



*UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO*



FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA

TESIS

**“PRODUCCIÓN DE NANOFIBRAS DE PVA
FUNCIONALIZADAS CON *MESO*-DIPIRROMETANOS
COMO RECONOCEDORES MOLECULARES
COLORIMÉTRICOS”**

*PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACOBIOLOGO*

*PRESENTA
SANTIAGO BEDOLLA GUZMÁN*

*D.C. JANETT BETZABE GONZÁLEZ CAMPOS
DIRECTORA DE TESIS*

*D.C. MARIO VALLE SÁNCHEZ
CODIRECTOR DE TESIS*

MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO

JULIO 2022



El presente trabajo fue realizado en conjunto de los laboratorios de Polímeros y Materiales y Diseño Molecular del Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Bajo la asesoría de D. C. Janett Betzabé González Campos y coasesoría del D.C. Mario Valle Sánchez.

Para la realización de la presente Tesis de Licenciatura se recibió financiamiento del proyecto CONACYT A1-S-21825, mediante la beca No. 30101.

RESUMEN

Algunos compuestos orgánicos son capaces de experimentar interacciones con la luz, especies iónicas o campos electromagnéticos para cambiar su conformación o estado de oxidación de manera reversible entre isómeros estables asociados con propiedades diferentes entre ellos. Estas moléculas, denominadas sensores moleculares, son de especial interés para el diseño de materiales inteligentes por ser capaces de desencadenar cambios en las propiedades macroscópicas de los materiales, pasando de los sistemas supramoleculares en solución a las superficies y finalmente a materiales más complejos.

Ciertos sensores moleculares se ajustan a conceptos desarrollados por la química supramolecular, dentro de los cuales se incluyen ciertas especies iónicas de interés biológico que pueden ser reconocidas selectivamente mediante algunos grupos funcionales, tal es el caso el grupo NH del compuesto heterociclo llamado pirrol. El pirrol es un bloque sintético que puede experimentar cambios electroquímicos, lo que lo hace un candidato excelente para su anclaje a superficies poliméricas para la generación de estructuras avanzadas.

Por otra parte, el alcohol polivinílico (PVA) es un polímero sintético de fácil procesamiento, biodegradable, biocompatible, con alto grado de transparencia óptica y altamente electrohilable, lo que permite la producción de colecciones de nanofibras; estructuras nanométricas tridimensionales de alto valor tecnológico. La presencia de grupos hidroxilo en la cadena de PVA permite su funcionalización superficial mediante el anclaje covalente de una gran variedad de moléculas usando métodos amigables con el medio ambiente.

El presente trabajo describe la obtención de materiales híbridos (PVA-*m*DPM). La funcionalización superficial de las nanofibras de PVA con *meso*-dipirrometanos se llevó a cabo mediante la formación de ésteres borónicos, empleando al ácido 4-formilfenil borónico como anclaje. Se discute la influencia de los parámetros de electrohilado en la morfología de las colecciones de nanofibras y las propiedades supramoleculares de los híbridos generados, que permiten destacar su potencial aplicación como dispositivos de reconocimiento iónico.

Palabras clave: Membranas, polímeros, materiales inteligentes, quimiosensores, supramolecular.

ABSTRACT

Some organic compounds are able to experience interactions with light, ionic species or magnetic fields to change their conformation or oxidation state reversibly between stable isomers associated with different properties between them. These molecules, called molecular sensors, are of particular interest for the design of smart materials because they are able to activate changes in the macroscopic properties of materials, moving from supramolecular systems in solutions

Several molecular sensors are in line with concepts developed by supramolecular chemistry, including the fact that certain ionic species of biological interest can be selectively recognized by some functional groups, such is the case of the NH group of the heterocycle compound called pyrrole. Pyrrole is a synthetic building block that can undergo electrochemical changes, which makes it an excellent candidate for attachment to polymeric surfaces to generate advanced structures.

On the other hand, polyvinyl alcohol (PVA) is a synthetic polymer that is easy to process, biodegradable, biocompatible, with a high grade of optical transparency and highly electrospinnable, which allows the production of nanofiber collections; three-dimensional nanometric structures with high technological value. In addition, the presence of branched hydroxyl groups along the central chain of PVA allows its surface functionalization through the covalent attachment of a wide variety of molecules under ecofriendly reaction conditions.

The present work describes the production of hybrid materials (PVA-mDPM). The surface modification of PVA nanofibers with meso-dipyrromethanes was carried out by the formation of boronic esters, using 4-formylphenyl boronic acid as anchoring component. The influence of the electrospinning parameters on the morphology of the nanofiber collections and the supramolecular properties of the generated hybrids are discussed, which allow highlighting their potential application as ionic recognition devices.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE ESQUEMAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	VII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
FÓRMULAS QUÍMICAS	IX
LISTA DE MOLÉCULAS.....	X
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	5
ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	6
NANOFIBRAS	6
ELECTROSPINNING	7
APLICACIONES DE LAS NANOFIBRAS.....	10
ALCOHOL POLIVINILICO (PVA).....	11
NF-PVA FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO BORÓNICO.....	13
RECONOCEDORES IÓNICOS.....	14
DIPIRROMETANOS.....	16
QUINONAS.....	17
PIRROLILQUINONAS	18
PEREZONA	19
HIPÓTESIS	21
OBJETIVOS	22
OBJETIVO GENERAL.....	22
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
METODOLOGÍA.....	23
ESQUEMA GENERAL DE SÍNTESIS.....	24
REACTIVOS	25
DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
ELECTROHILADO.....	25
SÍNTESIS.....	26
FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS.....	30
CARACTERIZACIÓN	34

DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	35
TRANSPARENCIA DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS EN VIDRIO ITO	35
MICROESTRUCTURAS DE PVA	36
<i>MESO</i> -DIPYRROMETANOS.....	38
PIRROLILPEREZONA.....	41
<i>m</i> DPM DE PEREZONA	43
FUNCIONALIZACIÓN DE NANOFIBRAS	48
MICROESTRUCTURA DE MATERIALES HÍBRIDOS	51
ESPECTROSCOPÍA IR	52
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	55
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	57
PERFIL UV/VIS.....	58
COMPUESTO 8 + ANIONES	60
COMPUESTO 8 + CATIONES.....	62
COMPUESTO 8 + IONES.....	63
CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFÍA.....	66
ANEXOS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Áreas de aplicación de NF-PVA.⁶
- Figura 2. Estructura general de la p-benzoquinona y perezona **1**.
- Figura 3. Zonas de reconocimiento de la pirrolilquinona.¹³
- Figura 4. Proceso de electrohilado de NF.
- Figura 5. Cono de Taylor.
- Figura 6. Medición de reconocimiento molecular
- Figura 7. Planta Perezia y estructura de la perezona **1**.
- Figura 8. Comparativa de transparencia entre los diferentes ITO's (ITO solo, ITO/NF-PVADMSO y ITO/NF-PVA/H₂O).
- Figura 9. Espectro UV/Vis del ITO con y sin las colecciones de NF-PVA.
- Figura 10. Colección de nanofibras de PVA/H₂O e histograma de distribución de diámetro.
- Figura 11. Microfotografías de FESEM de NF-PVA obtenidas a partir de disoluciones acuosas con distinta concentración de DMSO: a) 4%v/v y b) 6%v/v.
- Figura 12. Microfotografía de FE-SEM de NF-PVA/DMSO 8%v/v e histograma de NF-PVA/DMSO 8%v/v.
- Figura 13. Espectro RMN 1H de mDPMFBA **4**.
- Figura 14. perezona **1** y pirrolilperezona **2**.
- Figura 15. Espectro de RMN 1H de pirrolilperezona **2**.
- Figura 16. Compuestos a) **5** y b) **8**.
- Figura 17. Espectro RMN 1H del compuesto **8**.
- Figura 18. Comparación de los espectros de los compuestos **1**, **2**, **5** y **8**.
- Figura 19. a) NF-PVA/DMSO al 8%v/v; b) Material híbrido **9**; c) Material híbrido **11**.
- Figura 20. Espectroscopía IR de NF-PVA, mDPMFBA **4**, NF-PVA/mDPMFBA **10**.
- Figura 21. Espectroscopía IR de los materiales NF-PVA, mDPPZFBNE **8** y NF-PVA/mDPPZMFBA **11**.
- Figura 22. Análisis Termogravimétrico (TGA) de materiales electrohilados de PVA y del material híbrido PVA/mDPMFBA **10**.
- Figura 23. Análisis Termogravimétrico (TGA) de NF-PVA y del híbrido PVA/mDPPZMFBA **11**
- Figura 24. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de materiales electrohilados de PVA y del material híbrido funcionalizado PVA/mDPMFBA **10**.
- Figura 25. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de NF-PVA y del híbrido PVA/mDPPZMFBA **11**.
- Figura 26. Microfotografías obtenidas mediante FE-SEM e histogramas correspondientes de a) NF-PVA (CTRL2), b) NF-PVA/mDPMFBA **10** y c) NF-PVA/mDPPZMFBA **11**.
- Figura 27. Espectroscopía UV/Vis de los compuestos **1**, **2** y **8**.
- Figura 28. a) Preparado de **8** en MeCN con sol iónicas; b) Preparados expuestos a luz UV de longitud corta; c) Preparados expuestos a luz VU de longitud larga.
- Figura 29. Perfil UV/Vis compuesto **8** vs aniones.⁹⁶

Figura 30. Perfil UV/Vis de compuesto **8** vs cationes.⁹⁶

Figura 32. Perfil UV/Vis de compuesto **8** vs iones.⁹⁶

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formación de meso-dipirrometanos.

Esquema 2. Sistema redox de la p-benzoquinona / p-benzohidroquinona.

Esquema 3. Interacción de la membrana polimérica funcionalizada con un reconocedor molecular.

Esquema 4. Condensación (propuesta) de mDPMFBA **4** a partir de 4-FFBA **3**.

Esquema 5. Mecanismo (propuesta) de reacción de **4**.

Esquema 6. Condensación (propuesta) de la pirrolil-quinona.

Esquema 7. Síntesis de mDPPZMFBA **5** a partir de los compuestos **3** y **2**.

Esquema 8. Condiciones de reacción de NF-PVA/DMSO con **4**.

Esquema 9. Condiciones de reacción de NF-PVA/DMSO con **7**.

Esquema 10. Mecanismo de reacción (propuesta) de la esterificación de mDPM sobre NF-PVA para la obtención de los híbridos (**10** y **11**).

Esquema 11. Mecanismo de reacción (propuesta) de la funcionalización de NF-PVA con **6** u **8**.

Esquema 12. Funcionalización multipasos de NF-PVA para la obtención de los híbridos **10** y **11**.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros De Solución Viscoelástica.

Tabla 2. Propiedades Físicoquímicas Del Alcohol Polivinílico.

Tabla 3. Tipos De Materiales Cromogénicos.⁴⁹

Tabla 4. Comparativa De Métodos De Síntesis De mDPM.

Tabla 5. Absorbancias Máximas De Las Soluciones Iónicas.

Tabla 6. Absorbancias Máximas De Soluciones De **8** + Cationes.

Tabla 7. Absorbancias Máximas De Soluciones De **8**+ Iones.

LISTA DE ABREVIATURAS

#	Número
%	Porcentaje
°C	Grados Celsius
2D	2 Dimensiones
3D	3 Dimensiones
4-FFBA	Ácido 4-formil fenil borónico

A/D	Analógica a digital
BODIPY	4-4-Difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacenos
cm	Centímetro
CTROL	Control
DCM	Diclorometano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPQ	2,3-Di(1H-2-pirrolil) quinoxalina
EAP	Polímero electroactivo
eq	Equivalente químico
g/ml	Gramo sobre mililitro
g/mol	Gramo sobre mol
h	Hora, horas
IR	Infrarrojo
J/(kg·°K)	Joules sobre kilogramo por grado Kelvin
kV	Kilovolts
mDPM	Meso-dipirrometano
mDPMFBA	Ácido meso-di(pirrometano) fenil borónico
mDPMFBNE	Neopentilglicol éster meso-di(pirrometano) fenil borónico
mDPPZMFBA	Ácido meso-di(pirrolilperezona)metil fenil borónico
mDPPZMFBNE	Neopentilglicol éster meso-di(pirrolilperezona)metil fenil borónico
ml	Mililitro
mmol	Milimol
NF	Nanofibras
nm	Nanómetro
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz
OPV	Fotovoltaico orgánico
p/v	Peso sobre volumen
PC	Computadora personal
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
PPZ	Pirrolilperezona
PSS	Poli(estirenosulfato)
pTSA	Ácido paratoluensulfónico
PVA	Alcohol polivinílico
PZ	Perezona
S/cm	Siemens sobre centímetros
TCO	Óxidos conductores transparentes
THF	Tetrahidrofurano
UV/Vis	Ultravioleta/Visible
v/v	Volumen sobre volumen

FÓRMULAS QUÍMICAS

$(-\text{CH}_2\text{CHOH})_n(-\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3)_m$

$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_m$

ITO

CO_2

-NH-

NaHCO_3

Na_2SO_4

CHCl_3

CH_2Cl_2

^1H

Alcohol polivinílico

Oxido de indio y estaño

Dióxido de carbono

Grupo amino

Bicarbonato de sodio

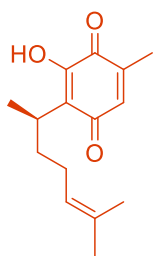
Sulfato de sodio

Cloroformo

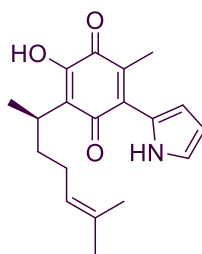
Diclorometano

Protón

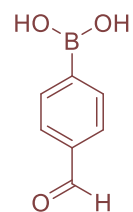
LISTA DE MOLÉCULAS



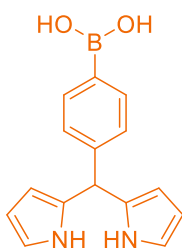
1



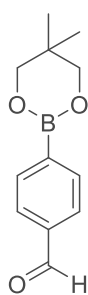
2



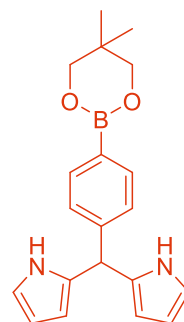
3



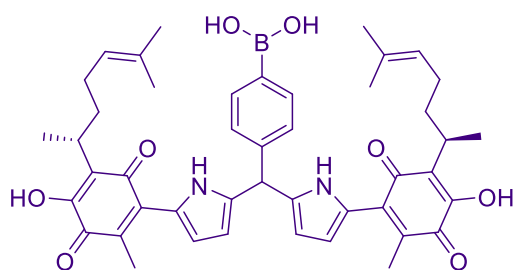
4



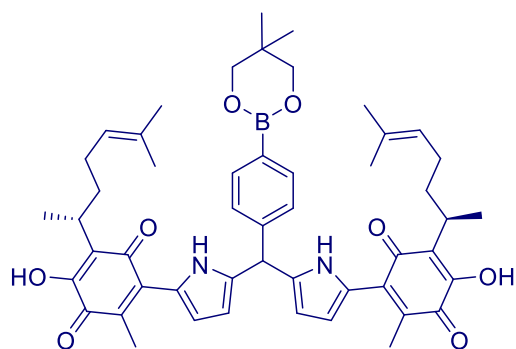
5



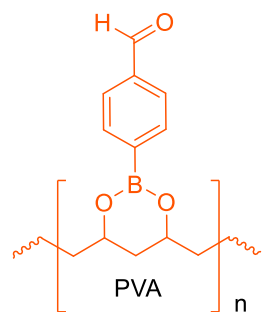
6



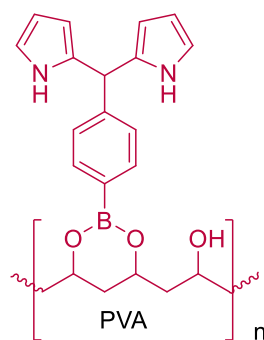
7



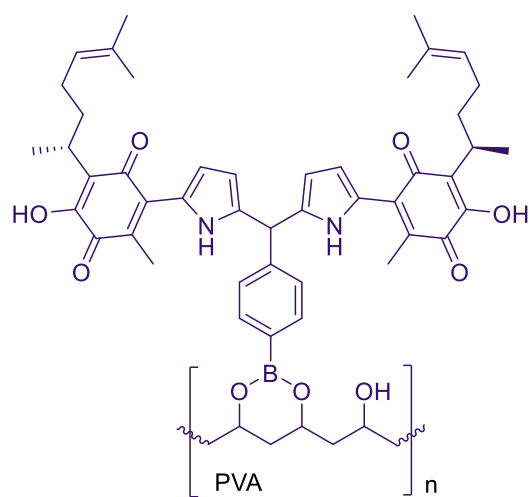
8



9



10



11

INTRODUCCIÓN

La versatilidad que presentan los polímeros para su procesamiento permite la obtención de materiales con una gran variedad estructural. Entre sus diferentes constituciones y disposiciones, los materiales conformados por colecciones de nanofibras son de gran interés debido a que integran microarquitecturas tridimensionales de alta área superficial y mayor rendimiento mecánico como resultado de la organización a escala nanométrica respecto a sus similares de organización macroscópica. Estas propiedades hacen a las colecciones de nanofibras excelentes candidatos como superficies para el anclaje de moléculas de alta eficiencia; como máquinas moleculares y estructuras con capacidad de transducción.¹

Desde inicios del siglo XX la técnica de electrohilado, conocida como *Electrospinning*, se popularizó como el método más efectivo para la producción de colecciones de nanofibras a partir de sus correspondientes disoluciones poliméricas. Esta técnica, permite procesar una amplia variedad de polímeros naturales y sintéticos, sus mezclas y compósitos con materiales cerámicos o metálicos.² Las colecciones de nanofibras resultantes presentan gran potencial para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos, sensores y membranas.³

El PVA es un polímero con características fisicoquímicas óptimas para la obtención de nanofibras, ya que es fácilmente procesable mediante esta técnica, por lo que se describe como un polímero altamente electrohilable. Es un polímero semicristalino e hidrófilo que posee buena estabilidad química y térmica, no es tóxico, es altamente biocompatible y biodegradable. El PVA destaca en las ciencias de los materiales debido a su maleabilidad en la producción de nanoestructuras y estructuras jerárquicas.⁴

La modificación química del PVA mediante estrategias de química convencional, como esterificación, carbamación, eterificación o implementando métodos modernos como la química click, ha permitido la obtención de materiales avanzados con un amplio campo de aplicaciones (Figura 1), tales como dispositivos fotovoltaicos, ingeniería de membranas de adsorción y separación de metales pesados u otros contaminantes, sensores moleculares o químiosensores para detección de iones,

sistemas de suministro de fármacos y otras aplicaciones biomédicas; dichas aplicaciones varían en función del compuesto incorporado en la cadena central.^{5,6} La incorporación de estos compuestos a sustratos poliméricos es de gran impacto para la obtención de sistemas multifacéticos capaces de generar respuestas que pueden medirse desde la escala nanométrica hacia la macroscópica.

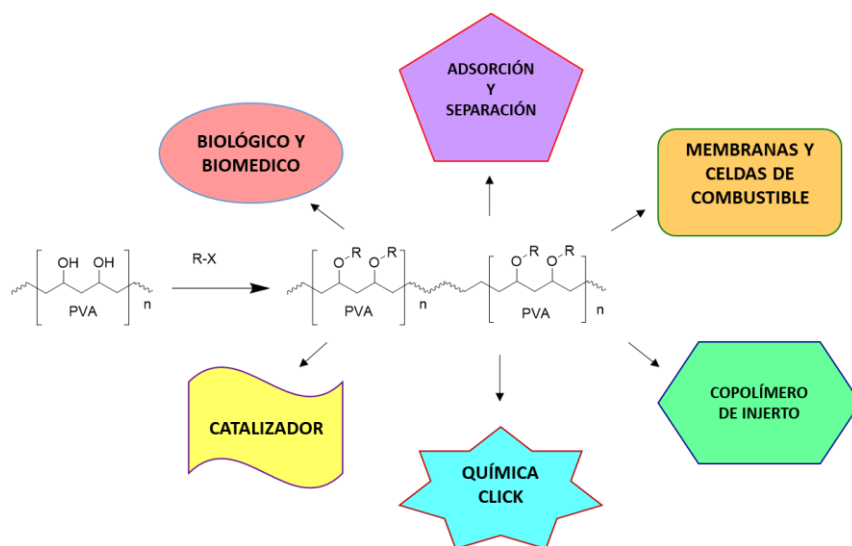


Figura 1. Áreas de aplicación de NF-PVA.⁶

Recientemente se ha centrado considerable atención en la síntesis, diseño y modificación de estructuras químicas capaces de presentar cambios estructurales reversibles inducidos por estímulos externos como luz, calor, radiación, pH, pares salinos, entre otros, lo que ha dado lugar al desarrollo de máquinas moleculares y sensores.⁷

Una gran parte de estas entidades fundamentan su diseño en un principio básico de la química supramolecular conocida como reconocimiento molecular. Los reconocedores moleculares se ajustan a conceptos que indican que ciertas especies iónicas de interés pueden ser reconocidas selectivamente mediante algunos grupos funcionales como el compuesto heterociclo pirrol mediante interacciones por puente

de hidrógeno.⁸ La bondad de este heterociclo radica en su condición de bloque sintético. A su vez, el cambio electroquímico que presentan los productos de adición en los que participa, lo convierten en un excelente candidato para el anclaje a superficies poliméricas para la generación de estructuras avanzadas.⁹

La disposición de los anillos de pirrol en estructuras condensadas denominadas dipirrometanos son de interés significativo en la síntesis como bloques de construcción para una gran cantidad de estructuras aplicadas para la producción de dispositivos de naturaleza electroquímica.¹⁰

A su vez, también se ha incrementado el interés en el estudio de las propiedades que poseen los compuestos extraídos de fuentes naturales, conocidos como productos naturales. Diversos estudios interdisciplinarios han permitido el aprovechamiento de materias primas naturales para el desarrollo industrial con bajo impacto ecológico o la obtención de materiales que permitan aprovechar los recursos energéticos de manera más eficiente.¹¹

En este sentido, de especial atención es un grupo particular al que pertenece el compuesto empleado en este proyecto, el cual es conocido como hidroxiquinona. Las quinonas (Figura 2) son estructuras orgánicas ubicuas en la naturaleza, cuya actividad biológica está estrechamente relacionada con su capacidad química ácido-base y redox. El comportamiento electroquímico derivado del equilibrio de transferencia electrón-proton y su cinética proporcionan información estructural de la molécula y del entorno del proceso, siendo el carácter electroquímico uno de los aspectos principales para catalogarlas como compuestos con gran impacto en el diseño de sensores, reconocedores moleculares y dispositivos electroquímicos.¹²

Particularmente, la perezona **1** es una hidroquinona sesquiterpénica reconocida como el primer metabolito secundario aislado en el continente americano y ha sido objeto de diversos estudios químicos.¹²

La incorporación del pirrol a la perezona ha dado lugar a una molécula receptora de pares salinos de manera simultánea mediante interacciones ácido-base de Lewis,

obteniendo un sensor colorimétrico capaz de presentar un cambio intenso de coloración al interactuar con diversas especies de interés Figura 3.¹³

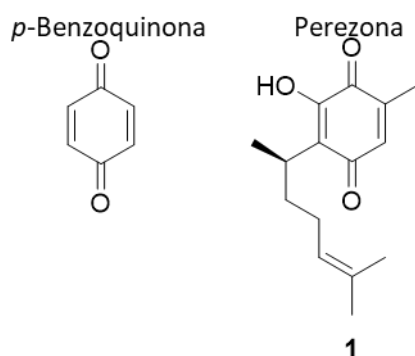


Figura 2. Estructura general de la *p*-benzoquinona y perezona 1.

Considerando tales propiedades, se infiere la motivación de crear materiales híbridos polímero-reconocedor molecular para el estudio de la sinergia entre las propiedades de ambas entidades químicas.

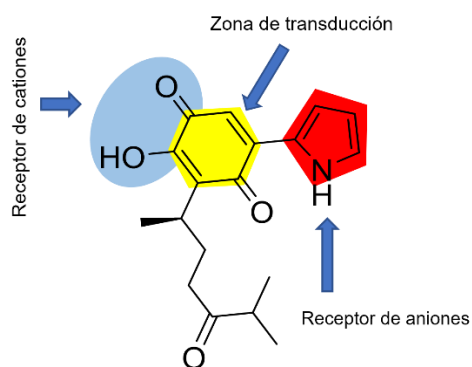


Figura 3. Zonas de reconocimiento de la pirrolilquinona.¹

JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua es un problema global que amenaza a toda la biosfera y afecta a la vida de muchos millones de personas en todo el mundo. La contaminación del agua no sólo es uno de los principales factores de riesgo global de enfermedades y muerte, sino que también contribuye a la continua reducción del agua potable disponible en todo el mundo. Ofrecer soluciones valiosas, fáciles de aplicar y asequibles a menudo sigue siendo un reto. Las tecnologías de depuración de aguas consolidadas y emergentes son aclamadas con insistencia para ofrecer soluciones convincentes al problema de la contaminación del agua y, de hecho, en los últimos años ha surgido un número creciente de enfoques disponibles para el tratamiento de aguas residuales y la depuración del agua.¹⁰⁰

Los materiales inteligentes están recibiendo una gran atención en el área de la purificación debido a sus aplicaciones en la reducción de contaminantes en forma de membranas. La filtración por membrana es una tecnología actual de purificación del agua de uso generalizado. Sin embargo, a menudo la filtración por membrana no es capaz de reducir las concentraciones de contaminantes a niveles seguros.¹⁰¹

En comparación con los adsorbentes inorgánicos tradicionales para la purificación de agua, las redes poliméricas covalentes que contienen entidades químicas capaces de interactuar con sustancias químicas ofrecen ventajas en cuanto a la eliminación de microcontaminantes orgánicos del agua. La naturaleza híbrida de estos sistemas se considera clave debido a la presencia de enlaces covalentes que dotan a la red polimérica de una gran estabilidad térmica y química, mientras que el uso de componentes orgánicos relativamente ligeros proporciona una ventaja gravimétrica.¹⁰²

Bajo estas premisas el presente trabajo de investigación presenta la síntesis de reconocedores moleculares a partir de la funcionalización post electrohilado de colecciones de nanofibras de PVA mediante la incorporación de dipirrometanos, empleando el ácido borónico como componente de anclaje a la superficie de la microestructura polimérica.

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

NANOFIBRAS

Las nanofibras se definen como nanomateriales de estado sólido flexible y tridimensional, caracterizadas por un diámetro igual o inferior a 500 nm.¹⁶ Dentro de los materiales poliméricos, las estructuras conformadas por colecciones de nanofibras son de gran repercusión para áreas tales como optoelectrónica, catálisis, ingeniería de membranas y biomateriales.¹⁷ Entre sus características más importantes destacan su alta superficie expuesta, elevada porosidad interconectada y las arquitecturas que pueden integrar para generar microentornos tridimensionales.¹⁸

Existen distintos métodos de producción de nanofibras, tales como: *blowspinning*, que es una estrategia de producción de micro y nanofibras mediante el uso de un gas a alta velocidad como fuerza conductora.^{19,20} El equipo de *blowspinning* consiste en tres partes: un suministro de gas a alta velocidad, una boquilla y un colector.^{19,20} A su vez, la técnica de hilado centrífugo o hilado de fuerza centrífuga utiliza la fuerza mecánica centrífuga para producir micro y nanofibras.^{19,21} Por su parte, el método de *drawnspinning* o el hilado por estiramiento, también emplea la fuerza mecánica para estirar las fibras.²² La capacidad del hilado en esta técnica está determinada principalmente por dos propiedades intrínsecas de la solución precursora: la alta viscosidad y la gran superficie de tensión.^{19, 22} Sin embargo, las técnicas mencionadas suelen presentar importantes desventajas relacionadas con la limitada variabilidad estructural de las colecciones de nanofibras, baja tasa de producción, longitud y área reducidas.²²

En este sentido, la técnica denominada *electrospinning* o *electrohilado* es la estrategia más conveniente para la producción de colecciones de nanofibras, empleando la fuerza electrostática para promover la generación de fibras micro y nanométricas.¹⁶ Es un método versátil, económico y adecuado para la producción a gran escala de fibras de diámetro nanométrico a partir del procesamiento de diferentes materiales.¹⁹

ELECTROSPINNING

La técnica de electrohilado ha sido conocida desde 1902 y utilizada desde hace más de 80 años para la fabricación de fibras, principalmente para su uso textil. En las últimas décadas, se ha explorado esta tecnología para el desarrollo de nanomateriales poliméricos, donde la microarquitectura es de gran relevancia para diversas aplicaciones tecnológicas.²³ El electrohilado es una técnica simple y versátil que depende de la repulsión electrostática para generar nanofibras continuas a partir de una disolución polimérica. Se utiliza ampliamente para la producción de colecciones de fibras con diámetros micro y nanométricos. La versatilidad del proceso está altamente relacionada con la amplia variedad de polímeros y sus mezclas con materiales orgánicos e inorgánicos que pueden ser procesados.²⁴ Las nanofibras electrohiladas pueden adoptar una morfología sólida, porosa o de núcleo-coraza dependiendo de la configuración y la naturaleza del polímero, así como la tasa de evaporación del disolvente.²⁵ Su configuración básica se muestra en la Figura 4. Consiste en una jeringa (con una aguja metálica) cargada con la solución polimérica, la cual está conectada a una bomba que permite controlar la velocidad de flujo de inyección, un colector metálico y una fuente de voltaje que permite inducir una diferencia de potencial entre la punta de la aguja y el colector metálico, los cuales funcionan como electrodos.

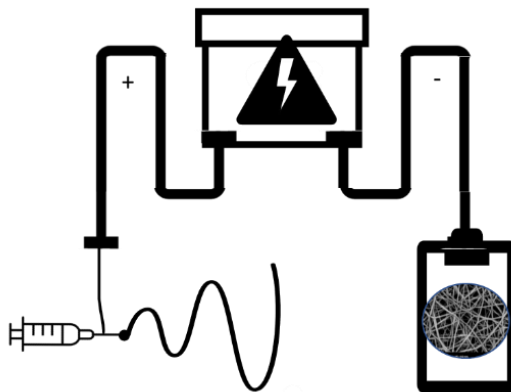


Figura 4. Proceso de electrohilado de NF.

En general, el proceso de electrohilado puede ser dividido en cuatro pasos consecutivos: I) la disolución polimérica suministrada es cargada electrostáticamente, dando lugar a la formación del cono de Taylor, II) cuando la repulsión electrostática supera la tensión superficial de la disolución polimérica se produce la elongación de la gota y la subsecuente eyección del jet polimérico hacia el colector mientras que III) procede la solidificación de las nanofibras debido a la evaporación del disolvente durante la trayectoria recorrida desde la punta de la aguja hacia el colector, y finalmente IV) el ensamblado de la colección ocurre por la acumulación constante de las nanofibras subsecuentes en una placa metálica de geometría variable, denominada colector.²³⁻²⁷

La fuerza electrostática es un factor fundamental, por lo tanto, voltajes entre 10 y 30 kV suelen ser aplicados para procesar una disolución polimérica, lo cual provoca la formación de las microgotas de fluido viscoelástico en la punta de la aguja. El campo eléctrico supera el valor crítico de tensión superficial del fluido, por lo que la gota comienza a deformarse formando el cono de Taylor y la subsecuente eyección de jets poliméricos que son acelerados hacia el colector de polaridad opuesta donde finalmente son depositadas las nanofibras, generando estructuras tridimensionales.^{24,26,27}

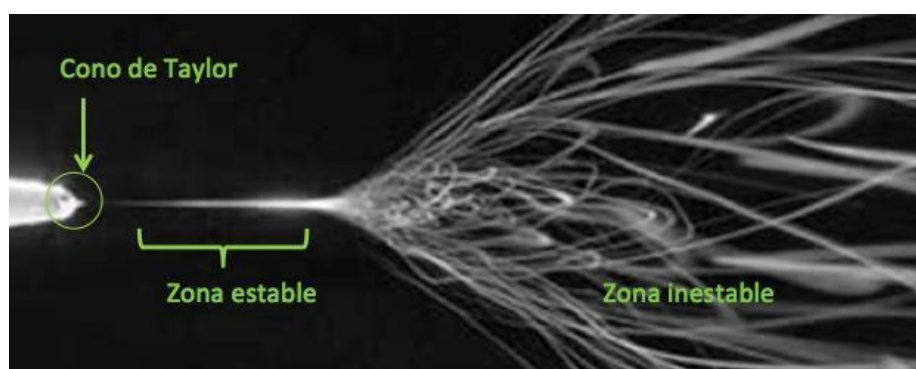


Figura 5. Cono de Taylor.

Debido a su diminuto diámetro, las nanofibras obtenidas por electrohilado tienen una elevada superficie de contacto, mientras que su superposición aleatoria les confiere elevada porosidad interconectada. Como resultado de estos atributos, son adecuadas para una gran cantidad de potenciales aplicaciones que van desde materiales ópticos,

químico-sensores, andamios de tejidos, apósitos para heridas, vehículo para fármacos, filtros y membranas.^{27,28}

TABLA 1. Parámetros De Una Disolución Viscoelástica.

PARÁMETRO	EFEECTO
CONCENTRACIÓN	<i>La disolución debe ser lo suficientemente concentrada para poder formar nanofibras libres de defectos, pero no tan concentrada que impida el flujo de la disolución inducido por el campo eléctrico.^{25,26}</i>
TENSIÓN SUPERFICIAL	<i>Deberá ser lo suficientemente baja para permitir la conducción a través de la disolución.²⁶</i>
DENSIDAD DE CARGA Y VISCOSIDAD	<i>Deben ser suficientemente altas para prevenir el colapso del jet en forma de gotas antes de la evaporación del solvente.^{26,27}</i>
INTERACCIONES AMBIENTALES	<i>Cualquier interacción entre el entorno y el jet puede causar efectos en la morfología de las nanofibras, principalmente la formación de poros en la superficie.^{19,31}</i>

La técnica de electrohilado presenta diversos parámetros y variables de proceso que afectan la producción; propiedades relacionadas con la disolución polimérica, como el peso molecular del polímero y su concentración, viscosidad, conductividad, tensión superficial, constante dieléctrica y el tipo de disolvente empleado, son aspectos considerados para la adecuada obtención de nanofibras. En cuanto a las condiciones de operación, el potencial eléctrico, velocidad de flujo, distancia de trabajo y el tipo de colector son los parámetros para controlar. Adicionalmente, la temperatura, humedad y el flujo de aire pueden ser modificados, aunque no son condicionantes. Además de la producción de nanofibras lisas, la disolución polimérica puede ser electrohilada en fibras finas con morfología variada: nanofibras ramificadas, planas y porosas.^{29,30}

APLICACIONES DE LAS NANOFIBRAS

Durante la última década, las nanofibras producidas por electrohilado han sido dotadas de propiedades inteligentes a partir de la adición de otras moléculas cuyas propiedades de interés permiten la exploración e implementación hacia nuevas áreas de aplicación en la ciencia. La superficie de las nanofibras puede ser construida controlando la estructura y la composición de las soluciones polimericas.³⁰ Las nanofibras obtenidas por electrohilado han sido exploradas activamente en diversas aplicaciones, incluyendo la liberación controlada de fármacos, la purificación, la autocuración y la detección de especies iónicas.³¹

Las nanofibras electrohiladas al depositarse en un colector integran estructuras de elevada relación superficie-volumen y de alta porosidad, lo que les aporta utilidad principalmente como membranas de filtración.^{25,32} La alta porosidad que presentan estas estructuras originadas por el entrelazamiento aleatorio de las nanofibras facilita en gran medida el transporte masivo de muestras fluidas. Siendo superiores en rapidez y eficacia en la eliminación de contaminantes, recuperación de iones, con alta selectividad, buena reciclabilidad y una notable estabilidad ambiental.³³

Las nanofibras electrohiladas han sido ampliamente exploradas para aplicaciones relacionadas con la catálisis, almacenamiento de energía y aplicaciones en fotónica y electrónica.⁹⁷ Debido a su gran porosidad, la alta superficie específica y estabilidad cada vez es común el estudio de compósitos de nanofibras compuestas por polímeros y cerámicos, y de nanopartículas metálicas o de carbono para soportes de sistemas catalíticos.²⁴ Cuando son fabricadas a partir de los compósitos correctos, estas nanofibras pueden aportar a la rápida conducción de los electrones y/o intercalación de iones, abriendo la puerta a oportunidades en la conversión y almacenamiento de energía. Algunos ejemplos notables incluyen su uso como electrodos o membranas para la fabricación de celdas solares, baterías recargables, transistores, supercapacitores y celdas de combustible, en las cuales la energía colectada de varias fuentes se convierte en electricidad o es almacenada en dispositivos.³⁴ Debido a la notable capacidad de

manipular la composición, estructura, morfología y alineación de las nanofibras se ha fomentado su uso en la fabricación de dispositivos fotónicos y electrónicos.³⁵

El uso de las nanofibras electrohiladas ha aumentado considerablemente en una gran variedad de aplicaciones que son favorecidas debido a su arquitectura nanométrica.³⁶⁻³⁸

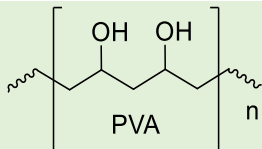
ALCOHOL POLIVINILICO (PVA)

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero versátil empleado en una amplia gama de aplicaciones, principalmente en ciencias biomédicas e ingeniería. Es un polímero soluble en agua cuya fórmula química general se representa como $[-CH_2-CH(OH)-]_n$. El PVA presenta cualidades interesantes para su manipulación e implementación en diferentes áreas de la ciencia, ya que es un polímero semicristalino, no tóxico, biocompatible, biodegradable, termoestable y de bajo costo.³⁹ La síntesis del PVA no es factible de realizar mediante la polimerización directa de su monómero, ya que este no es termodinámicamente estable para el proceso de polimerización.⁴⁰ La Tabla 2 enlista las propiedades fisicoquímicas del PVA.

Las características físicas del PVA dependen del grado de hidrólisis, precipitación de cristales, masa molar y humedad, mientras que sus características fisicoquímicas y mecánicas se rigen por el número de grupos hidroxilo presentes en el polímero.⁴ Posee propiedades ópticas sorprendentes, gran fuerza dieléctrica y una excelente capacidad de almacenamiento de carga.⁴²

Es un polímero altamente electrohilable por lo que a partir del electrohilado del PVA es posible producir colecciones de nanofibras de alta calidad. Mientras que, el enriquecimiento de colecciones de nanofibras basadas en PVA a través de estrategias de funcionalización ha aumentado su valor tecnológico.

Tabla.2 Propiedades Fisicoquímicas Del Alcohol Polivinílico^{39,40}.

ASPECTO	Polvo o gránulos de color blanco
ESTRUCTURA	 The diagram shows the chemical structure of Polyvinyl Alcohol (PVA). It consists of a repeating unit enclosed in square brackets with a subscript 'n'. The backbone is a carbon chain. Each carbon atom in the backbone is bonded to a hydrogen atom (H) and a hydroxyl group (OH). The label 'PVA' is written below the repeating unit.
PESO MOLECULAR	20.000,00-400.000,00 g/mol
FÓRMULA ESTRUCTURAL	$(-CH_2CHOH)_n(-CH_2CHOCOCH_3)_m$
FÓRMULA EMPÍRICA	$(C_2H_4O)_n(C_4H_5O_2)_m$
SOLUBILIDAD	Soluble en agua, insoluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aceites, cetonas y ésteres.
DENSIDAD	1,19-1,31 g/ml
ESTABILIDAD A LA LUZ	Excelente
INFLAMABILIDAD	Alta
PUNTO DE FUSIÓN	230°C
PUNTO DE EBULLICIÓN	280°C
ESTABILIDAD TÉRMICA	Decoloración a partir de 100°C Oscurecimiento a partir de 150°C Descomposición a partir de 200°C
CALOR ESPECÍFICO	1,5 J/ (kg·°K))

La funcionalización tiene como objetivo incorporar entidades químicas que favorezcan la especialización de los materiales; entre los más factibles destacan la modificación covalente y la retención superficial mediante procesos de absorción o adsorción. Los métodos de funcionalización covalente son especialmente atractivos por permitir el enriquecimiento de sustratos poliméricos nanoestructurados con especies químicas de alta eficiencia como catalizadores, reconocedores de pares salinos o marcadores fotoluminiscentes.

En los últimos años, los derivados del ácido fenilborónico han resultado novedosos componentes de anclaje para la modificación de nanoestructuras de PVA, a partir de la esterificación del boronato. Los ácidos borónicos exhiben una unión altamente selectiva a dioles y sus congéneres para la formación de enlaces covalentes de éster de boro en condiciones amigables con el ambiente. Las propiedades de unión selectiva y fácil de los ácidos borónicos permite su utilización como elementos básicos en los ensamblajes moleculares aplicables a la detección y separación de especies iónicas y en la medicina.^{42,43}

Las superficies de películas y colecciones de nanofibras compuestas por PVA han sido fácilmente funcionalizadas con ácidos borónicos, sintetizados mediante técnicas de inmersión en condiciones ambientales; proceso de adsorción completado en poco tiempo que permite la obtención de materiales de PVA funcionalizado con excelentes propiedades mecánicas. El desarrollo de productos químicos y métodos para la modificación de la superficie de los sustratos sólidos es particularmente importante para crear materiales funcionales con propiedades deseables, ya que las superficies sólidas desempeñan un papel fundamental en muchos procesos químicos y biológicos.⁴⁴

Los materiales con afinidad al boronato han atraído cada vez más interés, produciendo una amplia variedad de materiales afines de diferentes estructuras de ligandos y composición.⁴⁵ Los compuestos organoborados, especialmente ácidos y ésteres borónicos, son de gran importancia en la síntesis orgánica debido a su papel clave en las reacciones de acoplamiento como la Suzuki-Miyaura o la alil-boración,⁹ por citar algunas. Los ácidos borónicos actúan como herramientas de conexión con funcionalidad covalente dinámica para el desarrollo de sistemas supramoleculares jerárquicos, permitiendo un fácil acceso a la formación de arquitecturas supramoleculares a nivel nano y microescala, siendo beneficiosos para la construcción de estructuras aplicadas en la electroquímica molecular, materiales de apoyo para

catálisis heterogénea y en quimiosensores sólidos, su biocompatibilidad permite su aplicación en el área biomédica como vehículo de fármacos.⁴⁶

RECONOCEDORES IÓNICOS

El reconocimiento molecular es el fenómeno mediante el cual una especie química es reconocida e identificada selectivamente por un receptor o reconocedor adecuado.⁴⁷ Un dispositivo sensor convierte un estímulo físico externo como luz, magnetismo, presión, entre otras, en una señal física de valores medibles de dicha magnitud, comúnmente colorimétrica o luminiscente.⁴⁸

El proceso de medición tiene lugar en tres fases: I) un fenómeno físico al ser captado por un reconocedor muestra en su salida una señal eléctrica dependiente del valor de la variable física. II) La señal eléctrica es modificada por un sistema de acondicionamiento de señal, cuya salida es un voltaje determinado. III) El sensor dispone de un circuito que transforma y/o amplifica la tensión de salida, la cual pasa a un conversor de señal que finalmente le convierte en su señal cuantificable y cualificable.⁴⁸ Los reconocedores pueden ser considerados como materiales inteligentes Cromogénicos debido a su capacidad de cambio en color o luminiscencia. La Tabla 3, describe cada uno de ellos de acuerdo con esta clasificación.

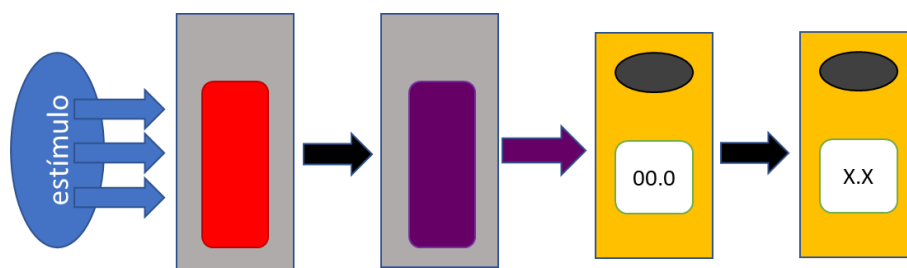


Figura 6. Medición de reconocimiento molecular.

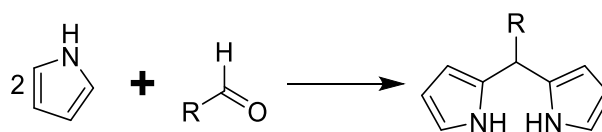
TABLA 3. TIPOS DE MATERIALES CROMOGÉNICOS ⁴⁸

MATERIALES FOTOACTIVOS	<i>Son aquellos capaces de emitir energía en forma de luz. La fotoactividad o luminiscencia es consecuencia de que la excitación de los electrones de valencia a niveles de energía más elevados volviendo a caer a niveles inferiores emitiendo fotones como respuesta.</i>	
	<i>ELECTROLUMINISCENTES</i>	<i>Materiales capaces de emitir luz inducida por corriente eléctrica aplicada.</i>
	<i>FOTOLUMINISCENTES</i>	<i>Existe dos tipos de fotoluminiscencia dependiente del tiempo: la fluorescencia en donde los materiales emiten luz durante nanosegundos necesitando una fuente de excitación continua, y la fosforescencia la cual se mantiene en emisión durante tiempos prolongados una vez que se genera la excitación de los materiales.</i>
	<i>QUIMIOLUMINISCENTES</i>	<i>Materiales capaces de emitir luz mediante reacciones químicas específicas.</i>
	<i>TERMOLUMINISCENTES</i>	<i>La emisión de luz es causada mediante el calentamiento de ciertos materiales por debajo de su temperatura de incandescencia, con previa exposición a un agente excitante.</i>
MATERIALES CROMOACTIVOS	<i>Aquellos que responden a un estímulo externo cambiando sus propiedades ópticas (absorción, reflectividad y transmisividad cambian lo suficiente como para causar un cambio en su color, reflectividad o transparencia) de tal manera que el material modifica su apariencia significativamente.</i>	
	<i>ELECTROCRÓMICOS</i>	<i>Una corriente eléctrica se hace pasar a través del material y los iones y electrones cambian entre electrodos, hay una cantidad de energía incidente con longitudes de onda en el campo visible que pueden ser absorbida causando un cambio de color en el material volviéndose menos transmisivo.</i>
	<i>TERMOCRÓMICOS</i>	<i>Poseen la habilidad de cambiar de color debido a un cambio en la temperatura de manera reversible.</i>
	<i>QUIMIOCRÓMICOS</i>	<i>Se manifiesta un cambio de color frente a estímulos químicos: como el cambio de polaridad, pH o en presencia de iones metálicos.</i>
	<i>FOTOCRÓMICOS</i>	<i>Un material fotocromático cambia de transparente a color cuando es expuesto a la luz y revierte a transparente cuando la luz cesa.</i>

La funcionalización de estructuras poliméricas con entidades que poseen propiedades como reconocedores ha diversificado el rango de aplicación de los polímeros y beneficiando el desarrollo de materiales bioactivos, magnetostrictivos, piezoeléctricos, electrostrictivos, piroeléctricos y electroactivos.⁴⁹⁻⁵¹

DIPIRROMETANOS

Los dipirrometanos (DPMs) han surgido como receptores versátiles de aniones, ya sea por sí mismos o como bloques de construcción para componentes básicos sintéticos dentro de entornos más complejos debido a la presencia de dos grupos -NH pirrólicos como sitios donantes de enlaces de hidrógeno.^{52,53} Los *m*DPM, son compuestos conformados por la unión de dos moléculas de pirrol a un grupo aldehído; atraen un interés constante como importantes y eficaces bloques de construcción y auxiliares en la química orgánica, la catálisis y en ciencia de materiales de alta tecnología.^{54,55}



Esquema 1. Formación de meso-dipirrometanos.

Los DPM 5-sustituidos o *meso*-sustituidos, son importantes bloques de construcción para la síntesis de una variedad de estructuras moleculares funcionales tales como porfirinas, porfirinoides y calixpirroles⁵⁶⁻⁵⁸ además, son indispensables para la construcción de los fluoróforos de dipirrometano de boro o BODIPYs. Los 4,4-difluoro-4-bora-3^a, 4^a-diazas-s-indaceno (BODIPYs) son moléculas de interés en diversas áreas para aplicaciones fotovoltaicas, sensores, optoelectrónica, terapia fotodinámica, entre otras. Esto debido a las interesantes propiedades que presentan, dentro de las que se enlistan: su alta estabilidad térmica, química y fotoquímica, altos coeficientes de extinción molar, altos rendimientos de fluorescencia, insensibilidad general hacia la polaridad del solvente y pH, así como su buena solubilidad. Su alta absorción y

fluorescencia en la región del espectro visible, alrededor de los 200-500 nm, los hace moléculas importantes para aplicaciones de síntesis fotoinducida y celdas solares sensibilizadas por colorantes.⁵⁹⁻⁶⁵

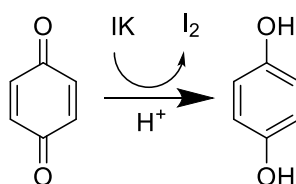
Los DPM han sido empleados mediante la polimerización electroquímica oxidativa en la preparación de películas delgadas de polímeros en la superficie del electrodo para la construcción de dispositivos electrocrómicos con un buen contraste óptico, tiempo de conmutación y estabilidad. Obteniendo polímeros que exhiben propiedades electrocrómicas bastante útiles para superficies y películas inteligentes.^{14,66} Aunque la estabilidad de los dipirrometanos a procesos de oxidación es siempre un motivo de preocupación durante el procedimiento sintético, aislamiento y almacenamiento de esos compuestos, se ha establecido una diversidad de condiciones que permiten obtener dipirrometanos con rendimientos de buenos a excelentes cuando presentan sustituyentes adecuados en los anillos de pirrol. Esos sustituyentes proporcionan la estabilidad tanto de los precursores de pirrol como del producto dipirrometanos.⁶⁷

QUINONAS

Las quinonas son dicetonas cíclicas α,β -insaturadas que por reducción se convierten a hidroquinonas (Figura 5), fenoles con dos grupos hidroxilo en posición 1,2 o 1,4. Estos compuestos son altamente conjugados, debido a ello son compuestos coloridos y estables. La fácil conversión de quinona a hidroquinona proporciona un sistema redox muy conveniente que ha sido ampliamente estudiado.⁶⁸ Las reacciones de transferencia de electrones con quinonas, hidroquinonas y catecoles son muy importantes en muchas áreas de la química, especialmente en los sistemas biológicos. Algunas quinonas, como las ubiquinonas, son una importante fracción funcional bien conocida en diversos sistemas respiratorios y sistemas de flujo de electrones fotosintéticos,⁶⁹ así como la toxicidad de los fármacos anticancerígenos de antraciclina, una clase de antraquinonas que se rige por sus propiedades electroquímicas.¹²

Las quinonas pueden sufrir reducción de dos electrones con la consiguiente formación de hidroquinona, mientras que la reducción de un electrón produce un

radical de semiquinona.⁷⁴ Las parejas de quinona e hidroquinona son los ejemplos prototípicos de sistemas redox orgánicos, y la investigación sobre el comportamiento electroquímico de estos compuestos se ha llevado a cabo activamente durante muchas décadas a partir de principios del siglo XX.⁸⁴⁻⁸⁶ El comportamiento electroquímico asociado con el equilibrio del anillo de las benzoquinonas y la cinética de la transferencia electrón-protón es de gran interés para el desarrollo de dispositivos como sensores electroquímicos o en celdas fotovoltaicas.



Esquema 2. Sistema redox de la *p*-benzoquinona / *p*-benzohidroquinona.

PIRROLILQUINONAS

La perezona o ácido pipitzaoico (2-(1,5-dimetil-4-hexenil)-3-hidroximetil-*p*-benzoquinona) es una benzoquinona sesquiterpénica. Se reconoce como el primer metabolito secundario aislado en el continente Americano; originalmente fue aislada de las raíces de *Perezia adnata* variación Alamani (*Asteraceae*), popularmente conocida como “raíz del pipitzahuac”.⁷³

Su estructura fue caracterizada 113 años después de su descubrimiento, como consecuencia directa de la elucidación estructural del α - y β -pipitzol, obtenido por calentamiento. Desde su aislamiento original por Leopoldo Río de la Loza y por casi 170 años, la perezona ha sido objeto de amplios estudios químicos descubriendo nuevas aplicaciones.⁷⁴

Se han reportado algunos efectos farmacológicos de la perezona en los que se incluyen acción hipoglucémica,⁷⁵ inducción de una respuesta contráctil bifásica dependiente de la dosis en la preparación del músculo liso intestinal sin calcio,⁷⁶

aumento de la motilidad intestinal,⁷⁷ falta de capacidad de sensibilización,⁷⁸ características del donante y receptor de electrones,⁷⁴ deterioro de la homeostasis del Ca^{2+} en la corteza suprarrenal de las mitocondrias,⁷⁹ protección contra los efectos deletéreos de la isquemia experimental y la reperfusión⁸⁰ y la inhibición de la agregación plaquetaria inducida por ADP, epinefrina y colágeno.⁸¹

Recientemente, se han reportado propiedades relacionadas con mecanismos de defensa de las plantas mediante efectos insecticida y fitotoxicidad de quinonas estructuralmente similares.⁸² Además de varias propiedades electroquímicas reportadas para derivados de la perezona, particularmente para el estudio del comportamiento electrónico relacionado con el anillo de quinona, incluso se ha estudiado teóricamente la interacción π - π de los conformeros de la perezona.⁸³

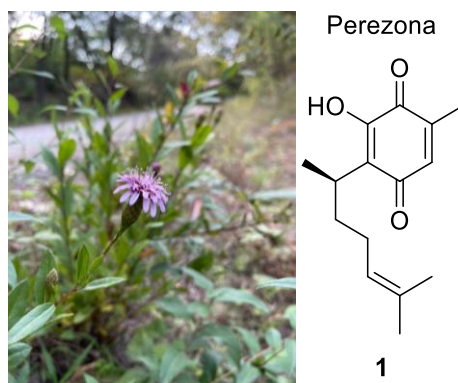


Figura 7. Planta Perezia y estructura de la perezona 1.

PEREZONA

En las últimas décadas, se ha reportado de la existencia de una amplia variedad de sensores colorimétricos. El desarrollo de sensores colorimétricos de aniones altamente sensibles ha atraído considerable atención debido a un gran número de procesos biológicos que involucran el reconocimiento molecular de especies aniónicas.⁷⁰

Entre los numerosos aniones inorgánicos, el fluoruro atrae especial interés por sus funciones tanto beneficiosas (en la prevención de la caries dental y el tratamiento de la osteoporosis), como perjudiciales (la fluorosis). En consecuencia, se han desarrollado

sensores de fluoruro basados en la 2,3-di(1*H*-2-pirrolil) quinoxalina (DPQ), que generan fuertes señales colorimétricas y electroquímicas. Estos compuestos contienen zonas que retienen electrones, que hacen que los protones del grupo -NH de la pirrolina sean más ácidos, aumentando la afinidad entre los receptores y los sustratos. Pueden verse como componentes importantes en el campo de los conductores orgánicos y los superconductores.⁷¹

El pirrol y sus derivados juegan un papel importante como receptores eficaces y selectivos para una gran variedad de especies aniónicas. El estudio de compuestos pirrólicos acoplados a estructuras quinónicas ha sido recientemente explorado, reportando nuevos compuestos a partir del pirrol y una quinona, como el compuesto 2-dipirrolil-2,5- dimetil-*p*-benzoquinona, el cual presenta una alta afinidad por el anión fluoruro mediante interacciones π -anión y puentes de hidrógeno.⁷²

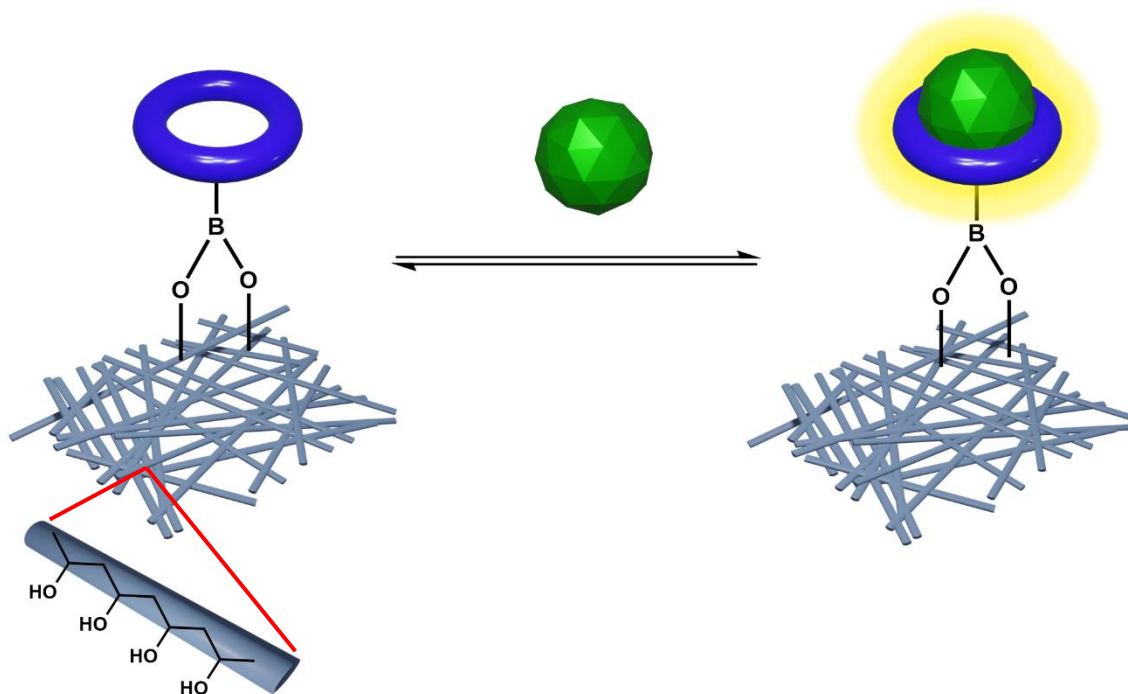
A partir de la perezona se ha sintetizado la 2-(1,5-dimethyl-4-oxohexyl)-3-hydroxy-5-methyl-6-pyrrolyl-1,4-benzoquinona, un candidato a sensor químico como reconocedor iónico. El compuesto posee una región reconocedora de aniones, pirrol como donador de enlaces de hidrógeno, y una región reconocedora de cationes que participa en interacciones de ácido de Lewis a través de la cadena lateral del carbonilo. . Adicionalmente, a esta entidad le ha sido introducido un cromóforo redox-activo basado en quinonas capaz de experimentar un intenso cambio de color, para incluir una porción de la molécula que transmite la señal.¹³

Por lo anteriormente expuesto, el presente proyecto de tesis presenta la síntesis de interruptores moleculares a partir de pirrol vía condensación de dipirrometanos y perezona para su anclaje mediante ésteres borónicos a la superficie de nanofibras de PVA, así como la evaluación de las propiedades físicas y supramoleculares de los híbridos generados.

HIPÓTESIS

Es posible obtener materiales híbridos a partir de la funcionalización de membranas poliméricas con entidades químicas que poseen propiedades de reconocimiento molecular y colorimétricas.

Las colecciones de nanofibras de PVA obtenidas mediante el método de electrospinning se puede funcionalizar de manera covalente a partir de la transesterificación con meso-dipirrometanos obteniendo un material híbrido con propiedades de reconocimiento iónico y colorimétricas que permita identificar y remover contaminantes encontrados en el agua potable.



Esquema 3. Interacción de la membrana polimérica funcionalizada con un reconocedor molecular.

OBJETIVOS

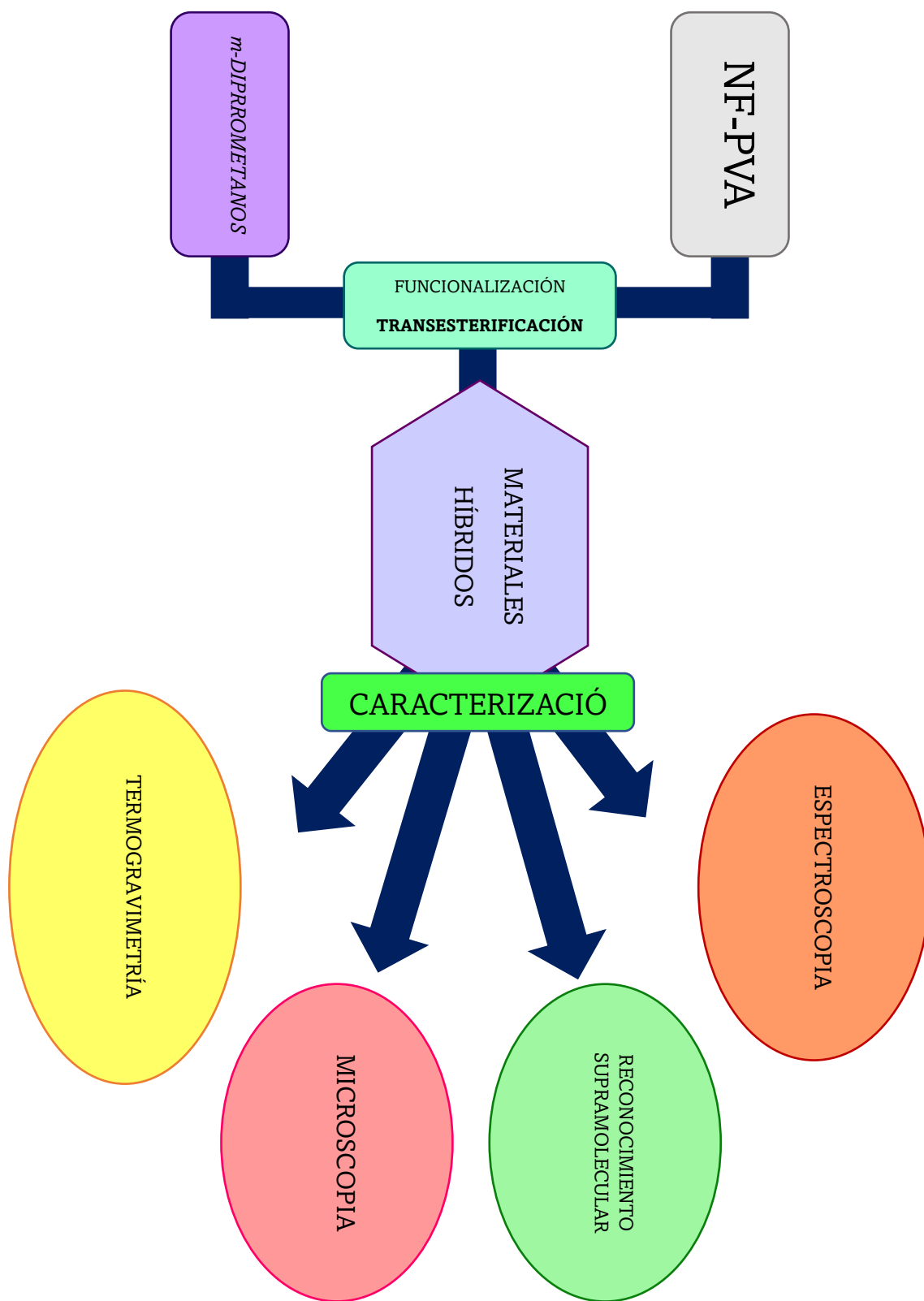
OBJETIVO GENERAL

- Obtener materiales nanoestructurados mediante el electrohilado de PVA sobre electrodos de óxido de Indio y Estaño (ITO) para su posterior funcionalización con *meso*-dipirrometanos mediante anclaje químico.

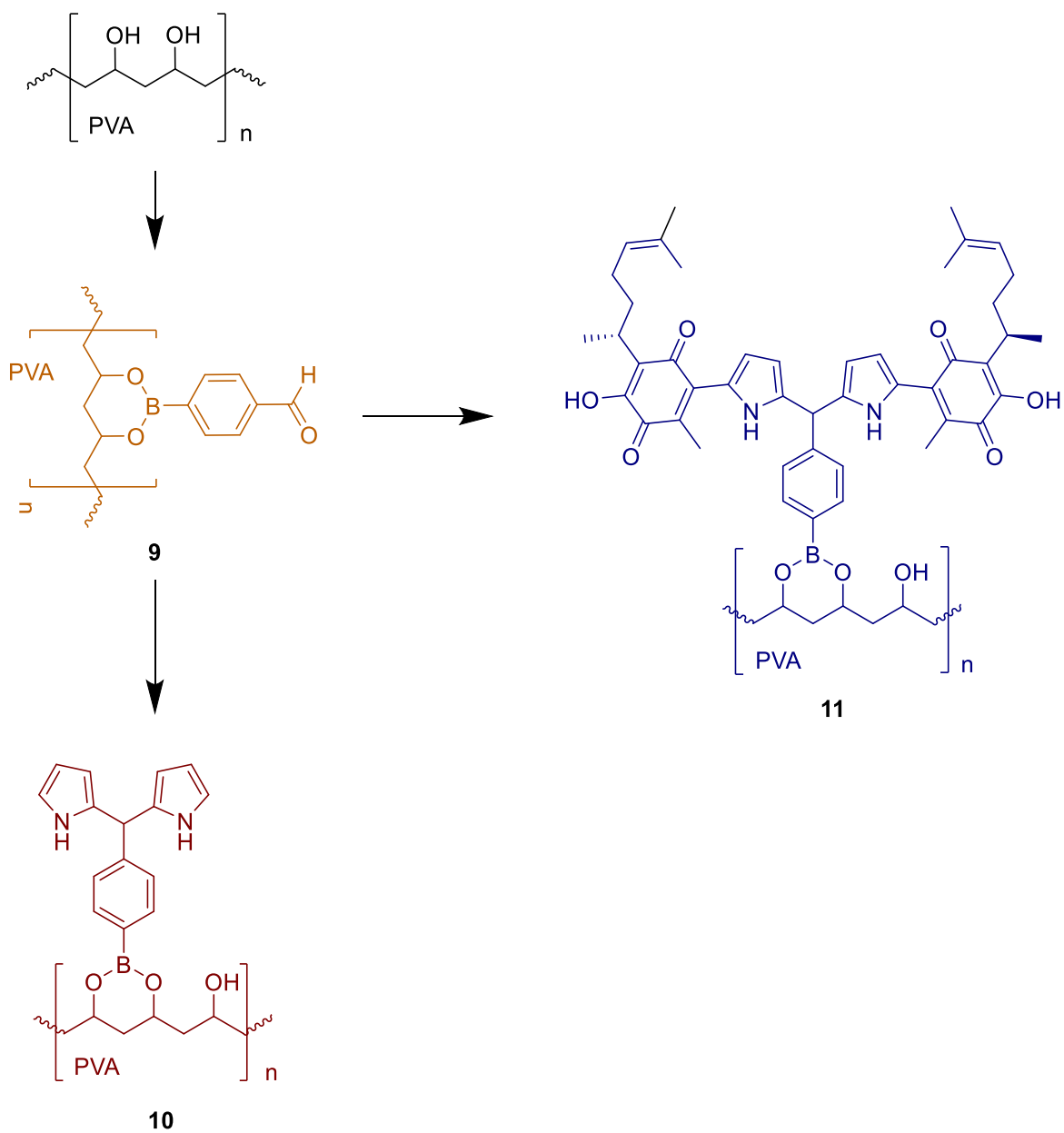
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener colecciones de nanofibras de PVA soportadas en ITO mediante electrohilado.
- Obtener *meso*-dipirrometanos.
- Realizar la funcionalización superficial de las nanofibras de PVA soportadas en electrodos de ITO con *meso*-dipirrometanos empleando ésteres borónicos como sistema de anclaje.
- Caracterización de los materiales mediante métodos espectroscópicos.
- Caracterización de la morfología de los materiales mediante microscopia.
- Evaluación de las propiedades térmicas de los materiales.
- Caracterización supramolecular Uv/Vis de *meso*-dipirrometanos de periferia.

METODOLOGÍA



ESQUEMA GENERAL DE SÍNTESIS



REACTIVOS

Los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos del mayor grado de pureza disponible, adquiridos de Sigma-Aldrich y J. T. Baker. La perizonia empleada fue obtenida de la especie vegetal.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ELECTROHILADO

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE PVA/DMSO

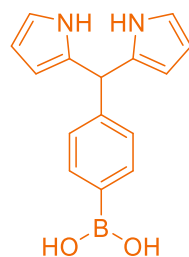
La disolución de PVA al 8 % p/v en agua destilada se preparó a 90 °C en estufa durante 12 h. Posteriormente se adicionaron volúmenes correspondientes al 4, 6 y 8 %v/v de DMSO, la disolución se mantuvo en agitación constante durante 1 h previo al procesamiento mediante electrohilado.

OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS

Se colocó la disolución de PVA/DMSO al 4,6 y 8%v/v en una jeringa conectada a una manguera de teflón con aguja de electrohilado 22G. Esta disolución fue suministrada a velocidad de flujo programado de 600 μ L/h. Las condiciones óptimas utilizadas para el electrohilado de nanofibras de PVA fueron: distancia de trabajo de 25 cm, voltaje de 15-18 kV y temperatura de 35 °C, usando el equipo de Electrospinning de NaBond Technologies Co. TL-01.

SÍNTESIS

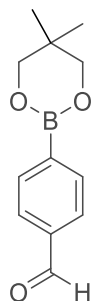
MESO-DIPIRROMETANO DEL ÁCIDO 4-FORMILFENIL BORÓNICO



4

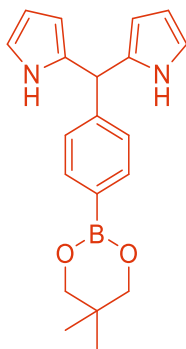
1.- En un vial se adicionaron 150 mg (1 mmol) de ácido 4-formilfenil borónico (4-FFBA **3**), 1 ml de DCM, exceso de pirrol correspondiente a 1 ml (0.967 mg, 0.014 mmol), 50 mg (0.29 mmol) de pTSA, la reacción se mantuvo en agitación durante 24 h. Se neutralizó con disolución de NaHCO_3 5 %p/v. Se realizó la extracción del crudo de reacción en embudo de separación con DCM como fase orgánica. Se secó el extracto sobre Na_2SO_4 , se filtró y se llevó a evaporación de disolvente en rotavapor. Se llevó a cabo la purificación en columna cromatográfica con sílica gel como fase estacionaria y como sistema eluyente se utilizó acetato de etilo. Se obtuvo un compuesto sólido color naranja oscuro con un rendimiento del 19.5 % (52 mg).

2.- En un vial se disolvieron 30 mg (0.2 mmol) de 4-FFBA en 6 ml de DCM, se adicionaron 5 mg (0.029 mmol) de pTSA y se dejó en agitación 10 min, posteriormente se añadió 0.1 ml (0.0967 mg, 0.0014 mmol) de pirrol y se dejó en agitación moderada durante 24 h, formando un precipitado color rosa. Se evaporó el disolvente y se realizaron tres lavados consecutivos con hexano caliente (10 ml cada uno). Se obtuvo un sólido amorfo color rosa con un rendimiento del 96.69 % (46 mg).



5

Para un mejor rendimiento se realizó la protección de los grupos hidroxilo (-OH) del 4-FFBA **3** usando neopentilglicol. En un vial se disolvió el 4-FFBA 400 mg (2.6672 mmol) en 10 ml de THF, se adicionó 20 mg (0.116 mmol) de pTSA y 333 mg (3.19 mmol, 1.2 eq) de neopentilglicol, se dejó en agitación durante 24 hrs. Se retiró el THF del crudo de reacción a vacío, se realizó la extracción en agua y acetato de etilo, se recuperó la fase orgánica, se secó con Na_2SO_4 anhidro. Se obtuvo un compuesto sólido en forma de cristales blanquecinos con un rendimiento de 70.91% (570.9 mg).



6

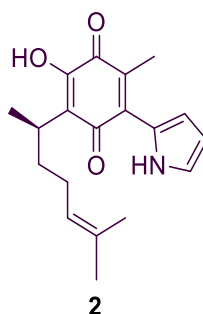
En un vial se disolvieron 50 mg (0.23 mmol) de neopentil éster de 4-FFBA **5** en 5 ml DCM, se adicionó 10 mg (0.058 mmol) de pTSA y se dejó unos minutos en agitación formando una solución color naranja rojiza, posteriormente se adicionó 0.2 ml (0.1934

mg, 0.0028 mmol) de pirrol y se dejó reaccionar durante 24 h obteniendo una solución verde oscuro. Se realizó la extracción en agua y acetato de etilo, se recuperó la fase orgánica y se secó con Na₂SO₄ anhidro. La purificación del compuesto se realizó en columna cromatográfica de silica gel con sistema hexano/acetato de etilo 85/15 (v/v). Se obtuvo un compuesto color naranja oscuro con un rendimiento del 64.83 % (49.6 mg).

Punto de fusión de **6**: 96-98°C

PIRROLILPEREZONA

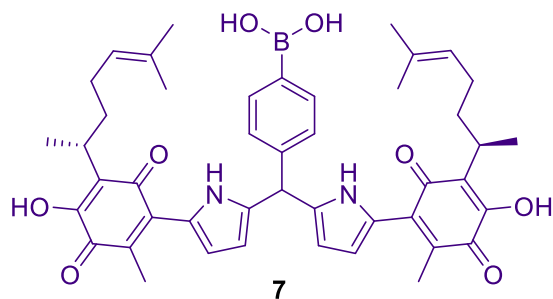
Para la obtención del *meso*-dipirrometano de perezona se comenzó con la preparación de la pirrolilperezona **2**.



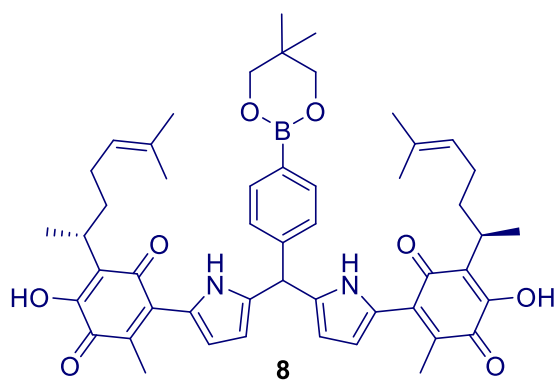
En un vial se disolvió 200 mg (0.8 mmol) de perezona **1** en 1 ml de DCM, se agregó 0.2 ml (0.1934 mmol) de pirrol y sílice gel hasta cubrir, se dejó en reacción a temperatura ambiente durante 24 h. La purificación del compuesto se realizó directamente en columna cromatográfica de sílice gel con sistema eluyente hexano/acetato de etilo 4/1 (v/v), obteniendo un sólido morado con un rendimiento del 33.98% (85.22 mg).

Punto de fusión 73°C – 75°C.

MESO-DIPIRROLILPEREZONA DEL 4-FFBA



En un vial se disolvieron 25 mg (0.167 mmol) de 4-FFBA en 5 ml de DCM, se adicionaron 5 mg (0.029 mmol) de pTSA, se dejó en agitación durante 10 min, se añadieron 105 mg (0.334 mmol, 2 eq) de PPZ **2**, dejando en agitación durante 24 h. Se realizó la extracción del crudo de reacción con lavados de DCM (3 x10 ml), se secó el extracto con Na₂SO₄, se evaporó el DCM y se realizaron tres lavados consecutivos con hexano caliente (10 ml cada uno). Se obtuvo un sólido amorfo de color azul oscuro con un rendimiento de 23.57 % (30 mg).



En un vial se disolvieron 52 mg (0.06 mmol) de **5** en 10 ml de acetonitrilo, se adicionó 30 mg (0.174 mmol) de pTSA y se dejó activar unos minutos, se agregó 150 mg (0.47 mmol, 2 eq) de PPZ **2**. Se obtuvo una solución de color azul oscuro a la cual se le realizó

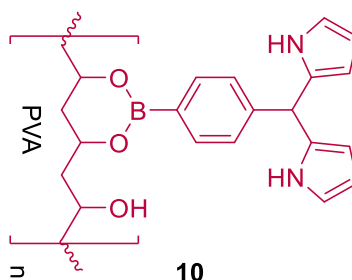
la extracción en agua y acetato de etilo, se recuperó la fase orgánica y se secó con Na_2SO_4 anhidro. El compuesto se obtuvo mediante purificación en columna cromatográfica de silica gel en sistema hexano/acetato de etilo 7.5/2.5 (v/v). Se obtuvo un compuesto color azul oscuro con un rendimiento del 81.75 % (165.4 mg).

Punto de fusión de **8**: 146-148°C.

FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA

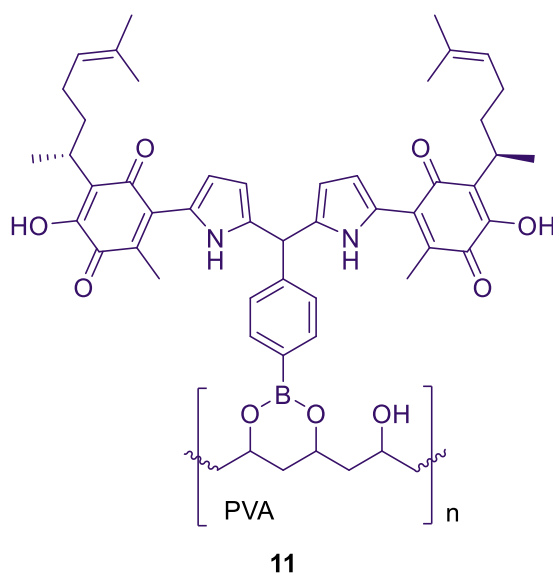
ANCLAJE DE *meso*-DIPYRROMETANO DEL ÁCIDO 4-FORMILFENIL BORÓNICO A NANOFIBRAS POLIMÉRICAS MEDIANTE ESTERIFICACIÓN



1.- Se colocó la película de NF-PVA/DMSO en un vial con 5 ml de THF, 20 mg de *m*DPMFBA **4** y 5 mg de pTSA; se llevó a agitación en baño de arena a 60 °C durante 24 h. Se obtuvo una película de color rosa oscuro.

2.-Se colocó una película de NF-PVA/DMSO en un matraz con 10 ml de CHCl_3 y se adicionó 20 mg *m*DPM **6**, se dejó en reacción sin agitación durante 24 h, obteniendo una película de color amarillo oscuro.

ANCLAJE DE *meso*-DIPIRROMETANO-PEREZONA A NANOFIBRAS POLIMÉRICAS DE PVA MEDIANTE ESTERIFICACIÓN

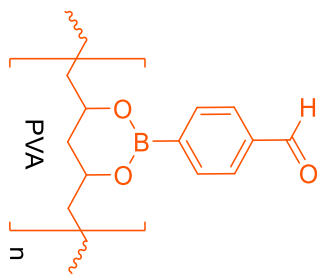


1.- Se colocó la película de NF-PVA/DMSO en un vial con 5 ml de THF, 20 mg de mDPPZMFBA **7** y 5 mg de pTSA; se llevó a agitación en baño de arena a 60 °C durante 24 h. Se obtuvieron nanofibras de color morado oscuro.

2.- En un matraz se colocó una película de NF-PVA/DMSO en 20 ml de CHCl_3 y se adicionó 50 mg de mDPPZMFBA protegido **8** y se dejó reaccionar durante 24 h. se obtuvo una película color azul pálido.

FUNCIONALIZACIÓN MULTIPASOS

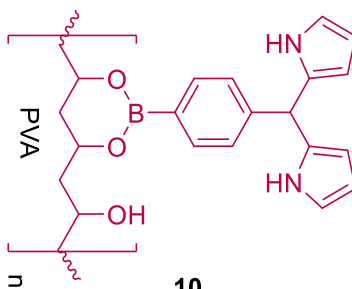
CONDENSACIÓN DE 4-FFBA EN NANOFIBRAS DE PVA



9

En un matraz Erlenmeyer se adicionó 50 mg de 4-FFBA **6** en 10ml de THF en una película de nanofibras de PVA, se dejó reaccionar durante 24 h. Se retiró la colección de nanofibras del crudo de reacción. Se obtuvieron nanofibras de color amarillento.

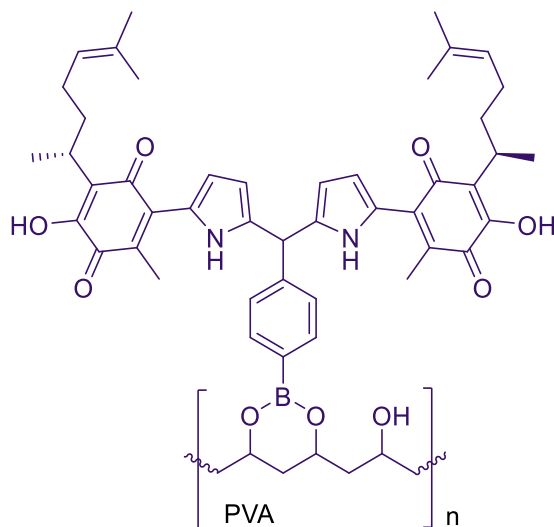
ADICIÓN DE PIRROL A PVA/4-FFBA



10

En un matraz Erlenmeyer se colocó la película de nanofibras de PVA en 20 ml de DCM, se añadió 5 mg de pTSA, 0.1ml (0.0014 mmol, 0.0967 mg) de pirrol y se dejó reaccionar por 24 h. Se retiró la colección de nanofibras del crudo de reacción. Se obtuvieron nanofibras de color rosa intenso.

ANCLAJE DE PIRROLILPEREZONA A PVA/4-FFBA



11

En un matraz Erlenmeyer se colocó un segmento de colección de nanofibras funcionalizadas **9** en 20 ml de DCM, se añadieron 30 mg de pTSA y 50mg de PPZ. Se dejó reaccionar durante 24 h. Se retiró la colección de nanofibras del crudo de reacción y se dejó secar el disolvente. Se obtuvieron nanofibras de color azul.

Las colecciones de nanofibras híbridas se lavaron con DCM para eliminar residuos orgánicos y con agua destilada para eliminar residuos hidrosolubles, finalmente se llevaron a secar en estufa a 90°C.

CARACTERIZACIÓN

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN): Los espectros de RMN fueron obtenidos en equipo Varian Mercury Plus 400 MHz, las muestras fueron disueltas para su análisis en cloroformo deuterado.

ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR): Los espectros de IR fueron obtenidos en espectrofotómetro Nicolet iS10 de Thermo Scientific usando la técnica de ATR.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM): Los materiales producidos fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) modelo JOEL JSM-7600F con filamento incandescente de W. Las colecciones de nanofibras PVA fueron recubiertas con cobre para la obtención de imágenes empleando electrones secundarios.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA): Los termogramas de DSC y TGA fueron obtenidos en instrumento Q200 de TA Instruments, los análisis térmicos fueron realizados bajo atmósfera dinámica de argón (50 ml/min).

PERFIL ULTRAVIOLETA/VISIBLE (UV/VIS): Los espectros UV/Vis fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro THERMO FISHER SCIENTIFIC modelo G10S UV-Vis.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

TRANSPARENCIA DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS EN VIDRIO ITO

La deposición de las nanofibras sobre el cristal de ITO se llevó a cabo empleando una velocidad de flujo de la disolución de PVA de 600 $\mu\text{L/h}$. Las condiciones óptimas utilizadas para el electrohilado de nanofibras de PVA fueron: distancia de trabajo de 25 cm, voltaje de 15-18 kV y temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de colección de 5 h. Se emplearon dos disoluciones: una de PVA disuelto en agua y una disolución de PVA/DMSO, esto con la intención de mejorar la transparencia de las colecciones de nanofibras de PVA depositadas.



Figura 8. Comparativa de transparencia entre los diferentes ITO's (ITO solo, ITO/NF-PVADMSO y ITO/NF-PVAH₂O).

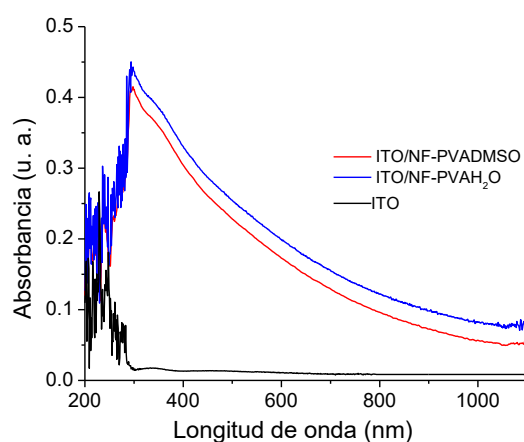


Figura 9. Espectro UV/Vis del ITO con y sin las colecciones de NF-PVA.

En la Figura 8 se muestra una colección de 3 cristales ITO (ITO solo, ITO/NF-PVADMSO, ITO/NF-PVA/H₂O) y el espectro UV/Vis correspondiente de cada cristal en la figura 9. Se puede observar en el espectro UV/Vis las diferentes absorbancias que presentan entre sí los tres componentes. Al correlacionar la transparencia de cada uno de los materiales con la sobreposición de los ITO's en diferentes superficies, se demuestra que el ITO/NF-PVADMSO presenta una transparencia ligeramente mayor que la de ITO/NF-PVAH₂O. Por los atributos discutidos, la disolución acuosa de PVA con 8%v/v de DMSO fue la opción más viable para la obtención de nanofibras de buena calidad, las cuales presentan mayor transparencia respecto al PVA electrohilado utilizando agua como disolvente.

MICROESTRUCTURAS DE PVA

En la Figura 10 se muestra la microestructura de las colecciones de nanofibras de PVA/H₂O, utilizado como morfología estándar de dichas microarquitecturas, las cuales presentan una buena conformación estructural definida por la alta porosidad e interconectividad y escasa presencia de defectos (formación de perlas). Tal y como lo muestra el histograma de la Figura 8, el diámetro promedio de éstas nanofibras es de 149 nm.

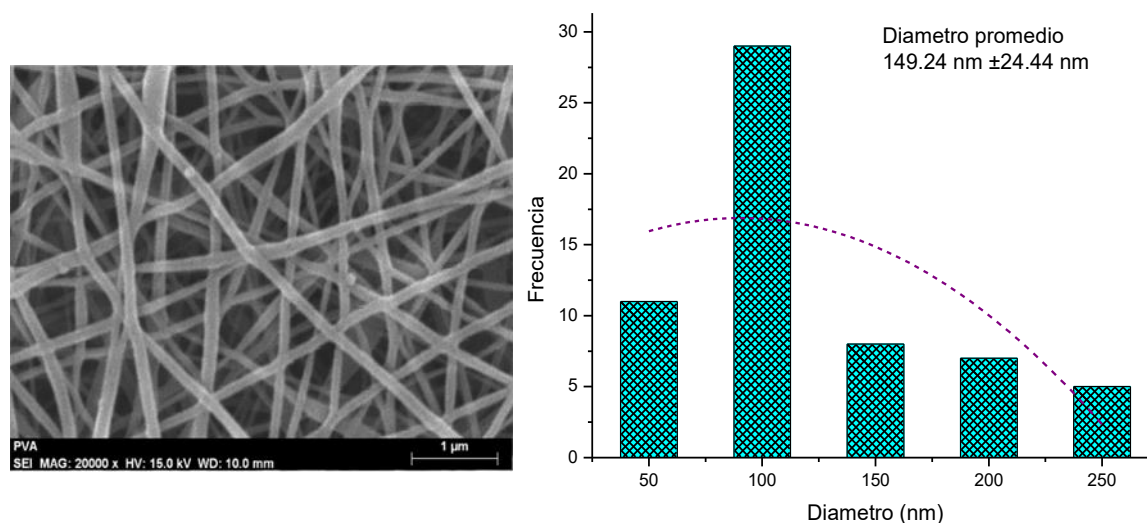


Figura 10. Colección de nanofibras de PVA/H₂O e histograma de distribución de diámetro.

Posteriormente se evaluó la electrohilabilidad de PVA adicionada con volúmenes discretos de DMSO, el procesamiento de PVA en disoluciones acuosas de DMSO ha demostrado la producción de materiales con resistencia mecánica y transparencia óptica mejoradas,⁸⁷ atributos de considerable interés en áreas para desarrollo de materiales flexibles y ópticamente activos. Por lo anterior, se procedió a adicionar volúmenes de 4, 6 y 8 %v/v de DMSO a las disoluciones acuosas de PVA, con el propósito de estudiar la obtención de colecciones de NF-PVA de mayor transparencia. La adición de DMSO a las disoluciones acuosas de PVA repercute en la electrohilabilidad del polímero. Como se puede apreciar en las imágenes FESEM de la Figura 12a, la colección presenta gran interconectividad y porosidad; características de las microestructuras conformadas por nanofibras. No obstante, se aprecia la irregularidad en la morfología de las nanoestructuras, las cuales presentan abultamientos de tamaño considerable. En la Figura 11b se aprecia la formación de nanofibras con un alto contenido de perlas de gran tamaño.

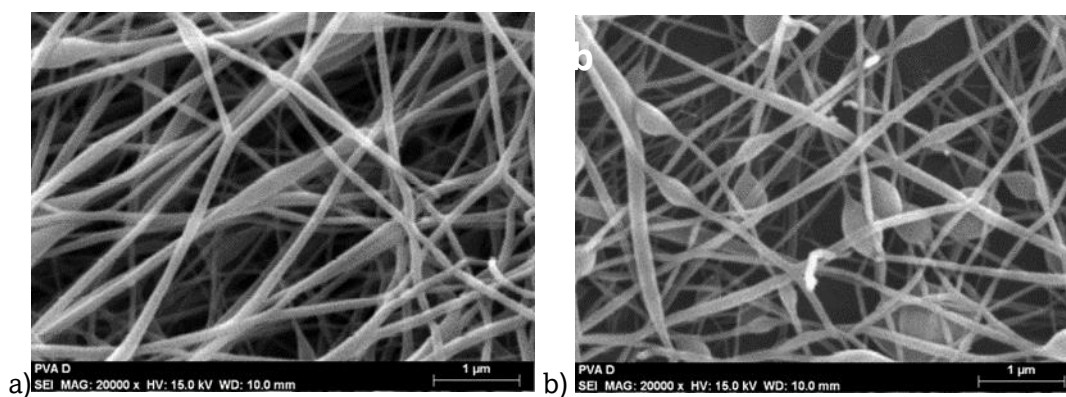


Figura 11. Microfotografías de FESEM de NF-PVA obtenidas a partir de disoluciones acuosas con distinta concentración de DMSO: a) 4 %v/v y b) 6 %v/v.

En contraste, el incremento de DMSO hasta 8 %v/v facilitó la obtención de microestructuras más uniformes. En la Figura 10 se observan nanofibras de buen aspecto estructural, libres de defectos, alta interconectividad y porosidad en la microarquitectura, con diámetros promedio de 273 nm.

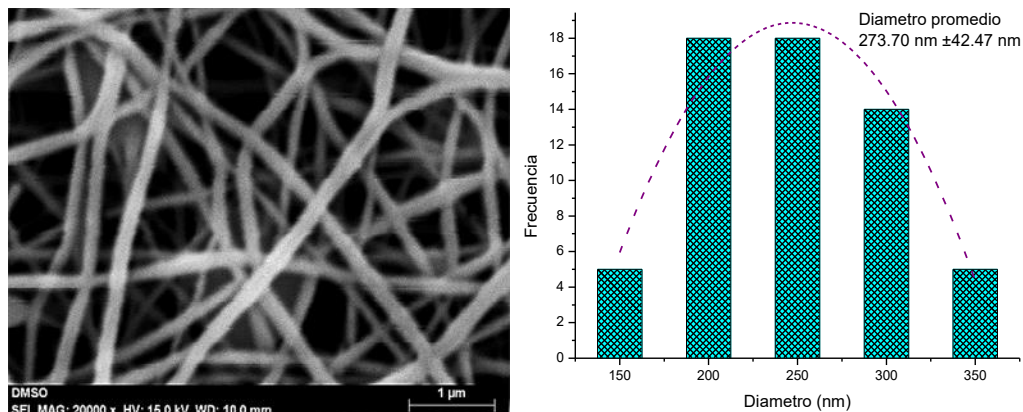


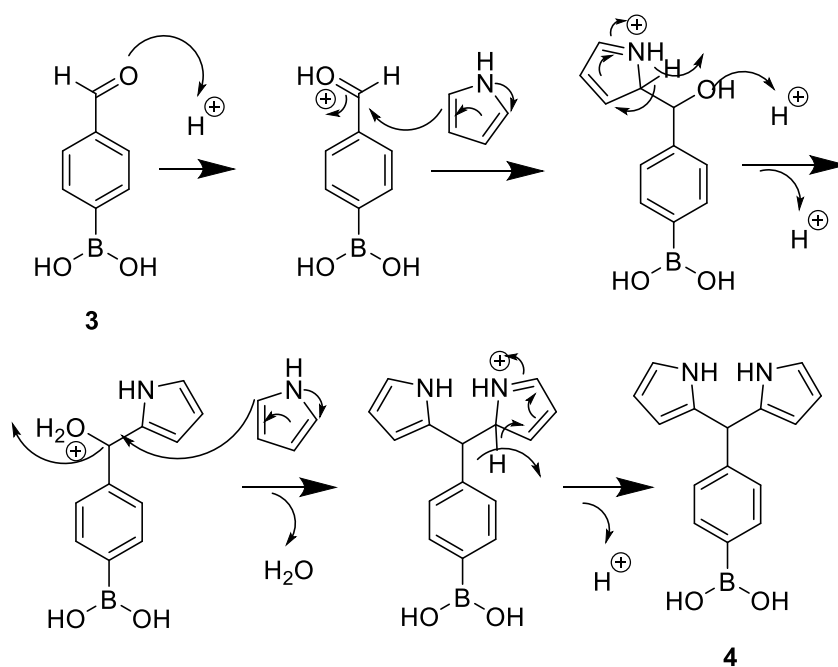
Figura 12. Microfotografía de FE-SEM de NF-PVA/DMSO 8 %v/v e histograma de NF-PVA/DMSO 8%v/v.

Por lo tanto, los experimentos discutidos fueron realizados empleando colecciones de NF-PVA obtenidas del procesamiento de disoluciones acuosas con 8 %v/v de DMSO.

MESO-DIPIRROMETANOS

Los derivados del ácido fenilborónico (PBA) son de amplia aplicación en el área de materiales ya que se consideran alternativas sintéticas y estables como bloques de construcción cuya especificidad de unión puede adaptarse químicamente,^{8,87} esto debido a que es posible su esterificación covalente reversible en medios alcalinos y su disociación en medios ácidos entre los ácidos borónicos y los cis-dioles de la superficie del material adsorbente.⁸ Desde la década de 1960, los compuestos derivados de PBA se han estudiado ampliamente como ligandos en cromatografía de afinidad para polioles,⁸⁹ aplicados como quimiosensores ópticos y eléctricos,⁹⁰ inclusive, se han implementado como agentes quimioterapéuticos debido a su compatibilidad con la fisiología humana.⁹¹

El *m*DPM **7** se obtuvo mediante la condensación del pirrol y el ácido 4-formilfenil borónico como se indica en el esquema 4. El 4-FFBA **3** en presencia de catalizadores próticos permite la activación del grupo carbonilo volviéndolo susceptible para la adición de dos moléculas de pirrol formando el *m*DPM.



Esquema 4. Condensación (propuesta) de *m*DPMFBA **4** a partir de 4-FFBA **3**.

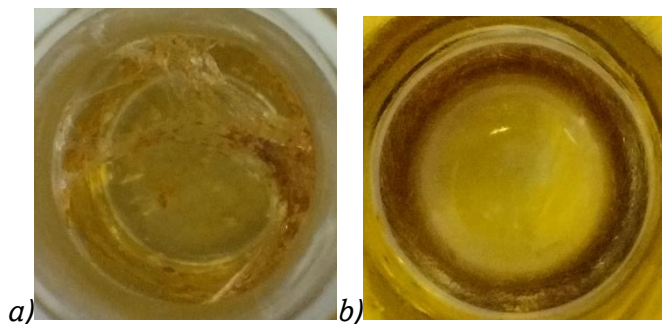
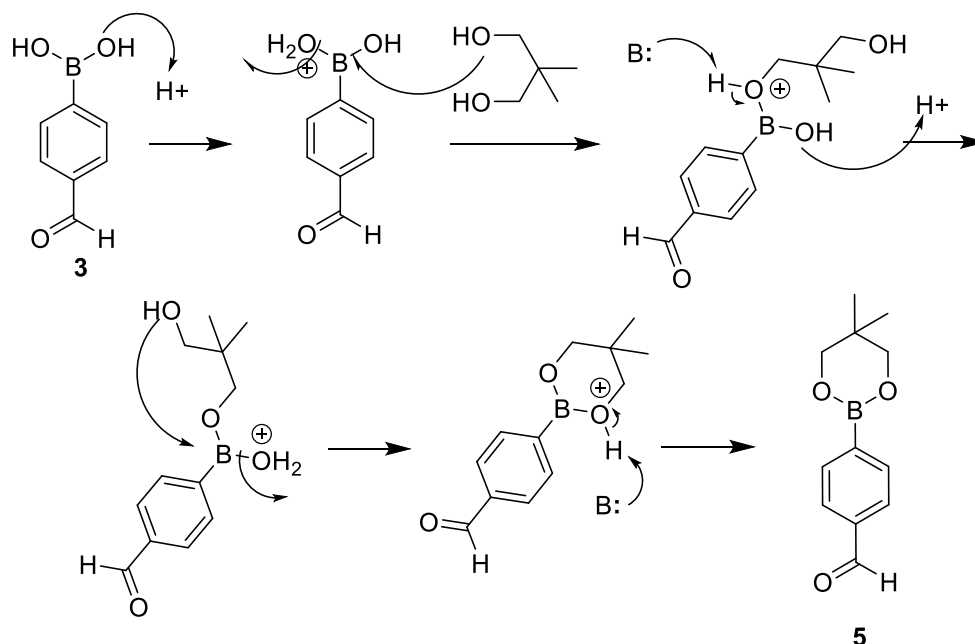


Figura 13. Compuestos a) **4** y b) **6**.

En un inicio se planteó la reacción con un exceso de pirrol usando 1 ml, no obstante, el excedente de pirrol dificultaba la reacción al formar polímeros, y el pirrol remanente dificultaba la purificación del compuesto mediante cromatografía en columna en forma de impurezas evitando la solidificación. Para mejorar el rendimiento de reacción, se

disminuyó la cantidad de los reactivos, especialmente de pirrol a 0.1 ml, siendo aún un excedente, se evitó la formación de polímeros de pirrol mejorando el rendimiento de reacción. En lugar de purificar el compuesto mediante cromatografía en columna, se optó por la eliminación de impurezas mediante lavados de agua destilada para los hidrosolubles y de hexano caliente para eliminar residuos de materia prima. Se obtuvo un mejor rendimiento a menores cantidades de reactivos.

Para mejorar el rendimiento de reacción se utilizó el neopentilglicol para proteger los grupos OH del 4-FFBA **3** así evitando la formación de compuestos no deseados. Se utilizó el neopentilglicol en 1.2 eq con respecto a **3**. A partir del uso de pTSA como catalizador prótico se logró la esterificación entre los grupos OH del neopentilglicol y los OH del 4-FFBA **3**, obteniendo un rendimiento del 70.91 %. A partir de la obtención del compuesto **5** se continuo con la formación de los *m*DPM.



Esquema 5. Mecanismo (propuesta) de reacción de **5**.

En la Figura 14 se muestra el espectro de RMN 1H , donde se observan las señales correspondientes a los 1H que posee el compuesto **6**, donde las señales de los metilos correspondientes al neopentilglicol empleado como grupo protector se pueden

distinguir en 1.00 ppm, la señal en 4.56 ppm corresponde a los -O-CH₂-, en 5.33 ppm se presenta la señal correspondiente al H metínico base del dipirrometano, las señales presentes entre 5.89-6.59 ppm corresponden al sistema ABX característico de pirroles monosustituídos, el sistema de dobles observados en 7.13-7.65 ppm nos sugiere un sistema aromático de tipo p-sustituído, mientras que en 7.89 ppm se presenta una banda ensanchada correspondiente a los H unidos a N en los pirroles.

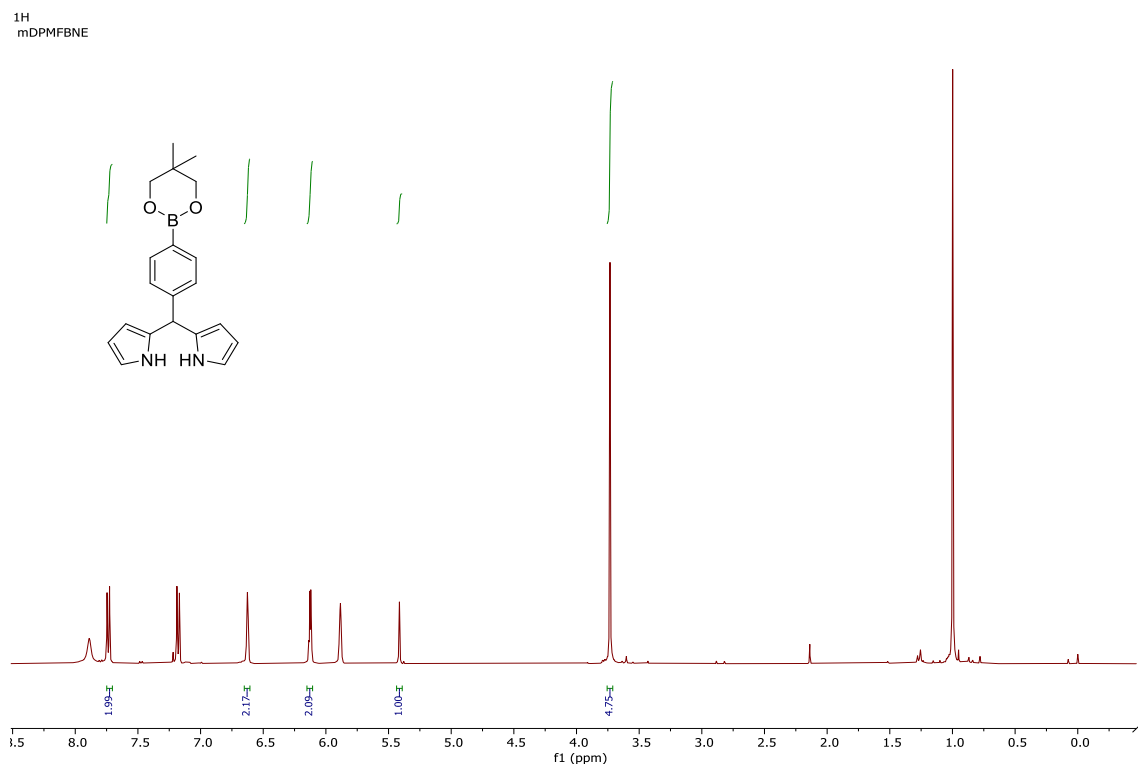
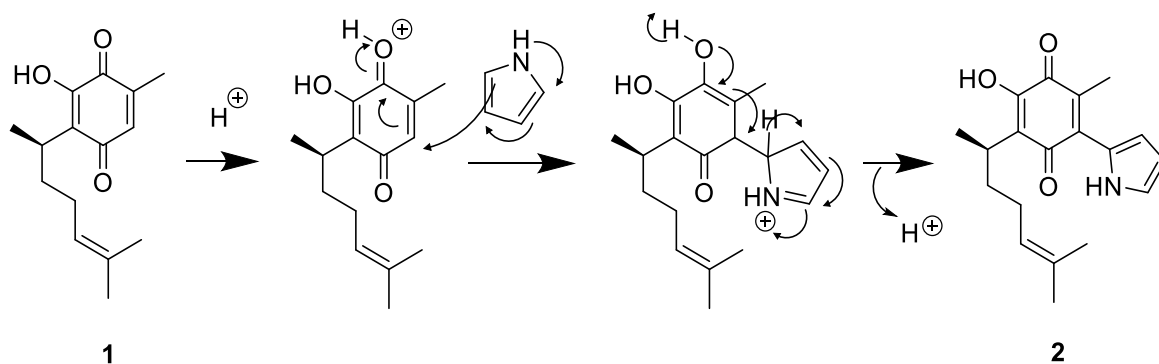


Figura 14. Espectro RMN ¹H de mDPMFBFA 6.

PIRROLILPEREZONA

Para la obtención de la pirrolil-quinona se utilizó la perezona **1** llevando a cabo una condensación entre la perezona **1** con el pirrol en condiciones de reacción bastante simples permitiendo la activación del anillo de la quinona, siendo posible el anclaje del carbono 2 del pirrol en el carbono 6 de la perezona.



Esquema 6. Condensación (propuesta) de la pirrolil-quinona.

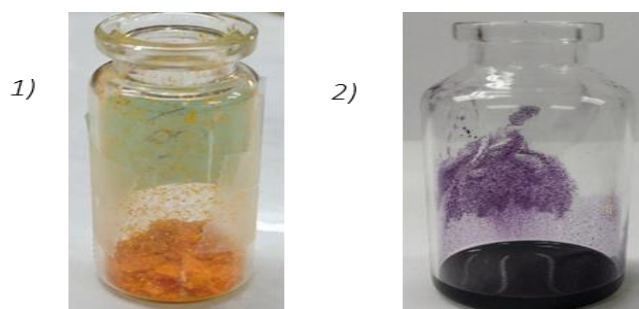


Figura 15. Perezona 1 y pirrolilperezona 2.

En la figura 16 se muestra el espectro de RMN¹H de la pirrolilperezona **2** en donde se puede observar las señales correspondientes al compuesto obtenido, observando una señal doble a 1.2 ppm que corresponde al metilo de la cadena central próximo al anillo de benzoquinona, las señales presentes en 1.5-1.6 ppm corresponden a los metilos unidos al alqueno de la cadena lateral de la perezona. Un sistema complejo de señales sugiere que los metilenos de la cadena lateral se encuentran afectados por el ambiente quiral próximo a la quinona, tanto por el ambiente que genera la proximidad del alqueno presente en dicha cadena (1.75-2.00 ppm). La siguiente señal corresponde al metilos del anillo de benzoquinona (2.3 ppm) mientras que sobre 3.2 ppm podemos encontrar una señal sextuplete que sugiere la presencia de un metino base de metilo, confirmando la vecindad con un metileno y con ello, elucidando la conectividad de la cadena lateral. En 5.1 ppm se observa un H vinílico que presenta vecindad con un metileno. Entre 6.4-7.1 ppm se observan las señales correspondientes al sistema ABX de pirroles monosustituídos. A 7.4 ppm se aprecia la señal correspondiente a -OH de la

benzoquinona y sobre 11 ppm la señal de NH que sugiere un puente de hidrógeno con uno de los carbonilos de la perezona.

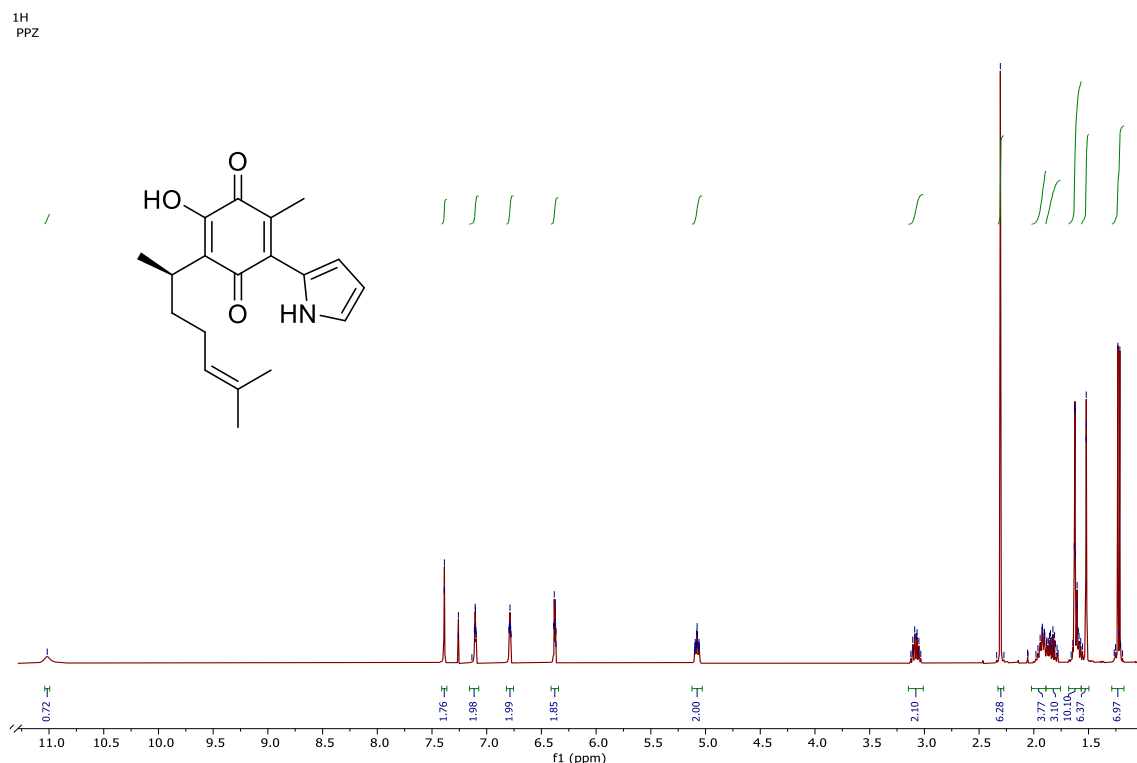
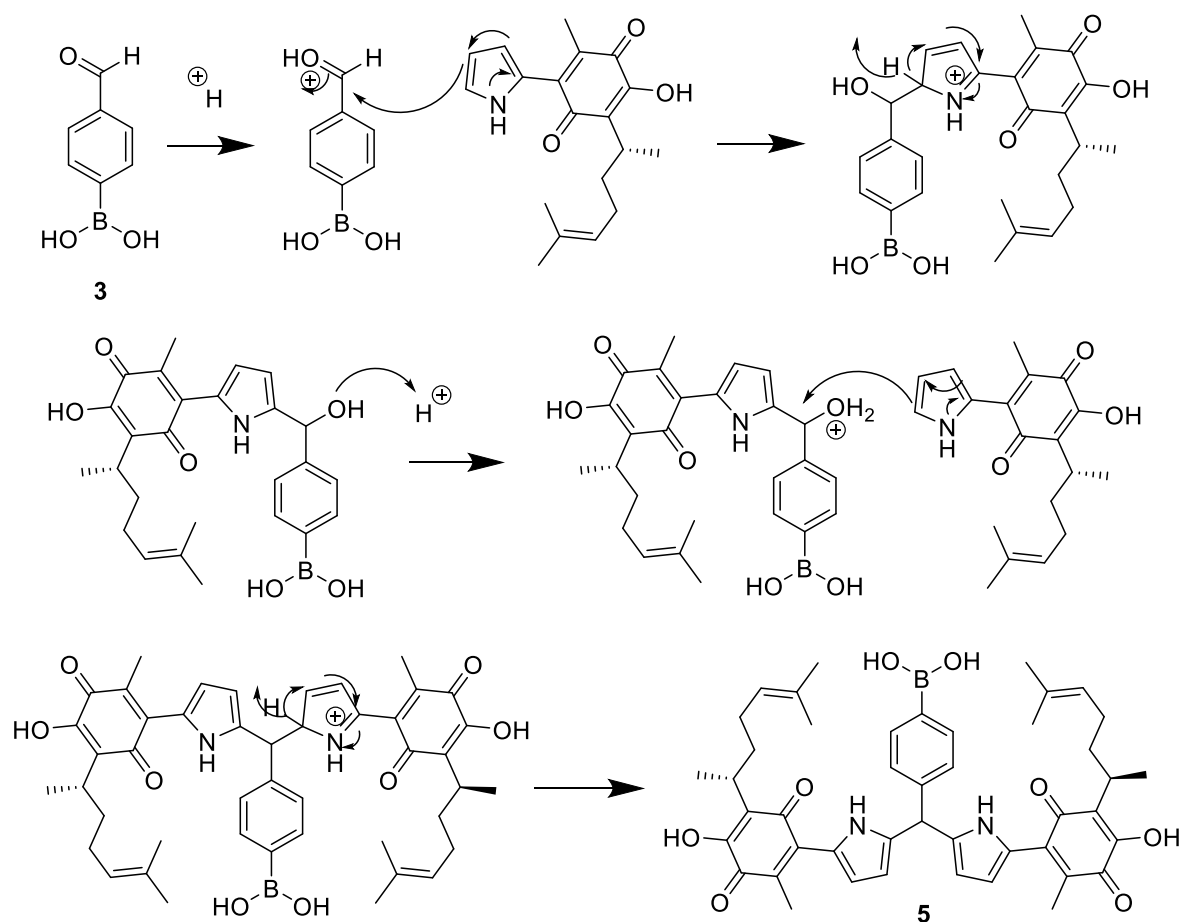


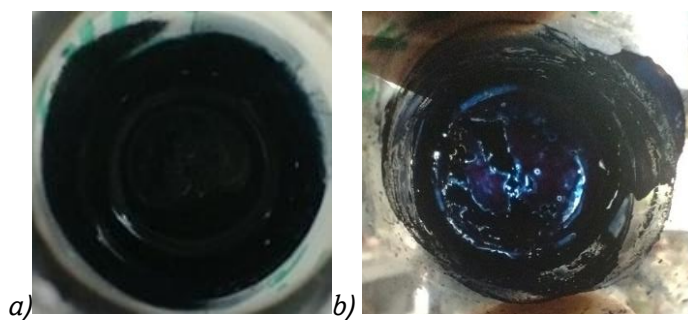
Figura 16. Espectro de RMN ¹H de pirrolilperezona **2**.

*m*DPM DE PEREZONA

La obtención de *m*DPPZMFBA **7** se realizó mediante condensación de la PPZ **2** con el 4-FFBA **3**. Por acción de un catalizador prótico se permite la formación de enlaces covalentes entre el C5 de los pirroles de **2** con el carbonilo de **3** como lo muestra el esquema 7. La adición del pirrol sustituido (PPZ **2**) facilitó la doble adición del pirrol sustituido evitando la formación de un *m*DPM monosustituido. Se utilizó una variante del 4-FFBA protegido con neopentilglicol **8** disminuyendo sus sitios de acción y aumentando el rendimiento hasta un 81.75%, obteniendo así un sólido color azul oscuro.



*Esquema 7. Mecanismo (propuesta) de reacción de mDPPZMFBA **5** a partir de los compuestos **3** y **2**.*



*Figura 17. Compuestos a) **5** y b) **8**.*

En la figura 18 se observa el espectro de RMN 1H pertenece al compuesto **8** en donde se observa la posición de los átomos de H del compuesto. Los CH_3 -correspondientes al neopentilglicol se presentan en la señal 1.02 ppm y 3.76 ppm (O-

CH₂-), además, en 5.58 ppm se aprecia la señal de metino que indica la condensación del dipirrometano, las señales de 6.12-6.76 ppm pertenecen a los H_β de pirroles 2,5-disustituídos, mientras que los H de la perezona se mantienen respecto al espectro mostrado en la figura 15.

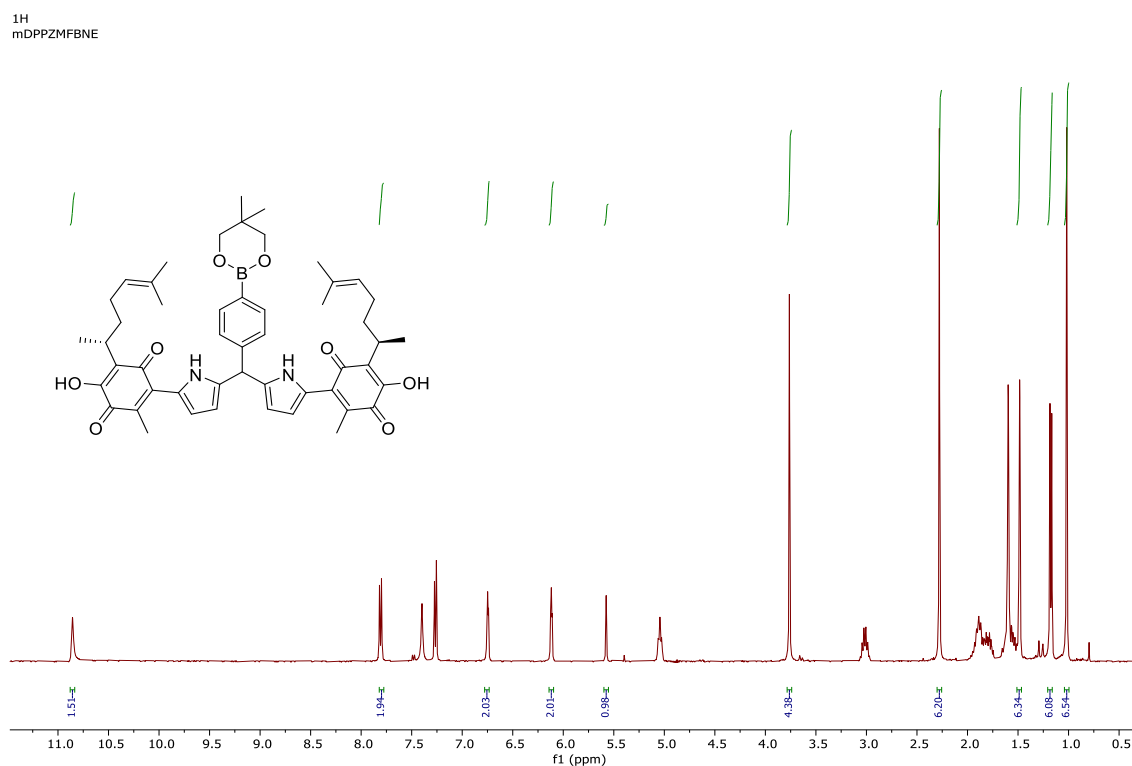


Figura 18. Espectro RMN ¹H del compuesto **8**.

En la figura 19 se muestra la comparativa entre los espectros RMN ¹H de los compuestos **1**, **2**, **6** y **8** donde se pueden apreciar las similitudes de las señales que corresponden a la posición de los H de los compuestos **1**, **2** y **6** con respecto a los H del compuesto **8**.

El espectro de **6** y **8** poseen las señales correspondientes a los metilos en 1.02 ppm y en 3.76 ppm los metilenos pertenecientes al neopentilglicol, en ambos espectros se observa la señal correspondiente al H ubicado en el carbono unido a los pirroles en 5.58 ppm, en el espectro de **6** las señales en 5.8-6.6 ppm son causadas por los pirroles monosustituídos y en el espectro de **8** en 6.12-6.76 ppm por causa de los pirroles 2,5-

disustituidos, en ambos espectros se observa un sistema aromático p-sustituido en 7.13-7.65 ppm. En comparación de los espectros de **1** y **2** con respecto a **8** se observa la presencia de metilos en 1.2, 1.5 y 1.6 ppm de la cadena de la perezona **1**, en 1.75-2.0 ppm se presenta un complejo de señales a causa de los metilenos en la cadena de **1**, la señal perteneciente al metilo del anillo de la quinona se encuentra en 2.1 ppm en el espectro de **1**, en 2.3 ppm para los espectros de **2** y **8**. En los espectros se observa un metino de la cadena de la perezona en 3.1 ppm, así como el H vinílico en 5.1 ppm.

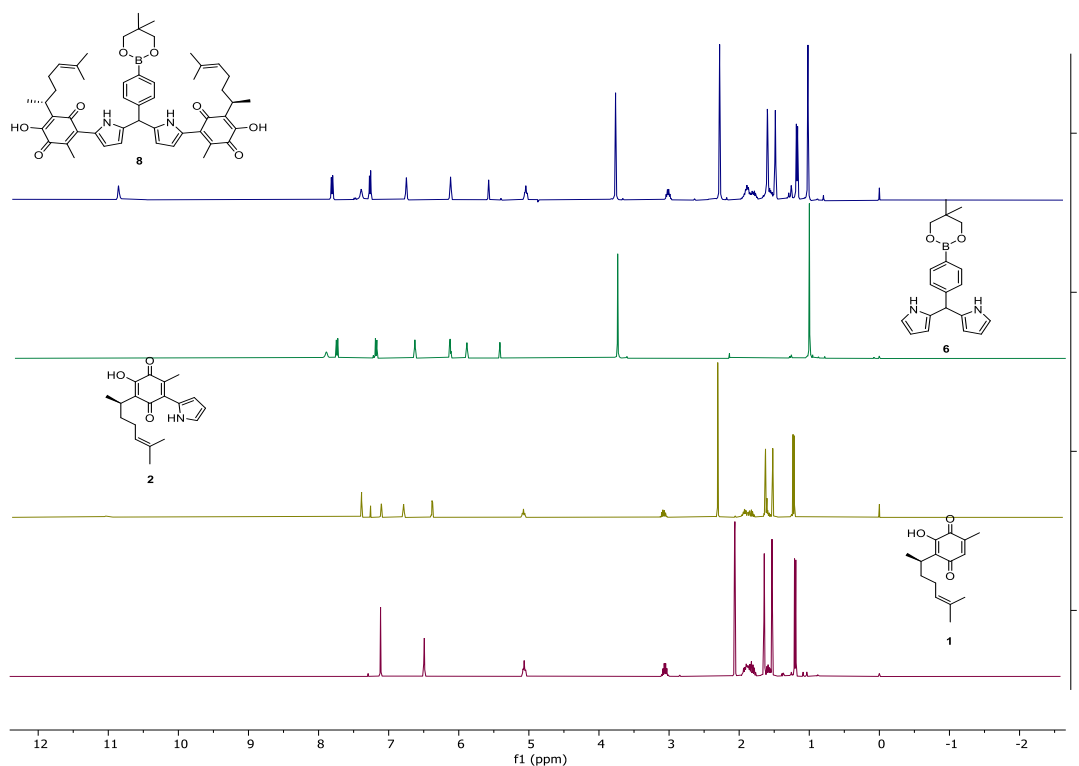
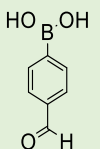
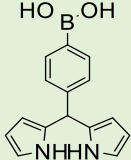
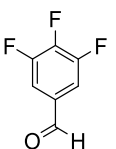
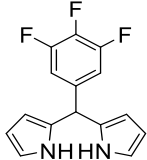
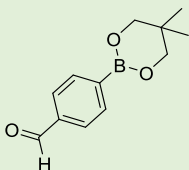
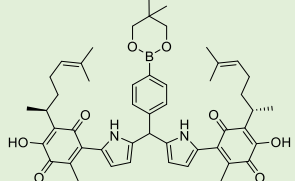
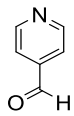
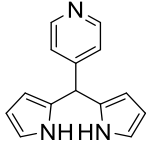
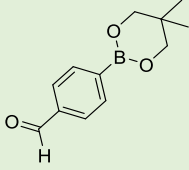
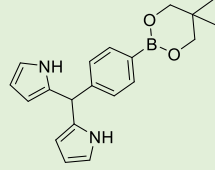
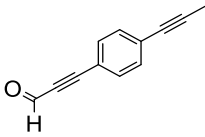
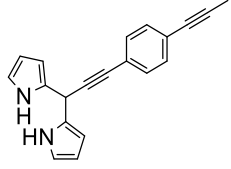
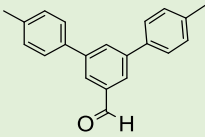
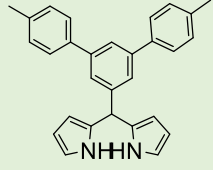
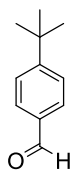
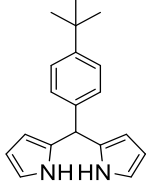


Figura 19. Comparativa de los espectros de los compuestos **1**, **2**, **6** y **8**.

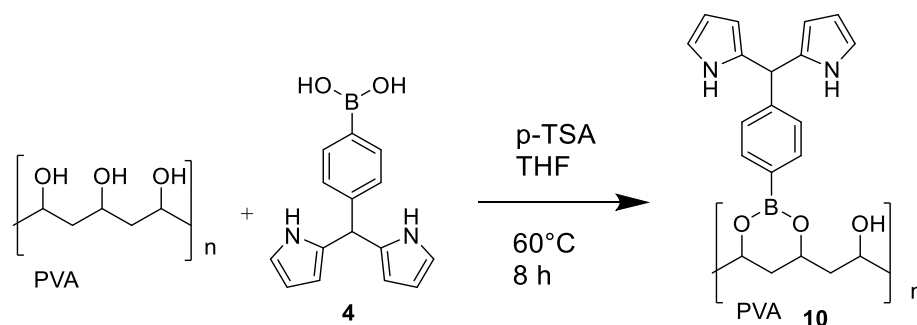
La tabla 4 muestra la comparación de varios métodos de síntesis para la obtención de *m*DPM mediante la condensación de aldehídos con pirrol, mostrando que los mayores rendimientos se ven favorecidos por un menor impedimento molecular, por efecto de grupos electroactivos y uso de catalizadores próticos. Sin embargo, en este trabajo se aporta un método mediante el cual se pueden generarse dipirrometanos con sistemas de gran volumen y eficiencia considerable.

TABLA 4. Comparativa Métodos De Síntesis De mDPMs.

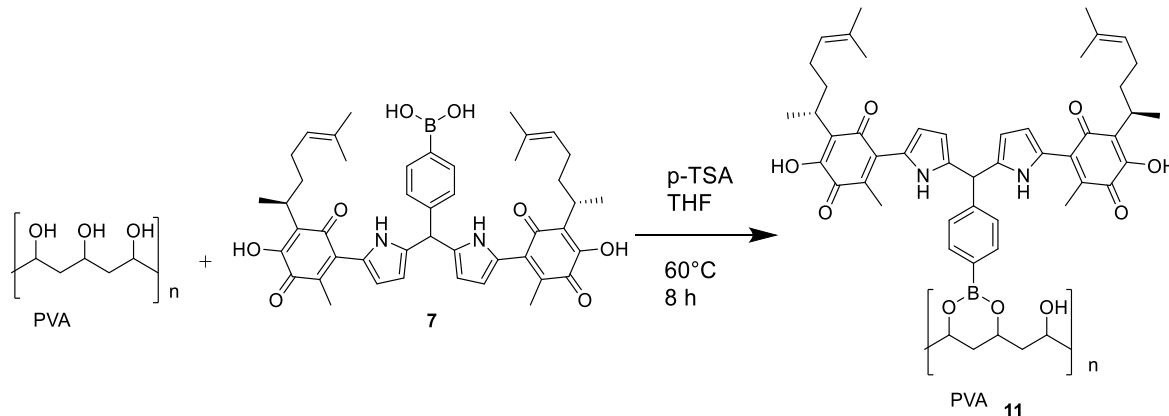
Este trabajo		pTSA Pirrol CH ₂ Cl ₂		96%
Hohlfeld, B.F. Et all.,2019		TFA Pirrol Argón		87%
Este trabajo		pTSA Pirrolilperezona CH ₂ Cl ₂		81.75%
Gryko, D.T. Et all.,2012		HCl Pirrol MeOH		70%
Este trabajo		pTSA Pirrol CH ₂ Cl ₂		54.83%
Dutta, R. Et all.,2019		TFA Pirrol		51%
Walesa-Chorab, M. Et all.,2007		TFA Pirrol		43%
Metin, A.K. Et all.,2008		TFA Pirrol		33%

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOFIBRAS

La funcionalización posterior a la fabricación de materiales basados en NF-PVA es una estrategia de creciente interés, siendo un proceso que tiene lugar en condiciones de reacción amigables para la inserción tanto covalente como no covalente de ésteres borónicos en la cadena central del PVA. Para la funcionalización post-fabricación de las colecciones de nanofibras de PVA con los *m*DPM, se inició con la estrategia de funcionalización que se ilustra en los esquemas 8 y 9.



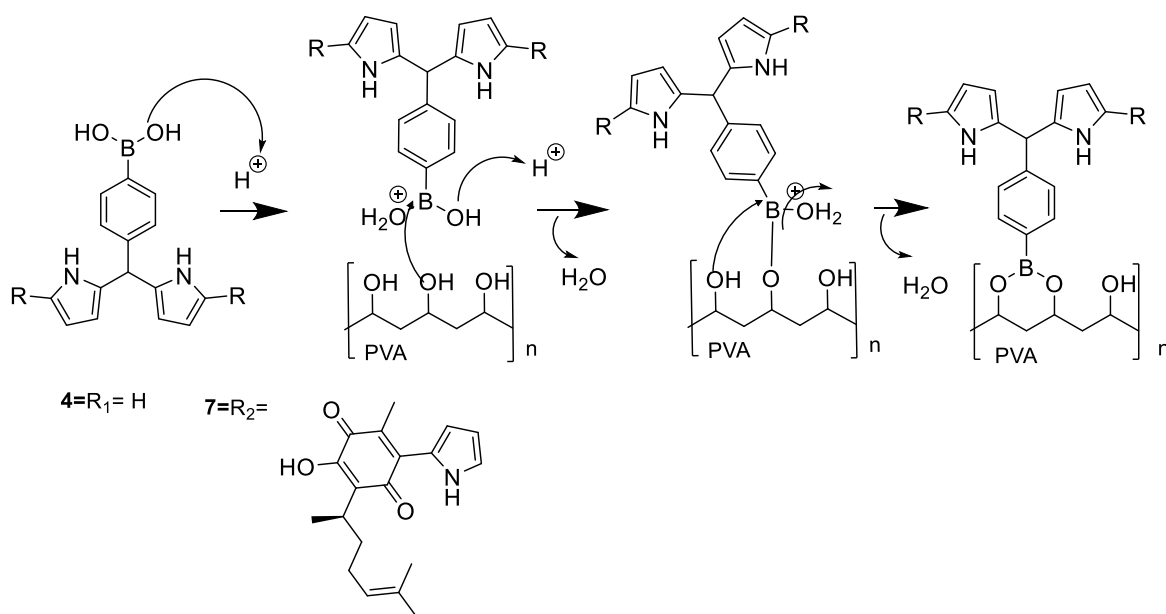
Esquema 8. Condiciones de reacción de NF-PVA/DMSO con **4**.



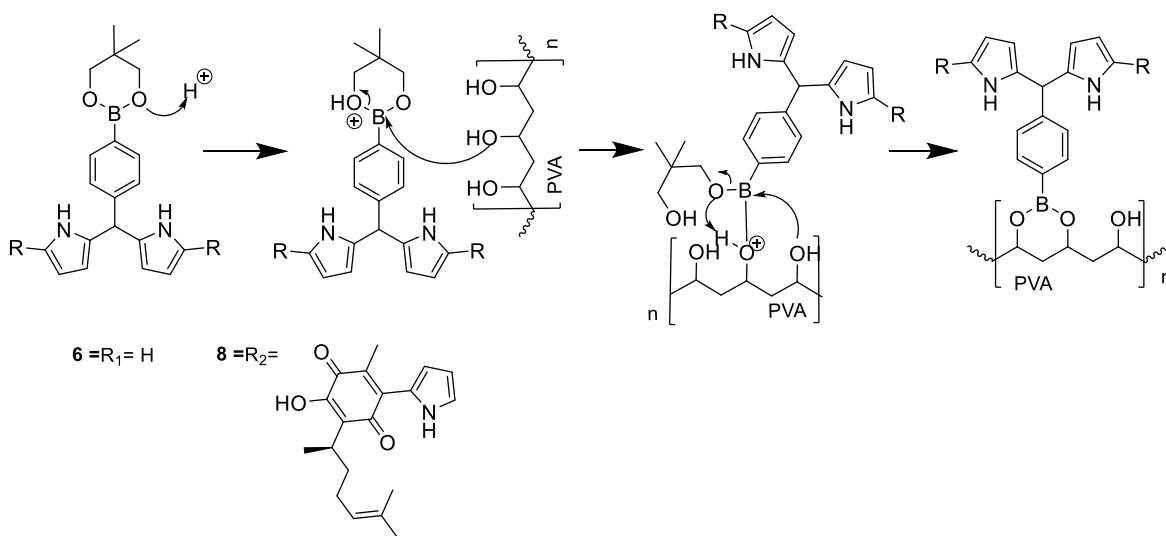
Esquema 9. Condiciones de reacción de NF-PVA/DMSO con **7**.

A partir de la esterificación de los grupos OH- del compuesto **4** se logró el anclaje de la molécula a las NF-PVA obteniendo un material híbrido **10** con propiedades fisicoquímicas diferentes al sustrato nanoestructurado de PVA puro. Las condiciones

de reacción se extrapolaron para la obtención de **11** asumiendo la funcionalización de la microestructura mediante el mecanismo del esquema 9.



*Esquema 10. Mecanismo (propuesta) de reacción de la esterificación de mDPM sobre NF-PVA para la obtención de los híbridos (**10** y **11**).*



*Esquema 11. Mecanismo (propuesta) de reacción de la funcionalización de NF-PVA con **6** u **8**.*

Se optó por realizar otra forma de obtención de los materiales híbridos mediante la funcionalización de la colección de NF-PVA/DMSO a partir del compuesto **3** y su posterior formación de los *m*DPM. El híbrido **9** se obtuvo mediante la esterificación de los grupos -OH del compuesto **3** con los cis-poliols de NF-PVA/DMSO, dando como resultado una película color amarillo translucido. Se continuó con la adición de pirrol para la formación del híbrido **10** mediante acción de un catalizador prótico como pTSA. La formación de los *m*DPM se observó mediante la presencia de un color rosa en la película de nanofibras (Figura 19).

Una vez comprobada la formación de *m*DPM se continuo a partir del híbrido **9** para la formación del híbrido **11** utilizando la PPZ **2**. Se observó un cambio de color en la película de nanofibras de amarillo a morado tal y como se muestra en la Figura 19, siendo resultado de la formación del híbrido **11**. De esta manera se pudo obtener de manera más eficiente la formación de los *m*DPM, evitando la síntesis previa del compuesto **5**.

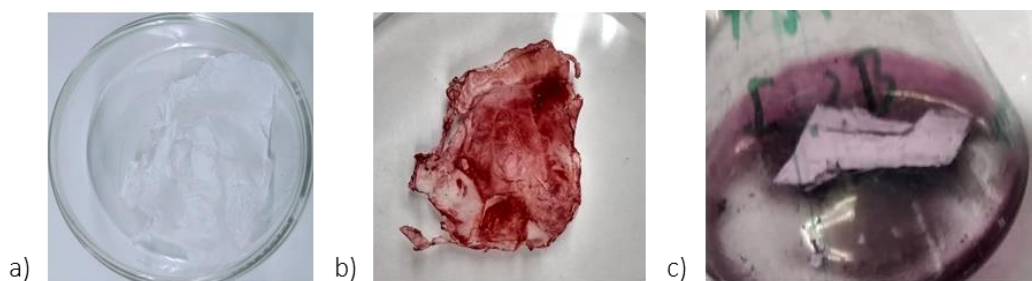
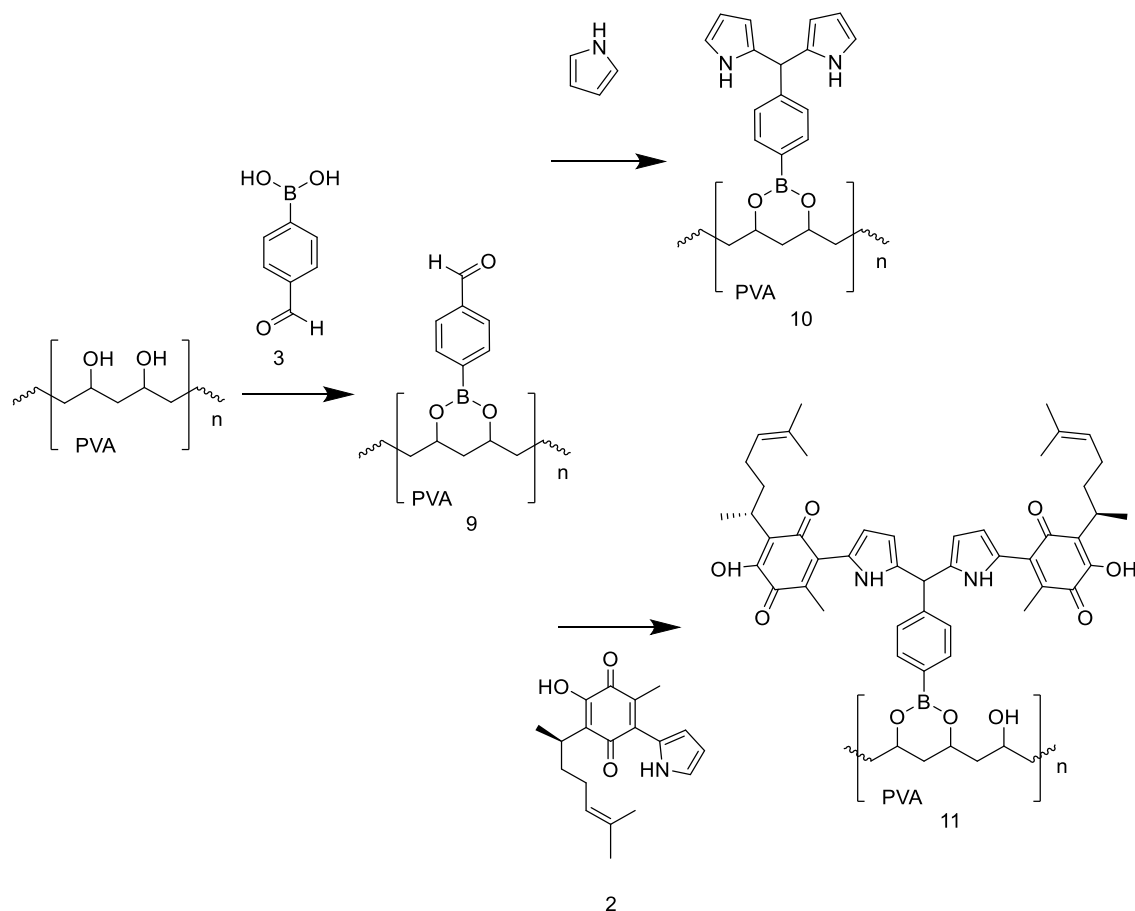


Figura 19. a) NF-PVA /DMSO al 8 %; b) Material híbrido 9; c) Material híbrido 11.



Esquema 12. Funcionalización multipasos de NF-PVA para la obtención de los híbridos **10** y **11**.

MICROESTRUCTURA DE MATERIALES HÍBRIDOS

En las imágenes de la Figura 26 se muestran las micrografías de los sustratos de las nanofibras PVA, evidenciando cambios en la topología de la microestructura de las nanofibras (a, b y c) tales como rugosidad en la superficie de las nanoestructuras; derivada de las reacciones de funcionalización con los *m*DPM.

Un hecho destacable es la preservación de la microestructura, siendo evidente que el acoplamiento no compromete estructuralmente la microarquitectura integrada por las nanofibras; en la Figura 26 se pueden apreciar nanofibras continuas, con alta porosidad e interconectividad similar al sustrato sin funcionalizar.

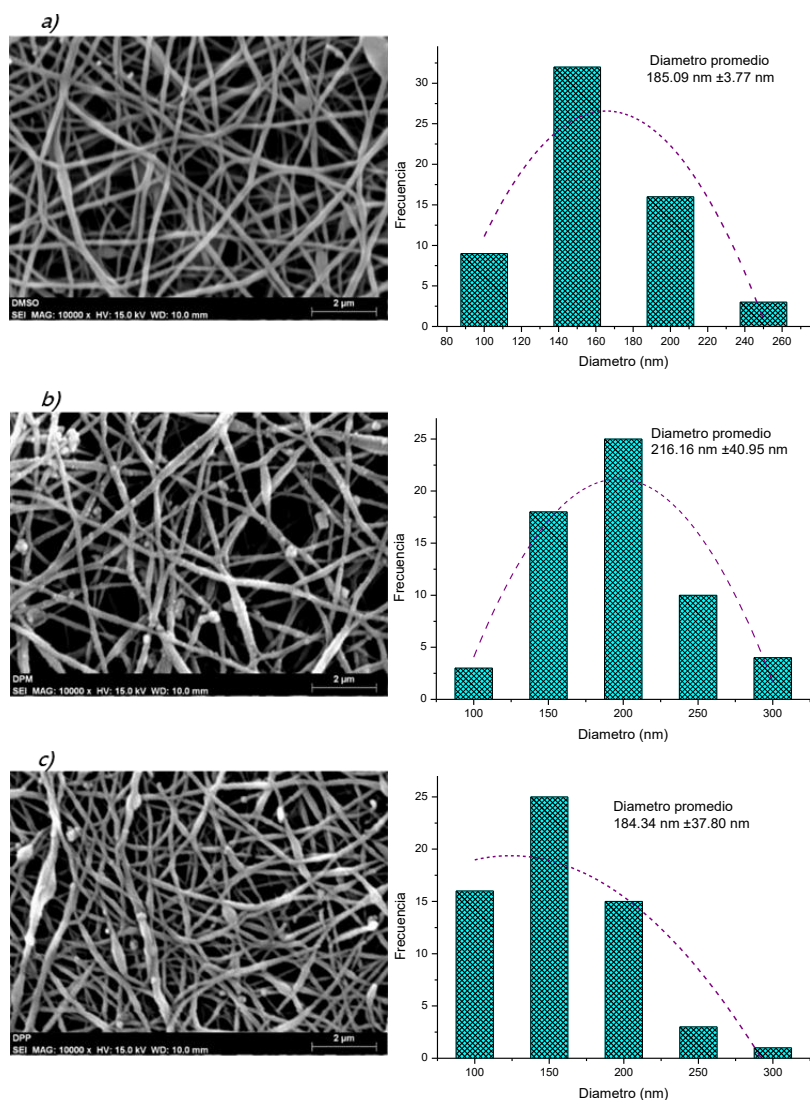


Figura 26. Microfotografías obtenidas mediante FE-SEM e histogramas correspondientes de a) NF-PVAH₂O, b) NF-PVA/mDPMFBA **10** y c) NF-PVA/mDPPZMFBA **11**.

ESPECTROSCOPÍA IR

En la Figura 20 se muestran los espectros de IR de la colección de NF-PVA y el material funcionalizado **10**. En el espectro correspondiente a la colección de NF-PVA obtenida como control durante el electrohilado, se presenta una banda en 3325 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento de enlaces O-H adyacentes a la cadena central del polímero. En 2949 cm⁻¹ y 2908 cm⁻¹ se presentan las vibraciones de estiramiento

simétrico y asimétrico de enlaces C-H de la cadena central, en 1427 cm^{-1} la vibración de flexión formada por la presencia de metilenos ($-\text{CH}_2-$); la vibración correspondiente a la torsión del enlace O-H se presenta en 1321 cm^{-1} , y las señales en 1086 cm^{-1} (C-O) y 830 cm^{-1} (O-H) confirman la presencia del alcohol secundario ($-\text{C-OH}-$), todas características del polímero.⁹²

El espectro de IR del compuesto *m*DPMFBA **4** presenta una banda de estiramiento del enlace O-H en 3376 cm^{-1} , en 2960 cm^{-1} se observa también la banda correspondiente a la vibración de los enlaces C-H. Las bandas 1612 cm^{-1} y 1418 cm^{-1} refieren la presencia de enlaces C=C. Las vibraciones del enlace C-B originan bandas de vibración en 1310 cm^{-1} y 840 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace. En 1129 cm^{-1} se presenta bandas correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C-N, mientras que la vibración de tensión de enlaces B-O se presenta en 1476 cm^{-1} y 1246 cm^{-1} se aprecia el estiramiento del enlace B-O-H. La deformación que se presenta en la banda 767 cm^{-1} confirma la presencia de enlaces C-H aromáticos.

A su vez, en el espectro de IR del material híbrido NF-PVA/*m*DPMFBA **10** destaca la ausencia de la banda de vibración por estiramiento del enlace O-H alrededor de 3325 cm^{-1} junto con la ausencia de señales en 1321 cm^{-1} (O-H) y en 1086 cm^{-1} (C-O) características de la región cristalina del PVA. El material funcionalizado **10** presenta bandas de tensión del enlace N-H en 3026 cm^{-1} . Las vibraciones correspondientes a enlaces C-H se aprecian en 2924 cm^{-1} y las bandas flexión de 758 cm^{-1} y 698 cm^{-1} confirma la presencia de enlaces C-H aromáticos. La vibración de tensión causadas por enlaces C=C de los anillos aromáticos se observan en 1493 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} . En 1031 cm^{-1} se aprecia el estiramiento del enlace C-O perteneciente de la cadena polimérica.⁹³

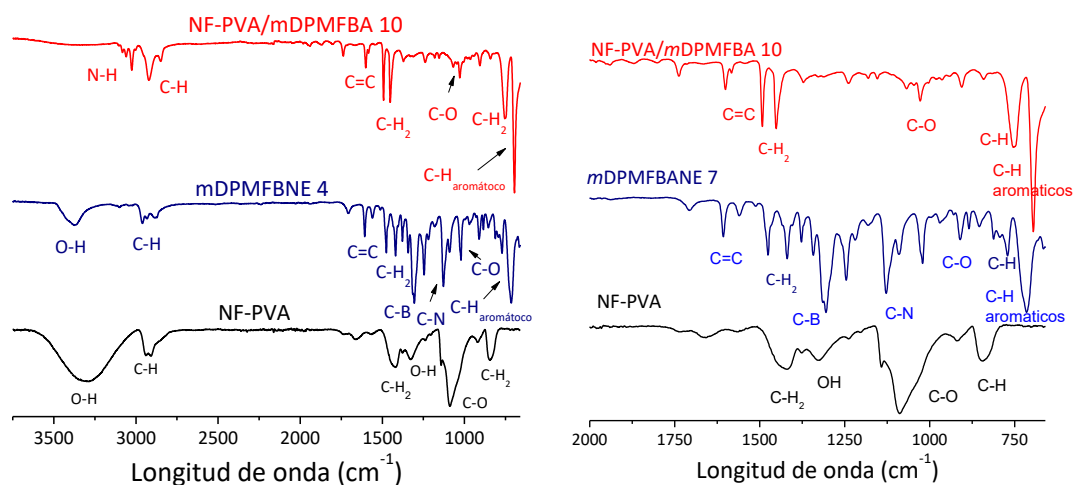


Figura 20. Espectroscopía IR de NF-PVA, mDPMFBA **4**, NF-PVA/mDPMFBA **10**.

En la Figura 21 en el espectro de NF-PVA/mDPPZMFBA **11** se evidencia la disminución de la banda de vibración por estiramiento del enlace O-H alrededor de 3325 cm^{-1} y el conjunto de señales entre 1500 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , infiriendo la de la región cristalina a causa del acoplamiento. Las vibraciones correspondientes a enlaces C-H se aprecian en 2926 cm^{-1} y las bandas flexión de 820 cm^{-1} confirma la presencia de enlaces C-H aromáticos del anillo fenólico. La vibración de tensión causadas por enlaces C=C de los anillos aromáticos se observa en 1424 cm^{-1} y 1686 cm^{-1} , mientras que los estiramientos de los enlaces B-O, B-O-H y B-C aparecen en 1435 cm^{-1} , 1299 cm^{-1} y 1123 cm^{-1} , respectivamente, como resultado de la funcionalización covalente. En 1000 cm^{-1} se aprecia el estiramiento del enlace C-O perteneciente de la cadena polimérica.⁹

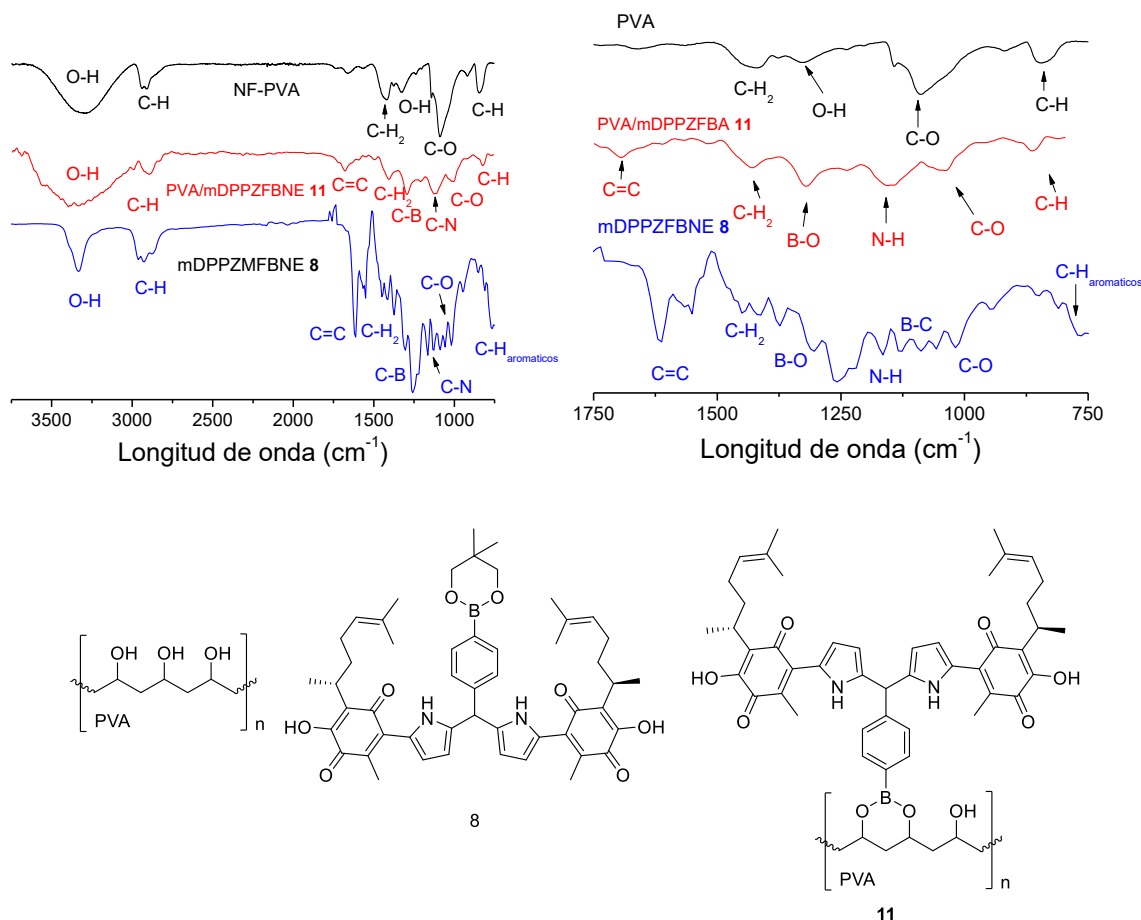


Figura 21. Espectroscopía IR de los materiales NF-PVA, mDPPZFBNE 8 y NF-PVA/mDPPZFBNE 11.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Otras variaciones importantes se observaron mediante los análisis térmicos del material híbrido PVA/mDPMFBA 10 y la colección de nanofibras sin funcionalizar. La Figura 22 presenta las curvas de TGA de los materiales. Durante el primer calentamiento, el sustrato de PVA puro registra la pérdida del 2.5 % del peso total, correspondiente a la pérdida de agua ligada entre 40 y 100 °C, el proceso de despolimerización de la cadena del PVA ocurre a partir de 224 y 326 °C con la pérdida del 74.7 % del peso total, mientras que el proceso de pirolisis del sustrato de PVA ocurre a partir de 331 °C, en concordancia a la literatura.^{98,99}

El análisis TGA de las nanofibras de PVA/*m*DPMFBA **10** muestra una pérdida de masa del 8.5 % debido a la evaporación de agua ligada a la superficie de las nanofibras, entre 40 y 100 °C, entre 287 y 373 °C, se muestra la pérdida de 63.5 % del peso total debido a la despolimerización de la cadena del PVA. A partir de 389 °C, se observa la descomposición del material, siendo la temperatura de descomposición del material híbrido mayor al menos por 58 °C con respecto a las nanofibras de PVA como consecuencia de la funcionalización de las nanofibras de PVA.

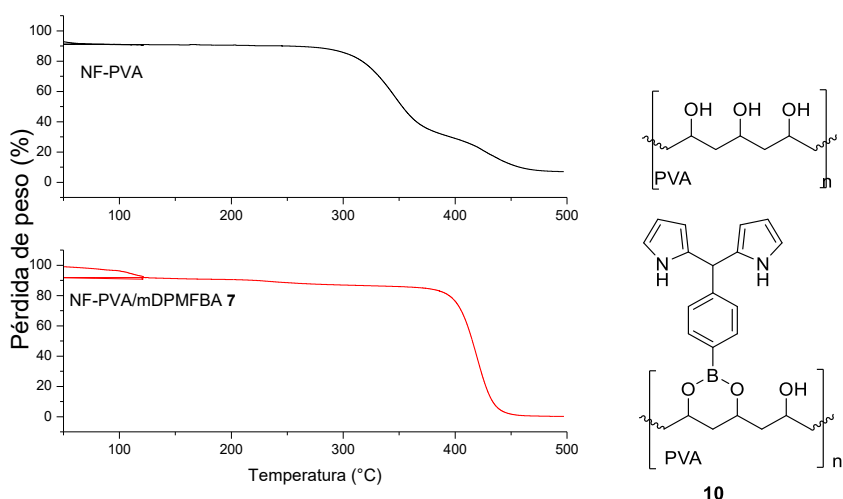


Figura 22. Análisis Termogravimétrico (TGA) de materiales electrohilados de PVA y del material híbrido PVA/*m*DPMFBA **10**.

Por su parte, el análisis TGA de las nanofibras de PVA/*m*DPPZMFBA **11** de la Figura 23, muestra pérdida de masa del 9.0 % por deshidratación entre 40 y 100 °C, entre 356 y 458 °C se muestra la pérdida de 95.6 % del peso total por despolimerización de la cadena del PVA, a partir de 466 °C se observa la descomposición térmica del material, siendo la temperatura de descomposición del material híbrido **11** mayor por 135 °C con respecto a las nanofibras de PVA y por 77 °C mayor respecto al híbrido **10**.

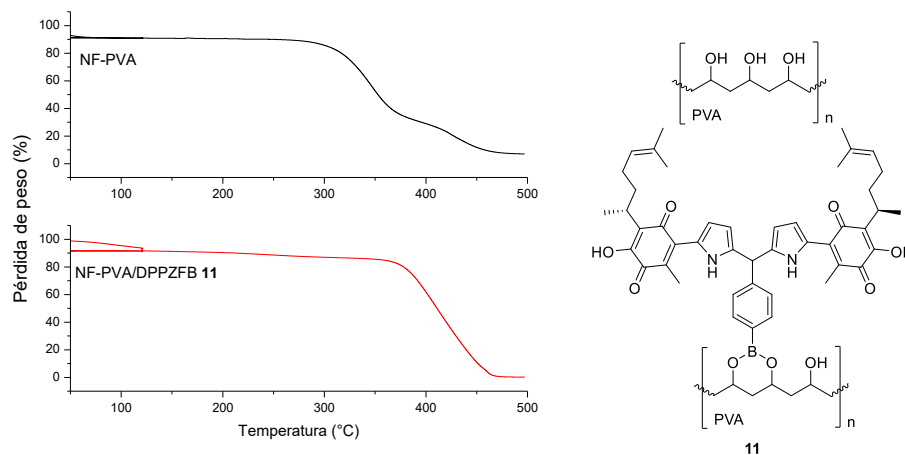


Figura 23. Análisis Termogravimétrico (TGA) de NF-PVA y del híbrido PVA/*m*DPPZMFBA **11**.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El DSC de las nanofibras PVA presenta una endoterma en 224 °C con entalpía de 64.93 J/g; evento térmico atribuido a la fusión de las zonas cristalinas del PVA. La descomposición del polímero se observa a partir de los 330 °C como evento endotérmico, mostrando la pirólisis del material a partir de los 425 °C con entalpía de 8.15 J/g. Mientras que en el termograma del material híbrido PVA/*m*DPMFBA **10** se observa la degradación del material a partir de los 421 °C con entalpía de 536.0 J/g.

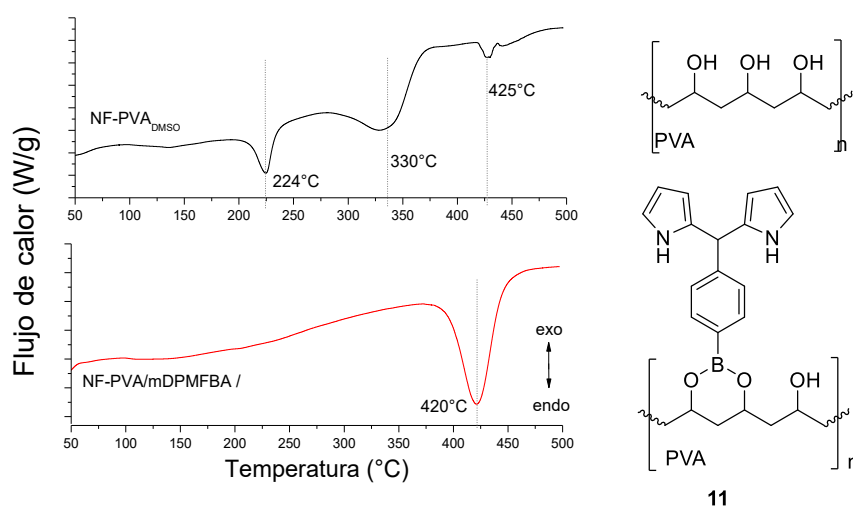


Figura 24. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de materiales electrohilados de PVA y del material híbrido funcionalizado PVA/*m*DPMFBA **10**.

Como anteriormente se mencionó, en el termograma de DSC del PVA se muestran los tres eventos endotérmicos (fusión de la zona cristalina, pirolisis y degradación de las nanofibras) a diferencia del híbrido de NF-PVA/mDPPZMFBA **11** que presenta un solo endoterma a 413 °C (Figura 25), correspondiente a su degradación; desapareciendo el evento térmico relacionado a las zonas cristalinas del PVA, lo cual se correlaciona estrechamente con los resultados observados por el análisis IR.

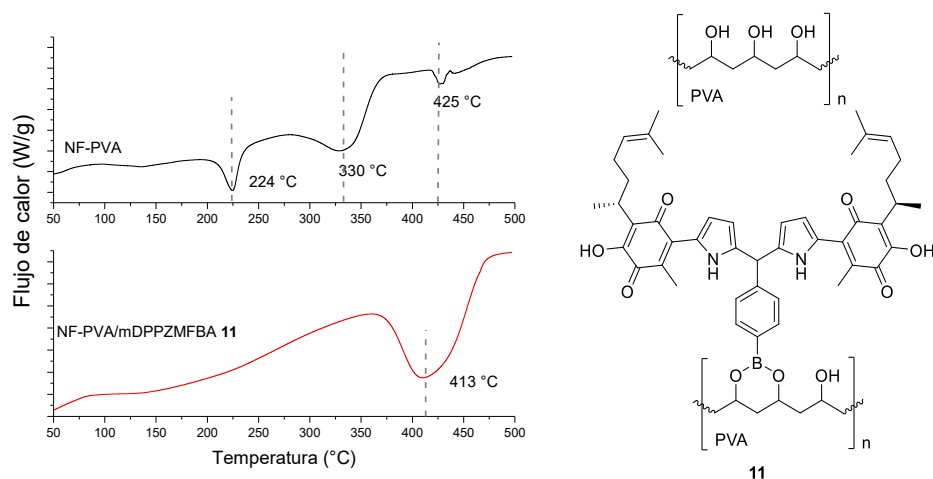
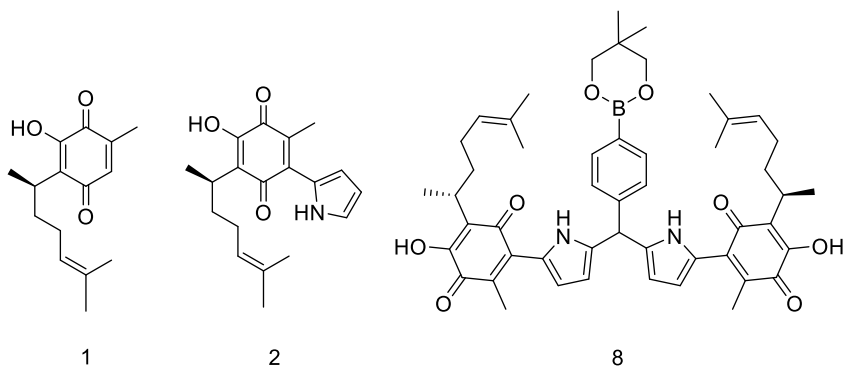
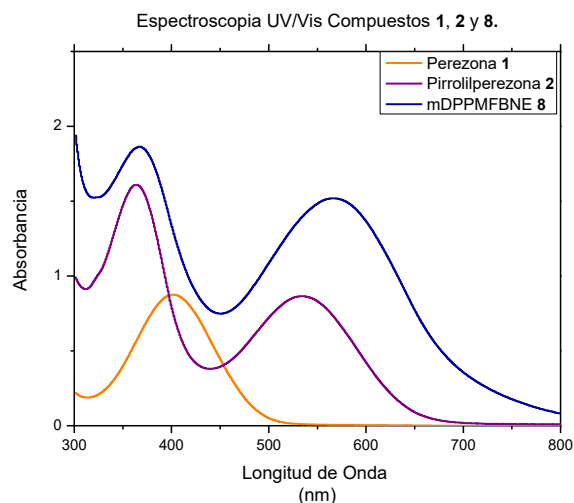


Figura 25. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de NF-PVA y del híbrido PVA/mDPPZMFBA **11**.

PERFIL UV/VIS

Como ejemplo de la aplicación del material híbrido **11** en la categoría de reconocedor iónico, se utilizó el compuesto Neopentil éster derivado del ácido *meso*-di(pirrolilperezona)-metilfenilborónico,⁹⁸ (**8**), con el cual se hicieron pruebas de reconocimiento con diferentes tipos de soluciones iónicas, observándose cambios de coloración a simple vista. Posteriormente, se analizaron mediante espectrometría.



*Figura 27. Espectroscopia UV/Vis de los compuestos **1**, **2** y **8**.*

Para la prueba inicial de reconocimiento iónico, se prepararon 4 alícuotas del compuesto **8** en acetonitrilo; a 3 de ellas se les agregó una solución iónica diferente ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, FTBA y mezcla de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2/\text{FTBA}$), manteniendo una alícuota como control. A simple vista se observa la capacidad de reconocimiento iónico del compuesto **8**, ya que al entrar en contacto con diferentes iones o mezcla de ellos cambia de color. Las 4 alícuotas se expusieron a luz UV de longitud corta y larga, observando variaciones en los colores reflejados debido a una mayor o menor absorbancia de luz UV, mostrando que el compuesto **8** + $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ posee mayor absorbancia de luz UV de longitud de onda corta, mientras que el compuesto **8** + FTBA posee mayor absorbancia en luz UV de longitud de onda larga.



Figura 28. a) Preparado de **8** en MeCN con sol iónicas; b) Preparados expuestos a luz UV de longitud corta; c) Preparados expuestos a luz VU de longitud larga.

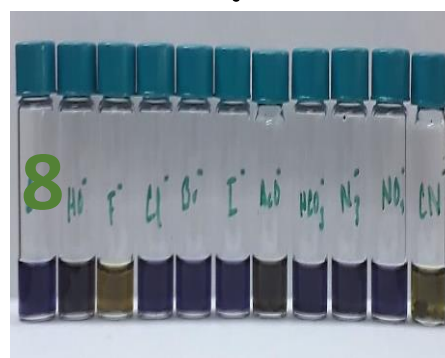
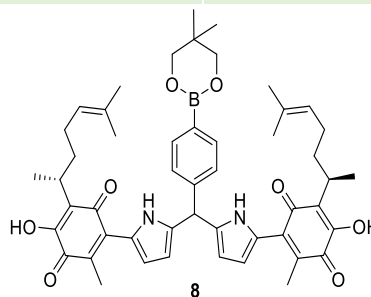
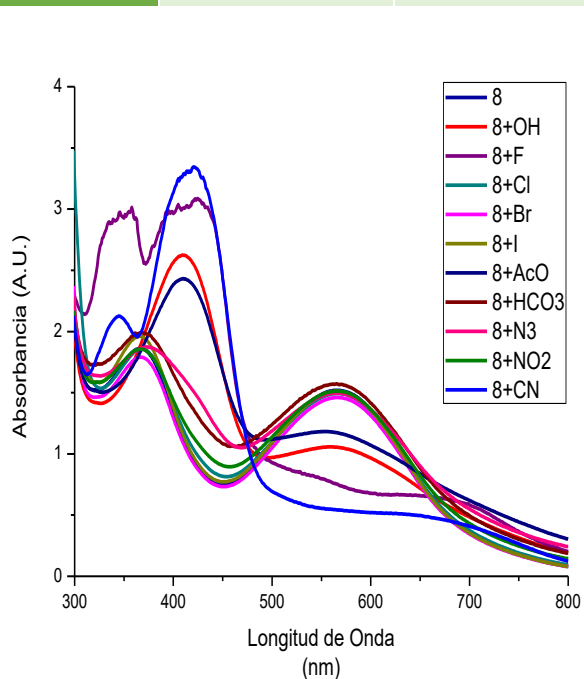
COMPUESTO **8** + ANIONES

El compuesto **8** disuelto en MeCN presenta un color azul oscuro como consecuencia de una absorbancia máxima de 1,724 en 348 nm y 1,5169 en 570 nm. La solución de **8** en combinación con aniones presenta variaciones en la absorbancia debido a las interacciones moleculares entre el anión y los NH pirrólicos de **8**.

Como se muestra en la Tabla 5, la mayoría de las soluciones presentan 2 absorbancias máximas en los rangos de 345-386 nm y 569-580 nm, presentando una coloración azul violeta, con excepción del ion F^- el cual presenta absorbancias mayores en longitudes de onda menores, mostrando una coloración amarilla. Las soluciones de los iones F^- y CN^- con **8** presentan coloraciones amarillo oscuro a causa de la mayor afinidad de interacción que se presenta con estos.

Tabla 5. Absorbancias Máximas De Las Soluciones Iónicas.

Sol	Abs max 1	Nm	Abs max 2	Nm
8	1,724	348	1,5169	570
8 + OH⁻	2,4089	428	-	-
8 + F⁻	2,9038	341	3,0283	418
8 + Cl⁻	1,7287	350	1,4926	569
8 + Br⁻	1,6723	350	1,1429	580
8 + I⁻	1,7822	346	1,4943	577
8 + AcO⁻	2,2608	428	1,1657	578
8 + HCO₃⁻	1,7143	345	1,5042	574
8 + N₃⁻	1,8319	386	1,4782	578
8 + NO₂⁻	1,7143	345	1,5042	574
8 + CN⁻	3,2801	427	-	-



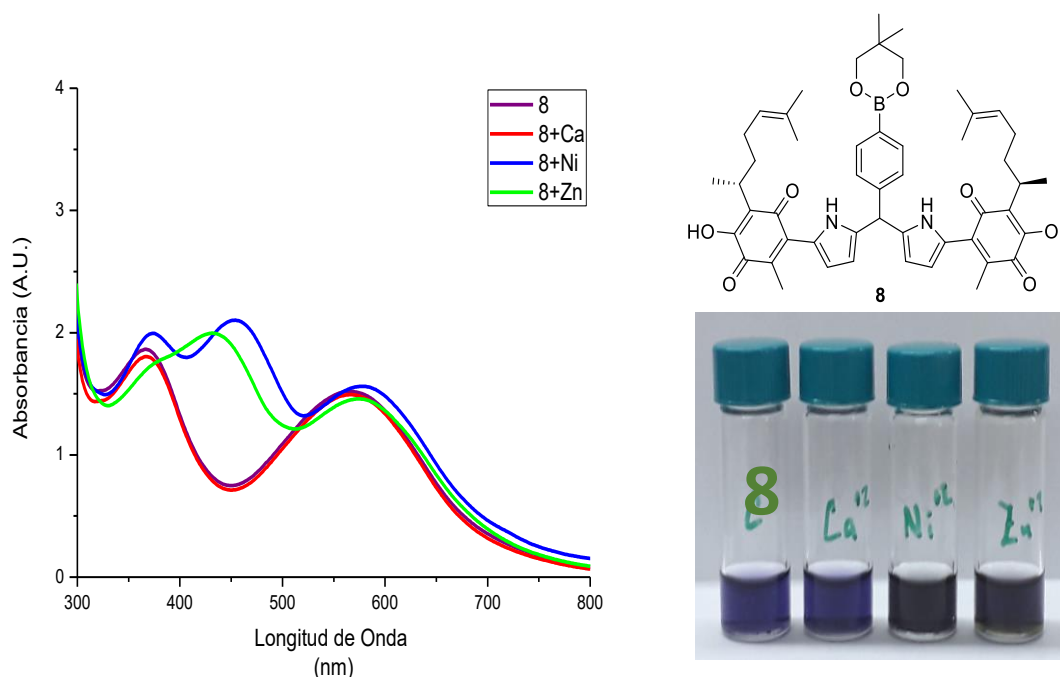
*Figura 29. Perfil UV/Vis compuesto **8** + aniones.⁹⁶*

COMPUESTO 8 + CATIONES

Las soluciones iónicas presentan 2 absorbancias máximas a causa de la interacción iónica entre la cadena lateral de la perezona del compuesto **8** y los cationes, mostrando una coloración azul oscuro o morada. La solución **8**+Ca⁺⁺ presenta las absorbancias máximas cercanas a las de **8** y una coloración azul violeta. La solución **8**+Ni⁺⁺ y **8**+Zn⁺⁺ presentan la primer absorbancia máxima con mayor intensidad en una longitud de onda mayor con respecto a **8**, y la segunda absorbancia máxima se observa en un rango cercano a la de **8**, mostrando una coloración violeta oscuro en el caso de **8**+Ni⁺⁺ y violeta en el caso de **8**+Zn⁺⁺.

Tabla 6. Absorbancias Máximas De Soluciones De 8 + Cationes.

Sol	Abs max 1	nm	Abs max 2	Nm
8	1,724	348	1,5169	570
8+ Ca⁺⁺	16774	350	1,4757	577
8+ Ni⁺⁺	1,9577	382	1,5486	568
8+ Zn⁺⁺	1,9575	418	1,4557	570



*Figura 30. Perfil UV/Vis de compuesto **8** + cationes.⁹⁶*

COMPUESTO 8 + IONES

Se muestra en la Figura 31 el perfil UV/Vis comparativo entre **8**, **8**+F⁻, **8**+Ni⁺⁺ y (**8**+F⁻) + Ni⁺⁺. Los datos obtenidos de (**8**+F⁻) + Ni⁺⁺ muestran una absorbancia máxima en rangos distintos a las demás soluciones; tanto en intensidad como en longitud de onda, presentando una coloración verde oscuro causa de la doble interacción con iones (F-**8**-Ni).

Tabla 7. Absorbancias Máximas De Soluciones De 8 + Iones.

Sol	Abs max 1	Nm	Abs max 2	Nm
8	1,6771	344	1,509	577
8 + Ni⁺⁺	1,95	383	2,0173	469
8 + F⁻	3,3798	351	3,0944	424
(8+F⁻) + Ni⁺⁺	3,5654	456	-	-

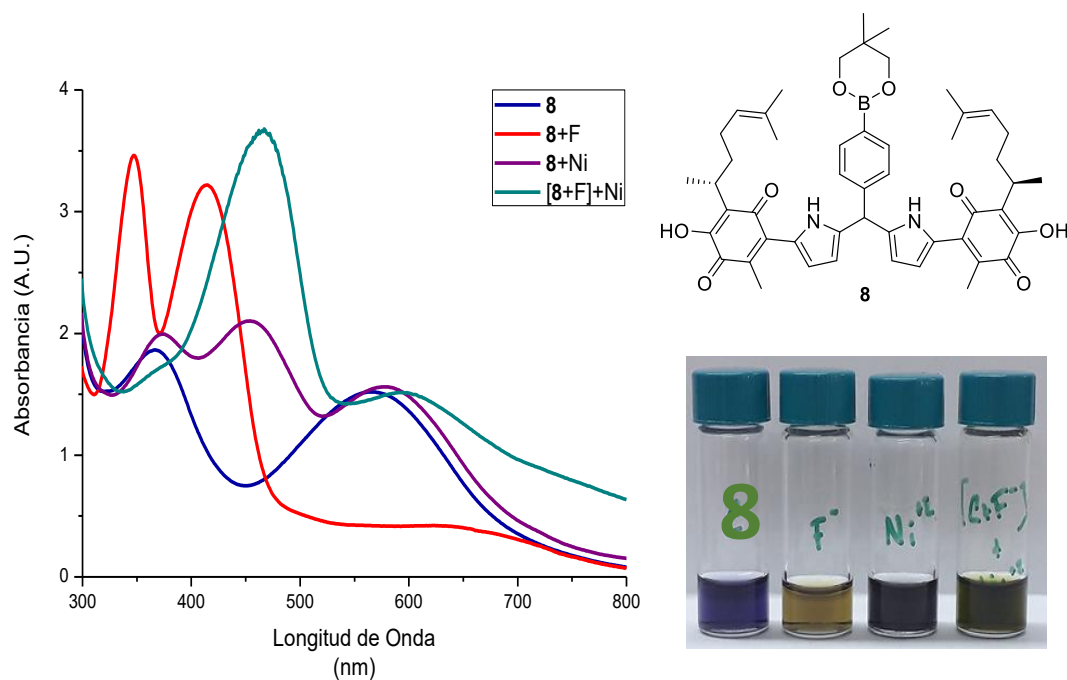


Figura 31. Perfil UV/Vis de compuesto **8** + iones.⁹⁶

CONCLUSIONES

A partir de la condensación de la pirrolilperezona se prosiguió con la obtención de un material híbrido conformado por un polímero de PVA producido mediante electrohilado y funcionalizado con *m*DPMs sustituidos con perezona, el cual posee la capacidad de reconocimiento iónico en zonas específicas de su estructura molecular; donde el anillo de pirrol es capaz de reconocer aniones, la cadena lateral de la perezona detecta cationes y el anillo de la quinona funge como zona de transducción en respuesta de las interacciones resultantes.

Partiendo de la premisa anterior, se logró la síntesis de los materiales híbridos (PVA/*m*DPMFBA **10** y PVA/*m*DPPZMFBA **11**) a partir de la esterificación de las nanofibras de PVA con *m*DPMs, esto mediante métodos sintéticos amigables con el medio ambiente y optimizando la producción de los materiales híbridos mediante la síntesis directa de los *m*DPMs sobre las nanofibras de PVA.

La correcta funcionalización de las nanofibras se verificó mediante el análisis de espectroscopia IR, con la desaparición de la vibración característica en 3325 cm^{-1} de los grupos OH del PVA y el conjunto de señales correspondientes a la región cristalina, lo cual es clara evidencia de la funcionalización química de los grupos hidroxilo del PVA. Los análisis TGA y DSC corroboran los cambios observados mediante espectroscopia IR, al evidenciar un cambio en el comportamiento térmico del polímero, ya que desaparece el evento térmico relacionado a la fusión de las zonas cristalinas del PVA; lo cual ha sido previamente reportado en la literatura como clara evidencia de la interacción química del PVA con otras especies, en éste caso con los *m*DPM. Asimismo, la degradación térmica del PVA funcionalizado aumenta en 58°C con *m*DPMFBA y 77°C con *m*DPPZMFBA.

Las pruebas del perfil UV/Vis al compuesto Neopentil éster derivado del ácido *meso*-di(pirrolilperezona)-metilfenilborónico (**8**) con diferentes soluciones iónicas, muestran comportamientos batocrómicos, hipsocrómicos, hiperocrómicos e

hipocrómicos a causa de las interacciones, sirviendo como ejemplo de la funcionalidad que poseen los materiales híbridos obtenidos como reconocedores de especies iónicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Supaphol, P.; Chuangchote, S. *Journal of Applied Polymer Science* 108, 969–978 (2008).
2. Dong, Y., Lu, X., Wang, P., Liu, W., Zhang, S., Wu, Z., & Chen, H. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(28), 4579–4582 (2018).
3. Kenry., and Lim, C. T. *Progress in Polymer Science*, 70, 1-17 (2017).
4. Aslam, M., Kalyar, M.A. and Raza, Z.A. *Polym. Eng. Sci.* 58, 2119-2132 (2018).
5. Kalaoglu-Altan, O. I., Kirac-Aydin, A., Sumer Bolu, B., Sanyal, R., & Sanyal, A. *Bioconjugate Chemistry*, 28(9), 2420–2428 (2017).
6. Moulay, S. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*. 54(12), 1289-1329 (2015).
7. Abendroth, J.M.; Bushuyev, O.S.; Weiss, P.S.; Barrett, C.J. *ACS Nano* 25; 9(8), 7746-68 (2015).
8. Vargas-Zúñiga, G.I.; Sessler, J.L. *Coordination Chemistry Reviews* 345, 281–296 (2017).
9. Prakash, K.; Sankar, M. *Sensors and Actuators B* 240, 709–717 (2017).
10. Sobral, A. J. F., Rebanda, N. G. C., da Silva, M., Lampreia, S. H., Ramos Silva, M., Beja, A. M., ... Rocha Gonsalves, A. M. d'. *Tetrahedron Letters*, 44(20), 3971–3973 (2003).
11. Khan, R.A., *Saudi Pharmaceutical Journal* 26, 739–775 (2018).
12. Guin, P. S., Das, S., & Mandal, P. C. A Review. *International Journal of Electrochemistry*, 1–22 (2011).
13. Chacón-García, L., Valle-Sánchez, M., Contreras-Celedón, C.A. *Letters in Organic Chemistry*. 10, 632-636 (2013).
14. Ak, M., Gancheva, V., Terlemezyan, L., Tanyeli, C., & Toppare, L. *European Polymer Journal*, 44(8), 2567–2573 (2008).
15. Che, H., & El Bouanani, M. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 414, 170–175 (2018).
16. Suganthi, V., & Srinivasan, P. *Materials Today: Proceedings*. 21, 401-403 (2020).
17. H. Itoh, Y. Li, K.H. Chan, and M. Kotaki, *Polym. Bull.*, 73, 2761 (2016).
18. N. Mahanta and S. Valiyaveetil, *Nanoscale*, 3, 4625 (2011).
19. G. Larsen, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz, *Adv. Mater.* 16,166–169 (2004).
20. Zhi-Ming Zhang, Yao-Shuai Duan, Qiao Xu and Biao Zhang. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 14, 1–11 (2019).
21. S.D. Savage et al., *J. Non-Cryst. Solids* 354, 3418–3427 (2008).
22. Olvera-García Manuel, Aguilar-Hernández Jorge R., y Kryshab Tetyana, *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 14, (4). 575-581 (2013).
23. Chong EJ, Phan TT, Lim IJ, Zhang YZ, Bay BH, Ramakrishna S, et al. *Acta Biomater*; 3(3):321-330 (2007).
24. Jaja Xue, Jingwei Xie, Wenying Liu, and Younan Xia. *Acc. Chem. Res.*, 50, 1976–1987 (2017).

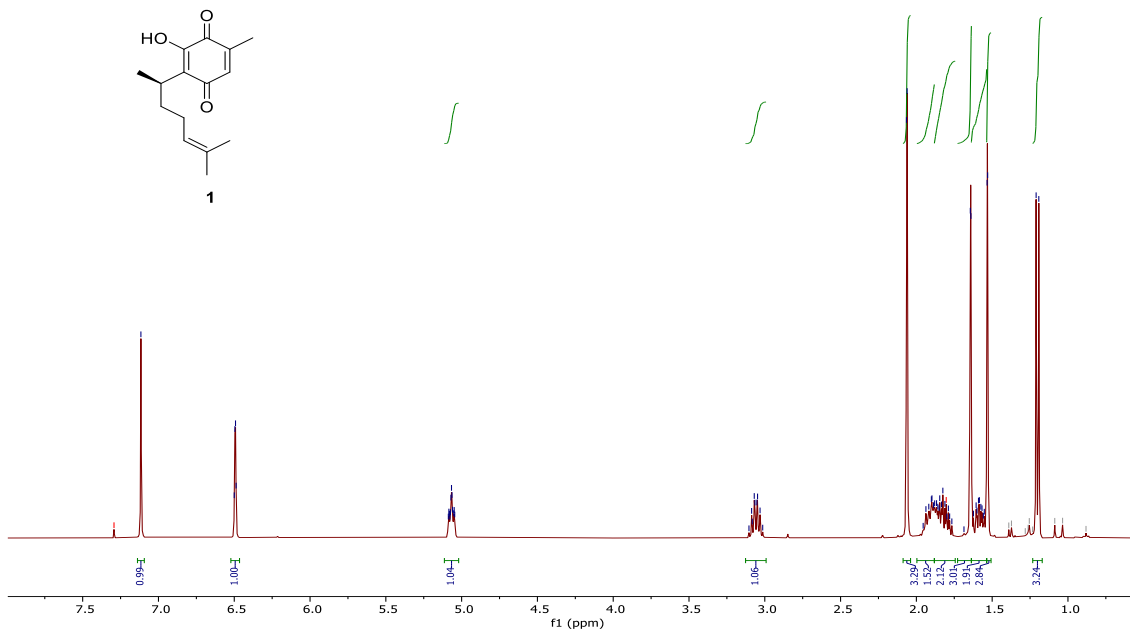
25. Bagheri, H., Rezvani, O., Zeinali, S., Asgari, S., Golzari-Aqda, T. & Manshaei, F. *Electrospun Nanofibers*. P311-399 (2019).
26. Meixuerio-Álvarez, D., C. Universidad Nacional Autonoma de México. (2016).
27. Cuiru Yang, Zhidong Jia, Zhihai Xu, Ke Wang, Zhicheng Guan, Liming Wang. *IEEE*, (2009).
28. Gupta P, Elkins C, Long TE, Wilkes GL. *Polymer*; 46(13):4799e810 (2005).
29. Bosworth L.A., Downes S. *Woodhead Publishing Limited*. 51-66 (2011).
30. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, K. Harris, and N. C. B. Tan, *Polym.* 42, 261 (2001).
31. Reyes-Gallardo EM, Lucena R, Cardenas S. *Trac Trends Anal Chem.* 84, 3-11 (2016).
32. Caracciolo, Pablo., Cortez Tornello, Pablo., Buffa, Fabian., Montini Ballarin, Florencia., Cuadrado, T.R. & Abraham, Gustavo. *Ciencia Hoy*. 21. 57 – 64 (2011).
33. Cui, J., Li, F., Wang, Y., Zhang, Q., Ma, W., & Huang, C. *Separation and Purification Technology*. (2020).
34. Liu, L., Zhao, H., Wang, Y., Fang, Y., Xie, J., & Lei, Y. *Advanced Functional Materials*, 28(6), (2017).
35. Jaramillo Isaza, Franklin, *Scientia Et Technica*.8, (36), pp. 53-58 (2007).
36. Stocco, T. D., Bassous, N. J., Zhao, S., Granato, A. E. C., Webster, T. J., & Lobo, A. O. *Nanoscale*, 10(26), 12228–12255 (2018).
37. Madelein C. Urrejola; Liliam V. Soto; Consuelo C. Zumarán; Juan Pablo Peñaloza; Beatriz Álvarez; Ignacio Fuentevilla & Ziyad S. Haidar. *Int. J. Morphol.*, 36(4):1463-1471 (2018).
38. Méndez BA, Muñoz CP. *Univ Odontol.* 31(67): 131-147 (2012).
39. Jong-Chul Park, Takeru Ito, Kyu-Oh Kim, Kwan-Woo Kim, Byoung-Suhk Kim, Myung-Seob Khil, Hak-Yong Kim and Ick-Soo Kim. *Polymer Journal*. 42, 273–276 (2010).
40. Sana Ullah, Motahira Hashmi, Nadir Hussain, Azeem Ullah, Muhammad Nauman Sarwar, Yusuke Saito, Seong Hun Kim, Ick Soo Kim. *Journal of Water Process Engineering* 33 (2020).
41. Saini, I., Sharma, A., Dhiman, R., Aggarwal, S., Ram, S., & Sharma, P. K. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 172–180 (2017).
42. Wang, H.-C., Zhou, H., Chen, B., Mendes, P. M., Fossey, J. S., James, T. D., & Long, Y.-T. *The Analyst*, 138(23), 7146 (2013).
43. Nishiyabu, R., & Shimizu, A. *Chemical Communications*, 52(63), 9765–9768 (2016).
44. Nishiyabu, R., Tomura, M., Okade, T., & Kubo, Y. *New Journal of Chemistry*, 42(9), 7392–7398 (2018).
45. Li, D., Chen, Y., & Liu, Z. *Chemical Society Reviews*, 44(22), 8097–8123 (2015).
46. Kubo, Y., Nishiyabu, R., & James, T. D. *Chemical Communications*, 51(11), 2005–2020 (2015).
47. Fernández-Gonzales, A., Guardia, L. *An. Quim.* 104(2), 14-22 (2007).
48. Padash, M.; Enz, C.; Carrara, S. *Sensors*. 20, 4236 (2020).
49. Brindley, K. *Sensors and Transducers*. Heinemann Newnes. (1988).
50. Norton, H.N. *Handbook of Transducers*. Prentice-Hall. (1989).
51. Pallás, R. *Sensores y Acondicionadores de señal*, Ed. Marcombo. (2003).

52. Garg, B., Bisht, T., & Ling, Y. *Chemistry- an Asian Journal*, 15(1), 66-71 (2020)
53. Sobral, A. J. F., Rebanda, N. G. C., da Silva, M., Lampreia, S. H., Ramos Silva, M., Beja, A. M., ... Rocha Gonsalves, A. M. d'. *Tetrahedron Letters*, 44(20), 3971–3973 (2003).
54. Tomilin DN, Sobenina LN, Petrova OV, Sagitova EF, Budaev AB, Ushakov IA, Ivanov AV, Trofimov BA. *Journal of Fluorine Chemistry* (2020).
55. Gryko, D. T., Gryko, D., & Lee, C. H. *Chemical society Reviews*, 41(10), 3780 (2012).
56. Temelli, B., & Unaleroglu, C. *Tetrahedron*, 62(43), 10130–10135 (2006).
57. Nascimento, B. F. O., Lopes, S. M. M., Pineiro, M., & Pinho e Melo, T. M. V. D. *Molecules*, 24(23), 4348 (2019).
58. Deliomeroğlu, M. K., Lynch, V. M., & Sessler, J. L. *Chemical Science*, 7(6), 3843–3850 (2016).
59. Hohlfeld, B. F., Flanagan, K. J., Kulak, N., Senge, M. O., Christmann, M., & Wiehe, A. *European Journal of Organic Chemistry*. (2019).
60. Kolemen S., Cakmak Y., Ozdemir, T. *Tetrahedron*. 70(36). 6229-6234 (2014).
61. Viktor P., Zatkikha V., et al. *Dyes and Pigments*. 106. 161-167 (2014).
62. Yang Y., Zhang L. et al. *Royal Society of Chemistry*. (2014).
63. Xu J., Qian L. et al. *Biosensors and Bioelectronics*. 56. 58-63 (2014).
64. Wagner R., Lindsey J. *Pure & Appl. Chem*. 68. 1373-1380 (1996).
65. Unal H., Gunceler D., Mete E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 278. 14-18 (2014).
66. Wałęsa-Chorab, M., Banasz, R., Kubicki, M., & Patroniak, V. *Electrochimica Acta*, 258, 571581 (2017).
67. Naik, R., Joshi, P., Kaiwar (nee Vakil), S. P., & Deshpande, R. K. *Tetrahedron*, 59(13), 2207–2213 (2003).
68. Thomson, R. *Distribution and Biogenesis. Naturally Occurring Quinones*, 1–38 (1971).
69. W. A. Cramer and D. B. Knaff. C. R. Cantor, Ed., chapter 4, Springer, New York, NY, USA, (1990).
70. Guo, T., Yang, X., Deng, J., Zhu, L., Wang, B., & Hao, S. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 30(1). (2018).
71. Jia, H.-P., Forgie, J. C., Liu, S.-X., Sanguinet, L., Levillain, E., Le Derf, F., Decurtins, S. *Tetrahedron*, 68(5), 1590–1594 (2012).
72. Tapia Juárez, M.; González Campos, J. B.; Contreras Celedón, C.; Corona, D.; Cuevas-Yañez, E.; Chacón García, L. *RSC Adv*. 5660– 5665 (2014).
73. P. Joseph-Nathan, R. L. Elsevier Science Publishers. 763–813 (1989).
74. Carabez, A., And Sandoval, F. *Biochem. Biophys*. 260:293–300 (1988).
75. Alarcón-Aguilar, F. J., Román-Ramos, R., Jiménez-Estrada, M., Reyes-Chilpa, R., González-Paredes, B., And Floressáenz, J. L. *J. Ethnopharmacol* 55:171–177 (1997).
76. García, X., Alcántara-Sarabia, G., Cartas-Heredia, L., And Gijón, E. *Gen. Pharmacol*. 26:1741–1745 (1995).

77. Enríquez, R., Ortega, J., And Lozoya, X. *Journal Ethnopharmacol.* 2:389–393 (1980).
78. Hausen, B. M., And Soriano-García, M. *Contact Dermatitis.* 17:259–260 (1987).
79. Cuéllar, A., Carabez, A., And Chávez, E. *Life Sci.* 41:2047–2054 (1987).
80. Téllez, J. F., Carvajal, K., Cruz, D., Carabez, A., And Chávez, E. *Life Sci.* 16:1615–1623 (1999).
81. De La Peña, A., Izaguirre, R., Baños, G., Viveros, M., Enríquez, R. G., And Fernández-G, J. M. *Phytomedicine.* 8:465–468 (2001).
82. Burgueño-Tapia, E., Castillo, L., González-Coloma, A., & Joseph-Nathan, P. *Journal of Chemical Ecology*, 34(6), 766–771 (2008).
83. Martínez, J., Rodríguez, M. H., Escobedo-González, R., Nicolás-Vázquez, M. I., Saavedra-Leos, Z., & Ruvalcaba, R. M. *Chemistry Select*, 4(45), 13333–13346 (2019).
84. L. P. Fieser. *Journal of the American Chemical Society*, 50(2), 439–465 (1928).
85. K. Sasaki, T. Kashimura, M. Ohura, Y. Ohsaki, and N. Ohta. *Journal of the Electrochemical Society*, 137, (8), 2437–2443 (1990).
86. J. H. Wilford and M. D. Archer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 190(1-2), 271–277 (1985).
87. Gupta, D., Jassal, M., & Agrawal, A. K. *RSC Advances*, 6(105), 102947–102955 (2016).
88. Gao, Li; Wei, Yinmao. *Journal of Separation Science*, 39(12), 2365–2373 (2016).
89. Matsumoto, A., Kataoka, K. & Miyahara, Y. *Polym J* 46, 483–491 (2014).
90. Tuytten, R., Lemiere, F., Van Dongen, W., Witters, E., Esmans, E. L., Newton, R. P. & Dudley, E. *Anal. Chem.* 80, 1263–1271 (2008).
91. Shoji, E. & Freund, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12486–12493 (2002).
92. Ellis, G. A., Palte, M. J. & Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3631–3634 (2012).
93. Pérez-Nava, A., Mota-Morales, J.D., García-Carvajal, Z.Y. et al. *Fibers Polym* 19, 156–169 (2018).
94. Sas, E.B.; Kurt, M.; Can, M.; Horzum, N.; Atac, A. *Journal of Molecular Structure*, S0022286016302605 (2016).
95. Dutta, R., Samala, S., Jo, H., Ok, K. M., & Lee, C.-H. *The Journal of Organic Chemistry*. 84 (11), 6851–6857 (2019)
96. Valle-Sánchez, M.; Contreras-Celedón, C.; Ochoa-Terán, A.; Chacón-García, L. *ACS Omega*, 16419–16427 (2021).
97. Burger, C., Hsiao, B. S., & Chu, B. *Annual Review of Materials Research*, 36(1), 333–368 (2006).
98. Barrera. J. E., Rodríguez, j. A., Perilla, J. E. & Algecira N.A. *Revista Ingeniería E Investigación*, 27(2), 100-105 (2007).
99. Holland, B. J., & Hay, J. N. *Polymer*, 42(16), 6775–6783 (2001).
100. Bolisetty, S.; Peydayesh, M.; Mezzenga, R. *Chem. Soc. Rev.* (2019), 48, 463–487.
101. Qader I. N.; Kok M.; Dagdelen, F.; Aydogdu, Y. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 2019, 6(3); 755-788.
102. Sessler, J. L., Ji, X., Wang, H., Wang, H., Zhao, T., Page, Z. A., & Khashab, N. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.202009113

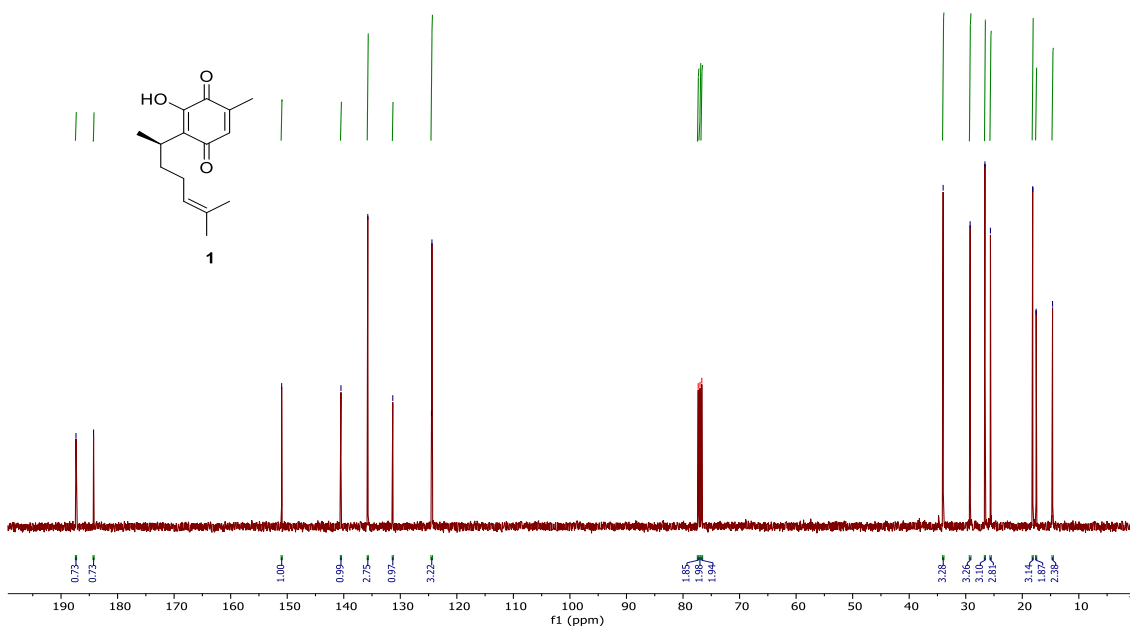
ANEXOS

¹H
Perezona



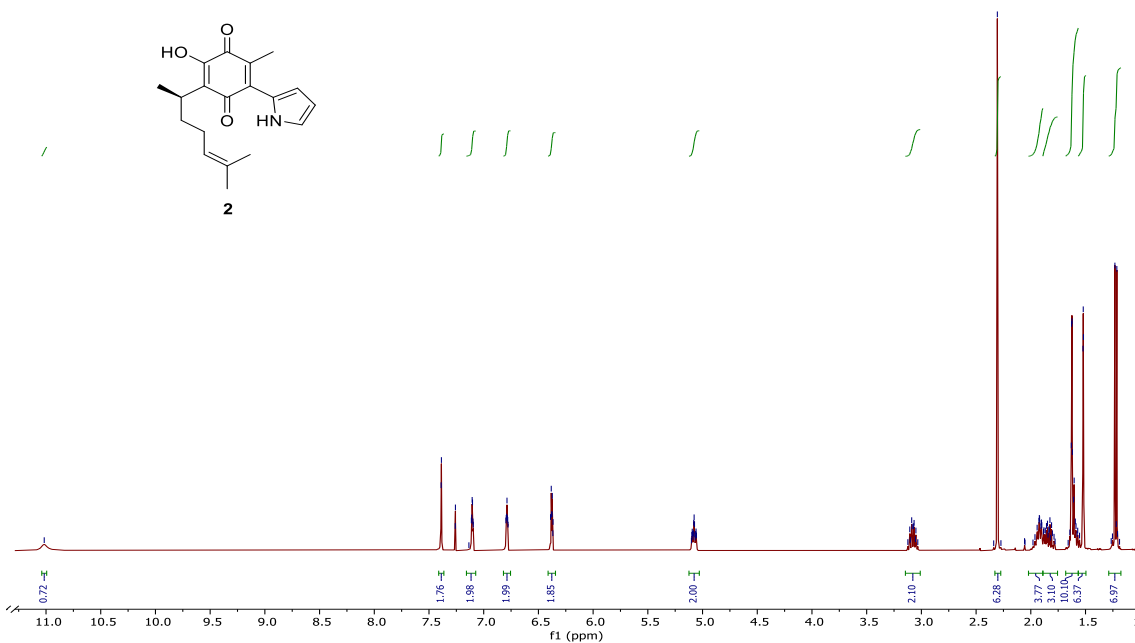
Espectroscopía de RMN ¹H de la perezona **1**.

¹³C
Perezona



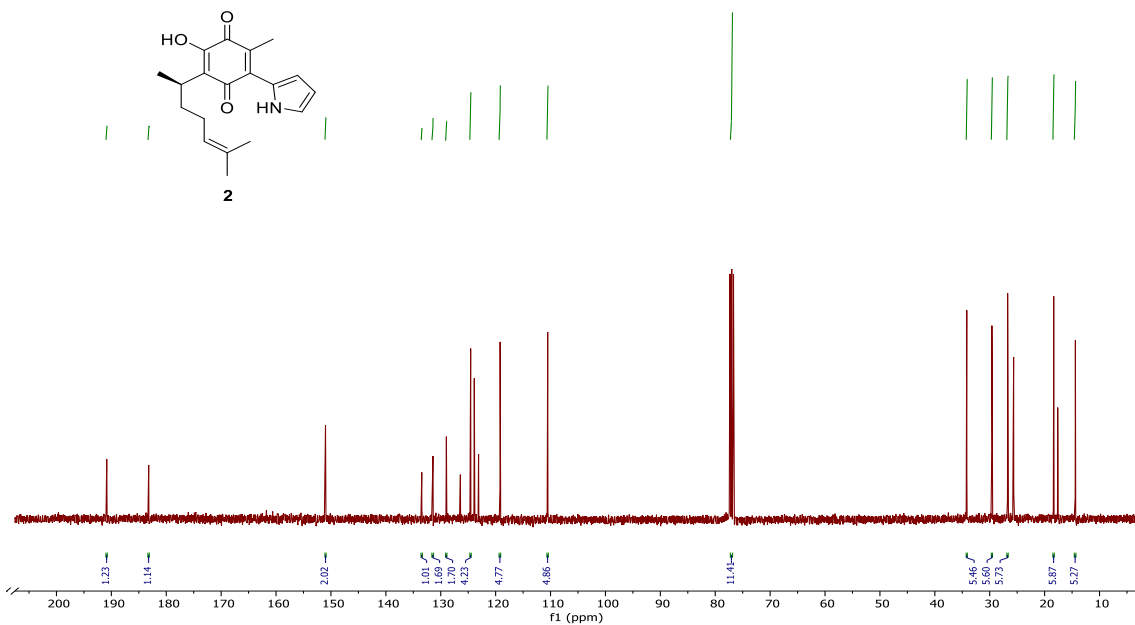
Espectroscopía de RMN ¹³C de la perezona **1**.

¹H
PPZ



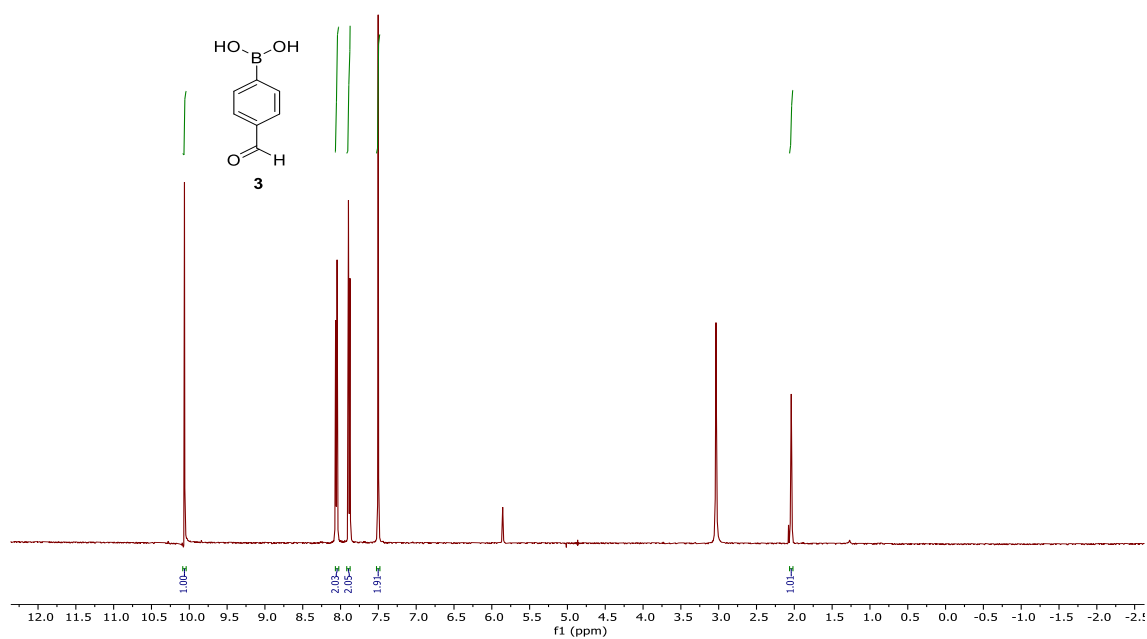
Espectroscopía de RMN ¹H de la pirrolilperezona **2**.

¹³C
PPZ



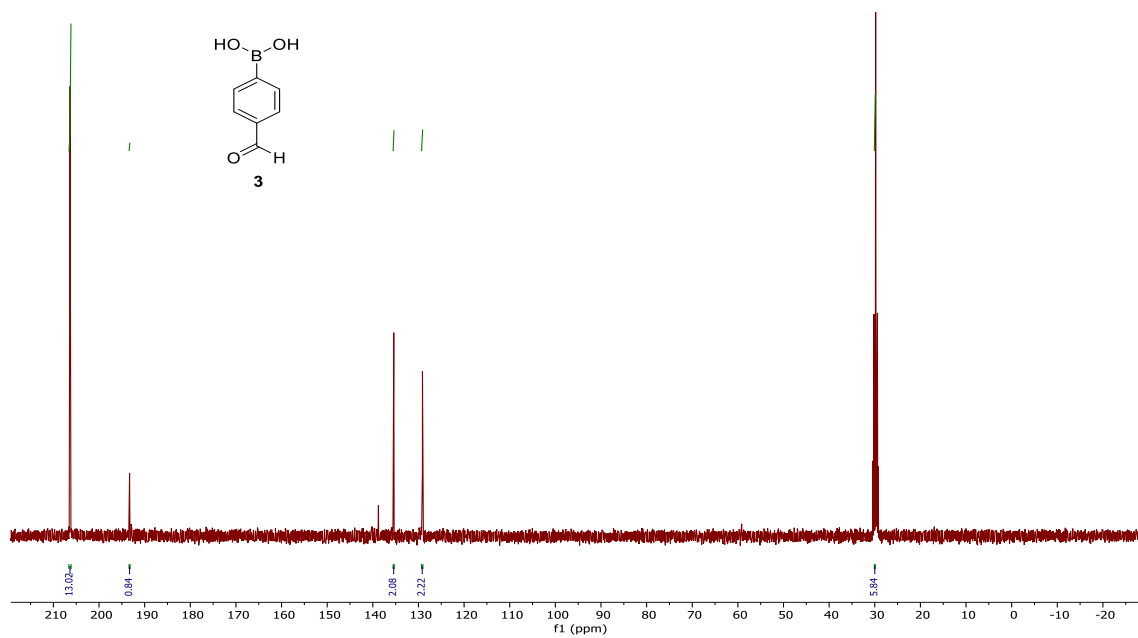
Espectroscopía de RMN ¹³C de la pirrolilperezona **2**.

¹H
4-FFBA



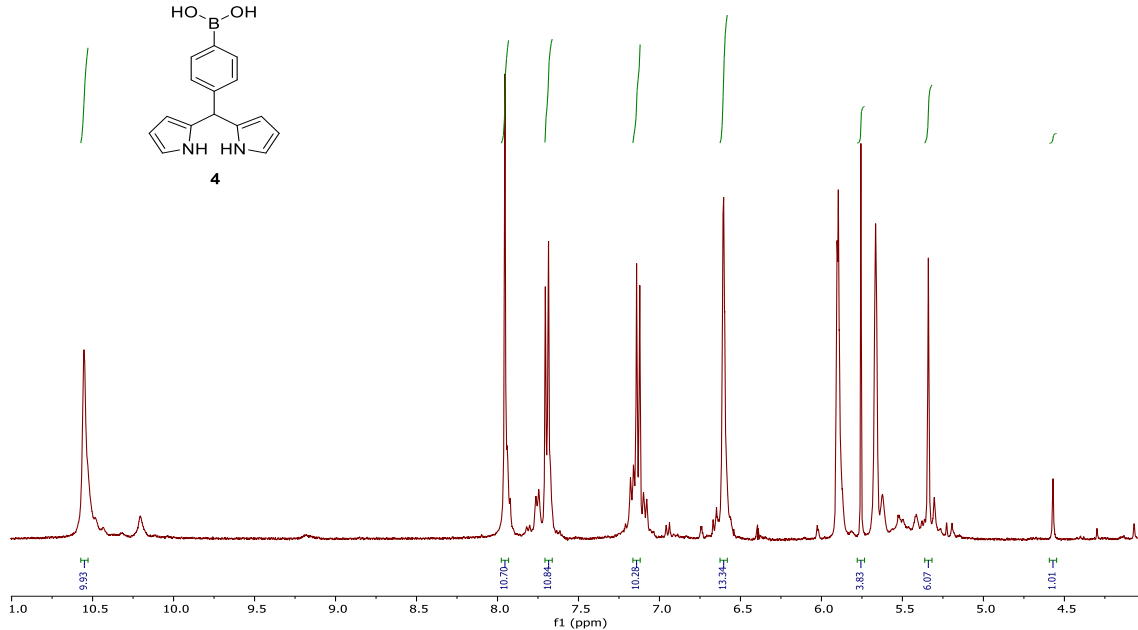
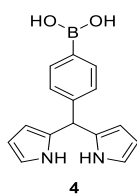
Espectroscopía de RMN ¹H de 4-FFBA **3**.

¹³C
4-FFBA



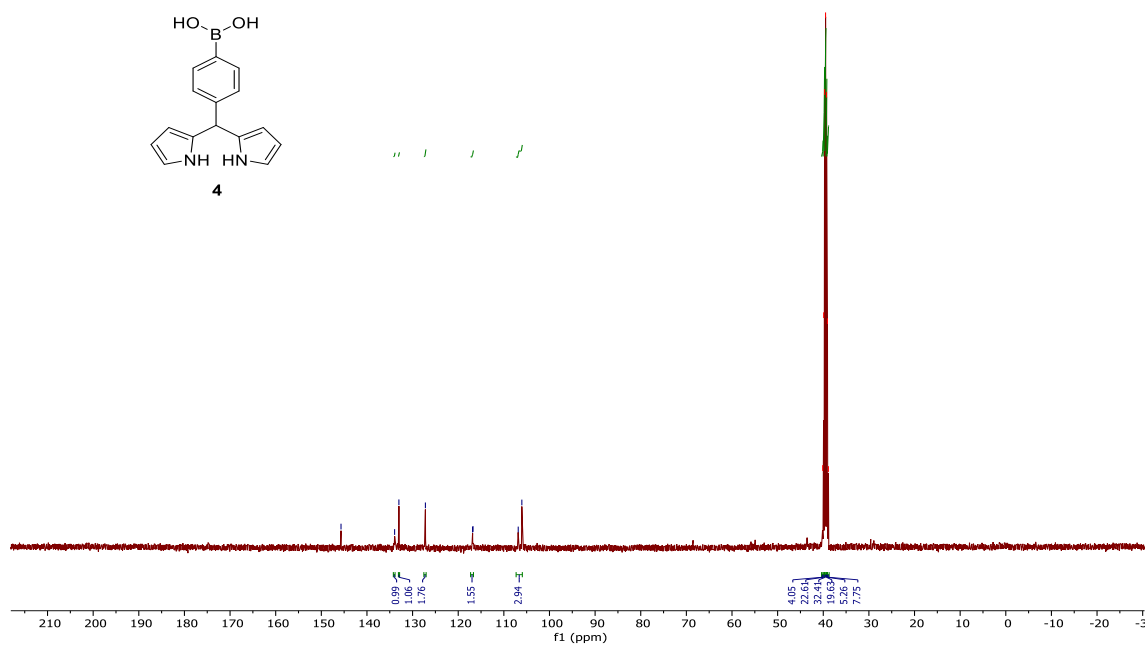
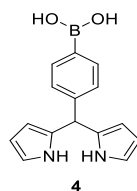
Espectroscopía de RMN ¹³C de 4-FFBA **3**.

¹H
mDPMFBA



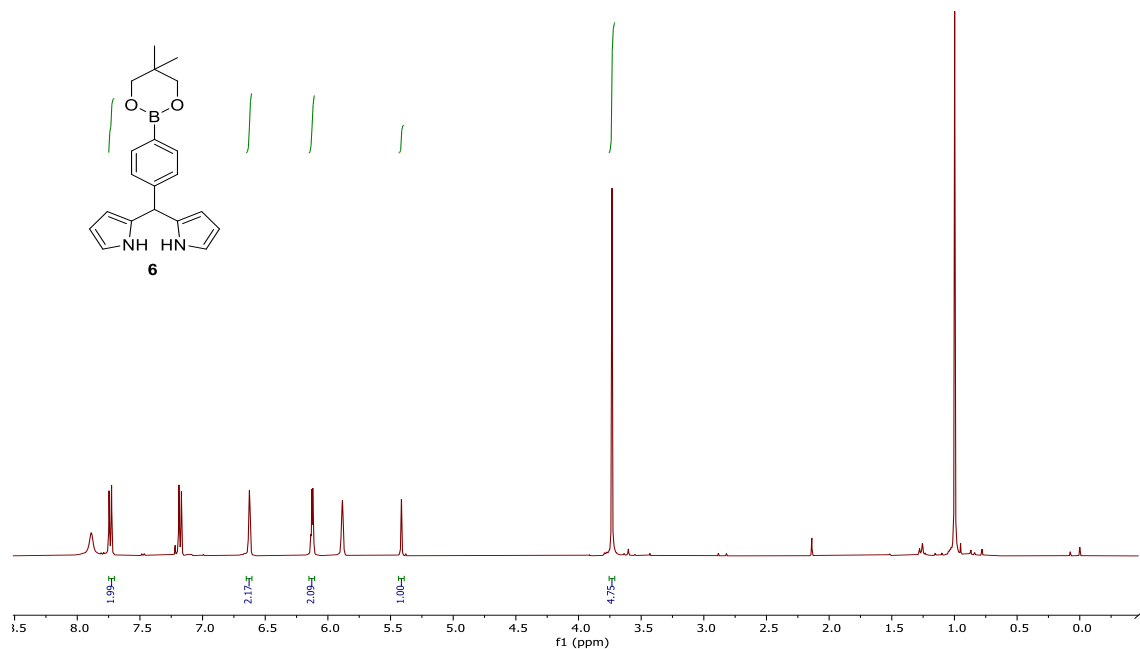
Espectroscopía de RMN ¹H de mDPMFBA **4**.

¹³C
mDPMFBA



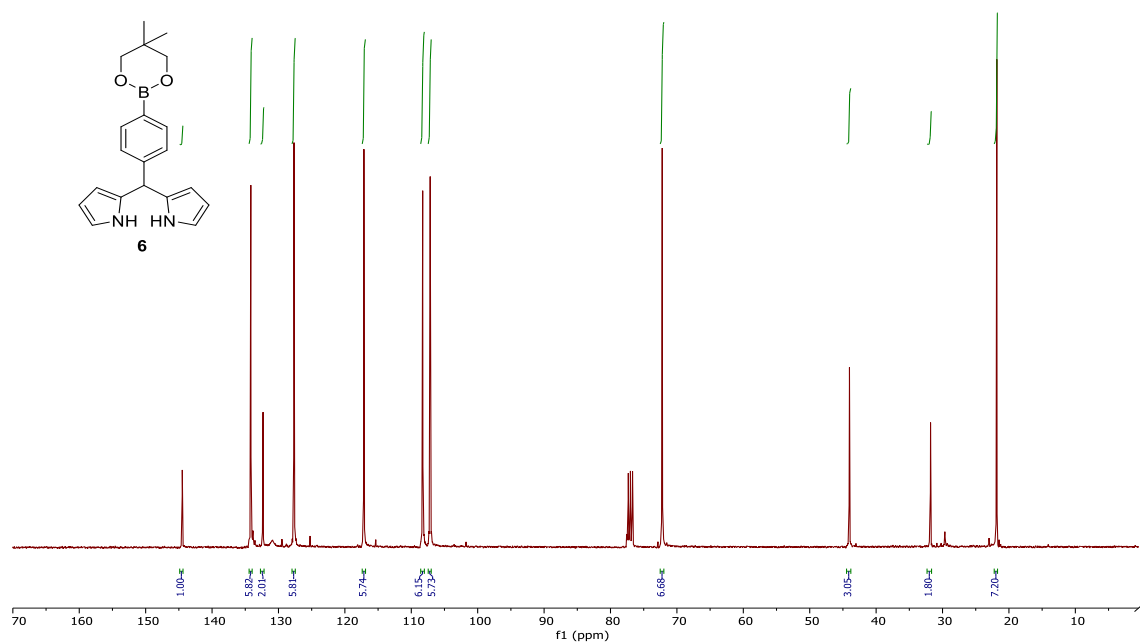
Espectroscopía de RMN ¹³C de mDPMFBA **4**.

¹H
mDPMFBNE

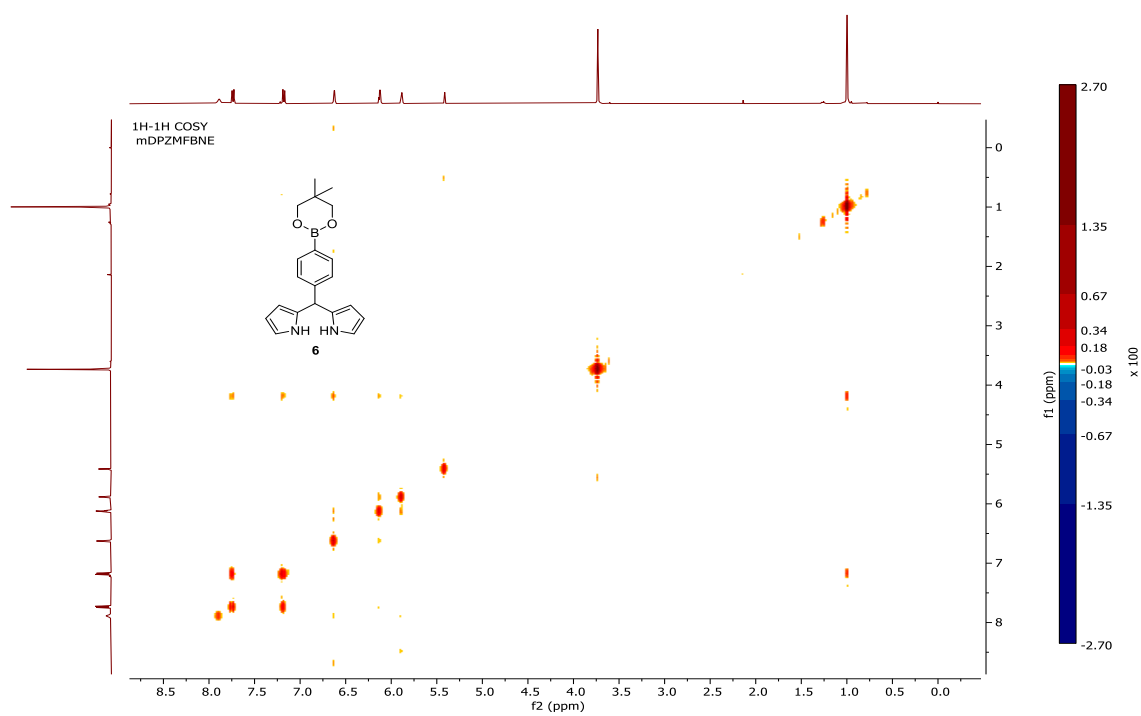


Espectroscopia de RMN ¹H de mDPMFBNE **6**.

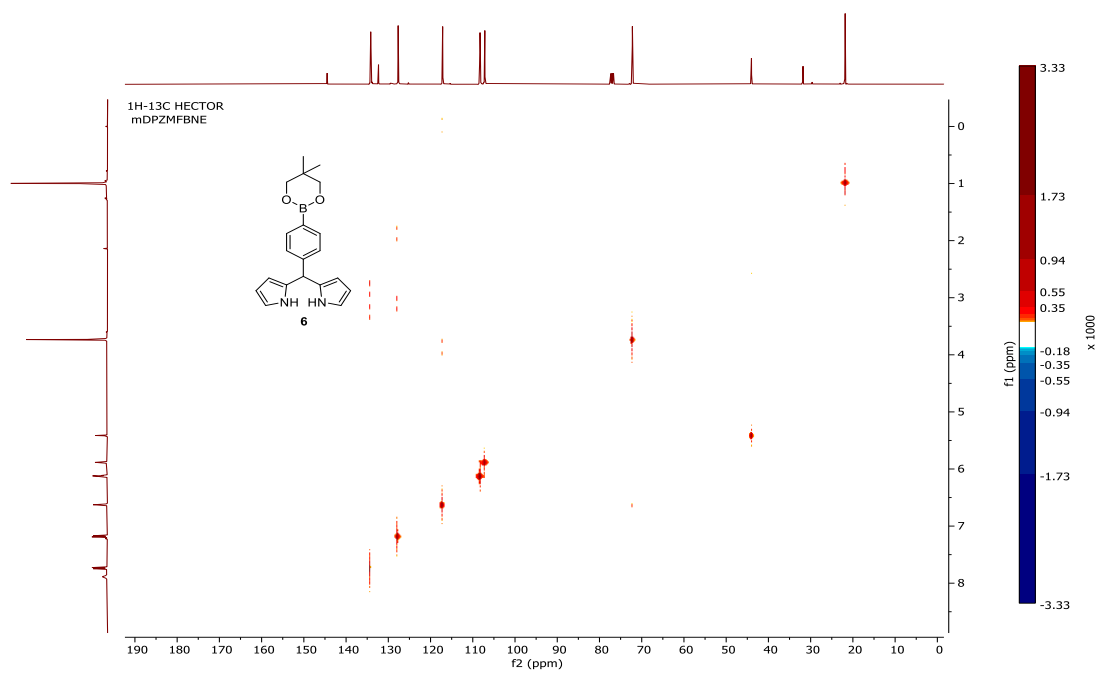
¹³C
mDPZMFBNE



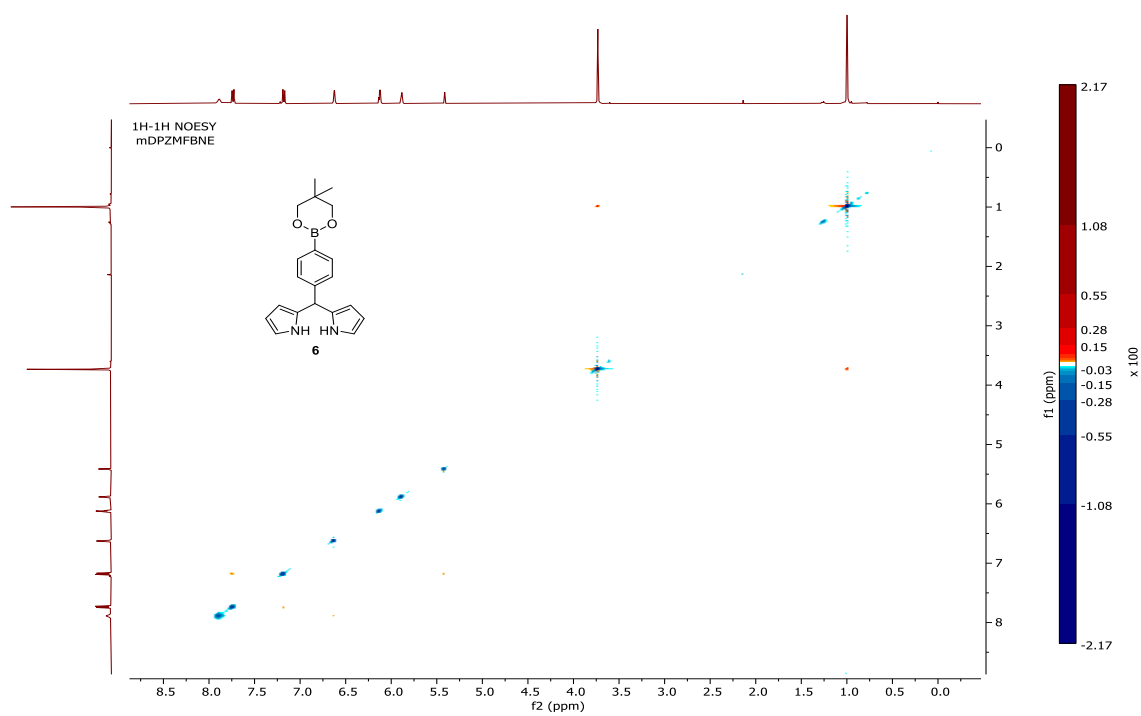
Espectroscopia de RMN ¹³C de mDPMFBNE **6**.



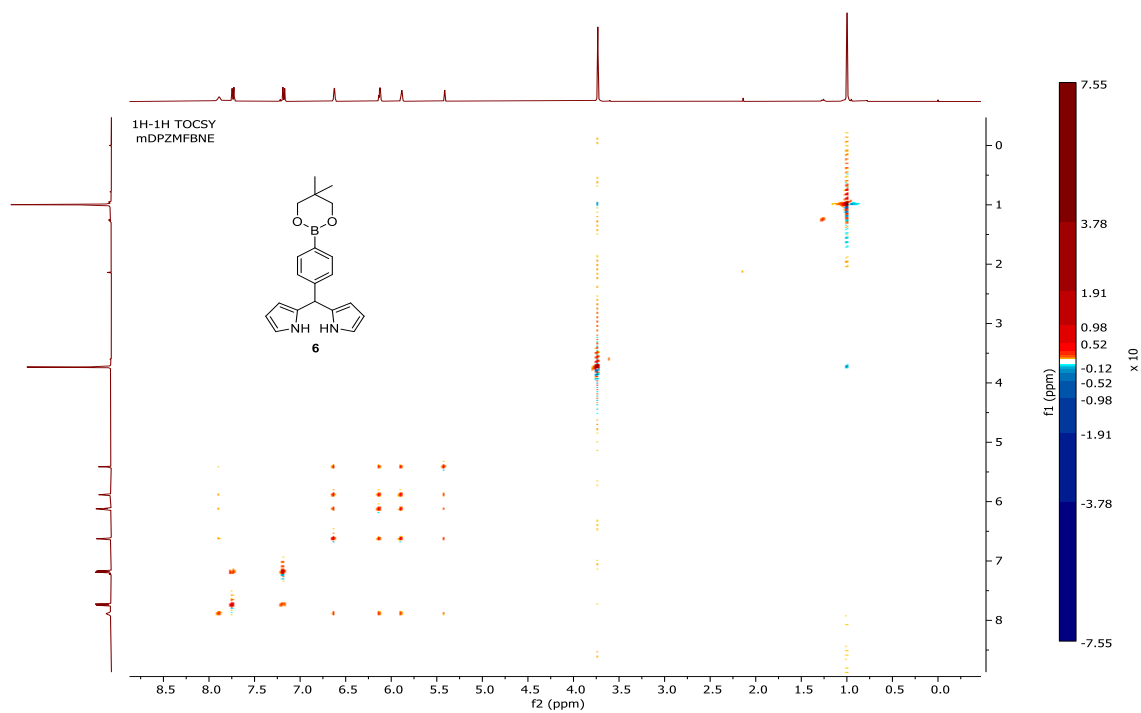
Espectroscopia de RMN 1H-1H COSY de mDPMFBNE **6**.



Espectroscopia de RMN 1H-13C HECTOR de mDPMFBNE **6**.

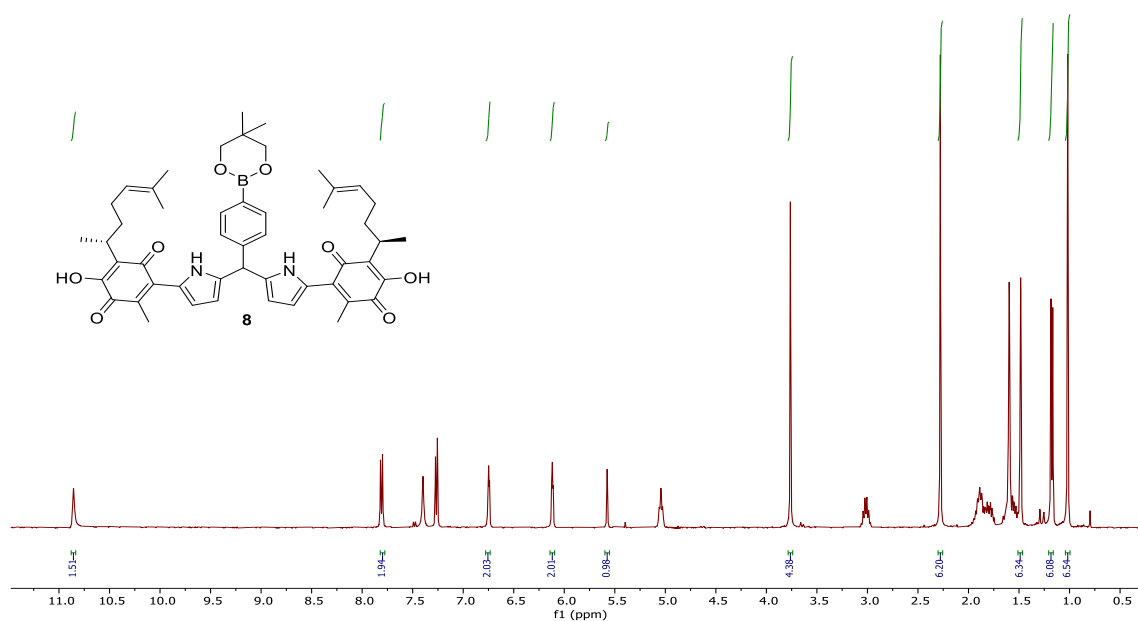


Espectroscopia de RMN 1H-1H NOESY de mDPMFBNE **6**.



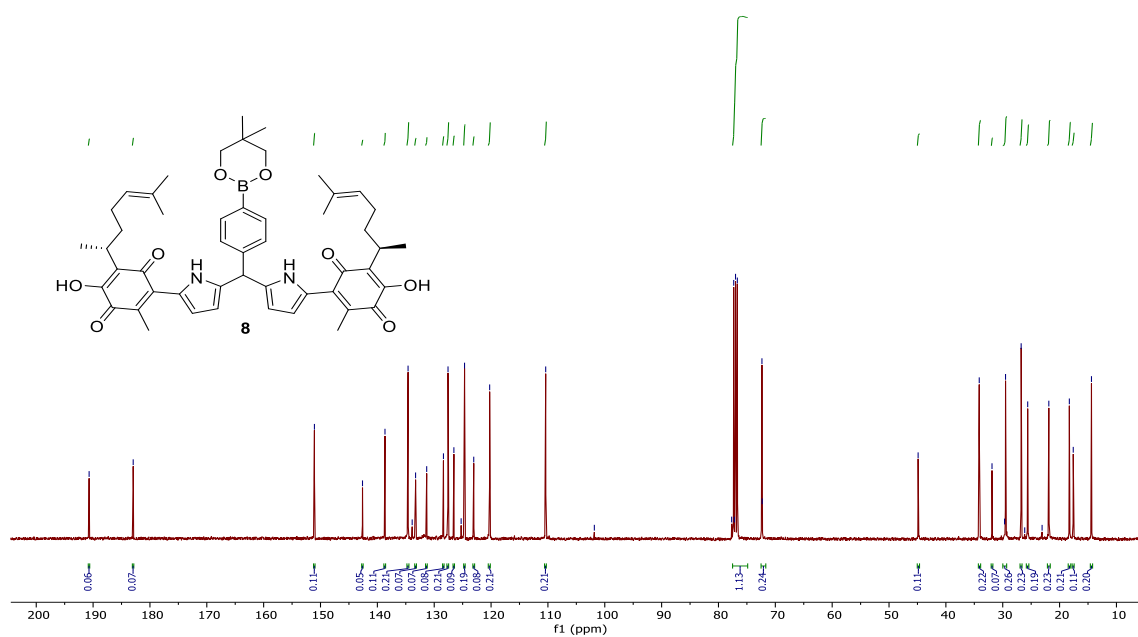
Espectroscopia de RMN 1H-1H TOCSY de mDPMFBNE **6**.

¹H
mDPPZMFBNE

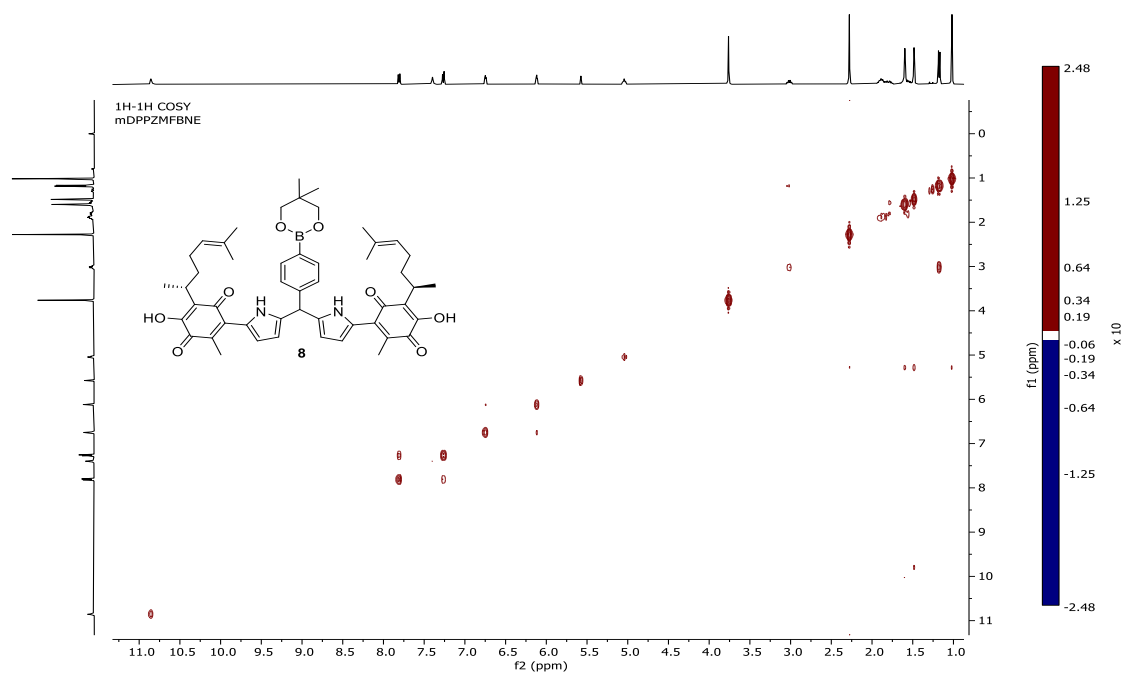


Espectroscopía de RMN ¹H de mDPPZMFBNE **8**.

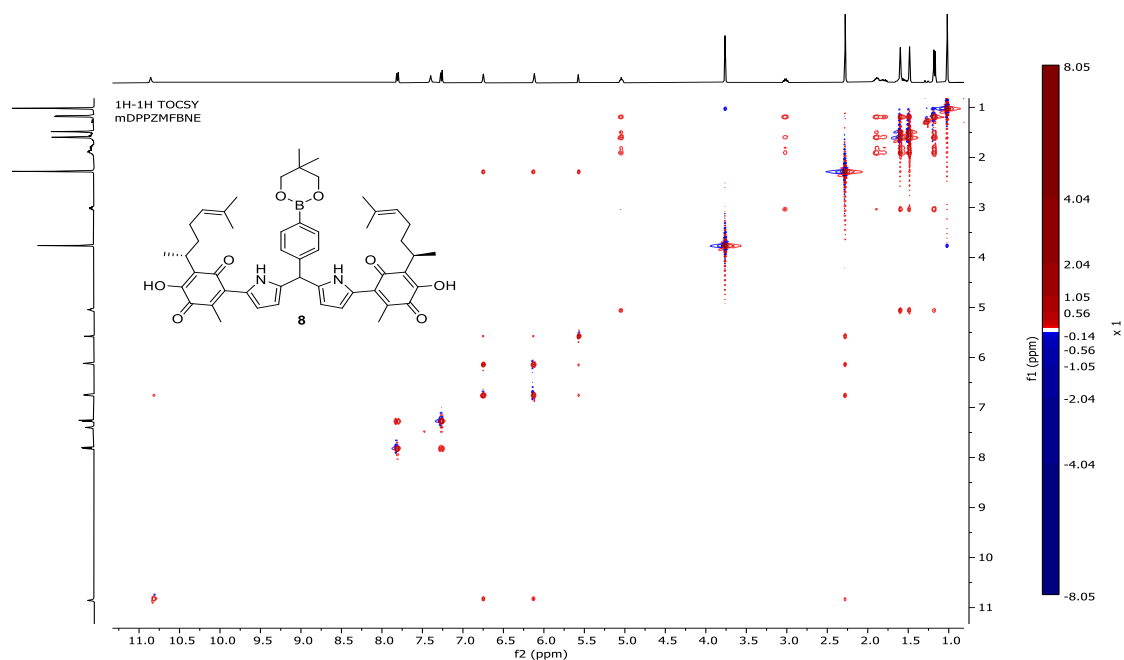
¹³C
mDPPZMFBNE



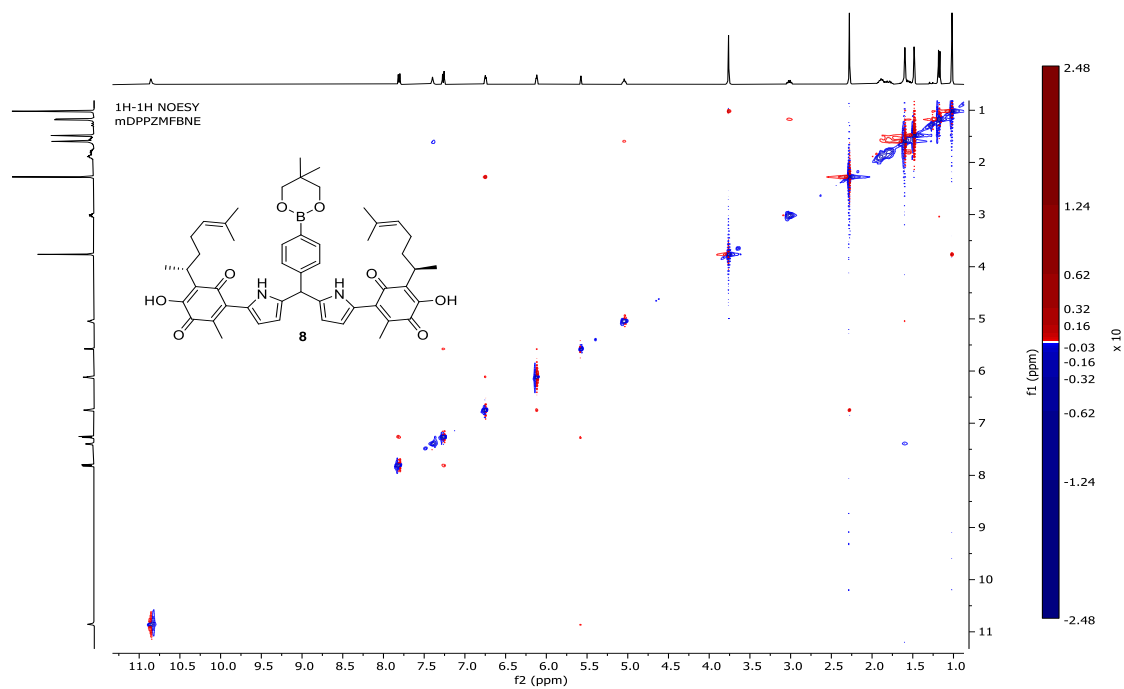
Espectroscopía de RMN ¹³C de mDPPZMFBNE **8**.



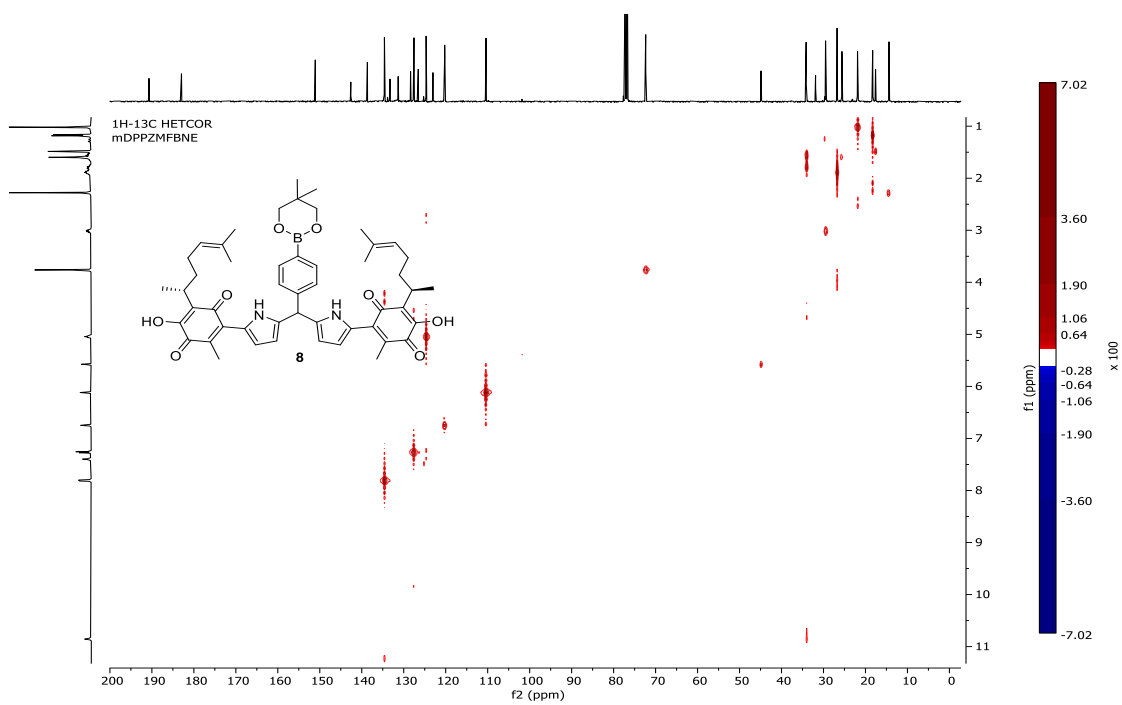
Espectroscopía de RMN 1H-1H COSY de mDPPZMFBNE **8**.



Espectroscopía de RMN 1H-1H TOCSY de mDPPZMFBNE **8**.



Espectroscopía de RMN 1H-1H NOESY de mDPPZMFBNE **8**.



Espectroscopía de RMN 1H-13C HECTOR de mDPPZMFBNE **8**.