions*, Q. Ye and C. Chi, In Tech, **2011**
- ⁷¹ *Electrical and Optical Polymer Systems*, D.L. Wise, G.E. Winek, D.J. Trantolo, T. M. Cooper and J. D. Gresser, Marcel Dekker Inc., New York, Vol. 17, **1998**
- ⁷² A. F. Diaz, et al., *Electroanalytical Chemistry*, **1981**, Vol. 121, 355-361
- ⁷³ *Handbook of Conducting Polymers*, T. A. Kotheim, 2° Ed., New York, Marcel Dekker, Vol. 1, p. 81, **1986**
- ⁷⁴ R. Okner, J. Shaulov, N. Tal, G. Favaro, A. J. Domb, and D. Mandler, *Applied Materials and interfaces*, **2009**, Vol.1, N°4, 758-767
- ⁷⁵ R. Okner, A. J. Domb, and D. Mandler, *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 2928-2935
- ⁷⁶ R. Okner, M. Oron, N. Tal, D. Mandler, A. J. Domb, *Materials Science and Engineering C*, **2007**, 27, 510-513
- ⁷⁷ G. Shustak, M. Gadzinowski, S. Solmkowski, A. J. Domb and D. Mandler, *New Journal of Chemistry*, **2007**, 31, 163-168
- ⁷⁸ J.W. Lee, F. Serna, J. Nickels and C.E. Schmith, *Biomacromolecules*, **2006**, Vol. 7, p 1692
- ⁷⁹ R. Hernandez, L. Richter, S. Semancik, S. Stranick, and T. E. Mallouk, *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 3431-3438
- ⁸⁰ X. Zhang, J. Zhang, Z. Liu, *Chemical Communications*, **2004**, 4, 16, 1852-1853
- ⁸¹ A. Ramanavivius, A. Kausait and A. Ramanaviciene, *Sensors and Actuators B*, **2005**, Vol. 5, 111-112
- ⁸² K. G. Neoh, E. T. Kang, S. H. Khor, K. L. Tan, *Polymer Degradation and Stability*, **1990**, 27, 107
- ⁸³ A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershmer, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synthetic Metals*, **1989**, 29, E141
- ⁸⁴ D. Li, J. Huang, and R. B. Kaner, *Accounts Of Chemical Research*, **2009**, Vol. 42, N° 1, 135-145
- ⁸⁵ A. Arslan, E. Hür, *International Journal of Electrochemical Science*, **2012**, 7, 12558-12572
- ⁸⁶ C. Dhand, M. Das, G. Sumana, A. K. Srivastava, M. K. Pandey, C. Gi Kim, M. Datta and B. D. Malhotra, *Nanoscale*, **2010**, 2, 747–754
- ⁸⁷ H.-Y. Chung, J.-M. Yang, S.H. Tolbert and R.B. Kaner, *Journal of Chemical Education*, **2008**, Vol. 85, N° 8, 1102-1104
- ⁸⁸ O. Karthaus, T. Okamoto, and A. Sato, DOI: 10.1117/2.1201207.004328
- ⁸⁹ J. Huang, *Pure and Applied Chemistry*, **2006**, Vol. 78, N°1, 15–27
- ⁹⁰ K. Crowley, M. R. Smyth, A. J. Killard, A. Morrin, *Chemical Papers*, **2013**, 67 (8) 771–780
- ⁹¹ J.-C. Chiang And A. G. Macdiarmid, *Synthetic Metals*, **1986**, 13, 193 – 205
- ⁹² *Heterocyclic Chemistry*. 3° Edition. J. A. Joule, K.Mills, G. F. Smith. Chapman & Hall, 225-253, **1995**
- ⁹³ *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and structure*. Michael B. Smith and Jerry March. 6° Edition. Willey. 57, 1281-1283, **2007**
- ⁹⁴ *Principes of Organic Syntheses*. R.O.C. Norman, J.M.Coxon. 3° Edition. Blackie Academic & Professional. Chapman & Hall. 676-688
- ⁹⁵ *Aromatic Heterocyclic Chemistry*. David T. Davies. Oxford Science Publications, 10-19, **1991**
- ⁹⁶ *Laboratory Text in Organic Chemistry*. 3° Edition. James Cason, Henry Rapoport. Prentice Hall, 241-244, **1970**



- ⁹⁷ Organic Chemistry, Methane to macromolecules. Robert S., Steward Caseiro, W. A. Benjamin, 671-682, **1971**
- ⁹⁸ Organic Syntheses. Collective Volume 2. John Wiley & sons, 202-204, **1943**
- ⁹⁹ Advanced Organic Chemistry, Reactions and Mechanisms. Bernard Miller. Prentice Hall, 302-326, **1998**
- ¹⁰⁰ Introduction to Organic Chemistry. 4^o Edition. Andrew Streitwieser, Clayton H. Heatcock, Edward M. Kosower. Macmillan 1089-1097, **1992**
- ¹⁰¹ Vogel's textbook of practical organic chemistry. B.S. Furniss, A.S. Hanna Ford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, 5ta. Ed. USA, **1989**
- ¹⁰² Diazo Chemistry. Synthesis and Reactions, John Cain, Watchmaker Publishing, **2003**
- ¹⁰³ Diazo Chemistry I. Aromatic and heteroaromatic compound, Heinrich Zollinger, Wiley VCH, **1997**
- ¹⁰⁴ Current Protocols in Cell Biology, Justin R. Tse, and Adam J. Engler, John Wiley & Sons, 10.16.1-10.16.16, **2010**
- ¹⁰⁵ <http://www.wako-chem.co.jp/specialty/waterazo/VA-044.htm>
- ¹⁰⁶ <http://www.wako-chem.co.jp/specialty/oilazo/V-40.htm>
- ¹⁰⁷ T. Gotoh, Y. Nakatani, S. Sakohara, Journal of Applied Polymer Science, **1998**, Vol. 69, 895-906
- ¹⁰⁸ SDS-PAGE, GTB 204 Molecular Biology Protocols **2001**
- ¹⁰⁹ V. Horejsi, M. Ticha, P. Tichy, and A. Holy, Analytical Biochemistry, **1982**, 125, 358-369
- ¹¹⁰ N. Sahiner, W. T. Godbey, G. L. McPherson, V. T. John, Colloid Polymer Science, **2006**, 284, 1121-1129
- ¹¹¹ W.-F. Lee, H.-C. Lu, Journal of Applied Polymer Science, **2012**, 1-10
- ¹¹² Polyelectrolites Gels. Properties, Preparation and Applications, American Chemical Society, Cap. 10, p.159, **1992**
- ¹¹³ S. Sugaya, M. Yamada, and M. Sek, International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, **2011**, Seattle, Washington, USA
- ¹¹⁴ J. Yeh, Y. Ling, J. M. Karp, J. Gantz, A. Chandawarkar, G. Eng, Biomaterials, **2006**, 27, 5391-5398
- ¹¹⁵ H. Tokuyama, N. Yazaki, Reactive & Functional Polymers, **2010**, 70, 967-971
- ¹¹⁶ T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, Carbon, **2002**, 40, 1345-1351
- ¹¹⁷ M. A. Molina, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto. **2010**
- ¹¹⁸ D. F. Acevedo, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto. **2008**
- ¹¹⁹ "Análisis Químico Cuantitativo", I. Kolthoff, E. Sandell, G. Meeham, S. Bruckestein, 6^{ta} Ed. Nigar S.R.L., Buenos Aires, p 538, **1985**
- ¹²⁰ "Organic Syntheses", Coll, Vol. 5, p. 716, **1973**; Vol.47, p.81, **1967**
- ¹²¹ Amarath, Journal of Organic Chemistry, **1991**, 56, 6924
- ¹²² G. Minetto, L. F. Raveglia, and M. Taddei, Organic Letters, **2004**, Vol. 6, N° 3, 389-392
- ¹²³ M. A. Wilson, G. Filzen, G. S. Welmaker, Tetrahedron Letters, **2009**, 50, 4807-4809
- ¹²⁴ B. K. Banik and M. Cardona, Tetrahedron Letters, **2006**, 47, 7385-7387
- ¹²⁵ S. Rivera, D. Bandyopadhyay, B. K. Banik, Tetrahedron Letters, **2009**, 50, 5445-5448
- ¹²⁶ Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists, C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. Shaun Murphree, Wiley-VCH, p. 15, **2009**
- ¹²⁷ M. M. Ozmen et al., Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry, **2007**, 44, 1195-1202
- ¹²⁸ H. Kirsebom, B. Mattiasson, and I. Y. Galaev, Langmuir, **2009**, 25(15), 8462-8465
- ¹²⁹ Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications, B. Basu, D. Katti, A. Kumar, John Wiley & Sons Inc., 502, **2009**



- ¹³⁰ Análisis Químico Cuantitativo, I. Kolthoff, G. Meehan, E. Sandell, S. Bruckestein, 6^{ta} Edición Ed. Nigar S.R.L., Buenos aires, p. 877-881, **1985**
- ¹³¹ A. Valdebenito, M.V. Encinas, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2008**, 194, 206–211
- ¹³² A. Valdebenito, M.V. Encinas, Polymer, **2005**, 46, 10658–10662
- ¹³³ C. Henriquez, C. Bueno, E.A. Lissi, M.V. Encinas, Polymer, **2003**, 44, 5559–5561
- ¹³⁴ S. J. Xia, G. Liu, and V. I. Birss, Langmuir, **2000**, 16, 1379-1387
- ¹³⁵ P.Yimsiri, M.R. Mackley, Chemical Engineering Science, **2006**, 61, 3496 – 3505
- ¹³⁶ A. Shimomura, T. Nishino, and T. Maruyama, Langmuir, **2013**, 29, 932–938
- ¹³⁷ N. Negishi, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, and P. Pichat, Chemical Materials, **2007**, 19, 3808-3814
- ¹³⁹ Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications, Sune Svanberg, Springer, **2004**
- ¹⁴⁰ L. Ruangchuay, J. Schwank, A. Sirivat, Applied Surface Science, **2002**, 199, 128.
- ¹⁴¹ ASTM, F-76-86. Reapproved, **2002**, 3.
- ¹⁴² J. A. Lee and T. J Mc Carthy, Macromolecules, **2007**, 40, 3955-3969
- ¹⁴³ Y. C. Jung and B. Bhushan, Nanotechnology, **2006**, 17, 4970-4980
- ¹⁴⁴ Lagmuir, Doi: 10.1021/la9020959
- ¹⁴⁵ E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, and M. Erlich, Lagmuir C letters, **2007**, 23, 6501-6503
- ¹⁴⁶ K.-Y. Yeh, L.-J. Chen, J.-Y. Chang, Lagmuir, **2008**, 24, 245-251
- ¹⁴⁷ P. Voudouris, D. Florea, P. Van der Schoot and H. M. Wyss, Soft Matter DOI: 10.1039/c3sm50917f
- ¹⁴⁸ X. Cheng et al., Langmuir, **2005**, Vol. 21, No. 17, 7833-7841
- ¹⁴⁹ O. Tagit, N. Tomczak, and G. J. Vancso, small, **2008**, 4, No. 1, 119 – 126
- ¹⁵⁰ F. Topuz, O. Okay, Reactive & Functional Polymers, **2009**, 69, 273–280
- ¹⁵¹ D. Koppel, D. Schaefer. Applied Physics Letters, **1973**, 22, 36
- ¹⁵² N. Mebarek et al., International Journal of Pharmaceutics, **2013**, 454, 611– 62
- ¹⁵³ G. Liu et al., Journal of Fluorine Chemistry, **2012**, 141, 21–2822
- ¹⁵⁴ Y. Uchida, Y. Murakami , Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **2010**, 79, 198–204
- ¹⁵⁵ A. Meristoudi, S. Pispas, Polymer, **2009**, 50, 2743–2751
- ¹⁵⁶ Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope User's Guide, Agilent, Agilent Technologies, Inc, Inc., 1601 California Street, Palo Alto, CA 94304 USA, **2009**
- ¹⁵⁷ Scanning Probe Microscopes, Applications in Science and Technology, K.S. Birdi, C.R.C. Press, **2003**
- ¹⁵⁸ Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications, Guozhong Cao, Imperial College Press, **2004**
- ¹⁵⁹ Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Paul Hiemenz and Marcel Dekker, Wiley, New York, **1984**
- ¹⁶⁰ Anna Burmistrova, Marcel Richter, Michael Eisele, Cagri Üzümlü and Regine von Klitzing, Polymers, 2011, 3, 1575-1590
- ¹⁶¹ J. Tuninetti, C. A. Barbero, XXVII Congreso Argentino de Química. **2008**, Tucumán, Argentina
- ¹⁶² T. P. Bigioni et al., Naturematerials letters, **2006**, VOL 5, 265-270
- ¹⁶³ B. Yuan et al., Nanotechnology, **2011**, 22, 315303
- ¹⁶⁴ D. F. Acevedo, M. C. Miras, G. A. Planes, C. Barbero, Arg. Patent, **2003**, P020104980
- ¹⁶⁵ Diazo Chemistry I. Aromatic and heteroaromatic compound, H. Zollinger, Wiley VCH, **1997**
- ¹⁶⁶ A. Matsumoto et al., Polymer, **2004**, 45, 7117–7122
- ¹⁶⁷ S.H. Soozandehfar et al., International Journal of Pharmaceutic, **2000**, 198, 71–82



- ¹⁶⁸ Y. Yin, Y.-J. Yang, H. Xu., *European Polymer Journal*, **2002**, *38*, 2305
- ¹⁶⁹ A. W. Lloyd et al., *Journal of Pharmaceutics*, **1994**, *106*, 255-260
- ¹⁷⁰ C.O. Kappe, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 6250-6284.
- ¹⁷¹ J. Jacob, L.H.L. Chia, F.Y.C. Boey, *Journal of Materials Science*, **1995**, *30*, 5321-5327.
- ¹⁷² D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, and J. E. Mc Grath, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **1992**, *30*, 1647-1653.
- ¹⁷³ J. S. Tuninetti, M. C. Miras, C. A. Barbero, XVII Simposio Nacional de Química Orgánica, **2009**, Mendoza, Argentina
- ¹⁷⁴ M. Can, H. Özaslan, Ö. Işçildak, N. Öpekmez, A. Yıldız, *Polymer*, **2004**, *45*, 7011-7016.
- ¹⁷⁵ E. Frontera, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto, **2012**
- ¹⁷⁶ E. Frontera, J. Tuninetti, G. Planes, M. C. Miras, E. Pastor, J. L. Rodríguez, C. Barbero, X Encuentro CNEA "Superficies y Materiales Nanoestructurados 2010", CAB, **2010**, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina
- ¹⁷⁷ J. S. Tuninetti, E. Frontera, D. Acevedo, M. C. Miras, C. A. Barbero, III Encuentro Nacional de Materia Blanda, **2010**, Mar del Plata, Argentina
- ¹⁷⁸ D.C. Young, *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **2001**
- ¹⁷⁹ V.S. Bryantsev, B.P. Hay, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, **2005**, *725*, 177-182
- ¹⁸⁰ V.Y. Liu, F. Wang, T. Tan, M. Lei, *Analityca Chimica Acta*, **2007**, *581*, 137-146
- ¹⁸¹ C. R. Rivarola, M. A. Biasutti, and C. A. Barbero, *Polymer*, **2009**, *50*, 3145-3152
- ¹⁸² *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists, Strategies, Instruments and Protocols*, C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. S. Murphree, Wiley-VCH, 22-28, **2009**
- ¹⁸³ *Heterocyclic Chemistry*, J.A. Joule, K. Mills, Blackwell Science, Oxford, 4^o Ed., p. 245, **2000**
- ¹⁸⁴ J. Arjomandi, A.A. Shah, S Bilal, H.V. Holze, *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2011**, *78* (1), 1
- ¹⁸⁵ J.-W. Lee, F. Serna, J. Nickels, and C. E. Schmidt, *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 1692-1695
- ¹⁸⁶ B. Wang, Y. Gu, C. Luo, T. Yang, L. Yang and J. Suo, *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*, 3417-3419
- ¹⁸⁷ *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists, Strategies, Instruments and Protocols*, C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. S. Murphree, Wiley-VCH, p. 48, **2009**
- ¹⁸⁸ N. E. Monge, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto, **2011**
- ¹⁸⁹ T. Shiroya, N. Tamura, M. Yasui, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **1995**, *4*, 267-274
- ¹⁹⁰ A. Wirsh, M. Ohrlander and A.-C. Albertsson. *Biomaterials*, **1996**, Vol. 17, N^o 19, 1881-1889
- ¹⁹¹ B. Strachotova, A. Strachota, M. Uchman, M. S louf, J. Brus, J. Plestil, L. Matejka. *Polymer*, **2007**, *48*, 1471-1482
- ¹⁹² *Polyelectrolites Gels. Properties, Preparation and Applications*, American Chemical Society, W. Oppermann, p. 159, **1992**
- ¹⁹³ S. Soll, M. Antonietti, and J. Yuan, *American Chemistry Society Macromolecular Letters*, **2012**, *1*, 84-87
- ¹⁹⁴ Y.-L. Luo, J.-F. Yuan, X.-J. Liu, H. Xie and Q.-Y. Gao, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **2010**, vol. 25, 292-301
- ¹⁹⁵ N. J. Turro and P.-L. Kuo, *Langmuir*, **1986**, *2*, 438-442.
- ¹⁹⁶ J. Zeng, K. Shi, Y. Zhang, X. Sun, L. Deng, X. Guo, Z. Du, B. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, *322*, 654-659.
- ¹⁹⁷ C.-Le Zhao et al., *Langmuir* **1990**, *6*, 514-516
- ¹⁹⁸ K. Nakatani et al., *Analytical Sciences*, **1996**, Vol. 12, 701-705



"Desarrollo de vías sintéticas de monómeros, polímeros y nanoestructuras para la fabricación de hidrogeles conductores e inteligentes "

¹⁹⁹ J. Zeng et al., Journal of Colloid and Interface Science, **2008**, 322, 654–659

²⁰⁰ G.H. Gao et al., Journal of Controlled Release, **2011**, 155, 11–17

²⁰¹ G. Masci, M. Diociaiuti, V. Crescenzi, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **2008**, Vol. 46, 4830–4842

73179

U N R C
Biblioteca Central



73179