

Análisis FTIR sistemático de polímeros de Claisen-Schmidt

Virgilio A. González González, Manuel González Ábrego, Alejandro Benavides Treviño, Marco A. Garza Navarro, Carlos A. Guerrero Salazar

Universidad Autónoma de Nuevo León,
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,
Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología
virgilio.gonzalezgnz@uanl.edu.mx

RESUMEN

Además de hacer por primera vez un análisis de las formas isoméricas posibles en los polímeros Claisen-Schmidt, se desarrolló una rutina en un software comercial con el cual fue posible asignar con precisión las bandas de FTIR de polímeros con variaciones de isomería química, estructural y estereoisoméricas, así como plantear el posible tipo de interacciones que se dan entre los polímeros y las nanopartículas de magnetita y ferrita de cobalto. El análisis se hizo en más de 20 polímeros y nanocompuestos, lo que sienta las bases para reconocer, ante una muestra desconocida, el tipo de polímero y su composición. Utilizando además otras técnicas como GPC, NMR y XPS, se pudo definir con exactitud las interacciones nanopartícula - polímero.

PALABRAS CLAVE

Polímeros conjugados, Claisen-Schmidt, FTIR.

ABSTRACT

In addition to making (for the first time), an analysis of the possible isomeric forms in Claisen-Schmidt polymers, a routine was developed in commercial software with which it was possible to precisely assign the FTIR bands of polymers with variations in chemical, structural isomerism and stereoisomers, as well as to raise the possible type of interactions that occur between the polymers and the magnetite and cobalt ferrite nanoparticles. The analysis was carried out on more than 20 polymers and nanocomposites, which lays the foundations to recognize, when faced with an unknown sample, the type of polymer and its composition. Using other techniques such as GPC, NMR and XPS, the nanoparticle-polymer interactions could be precisely defined.

KEYWORDS

Conjugated polymers, Claisen-Schmidt, FTIR.

INTRODUCCIÓN

La reacción de la condensación aldólica para la síntesis de polímeros semiconductores data de 1987 cuando se sintetizaron tres materiales (figura 1) por condensación de tereftalaldehído consigo mismo [I], con acetona [II] y con urea (III). El carácter altamente insoluble de los materiales sintetizados imposibilitó la

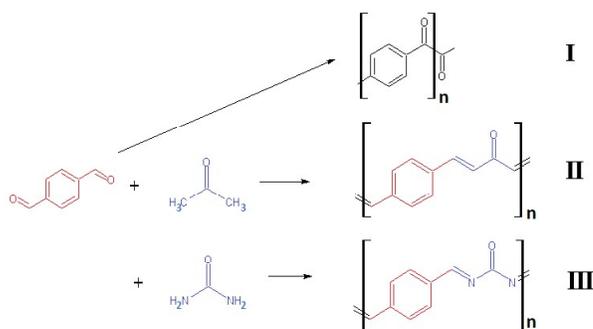


Fig. 1. Primeros “polímeros” aldólicos sintetizados.^{1,2}

determinación de sus pesos moleculares.¹ EL polímero I llamado poli-benzoina ya se había sintetizado desde el año 1955,² sin embargo no se contemplaba como semiconductor ni se reportó su estructura, solo se menciona su insolubilidad,

Posteriormente, aunque se utilizó la condensación aldólica para la obtención de polímeros estos tenían miras a otras propiedades diferentes a las optoelectrónicas,^{3,4} en el 2017 se reportó la síntesis de un polímero Claisen-Schmidt (pCS) entre 2,5-diformilfurano con acetona⁵ que igualmente resultó altamente insoluble y cuyo grado de polimerización se estimó mediante espectroscopía de resonancia del electrón, el cual no es un método completamente probado en esta determinación.

En el año 2007, nuestro grupo de investigación reportó la síntesis de oligómeros con bajos grados de polimerización, ($X_n = 3.8$), solubles y semiconductores, producto de la condensación Claisen-Schmidt (cCS) de 2,5-bis(octiloxi)-tereftalaldehído con acetona.⁶ Posteriormente se reportaron polímeros de condensación aldólica altamente solubles, de altos pesos moleculares y semiconductores, al reaccionar dialdehídos aromáticos con 2-cetonas de diversas longitudes de cadena hidrocarbonada.⁶⁻¹³ A la fecha, se han desarrollado más de 7 diferentes familias de pCS, con variaciones estructurales producto de la modificación los reactivos iniciales (Dialdehído/2-cetona) o por modificaciones subsecuentes de los polímeros resultantes. Uno de los polímeros sintetizados se ha utilizado en la preparación de nanocompuestos con ferritas de Fe y Co.

De las 7 familias de pCS desarrolladas, se cuenta con 13 polímeros con variaciones estructurales y 12 nanocompuestos con variaciones en la composición de nanopartículas de magnetita denominados FeSMON y con nanopartículas de ferrita de cobalto denominados CoSMON.

Dado que, a nuestro conocimiento, no existe un análisis de isomería química, estructural y estereoisomería de los polímeros sintetizados, se realizará un análisis de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), con la intención de proponer las posibles interacciones polímero-nanopartículas en los compósitos.

POLICONDENSACIÓN CLAISEN-SCHMIDT E ISOMERISMO

En la figura 2 se presenta en forma sucinta el mecanismo de reacción partiendo de los compuestos bifuncionales 2-cetona (IV) y tereftalaldehído (V) en medio alcalino.

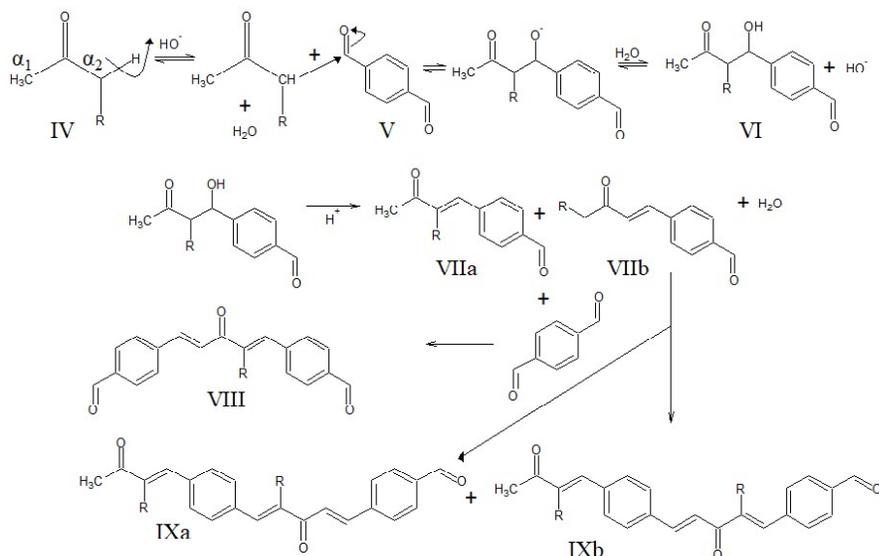


Fig. 2. Reacción CS entre una 2-cetona (IV) y tereftalaldehído (V) para dar una β -hidroxicetona (VI) y su posterior deshidratación para dar cetonas α - β insaturada (VII a y VII b), y productos de subsecuentes condensaciones (VIII, IXa y IXb). α_1 y α_2 : carbonos alfa al carbonilo de la 2-cetona.

Primero se extrae un protón de un carbono α del carbonilo de la cetona y el anión resultante produce un ataque nucleofílico a uno de los carbonilos del tereftalaldehído para formar un nuevo anión que se hidrata para formar un β -hidroxicetona (VI); en seguida, en medio ácido, el compuesto VI se deshidrata para formar una cetona α - β insaturada, dependiendo del hidrógeno extraído (protón sobre CH_3 “ α_1 ” o R-CH_2 “ α_2 ”) resultan dos isómeros estructurales (VIIa y VIIb). Al reaccionar cualquiera de estos dos isómeros con otro tereftalaldehído produce solo un isómero estructural (VIII), mientras que de la reacción entre VIIa y VIIb resultan dos isómeros estructurales (IXa y IXb) cuya diferencia es la distancia entre los radicales alquílicos R en la cadena principal, esta isomería recuerda a la isomería cabeza-cabeza, cola-cola del poli-cloruro de vinilo.

Si analizamos los posibles estereoisómeros del compuesto 4-[2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído (VIIa en figura 2), utilizándolo como modelo de la primera condensación, encontraremos un número grande de posibles estereoisómeros, en primera instancia la isomería *zusammen-entgegen* (Z/E) del doble enlace vecino al anillo aromático, así tenemos las estructuras a-d mostradas en la figura 3 como estereoisómeros del 4-[(1E)-2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído, mientras que las dos estructuras de la derecha (3e y 3f) corresponden estereoisómeros del 4-[(1Z)-2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído; la diferencia entre 3e y 3f es la dirección del carbonilo respecto al doble enlace, que por ser parte del orbital π deslocalizado a través de toda la molécula, han de considerarse estereoisómeros, lo mismo aplica para las estructuras 3a y 3b así como para las estructuras 3c y 3d. Además, la diferencia entre las estructuras 3a y 3c, y 3b y 3d, es la orientación del doble enlace respecto al radical 4-formilfenil; un ejercicio de tratar de sobreponer alguna de las estructuras 3a a 3d utilizando el software ArgusLab,¹⁴ habiendo optimizado geometrías mediante el método parametrizado PM3, mostró que las 6 estructuras son diferentes.

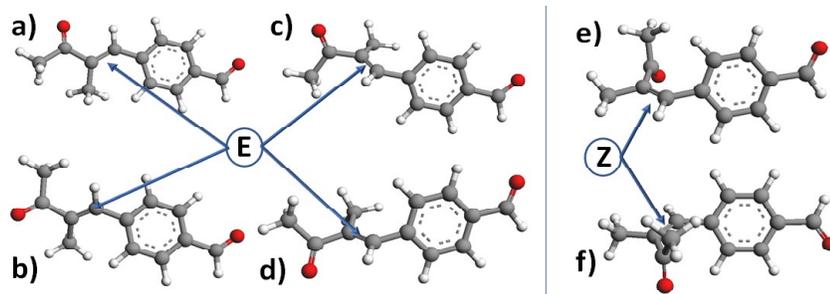


Fig. 3. Los 6 estereoisómeros de la 4-[2-metil-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído: a-d: entgegen, e y f: zusammen.

De lo expuesto en el párrafo anterior, considerando la isomería estructural planteada en la figura 3 y las reacciones de condensación subsecuentes hasta la formación de un oligómero o polímero, podemos decir que una molécula de un pCS puede tener un gran número de configuraciones debido a la isomería estructural y a la estereoisomería. Se debe considerar también que cuando hay unidades estructurales terminales provenientes de la 2-cetona, el equilibrio ceto-enólico produce un isómero químico producto de la tautomería (figura 4).

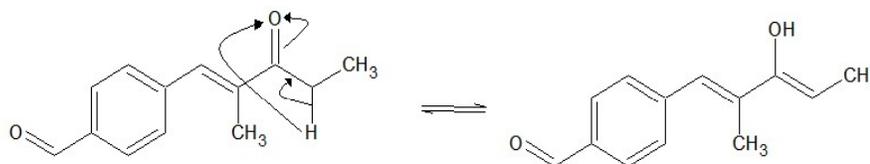


Fig. 4. El equilibrio ceto-enólico.

Es posible establecer los isómeros favorecidos a partir de la estabilidad y geometría de los intermediarios de reacción, por ejemplo la estabilidad de los carboaniones en el primer paso de la condensación es: $R - H_2\dot{C}^- > R_2 - H\dot{C}^-$ favoreciendo la extracción del hidrógeno α_1 de la estructura IV (figura 2). Los isómeros E debido al efecto estérico son más estables que los Z, aunque todos los isómeros son posibles variando solo la población de cada uno de ellos.

Así, los polímeros aquí analizados se pueden representar por la fórmula estructural de la figura 5, aunque recordando las isomerías estructurales y estereoisomerías planteadas en los párrafos anteriores. Los nombres de estos polímeros se establecen de acuerdo a los monómeros de que provienen, esto es: poli-(tereftalaldehído – metil alquil cetona).

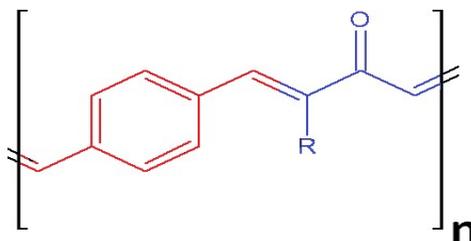


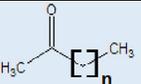
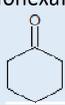
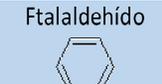
Fig. 5. Unidad repetitiva de los pCS sintetizados, cada color indica cada unidad estructural.

METODOLOGÍA

Materiales

Los pCS preparados mediante los procedimientos reportados previamente,^{12,13} se identifican con el siguiente formato: “cTXX”, donde “c” indica la isomería del dialdehído aromático, (o: orto, m: meta y p: para), T no cambia y XX es un número que indica el número de carbonos de la 2-cetona utilizada, así por ejemplo el polímero resultado de la reacción Claisen-Schmidt del isoftalaldehído con la 2-undecanona se representa como oT11, en el caso de haber usado ciclohexanona la abreviatura será pTC6. Por su parte los compósitos de nanopartículas de ferritas de Fe, Co se elaboraron exclusivamente con el polímero pT11’ y se hicieron en concentraciones de las ferritas de 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1.0 %w/w, estos se representan como: MmSMONxx, donde “Mm” es el elemento metálico en la ferrita (Fe o Co) y xx es el contenido de nanopartículas de la ferrita (% w/w) multiplicada por 10. El polímero pT11 se preparó partiendo de un exceso de 2-undecanona respecto al dialdehído¹² y el polímero pT11’ con cantidades estequiométricas.¹³ En la tabla I se presentan los pCS utilizados en este trabajo.

Tabla I. Identificación de polímeros de acuerdo l los di-aldehdos y cetonas precursores.

Di-aldehído	2-cetonas 						Ciclohexanona 
	n = 0	n = 1	n = 3	n = 5	n = 8 ^(a)	n = 9	
Tereftaldehído 	pT03	pT04	pT06	pT08	pT11 y pT11’	pT12	pTC6
Isoftaldehído 		mT04				mT12	
Ftalaldehído 		oT04				oT12	oTC6

INSTRUMENTACIÓN Y PROCEDIMIENTOS

En general, a menos que se especifique otra referencia, el análisis de las posiciones de las bandas y sus características se utilizó el libro “Spectrometric Identification of Organic Compounds”¹⁵

Todos los espectros de infrarojo se obtuvieron en pastilla de KBr en el intervalo de $400 < \bar{\nu} < 4000 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific. En todos los casos se partió de los datos crudos, realizando la corrección general de la línea base, normalizando siempre a la banda asignada al carbonilo cetónico y, en el caso de los espectros de las ferritas puras, se normalizó a la banda más representativa de estiramiento metal-oxígeno. Para mejor apreciación, los espectros se presentan en dos regiones: una de $400 < \bar{\nu} < 2500 \text{ cm}^{-1}$ y la otra de $2000 < \bar{\nu} < 4000 \text{ cm}^{-1}$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la tautomería

En la figura 6 se muestran los espectros del producto obtenido a partir de: a) igual número de moles de tereftalaldehído y 2-undecanona (pT11') y b) con un exceso de 2-undecanona, las asignaciones con sus absorbancias respectivas se reportan en la tabla II. A reserva del análisis del comportamiento de las bandas asignadas con las variables de isomería orto-meta-para y longitud de cadena lateral, observamos que la banda correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilo, " $\nu, \text{O-H}; \bar{\nu} \sim 3410 \text{ cm}^{-1}$ " prácticamente desaparece en la muestra pT11' en relación a la muestra con exceso de la cetona (pT11), esto se puede explicar por la presencia de una mayor cantidad de unidades estructurales terminales de la 2-cetona en la muestra pT11, lo que conlleva a un número mayor de hidrógenos α a carbonilos en esta muestra, y por ende más grupos terminales presentando el equilibrio cetona-enólico (figura 4), es decir más grupos terminales con hidroxilos.

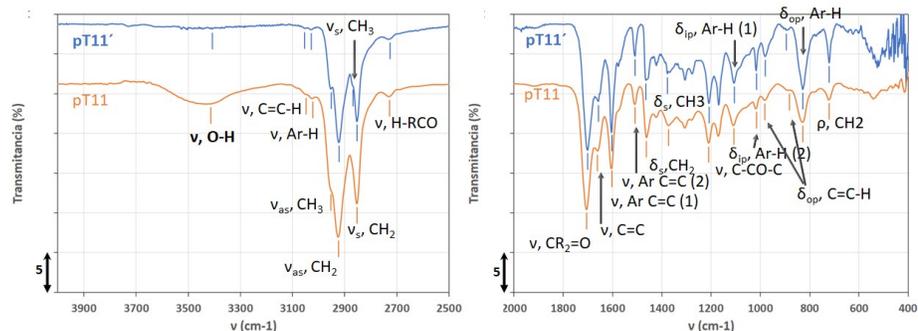


Fig. 6. Espectros FTIR de pT11 sintetizado con relación molar de dialdehído/2-undecanona de: a) 1/1.1 (pT11) y 1/1 (pT11').

Tabla II. Asignaciones con absorbancias de las bandas FTIR de pT11' (cantidades estequiométricas de reactivos) y pT11 con exceso de 2-undecanona.

Asignación	pT11'		pT11		Asignación	pT11'		pT11	
	ν (Cm^{-1})	A	ν (Cm^{-1})	A		ν (Cm^{-1})	A	ν (Cm^{-1})	A
$\nu, \text{O-H}$	3407	0.02	3413	0.11	$\nu, \text{H-RCO}$	2726	0.08	2729	0.07
$\nu_{\text{as}}, \text{CH}_3$	2952	0.39	2953	0.77	$\nu, \text{CR}_2=\text{O}$	1700	1.00	1705	1.00
ν_s, CH_3	2867	0.37			$\nu, \text{C-CO-C}$	1208	0.51	1209	0.35
δ_s, CH_3	1377	0.29	1373	0.24	$\nu, \text{Ar-H}$	3027	0.03	3022	0.07
$\nu_{\text{as}}, \text{CH}_2$	2921	0.90	2924	1.48	$\delta_{\text{ip}}, \text{Ar-H (1)}$	1106	0.35	1107	0.23
ν_s, CH_2	2852	0.67	2852	0.92	$\delta_{\text{ip}}, \text{Ar-H (2)}$	1017	0.26	1016	0.13
δ_s, CH_2	1464	0.33	1462	0.31	$\delta_{\text{op}}, \text{Ar-H}$	827 ^a	0.40	827 ^a	0.21
ρ, CH_2	720	0.21	721	0.08	$\nu, \text{Ar C=C (1)}$	1604	0.78	1603	0.54
$\nu, \text{C=C-H}$	3054	0.02	3049	0.05	$\nu, \text{Ar C=C (2)}$	1508	0.17	1508	0.11
$\nu, \text{C=C}$	1658	0.49	1660	0.41					
$\delta_{\text{op}}, \text{C-C-H}$	980 ^b	0.18	982 ^b	0.09					
	895 ^c	0.03	885 ^c	0.03					

La única otra diferencia entre estos espectros es que en la muestra pT11 alcanza a diferenciarse como hombro la banda correspondiente al estiramiento simétrico C-H de los metilos, “ $\nu_s, CH_3; \bar{\nu} \sim 2867 \text{ cm}^{-1}$ ” la cual está completamente sobrelapada con la banda de los grupos metileno, “ $\nu_s, CH_2; \bar{\nu} \sim 2852 \text{ cm}^{-1}$ ” en la muestra pT11.

Ambas muestras presentan todas las bandas relativas a metilos, metilenos, dobles enlaces trans y tri-sustituídos y anillos aromáticos con dos sustituyentes en posición para, tanto en la región de grupos funcionales ($\bar{\nu} > 2500 \text{ cm}^{-1}$) como en la de huellas digitales ($\bar{\nu} < 2000 \text{ cm}^{-1}$).

ISOMERÍA ORTO, META Y PARA

La figura 7 muestra estructuras con 3 unidades repetitivas del dialdehído y 2 de cetona, para los pCS obtenidos a partir de la 2-butanona (o, m o pT04) y de la 2-dodecanona (o, m o pT12), en ellas se puede apreciar que, además de la posición de los sustituyentes sobre el anillo aromático y la longitud de cadena de R, hay un impedimento estérico que dificulta la polimerización en los isómeros orto y meta.

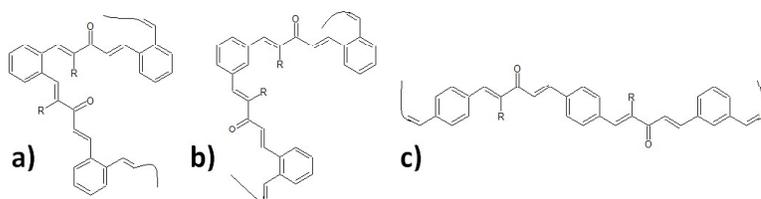


Fig. 7. pCS con 3 unidades estructurales de un dialdehído y 2 unidades estructurales de 2-cetona: a) ftalaldehído/2-cetona, b) isoftalaldehído/2-cetona y c) tereftaldehído/2-cetona.

Al observar los espectros de las muestras en que se utilizaron los isómeros orto, meta y para con exceso de la 2-cetona, (figuras 8 y 9, tabla III), apreciamos en la figura 8 como diferencias principales las bandas de balanceo fuera de plano de los hidrógenos del anillo aromático, coincidiendo con las señales respectivas a orto, meta y para “ $\delta_{op}, Ar-H; \bar{\nu} \sim 750 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu} \sim 795 \text{ y } 698 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \bar{\nu} \sim 827 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente”, solo los polímeros orto presentan la banda característica de estiramiento de carbonilo de un aldehído “ $\nu_s, RHC=O; \bar{\nu} \sim 1763 \text{ cm}^{-1}$ ”, indicando que hay muchas más unidades estructurales terminales aldehídicas a pesar del exceso de las 2-cetonas, un indicativo de que probablemente el impedimento estérico evitó la condensación de nuevas unidades de 2-cetona. De la figura 9 se observa que las señales de estiramiento de metilos y metilenos ($2852 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 2972 \text{ cm}^{-1}$) son de muy reducida intensidad para los polímeros oT04, mT04 y pT04 en relación a los polímeros oT12, mT12 y pT12, no presentando la banda “ $\nu_s, CH_3; \bar{\nu} \sim 2873 \text{ cm}^{-1}$ ” en los pCS obtenidos con 2-undecanona, seguramente por sobrelapamiento con la banda “ $\nu_s, CH_2; \bar{\nu} \sim 2926 \text{ cm}^{-1}$ ”, banda que, como era de esperarse, no se presenta en los polímeros de la 2-butanona. Por último, las señales de los grupos hidroxilo “ $\nu, O-H; \bar{\nu} > 3400 \text{ cm}^{-1}$ ” son de menor frecuencia (o número de onda) en los isómeros orto, indicando puentes hidrógeno de mayor energía, igualmente se puede responsabilizar al efecto estérico, pero además a un bajo grado de polimerización alcanzado debido a la pobre solubilidad cuando las cadenas laterales son solo un grupo metilo.

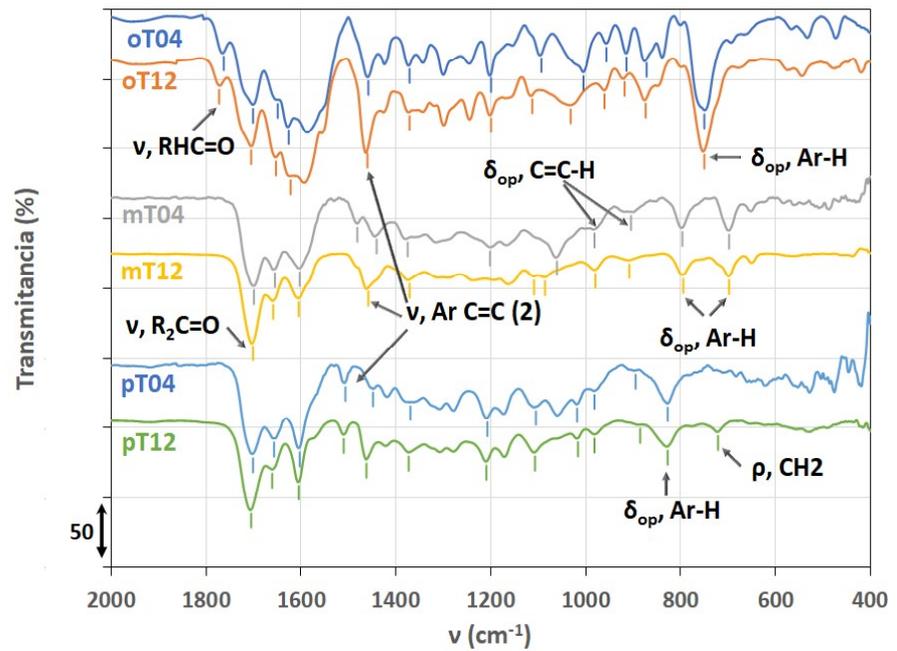


Fig. 8. Espectros FTIR en la región de 400 a 2000 cm^{-1} de los pCS derivados de los isómeros orto, meta y para del dialdehído aromático, teniendo como segundo monómero ya sea 2-butanona o 2-dodecanona.

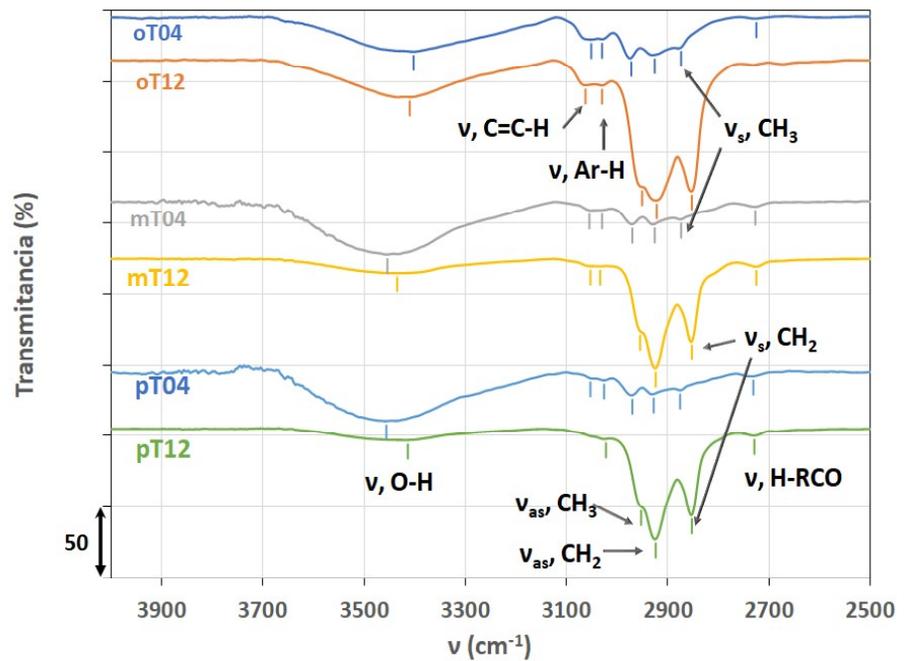


Fig. 9. Espectros FTIR en la región de 2500 a 4000 cm^{-1} de los pCS derivados de los isómeros orto, meta y para del dialdehído aromático, teniendo como segundo monómero ya sea 2-butanona o 2-dodecanona.

Tabla III. Principales señales que sufren cambios de los pCS obtenidos a partir de: orto, meta o para dibenzaldeído y de las cetonas 2-butanona y 2-dodecanona.

Asignación	oT04		oT12		mT04		mT12		pT04		pT12	
	v (Cm ⁻¹)	A										
v, O-H	3402	0.27	3410	0.30	3454	0.46	3435	0.10	3456	0.42	3413	0.08
v _{as} , CH ₃	2972	0.33	2951	2.23	2970	0.17	2954	0.71	2970	0.18	2952	0.79
v _s , CH ₃	2873	0.23			2873	0.13			2875	0.14		
δ _{as} , CH ₃					1441	0.31	1371	0.21	1448	0.18	1462	0.32
v _{as} , CH ₂	2925	0.30	2922	4.46	2925	0.17	2924	1.48	2927	0.17	2924	1.49
v _s , CH ₂			2852	2.58			2852	0.86			2852	0.93
ρ, CH ₂											721	0.08
v, RHC=O	1763	0.29	1772	0.21								
v, C-CO-C	1199	0.52	1199	0.51	1201	0.44			1207	0.47	1209	0.34
v, Ar C-C (2)	1458	0.57	1460	1.07	1481	0.20	1458	0.28	1506	0.13	1510	0.10
δ _{op} , C=C-H	957 ^d	0.21	960 ^d	0.26	982 ^d	0.25	980 ^d	0.12	982 ^d	0.20	982 ^d	0.10
	872 ^e	0.36	874 ^e	0.35	796 ^e	0.24	795 ^e	0.17	827 ^e	0.32	827 ^e	0.20
δ _{op} , Ar-H	750 ^a	1.11	750 ^a	1.09	796 ^b	0.24	794 ^b	0.17	827 ^c	0.32	827 ^c	0.20
					698 ^b	0.27	698 ^b	0.18				
δ _{ip} , Ar-H (2)	1005	0.51	1032	0.41					1018	0.33	1016	0.13

LONGITUD DE CADENA LATERAL

En las figuras 10 y 11 se muestran los espectros FTIR de las muestras pT03, pT04, pT06, pT08, pT11 y pT12, las asignaciones y absorbancias normalizadas se reportan en la tabla IV. Como se puede apreciar, todas las bandas características de metilos, metilenos, dobles enlaces, anillo aromático y carbonilo se presentan en los espectros, a excepción de los estiramientos de los metilos “v_s, CH₃; $\bar{\nu}$ ~2896 cm⁻¹” en los pCS obtenidos con cetonas de 4 o más átomos de carbono por solapamiento con la banda “v_s, CH₂; $\bar{\nu}$ ~2867 cm⁻¹”; igualmente, la banda “v_{as}, CH₃; $\bar{\nu}$ ~2956 cm⁻¹” inicia como una señal débil en la muestra pT03 y al incrementar la longitud de la cadena principal se convierte en hombro de la banda “v_{as}, CH₂; $\bar{\nu}$ ~2927 cm⁻¹”. Por supuesto esto se explica simplemente por el incremento de grupos metileno con el tamaño de la 2-cetona. La banda de estiramiento “v, C=C-H; $\bar{\nu}$ ~3053 cm⁻¹”, aunque parece estar presente en todos los polímeros, solo queda bien definida en pT04 (figura 10).

Como era de esperarse, ninguna banda correspondiente al grupo metileno se presentan el polímero pT03 y la intensidad de todas las bandas correspondientes a este grupo (CH₂) incrementa conforme aumenta el tamaño de la cadena lateral (figura 11); en particular se ha reportado que la banda de torsión “ρ, CH₂; $\bar{\nu}$ ~721 cm⁻¹” solo es observable en secuencias iguales o mayores a 7 metilenos, en este trabajo se observa desde los 2 metilenos contiguos (muestra pT06) e incrementa de intensidad con la longitud de cadena lateral.

Las bandas de estiramiento de los dobles enlaces “v, C=C; 1649 ≤ $\bar{\nu}$ ≤ 1660 cm⁻¹”, aunadas a las de balanceo fuera del plano C=C-H “δ_{op}, C=C-H; $\bar{\nu}$ ~980 cm⁻¹” indican que los dobles enlaces son de isomería trans (E disustituidas), aunque se puede observar alrededor de $\bar{\nu}$ ~890 cm⁻¹ una señal débil que se puede asignar al balanceo C=C-H de dobles enlaces tri sustituidos (E tri sustituidos).

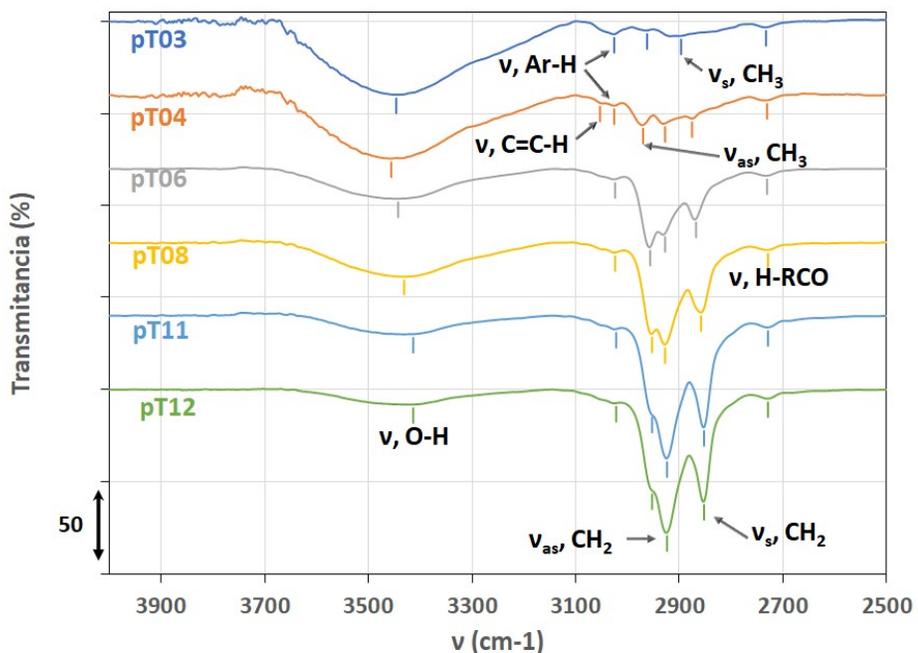


Fig. 10. Espectros FTIR en la región 2500-4000 cm⁻¹ de los pCS obtenidos entre el tereftalaldehído y 2-cetonas de diferente longitud de cadena.

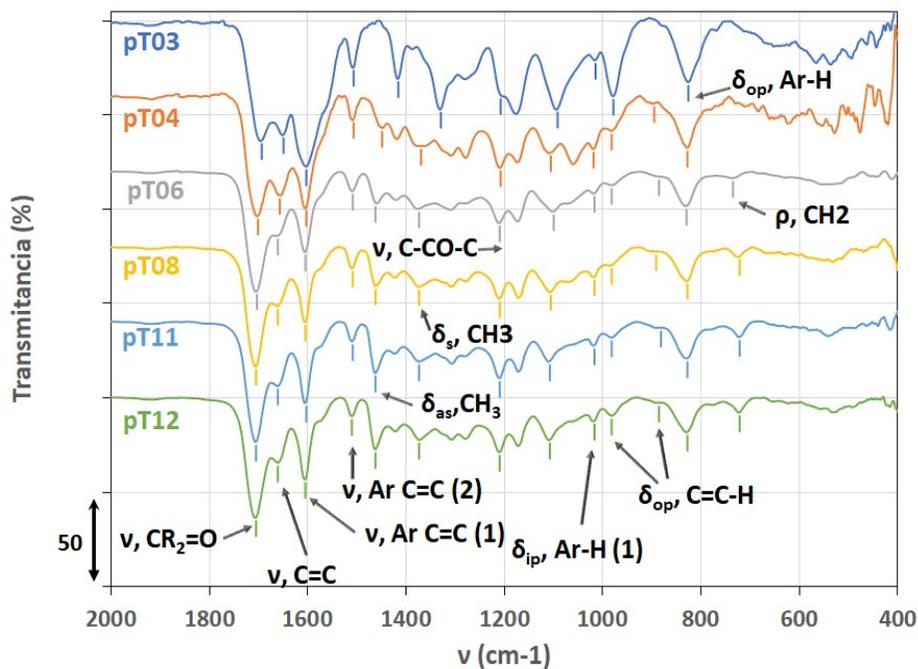


Fig. 11. Espectros FTIR en la región 400-2000 cm⁻¹ de los pCS obtenidos entre el tereftalaldehído y 2-cetonas de diferente longitud de cadena.

La única banda que se mueve claramente de posición hacia menores números de onda (mayor energía) al aumentar el número de carbonos de la cetona es la de estiramientos: ν , O-H. Ya que no hay bandas que se muevan hacia posiciones de menor energía, se puede suponer que los puentes hidrógeno se forman intermolecularmente entre hidroxilos terminales, no con grupos carbonilo o de otra índole.

En la figura 12 se muestra la variación de la razón entre la absorbancia de la señal de cada muestra entre la absorbancia máxima para esa señal en los diferentes pCS (A' , ecuación 2), es decir la variación de A' con el número de carbonos (N_c) que solo puede tomar valores entre 0 y 1.

$$A' = \frac{A}{A_{Max}}$$

En la figura 12a se muestra las señales ν_{as} , CH_3 , ν_{as} , CH_2 , ν_s , CH_2 y ρ , CH_2 , las cuales muestran una clara tendencia a incrementar con N_c . Esta tendencia es de nuevo explicable por el incremento del número de metilenos al incrementar N_c , mientras que en el caso de la banda de estiramiento asimétrico “ ν_{as} , CH_3 ; $\bar{\nu} \sim 2956 \text{ cm}^{-1}$ ” el incremento de intensidad debe ser causado por la contribución por solapamiento de la banda “ ν_{as} , CH_2 ; $\bar{\nu} \sim 2927 \text{ cm}^{-1}$ ”.

Todas las demás señales (figura 12b) presentan un decremento en la intensidad para $N_c \leq 3$, es decir para los pCS: pT03, pT04 y pT06, para después permanecer constantes. Este comportamiento debe estar relacionado a que el incremento de solubilidad con N_c , produce mayores grados de polimerización durante la síntesis,¹² lo que impacta principalmente en las muestras menos solubles (Solubilidad: pT03 \ll pT04 \ll pT06 $<$ pT08 $<$ pT11 $<$ pT12).¹³

NANOCOMPÓSITOS PT11'/FERRITAS

Nanocompósitos con Magnetita (FeSMON).

Los espectros FTIR de los nanocompósitos con Fe_3O_4 en el polímero pT11', obtenido con cantidades estequiométricas de dialdehído y 2-undecanona, se muestran en la figura 13. Se puede observar que la magnetita pura (FeSMON 100 %w/w) presenta cuatro bandas, dos de ellas muy débiles asignadas al estiramiento y balanceo del grupo O-H (“ ν , O-H; $\bar{\nu} \sim 3406 \text{ cm}^{-1}$ ” y “ δ , O-H; $\bar{\nu} \sim 3406 \text{ cm}^{-1}$ ”) y otras dos a 621 cm^{-1} y 546 cm^{-1} asociadas a torsión y estiramientos del Fe-O en el cristal,^{16,17} aunque también se han reportado bandas de estiramiento a “ ν , Fe-O; $\bar{\nu} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ”.¹⁸ Ante las diferencias en asignación de las bandas observadas a $\bar{\nu} \sim 620 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} \sim 565 \text{ cm}^{-1}$ y en el caso de los nanocompósitos a $\bar{\nu} \sim 420 \text{ cm}^{-1}$. En general, debido a los límites del equipo FTIR en cuanto a bajos números de onda, que hacen difícil diferenciar bandas relacionadas a enlaces Fe-O donde el Fe está en posiciones octaédricas y tetraédricas, ambas bandas se asignaron como de estiramiento $\bar{\nu}$ del Fe-O sin distinguir la posiciones de los Fe en la celda unidad.

Todas las bandas relativas al polímero (FeSMON 0% w/w) son constantes en posición e intensidad a excepción de las bandas “ ν , C=C-H; $\bar{\nu} \sim 3053 \text{ cm}^{-1}$ ” que no se presenta en los nanocompósitos y la banda “ ν_s , CH_3 ; $\bar{\nu} \sim 2896 \text{ cm}^{-1}$ ” que está solapada con la banda “ ν_s , CH_2 ; $\bar{\nu} \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ ”. En la tabla V se reportan las posiciones y absorbancias máximas de las bandas de estiramiento O-H y Fe-O.

Tabla IV. Asignación de señales a pCS sintetizado con tereftalaldehído y 2-cetonas con longitudes de cadena, entre 0 y 12.

Asignación	pT03		pT04		pT06		pT08		pT11		pT12	
	v (Cm ⁻¹)	A										
v, O-H	3446	0.51	3456	0.42	3442	0.18	3431	0.20	3413	0.11	3413	0.08
v _{as} , CH ₃	2962	0.05	2970	0.18	2956	0.55	2953	0.69	2953	0.77	2953	0.79
v _s , CH ₃	2897	0.08										
δ _{as} , CH ₃	1416	0.36	1448	0.18								
δ _s , CH ₃	1329	0.63	1369	0.30	1373	0.22	1373	0.24	1373	0.24	1373	0.25
v _{as} , CH ₂			2927	0.17	2927	0.43	2927	0.81	2924	1.48	2924	1.49
v _s , CH ₂			2875	0.14	2868	0.31	2858	0.48	2852	0.92	2852	0.93
δ _s , CH ₂					1462	0.18	1462	0.23	1462	0.31	1462	0.32
ρ _s , CH ₂					735	0.03	721	0.05	721	0.08	721	0.08
v, C=C-H			3053	0.04								
v, C=C	1649	0.92	1657	0.74	1660	0.41	1660	0.38	1660	0.41	1660	0.42
δ _{op} , C=C-H	978 ^a	0.51	982 ^a	0.20	982 ^a	0.07	982 ^a	0.10	982 ^a	0.09	982 ^a	0.10
	895 ^b	0.04	885 ^b	0.03	891 ^b	0.02	881 ^b	0.03	885 ^b	0.03	895 ^b	0.04
v, H-RCO	2733	0.03	2731	0.03	2731	0.04	2729	0.04	2729	0.07	2729	0.05
v, CR ₂ -O	1693	1.00	1701	1.00	1703	1.00	1705	1.00	1705	1.00	1705	1.00
v, C-CO-C	1207	0.50	1207	0.47	1209	0.31	1209	0.32	1209	0.35	1209	0.34
v, Ar-H	3026	0.07	3026	0.06	3024	0.06	3024	0.05	3022	0.07	3022	0.08
v, Ar C=C (1)	1603	1.48	1603	0.88	1605	0.55	1605	0.51	1603	0.54	1605	0.56
v, Ar C=C (2)	1506	0.28	1506	0.13	1508	0.11	1508	0.12	1508	0.11	1510	0.10
δ _{ip} , Ar-H (1)	1092	0.62	1105	0.35	1099	0.24	1105	0.27	1107	0.23	1107	0.25
δ _{ip} , Ar-H (2)	1014	0.23	1018	0.33	1016	0.12	1016	0.17	1016	0.13	1016	0.13
δ _{op} , Ar-H ^c	825	0.39	827	0.32	829	0.20	827	0.19	827	0.21	827	0.20

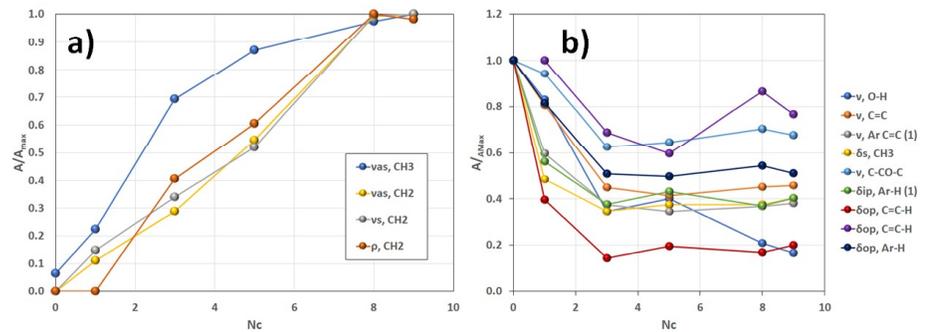


Fig. 12. Efecto del número de carbonos (Nc) en la cadena lateral de los pCS, sobre la intensidad de las señales FTIR.

La banda de estiramiento O-H, situada en “v, O-H; $\bar{\nu} \sim 3407 \text{ cm}^{-1}$ ”, es casi imperceptible en la magnetita y el polímero puro. Esta misma banda sufre un corrimiento bastante pronunciado hacia mayores ν para todos los nanocompuestos, situándose en una posición “v, O-H; $\bar{\nu} \sim 3724 \text{ cm}^{-1}$ ”, indicando una menor energía de enlace.

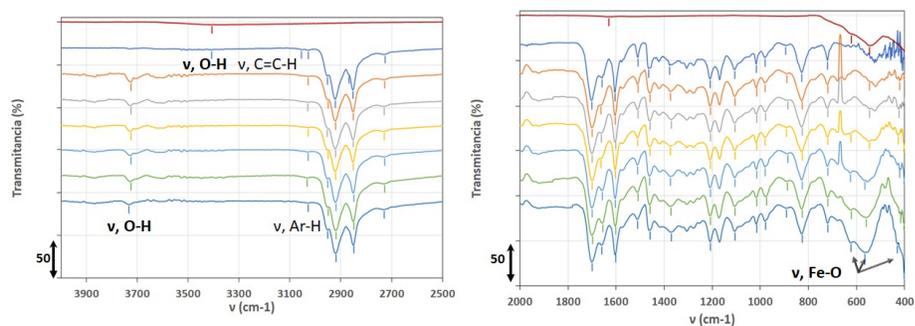


Fig. 13. Espectros FTIR de la magnetita y siete nanocompuestos con diferentes contenidos de magnetita, en las gráficas se indica la concentración de FeSMON en % w/w.

Por su parte, las bandas correspondientes a las vibraciones Fe-O en la magnetita son dos, una a “v, Fe-O (1); $\bar{\nu} \sim 623 \text{ cm}^{-1}$ ” y “v, Fe-O (2); $\bar{\nu} \sim 548 \text{ cm}^{-1}$ ”, la banda a 621 cm^{-1} no es apreciable en contenidos de FeSMON menores a 0.1 % w/w, la banda Fe-O (2) es detectable en todo el rango de composición y en los compósitos es posible detectar una tercer banda “Fe-O (3)” aproximadamente $\bar{\nu} \sim 426 \text{ cm}^{-1}$, las tres bandas Fe-O son constantes en cuanto a posición y su intensidad incrementa con el contenido de FeSMON (figura 14).

El comportamiento antes descrito indica que en los nanocompuestos con FeSMON se dan interacciones entre pT11’ y la superficie de las nanopartículas, formándose interacciones tipo puente hidrógeno con el polímero, resultando así en las bandas v, O-H a 3725 cm^{-1} y la modificación de la estructura de bandas correspondientes a v, Fe-O (1), Fe-O (2) y Fe-O (3), las cuales consistentemente incrementan en intensidad con el contenido de FeSMON.

Tabla V. Posiciones y absorbancias de las bandas de estiramiento O-H y Fe-O en los nanocompuestos FeSMON.

Muestra	Contenido De Fe3O4 (% w/w)	Banda							
		v, O H		v, Fe-O (1)		v, Fe-O (2)		v, Fe-O (3)	
		$\bar{\nu} (\text{Cm}^{-1})$	A						
pT11’	0	3407	0.02	-	-	-	-	-	-
FeSMON	100	3406	0.06	621	0.18	548	0.39	-	-
FeSMON01	0.01	3725	0.10	-	-	546	0.13	420	0.13
FeSMON05	0.05	3725	0.07	-	-	546	0.13	422	0.13
FeSMON1	0.10	3725	0.07	623	0.10	546	0.20	426	0.12
FeSMON025	0.25	3725	0.07	625	0.28	565	0.40	420	0.24
FeSMON5	0.50	3725	0.07	621	0.44	559	0.58	417	0.51
FeSMON10	1.00	3732	0.04	623	0.55	565	0.75	430	0.57

NANOCOMPÓSITOS CON FERRITA DE COBALTO (COSMON)

En la figura 15 se muestran los espectros FTIR de los nanocompuestos CoSMON que, a diferencia de los obtenidos con la magnetita, presentan claramente una banda de estiramiento del carbonilo aldehídico en “v, RHC=O; $\bar{\nu} \sim 1742 \text{ cm}^{-1}$ ” para composiciones mayores a 0.05%w/w.

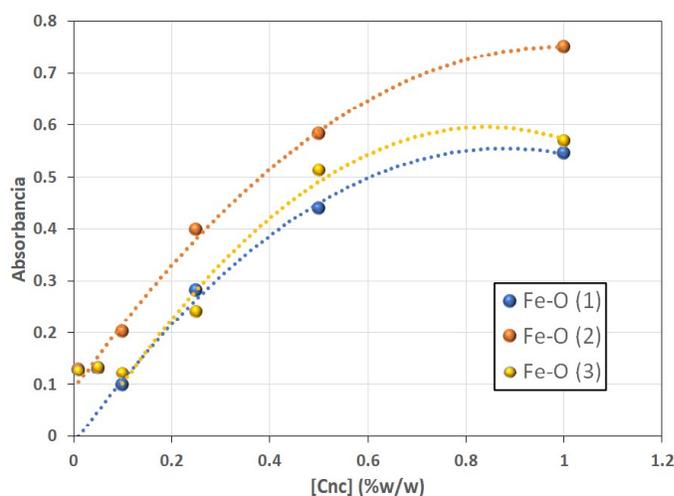


Fig. 14. Efecto de la concentración de FeSMON en las bandas de vibraciones Fe-O en nanocompuestos pT11'/FeSMON.

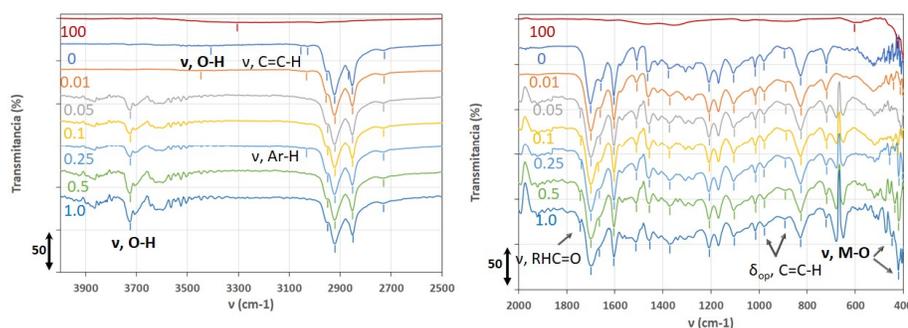


Fig. 15. Espectros FTIR de la ferrita de cobalto y siete nanocompuestos con diferentes contenidos de ferrita; en las gráficas se indica la concentración de CoSMON en %w/w.

Para la ferrita de cobalto pura, se observan dos bandas relacionadas a los estiramientos metal – oxígeno, la correspondiente a los sitios tetraédricos “ ν , $M-O_T$; $522 \leq \bar{\nu} \leq 532 \text{ cm}^{-1}$ ” y aquella de los sitios octaédricos “ ν , $M-O_O$; $408 \leq \bar{\nu} \leq 412 \text{ cm}^{-1}$ ”,¹⁹⁻²⁰ Otros autores asignan la banda de menor frecuencia a las vibraciones en sitios tetraédricos y la banda a $322-532 \text{ cm}^{-1}$ a los sitios octaédricos.²¹

En nuestros espectros, las CoSMON presentan una banda débil y ancha a 604 cm^{-1} que no es detectable en ningún nanocompuesto, y otra a 424 cm^{-1} , que en los nanocompuestos parece dividirse en dos, una a $413-420 \text{ cm}^{-1}$ que llamaremos ν , M-O (1) y otra a $442-457 \text{ cm}^{-1}$, que llamaremos ν , M-O (2).

La presencia en los nanocompuestos de la banda “ ν , RHC=O; $\bar{\nu} \sim 1742 \text{ cm}^{-1}$ ”, podría ser indicativo de alguna modificación de modos rotacionales que cambien ligeramente la forma de la banda del carbonilo de las cetonas a 1700 cm^{-1} , aunque habría que hacer más experimentación para afirmarlo.

la absorbancia de la banda ν , O-H incrementa con el contenido de CoSMON (figura 16). Por su parte, las bandas adjudicadas a las nanopartículas (M-O (1) y M-O (2)) son constantes en posición, incrementando la absorbancia con la concentración de CoSMON (figura 17).

Estas observaciones indican de nuevo que las bandas adjudicadas a la ferrita están correctamente asignadas (tabla VI) y que las interacciones CoSMON-pCS son del tipo puente hidrógeno.

Tabla VI. Posiciones y absorbancias de las bandas de estiramiento O-H y Fe-O en los nanocompuestos CoSMON.

Muestra	Contenido De Fe3O4 (% w/w)	Banda							
		ν, O H		ν, Fe O (1)		ν, Fe O (2)		ν, Fe O (3)	
		$\bar{\nu}$ (Cm ⁻¹)	A						
pT11'	0	3407	0.02	-	-	-	-	-	-
FeSMON	100	3406	0.06	621	0.18	548	0.39	-	-
FeSMON01	0.01	3725	0.10	-	-	546	0.13	420	0.13
FeSMON05	0.05	3725	0.07	-	-	546	0.13	422	0.13
FeSMON1	0.10	3725	0.07	623	0.10	546	0.20	426	0.12
FeSMON025	0.25	3725	0.07	625	0.28	565	0.40	420	0.24
FeSMON5	0.50	3725	0.07	621	0.44	559	0.58	417	0.51
FeSMON10	1.00	3732	0.04	623	0.55	565	0.75	430	0.57

CONCLUSIONES

Además del análisis de isomería de los polímeros Claisen-Schmidt, utilizando la rutina en un software comercial desarrollada, fue posible hacer una asignación muy precisa de la gran mayoría de las bandas FTIR de los polímeros Claisen-Schmidt (metilos, metilenos, aromáticos, carbonilos y dobles enlaces, y de sus mezclas con nanopartículas de dos ferritas (magnetita y ferrita de cobalto), detectando diferencias isoméricas: químicas (equilibrio ceto-enólico), estructurales (en cuanto unidades estructurales terminales) y estereoisoméricas E/Z y orto-meta-para), así como identificar como posible interacción específica ferrita-polímero, una del tipo puente hidrógeno con la superficie de las nanopartículas.

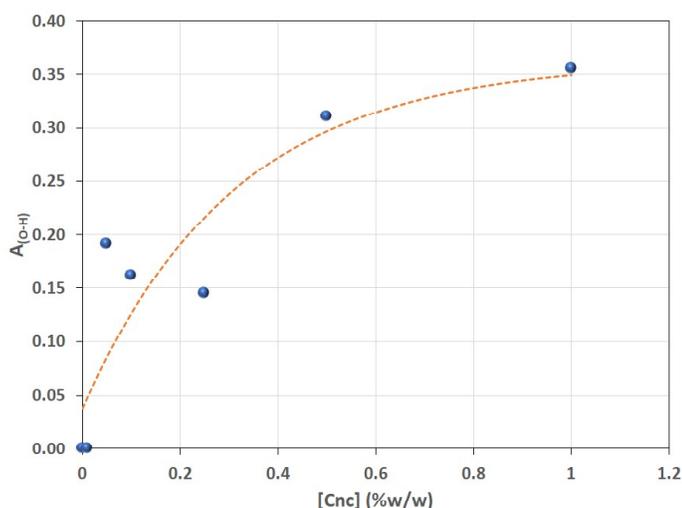


Fig. 16. Efecto de la concentración de CoSMON en la absorbancia de la banda de estiramiento O-H.

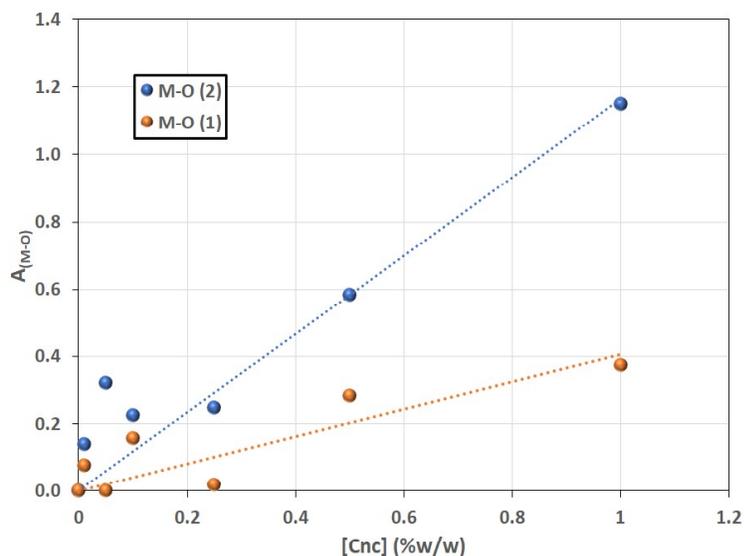


Fig. 17. Efecto de la concentración de CoSMON en la intensidad de las señales M-O (1) y M-O (2).

Una investigación más detallada que incluyera otras técnicas como cromatografía de permeación en gel (GPC), resonancia magnético nuclear (NMR) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), podría acabar de elucidar las interacciones nanopartículas-polímero, cuantificar la cantidad de ferritas y diferenciar con precisión la longitud de cadena lateral en el polímero.

BIBLIOGRAFÍA

1. Takase Y; Tanaka H; Wang T. T; Cais R. E; Kometani J. M, “Synthesis of Conductive Polymers. Lewis Acid Doping of Terephthalaldehyde Polymers”, *Macromolecules*, 20, 2320-2322, (1987).
2. Jones J. I; Tinker P. B, “The benzoin reaction with terephthalaldehyde”, *J. Chem. Soc.*, 1286-1287, (1955).
3. Komura K; Itsuno S; Ito K, “Aldol polymerization as a novel polyaddition based on Mukaiyama aldol reaction and its application to the synthesis of optically active polymer”, *Chem. Commun.*, 35-36, (1999).
4. Komura K; Nishitani N; Itsuno S, “A Novel Approach to the Synthesis of Optically Active Poly(β -hydroxy carbonyl)s by Aldol Polymerization Based on Mukaiyama Aldol Reaction”, *Polymer Journal*, 31, 1045–1050, (1999).
5. Tarabanko M; Tarabanko V; Chernyak M; Kondrasenko A, “Synthesis of a Polyconjugated Polymer by Aldol Condensation of 2,5-Diformylfuran and Acetone”, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 4 (2017) 10) 452-464.
6. González V. A; Cabriales R C; Moggio I; Arias E, “ β -Aldol Condensation as a new Synthetic Approach for the Preparation of Luminescent Oligomers”, *Polymer Bull.*, 58(4), 627-634, (2007).

7. Martínez Ruiz A. E, “Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros Conjugados Vía Condensación Aldólica y Songashira – Hek. Desarrollo de Dispositivos Electroluminiscentes”, MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León (2007)
8. Esquivel-González R, “Síntesis de Polímeros Luminiscentes y su Aplicación en la Construcción de OLED’s”, MSc. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León (2009)
9. García-Hernández V. “Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éster y éter en las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio de la teoría del funcional de la densidad”, Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2010)
10. Cabrales-Gómez R. C, “Elaboración y Caracterización Optoelectrónica de Películas Delgadas de Polímero Semiconductor”, Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2013)
11. Esquivel-González R, “Obtención de Oligómeros y Polímeros Electroluminiscentes Vía Reacciones de Claisen-Schmidt Y Wittig”, Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2013)
12. González Ábrego Manuel E, “Síntesis y modificación de Polímeros y Oligómeros Mediante la Reacción de Claisen-Schmidt”, Dr. Thesis, Universidad Autónoma de nuevo León, Defensa en trámite.
13. Benavides Treviño A, “Síntesis de Nanocompuestos Bifuncionales Magnético-Luminiscentes, Basados en Ferritas en Una Matriz de Polímero Claisen-Schmidt”. Dr. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, Defensa en trámite
14. Thompson Mark, ”ArgusLab”, free software, <http://www.arguslab.com/arguslab.com/ArgusLab.html>
15. Silverstein R. M; Webster F. X; Kiemle D.J, “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, Editorial John Wiley & Sons Inc., Séptima edición, Danver M.A., USA, (2005)
16. Patrikiadou E; Patrikidou A; Hatzidaki E; Papandreou D. N; Zaspalis V; Nalbandian L, “Magnetic nanoparticles in Medical Diagnostic applications. Synthesis, characterization, functionalization and proteins conjugation”, *Current Nanoscience*, 12(4), 455-468, (2016).
17. Atta A. M; El-Mahdy G. A; Al-Lohedan H. A; El-Saeed A. M, “Preparation and Application of Crosslinked Poly(sodium acrylate)-Coated Magnetite Nanoparticles as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel Alloy”, *Molecules*, 20, 1244-1261, (2015).
18. Stoia M; Istrate R; Pașcurariu C, “Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy”, *J Therm Anal Calorim*, 125, 1185–1198, (2016).
19. Nguyen Thi To Loan N. Q; Nguyen Thi Hien Lan; Nguyen Thi Thuy Hang; Nguyen Quang Hai; Duong Thi Tu Anh; Vu Thi Hau; Lam Van Tan; Thuan Van Tran, “CoFe₂O₄ Nanomaterials: Effect of Annealing Temperature on Characterization, Magnetic, Photocatalytic, and Photo-Fenton Properties”, *Processes*, 7, 885, (2019).

20. Kalam, A; Al-Sehemi A. G; Assiri M; Du G; Ahmad T; Ahmad I; Pannipara M, “Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light”. *Results Phys.*, 8, 1046–1053, (2018).
21. Vinosha P. A; Mary G. I. N; Mahalakshmi K; Mely1 L. A; Das S. J, “Study on Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Technique for Photo-Fenton Application²⁶”, *M.M.S.E.*, 9 (1), (2017).

