

## GENERACIÓN DE ANTICUERPOS MEDIANTE INOCULACIÓN DE ADN DESNUDO EN UN MODELO ANIMAL

ALBERTO GÓMEZ TREVIÑO\*, MA. ELENA CANTÚ CÁRDENAS\*, EDUARDO I. DE LA ROSA MORENO\*, MARGARITA ORTIZ MARTÍNEZ, ARTURO S. VÁZQUEZ Y ELENA MERCADÉ GIL.\*\*

\* Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León; México.

\*\* Facultat de Farmàcia, Universtat de Barcelona, España.

Correspondencia: Dr. Alberto Gómez Treviño. Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Av. Pedro de Alba s/n. Cd. Universitaria. Sn. Nicolás de los Garza, NL. 66451. México. Tel/Fax: +52 (81) 83529025. E-mail: [jegomez@fcq.uanl.mx](mailto:jegomez@fcq.uanl.mx)

**Abstract.** Antibody generation was possible by inoculation of DNA plasmids encoding the fusogenic F protein of the paramyxovirus SV5 in rabbit. The presence of antibodies was tested on culture cells expressing the F protein transduced with recombinant adenoviruses.

**Key words:** Antibody, DNA transduction, SV5 F protein.

### 1. Introducción

Se ha demostrado que la inoculación de animales con ADN desnudo puede inducir una respuesta inmunológica prolongada y activa, de manera que se ha podido conferir inmunidad contra agentes infecciosos tales como virus o bacterias [1-5]. Aunque fueron los trabajos de Wolf y colaboradores [6,7], quienes pusieron de manifiesto la expresión prolongada de proteínas codificadas en ADN inyectado por vía intramuscular o intradérmica, existen trabajos realizados en décadas anteriores que describen aspectos importantes de la inducción de la respuesta inmune a través de estos procedimientos [8]. El objetivo principal de poner en marcha este método de producción de anticuerpos con ADN plasmídico, ha sido con la finalidad de contar con un anticuerpo anti-F destinado a ser utilizado como anticuerpo primario en los ensayos de inmunodetección de la proteína fusogénica F del *paramyxovirus* SV5 [9,10].

### 2. Materiales y Métodos

Para inducir la producción de anticuerpos mediante inoculación de ADN plasmídico se utilizaron conejos machos de la raza New Zealand. Los animales fueron inoculados con 4 dosis de 100 ug de ADN plasmídico cada una por vía intradérmica en la región lumbar media. El calendario de administración se estableció a los 0, 21, 42 y 63 días. Las dosis fueron administradas en forma de ADN plasmídico purificado (Concert, GibcoBRL) empleando los plásmidos pACCMV.pLpA-F portador del cADN de la proteína fusogénica F de SV5, y pACCMV.pLpA sin cADN insertado a manera de control. Se emplearon los mismos plásmidos preparados anteriormente en la obtención de los adenovirus recombinantes correspondientes y se designó un animal para cada uno de ellos.

Los sueros sanguíneos se obtuvieron de muestras de sangre recolectadas por punción en la oreja a los 0, 31, 52 y 73 días; y posteriormente se emplearon para la detección de anticuerpos anti-F sobre cultivos de células CV-1 y fibroblastos de pulmón de embrión humano transducidas con el adenovirus AdF. Las líneas celulares se hicieron crecer sobre cubreobjetos y una vez llegadas a la confluencia sobre estos fueron infectadas con 75 m.o.i. de AdF o AdlacZ. Transcurridas 48 horas las células se fijaron con PFA 3% durante 15 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se aplicaron 3 lavados con PBS de 10 minutos cada uno.

La detección de anticuerpos se llevó a cabo empleando los sueros sanguíneos como anticuerpo primario en diluciones 1:200 y 1:2000 con PB/BSA 3%. Estas preparaciones se dejaron en contacto con las células durante 1 hora a 37 °C con agitación constante. A continuación las monocapas fueron lavadas 3 veces con PBS y enfrentadas a una dilución 1:200 de un anticuerpo secundario (IgG Goat anti-rabbit, Amersham) conjugado con *Texas Red*. Finalmente, las monocapas se lavaron tres veces con PBS y se colocaron sobre portaobjetos con medio orgánico de montaje permanente para ser analizadas por microscopía de fluorescencia a las longitudes de onda de absorción y emisión indicadas para *Texas Red*.

### 3. Resultados y Discusión

El cADN codificante para la proteína F está incluido en el plásmido pACCMV.pLpA-F preparado y utilizado para la obtención del adenovirus recombinante, y como control se utilizó el plásmido pACCMV.pLpA que no contiene ningún cADN insertado. Cada plásmido se inoculó en un animal y se obtuvieron sueros de muestras de sangre extraídas por punción en la oreja a intervalos de tiempo intercalados con el calendario de inoculación. En la figura 1 se muestra uno de los animales utilizados en este ensayo donde pueden apreciarse los puntos de inoculación en forma de botón durante la administración intradérmica de ADN plasmídico.



Figura 1. Conejos de la raza New Zealand utilizados en la producción de anticuerpos contra la glicoproteína fusogénica F del paramyxovirus SV5 mediante inmunización con ADN desnudo. Manipulación en cepo de los ejemplares de experimentación. Inoculación intradérmica de ADN, se muestra la zona de inoculación con los puntos en forma de botón.

En la figura 2 se muestran imágenes de los resultados obtenidos con las células CV-1. Como puede apreciarse, tanto en las células control como en las infectadas con AdlacZ se obtiene señal de fluorescencia (Figura 2, A-D), aunque resulta evidente que este marcaje es de menor intensidad si se compara con el obtenido en las células infectadas con AdF (Figura 2, E y F), donde puede observarse que el contorno celular se distingue de forma más definida y con una fluorescencia más acentuada.

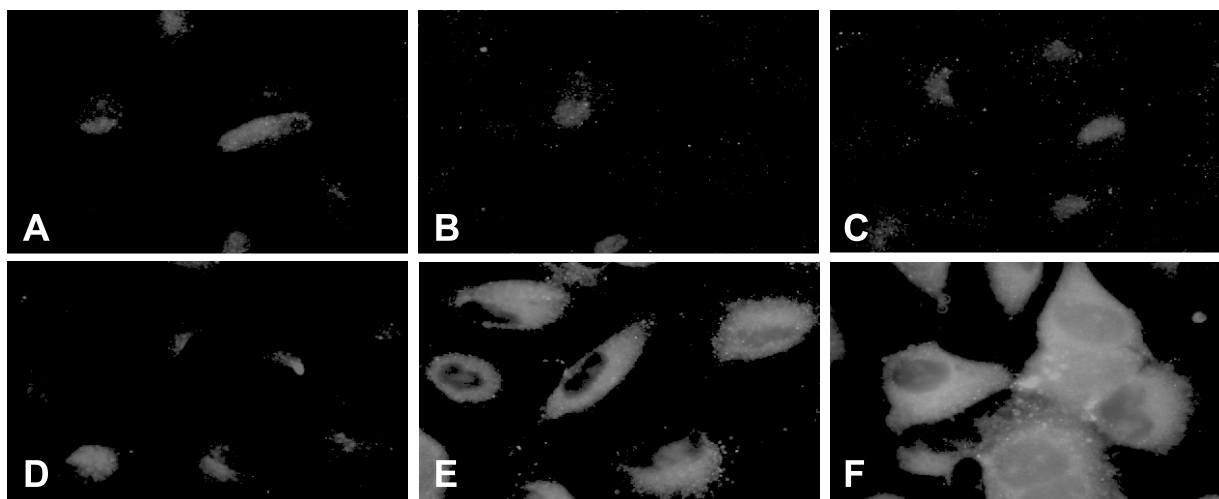


Figura 2. Imágenes de microscopía de fluorescencia de células CV-1 utilizadas en la detección de anticuerpos contra la glicoproteína fusogénica F de SV5 mediante inoculación de DNA desnudo. A y B) Células control. C y D) Células transducidas con AdlacZ (75 m.o.i) 48 horas postinfección. E y F) Células transducidas con AdF (75 m.o.i) 48 horas postinfección. La inmunodetección se realizó con el suero sanguíneo en dilución 1:200. Las imágenes se captaron con microscopio DMRB FLUO/Metamorph.

La figura 3 muestra imágenes de los resultados obtenidos con los fibroblastos de pulmón de embrión humano. Al igual que las células CV-1, tanto los fibroblastos no infectados como los infectados con AdlacZ muestran señal de fluorescencia (Figura 3, A-D), aunque este marcaje es más débil y de menor intensidad si se le compara con el obtenido en las células infectadas con AdF (Figura 3, E y F), en las cuales se puede observar una señal de fluorescencia de mayor magnitud y distinguirse el contorno celular de manera más clara y definida.

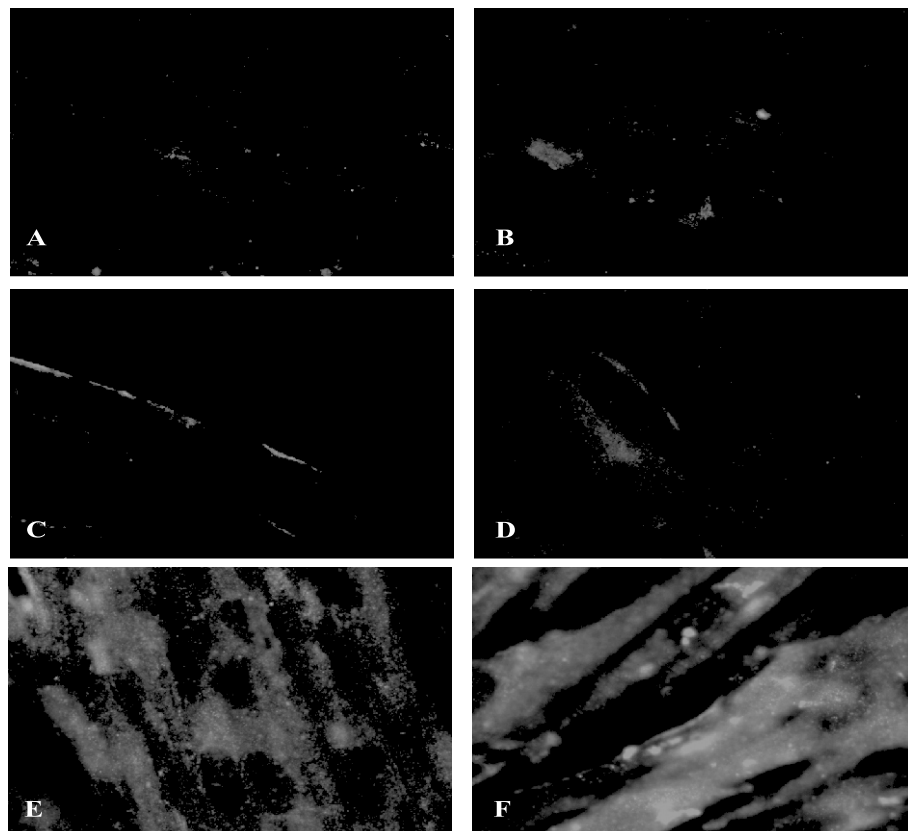


Figura 3. Imágenes de microscopía de fluorescencia de fibroblastos de pulmón de embrión humano utilizados en la detección de anticuerpos contra la glicoproteína fusogénica F de SV5 mediante inoculación de DNA. A y B) Células control. C y D) Células transducidas con 75 m.o.i de AdlacZ 48 horas postinfección. E y F) Células transducidas con 75 m.o.i de AdF 48 horas postinfección. La inmunodetección se realizó con el suero sanguíneo en dilución 1:200. Las imágenes se capturaron con microscopio DMRB FLUO/Metamorph.

Si bien en los últimos años se ha demostrado que mediante inmunización con ADN es posible generar respuesta efectiva contra varios agentes infecciosos en los que se incluyen virus, bacterias y protozoarios; no se han establecido aún de manera precisa los mecanismos para su funcionamiento [1]. Todo parece indicar que se induce conjuntamente inmunidad humoral y celular, y que la magnitud de la respuesta inmune generada puede verse afectada tanto por la vía y los medios de administración, como por el tipo de células que expresan el antígeno y su localización [3-5].

Otro factor importante y del cual depende en gran medida la magnitud de la respuesta inmune generada, es la estabilidad del vector utilizado, especialmente si se trata de plásmidos, los cuales deberán contar con un tipo de promotor adecuado, y además, una señal de poliadenilación que confiera estabilidad a los mRNA [1,2]. El plásmido utilizado en nuestros ensayos contaba con estos elementos, pero carecía de un intrón que también está descrito como elemento que incrementa la expresión del transgen. Todo esto implica que las respuestas inducidas tengan que ser evaluadas con cada nuevo antígeno que se ponga a prueba y se hagan modificaciones, por mínimas que estas puedan considerarse, de cualquiera de las condiciones de experimentación establecidas.

#### 4. Conclusión

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos se concluye que existe generación de anticuerpos contra la glicoproteína F del *paramyxovirus* SV5.

#### 5. Referencias

- [1] van Drunen Little-van den Hurk, S., Braun, R. P., Karvonen, B. C., King, T., Yoo, D. and Babiuk, L. A. (1999) Immune responses and protection by DNA vaccines encoding bovine Parainfluenza virus type 3 glycoproteins. *Virology*. 260:35-46.
- [2] Cardoso, A. I., Blixenkron-Moller, M., Fayolle, J., Buckland, R. and Wild, T. F. (1996) Immunization with plasmid DNA encoding for the measles virus hemagglutinin and nucleoprotein leads to humoral and cell-mediated immunity. *Virology*. 225:293-299.
- [3] Bot, A., Antohi, S., Bot, S., García-Sastre, A. and Bona, C. (1997) Induction of humoral and cellular immunity against influenza virus by immunization of newborn mice with a plasmid bearing a hemagglutinin gene. *International Immunology*. 9(11):1641-1650.
- [4] Ulmer, J. B., Donnelly, J. J., Parker, S. E., Rhodes, G. H., Felger, P. L., Dwarki, V. J., Gromkowski, S. H., Randall Deck, R., DeWitt, C. M., Friedman, A., Hawe, L. A., Leander, K. R., Martínez, D., Perry, H. C., Shiver, J. W., Montgomery, D. L. and Liu, M. A. (1993) Heterologus protection against Influenza by injection of DNA encoding a viral protein. *Science*. 259:1745-1749.
- [5] Manickan, E., Karem, K. L. and Rouse, B. T. (1997) DNA vaccines. A modern gimmick or a boon to vaccinology? *Critical Reviews in Immunology*. 17:139-154.
- [6] Wolff, J. A., Malone, R. W., P., Chong, W., Acsadi, G., Jani, A. and Felner, P. L. (1990) Direct gene transfer into mouse muscle *in vivo*. *Science*. 247:1465.
- [7] Wolff, J. A. (1994). Gene therapeutics. Methods and applications of direct gene transfer. Jon A. Wolff Ed. Birkhäuser. pp. 417.
- [8] Atanasiu, P. (1962) Production de tumeurs chez le hamster par inoculation d'acid de-oxy-nucléique extrait de cultures de tissus infectées par le virus de polyome. *Acad. Sci.*, 254:4228.
- [9] Wu, S. C. and Huang, G. Y. (2002) Production of retrovirus and adenovirus vector for gene therapy: A comparative study using microarraier and sationary cell culture. *Biotechnol. Prog.* 18 (3):617-622.
- [10] Gómez-Treviño A, Castel S, López-Iglesias C, Cortadellas N, Comas-Riu J, Mercadé M. (2003). Effects of adenovirus-mediated SV5 fusogenic glycoprotein expression on tumour cells. *The Journal of Gene Medicine*. 5(6):483-492.





## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF A POLIAZA RECEPTOR MACROLIGAND: 1,3-BIS(2-NITROBENZYLIDENEAMINO)PROPAN-2-OL

PERLA ELIZONDO MARTÍNEZ, NANCY PÉREZ RODRÍGUEZ, CECILIA RODRÍGUEZ DE BARBARÍN, SUSANA LÓPEZ CORTINA, SARARODRÍGUEZ DE LUNA

*Facultad de Ciencias Químicas, UANL, Ave Pedro de Alba S/N, Cd Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. C.P. 662451*

**Abstract.** The asymmetric unit of the title compound  $C_{17}H_{16}N_4O_5$ , contains one molecule of the compound (L3) (1,3-bis(2-nitrobenzylideneamino)propan-2-ol). The molecule shows a chiral C atom but the absolute structure was not possible to be determined by X-ray diffraction. The molecule shows intermolecular hydrogen bonding involving the hydroxy group and an imine nitrogen atom of a symmetry related molecule. The molecular distribution shows weak interactions between oxygen atoms of the nitro groups and two different C—H groups of benzene rings. The extended weak H bond formation, using the  $NO_2$  groups, probably gives a more stable crystal structure. The molecule represents a precursor of a polyaza macrocyclic ligands.

### 1. Introduction

The new Schiff base acyclic ligand in the title compound (L3), has been synthesized as a receptor and a chemical precursor of a variety of acyclic and macrocyclic multidentate ligands and metal complexes [1-4].

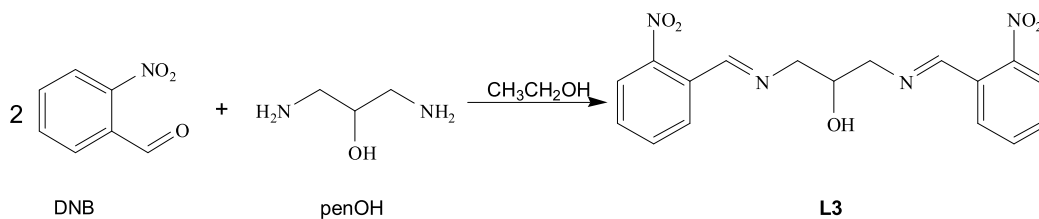
The polydentate azamacroligands have been of considerable interest in terms of structure chemistry, affinity with heavy metals and environmental and technological applications [5-8]. During the past years an extensive work has been carried out in the synthesis of this type of compounds which has culminated in the production of materials used in the extraction of heavy metals, as a catalyst, in the construction of diodes and molecular memories [9-11] is why the importance of both its synthesis as determining its structure on this applications can predict.

### 2. Experimental

#### 2.1. Synthesis

All the reactants used to obtain the ligand were analytic grade from Sigma-Aldrich Chemical Company Inc., USA. IR spectra were measured on an IR-FT Nicolet 550 Model Magna-IR Spectrometer and ATR-FT Perkin Elmer Spectrum 1. Elemental analyses (C, H, N) were performed using a Perkin Elmer Instruments Series II 2400 CHNS-O. Single crystals diffraction data were collected on a Siemens P4 diffractometer.

In order to obtain L3, 1,3-Diaminopropan-2-ol (penOH) (3.61 g) was added to a dissolution of 2-nitrobenzaldehyde (DNB) (12.08 g) in ethanol (80 mL). The mixture was stirring for 25 minutes and a yellow solid came out. The solid was filtered off, and purified. Suitable crystals were obtained as colorless plates from ethanol solution by slow evaporation of the solvent at 298 K. The title compound was characterized by IR (KBr disc) and elemental analysis, which are in agreement with the X-ray structure.



Yield 71%. P.f.: 98.52 °C. analysis found (calc. for  $C_{17}H_{16}N_4O_5$ ): 57.38 (57.33)% C, 4.49 (4.12)% H, 15.70 (16.39)% N. IR (KBr): O-H = 3366  $cm^{-1}$ , N=C = 1637  $cm^{-1}$ , ArNO<sub>2</sub> = 1529  $cm^{-1}$  y NO<sub>2</sub> = 1352  $cm^{-1}$ .

## 2.2. X-ray diffraction

Pertinent crystal data and other crystallographic parameters are listed in Table 1. Diffraction data were collected at room temperature (294–298 K) using the Mo-K radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), through standard procedures [12]. Raw data were corrected for absorption effects, either using suitable  $\Psi$ -scans data [13], or a Gaussian face-indexed correction, if available [14].

<i>Crystal data</i> 1,3-Bis(2-nitrobenzylideneamino)propan-2-ol		<i>Data collection</i>	
$C_{17}H_{16}N_4O_5$	$D_x = 1.451 \text{ Mg m}^{-3}$	Bruker P4 diffractometer	$R_{int} = 0.088$
$M_r = 356.34$	Melting point: 371.52 K	Radiation source: fine-focus sealed tube	$\theta_{max} = 25.0^\circ$
Orthorhombic, $Pca2_1$	Mo $K\alpha$ radiation $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Monochromator: graphite	$\theta_{min} = 2.7^\circ$
Hall symbol: P 2c -2ac	Cell parameters from 67 reflections	$T = 297(2) \text{ K}$	$h = -8? 8$
$a = 7.299(4) \text{ \AA}$	$\theta = 4.8\text{--}12.0^\circ$	$P = \text{kPa}$	$k = -1? 9$
$b = 7.688(3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.11 \text{ mm}^{-1}$	$\omega$ scans	$l = -34? 1$
$c = 29.071(12) \text{ \AA}$	$T = 297(2) \text{ K}$	Absorption correction: none	3 standard reflections
$V = 1631.4(13) \text{ \AA}^3$	Plate, pale yellow	3381 measured reflections	every 97 reflections
$Z = 4$	$0.60 \times 0.60 \times 0.08 \text{ mm}$	1473 independent reflections	intensity decay: 2.9%
$F_{000} = 744$		1141 reflections with $I > 2\sigma(I)$	
<i>Refinement</i>		Secondary atom site location: difference Fourier map	
Refinement on $F^2$		Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites	
Least-squares matrix: full		H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$		$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0671P)^2]$ , where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2) = 0.119$		$(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$	
$S = 1.04$		$\Delta\rho_{max} = 0.19 \text{ e \AA}^{-3}$	
1473 reflections		$\Delta\rho_{min} = -0.21 \text{ e \AA}^{-3}$	
239 parameters		Extinction correction: none	
1 restraints		Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881	
constraints		Flack parameter:	
Primary atom site location: structure-invariant direct methods			



Refinement of F2 against all reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on F2, conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative F2. The threshold expression of  $F2 > 2\sigma(F2)$  is used only for calculating R-factors ( $gt$ ) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F2 are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Hydrogen atoms bonded to C atoms were included in calculated positions, using the riding method, with C—H distances constrained to 0.93 (aromatic CH) and 0.97 Å (methylene CH<sub>2</sub>) and  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(carrier\ C)$ . The Hydrogen atom of the OH group was not constrained but let it refined isotropically.

Data collection: XSCANS [12]; cell refinement: XSCANS; data reduction: XSCANS; program(s) used to solve structure: SHELXTL-Plus [15]; program(s) used to refine structure: SHELXTL-Plus; molecular graphics: SHELXTL-Plus and Mercury [14]; software used to prepare material for publication: SHELXTL-Plus.

### 3. Results and discussion

Compound (L3), Fig 1a, crystallizes with one molecule per asymmetric unit. Benzene rings are planar (r.m.s. deviation from planarity: 0.0076 and 0.0094 Å) and they make a dihedral angle of 80.7 (1)°. The nitro groups bonded to each benzene ring are rotated at an angle of 38.7 (3) and 47.6 (2)° respectively. The conformation of the central chain is described by torsion angles, C7—N2—C8—C9, 140.6 (4)°, N2—C8—C9—C10, 62.1 (5)°, C8—C9—C10—N3, -166.1 (3)°, C11—N3—C10—C9, -116.7 (4)°. The conformation showed is a trans-gauche-trans, stabilized in the solid state, and it is less common that all trans conformation in aliphatic systems. The heteroatoms, may coordinate to a metal center, giving a free arrangement of the molecules in order to be used as a versatile ligand complexation.

The molecule shows a chiral atom, C9, but the absolute structure was not possible to be determined because the compound is organic with no heavy atoms in it. The molecule shows an intermolecular hydrogen bond involving the OH group and a symmetry related N atom of an imine group (O3—H3B...N3 2.23 (8) Å). There exist two weak H bond between a C—H of a benzene ring with symmetry related O of NO<sub>2</sub> group (N1—O2...H3C 2.489 and N4—O4...H15A 2.450 Å respectively) as shown in Fig 1b. The extended weak H bond formation, using the NO<sub>2</sub> groups, probably gives a more stable crystal structure. The X-ray structure agree well with elemental analysis.



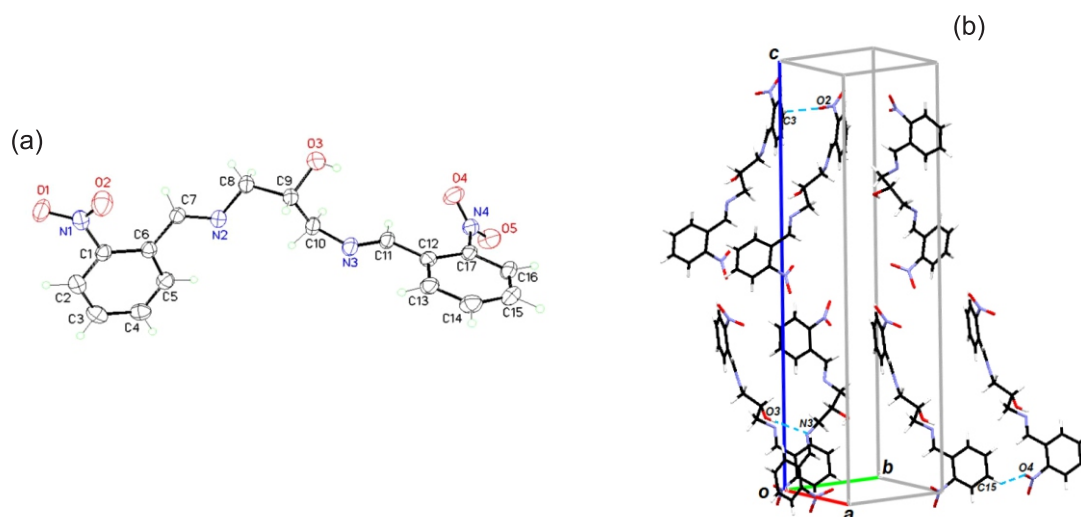


Figure 1a. Molecular structure of (I). Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. 1b. Molecular packing structure of (I) showing hydrogen bond and two weak interactions between O of nitro groups and H atoms of a C—H groups of the benzene rings (dashed bonds).

#### 4. Acknowledgments

Authors thank to PAICYT of the UANL, for support of this work [project number CA-1260–06].

#### 5. Appendix

The following data are included in Appendix

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

#### 6. References

- [1] Rodríguez, C., Bernès, S., Nájera, B. & Elizondo, P. (2007). *Acta Cryst. C* 63, o597–o599.
- [2] Kruger, P. E., Moubaraki, B. & Murray, K. S. (1996). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 7, 1223–1228.
- [3] Bailey, N. A., Fenton, D. E. & Winter, D. J. (1990). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1, 15–19.
- [4] Elizondo, P. Rodríguez, C. Nájera, B. Pérez, N. 1,4-Di(o-nitro-phenoxy)-butane. *Acta Cryst E* 65, 2009, 3217–3218.
- [5] Dhar, S., Senapati, D., Das, P. K., Chattopadhyay, P., Nethaji, M., Chakravarty, A.R. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* 125, 12118–12124.
- [6] Bian, H. D., Gu, W., Xu, J. Y., Bian, F., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H., Cheng, P. (2003). *Inorg. Chem.* 42, 4265–4267.
- [7] Anaconda, J. R., Martell, T., Sanchez, I. (2005). *J. Chil. Chem. Soc.* 50, 375–378.
- [8] Anaconda, J. R., Da Silva, G. (2005). *J. Chil. Chem. Soc.* 50, 447–450.
- [9] Gasperov, V., Galbraith, S. G., Lindoy, L. F., Rumbel, B. R., Skelton, B. W., Tasker, P. A., White, A. H. (2005). *Dalton Trans.* 1, 139–145.
- [10] Squires, C., Baxter, C. W., Campbell, J., Lindoy, L. F., McNab, H., Parkin, A., Parsons, S., Tasker, P. A., Wei, G., White, D. J. (2006). *Dalton Trans.* 16, 2026 – 2034.
- [11] Bértolo, E.; Lodeiro, C.; Bastida, R. *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 32, no. 12, p. 895–900, 2006.
- [12] XSCANS and XPREP. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1996.
- [13] North ACT, Phillips DC, Mathews FS (1968) *Acta Cryst* A24:351–359
- [14] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* 64, 112–122.
- [15] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453–457.



## CONFORMACIÓN MOLECULAR Y ESTRUCTURA CRISTALINA DE UNA DIIMINA QUIRAL: 1,4-BIS[(+)-(S)-(1-FENILETILIMINO)METIL]BENCENO

TANIA GARCÍA, SYLVAIN BERNÈS

Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Pedro de Alba s/n, 66400 San Nicolás de los Garza, N.L.

GUADALUPE HERNÁNDEZ, RENÉ GUTIÉRREZ

Lab. Síntesis de Complejos, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP

P.O. Box 1067, 72001 Puebla, Pue.

JAIME VÁZQUEZ

Universidad de la Cañada

Cd. Universitaria, 68540 Teotitlán de Flores Magón, Oax.

**Resumen.** La síntesis de una nueva bis-imina quiralmente pura, de fórmula  $C_{24}H_{24}N_2$ , se llevó a cabo por síntesis directa, en ausencia de disolvente, y la caracterización estructural se realizó por difracción de Rayos X en monocristal. Los grupos imino tienen la configuración *E*, común en aldiminas secundarias con un grupo estorboso sustituyendo el átomo de nitrógeno. Las moléculas se empacan en el estado sólido sin formar contactos intermoleculares significativos, a diferencia de sistemas imínicos y bis-imínicos cercanos, donde grupos aromáticos extendidos generan interacciones estabilizantes en el estado cristalino.

### 1. Introducción

Las iminas (bases de Schiff) quirales son compuestos orgánicos ampliamente usados como ligandos en química de coordinación [1,2], y como auxiliares quirales en síntesis asimétrica [3-5], asumiendo que se cumplen ciertas características geométricas, en particular una simetría local aproximando el grupo  $C_2$ . Se obtienen comúnmente por condensación de una amina primaria con un aldehído o una cetona. Actualmente, se desarrollan nuevas metodologías para la síntesis "directa" de estos compuestos, en ausencia de disolvente [6,7]. Estas reacciones se llevan a cabo bajo condiciones experimentales suaves, no requieren de un equipamiento sofisticado, y los productos se obtienen con altos rendimientos y alto grado de pureza [8]. Del punto de vista industrial, la ausencia de disolventes es una ventaja obvia, evitando un paso, en general costoso, de reciclaje de los mismos [9].

En el caso de las iminas quirales, obtenidas a partir de una amina comercial quiralmente pura, es importante validar el proceso de síntesis para asegurar la no formación de sub-productos, por ejemplo mono-iminas en el caso de la síntesis de bis-iminas, así como comprobar la quiralidad del producto. Aunque reacciones de racemización o inversión parcial son poco comunes en el campo de la síntesis de bases de Schiff en disolución, comportamientos inesperados pueden ocurrir. Por ejemplo, se ha reportado recientemente un caso de adición diastereoselectiva y reversible de MeOH sobre los enlaces  $C=N$  de una bis-imina [10], un punto remarcable siendo que este comportamiento anómalo de la base de Schiff fue descubierto por casualidad, cuando solo se pretendía mejorar el rendimiento de síntesis.

En reportes anteriores, se caracterizaron [11] por difracción de rayos X (DRX) de monocristal una serie de iminas [12] y bis-iminas [13,14] preparadas con esta nueva ruta de síntesis. La configuración absoluta para las estructuras moleculares siempre fue la esperada, derivada de la configuración de la amina quiral usada como reactivo. Reportamos ahora la síntesis y caracterización por DRX de una bis-imina construida sobre un grupo quiral ampliamente usado para inducir quiralidad en sistemas moleculares, la feniletilamina (*fea*).

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Síntesis

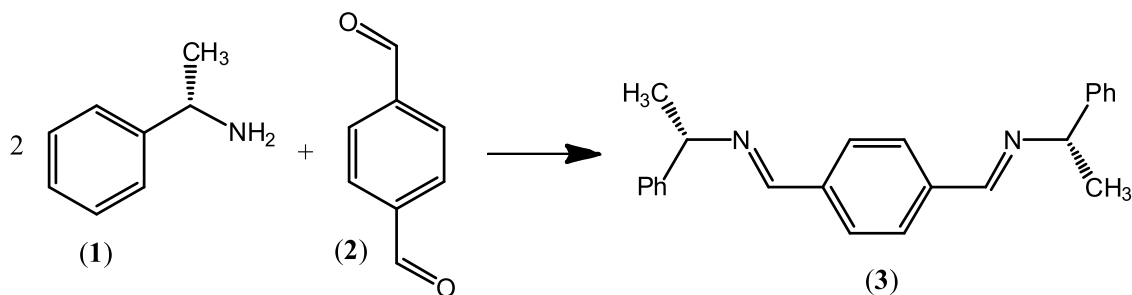
Se mezclan (*S*)-(-)-1-feniletilamina (**1**, 282 mg, 2.32 mmol) y 1,4-diformilbenceno (**2**, 156 mg, 1.16 mmol) a temperatura ambiental, sin disolvente. Se forma un sólido blanco, el cual se recristaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , para obtener monocristales del compuesto **3**. Rendimiento: 95%; p.f. 96-99°C;  $[\alpha]_D^{25} = +161.7^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ); I.R. (KBr):  $1642\text{ cm}^{-1}$  (C=N);  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1.58-1.60 (*d*, 6H,  $\text{CHCH}_3$ ), 4.54 (*q*, 2H,  $\text{CHCH}_3$ ), 7.23 a 7.44 (*m*, 10H, Ar), 7.80 (*s*, 4H, Ar), 8.37 (*s*, 2H, HC=N);  $^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 24.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 69.8 ( $\text{CHCH}_3$ ), 126.6 (Ar), 126.8 (Ar), 128.3 (Ar), 128.4 (Ar), 138.2 (Ar), 144.9 (Ar), 158.9 (HC=N); MS-EI:  $m/z = 340$  ( $\text{M}^+$ ). Los números de registro de los compuestos se dan en anexo.

### 2.2 Cristalografía

Se midió un patrón de difracción a 298 K con la radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) sobre un difractómetro de monocristal Siemens P4. La indexación de la celda, condiciones de medición y reducción de los datos se realizaron con el programa XSCAnS [18], mientras la estructura se resolvió y refinó con el programa SHELX [19]. La geometría de la molécula se refinó sin restricciones, salvo para los átomos de hidrógeno, colocados en posiciones teóricas. Debido a la ausencia de átomos generando una dispersión anómala significativa, los pares de Friedel se promediaron, y la configuración absoluta *S,S*-C7,C17 se fijó asumiendo la retención de configuración para la amina **1** empleada como materia prima. La figura 1 se preparó con MERCURY [20]. Los archivos (patrón de difracción y archivo CIF) son disponibles *via* e-mail al autor para la correspondencia.

## 3. Resultados y discusión

Por reacción directa entre la (*S*)-*fea* **1** y el dialdehído **2**, con una relación 2:1, se obtiene como único producto la bis-imina **3**. Los datos espectroscópicos (RMN, IR y masas) concuerdan con la fórmula propuesta, y el valor no nulo para  $[\alpha]_D$  apunta a la presencia de un solo enantiómero en disolución.



La cristalización del compuesto **3** permitió su análisis por DRX (Tabla 1). El grupo espacial  $P2_12_12_1$ , es no-centrosimétrico y quiral, confirmando la pureza quiral de la muestra. La molécula (Fig. 1) se encuentra en posición general en la celda unidad. El benceno central está *para*-sustituido con los dos grupos quirales derivados de la *fea*. Ambos grupos imino tienen la configuración *E*, y se encuentran prácticamente en el plano del benceno central. Esta configuración permite estabilizar la bis-imina por conjugación entre el benceno y los grupos C=N, y aliviar el estorbo estérico producido por la *fea*. Es, de hecho, la configuración más común para las aldimitas secundarias (iminas secundarias con el carbono enlazado a un hidrógeno) [15,16]. Los fenilos de los grupos *fea* forman ángulos diedros de  $41.90(13)$  y  $74.19(10)^\circ$  con el anillo bencénico central. Los fenilos, orientados de ambos lados del anillo central, se encuentran casi perpendicular uno a otro, formando un ángulo diedro de  $87.31(12)^\circ$ . En conjunto, la simetría local  $C_2$  (sub-grupo de  $C_{2v}$ ) no está presente en el conformero estabilizado para **3**, o está limitada al anillo central sustituido por los grupos C=N. Es importante mencionar que una conformación de simetría  $C_1$ , similar había sido observada con grupos naftil en lugar de fenil [14]. A diferencia de lo observado en bis-iminas aquirales [16] la simetría  $C_2$  no parece alcanzable con los compuestos similares a **3**.

Tabla 1: datos cristalográficos

Compuesto	3
Formula	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>
Peso molecular	340.45
Color y hábito	Prisma incoloro
Dimensión (mm)	0.4 × 0.2 × 0.2
Sistema	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (?)	7.537(4)
b (?)	15.861(8)
c (?)	16.744(7)
V (? <sup>3</sup> )	2001.6(16)
Z, Z'	4, 1
D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.130
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.066
Rango 2θ (°)	4 - 51
Refl. medidas	5589
Refl. independientes	2146
Parámetros	238
R <sub>1</sub> [I = 2σ(I)]	0.054
wR <sub>2</sub> (todos los datos)	0.143
S	1.455
Max/min Δρ (e <sup>-3</sup> )	0.174, -0.183

La estructura cristalina del compuesto **3** está basada en moléculas aisladas, separadas por distancias de van der Waals. No se observan contactos intermoleculares significativos, en particular entre los grupos fenilos, y el índice de empaquetamiento [17] es bajo para un cristal orgánico, 0.640. Es interesante notar la diferencia con la estructura cristalina del compuesto incluyendo un grupo naftil en lugar de fenil [14]: el índice de empaquetamiento alcanza 0.653 en el mismo grupo espacial, debido a la presencia de contactos C–H...π intermoleculares en el cristal, con participación de los grupos naftil. La conformación molecular en el estado sólido de esta clase de bis-iminas debe por lo tanto resultar en primera instancia de efectos intermoleculares, y no tanto de efectos electrónicos y estéricos. No hay que descartar por lo tanto la presencia de otros conformeros para el compuesto **3** en disolución.

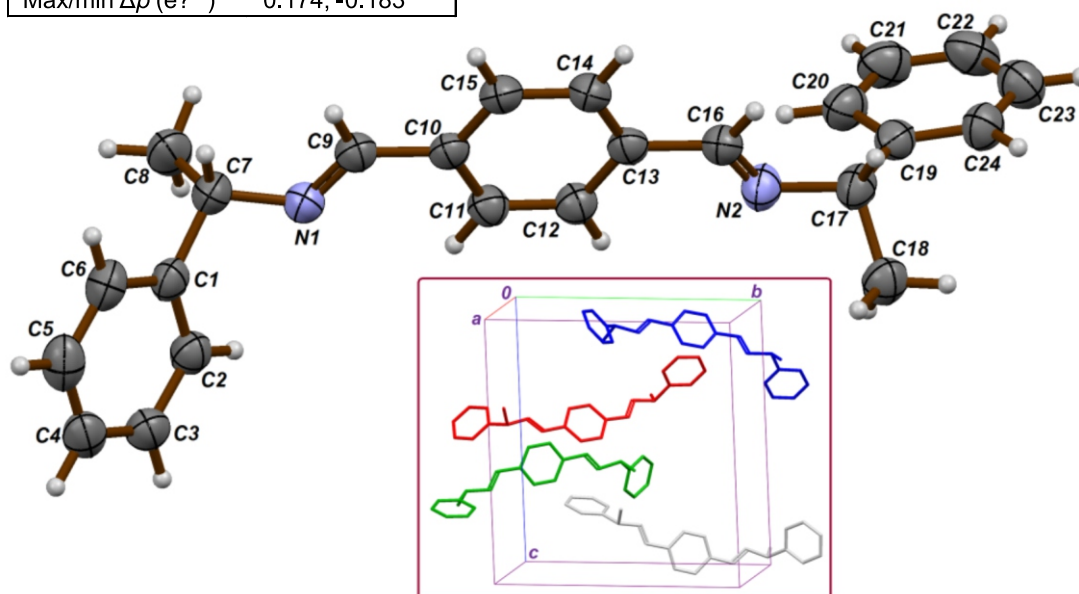


Figura 1. Representación ORTEP de una molécula del compuesto **3**, con elipsoides de desplazamiento para C y N a 30% de probabilidad. El recuadro representa el contenido de una celda unidad (Z = 4), omitiendo los átomos de hidrógeno. La unidad asimétrica está constituida por la molécula situada abajo en la proyección, mientras las otras tres se generan a través de ejes helicoidales del grupo P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

#### 4. Anexo

Números de registro CAS para los compuestos **1**, **2** y **3**: 2627-86-3 (**1**), 623-27-8 (**2**), 485320-88-5 (**3**).

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado en parte por la VIEP-UAP (GUPJ-NAT08-G).

## 6. Referencias

- [1] G.B. Roy, *Inorg. Chim. Acta*, 362, 1709 (2009).
- [2] C. González-Arellano, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias & F. Sánchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1955 (2004).
- [3] H.-Q. Zhang, Z.-M. Zhou & M. Fang, *Lett. Org. Chem.* 3, 802 (2006).
- [4] R.I. Kureshy, K.J. Prathap, S. Agrawal, N.H. Khan, S.H.R. Abdi & R.V. Jasra, *Eur. J. Org. Chem.* pp. 3118 (2008).
- [5] Z.-L. Yuan, Z.-Y. Lei & M. Shi, *Tetrahedron: Asymmetry*, 19, 1339 (2008).
- [6] A. Tovar, U. Peña, G. Hernández, R. Portillo & R. Gutiérrez, *Synthesis*, pp. 22 (2007).
- [7] K. Tanaka & F. Toda, *Chem. Rev.* 100, 1025 (2000).
- [8] S.-J. Jeon, H. Li & P.J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 16416 (2005).
- [9] R. Noyori, *Chem. Comm.* pp. 1807 (2005).
- [10] E.C. Constable, G. Zhang, C.E. Housecroft & M. Neuburger, *J. Mol. Struct.* 975, 367 (2010).
- [11] A. Espinosa Leija, Tesis de grado, UANL (2010).
- [12] A. Espinosa Leija, G. Hernández, R. Portillo, R. Gutiérrez & S. Bernès, *Acta Cryst.* E65, o1651 (2009).
- [13] A. Espinosa Leija, G. Hernández, S. Cruz, S. Bernès & R. Gutiérrez, *Acta Cryst.* E65, o1316 (2009).
- [14] A. Espinosa Leija, S. Bernès, G. Hernández, P. Sharma, U. Peña & R. Gutiérrez, *Acta Cryst.* E65, o2317 (2009).
- [15] H. Allouchi, J.P. Bideau, M. Cotrait, Ch. Destrade & H.T. Nguyen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* A239, 153 (1994).
- [16] C.G. Hamaker & B.P. Oberts, *J. Chem. Crystallogr.* 36, 735 (2006).
- [17] A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* 36, 7 (2003).
- [18] XSCAnS (versión 2.31). Users Manual, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA (1996).
- [19] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64, 112 (2008).
- [20] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek & P.A. Wood, *J. Appl. Cryst.* 41, 466 (2008).





Las figuras 3 y 4 muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido para las muestras obtenidas a 3 y 4 L/min, respectivamente. Se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología esférica y se puede observar la influencia del flujo tanto en la morfología como en la dirección de las nanopartículas, ya que todas se encuentran alineadas hacia el mismo lado y de forma paralela a la dirección del flujo. La relación promedio entre los ejes mayor y menor de los esferoides fue de 2:1 aproximadamente. Para 3 L/min se obtuvo una relación entre ejes de 118 nm/63 nm y para 4 L/min de 205 nm/87 nm. El incremento en el tamaño de partícula conforme aumenta la velocidad de flujo es congruente con lo observado por UV-Vis, ya que el pico de la resonancia de plasmones superficiales se desplaza hacia el rojo conforme aumenta el tamaño de partícula [5].



Figura 3. Micrografía electrónica de barrido para la deposición a 3 L/min. Magnificación: 50,000x.

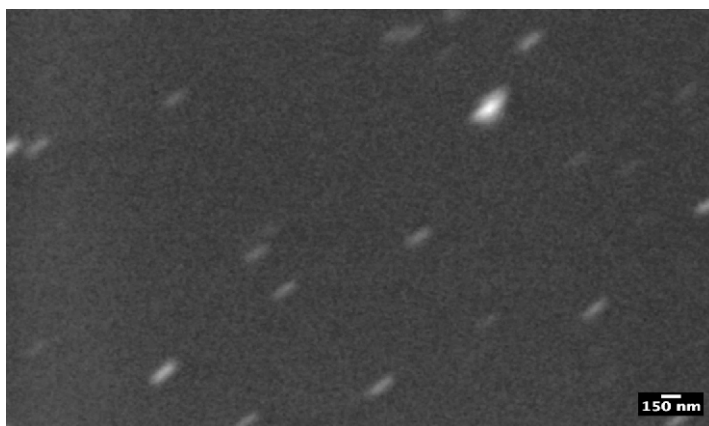


Figura 4. Micrografía electrónica de barrido para la deposición a 4 L/min. Magnificación: 25,000x.

En la figura 5 se muestra la imagen de microscopía de fuerza atómica obtenida para la muestra depositada a 2 L/min, al igual que con las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observan nanopartículas con morfología esférica con una relación entre ejes de 112 nm/58 nm, lo cual es un tamaño de partícula menor que los valores obtenidos para las otras velocidades de flujo, debido a esto el pico de la resonancia de plasmones superficiales de esta muestra presenta un corrimiento al azul con respecto a las muestras obtenidas a 3 y 4 L/min. Vale la pena recalcar que las nanopartículas obtenidas tienen tamaño uniforme y no presentan aglomeración, una de las ventajas de la técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido, aunque se pueden observar partículas de tamaño mayor las cuales se atribuyen al  $ZrO_2$  formado.

## DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO CON MORFOLOGÍA ESFEROIDAL MEDIANTE PIRÓLISIS EN FASE AEROSOL ASISTIDO POR ULTRASONIDO

MARÍA DE LA GARZA, IDALIA GÓMEZ\*

*Laboratorio de Materiales I, Centro de Laboratorios Especializados, Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Av. Universidad s/n Cd. Universitaria C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.  
\*e-mail: [maria.gomezd@uanl.edu.mx](mailto:maria.gomezd@uanl.edu.mx)*

**Resumen.** Se depositaron nanopartículas de oro con morfología esférica en sustratos de vidrio mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido y usando el  $ZrO_2$  como matriz dispersante, la deposición se realizó a tres diferentes velocidades de flujo del gas acarreador. Mediante espectrofotometría UV-Vis se observó el pico de la resonancia de plasmones superficiales, característico de las nanopartículas de oro, con un corrimiento hacia rojo conforme aumenta la velocidad de flujo; este corrimiento es debido a cambios en el tamaño de partícula. Por difracción de rayos-X se confirmó la presencia de oro y de  $ZrO_2$ , se observó un crecimiento preferencial de las nanopartículas de oro en el plano {111}. Mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se observó que las nanopartículas presentan morfología esférica con una relación aproximada de 2:1, el tamaño de las nanopartículas aumentó con la velocidad de flujo, confirmando los resultados obtenidos por UV-Vis.

**Palabras claves.** nanopartículas de oro, dióxido de zirconio, propiedades ópticas, pirólisis en fase aerosol.

### 1. Introducción

Las nanopartículas de oro han generado un gran interés debido a sus propiedades ópticas únicas, que hacen que éstas tengan aplicaciones tecnológicas variadas tales como en fotocatalisis [1,2], detección de biomoléculas en solución [3], así como en el incremento de las propiedades fluorescentes de iones lantánido [4], entre otras.

Estas propiedades ópticas características de las nanopartículas metálicas son generadas por la resonancia de plasmones superficiales (SPR por sus siglas en inglés), la cual es la excitación de los electrones libres dentro de la banda de conducción debido a una luz incidente, el campo eléctrico de esta luz induce a la polarización de estos electrones libres originando en la superficie de la nanopartícula una diferencia de carga, de esta manera una oscilación dipolar de electrones es creada con cierta frecuencia, este fenómeno ocurre cuando el tamaño del nanocrystal metálico es más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente. La energía de la resonancia de los plasmones superficiales depende de la densidad electrónica en la banda de conducción, del tamaño de partícula, de la morfología y del medio dieléctrico que rodea a la nanopartícula. Conforme el tamaño de partícula aumenta, el pico de la resonancia de plasmones superficiales se vuelve más ancho y se desplaza hacia longitudes de onda mayores (corrimiento hacia el rojo) [5].

Se ha demostrado que las películas de nanopartículas de oro depositadas sobre vidrio absorben la radiación que se le hace incidir, atenuándola hasta un 40% [6]. Por lo tanto, este tipo de recubrimientos pueden tener aplicación en ventanas de edificios y automóviles atenuando la radiación solar y reduciendo de esta manera la energía requerida en aire acondicionado.

Se han reportado varios métodos para la deposición de nanopartículas de oro, siendo el sustrato más utilizado el vidrio. Entre ellos se encuentran sol-gel [7,8], precipitación in situ [9], inmersión [10], técnica de Langmuir-Blodgett [11,12], ensamblaje capa por capa [13], deposición química de vapor asistida por aerosol [14,15] y spray pirólisis [16]. Las técnicas en aerosol permiten obtener partículas con propiedades que no pueden ser obtenidas por otras técnicas; las partículas son de alta pureza, no presentan aglomeración y se obtiene una distribución controlada del tamaño de partícula. También presentan varias ventajas, tales como: se pueden usar precursores de baja volatilidad, se puede trabajar tanto en alta como en baja temperatura, el proceso es continuo y se lleva a cabo en un ambiente seco, entre otras.

En la técnica de pirólisis en fase aerosol la solución conteniendo los precursores se coloca en un atomizador para formar el aerosol, el cual es llevado a un horno tubular mediante un gas acarreador, donde se llevan a cabo reacciones químicas inducidas térmicamente para convertir los precursores al producto deseado, que se colecta al salir del horno o se deposita en un sustrato [17]. El aerosol puede ser generado por atomización líquida (con aire a alta velocidad) o por atomización ultrasónica (sin aire), el segundo tiene la ventaja de producir una distribución estrecha en el tamaño de las gotas y, por lo tanto, una distribución estrecha en el tamaño de partícula [18]. Como se mencionó anteriormente, la técnica de pirólisis en fase aerosol no requiere de equipamiento costoso y se puede implementar fácilmente en el laboratorio. También permite el uso de precursores de bajo costo y de baja volatilidad, tal como nitratos, cloruros, fluoruros, etc., evitando la necesidad de usar precursores orgánicos volátiles.

En este trabajo, se depositaron nanopartículas de oro sobre vidrio mediante la técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido usando  $ZrO_2$  como matriz dispersante, esto con la finalidad de incrementar la afinidad de las nanopartículas de oro en el vidrio. Se usaron tres diferentes velocidades de gas acarreador,  $N_2$ . Se estudiaron las propiedades ópticas, morfología y tamaño de partícula mediante espectrofotometría UV-Vis, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

## 2. Trabajo experimental

### 2.1. Preparación de la solución de ácido tetracloroáurico ( $HAuCl_4$ )

La solución de  $HAuCl_4$  fue obtenida disolviendo 0.4925 g de oro en polvo (Au 99.9%) en agua regia (3 partes de HCl concentrado y 1 parte de  $HNO_3$  concentrado), la mezcla se llevó a ebullición con agitación y se concentró a 0.75 mL, se aforó a 100 mL obteniéndose una solución de  $HAuCl_4$  25 mM, de esta solución se tomó 1 mL y se aforó a 100 mL para obtener una solución final de  $HAuCl_4$  0.25 mM.

### 2.2. Deposición de las nanopartículas de oro mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido

Se usaron como precursores la solución de  $HAuCl_4$  0.25 mM para las nanopartículas de oro y una solución de cloruro de zirconilo 1 mM ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , 98%) para el  $ZrO_2$ . Se mezclaron 20 mL de  $HAuCl_4$  0.25 mM y 5 mL de  $ZrOCl_2$  1 mM y se aforaron a 50 mL, manteniendo una relación molar  $Au/ZrOCl_2 = 1/1$ , esta mezcla se colocó en un atomizador ultrasónico de frecuencia 1.7 MHz. Se usó como gas acarreador nitrógeno seco usando tres velocidades de flujo: 2, 3 y 4 L/min. Como sustratos se usaron portaobjetos de vidrio que fueron colocados dentro de un tubo de cuarzo calentado a 500 °C por un horno tubular. La formación de las nanopartículas de oro se da conforme a la reacción mostrada en la ecuación 1, la cual ocurre a 175 °C:



El sistema de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido usado en este trabajo se construyó usando un atomizador ultrasónico usado en tratamientos médicos y un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular. No hubo necesidad de usar condiciones especiales como vacío o altos consumos de energía.

### 2.3. Caracterización

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro se estudiaron mediante espectrofotometría UV-Vis. La difracción de rayos-X se llevó a cabo sobre las películas usando radiación  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$ ) y midiendo la intensidad en un rango de  $2\theta$  de 5 a 90° en un hora. Mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se observó la morfología y se evaluó el tamaño de las nanopartículas de oro sobre los sustratos de vidrio.



### 2.3. Caracterización

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro se estudiaron mediante espectrofotometría UV-Vis. La difracción de rayos-X se llevó a cabo sobre las películas usando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$ ) y midiendo la intensidad en un rango de  $2\theta$  de  $5$  a  $90^\circ$  en un hora. Mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se observó la morfología y se evaluó el tamaño de las nanopartículas de oro sobre los sustratos de vidrio.

### 3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra los espectros UV-Vis obtenidos de las muestras depositadas a las tres diferentes velocidades de flujo. El pico de la resonancia de plasmones superficiales (SPR) que es característico de las nanopartículas de oro se observó para todas las muestras. Las posiciones del pico fueron de  $530 \text{ nm}$  para  $2 \text{ L/min}$ ,  $535 \text{ nm}$  para  $3 \text{ L/min}$  y  $550 \text{ nm}$  para  $4 \text{ L/min}$ , observándose un incremento en la longitud de onda conforme aumenta la velocidad de flujo. Este corrimiento hacia el rojo ha sido asociado con el tamaño y morfología de las nanopartículas [5], como se mencionará más adelante.

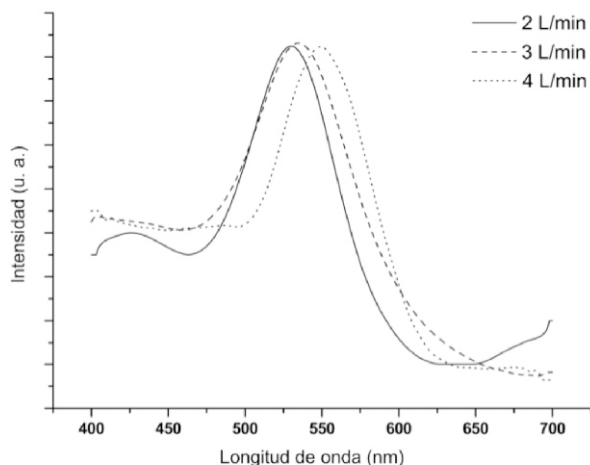


Figura 1. Espectro UV-Vis para la deposición de nanopartículas de oro depositadas a 2, 3 y 4 L/min

La figura 2 muestra el espectro de difracción de rayos-X para la deposición obtenida a  $2 \text{ L/min}$ , en el que se observa la obtención de sólo un pico de difracción del oro a  $2\theta = 38^\circ$  que corresponde al plano  $\{111\}$  de la fase cúbica del oro, el cual nos indica que hubo un crecimiento preferencial hacia este plano al momento de formarse las nanopartículas. También se obtuvo un sólo pico de difracción correspondiente al  $\text{ZrO}_2$  a  $2\theta = 30^\circ$  que confirma la formación de este compuesto pero con una baja cristalinidad. Los demás picos corresponden al  $\text{ZrOCl}_2$  ( $2\theta = 10, 20$  y  $32^\circ$ ) que quedó sin reaccionar. Estos resultados indican que las condiciones dentro del tubo de cuarzo fueron suficientes para formar el oro, pero no para permitir la conversión completa del  $\text{ZrOCl}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ .

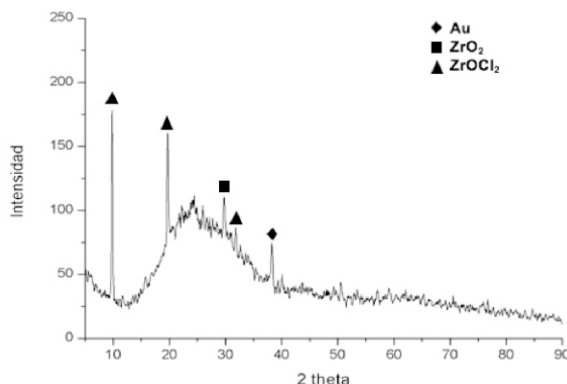


Figura 2. Difractograma de rayos-X para la deposición a 2 L/min.



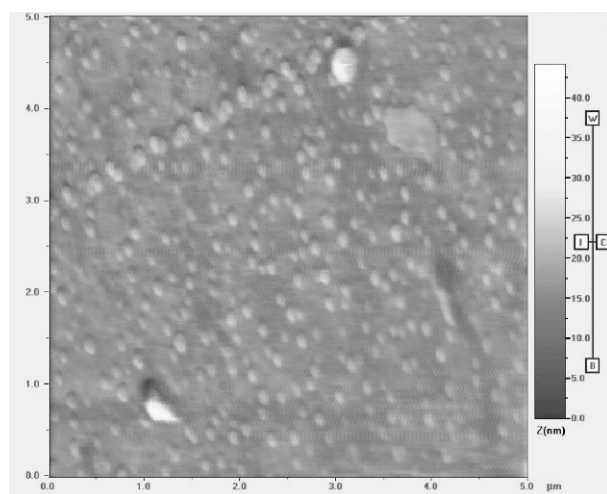


Figura 5. Micrografía de fuerza atómica para la deposición a 2 L/min.

#### 4. Conclusiones

El método usado para producir las nanopartículas de oro en este trabajo es factible y no requiere de equipamiento caro o difícil de manejar. Se obtuvieron nanopartículas de tamaño uniforme y dentro de la escala nanométrica.

Mediante espectrofotometría UV-Vis se observó el pico de resonancia de plasmones superficiales característico de las nanopartículas de oro, obteniéndose un corrimiento hacia el rojo conforme aumenta la velocidad de flujo del gas acarreador. Se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología esférica, tal como se observó en las imágenes de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, con una relación entre los ejes mayor y menor de 2:1 aproximadamente. El tamaño de las nanopartículas aumentó conforme se incrementó la velocidad de flujo, lo que explica el corrimiento hacia el rojo en los espectros UV-Vis conforme aumenta la velocidad de flujo.

Con difracción de rayos-X se confirmó la formación de las nanopartículas de oro, con un crecimiento preferencial hacia el plano {111}, y la formación del  $ZrO_2$  con una baja cristalinidad, también se pudo observar la presencia del compuesto  $ZrOCl_2$  sin reaccionar, lo que nos indica que el tiempo y la temperatura a la que se llevó a cabo la deposición no fueron suficientes para convertir todo el  $ZrOCl_2$  a  $ZrO_2$ .

#### 5. Referencias

- [1] A. Dawson y P. Kamat, J. Phys. Chem. B. 105, 960 (2001)
- [2] V. Subramanian, E. Wolf y P. Kamat, J. Phys. Chem. B. 105, 11439 (2001)
- [3] S. Lee y V. Perez-Luna, Langmuir 23, 5097 (2007)
- [4] Hayakawa, K. Furuhashi y M. Nogami, J. Phys. Chem. B. 108, 11301 (2004)
- [5] G. Cao, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, 1era edición, Imperial College Press, UK (2004)
- [6] H. Chowdhury, X. Xu, P. Huynh y M. B. Cortie, J. Solar Energy Eng. 127, 70 (2005)
- [7] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, E. Tondello, M. Ferroni y S. Polizzi, Chem. Mater. 16, 3331 (2004)
- [8] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer y L. Vasanelli, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2385 (2000)
- [9] X. Xu, M. Stevens y M. Cortie, Chem. Mater. 16, 2259 (2004)
- [10] J. Schmitt, P. Machtle, D. Eck, H. Mohwald y C. A. Helm, Langmuir 15, 3256 (1999)
- [11] F. Griffin y D. Fitzmaurice, Langmuir 23 10262 (2007)
- [12] H. Tanaka, M. Mitsuishi y T. Miyashita, Langmuir 19, 3103 (2003)
- [13] C. Lu, H. Mohwald y A. Fery, J. Phys. Chem. C. 111, 10082 (2007)
- [14] R. Palgrave y I. Parkin, J. Am. Chem. Soc. 128, 1587 (2006)
- [15] R. Palgrave y I. Parkin, Chem. Mater. 19, 4639 (2007)
- [16] M.A. Montero, M.R.G.D. Chialvo y A.C. Chialvo, J. Mater. Chem. 19, 3276 (2009)
- [17] T. Kodas y M. Hampden-Smith, Aerosol Processing of Materials, 1era edición, Wiley-VCH, USA (1999)
- [18] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 2da edición, John Wiley & Sons, UK (2008)
- [19] S.C. Tsai, Y.L. Song, C.S. Tsai, C.C. Yang, W.Y. Chiu y H.M. Lin, J. Mater. Sci. 39, 3647 (2004)

## PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $As_2S_3$ POR DEPÓSITO QUÍMICO CON PERSPECTIVAS DE APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES

A. BENÍTEZ, S. LUGO, Y. PEÑA, P. ELIZONDO Y T. GARZA

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, C.P. 66451 San Nicolás de los Garza, N. L.*

**Abstract.** In this paper we obtained thin films of  $As_2S_3$  by chemical bath deposition. The films were prepared at a temperature of 80 °C for 3 hours each deposit. They were thermally treated at 180 °C and 250 °C for 30 minutes for 1 hour, respectively. The energy gap was calculated 2.9 eV. The conductivity was around,  $3.62 \times 10^{-7} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ .

### 1. Introducción

Recientemente se han incrementado el interés del grupo V de la tabla periódica debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, los cuales los hacen útiles para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, celdas fotovoltaicas [1], celdas fotoquímicas y baterías de estado sólido.

Las películas delgadas de sulfuro de arsénico han sido preparadas por evaporación al vacío [2,3], vapor físico [4], spin coating [5], electrodeposición [6] y depósito químico [7,8].

La técnica de depósito químico, que también es conocido como crecimiento en solución o precipitación controlada, presenta la ventaja de que su implementación es relativamente simple y de bajo costo, no requiere de alguna atmósfera especial, la temperatura de depósito casi siempre es cercana a la temperatura ambiente, y es posible obtener películas delgadas adherentes y uniformes, tanto en áreas pequeñas como en áreas grandes.

En la naturaleza el sulfuro de arsénico está presente como el mineral oropimente ( $As_2S_3$ , PDF 24-0075, monoclinico) de color amarillo con un punto de fusión de 320°C. Cuando una solución ácida de  $NaAsO_2$ , que reacciona con una fuente de iones sulfuro (por ejemplo, el tiosulfato de sodio, etc.) generando  $As_2S_3$ . Los iones  $As^{3+}$  y  $S^{2-}$  condensan ion por ion sobre los sustratos dando  $As_2S_3$ .

### 2. Procedimiento experimental

#### 2.1 Materiales

Los reactivos utilizados para el depósito de las películas delgadas de sulfuro de arsénico fueron:  $NaAsO_2$  (99%, Monterrey),  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (99.8%, J.T. Baker), HCl (Fermont),  $H_2O$  desionizada y sustratos de vidrio con dimensiones de 2.5 X 7.5 x 0.1 cm marca Corning.

#### 2.2 Tratamiento de sustratos

Los sustratos utilizados fueron lavados con detergente, abundante agua y agua desionizada y se secaron en aire.

Con la finalidad de obtener una buena adherencia se utilizó un pre-tratamiento a los sustratos. Esta solución fue preparada con 90 mL de etanol (CTR Scientific 99.95%) y 10 mL de agua desionizada, agitando hasta tener una solución homogénea, posteriormente se adicionaron 2 mL de organosilano ( $C_6H_{17}NO_3Si$ , 97%, Aldrich) a la solución y se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Concluyendo el tiempo de agitación se introdujeron los sustratos en el vaso con la solución y éste se colocó en una estufa (VWR international, modelo 1324) durante 1 hora a 50°C. Al término de este tiempo se sacaron los sustratos, se lavaron con etanol para posteriormente secarlos a 60°C durante 45 minutos para evaporar el remanente del alcohol presente en la superficie.



### 2.3 Depósito Químico de las Películas Delgadas

La composición química para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas de  $As_2S_3$  consistió en agregar: 10 mL de  $NaAsO_2$  (0.5 M), 15 mL  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (0.5 M), 1 mL de HCl (12 M) para un volumen de 100 mL. Hecha la solución se introdujeron los sustratos con el pre-tratamiento en posición vertical en el vaso de precipitado. El baño químico se mantuvo en una estufa a  $80^\circ C$  durante 3 horas. Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas, se lavaron con agua desionizada y se secaron en aire. Para obtener un mayor espesor a ciertas películas se les realizó un doble depósito, es decir sobre la película ya obtenida se volvió a depositar  $As_2S_3$  a las mismas condiciones del primer depósito. Posteriormente las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente en un horno (Furnace 1400, Barnstead thermolyne) durante 30 y 60 minutos a  $180^\circ C$  y  $250^\circ C$ .

### 2.4 Caracterización

La caracterización óptica de las películas se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 12 marca Perkin Elmer. Las mediciones se hicieron desde 1100 a 200 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como muestra de referencia un sustrato de vidrio limpio.

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) está en función de la energía de fotones, es evaluada usando la ecuación 1.

$$\alpha = \frac{1}{t} \left( \frac{100}{\%T} \right) \quad (1)$$

Donde  $t$  es el espesor de la película de  $As_2S_3$ . La brecha de energía de las películas fue calculada mediante la ecuación 2.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Donde  $A$  es constante en función de la probabilidad de transición. La brecha de energía fue determinada extrapolando la parte lineal de la gráfica ( $\alpha$ )<sup>2</sup> contra ( $\alpha$ ) en el eje x.

Se pintaron dos electrodos de plata sobre las muestras de aproximadamente 1 cm x 0.3 cm y una distancia de separación entre ellos de aproximadamente 1 cm para medir la fotorrespuesta. Esta fue medida usando un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley modelo 6487. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V), aplicando un voltaje de 5 V. El tiempo de medición de corriente fue de 30 segundos en total: los primeros 10 s se midieron en obscuridad, 10 s bajo iluminación y 10 s en obscuridad.

Para determinar la conductividad de las películas delgadas de  $As_2S_3$  se utiliza la siguiente ecuación en función de los parámetros medidos:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (3)$$

Donde:

$V$  (V) = es el voltaje aplicado,

$I$  (A) = es la corriente que circula a través del material,

$b$  (cm) = es la longitud de los contactos eléctricos (Ag),

$l$  (cm) = es la distancia de separación entre ellos,

$d$  (cm) = es el espesor de la muestra.

3. Resultados y Discusión

Las propiedades ópticas de transmitancia (%T) de las películas de  $As_2S_3$  se observan en la figura 1.

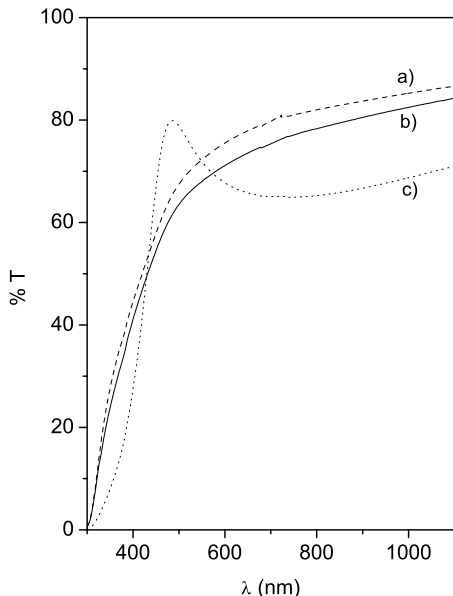


Figura 1. Espectro de % Transmitancia de  $As_2S_3$  de 176.20nm a 80°, a) Sin tratamiento térmico, b) horneada a 180°C por 30 minutos c) con doble depósito, horneada a 250°C por 1 hora.

La brecha de energía fue evaluada al graficar  $(\alpha hn)^2$  contra  $(hv)$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $hv$  es la energía del fotón correspondiente a la radiación electromagnética de la longitud de onda  $\lambda$ . Los valores del coeficiente de absorción se calcularon mediante los datos de las curvas de transmitancia, mostradas previamente. En la figura 2 se observa las graficas de la brecha de energía de las películas de  $As_2S_3$ , obteniéndose los valores de  $E_g = 3.17$  eV para un espesor de 176.20 nm,  $E_g = 3.04$  eV horneada a 180°C durante 30 min y  $E_g = 2.9$  eV horneada a 250°C durante 1 hora.

En la figura 3 se muestra la gráfica de fotorrespuesta de las películas de  $As_2S_3$ . La conductividad fue calculada a partir de la ecuación 3 utilizando el espesor y la corriente en oscuridad.

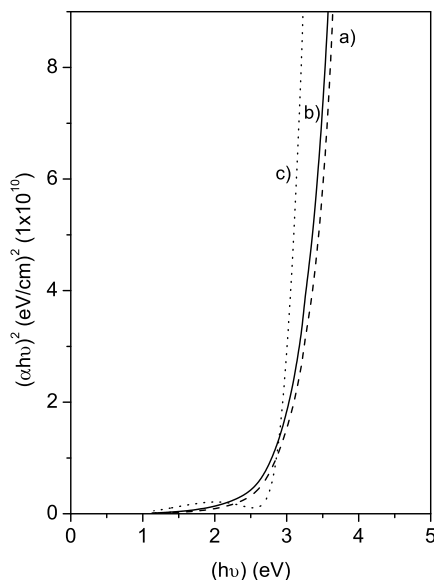


Figura 2. Brecha de energía de películas de  $As_2S_3$  a) Sin tratamiento térmico  $E_g = 3.17$  eV, b) horneada a 180°C por 30 minutos  $E_g = 3.04$  eV c) con doble depósito, horneada a 250°C por 1 hora  $E_g = 2.9$  eV.





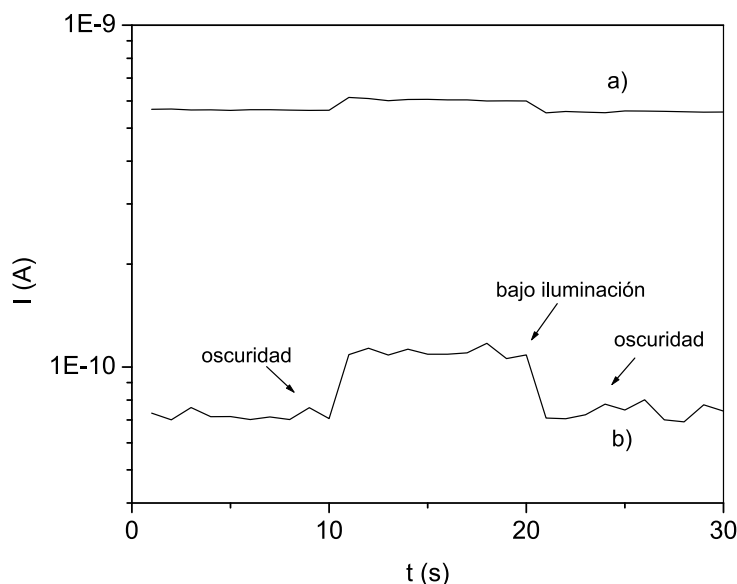


Figura 3. Fotorrespuesta para la película de  $\text{As}_2\text{S}_3$  a  $80^\circ\text{C}$ . a) Sin tratamiento térmico, b) horneada a  $180^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

Las conductividades obtenidas fueron de: a) Sin tratamiento térmico, b) horneada a  $180^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

a)  $6.396 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

b)  $8.01 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{As}_2\text{S}_3$  por el método de depósito químico, las películas fueron preparadas a temperatura de  $80^\circ\text{C}$  durante 3 horas cada depósito, se obtuvieron espesores desde 171.18 nm hasta 176.20 nm, las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a  $180^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, a  $250^\circ\text{C}$  por 1 hora y sin tratamiento térmico. Estas películas se caracterizaron utilizando varias técnicas como: espectroscopia UV-VIS, conductividad y evaluación de la banda de energía. La brecha de energía calculada fue de 3.04 eV, 2.9 eV y 3.17 eV, respectivamente. La conductividad fue del orden de  $8.01 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $3.62 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  y  $6.396 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

#### 5. Referencias

- [1] L.P. Deshmukh, A.B. Palwe, V.S. Sawant, 1990, *Solar Cells, Volume 28, Issue 1*, Pages 1-10
- [2] Cimpr Z, Kosek F, and Lukes F 1987 *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** 439
- [3] Dikova J and Starbova K 2000 *Vacuum* **58** 490
- [4] White K, Kumar B, and Rai A K 1988 *Thin Solid Films* **147** 275
- [5] Santiago J J, Sano M, Hamman M and Chen N 1987 *Thin Solid Films* **147** 275
- [6] Yesugade N S, Lokhande C D and Bhosale C H 1995 *Thin Solid Films*, **263** 145
- [7] Sartale S D and Lokhande C D 2000 *Mater. Res. Bul.* **35** 1345
- [8] Mane R S, Sankpal B R and Lokhande C D 2000 *Mater. Chem. and Phys.* **64** 215

## FERROMAGNETISMO EN PEROVSKITAS TIPO MANGANITAS SUBSTITUIDAS CON Ag

HERNÁNDEZ N. N.A.\*, HERNÁNDEZ G. T.A, DZULB. I.A

Laboratorio de Materiales I, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, México. Av. Pedro de Alba s/n C.P. 66400 \*E-mail: [netxander@hotmail.com](mailto:netxander@hotmail.com); Tel.+52 81 83294000 ext. 6364. Fax +52 81 83765375

**Resumen.** Se prepararon por reacción convencional de estado sólido una serie de muestras policristalinas de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ , para valores de  $x$  entre 0.1 y 0.5. Se investigó la estructura y el magnetismo de las muestras sintetizadas. Los patrones de difracción de Rayos X muestran que cuando  $x = 0.1$  solo se presenta la fase con estructura de perovskita, mientras que para  $x \geq 0.2$ , las muestras consisten en una fase perovskita ferromagnética y dos fases no magnéticas de Ag metálica y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . El comportamiento ferromagnético de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  se ve disminuido por el aumento de la composición de Ag. La muestra donde  $x = 0.5$  tiene un valor de magnetización muy bajo en comparación con la muestra donde  $x = 0.1$ . Las muestras de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  de  $x$  entre 0.1 y 0.5 muestran que aplicando campos de 5 Teslas estas no alcanzan una saturación, lo que nos indica un comportamiento de imán duro.

**Palabras clave.** Perovskita; Manganita; Plata; Samario; Ferromagnetismo

### Abreviaturas

Nomenclatura	Significado
FC	Field Cooling. Enfriamiento de la muestra a campo aplicado
SAMNC-X1	$\text{Sm}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$
SAMNC-X2	$\text{Sm}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$
SAMNC-X3	$\text{Sm}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$
SAMNC-X4	$\text{Sm}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{MnO}_3$
SAMNC-X5	$\text{Sm}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{MnO}_3$
ZFC	Zero Field Cooling. Enfriamiento de la muestra a campo cero

### 1. Introducción

El diseño y fabricación de nanoestructuras fundamentadas en óxidos metálicos ha atraído mucho la atención debido a sus peculiares propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y a sus potenciales aplicaciones en la industria y la tecnología. Dentro de estos óxidos son de particular interés aquellos con estructura tipo perovskita ya que poseen una variedad de propiedades como ferromagnetismo, ferroelectricidad, superconductividad, actividad catalítica, entre otras.

Se han observado propiedades interesantes en sólidos granulares, en especial en manganitas de fórmula  $\text{TR}_{1-x}\text{AT}_x\text{MnO}_3$  donde TR es una tierra rara y AT un catión divalente, por ejemplo la Magnetorresistencia Colosal.

Los estudios sobre las manganitas se iniciaron en los años 50 (Jonker y Vansaten), y si bien fue la primera vez que se correlacionaron los cambios en la conductividad eléctrica como consecuencia de un cambio en el orden magnético del material ya que, por debajo la temperatura de Curie, el material mostraba un comportamiento ferromagnético junto con un incremento importante de la conductividad eléctrica. Sin embargo, fue hasta mediados de los 90 cuando se puso en evidencia la dependencia colosal de la resistencia con la aplicación de un campo magnético externo.

Interesantes sistemas perovskitas continúan delineando la atención debido a sus importantes propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y catalíticas. Como ejemplos de estas investigaciones se podría citar a Jeroen Spooren *et al.* [1, 2] quienes estudiaron por primera vez la síntesis de manganitas tipo  $\text{La}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{MnO}_3$  (M= Ca, Sr, Ba) por vía hidrotermal. Otro ejemplo es el de J. Warczewski *et al.* [3] quienes en sus estudios sobre sistemas de manganitas observaron diferentes tipos de comportamiento magnético; se encontró que las correlaciones entre transiciones de fases eléctricas y magnéticas aparecen a altos valores de inducción magnética externa. Realizando investigación con sistemas que involucraban elementos de tierras raras M. Egilmez *et al.* [4]; sintetizaron  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.45$ ) manifestando que existe una relación entre el tamaño de grano del sólido y la propiedad resultante, abriendo camino a distintas rutas de síntesis en busca de nuevas propiedades, por ejemplo, método hidrotermal.

Por otro lado, la sustitución del ion plata en compuestos manganitas de tierras raras ha sido tema de investigación en los últimos años, siendo el principal interés las peculiares propiedades resultantes ya sea por el método de síntesis utilizado o por la combinación de los elementos que constituyen la estructura cristalina. Simon Ifrah *et al.* [5] por ejemplo, estudiaron las propiedades catalíticas en compuestos del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.2$ ) al ser sintetizados por dos rutas diferentes, Tanager *et al.* [6], por su parte, observaron que al adicionar plata a una manganita de neodimio sintetizada por reacción en estado sólido se incrementaba su propiedad ferromagnética y por consecuencia su magnetorresistencia. En el mismo sentido de combinar un elemento de tierra rara y al ion plata Tao *et al.* [7] encontraron dos fases magnéticas en muestras policristalinas de  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ , preparadas por el método cerámico; estas fases consistían en una fase perovskita ferromagnética y otra fase metálica de plata no magnética, el valor máximo de magnetorresistencia se dio a 300K bajo campo magnético de 10kOe.

## 2. Parte experimental

Se prepararon una serie de muestras policristalinas de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  por reacción de estado sólido con un rango de dopaje de  $0.1 \leq x \leq 0.5$ . Se mezclaron cantidades estequiométricas de  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ , y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , se molieron hasta obtener una pasta homogénea, después se calcinaron durante 10 h a  $1000^\circ \text{C}$ . Los polvos obtenidos se molieron y se dispusieron para ser caracterizados. Las muestras se caracterizaron por difracción de Rayos X en un difractor de polvos SIEMENS Modelo D5000 con radiación de  $\text{Cu-K}\alpha$  y Si como estándar interno. Las mediciones se realizaron en un intervalo de  $2\theta$  de 7 a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.025^\circ$ .

Se realizó microscopía electrónica de barrido a la muestra cuando  $x = 0.1$  depositando una dispersión en acetona de los polvos obtenidos sobre una placa de vidrio y recubriéndola con una fina capa de oro. Se usó un Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS: Joel 6490-Link 10000AN equipado con un Espectrómetro de dispersión de Rayos X Leo 440-EDAX-EDS.

Las medidas magnéticas se realizaron con un magnetómetro de muestra vibrante VSM LakeShore 7400 Series.

## 3. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de Rayos X de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  con  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5$ . La muestra cuando  $x = 0.1$ ,  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ , consta de una sola fase con estructura tipo perovskita ortorrómbica. Para las muestra con  $x \geq 0.2$ , se observaron los picos de difracción correspondientes a Ag metálica y  $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , estos también fueron detectados para la muestra con  $x = 0.3, 0.4$  y  $0.5$ . Este resultado sugiere que la solubilidad de  $\text{Ag}^+$  es limitada en un compuesto perovskita monofásico [6]. Hay un límite máximo de solubilidad de  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ , que hace que la  $\text{Ag}^+$  en exceso no pueda entrar en la estructura perovskita. Es decir, los iones de Ag y Mn residuales en  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  traerán como consecuencia Ag metálica y  $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  para formar una mezcla de fases. La Fig. 2a-d muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) con dispersión de electrones de la muestra cuando  $x = 0.1$ , en esta se observa un tamaño de partícula de entre  $0.3$  y  $0.6 \mu\text{m}$  y una morfología semiesférica. En la Fig. 2e se muestra el microanálisis de  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ , este nos indica la presencia de una sola fase perovskita con estequiometría muy cercana a la planteada. En la Fig. 2f, se muestra el microanálisis realizado a una partícula aislada que asemeja un clúster de plata, este contiene elementos que corresponden a un vidrio, esto se podría explicar porque el depósito de las partículas se realizó sobre una placa de vidrio.

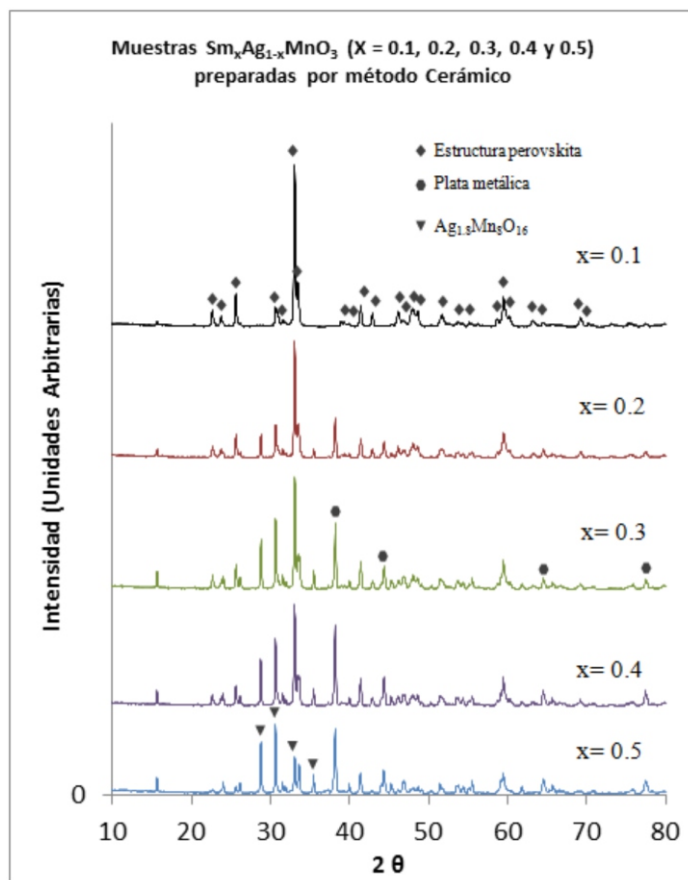


Figura 1. Difractogramas de los polvos obtenidos por método cerámico.

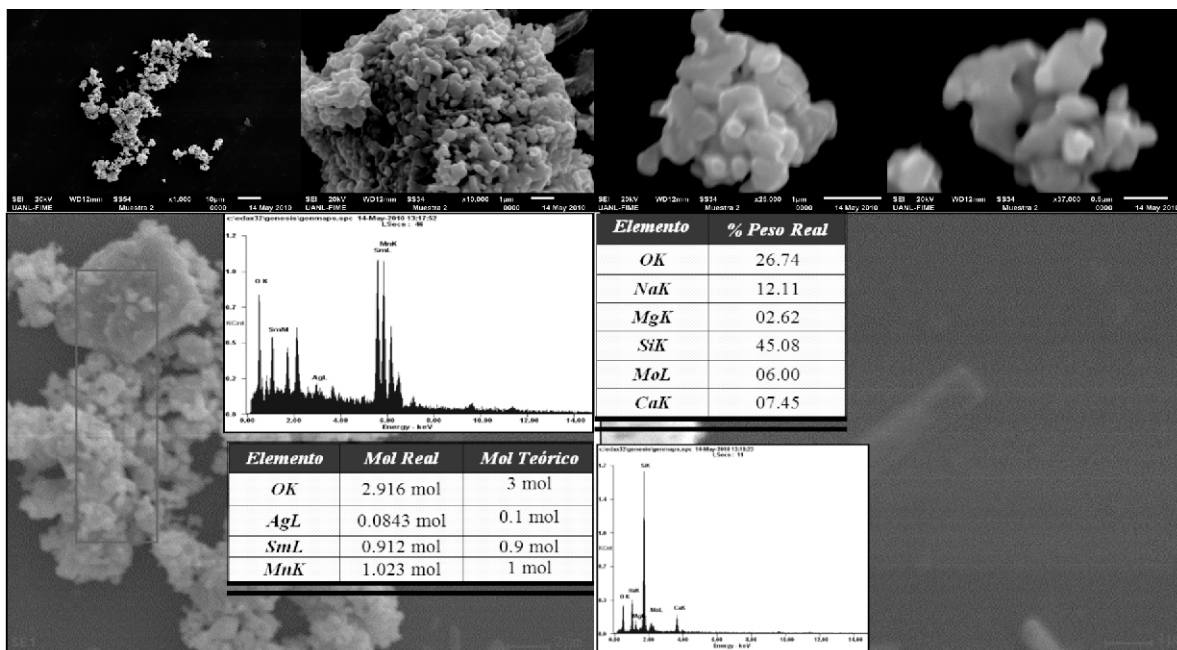


Figura 2. Imagen de MEB de la muestra ( $x = 0.1$ ). Imágenes capturadas a a) 1,000, b) 10,000, c) 25,000 y d) 37,000 Aumentos. Microanálisis de la muestra e)  $Sm_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$  (Zona 1) y de la muestra f)  $Sm_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$  (Cluster).





En la Fig. 3 se muestran las medidas de magnetización de las muestras  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  a diferentes temperaturas, estas medidas se realizaron aumentando la temperatura en ausencia de campo magnético (ZFC) y disminuyendo la temperatura en presencia del campo magnético (FC). Estas curvas de magnetización muestran una transición entre ferromagnético – paramagnético. La Temperatura de Curie,  $T_c$ , se define como  $dM/dT$ , y los valores de esta temperaturas son  $57 \pm 1$ ,  $56 \pm 1$  y  $42 \pm 1$  K para las muestras con  $x=0.1$ ,  $0.2$  y  $0.5$ , respectivamente.

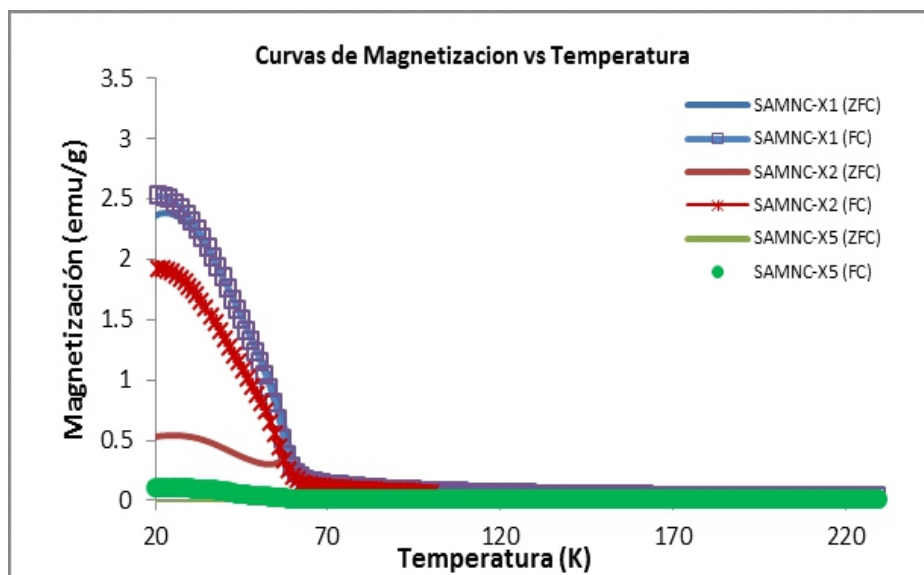


Figura 3. Curvas de Magnetización vs Temperatura a campo constante de 500Oe magnetización inversa frente a la temperatura.

Las temperaturas de Curie de las muestras son muy cercanas. La temperatura de Curie cuando  $x=0.1$  es ligeramente más grande que para cuando  $x=0.2$ ,  $T_c$  es casi independiente del contenido de Ag. Dado que las fases de Ag metálica y  $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  en  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  no son magnéticas, las propiedades magnéticas de las muestras se atribuyen principalmente a la fase perovskita ferromagnética. El aumento del contenido de Ag solo aumentará ligeramente la relación  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  de la fase perovskita, lo que aumenta la interacción de doble canje, dando lugar a una pequeña disminución de  $T_c$  de las muestras. Dado que la solubilidad de  $\text{Ag}^+$  es limitada, cuando  $x \geq 0.2$ , los iones de  $\text{Ag}^+$  excedentes ya no entran en la fase perovskita de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ . Ya que la  $T_c$  es constante, simplemente sugiere que, cuando  $x \geq 0.1$ , las muestras tienen la misma composición de la fase perovskita ferromagnética.

En la Fig. 3, se observa una discrepancia entre las curvas ZFC y FC en todas las muestras. Ocurre una obvia "λ" de transición en las curvas a temperaturas inferior a la  $T_c$ . Esto implica la existencia de una fase con comportamiento de spin-glass en la fase ferromagnética a baja temperatura [7,8]. Se observó un comportamiento similar en otros trabajos [7-9].

Las curvas de magnetización vs campo de las muestras a 20K se muestran en la Fig. 4. Todas las muestras presentan un comportamiento típico ferromagnético. Como se observa en la Fig. 4, la magnetización específica de las muestras disminuye al aumentar el contenido de Ag, lo cual se atribuye al aumento de las fases no magnéticas de Ag metálica y  $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  en las muestras.



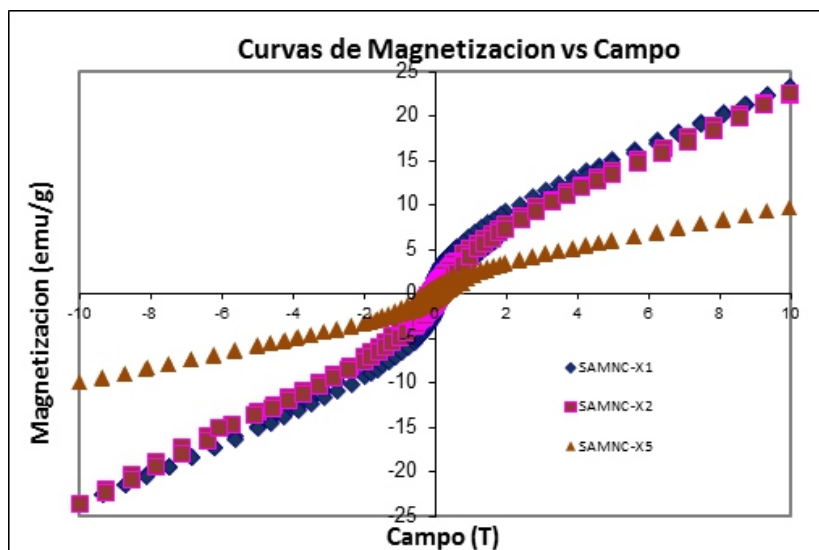


Figura 4. Curvas de Magnetización vs Campo a temperatura constante de 20K

#### 4. Conclusión

En resumen, se investigó la estructura de las fases presentes, el comportamiento magnético en muestras policristalinas de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) y en base a los resultados obtenidos es posible concluir lo siguiente:

- De acuerdo a la difracción de Rayos X, se obtuvo la perovskita  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1$ ) en fase pura, mientras que para composiciones mayores a 0.1 en contenido de plata, aparece una mezcla de fases, conteniendo una fase perovskita ferromagnética, dos fases no magnéticas de plata metálica y un óxido de manganeso-plata.
- La estequiometría planteada, se corroboró por análisis semicuantitativo de EDX (muestra cuando  $x = 0.1$ ).
- En contenidos de plata mayores a 0.1, la temperatura de Curie disminuye debido a la presencia de fases no magnéticas.
- En contenidos de plata mayores a 0.1, disminuye la propiedad ferromagnética, esto debido a la presencia de fases no magnéticas (Plata metálica y óxido de Manganeso-plata).

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. José Manuel Barandiarán Jefe del grupo de magnetismo del Departamento de Electricidad y Electrónica de la UPV/EHU por su colaboración en las medidas magnéticas, a la Dra. Patricia Zambrano por su colaboración en la realización de las micrografías. Y especialmente a la Universidad Autónoma de Nuevo León por prestar sus instalaciones y recursos para realizar este proyecto.

#### 6. Referencias

- [1] J. Spooen, R. I. Walton and F. Millange, *J. of Materials Chemistry*, Vol. 15, 1542–1551, 2005.
- [2] J. Spooen, A. Rumblecker, F. Millange, R. I. Walton, *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 7, 1401-1403, 2003.
- [3] J. Warczewski, J. Krok-kowalski, I. I. Koroleva, P. Gusin, T. Sliwinska, G. Urban, H. Duda, T. Mydlarz, S. Matyjasik, R. V. Demin, A. I. Abramovich, *Phase Transitions*, Vol. 80, 587–597, 2007.
- [4] M. Egilmez, K. H. Chow, and J. Jung, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, 162508, 2007.
- [5] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, D. Leonard, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 10, 1216-1226, 2007.
- [6] T. Tang, C. Tien, B. Y. Hou, *Physica B*, Vol. 403, 2111–2115, 2008.
- [7] T. Tao, Q. Q. Cao, K. M. Gu, H. Y. Xu, S. Y. Zhang, Y. W. Du, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, 723, 2000.
- [8] L. Pi, X. J. Xiao, Y. H. Zhang, *Physical Review B*, Vol. 62, 5667, 2000.
- [9] X. M. Liu, X. J. Xiao, Y. H. Zhang, *Physical Review B*, Vol. 62, 15112, 2000.

## CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE CdS CONFORMANDO MICROESTRUCTURAS LAS CUALES FUERON DEPOSITADAS POR PVD SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS

THELMA SERRANO, IDALIA GÓMEZ.

Laboratorio de Materiales I, Centro de Laboratorios Especializados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León.

**Resumen.** En este trabajo se presentan los resultados del estudio cinético de crecimiento de nanopartículas de CdS obtenidas vía microondas. Éstas fueron posteriormente depositadas sobre sustratos metálicos. Para la preparación de las nanopartículas se utilizaron soluciones de TAA, CdCl<sub>2</sub> y KOH ajustando el pH a 8, estas soluciones se irradiaron en un sistema de microondas a 1320W por un tiempo de un minuto. La deposición de las nanopartículas sobre sustratos metálicos se llevó a cabo en un sistema de deposición física, para lo cual se utilizó un horno tubular a una temperatura de 900°C con una rapidez de calentamiento de 10°C/min y un tiempo de residencia de 2 horas, todo en atmósfera de Ar. Los sustratos metálicos utilizados fueron de acero al silicio y al manganeso. El estudio cinético se realizó mediante UV-Vis, encontrándose un crecimiento en tres etapas, obedeciendo a una ecuación tipo  $(1-n)(\ln-\ln r)-\ln(n-1)=\ln K+ \ln t$ , donde la  $r$  es el radio de las nanopartículas,  $t$  es el tiempo,  $k$  la  $n$  la otra y la otra. Los depósitos mostraron una influencia de la morfología desarrollada en función del tipo de sustrato utilizado, obteniendo películas delgadas en los aceros al silicio, y morfologías tipo aguja en los aceros al manganeso.

### 1. Introducción

Las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas son diferentes a las de los materiales *bulk*, originadas por los cambios en el espaciamiento de los niveles de energía y la alta relación área/volumen cuando el tamaño de la partícula disminuye. Un punto cuántico [1] es una partícula que tiene sus 3 dimensiones confinadas. Las propiedades ópticas [2,3] de puntos cuánticos tienen aplicaciones potenciales en optoelectrónica [4], dispositivos de memoria y fuentes de luz láser. Debido a la restricción espacial del movimiento del electrón y el hueco [5], la absorción óptica de nanopartículas semiconductoras se desplaza hacia energías mayores, es decir que el valor de la energía de *banda prohibida*  $E_g$  [6], aumenta cuando el tamaño de la partícula decrece. Los puntos cuánticos se pueden sintetizar como dispersiones coloidales, donde los precursores del material están reaccionando en presencia de un agente estabilizador que restringe el crecimiento de la partícula, manteniéndola dentro de los límites del confinamiento cuántico [4].

En estos últimos años la ciencia ha dado un giro radical y ha puesto su interés en los semiconductores II–VI, más específicamente sulfuro de cadmio (CdS), ya que estos semiconductores tienen aplicación sensorial, óptica, solar y fotocatalítica. El CdS es un semiconductor que puede presentar dos arreglos cristalinos, uno de ellos es una estructura cúbica (blenda de zinc) y la otra hexagonal (wurtzita). El buen funcionamiento de un semiconductor está ligado a propiedades importantes como su cristalinidad y el tamaño de las partículas [7].

Las películas delgadas de CdS tienen muchas aplicaciones, por ejemplo en los aparatos optoelectrónicos, ya que la conductividad del material se ve altamente favorecida en tal forma [8]. Para obtener este tipo de películas es necesario utilizar técnicas de deposición al alto vacío como evaporación, sputtering, entre otras, las cuales resultan inaccesibles y en ocasiones no viables debido a las condiciones de trabajo necesarias para su aplicación.

El objetivo planteado en este artículo es el de sintetizar nanopartículas de CdS y estudiar su estabilidad al modificar las concentraciones de citrato de sodio en el medio, además de realizar la deposición de las nanoestructuras sobre la superficie de diferentes tipos de aceros, [8-9] gracias a la afinidad existente entre dicho material y el semiconductor.

### 2. Diseño experimental

Se utilizó cloruro de cadmio anhidro (CdCl<sub>2</sub>, Q.P. DEQ) como precursor del catión, Tioacetoamida (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) [MERCK 99%] como precursor del anión, Citrato de sodio (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) [DEQ 99%] como estabilizador, KOH (grado reactivo, CTR Scientific) y agua destilada. Después se utilizó metanol [CH<sub>3</sub>OH] (absoluto 99.9%, CTR Scientific) como agente de extracción y lavado de las nanopartículas; acetona [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] (grado reactivo, CTR Scientific) como agente dispersante, agua

desionizada, etanol [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH] (absoluto 99.9 %, CTR Scientific), ácido nítrico concentrado (15 M) [HNO<sub>3</sub>] (CTR Scientific) como agente de lavado de la superficie de los sustratos y argón [Ar] (grado cromatográfico, 99.998% INFRA) para tener una atmósfera inerte durante la termodeposición.

Las dispersiones obtenidas se caracterizaron por UV-Vis en un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 12. Un análisis por DRX fue efectuado utilizando un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). Para el estudio se utilizó una lámpara de UV Spectroline con una longitud de onda de 365nm. Para el pulido de las placas se utilizó una pulidora Struers modelo LaboPol-1. Para la termodeposición del sulfuro de cadmio (II) en los sustratos metálicos se utilizó un Horno Tubular [HT] Barnstead/Thermolyne modelo 21100 utilizando un tubo de alta alúmina. Para la microscopía óptica (MO) se utilizó un microscopio óptico OLYMPUS modelo BX60 acoplado a un software de imagen Image Pro Plus 6.0.

### 2.1 Síntesis

Se preparo una solución de CdCl<sub>2</sub> 30mM y una segunda solución con de CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> 30mM. Se ajusto el pH a 8 con KOH 0.012M. Posteriormente se mezclaron las tres soluciones y se sometieron a un tratamiento térmico en un horno de microondas de 2.45GHz 1650W a una potencia del 80 %, por un minuto. Con las dispersiones obtenidas se realizó el estudio cinético, y para la deposición se precipitaron las partículas con una mezcla metanol: acetona 2:1, se lavaron los polvos con metanol y se centrifugaron. Se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas y se obtuvieron los polvos de CdS.

### 2.2 Estudio cinético.

Se realizaron dos series de experimentos, en los cuales se modificaron las concentraciones del estabilizante las cuales variaron en valores de 1.70, 0.80, 0.37 mM las cuales fueron las concentraciones en la mezcla de reacción.

Las dispersiones obtenidas, se colocaron en dos sistemas. El sistema uno, en el cual se mantuvo presente una radiación UV de longitud de onda de 365nm, a una temperatura de 86°C. El sistema dos, fue sometido a la radiación normal y temperatura ambiente. Los experimentos fueron monitoreados utilizando la técnica de UV-Vis y los espectros obtenidos sirvieron para obtener los cambios del tamaño con respecto al tiempo.

### 2.3 Deposición del CdS en los Sustratos Metálicos

Para efectuar la deposición en los sustratos metálicos estos fueron lavados con agua desionizada para eliminar impurezas de la superficie, posteriormente fueron pulidos hasta un acabado espejo y sometidos a un ataque químico con ácido nítrico alcohólico al 3 %v/v. Para la deposición en sustratos se utilizaron dos diferentes tipos de aceros como muestra la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de los Sustratos Utilizados para la deposición de CdS

Acero 1	Acero 2
Mn (0.25 %)	Si (0.45 %)
C (0.10 %)	C (0.04 %)
Fe (99.65 %)	Fe (99.51 %)

Se colocó el CdS en un crisol y se introdujo dentro del tubo de alta alúmina, el sustrato se colocó sobre el crisol y se programó el HT para que se calentara desde la temperatura ambiente (20 °C) hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con un tiempo de residencia de 2 horas y su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente, siempre en una atmósfera de Ar. Finalmente se retiró el sustrato metálico del tubo y se guardó en un desecador con atmósfera de Ar para su posterior caracterización.

## 3. Resultados y discusión

Las diferencias en longitudes de onda de absorción en el espectro UV-Vis del CdS se deben a un incremento en el tamaño de las partículas presentes en el sistema.<sup>2-3</sup> Lo anterior se observa claramente en la Fig. 1, donde las partículas de tamaño superior ( $\approx 10$  nm) empiezan a absorber a longitudes de onda superiores a 450nm, mientras que las partículas más pequeñas alrededor de ( $\approx 3$ nm), absorben a longitudes de onda alrededor de 420-430nm.

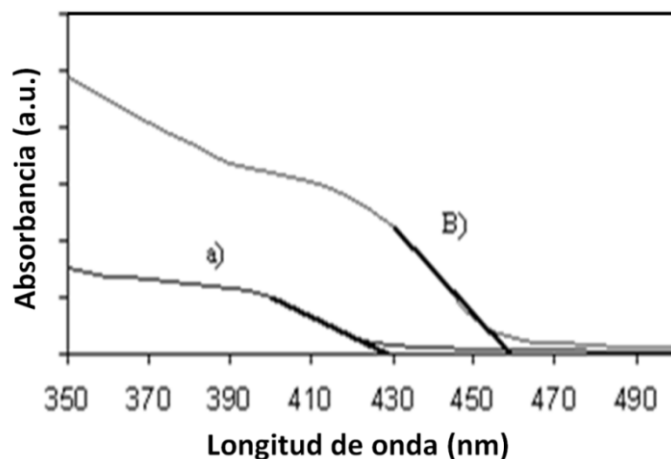


Figura 1. Espectro UV-Vis

Con la disminución del tamaño de partícula, la energía de banda prohibida del semiconductor se hace mayor. A esto se le llama efecto del tamaño cuántico de la partícula del semiconductor<sup>4</sup>. A partir de los espectros de absorción de UV-Vis, la  $E_g$  fue calculada utilizando la ecuación de Planck<sup>6</sup> (Ec. 1) y presenta valores de 2.75eV y 2.95 eV dependiendo del tamaño observado.

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación electromagnética,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda de absorción del semiconductor.

El análisis de DRX permitió confirmar la obtención de CdS, ya que las reflexiones obtenidas concuerdan con las reportadas para el semiconductor [10]. De acuerdo con los índices de Miller reportados para el material, se encontró que presenta una estructura hexagonal (wurzita). Otro aspecto importante en el difractograma es la obtención de señales anchas y números de cuentas bajos, lo cual se traduce con partículas de tamaño muy pequeño. De acuerdo con la ecuación de Sherrer (Ec. 2), el tamaño de las partículas que fueron precipitadas y analizadas por DRX tiene valores de alrededor de los 15 nm.

$$D = \frac{G\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde  $D$  es el diámetro de las partículas,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación a la cuál fue efectuado el análisis,  $G$  es un parámetro que toma valor de 0.91 para CdS en sistema hexagonal,  $B$  es la anchura a la mitad del pico de difracción y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

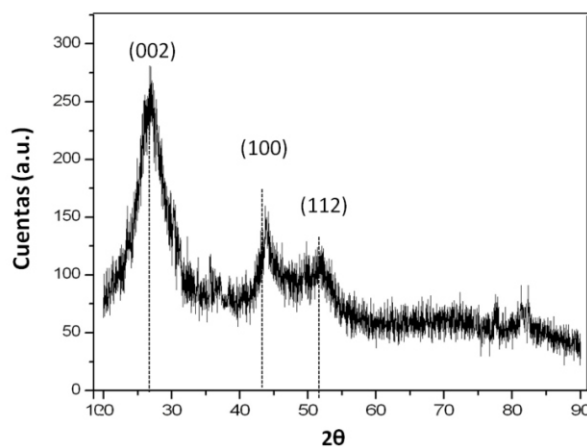


Figura 2. Difractograma de CdS sintetizado a partir de CdCl<sub>2</sub> y TAA a una potencia del 80 %



Las muestras obtenidas de estos experimentos se analizaron por medio de las técnicas de UV-Vis, y de acuerdo a lo establecido por Wang, se calcularon los valores de tamaño de las partículas del sistema. Los resultados obtenidos permiten construir los gráficos de cinéticas de crecimiento. La figura 3, muestra el gráfico de crecimiento modelo que se encontró para las dispersiones estudiadas, en ella se puede observar la un crecimiento con tres pendientes, las cuales obedecen a distintos mecanismos de crecimiento. Las ecuaciones cinéticas de crecimiento siguen el siguiente modelo:

$$(1 - n)(\ln \alpha - \ln r) - \ln(n - 1) = \ln K + \text{int} \tag{Ec.3}$$

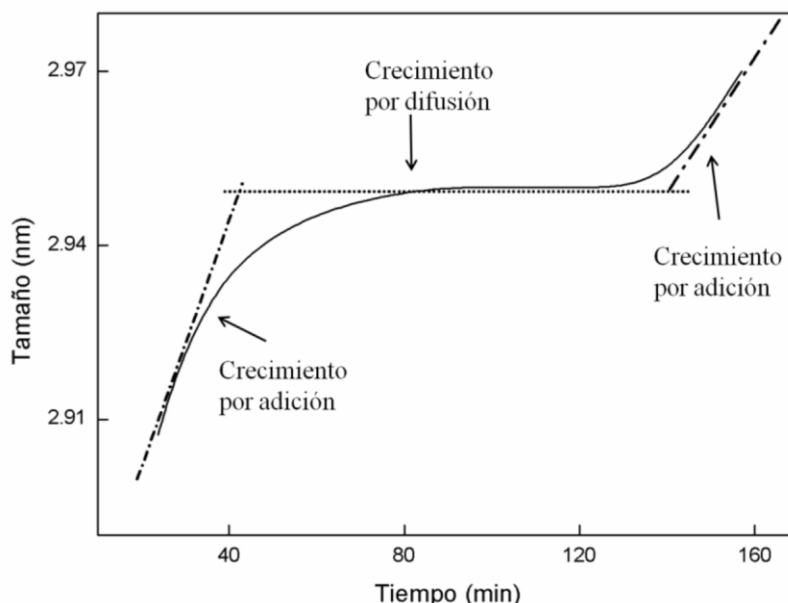


Figura 3. Modelo de los gráficos de crecimiento de las nanopartículas estudiadas en dispersión acuosa.

Donde  $r$  es el radio de las partículas estudiadas,  $t$  es el tiempo de crecimiento,  $n$  es el orden de reacción y  $K$  es la constante cinética para el proceso. A partir de los resultados obtenidos con este modelo, se ajustó la ecuación 3 y se simplificó para la obtención de una ecuación de la forma:

$$Ar^2(\ln r - 1) = Bt + \ln k \tag{Ec.4}$$

De acuerdo con los datos experimentales y el tratamiento matemático de dicha ecuación, la tabla 1 presenta los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros de la ecuación, para los experimentos a diferentes concentraciones.

Tabla 2. Valores para A, B, K en la ecuación 2 para cada segmento de las etapas de crecimiento

Concentración Citrato de Sodio (mM)	Primer segmento			Segundo Segmento			Tercer segmento		
	A	B	K	A	B	K	A	B	K
1.7	0.673	0.012	1.276	2.385	0.004	3.762	0.181	0.433	1.609
0.8	2.100	0.019	2.947	0.200	0.003	1.127	3.400	1.020	9.025
0.37	2.300	0.065	3.935	2.000	0.160	4.179	---	---	---

En este estudio se pudo comprobar que la presencia de citrato de sodio es de vital importancia para la estabilidad de las partículas, además se observó que la concentración del estabilizante tiene un papel importante ya que determina la cinética de crecimiento de las partículas presentes en el sistema. Como se puede observar en los resultados obtenidos, la concentración máxima de citrato de sodio utilizada, 1.7 mM, presenta una estabilidad superior a las demás concentraciones utilizadas, e inclusive, la concentración menor, 0.37 mM, presenta una estabilidad mínima que propicia el aumento de tamaño de las partículas por mecanismos de adición.





Además, tal como se mencionó anteriormente, el crecimiento se da en etapas, en las que primeramente se observa un crecimiento por mecanismos de adición con aumento en tamaño importante para las partículas a lo largo del tiempo. En segunda etapa se presenta una etapa de estabilidad, en la cual se observa un aumento de tamaño mínimo en las partículas hasta alcanzar un nuevo radio crítico, en este periodo las partículas de menor tamaño difunden a los huecos presentes en el aglomerado. Finalmente, en la tercera etapa se inicia nuevamente el crecimiento por mecanismos de adición.

Posteriormente se realizó la deposición de las partículas sobre sustratos metálicos. Para este propósito se utilizaron dos tipos de acero los cuales se describen en la tabla 1. La Figura 4, muestra el CdS depositado sobre el sustrato de acero al manganeso, en el que se observó que el semiconductor forma pequeños aglomerados de partículas los cuales alcanzan tamaños de hasta  $60\ \mu\text{m}$  aproximadamente. Además se presentaron estructuras con morfologías tipo agujas las cuales tienen un diámetro promedio de  $3\ \mu\text{m}$ ; sin embargo, se pueden observar crecimientos similares con dimensiones inferiores. Tanto los aglomerados como las agujas se presentan de forma puntual dentro de la superficie del sustrato metálico, por lo que solo sitios específicos fueron susceptibles al crecimiento del semiconductor.

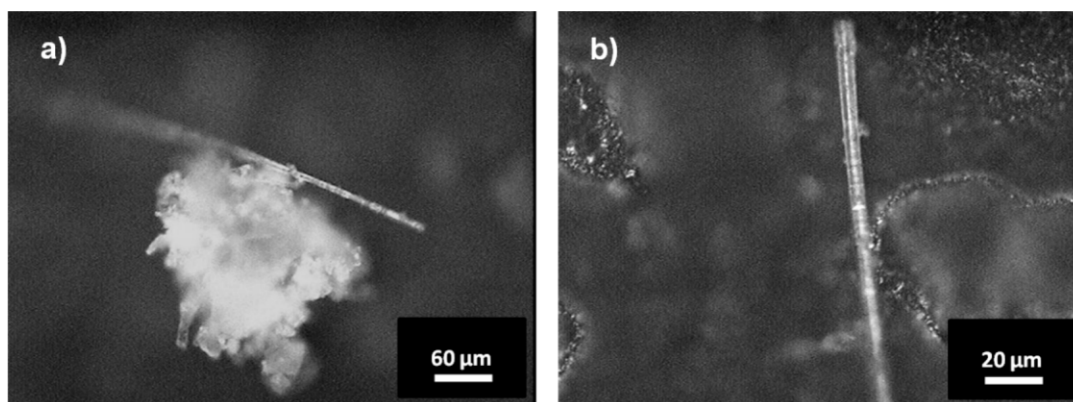


Figura 4. Micrografías de CdS depositado en el sustrato metálico que contiene Mn 0.25 %, C 0.10 % y Fe 99.65 %.

Se continuó con la deposición sobre el segundo sustrato metálico que consiste de un acero al silicio. La Figura 5 muestra micrografías para dicho experimento, obsérvese que en este sustrato el CdS forma una capa uniforme sobre toda la superficie lo cual indica que la afinidad del CdS por este tipo de acero es mucho mayor que en el caso anterior. Este fenómeno nos lleva a la formación de películas delgadas del semiconductor sobre el sustrato metálico las cuales presentaron buena estabilidad.

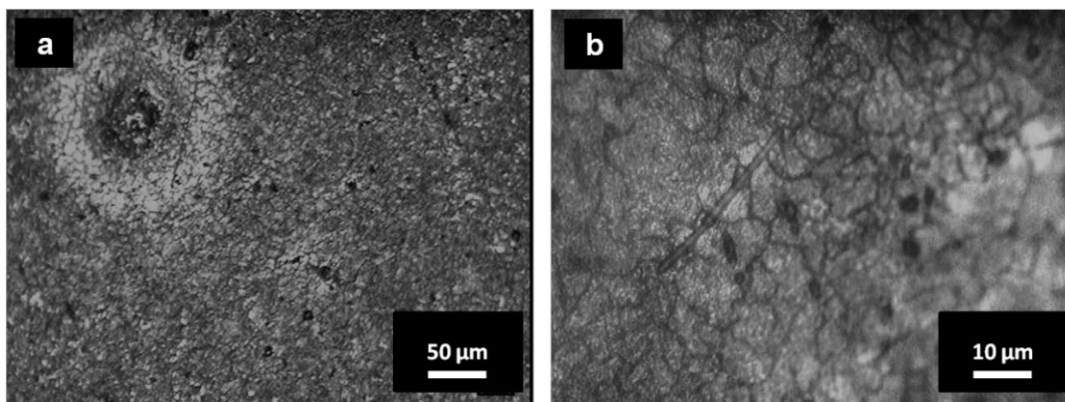


Figura 5. Micrografías de CdS depositado en el sustrato metálico que contiene Si 0.45 %, C 0.01 % y Fe 99.51 %.

#### 4. Conclusiones

A partir de los datos cinéticos se observó que las partículas siguen un crecimiento en tres etapas, lo que habla de diferentes modelos de crecimiento, adición y difusión. Además se observó que existe una variación directamente proporcional entre la concentración de citrato de sodio y la estabilidad del sistema, ya que al disminuir la concentración del estabilizador los tamaños de las partículas se incrementan y la estabilidad de la dispersión coloidal se ve comprometida. A partir de los tratamientos térmicos se observó la afinidad del semiconductor por aquel sustrato que contenía silicio, ya que se observó la formación de una película uniforme. Para el sustrato que contenía Mn se observó que el sistema sólo se deposita en ciertos sitios activos y que el crecimiento se da sobre las partículas anteriormente depositadas.

#### 5. Referencias

- [1] R. Trotta, L. Cavigli, L. Felisari, A. Polimeni, A. Vinattieri, M. Gurioli, M. Capizzi, F. Martelli, S. Rubini, L. Mariucci, M. Francardi, A. Gerardino. *Phys. Rev. B* 2010, 81, 235327-235331.
- [2] W. Wu, H. Ye, X. Ruan. *Nanotechnology* 2010, 21 26570
- [3] A.E Raevskaya, A.L Stroyuk, S.Y Kuchmiy. *J Colloid Interface Sci.* 2006, 302, 1, 133-41.
- [4] W. Xu and D. L. Akins. *Materials Letters* . 2004, 58, 21, 2623-2626
- [5] V. Popescu, H. I. Naşcu, E. Darvasi. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2006, 8,3, 1187 - 1193
- [6] Y. Wang, N. Herron . *J. Phys. Chem* 1991, 95, 525-532
- [7] S. Martínez, T. Serrano, I. Gómez, A. Hernández. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 2007, 46 [2] 97-101
- [8] S. Kar,<sup>†</sup> B. Satpati,<sup>‡</sup> P. V. Satyam,<sup>‡</sup> and S. Chaudhuri. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (41), pp 19134–19138
- [9] P. Zhang, C. Cheng, P. Jiao, Y. Li. *Materials Letters*, 2008, 62, 8-9, 31, 1151-1154
- [10] B. Liu, J.Y. Lee. *The Journal Of Physical Chemistry B Letters* 2005, 109, 23783-23784.



## RESINA ACRÍLICA DE CURADO DE ALTA VELOCIDAD

VICTORIA GUTIÉRREZ, PATRICIA ZAMBRANO

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n, C.P. 66450, San Nicolás de los Garza, N. L. México. e-mail: mariselag17@hotmail.com

**Resumen.** En este artículo se determina el estado del arte de resinas y adhesivos acrílicos de alta velocidad mediante el análisis crítico de información publicada en diversas bases de datos científicas así como de patentes. Bajo este estudio, se presentan los monómeros más comunes para la realización de resinas acrílicas, así como sus procesos de síntesis. Así también, se describen la funcionalidad de diferentes aditivos que se adhieren a las resinas acrílicas para mejorar sus propiedades. Estas resinas son ampliamente utilizadas como adhesivos, selladores, así como recubrimientos industriales.

### 1. Introducción

Una resina es una sustancia sólida, semi-sólida o líquida no uniforme y frecuentemente con alto peso molecular, en el estado sólido usualmente posee un intervalo de ablandamiento o de fusión, y exhibe una fractura concoidea, la cuál es característica de los materiales amorfos [1, 2].

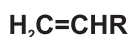
Existen diferentes tipos de resinas, entre ellas las resinas acrílicas. Las cuales son el resultado de reacciones por adición de monómeros, tales como ésteres de los ácidos acrílico y metacrilato con alcoholes diversos, los cuales pueden presentar o no grupos funcionales reactivos remanentes. Los acrilatos pueden ser curados por la acción de radiación, esto ocurre para acrilatos insaturados base ácido acrílico o sus derivados con resinas reactivas (poliésteres, poliéteres, epóxicas y uréticas). Estas resinas generalmente son muy viscosas, el ajuste se realiza con monómeros de acrilatos líquidos que actúan como diluyentes reactivos o bien empleando un solvente inerte. La ventaja de este tipo de resinas es que el curado por radiación UV ocurre a elevada velocidad.

El fenómeno de curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable, es decir un sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito [4]. En una reacción de heteropolimerización se emplean agentes de curado o catalizadores de reacción. En una reacción de homopolimerización, se requiere un aporte de energía externa ya sea en forma de calor o radiación, y además ser promovida por iniciadores. Los reactivos de curado frecuentemente presentan tres o más grupos funcionales por molécula. El agente de curado debe tener muchos grupos funcionales dado que favorecen el entrecruzamiento de las cadenas [3].

El curado por luz (visible o ultravioleta, UV) es conocido como fotopolimerización. Este tipo de polimerización se caracteriza por tener una velocidad de curado inferior a cualquier otro método utilizado, además presenta muy bajo consumo energético y no requiere del uso de solventes que puedan ser peligrosos con el medio ambiente. Una resina líquida puede ser transformada casi instantáneamente en un polímero sólido debido a una simple exposición a la luz UV a temperatura ambiente. La mayoría de estas resinas consisten en monómeros multifuncionales y oligómeros "telechelic", que poseen un enlace doble de alta reactividad debido al grupo el acrilato [5, 6]. La tecnología de curado por radiación de radicales libres basada en química de acrilato/metacrilato comprende mas del 90% del mercado de materiales de curado por radiación [7].

### 2. Resinas acrílicas

Las resinas acrílicas son derivados del etileno y contienen un grupo vinilo ( $-C=C-$ ) en su formula estructural (Ecuación 1) [8], son polímeros de ésteres acrílico y metacrilato [8,9]. Debido a la posibilidad de esterificación del ácido acrílico y el metacrilato con varios alcoholes, existe una gran variedad de monómeros [10]. En la tabla 1 se muestran los principales monómeros para la elaboración de resinas acrílicas.



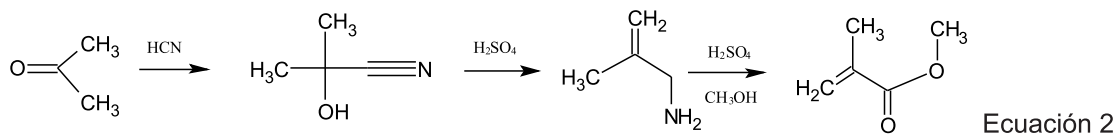
Ecuación 1

Tabla . Principales monómeros para resinas acrílicas [10, 11].

Monómeros acrílicos	Monómeros metacrilatos
Acido acrílico	Metil metacrilato
Metil acrilato	Etil metacrilato
Etil acrilato	2-Hidroxietil metacrilato (HEMA)
n- Butil acrilato	n-Butil metacrilato
2-Etilhexilo acrilato	Etileno glicol dimetacrilato
Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA)	Poli( glicol etileno) dimetacrilato
Derivados de Aziridina	Ciclohexil metacrilato

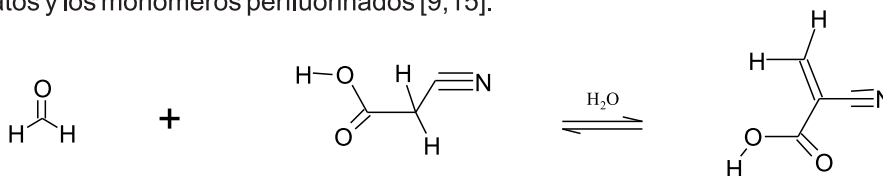
El ácido acrílico es sintetizado por la oxidación de propanoacroleína (1-hidroxi-2-metilpropanonitrilo) [12] mientras que el metil metacrilato es sintetizado convencionalmente por el proceso cianohidrinacetona (ACH). Este proceso consiste primeramente en producir cianohidrinacetona desde el ácido prúsico [HCN(g)] y acetona; posteriormente se produce hidroxisobutiramida mediante el calentamiento de cianohidrinacetona; al generarse la reacción de α-hidroxisobutiramida y metanol, se genera metil α-hidroxisobutiramida y amoníaco; finalmente se produce metil metacrilato por la deshidratación del metil α-hidroxisobutiramida y ácido prúsico en fase vapor por la reacción de metanol y amoníaco sobre la catálisis sólida en la presencia de oxígeno, esta síntesis se muestra en la ecuación 2 [13].

Sin embargo, existen otros procesos para la síntesis de metil metacrilato por oxidación del isobutileno, el proceso de oxidación por ter-butanol, la carbonilación propino [2] y la hidrocarbonilación de etano [9,15].



Los adhesivos cianoacrilatos están basados en un tipo especial de monómero acrílico. Normalmente son ésteres de ácido 2- cianoacrilato [16]. En 1895 Auwers y Thorpe intentaron sintetizar dietil-2,2-dicianoglutarato, por condensación base catalizada de formaldehído acuoso y etil cianoacetato. Aislaron una mezcla de oligómeros aceitosos y un polímero amorfo de alto peso molecular. Durante su experimentación, el monómero etil 2-cianoacrilato fue sintetizado como un intermediario que produjo una reacción de polimerización espontanea e instantánea. La condensación de formaldehído con cianoacetato, como se muestra en la ecuación 3, es el método utilizado para la producción de 2-cianoacrilato que aún continua vigente y es el más importante método para la producción comercial de monómeros. El mecanismo de reacción involucra una condensación base catalizada Knoevenagel de cianoacetato y formaldehído para dar un intermediario derivado 2- metil- sustituido [9, 17].

Existen otros métodos para la obtención del cianoacrilato, la pirólisis de 3-alcoxi-2-cianoapropionatos [18], transesterificación de etil 2-cianoacrilato [19] y el desplazamiento de monómeros cianoarilatos desde su aducto antraceno Diels-Alder por el tratamiento con anhídrido maleico [20]. Este último método es usado por la síntesis de monómeros que no son accesibles o pueden ser difíciles de preparar por la ruta de retopolimerización, por ejemplo, los monómeros de cianoacrilatos, tiocianoacrilatos y los monómeros perfluorinados [9,15].





La mayoría de los monómeros de cianoacrilatos son monofuncionales (algunos ejemplos se muestran en la tabla 2), son usualmente líquidos de baja viscosidad con excelentes propiedades de humectación. En la síntesis de los monómeros de cianoacrilatos, debido a la alta electronegatividad de los grupos nitrilos y grupos carboxilos, se favorece la polimerización aniónica, la cual promueve la formación de estructuras en resonancia. Los polímeros formados por este método exhiben altos pesos moleculares, usualmente más de  $10^6$  Dalton [9].

Tabla 2. Monómeros de cianoacrilatos [9,21].

Componente	Observaciones
Metil cianoacrilato	Resistente a la unión de metales, buena estabilidad contra solventes
Etil cianoacrilato	Uso general
Alil cianoacrilato	>100°C temperatura de servicio
n-Butil cianoacrilato	Flexible, aplicaciones médicas
Isobutil cianoacrilato	Aplicaciones médicas
2-Octil cianoacrilato	Aplicaciones médicas
2- Metoxietil cianoacrilato	Olor débil
2-Etoxietil cianoacrilato	Olor débil
2- Metoxi-1-metiletil cianoacrilato	Olor débil

Para mejorar la resistencia a la cohesividad en los cianoacrilatos, se adhieren agentes de entrecruzamiento monomérico difuncionales a la composición monomérica. Estos pueden incluir alquilo bis (2-cianoacrilatos), trialquilo isocianuros, alquilenos diacrilatos, alquilenos dimetacrilatos [9].

El tipo de reacción de polimerización es aplicable para curar una formulación específica dependiendo de la estructura química de los monómeros utilizados [22]. La polimerización de las resinas acrílicas ocurren esencialmente por mecanismo radical, utilizando fotoiniciadores. Mientras los radicales libres inician la polimerización de poliésteres insaturados y monómeros (meta) acrilatos, las formulaciones epóxicas y de base éter vinil son activados por mecanismos catiónicos [9,14].

Recientes investigaciones fueron dedicados para estudiar la influencia del radical libre y fotoiniciadores catiónicos responsables de la activación del proceso de polimerización por la acción de radiación con longitud de onda dentro de la región UV y visible del espectro.

Irmoulli y colaboradores [2<sup>3</sup>] realizaron un estudio de polimerización de una resina acrílica por fotocalorimetría para estudiar la influencia de diferentes iniciadores y la radiación electromagnética sobre el polímero. Las resinas utilizadas en este estudio son oligómeros acrílicos sobre los cuales se utilizaron los iniciadores óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-fosfina (BAPO, 97%), isopropiltiozantona (ITX, 97%) y N—metildiatanolamina (MDEA, >99%), los cuales se utilizaron debido a que muestran una banda de absorción con traslape en el dominio de la luz visible. El contenido de BAPO, ITX y MDEA en mezcla con respecto a la resina fue de 0.2%, 0.2% y 0.5%w respectivamente. El estudio se realizó sobre cuatro sistemas de prueba: BAPO, BAPO/MDEA, BAPO/ITX/MDEA y ITX/MDEA. Las formulaciones preparadas se estudiaron bajo radiación monocromática en longitudes de onda de 366, 410, 440 y 450 nm.

Los resultados de los especímenes sometidos muestran que una resina tipo diacrilato epóxico presenta el grado más alto de curado para todos los iniciadores en las diferentes longitudes de onda analizadas. Además se concluyó conforme a los resultados que la absorción en el dominio de la luz visible para el sistema de fotoiniciación permite el curado en diferentes tipos de resinas, incluso en longitudes de onda de 450 nm.

En los cianoacrilatos la polimerización se lleva a cabo por mecanismo radical o polimerización aniónica. Los cianoacrilatos polimerizan más lentamente con iniciadores de radicales libres, en cambio la presencia de bases aniónicas y en presencia de bases covalentes como las aminas y las fosfinas, polimerizan extremadamente rápido, esto se debe a que en la base se tiene presencia de agua, lo que hace que la humedad inicie la polimerización en toda la superficie [3,10]. Sin embargo, la polimerización radical puede ser lograda en los cianoacrilatos con la presencia de un componente que forme radicales y un fotoiniciador [9].



### 3. Aditivos

Los aditivos tienen un efecto significativo en el curado, rendimiento y propiedades finales de los polímeros. Los aditivos se clasifican de acuerdo a sus funciones específicas, mejor dicho en sus bases químicas. La clasificación de los aditivos incluye: catalizadores, iniciadores, estabilizadores, colorantes, aceleradores, *fillers*, plastificante, aditivos de control reológico (espesantes), endurecedores, promotores de adhesión [12]. En la Tabla 3 se muestran algunos de los aditivos más comunes en los adhesivos y/o resinas acrílicas.

Para la elaboración de las resinas acrílicas, los monómeros más utilizados son los acrilatos y metacrilato, siendo estos dos tipos de monómeros usados en sistemas UV, esto es, utilizan fotoiniciadores para la polimerización. El fotoiniciador juega el papel importante, controla la rapidez de iniciación de polimerización y la penetración de la luz incidente, debido a la profundidad de curado. La rapidez de polimerización depende de la reactividad del grupo funcional, su concentración en la viscosidad de la resina, así como la intensidad de radiación [12,25].

Los fotoiniciadores generan radicales libres en dos maneras bajo radiación: Norrish tipo 1 y Norrish tipo 2. Norrish tipo 1, es un mecanismo de ruptura homolítica de un enlace carbono-carbono que conduce a dos radicales libres; Norrish tipo 2, implica eliminación del iniciador, la cual puede estar dentro de la misma molécula o entre dos moléculas [12,26].

Tabla 3. Principales aditivos en los adhesivos y / o resinas acrílicas.

• Foto-iniciadores [26]	• Retardantes de Flama [28, 30]	• Plastificantes [31]	• Espesantes [32]
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-(5-Metil-2-hidroxifenil) benzotriazol</li> <li>• 2-[2-Hidroxi-3,5-bis(<math>\alpha,\alpha</math>-dimetilbenzil)fenil]-2H-benzotriazol</li> <li>• 2-(3,5-Di, ter-butil-2-hidroxifenil) benzotriazol</li> <li>• 2-(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol</li> <li>• 2-(3,5-Di-ter-butil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol</li> <li>• 2-(3,5-Di-ter-amil-2-hidroxifenil) benzotriazol</li> <li>• 2-(2'-Hidroxi-5'-ter-octilfenil) benzotriazol</li> <li>• 2-Hidroxi-4-metoxibenzofenona</li> <li>• 2-Hidroxi-4-octoxibenzofenona</li> <li>• 2,4-Dihidroxibenzofenona</li> <li>• 2-Hidroxibenzofenona</li> <li>• 2-Hidroxi-4 metoxi-4-clorobenzofenona</li> <li>• 2,2-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona</li> <li>• 2,2-Dihidroxi-4-metoxibenzofenona</li> <li>• p-ter-Butilfenol salicilato</li> <li>• p-Octilfenol salicilato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Éster de ácido fosfórico</li> <li>• Polifosfatos clorados</li> <li>• Polifosfatos halogenados</li> <li>• Fosfato ácido alquilo</li> <li>• Tetrabromobisfenol A</li> <li>• 2,2-bis (4-Hidroxi-3,5-dibromofenil)propano</li> <li>• Fosfato trisecil</li> <li>• Tris (2-cloroetil) fosfato</li> <li>• Trióxido antimonio</li> <li>• Hidróxido de zirconio</li> <li>• Metaborato de bario</li> <li>• Óxido de estaño</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acetil tributil citrato</li> <li>• Dimetil sebacato</li> <li>• Trinitil fosfato</li> <li>• Tri(2-etilhexilo)fosfato</li> <li>• Tri(p-cresil)fosfato</li> <li>• Gliceril triacetato</li> <li>• Gliceril tributirato</li> <li>• Dioctil adipato</li> <li>• Isopropil ministato</li> <li>• Butil estearate</li> <li>• Ácido láurico</li> <li>• Dibutil ftalato</li> <li>• Triocil trimelitato</li> <li>• Dioctil glutarato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (Poli) metil metacrilato</li> <li>• Copolímeros de tipo metacrilato</li> <li>• Caucho acrílico Derivados de celulosa</li> <li>• (Poli) vinil acetato</li> <li>• (Poli) e-cianoacrilato</li> </ul>

En los cianoacrilatos, existen diferentes técnicas que permiten controlar la velocidad de polimerización, entre ellas, se encuentra el uso de aceleradores que pueden añadirse a la mezcla de reacción como parte de la formulación de alguno de los componentes, o bien, pueden adicionarse al momento de la reacción. Otra opción es el uso de activadores en solución, los cuales se rocían directamente en las superficies a unir. Los aceleradores de curado incluyen anillos de ésteres, componentes calixarenos (5, 11, 17, 23-tetra-ter-butilcalix [4] areno-25-26-39-28-tetrol) [27], componentes de anillos silicatos y aminas [8,10].

Los ésteres del ácido 2-cianoacrilico son electrofílicos, lo que los hace altamente reactivos, por lo tanto la humedad en la superficie de los materiales depositados puede actuar como iniciador de la polimerización. Los iones metálicos presentes en coordinación con el material depositado, mejoran la reactividad del doble enlace de la molécula del 2-cianoacrilato, por lo que la reacción de polimerización se ve favorecida. Este proceso produce un polímero lineal de estructura regular tipo cabeza-cola en los que se ven favorecidos enlaces entre radicales metil, etil, butil y alil de 2-cianoacrilatos, especialmente en la producción de adhesivos comerciales [3].

La polimerización radical en los cianoacrilatos se puede llevar a cabo mediante el componente generador de radicales como puede ser peróxido dibenzoilo utilizando 2, 4, 6-trifenilpirilium tetrafluoroborate (TPT) como fotoiniciador. Además, los componentes ferroceno y el 2-hidroxi-2metil-1-fenil-1-propano son adecuados para la iniciación de la polimerización de cianoacrilatos, siendo necesario un tiempo de radiación UV de 5 a 15 segundos [33].

Los espesantes son adheridos para incrementar la viscosidad de las composiciones de los adhesivos 2-cianoacrilatos. Los monómeros 2-cianoacrilatos generalmente tienen una baja viscosidad. La cantidad de espesantes generalmente utilizada en un adhesivo 2-cianoacrilato del 20% en peso o menos basado en el peso total de la composición del adhesivo [21].

Por otra parte, los estabilizadores son añadidos en general para incrementar la vida útil del compuesto, evitando que se lleve a cabo la polimerización prematura durante el almacenaje de los monómeros o mejorando las propiedades mecánicas del polímero. El estabilizador típico para prevenir la polimerización en radicales es la hidroquinona y para prevenir la polimerización aniónica es el trifluoruro de boro [9].

Los aditivos plastificantes, son sustancias que se adhieren a los compuestos acrílicos para mejorar su flexibilidad.[16] Finalmente los *fillers* son usados para ampliar el material y modificar las propiedades, en algunos casos, los *fillers* son un componente principal en el sistema [12].

La adición de *fillers* orgánicos de tamaño de partícula de 2 a 200  $\mu\text{m}$  en las composiciones, puede mejorar la tixotropía o el espesor en una resina copolimérica o terpolimérica mejorando la resistencia al rasgado [34].

#### 4. Conclusiones

Las resinas y adhesivos acrílicos pueden tener una polimerización por mecanismo radical, el cual se puede iniciar rápidamente añadiendo aditivos, como son los fotoiniciadores, los cuales además controlan la penetración de la luz incidente. En la actualidad, se utilizan fotoiniciadores para llevar a cabo la polimerización por medio de radiación UV en resinas acrílicas, provocando así una alta velocidad de curado en comparación con otros métodos convencionales. Por otra parte, la adición diferentes aditivos en las resinas acrílicas mejoran y/o controlan las diferentes propiedades que se tienen en las resinas.

#### 5. Referencias

- [1] European Standard CEN/TC 139 'Adhesives-Terms and Definitions'.
- [2] Donald A., Ciencia e ingeniería de materiales, 4ta. Edición, página 299.
- [3] Senchenya N., Guseva T. and Gololobov Y., Cyanoacrylate-Based Adhesive, 2007.
- [4] Giudice C. y Pereyra A., Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación manufactura y calidad, 2009
- [5] Bi-wu H., Bo-fen H., Wei-qing C., Zhi-qiang O., Synthesis of a novel UV-curable prepolymer neopentyl glycol diglycidyl ether diacrylate and its cure film tensile property. May 4, 2009.
- [6] Decker C., Bianchi C., Ultrafast hardening of a modeling paste by UV-curing of a polyamide filled acrylic resin, 2005
- [7] Chen Z., Chisholm B., Patani R., Wu F., Fernando S., Jogodzinski K., Webster D., Soy-based UV-curable thiol-ene coating, February 24 2010.
- [8] Anusavice K., Phillip la ciencia de los materiales dentales, page 164.
- [9] Kanrva L., Elsner P, Wahlberg J. Handbook of occupational dermatology, page 562.
- [10] Fink J., Reactive polymers fundamentals and applications, page 353.
- [11] Kawamura A., Takeko R., Iwata T., Acrylic Resin, assignee: Sumitomo Chemical company, US Patent 215 743, September 29 2005.
- [12] Machhammer O., Tenten A., Jachow H., Haupt S., Arnold H., Unverricht S., Method for production acrolein and /or acrylic acid from propane, assignee: BASF Aktiengesellschaft, US Patent 6 426 433, Juli 30 2002.
- [13] Kida, Koichi c/o Mitsubishi Gas Chem. Com., Inc. Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, Method of producing a methyl methacrylate, EP 0 941 984, February 17 1999.
- [14] Mizuno M., Seo T., Suzuta T., Production method of methyl methacrylate, assignee: Sumitomo Chemical Company, Limited, US Patent 209 782, August 20 2009.
- [15] Jang B., Gogate M., Spivey J., Zoeller J., Colberg R. and Choi G., Synthesis of methyl methacrylate f from coal-derived syngas, US Department of Energy Reports, Fischer Tropsch Archive 94065/20, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC, 1999.
- [16] Dunn D., Adhesives and Sealants - Technology, Applications and Markets, page 28.

- [17] Pocius A., Dillard D., Chaudhury M., Adhesion science and engineering, page 848.
- [18] Ardis A., Preparation of monomeric alkyl-acyanoacrylates. US Patent 2 467 926, assigned to B. F. Goodrich, New York (NY), April 19 1949.
- [19] Malofsky B., Badejo I., Transesterification method for making cyanoacrylates. US Patent 6 245 933, assigned Clouse Medical Corporation, Raleigh, NC (US), Juni 12 2001.
- [20] C. J. Buck. Modified cyanoacrylate monomers and methods for preparation, US Patent 4 012 402, assigned to Johnson and Johnson, (New Brunswick, NJ), March 15 1977.
- [21] O'Dwyer L., Tierney F., Cyanoacrylates compositions, assignee: Loctite (R&D), US Patent 6 294 629, September 25 2001.
- [22] C. Decker and I, Lorinczona, UV-Radiation Curing of Waterborne Acrylate Coatings, October 4 2004.
- [23] Y. Irmoulli, B George and Merlin, Study of polymerization of acrylic resin by photocalorimetry: influence of initiators and irradiation wavelength, July 18 2007.
- [24] Plastic Design Library, Handbook of plastics joining: a practical guide, page 141.
- [25] Cognard P., Handbook of Adhesive and Sealants Volume 2: Adhesives and sealants: general Knowledge, Application techniques, new curing techniques, page 305.
- [26] Koleske J., Radiation curing of coatings, page 37.
- [27] Gutsche Carl David, Calixarenes: An introduction, page 25
- [28] Koyama K. and Tadokoro Y., *Acrylic resin laminated film and laminated molding using the same*, US Patent 6 692 821, assigned to Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP), February 17 2004.
- [29] Tayama S. and Kusakawa N., *Flame resistant acrylic resin composition and process for its production*. US Patent 4 533 689, assigned to Mitsubishi Rayon Company, August 6 1985.
- [30] F. Sawaragi and H. Sonezaki. *Abrasion-resistant coating composition for acrylic resin molded article*. US Patent 6 177 138, assigned to Nippon ARC Co., Ltd. (Chiba, JP), January 23 2001.
- [31] Quintero J., Jerry Y. Johm, *Cyanoacrylate composite*, US Patent 241 249, October 2 2008.
- [32] Misiak H., Barnes R., Kneafsey B., *Tickened cyanoacrylate composition*, US Patent 92 481, assigned Loctite (R&D) Limited, April 26 2007.
- [33] Wojciak S., Attarwala S., *Radiation-curable, cyanoacrylate containing compositions*, US Patent 6 726795, April 27 2004.
- [34] Misiak H, Radiation-curable, *Cyanoacrylate-containing compositions*, assignee: Loctite (R&D) Limited, US Patent 6 734 221, May 11 2004.

