



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana

Kimikako Gradua

**Propietate mekaniko aurreratuak aurkezten
dituzten hidrogel zurrinak ziklodextrina eta
polioxometalatoen arteko elkarrekintzen
ondorioz**

Egilea:

Maidier Parra Santamaria

Zuzendariak:

Leire Ruiz Rubio

Leyre Perez Álvarez

**PROPIETATE MEKANIKO AURRERATUAK
AURKEZTEN DITUZTEN HIDROGEL ZURRUNAK
ZIKLODEXTRINA ETA POLIOXOMETALATOEN
ARTEKO ELKARREKINTZEN ONDORIOZ**

MAIDER PARRA SANTAMARIA-K AURKEZTUTAKO MEMORIA

MATRIKULAZIO ETA DEFENTSA DATA: 2018-ko ekaina eta uztaila

ZUZENDARIAK: Leire Ruiz Rubio eta Leyre Pérez Álvarez

SAILA: Kimika Fisikoa

AURKIBIDEA

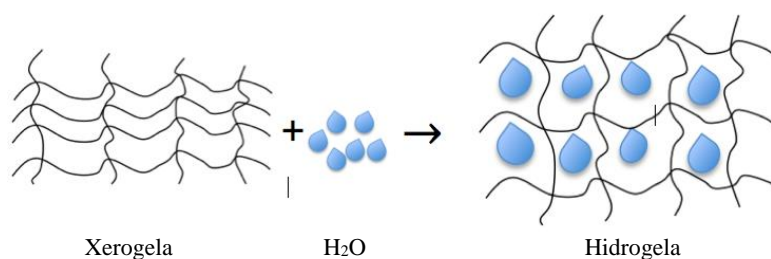
1. SARRERA	1
1.1. HIDROGELAK	1
1.1.1. Hidrogelen ezaugarri nagusiak.....	3
1.1.2. Hidrogelen Sintesia	4
1.1.3. Hidrogelen Aplikazioak	4
1.2. HIDROGEL AUTOERREPARATZAILEAK	5
1.2.1. Autoerreparazio mekanismoak edo “self-healing”	6
1.3. ZIKLODEXTRINAK	9
1.4. POLIOXOMETALATOAK	11
1.4.1. Keggin motako polioxometalatoak	13
1.5. HELBURUA eta lanaren ideia nagusiak	14
2. PROZEDURA-ESPERIMENTALA	15
2.1. MATERIALA	15
2.2. (2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)-β-CD MONOMEROA	15
2.2.1. Sintesia	15
2.2.2. ¹ H-EMN-ren bidezko karakterizazioa	16
2.3. HIDROGELAK	17
2.3.1. Hidrogelen sintesia.....	17
2.3.1.1. Propietate mekanikoak eta termikoak neurtzeko prestatutako hidrogelak	17
Polioxometalatorik gabeko hidrogelen sintesia:.....	17
Polioxometaladun hidrogelen sintesia:.....	18
2.3.1.2. Autoerreparazio-mekanismoa (self-healing) aztertzeko hidrogelak.....	18
Elkargurutzamendu-eragilea aldatzearen ondoriozko autoerreparazio-froga:	19
C eta D sintetiko hidrogelen autoerreparazio-froga:	19
Polimerizazio-denbora aldatzearen ondoriozko autoerreparazio-froga:.....	19
2.3.2. Karakterizazioa.....	20
2.3.2.1. Infragorri espektroskopia Fourier Transformatuarekin (FT-IR)	20
2.3.2.2. Analisi termograbitmetrikoa (TGA).....	20
2.3.2.3. Ibilbide difentzialeko kalorimetria (DSC).....	21
2.3.2.4. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMA)	21
2.3.3. Puzketa-faktorea.....	22
3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA	23

3.1. (2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)-β-CD MONOMEROA: SINTESIA ETA KARAKTERIZAZIOA	23
3.2. PROPIETATE MEKANIKO ETA TERMIKOEN AZTERKETARAKO HIDROGELAK	24
3.2.1. Hidrogelen sintesia eta karakterizazioa	24
3.2.1.1. Infragorri espektroskopia Fourier Transformatuarekin (FT-IR)	24
3.2.1.2. Analisi Termograbitmetrikoa (TGA)	31
3.2.1.3. Ibilbide diferentzialeko kalorimetria (DSC)	33
3.2.1.4. Analisi dinamiko-mekanikoa (DMA)	36
3.4. AUTOERREPARAZIO-PROZESUA (SELF-HEALING)	42
4. ONDORIOAK	45
5. ESKER ONAK	46
6. BIBLIOGRAFIA	47
ERANSKINA (¹H-EMN)	50

1. SARRERA

1.1. HIDROGELAK

Hidrogelak (**1. irudia**) definitzeko modu ugari daude. Oro har, hidrogelak sare hirudimentsionalez osatutako kate polimeriko bezala ezagunak dira. Kasu batzuetan, oster, hidrogelak gel koloidal bezala ezagutzen dira, non ura fase dispersatzailea den¹. Polimero edo gel koloidal hauen berezitasunen artean uretan disolbagaitzak izan arren, ur kantitate handiak xurgatzeko gaitasuna izatea nagusitzen da. Horren ondorioz, hidrogelak puzean dira muga batera heldu arte. Puzearen ondorioz, hidrogelaren bolumena nabarmenki handitzen da hidratazio-maila maximoa lortu arte baina haren oinarriko formari eustsiz^{1,2}. Aldiz, hidrogelak deshidratazio-egoeran egotean kristalinoak edo beira itxurazkoak izan daitezke. Hidrogelek horrelako egoeran aurkitzean, xerogel izena hartzen dute.



1. irudia: Hidrogelaren egitura deshidratazio-egoeran eta hidratazio-egoeran.

Hidrogelaren izaera hidrofila haien egitura kimikoan talde funtzional hidrofiloak (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, -SO₃H, ...) egotearen ondoriozkoa da. Gainera, kate polimerikoan erantsitako talde funtzional hidrofili horiek ura xurgatzeko gaitasunaren erantzuleak dira. Beste aldetik, uretan disolbagaitzak izatearen arrazoia sortutako sare hirudimentsionalaren ondoriozkoa da. Izan ere, kateen elkargurutzamenduaren ondorioz, kate polimerikoa sare hirudimentsionala sortzen da zein, uretan puzean baina disolbatzen ez den. Horrek disoluzioarekiko erresistentzia handia ematen die hidrogelei¹. Beraz, hidrogelaren sareetan polimero hidrofiliaren disoluzioak saihestuak izan ahal dira elkargurutzamenduz baliatuz. Aipatutako

elkargurutzamendua kohesio-indarrei, Van der Waals indarrei, hidrogeno-loturei, lotura kobalentei eta lotura ionikoei dagokio; hau da, fisikoa zein kimikoa izan daiteke. Hala ere, elkargurutzamendu fisikoak arreta handiagoa piztu du ikertzaileen artean eraldaketak burutzeko aurkezten duen erraztasuna dela eta³. Elkargurutzamendu-maila baxuak ez ezik, hasierako monomeroaren hidrofilitateak garrantzi handia edukiko du baita ere hidrogelaren leuntasunean eta elastikotasunean. Beste aldetik, aurretik aipatutako kohesio-indarrek eta indar osmotikoek (urak sortzen dituenak sare makromolekularrean sartzean) alde garrantzitsua jolastuko dute hidrogelaren puzketan; izan ere, puztutako hidrogelaren oreka-egoera indar osmotikoen eta kohesio-indarren arteko emaitza da⁴.

Nahiz eta hidrogelak esparru handietara zabaldu, biomedikuntzaren arloan nagusitu dira batez ere azken urteetan. Horren arrazoia haien propietateetan dago; izan ere, biobateragarriak, biodegradagarriak eta estimuluen aurrean erantzule onak dira, gainazaleko marruskadura-indar baxua, farmakoen molekulak, geneak edo zelulen sekuentziak kapsulatzeko gaitasun handia eta zelulen garapenerako morfologia egokia aurkezten dute⁵.

Gradu Amaierako Lan honetan sintetizatu diren hidrogelak poli(hidroxietil metakrilato)-an oinarritutako hidrogelak (HEMA-n oinarritutako hidrogelak) dira. Hidrogel mota hauen kopolimerizazioa ziklodextrinen monomeroekin inklusio konplexuak sortzeko aproposak dira biobateragarritasun, egonkortasun kimiko eta egonkortasun termiko altua eta eraldatzeko errazak diren propietate termikoak aurkezten dituzten hidrogelak direlako⁶. Hori dela eta hidrogel mota hauek ukipen-lenteen garapenerako erabiliak dira⁷. Hala ere, hidrogelen ahulgunea propietate mekanikoak dira⁸ baina eraldaketak eginez gero, propietate hauek hobetu ahal dira; hala nola, monomeroen hidrofilitatea aldatuz. Izan ere, monomeroaren hidrofilitatea zenbat eta handiagoa izan, ura xurgatzeko gaitasuna gero eta handiagoa izango da eta aurkeztuko dituzten propietate mekanikoak xumeagoak izango dira⁹. Aurreko baieztapena egiaztatzeko, HEMA-n oinarritutako hidrogelen eraldaketak burutuko dira alde batetik, N-isopropilakrilamida (NiPAAm) monomeroarekin (HEMA baino hidrofiloagoa dena) eta beste aldetik, β -CD eta POM-ren arteko interakzioekin.

1.1.1. Hidrogelen ezaugarri nagusiak

Sintetizatutako hidrogelen propietateak egokiak izateko hainbat parametro hartu behar dira kontuan:

Konposizio kimikoa:

Monomeroaren eta elkargurutzamendu-eragilearen naturak eragin zuzena edukiko du hidrogelaren propietateetan. Izan ere, aurretik aipatu den moduan, monomero hidrofiloaren proportzioa zenbat eta handiagoa izan, hidrogelak ur gehiago xurgatzeko gaitasuna izango du. Hala ere, eskuratutako propietate mekanikoak txarragoak izango dira. Beste aldetik, elkargurutzamendu-eragilearen kontzentrazio handiak sarea trinkoagoa izatea eragingo du eta horren ondorioz, ura xurgatzeko gaitasuna murriztuko da⁴.

Elkargurutzamendu-faktorea:

Elkargurutzamendua erreakzio kimiko mota da non, polimeroak kate hirudimentsionaletan lotzen diren sarea sortuz. Erreakzio horren ondorioz, hasierako polimeroaren propietate kimikoak aldatzen dira¹⁰. Monomero/elkargurutzamendu-eragilearen erlazioak hidrogelaren propietateak desberdinak izatea eragingo du. Sareko poroen tamaina murriztean hidrokelek duten ura xurgatzeko gaitasuna murriztu ahal da baita ere. Ezaugarri hau polimerizazio erreakzioan zehar elkargurutzamendu-eragilearen portzentaia igoz kontrola daiteke. Elkargurutzamendu-maila igoz gero, sare-egituraren barneko bolumen askea murriztuko da hidrogelan poroen tamaina murriztearen ondorioz^{11,12}. Beraz, elkargurutzamendu-eragileen kateak handiak izanez gero, sortuko den egitura ez da hain elkargurutzatua izango. Horren ondorioz, sortutako egitura porodunagoa izango da xurgatzeko eta puzteko gaitasuna areagotuz eta horrekin batera, elastikotasuna baita ere⁴.

Puzketa-faktorea:

Puzketa-faktorea hidrokelek aurkezten duten propietaterik garrantzitsuenetarikoa da zeinek, ura xurgatzeko gaitasuna determinatzen duen. Bai konposizio kimikoak eta elkargurutzamendu-faktoreak eragin zuzena edukiko dute puzketa-faktorean. Azken faktore honek batez ere, puzketa-faktorean eragin handiena daukana izango da

aurretik azaldu den moduan. Izan ere, elkargurutzamendu-maila zenbat eta baxuagoa izan, polimeroaren hidrofilitatea handiagoa izango da eta horren ondorioz, puzketa-maila gero eta handiagoa^{4,13}.

1.1.2. Hidrogelen Sintesia

Hidrogelen sintesia polimerizazio-prozesua da eta materialaren ezaugarri espezifikoaren arabera, sintesiak berezitasun desberdinak aurkeztuko ditu. Disolbatzailea, monomeroa eta hasarazlea (ohizko elementuak polimerizazio-erreakzioetan) ez ezik, elkargurutzamendu-eragilea eta, sarritan, hidrogelaren adhesioa saihesteko eragilea gehitu beharko dira ere⁴.

Oro har, erabiltzen diren sintesi metodoak kopolimerizazio-erreakzioetan oinarritzen dira. Hona hemen, erabiltzen diren teknikak:

- **Blokeko polimerizazioa:** monomeroari hasarazlea eta elkargurutzamendu-eragilea gehitzen zaizkio. Modu horretan, polimeroa fase kristalinoan lortzen da (polimero solidoa)¹⁴.
- **Polimerizazioa disoluzioan:** erreakzioa disolbatzaile baten aurrean ematen da. Bi aukera daude: alde batetik, elkargurutzamendu-eragilerik ez erabiltzea eta prezipitatu eta gurutzatu egin daitekeen polimeroaren disoluzioa lortzea edo, beste aldetik, elkargurutzamendu-eragilea erabiltzea eta solbatatutako gela lortzea⁴.

1.1.3. Hidrogelen Aplikazioak

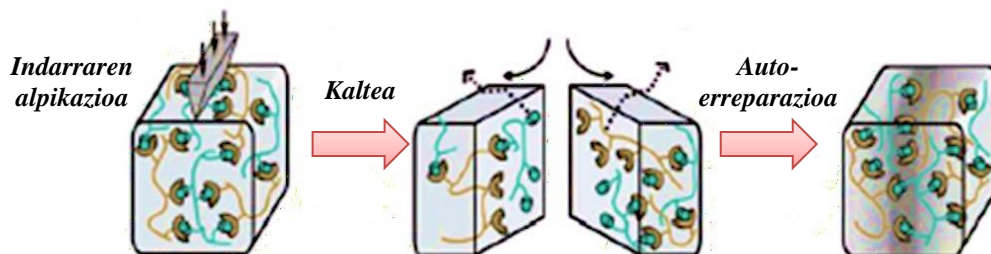
Azkenaldi honetan hidrogelen erabilpenak garrantzi handia hartu du bizitzako esparru askotan: elektroforesian, bioseparazioan, kromatografian, ehunen ingeniarietan, medikamentuen askapenean, etab¹⁵. Hala ere, hainbat baldintza bete behar dira hidrogelak esparru horiekin bateragarriak izateko: materiala ehunekiko bateragarria izatea, degradazio prozesuetan propietateak mantentzea eta propietate mekaniko eta erresistentzia egokia izatea⁴. Baldintza hauek betez gero, hurrengo aplikazioetarako erabili ahal izango dira hidrogelak: ukipen-lenteak¹⁶, ehunetako protesiak, josturen estaldura, begietako kirurgia, hemodialisia, hemoperfusioa,⁴ farmakoen askapen kontrolatua¹⁷, zelulen kapsulaziorako¹⁸, etab:

1.2. HIDROGEL AUTOERREPARATZAILEAK

Autoerreparazio terminoak kaltetutako egiturek oinarrizko egitura berreskuratzeko gaitasunari egiten dio erreferentzia^{19,20}. Hidrogelek, oro har, ez dute propietate mekaniko oso egokiak aurkezten aurretik esan den moduan. Hori dela eta, autoerreparazio-mekanismoek izugarriko arreta piztu dute hidrogelen potentzialtasuna areagotzeko aukera ematen dutelako²¹. Izan ere, hidrogelaren erdibizitza, propietateen berreskurapena eta materialaren segurtasuna hobetzeko aukera ematen dute²².

Material autoerrepatazaileak kaltea pairatzearen ondorioz euren burua konpontzeko gai diren materialak dira. Arrazoi horrengatik, material adimenduen barruan talde berri bezala gailentzen ari dira²³. Materiala apurtzen denean lotura kobalente eta ez-kobalenteak desagertzen dira kaltetutako zonaldean. Autoerreparazio-prozesua zonalde horietako loturen berreraikitzea datza²⁴. Lotura berri hauek, oro har ez-kobalenteak dira; hala nola, hidrogeno-loturak, metal-ligando koordinazio konplexuen bitartezko loturak, “host-guest” interakzioak, lotura ionikoak edo hauen arteko konbinazioak²².

Autoerreparazio-prozesuaren mekanismo orokorra (**2. irudia**) hidrogel polimerikoetan bi urratsetan ematen da eta mekanismo hau ez dago autoerreparazioaren erantzuleak diren zonalde molekularren menpe. Lehenengo urratsean, kate polimerikoen interdifusioa ematen da kaltetutako zonaldean. Ostean, itzulgarriak diren loturak kate polimerikoak birsortzen dira. Prozesu honen interdifusio-tartea tenperaturaren eta kate askearen luzeraren menpekoa da. Zenbat eta handiagoa izan kate askearen luzera eta tenperatura, gero eta interdifusioa handiagoa izango da lotura sendoagoak eratuz⁴.



2. irudia: Hidrogelaren auto-erreparazio-prozesua apurketa ostean.

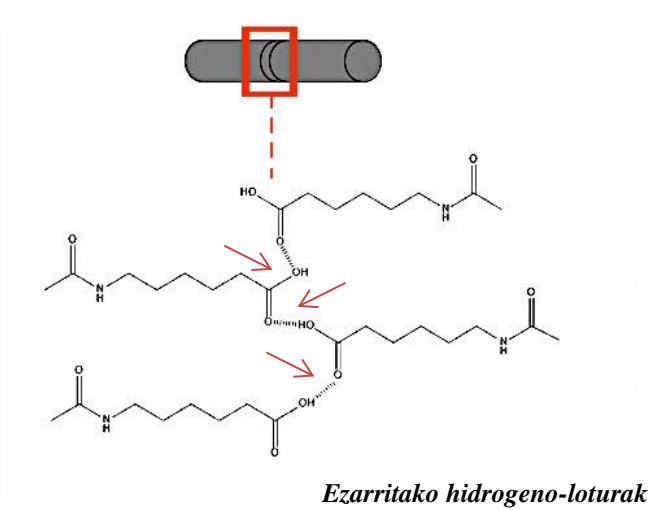
1.2.1. Autoerreparazio-mekanismoak edo “self-healing”

Aurretik aipatu den moduan, autoerreparazio-prozesua aurrera eraman ahal izateko zenbait interakzio beharrezkoak dira. Gaur egun, kimikaren erronken artean garrantzitsuenetakoa sistema hibridoetan eta interakzioen bitartez, autoerreparazioa gauzatzeko gai diren konposatu organiko eta inorganikoak lortzea da. Azken urteetan interakzio-fisiko desberdinak aztertu egin dira nabarmenki²⁵.

Hidrogeno-loturak:

Hidrogeno-loturak lotura kobalenteak baino ahulagoak diren elkarrekintza fisikoak dira eta hauen erabilera material autoerreparatzaileetan nagusia da. Hala ere, autoerreparazio-prozesuak hidrogeno-loturen eta beste elkarrekintzen arteko konbinazioan oinarritzen dira oro har beraz, hidrogeno-loturak baino ez erabiltzen dituzten autoerreparazio-prozesu gutxiei buruzko azterketa dago. Autoerreparazio mota honetan, apurketa eman den hidrogelaren bi zatien artean hidrogeno-loturak ezartzen dira^{5,20} (**3. irudia**). Hidrogeno atomoa atomo elektronegatibo (adb.: O, N edo F) bati lotzen zaionean, karga positibo eta negatibo partzialak existitzen dira hidrogeno-atomoan eta atomo elektronegatiboetan. Horren ondorioz, elkargurutzamendu itzulgarria sortzen da kate-polimeriko desberdinen artean hidrogeno (hidrogeno-emaileak) eta atomo elektronegatiboan (hidrogeno-hartzaileak) arteko elkarrekintza elektrostatikoei esker^{22,26, 27}; hau da, elkargurutzamendu fisikoei esker. Hidrogeno-loturak ahulak omen direnez, elkarrekintza horien bitartez autoerreparaziorako gaitasuna bermatzen duten ikerketa gutxi daude. Hala ere, emaileak diren hidrogeno-loturek eta talde hartzaileek kate polimerikoaren eta hidrogeno-loturen arteko interakzioak sendotzen dituztela egiaztatu da. Beste aldetik, autoerreparazioa eraginkorra izateko, muturreko kateek malguntasun eta luzera nahiko handiak aurkeztu behar dituzte eta sarea deformagarria izan beharko litzateke. Era berean, aipatutako muturreko kateak erazgozpen esterikoa murrizteko bezain motzak izan beharko lirateke.^{5, 27}.

Kaltetutako zonaldea



3. irudia: Hidrogeno-loturen bitartez autoerreparatutako hidrogelaren adibidea.

Lotura ionikoak:

Lotura ionikoa atomoen arteko balentzia-elektroien transferentzia totala da zeinek, kontrako karga duten bi ioi sortzen dituen. Ioi positibo eta negatiboen arteko elkarrekintza elektrostatikoak konposatua sortzearen eta mantentzearen erantzuleak dira beraz, ez-kobalente lotutako konposatuak sortzen dira gainerako elkarrekintza fisikoekin gertatzen den moduan²⁸.

Autoerreparazio-mekanismo hau kontrako karga aurkezten duten ioien arteko eta elkarrekintza elektrostatiko itzulgarriei esker gertatzen da; hau da, aurkako kargak aurkezten dituzten kate-polimerikoen arteko elkargurutzamenduaren ondoriozko mekanismoa da²⁹.

Autoerreparazio-prozesuetarako interakzio elektrostatikoak baino ez erabiltzen dituzten kasu gutxi ezagutzen dira. Oro har, interakzio mota hauek beste batzuekin konbinatzen dira haien eraginkortasuna areagotzeko⁵.

Aipagarria den adibidea disoluzio akuosoetan eta elkargurutzamendu ionikoaren ondorioz sortutako sare hirudimentsionaleko hidrogelak dira, polielektrolitoen eta kontraioien arteko konbinazioen elkarrekintzen ondoriozkoak direnak. Interakzio elektrostatiko horien natura fisikoak autoerreparaziorako aproposak bihurtzen ditu.

Horri buruzko adibidea, pirofosfato eta tripolifosfatoaren bitartez ionikoki elkargurutzatutako poli(alilaminahidrokloruro) polikatioia da. Hidrogel hauek urpean autoerreparatzeko gaitasuna dute, baita haien propietate mekanikoak berreskuratzeko gaitasuna ere²².

Laburbilduz, autoerreparazio-prozesua sare polimerikoan dauden lotura kobalenteak apurtzearen ondorioz ematen da, lotura hauek apurtuz gero, interakzio berriak eratzen dira polimeroaren eta kanpotik sartutako konposatuaren artean, ionikoak direnak. Modu horretan, kaltetutako zonaldean lotura berriak eratzen direnez autoerreparazio-prozesua ematen da.

Metal-ligando interakzioak:

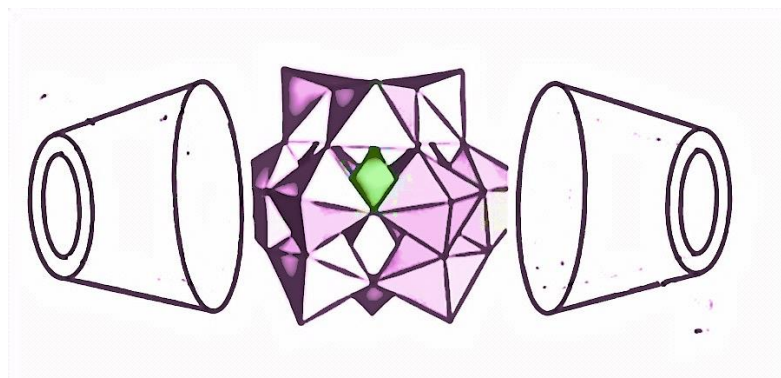
Kaltetutako hidrogelak birsortzeko beste modu bat, metal-ligando konplexuen sorrera da. Ligandoak desparekatutako elektroi bikotea ioi-metalikoaren d-orbital hutsari ematen dio. Kate polimerikoaren bi ligando edo gehiago ioi-metaliko batekin koordinazio-loturak ezartzeko gai badira, elkargurutzatutako sarea era daiteke^{30,31}.

“Host- Guest” interakzioak

“Host-Guest” interakzioak elkarrekintza ez-kobalenteen adibideetarikoa da. Hauen autoerreparazio-prozesua inklusio-konplexu selektiboetan oinarrituta dago non, anfitrioia (host) makrozikloa izango den (ziklodextrinak, Gradu Amaierako Lan honen kasuan) eta gonbidatua (guest) molekula txikia izango den (polioxometalatoa, Gradu Amaierako Lan honen kasuan)³². Nahiz eta barrunbearen tamaina eta host molekularren sarrera loturaren indikatzaile onak izan, host molekulak guest molekularekiko duen selektibitatea disolbatzaile-efektuaren, lotura-guneen eta elkarrekintza sekundarioen arabera da³³.

Host-guest interakzioak polimero eta gel supramolekularren eraketan oso erabiliak izan dira hidrogeno-lotura, $\pi - \pi$ lotura, karga- transferentzia eta bi konposatu osagarrien arteko interakzio hidrofobikoak bezalako interakzio ez-kobalenteengatik³⁴. Horri esker, lotzeko afinitate ona ez ezik, host-guest geometria eta direkzionalitatearen bitartez konpondutako konplexuak sortzen dituzte; hau da, autoerreparazio-mekanismoa errazten dute^{23,35,36}.

Gradu Amaierako Lan honetan ez da aurretik aipatutako autoerreparazio-mekanismo bakarra erabiliko baizik eta hidrogeno-loturen eta “host-guest” interakzioen nahastea. Kasu honetan, ziklodextrinaren monomeroaz funtzionalizatutako hidrogelak erabili dira zeintzuk talde hidroxiloak aurkezten dituzten. Beste aldetik, polioxometalatoak oxigenoz inguratuta dauden konposatu ez-organikoak dira eta ziklodextrinaren monomeroekin “host-guest” konplexua eratzeko gai izango dira. Hala ere, polioxometalatoa ez da ziklodextrinaren barrunbe hidrofobikoan sartuko haren tamaina handiagoa baita ziklodextrinaren diametroa baino beraz, bi ziklodextrinen artean geratuko da, polioxometalato bakoitzeko bi ziklodextrina-monomero hura inguratzen egonda (**4. irudia**). Eratutako konplexuari esker, hidrogeno-loturak ezarri ahalko dira ziklodextrina-monomeroaren hidroxilo taldeen eta polioxometalatoaren gainazaleko oxigenoaren artean.

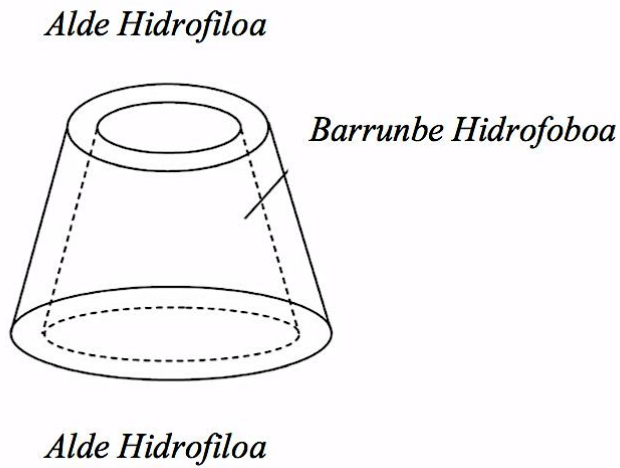


4. irudia: Ziklodextrina-monomeroaren eta polioxometalatoaren arteko “host-guest” konplexua.

1.3. ZIKLODEXTRINAK

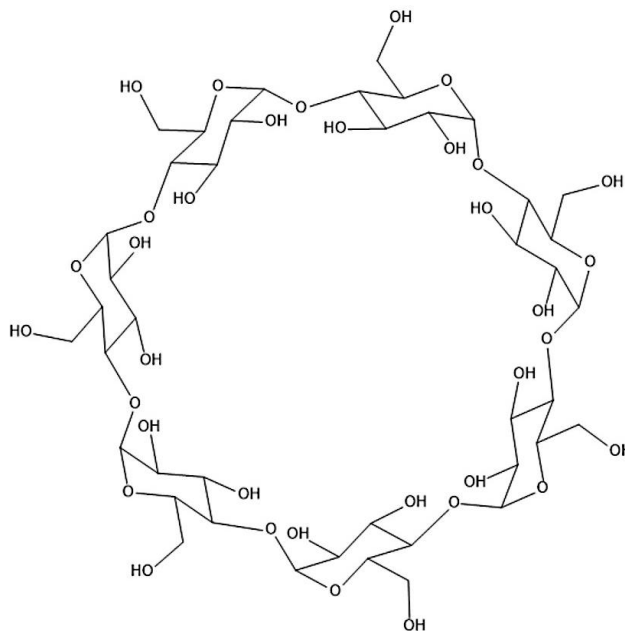
Ziklodextrinak (CD-ak) oligosakaridoak dira sei (α -CD), zazpi (β -CD) edo 8 (γ -CD) glukosa unitate aurkezten dituztenak eta α -(1,4)-lotura glukosidikoen bitartez lotuta daudenak. Molekula hauek ziklikoak dira eta barrunbe hidrofoboa (**5. irudia**) aurkezten dute barrunbearen erdialdean. Horri esker, “host-guest” konplexuak selektiboki eratzeko gai dira “host-molekula” bezala lan egiteko gai direlako^{32,37}. Molekula hauen barrunbe hidrofoboei esker, “guest” eraginkorrak kapsulatzeko gai

izaten dira. Horren ondorioz, muntai hibridoak eraikitzeko errezeptore aproposak dira²⁵.



5. irudia: Ziklodextrinek aurkezten duten urarekiko elkarrekintzak³⁸.

Lan honetan erabiliko den ziklodextrina tarteko diametroa duena izango da; hau da, β -ziklodextrina (β -CD) (**6. irudia**).



6. irudia: β -ziklodextrinaren egitura molekularra.

1.4. POLIOXOMETALATOAK

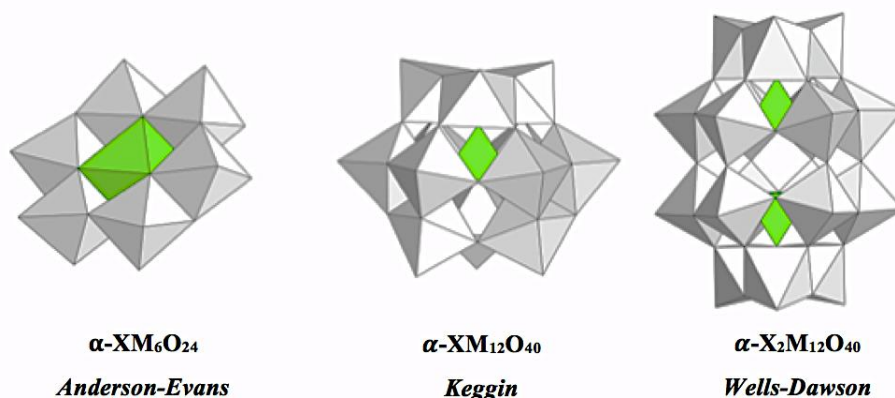
Polioxometalatoak (POM-ak) oxigenoz eta haien oxidazio-egoera altuenetan agertzen diren lehen serieko trantsizio-metalez (V, Nb, Ta, Mo, W) osatutako kluster anionikoen familia zabala osatzen dute³⁹.

POM-en kimika ez zen mundura zabaldu XX. mendearen amaierara arte. Hala ere, 1933. urtean J. F. Keggin-ek $[PW_{12}O_{40}]^{3-8}$ anioiaren egitura kristalinoa determinatu zuen X- izpien difrakzioaren bitartez lagin polikristalino baten gainean⁴⁰.

Polioxometalatoen egiturari dagokionez, aniztasun handia dago eta horrekin batera, aurkezten dituzten propietate fisiko eta kimikoak nabarmengarriak dira. Hori dela eta, materialen zientzian, medikuntzan, katalisian eta horrelako arloetan ikertzaileen arreta piztu egin dute²⁵. Egituraren ikuspuntutik, polioxometalatoak MO_x (x zentro metalikoaren koordinazio zenbakia izanda) unitate poliedrikoak kondentsatzearen ondoriozko konposatuak dira. Oro har, atomo zentrala 4 eta 7 bitarteko atomoen inguratuta dago; izan ere, geometria oktaedrikoa (x=6) arruntena izaten da. Aipatutako MO_x unitateek erpinak eta ertzak elkarbanatzen dituzte ahalik eta oxigeno gutxien libre utziz kluster anionikoaren disoziazioa saihesteko. POM-ek konposizio anitz aurkezten dituztenez, hauen sailkapena burutzea beharrezkoa da egitura desberdinak ulertzen errazteko. Hau esanda, 2 multzo nagusitan bana daitezke⁴¹.

Heteropolianioiak edo heteropolioxometalatoak:

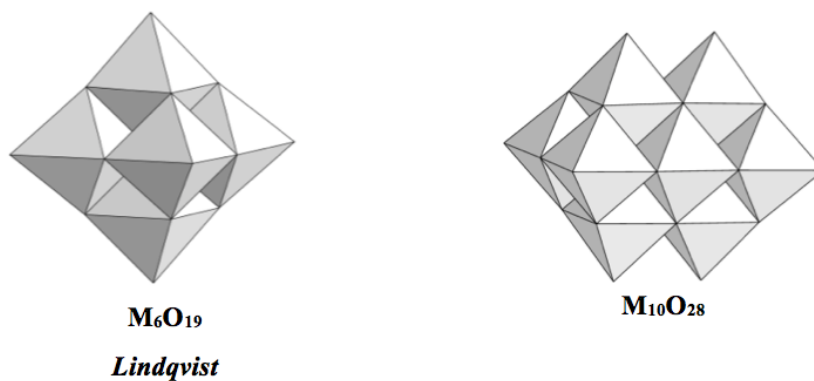
5. eta 6. taldeko metalen oxidoen klusterrak dira SO_4^{2-} eta PO_4^{2-} bezalako heteroanioiak (X) dituztenak. Horren ondorioz, hauen formula orokorra $[X_xM_mO_y]^{q-}$ da⁴⁰. Gas nobleak kenduta, heteroatomoa edozein atomoa izan daiteke. Heteropolianioien artean, Keggin anioia (Gradu Amaierako Lan honetan erabiliko dena), Wells-Dawson anioia eta Anderson-Evans anioia $[XM_{12}O_{24}]^{n-}$ nagusitzen dira⁴² (**7. irudia**).



7. irudia: Heteroanioi desberdinen egitura molekularrak

Isopolianioiak edo isopolioxametalatoak:

Isopolianioiak (**8. irudia**) metalez eta oxigenoz eratuta baino ez dauden polioxometalatoak dira eta aurkezten duten formula enpirikoa $[\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ da barneko heteroatomo/heteroanioirik gabe, ikus daitekeen moduan. Horren ondorioz, sarritan, heteropolianioiak baino ezegonkorragoak dira⁴¹.

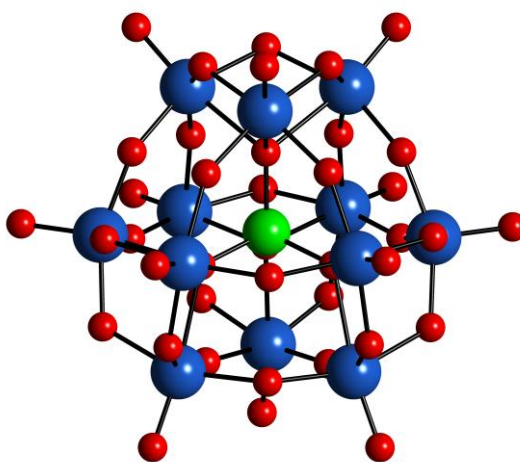


8. irudia: Isopolianioi desberdinen egitura molekularra.

Nahiz eta POM mota ugari egon, gehienek ia propietate berdinak aurkezten dituzte, beraz, Gradu Amaierako Lan honetan heteropolianioien artean aztertuenetarikoak erabiliko dira: Keggin-anioiak⁴⁰.

1.4.1. Keggin motako polioxometalatoak

Aurretik aipatu den moduan Keggin anioia $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (**9. irudia**) egitura molekularra duen heteropolioxometalatoen mota esanguratsua da non $M=Mo^{VI}$, W^{VI} eta $X= B^{III}$, Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , As^V , Al^{III} , Fe^{III} , Co^{II} , ... izan daitekeen. Hauen sintesia ingurune azidoan burutzen da MO_6 unitateen kondentsazioaren ondorioz $[XO_4]^{n-}$ oxoanioi tetraedrikoen aurrean. Keggin anioia ertzak konpartitzen dituzten hiru oktaedro MO_6 -z osatutako lau $[M_3O_{13}]$ trimeroz osatuta daude. Trimerok hauek euren artean eta zentroko XO_4 tetraedrora lotuta daude erpinen bitartez T_d simetria aurkezten duen simetria ezinhobe baten bitartez⁴⁰.



9. irudia: Keggin anioiaren egitura molekularra.

Esan beharra dago, Keggin anioien egonkortasunean parte hartzen duen faktore garrantzitsuenetakoa, pH-a dela; izan ere, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ espeziea ingurune azidoan egonkorra da. pH-aren igoerak, aldiz, M-O loturen apurketa dakar⁴⁰.

Kasu honetan erabiliko den polioxometalatoa azido fosfomolibdiko hidratatua izango da, haren egitura ziklodextrinekin host-guest interakzioak eratzeko aproposa baita.

1.5. HELBURUA ETA LANAREN IDEIA NAGUSIAK

Gradu Amaierako Lan honen helburua HEMA eta HEMA/NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogel desberdinak sintetizatzea izango da etorkizunean apositu bezala erabiltzeko helburuarekin. Erabilera horretarako hidrogelek ehun naturalen propietate intrintsekoak imitatu beharko zituzketen; hau da, zurruntasuna eta autoerreparatzeko edo “self-healing” gaitasuna aurkeztea⁴³. Horretarako, bi azterketa nagusi burutuko dira. Alde batetik, sintetizatuko den ziklodextrinaren monomeroaren eta matrizeko monomero/monomeroen arteko kopolimerizazioaren ondoriozko hidrogelak sintetizatuko dira. Propietate mekaniko onenak eskuratzeko asmoz, hainbat eraldaketa burutuko dira; elkargurutzamendu-eragilearen, hidrogelen matrizearen (HEMA-ren proportzioa aldatuz eta NiPAAm gehituz) eta polimerizazio-denboraren aldaketak, hain zuzen. Horren ondorioz, hainbat propietate mekaniko eta termiko neurtuko dira hidrogel mota bakoitzaren ezaugarri nagusiak determinatzeko. Beste aldetik, determinatutako propietateak oinarri gisa hartuta, sintetizatutako hidrogel desberdinak “self-healing” emateko gai diren ala ez aztertuko da; hau da, eratutako “host-guest” konplexuak ziklodextrinaren hidroxilo taldeen eta POM-ren gainazaleko oxigeno taldeen artean sortutako hidrogeno-loturak, autoerreparazioa emateko bezain sendoak diren ala ez aztertuko da.

2. PROZEDURA-ESPERIMENTALA

2.1. MATERIALA

Ziklodextrinaren monomeroaren sintesitarako *Sigma Aldrich*-etik hornitutako β -CD (1134.98 g·mol⁻¹, %95.0 purua) eta 2,6-di-tert-butyl-4-metilfenola (BHT, 164.24 g·mol⁻¹, %99.0 purua), *Panreac* etxe-komertzialetatik hornitutako piridina (%99.0) eta metanola (%99.5), eta amaitzeko, *Aldrich*-tik hornitutako anhidrido metakrilikoa (%94.0 purua) erabili ziren.

Hidrogelen sintesirako *Tokyo Chemical Industry* etxe-komertzialetatik hornitutako 2-hidroxietyl metakrilatoa (HEMA, %95.0 purua), *Sigma Aldrich* etxe komertzialetatik lortutako N-isopropilakrilamida (NiPAAm, %97 purua) eta etilen glikol dimetakrilato (EGDMA, %98 purua) eta Poli(etilenglikol) dimetilakrilato (PEG DMA, %100 purutasuna) elkargurutzamendu-eragileak, *Merck*-tik hornitutako azobisisobutironitrilo (AIBN, %98.0) hasarazlea eta N,N-dimetilformamida (DMF, HPLC-rako) disolbatzaile moduan, *Macron Fine Chemicals* etxe-komertzialetatik hornituta erabili ziren.

Puzketa-faktorea determinatzeko erabilitako PBS tanpoi-disoluziorako *Merck*-tik hornitutako NaCl (%99.5 purua) eta KCl (%99.5 purua), *Sigma-Aldrich* etxe-komertzialetatik lortutako KH₂PO₄ (%99.0 purua) eta *Fluka Chemika*-tik hornitutako Na₂HPO₄ (%99.0 purua) erabili ziren.

Protoiaren erresonantzia magnetiko nuklearren espektroak burutzeko *Sigma-Aldrich* etxe-komertzialetatik hornitutako kloroformo deuteratua (CD₃Cl, %99.8) erabili zen.

2.2. (2,3-DI-O-METAKRILATO-6-METAKRILATO)- β -CD MONOMEROA

2.2.1. Sintesia

(2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)- β -CD monomeroaren (β -CD monomeroaren) sintesirako bibliografian adierazitako prozedura hartu zen⁶ oinarri gisa eta ondoren, sintesia optimizatzeko hainbat eraldaketa burutu ziren. Erabilitako materiala guztiz siku zegoela egiaztatu ondoren, hutsean eta 105 °C-tan 48 ordutan zehar sikatutako

β -CD (3.6 g, 3.013 mmol) eta aurretik distilatutako piridinan (36 mL) disolbatu ziren. Horri, BHT (0.04 g, 0.241 mmol) gehitu ziren nahastea irabiatzen zen bitartean. Lortutako nahastean ahidrido metakrilikoa (19.16 mL, 226 mmol) gehitu ziren tantaka eta ondoren, 2 orduko erreakzioa 30 °C-tan burutu zen. 2 ordu igaro ostean, nahastea 5 ordutan zehar eta 50 °C-tan berotu zen. Amaitzeko, nahastea uretan (300 mL) hauspeatu zen eta 24 ordutan eduki zen hozkailuan.

Lortutako hauspeakina dekantazioz banatu zen. Banatutako prezipitatuaren garbiketa egiteko, ura (300 mL) gehitu zen berriro ere prezipitatu irabiatuz. Ondoren, nahastea hozkailuan eduki zen 24 ordutan zehar. Prozesu hau errepikatu zen piridinaren arrastrorik ez zegoela determinatu arte.

Suspentsioan zegoen prezipitatu zuria zentrifugatu (8 °C, 7000 rpm, 20') zen eta behin produktu guztia bilduta, lagina liofilizatu zen ura kentzeko.

2.2.2. ^1H -EMN-ren bidezko karakterizazioa

Teknika hau egitura molekularren zehaztapenean oinarritutako teknika da. Nukleoek erradiazioa xurgatzen dute kanpoko eremu magnetikopean eta irrati-maiztasunaren eremuan daudenean. Absortzio horren maiztasun zehatza nukleoak inguratzen dituzten ordezkatzailen menpekoez, teknika hau erabili daiteke ordezkatzaille horiek non dauden kokatuta determinatzeko eta horren ondorioz, egitura molekularra zehazteko.

Kasu honetan, ^1H -EMN teknikaren helburua 2.2.1. atalean adierazitako sintesiaren produktua nahierako (2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)- β -CD monomeroa den ala ez jakitea zen. Horretarako, lortutako produktuaren ~ 10 mg 0.8 mL CDCl_3 -an disolbatu ziren eta Bruker AC-300 espektrometroan neurtu ziren inguruko tenperaturan (^1H -rako 300 MHz-tan) eta disolbatzaile eta barne-patroi bezala, kloroformo deuteratua erabili zen: CDCl_3 $\delta=7.26$ ppm (^1H).

2.3. HIDROGELAK

2.3.1. Hidrogelen sintesia

2.3.1.1. Propietate mekanikoak eta termikoak neurtzeko prestatutako hidrogelak

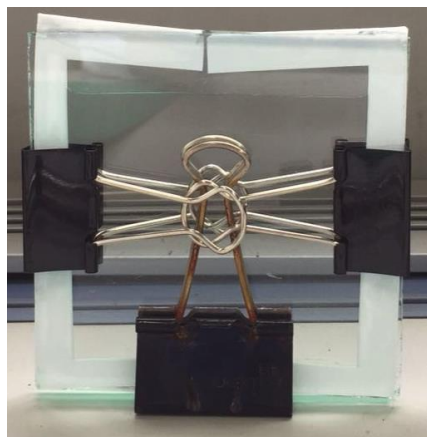
Polioxometalatorik gabeko hidrogelen sintesia:

Hidrogelaren sintesirako matrize desberdinak erabili ziren kasu bakoitzean: alde batetik, HEMA monomeroan oinarritutakoa eta beste aldetik, HEMA eta NiPAAm monomeroen arteko nahastean oinarritutakoa. Modu honetan monomero horien eta β -CD monomeroaren arteko kopolimerizazioa aurrera eraman zen **1. taulan** adierazitako kantitateak erabiliz. Horretarako, sintetizatutako β -CD monomeroa DMF-an disolbatu zen (0.36 g bakoitzeko 1.5 mL DMF gehitu ziren monomeroa disolbatzeko) eta horri matrize jakina eta EGDMA elkargurutzamendu-eragilea gehitu zitzaizkion nahastea irabiatzen zen bitartean. Horren ondorioz, N₂-ko korrontearen bitartez burbuilatu zen nahastea 5 minututan disoluzioan egon zitekeen oxigenoa kentzeko. Ondoren, AIBN hasarazlea gehitu zen eta horren disoluzioa errazteko 0.5 mL DMF gehitu ziren. Azkenik, N₂-ko korrontearekin eta 15 minututan burbuilatu zen nahastea.

1. taula: Monomero, elkargurutzamendu-eragile eta hasarazlearen molen portzentaia.

Konposatua		Hidrogelak				
		β -CD monomeroa	HEMA	NiPAAm	EGDMA	AIBN
%Moletan	A erreferentzia	---	%98.75	---	%0.5	%0.5
	A sintesia	%0.25	%98.75	---	%0.5	%0.5
	B erreferentzia	---	%73.75	%25	%0.5	%0.5
	B sintesia	%0.25	%73.75	%25	%0.5	%0.5

Behin disoluzioa prestatuta, xiringa baten laguntzaz nahaste bakoitza 4 molde berdinetan injektatu zen. Moldeak 0.50 mm-ko lodiera zituzten tefloizko piezak ziren zeintzuk, lauki-formako beirazko plaken artean kokatu eta matxardekin lotu ziren (**10. irudia**).



10. irudia: Hidrogelen disoluzioa inkejtatzeko muntaia.

Ondoren, moldeak muflan sartu ziren 48 ordutan zehar 70 °C-tan polimerizazioa aurrera egin ahal izateko. 48 ordu igarota, moldeak uretan sartu ziren hidrogelak puzketaren ondorioz beirazko plaketatik desitsatsi ahal izateko.

Polioxometalatodun hidrogelen sintesia:

POM-a hidrogelaren sarean sartzeko β -CD monomeroaren 0.36 g bakoitzeko 0.14 g POM gehitu ziren, 0.5 mL DMF-rekin disolbatu zirenak. Kasu honetan, elkargurutzamendu-eragile gisa EGDMA erabili zen baita ere. Modu honetan, bi sintesi desberdin burutu ziren C sintesia (A sintesiko konposizio eta proportzioei 0.14 g POM gehituz) eta D sintesia (B sintesiko konposizio eta proportzioei 0.14 g POM gehituz). Behin disoluzioak eginda, moldeetan injektatu 10. irudian adierazi den moduan eta muflara sartu ziren.

2.3.1.2. Autoerreparazio-prozesua (self-healing) aztertzeke hidrogelak

Autoerreparazio-mekanismoa aztertzeke saiakera desberdinak egin ziren aurreko ataleko POM-dun hidrogelak eta hauen eraldaketak burutuz.

Elkargurutzamendu-eragilea aldatzearen ondoriozko autoerreparazio-froga:

Kasu honetan, C sintesiko hidrogelen matrizea eta konposizioak mantendu ziren baina, EGDMA elkargurutzamendu-eragilea bigunagoa den PEG DMA-tik ordezkatu zen proportzio berdinean. Honen helburua elkargurutzamendu-eragilearen eragina hidrogelaren zurruntasunean aztertzea eta horrek autoerreparazio-prozesuan nolako eragina edukiko zuen aztertzea zen.

C eta D sintesiko hidrogelen autoerreparazio-froga:

Aurretik aipatutako C eta D sintesiko hidrogelak erabili ziren, matrize desberdinak zituztenak. Horren helburua, matrizeak hidrogelaren zurruntasunean nolako eragina zuen eta horrek nolako eragina dakarren autoerreparazio-prozesuan aztertzea zen.

Polimerizazio-denbora aldatzearen ondoriozko autoerreparazio-froga:

Kasu honetan, D sintesiko hidrogelen konposizioa mantendu zen baina tefloizko moldeetan eta 48 orduetan muflan eduki ordez, erreakzioa 70 °C-ko ur-bainuan egin zen prezipitatu-ontzi batean (parafinaz estalita oxigenoarekiko kontaktua saihesteko) hidrogela itxura gomatsua eduki arte. Horren ondorioz, hidrogela hidratatu eta prezipitatu-ontzitik atera zen.

Aurreko kasu guztietan, sintetizatutako hidrogel bakoitza erditik moztu, bi porten artean jarri (**11. irudia**) eta matxarda batekin lotu zen. Ondoren, uretan murgildu ziren hurrengo egunera arte.



11. irudia: Kaltetutako hidrogelak lotuta mantentzeko muntaia.

2.3.2. Karakterizazioa

2.3.2.1. Infragorri espektroskopia Fourier Transformatuarekin (FT-IR)

FT-IR teknika espektroskopikoa hidrogelen egituretan gehitutako monomeroen edo gainerako konposatuen presentzia kualitatiboki egiaztatzeko eta aztertzeko oro har erabiltzen den teknika da. Molekulek erradiazio infragorria xurgatzen dutenean, bibrazioarekin erantzuten dute. Funtzio-talde bakoitzak duen ordezkatzailen eraginez, xurgatutako energia desberdina izango da eta horren ondorioz, molekula edo funtzio-talde bakoitzak bibrazio-espektro esanguratsua du; hau da, hatz-marka izango balitz moduan. Horri esker, monomero eta konposatu bakoitzaren funtzio-talde esanguratsua determina daitezke. Horrez gain, egitura tridimentsionalarekin interakzionatzen dituzten funtzio-taldeen berri izan dezakegu.

Teknika honen helburua eraldatutako hidrogeletan β -CD monomeroaren eta POM-ren presentziaren egiaztapen kualitatiboa burutzea zen. Modu honetan, erreferentziako hidrogelen, POM duten hidrogelen eta ez dutenen arteko konparaketak burutzea izan zen posible. Horretarako, POM pururaren eta β -CD puruaren IR-espektroak burutu ziren haien seinale esanguratsuenak hidrogelen espektroetan determinatu ahal izateko.

Aipatutako ikerketak aurrera eramateko aurreko konposatu bakoitzaren KBr-zko pilulak prestatu eta *FT-IR Nexus* ekipoa neurtu ziren.

2.3.2.2. Analisi termograbitmetrikoa (TGA)

Analisi termograbitmetrikoa (TGA) polimero baten masa tenperaturaren funtzioan eta abiadura konstantean non, laginak tenperatura-programa baten menpean dagoen, neurtzeko teknika da. Polimeroek, oro har, masa galera jasaten dute.

TGA metodotik informazio desberdina eskura daiteke: alde batetik, fenomeno fisikoak; hala nola, bigarren mailako trantsizioak, lurrunketa, sublimazioa, xurgapena eta desortzioa eta beste aldetik, fenomeno kimikoak; hala nola, deshidratazioa, deskonposizioa edo oxidazio-erredukzio erreakzioak esaterako. Tenperatura igo ahala, hainbat konposatu laginean deskonposatuak izaten dira. Beraz, TGA teknikaren bitartez hasierako masa eta deskonposizioaren ondoriozko masaren arteko aldaketari buruzko informazioa lor daiteke.

Teknika honen helburua erreferentziazko hidrogelen, β -CD monomeroarekin eta POM-rekin eraldatutako hidrogelen egonkortasun termikoa aztertzea eta determinatzea zen euren arteko konparaketa burutuz.

Aurreko helburua betetzeko, hidrogel bakoitzaren lagina hartu, aluminazko kapsula batean sartu eta *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e* ekipoa neurtu zen. Erabilitako programa hurrengoa izan zen: 25 °C-tik 800 °C-rako temperatura-igoera 10 °C/min-ko abiadura eta 20 cm³/min-ko N₂-ko fluxuarekin.

2.3.2.3. Ibilbide difentzialeko kalorimetria (DSC)

Analisi termikoen artean nagusienetakoa DSC teknika da. Teknika honen bitartez, laginaren informazio kalorimetriko kuantitatiboa lor daiteke lagina hozten edo berotzen den bitartean temperatura-tarte linealean eta abiadura konstantepean. DSC teknikak hainbat aplikazio dituen arren, beira-trantsizio temperaturaren determinazioa, polimero-kateen mugikortasun askearen azterketa eta temperaturaren determinazioa nagusitzen dira. Beraz, DSC teknikaren bidez, temperatura aldaketaren bidez polimeroen egituraren aldaketa determina daiteke baita beirazko trantsizio-temperatura (T_g-a) determinatu ere.

Materialen zientziaren arloan garrantzizko teknika bezala ezagutzen da bere sentikortasun altua eta analisi denbora azkarragatik. Egonkortasun termiko eta trantsizioen karakterizazioen ezagutza interes handikoa da aplikazio industrialeko

Helburua kasu honetan erreferentziazko hidrogelen, β -CD monomeroarekin eta POM-rekin eraldatutako hidrogelen egonkortasun termikoa aztertzea eta T_g kasu bakoitzarako determinatzea zen euren arteko konparaketa burutuz.

Laginen propietate termikoak *Mettler Toledo DSC 822e* kalorimetroan determinatu ziren nitrogenozko atmosferapean, hurrengo programa erabiliz: -50 °C- tik 280 °C-rako igoera 20 °C/min-ko abiadurarekin. Neurketa bakoitzako 3 ibilbide burutu dira. Horrela, laginean egon daitekeen hezetasuna kentzea da posible.

2.3.2.4. Analisi mekaniko-dinamikoa (DMA)

Polimeroak solido eta likidoen propietate mekanikoak aurkezten dituzten material biskoelastikoak dira. DMA teknikaren bitartez egindako analisisetan lagin batean indar zikliko eta txikia ezartzen da eta horren ondorioz sortutako erantzuna ezfortzu

moduan neurtzen da edo alderantzizko prozesua. DMA teknika hainbat aplikazioetarako erabiltzen da: erlaxazio eta mugimendu molekularren ondorioz sortutako trantsizioen detekzioarako (beira-trantsizioak, trantsizio sekundarioak, ...), propietate mekanikoen determinazioarako (biskoelastizitate-modulua maiztasunarekiko; esaterako), morfologia- eta egitura-propietateen arteko erlazioen determinazioarako, kristalinitaterako, etab.

Helburua kasu honetan erreferentziarako hidrogelen, β -CD monomeroarekin eta POM-rekin eraldatutako hidrogelen T_g -a eta propietate mekanikoak aztertzea eta determinatzea zen. DMA-k laginak ezfortzu desberdinean jartzeko aukera ematen duen arren (tentsioa, konpresioa eta zizailadura oro har) kasu honetan zizailadura-esfortzua aplikatu zen:

Neurketa zizailan: lagina bi disken artean kokatzen da bat mugikorra eta bestea finkoa izanda. Mugikorra den diskak oszilatzen du neurketan zehar. Neurketa-modu horri esker, zurruntasun desberdineko laginak neurtu ahal dira bolumen- eta geometria-aldaketa bortitzarik gertatu gabe. Horretarako 8 mm-ko diametroa eta 0.5 mm-ko lodiera zuten lagin desberdinak DMA 861e ekipoa neurtu ziren hurrengo programa erabiliz: -40 °C-tik 200 °C-ra berotuz, 10 N-eko indarra 50 μ m-ka aplikatuz eta 1, 3 eta 10 Hz-tan.

2.3.3. Puzketa-faktorea

Puzketa-faktorearen azterketa burutzeko sintetizatutako hidrogel desberdinen hiru erreplika hartu eta PBS-tanpoi disoluzioan murgildu ziren. Horren ondorioz, erreplika bakoitza jarraian zehaztuko diren denbora-tarte desberdinetan pisatu zen: 0 (siku), 3, 4, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 min, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 24, 26.5, 28h.

Puzketa faktorearen (Q_t) determinazioa hurrengo ekuazioan (**1. ekuazioa**) oinarrituz burutzen da:

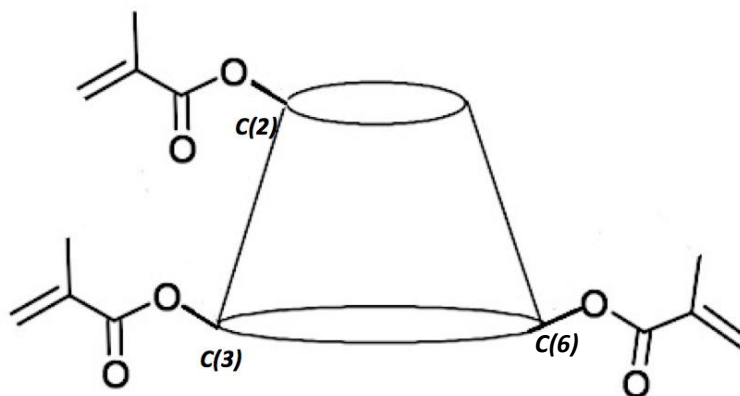
$$Q_t = \frac{(w_t - w_0)}{w_0} \cdot 100 \quad (1)$$

non, w_0 laginaren (hidrogel zatiaren) pisua siku egonda eta w_t laginaren pisua “t” denbora jakinetan diren.

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1. (2,3-DI-O-METAKRILATO-6-METAKRILATO)- β -CD MONOMEROA: SINTESIA ETA KARAKTERIZAZIOA

Prozedura esperimentalean azaldu den moduan β -CD, piridina, BHT eta anhidrido metakrilikoaren arteko erreakzioa burutu zen. Erreakzioan zehar lortutako disoluzioaren koloreak horixkarantz jo du piridinaren ondorioz. Kolore hori desagertuz joan da 2.2.1. atalean adierazi den moduan garbituz eta liofilizazioaz baliatuz zuria bilakatu arte. Sintetizatutako produktua nahierako (2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)- β -CD monomeroa (**12. irudia**) den egiaztatzeko, horren karakterizazioa burutu da $^1\text{H-EMN}$ teknikaren bitartez. Horren ondorioz, hurrengo emaitzak lortu dira: %94-ko etekina; $^1\text{H-RMN}$ (δ , ppm, CDCl_3): 1.95 (3H, s, CH_3 metakrilatoan), 3.57 (7H, d, CH β -CDn, 7H), 3.95-4.33(7H, m, CH β -CDn) eta (14 H, m, CH β -CDn), 4.60(7H, m, CH β -CDn), 4.80(7H, m, CH β -CDn, 7H), 5.18 (7H, s, CH β -CDn, 7H) eta 5.62-6.20 (C(7)H metakrilatoaren $\text{CH}_2=\text{C}$ loturan) (Eranskina¹).



12. irudia: (2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)- β -CD monomeroaren egitura molekularra.

Beraz, monomeroaren egitura molekularra eta $^1\text{H-EMN}$ teknikako emaitzak kontuan hartuz, sintesiaren bitartez nahierako (2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)- β -CD monomeroa arrakastarekin lortu dela ondoriozta daiteke, hidrogelen sintesietarako ezinbestekoa dena.

3.2. PROPIETATE MEKANIKO ETA TERMIKOEN AZTERKETARAKO HIDROGELAK

3.2.1. Hidrogelen sintesia eta karakterizazioa

Aurretik aipatu den moduan, propietate mekanikoak eta termikoak aztertzeko hidrogel mota desberdinak sintetizatu ziren β -CD monomero, POM eta matrizearekin eraldaketak burutuz. Jarraian, haien karakterizazioa burutu zen teknika desberdinen bitartez.

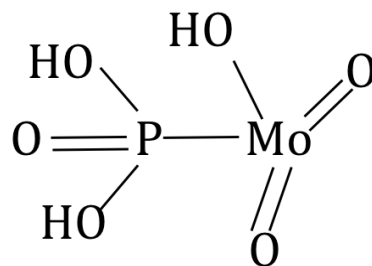
3.2.1.1. Infragorri espektroskopia Fourier Transformatuarekin (FT-IR)

Aurretik esan den moduan teknika honen bitartez sintetizatutako hidrogel desberdinen egituraren egiaztapen kualitatiboa burutu da: erreferentziazko hidrogelak, β -CD monomeroaz funtzionalizatutako hidrogelak, eta POM-rekin eraldatutako hidrogelak. Horretarako, aldez aurretik, POM eta β -CD puruen espektroak aztertu dira banaka esperimentalki lortutako eta teorikoki auresandako balioak bat datozen ala ez ondorioztatzeko.

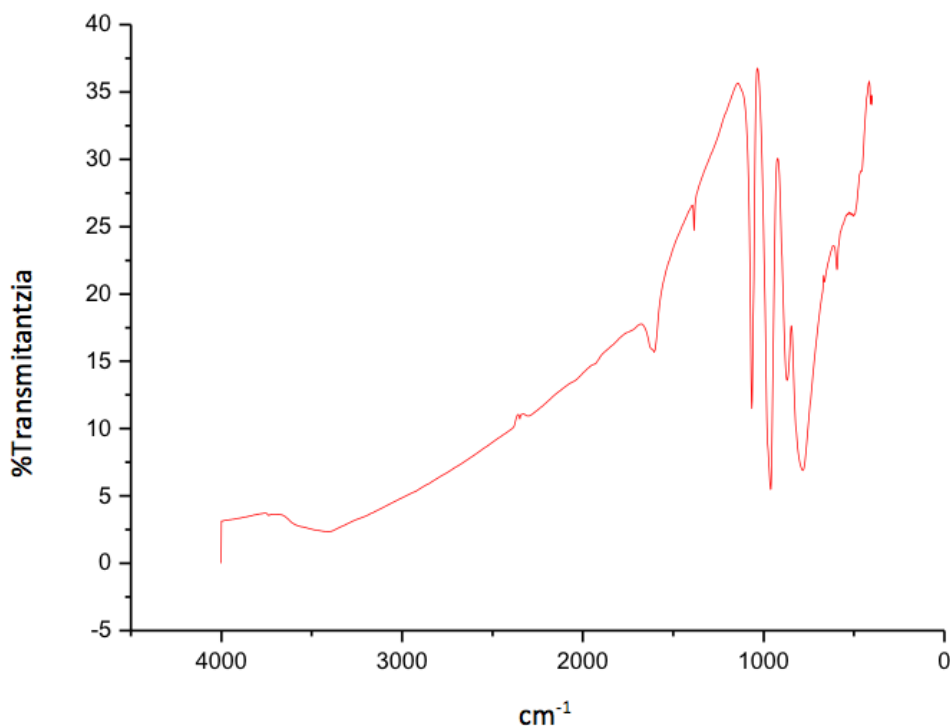
Azido fosfomolibdiko hidratatua

Gradu Amaierako Lan honetan erabilitako polioxometalatoa azido fosfomolibdiko hidratatua (**13. irudia**) izan zen eta horren bibrazio-banda teorikoak hurrengo balioen inguruan agertzen direla determinatu zen adez aurretik: $\nu_{(P-O)}=1064\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{amaierako } M=O)}=962\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(M_0-O-M_0), a}=870\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(M-O-M), b}=785\text{ cm}^{-1}$ ⁴⁴.

POM puruaren FT-IR espektroa egin ostean (**14. irudia**) haren bibrazio-banda esanguratsu guztiak 1100 cm^{-1} baliotik behera agertzen direla ikusi da, teorikoki auresan zen moduan non, 650 cm^{-1} -etik gora agertzen direnak tentsiozko bibrazio-bandak diren eta 650 cm^{-1} -etik behera ($\sim 500\text{ cm}^{-1}$) deformaziozko bibrazio-bandak diren^{45,46}. Lehen hauen intentsitatea oso handia den bitartean, bigarrenena aldiz, ahulagoa eta gutxi definituta da.



13. irudia: Azido fosfomolibdiko hidratatuaren egitura molekularra.



14. irudia: POM puruaren IR-espektroa.

Aurreko irudia aztertuz gero eta balio teorikoetan oinarrituz, hurrengo bibrazio-banden esleipena burutu zen: 1060 cm^{-1} balioan P-O loturaren bibrazioari dagokion banda estua ikus daiteke. 970 cm^{-1} -ean banda intentsu eta estua dugu zein, amaierako Mo=O loturari dagokion. Hurrengo banda esangururatsuak 870 eta 785 cm^{-1} balioetan agertzen dira, Mo-O_a-Mo eta Mo-O_b-Mo loturei dagozkionak. Bi Mo-O-Mo bibrazio-banda desberdin agertzen direla ikus daiteke. Horren arrazoiak, polioxometalatoaren egitura oxigeonozko atomoz inguratuta dagoela da beraz, Mo-O-Mo lotura bakoitza oxigeno desberdinekin ezarrita egongo da. Amaitzeko, esan

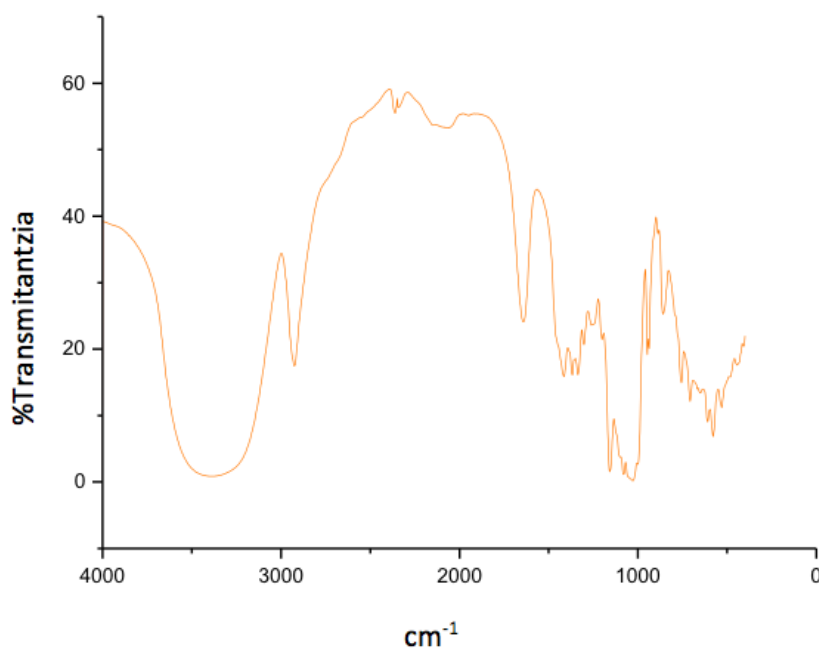
beharra dago 510 cm^{-1} -etan banda oso ahula ikus daitekela zeinek, aurretik teorikoki aurrean den bezala, deformaziozko bibrazio-bandari dagokion.

Beraz, esperimentalki lortutako bibrazio-bandak teorikoki aurrean zirenekin bat datozela ondoriozta daiteke nahiz eta lerrakuntzan aldaketa txikiak egon. Izan ere, desberdintasun horiek ingurunearen ondoriozkoak izan daitezke.

β -Ziklodextrina

β -CD puruaren FT-IR espektroa (**15. irudia**) egin baino lehen, horren seinale esanguratsuenak hurrengo balioetatik gertu daudela determinatu zen:

$\nu_{(O-H)}=3500-3200\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(C-H)}=2900\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(C-O)}=1200-1030\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(C-H), deformazioa}=1400-1200\text{ cm}^{-1}$, $\nu=1020\text{ cm}^{-1}$ (β -CD-ren banda esanguratsua), $\nu_{(C-H), pultsazioa}=950-700\text{ cm}^{-1}$ ^{6,47,48}.



15. irudia: β -Ziklodextrina puruaren IR-espektroa.

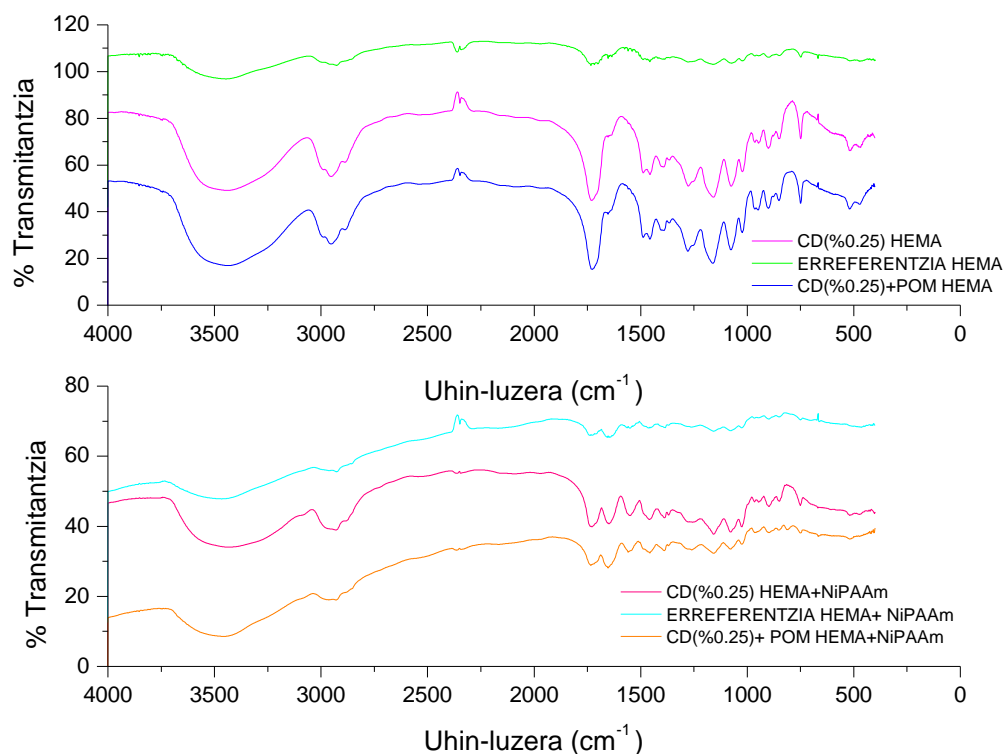
Balio teorikoetan oinarrituz, hurrengo esleipena burutu da: 3300 cm^{-1} -ean maximoa aurkezten duen bibrazio-banda zabalak, O-H loturaren bibrazioaren ondorioz

agertzen den bandei dagokio. Hurrengo banda 2300 cm^{-1} -ean agertzen da zeinek, -CH eta $-\text{CH}_2$ taldeen C-H loturaren bibrazio-bandari dagokion. Hurrengo banda esanguratsua $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ -eko tartean agertzen da, ziklodextrinaren talde hidroxilo primario eta sekundarioetan dauden C-H loturaren deformaziozko bibrazio-bandari dagokiona. Bestetik, $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ -ko tartean, ziklodextrinaren eter eta talde hidroxilikoaren C-O loturaren bibrazio-banda agertzen dela ikus daiteke. 1020 cm^{-1} balioan β -CD-ren karakteristikoa den sorbalda agertzen da. Amaitzeko, 1000 cm^{-1} -etik behera, C-H loturaren pultsaziozko bibrazio-bandak agertzen dira.

Esperimentalki lortutakoa eta teorikoki auresandakoa alderatuz gero, lortutako emaitzak teoriarekin bat datozeela ondoriozta daiteke.

Behin POM eta β -CD puruaren bibrazio-banda esanguratsuak egiaztatuta, β -CD monomeroarekin egindako hidrogela, POM-rekin eraldatutako hidrogela eta erreferentziako hidrogelaren arteko konparaketak eta bakoitzak osatzen dituen konposatuen presentzia aztertzea izan da posible.

Hurrengo irudian (**16. irudia**) hidrogel mota desberdinen espektroak erakusten dira. Alde batetik, bakoitza bere aldetik aztertu da hurrengo ondorioak ateratzeko: HEMA monomeroa eta HEMA/NiPAAm monomeroen nahastea duten hidrogelen kasuan β -CD monomeroaren piku esanguratsuenak agertzen direla egiaztatzeko; POM-rekin eraldatutako hidrogelen kasuan, POM egituran sartu dela egiaztatzeko eta erreferentziako hidrogelen kasuan, β -CD eta POM-ren arrastrorik ez dagoela egiaztatzeko.



16. irudia: Hidrogel desberdinen FT-IR espektroak.

HEMA-n oinarritutako hidrogelak:

Hasteko, β -CD (%0.25) hidrogelen seinaleetan oinarrituko gara. 3300 cm^{-1} balioan maximoa duen bibrazio-banda zabala ikus daiteke, ziklodextrinak aurkezten dituen hidroxilo taldeen O-H loturaren bibrazioari dagokiona. Hurrengo banda esanguratsua 2300 cm^{-1} -ean agertzen da eta -CH eta -CH₂ taldeen C-H loturaren bibrazio-bandari dagokio. 1730 cm^{-1} balioan metakrilatoaren ester funtzio-taldearen C=O bibrazio-banda oso intentsua beha daiteke. $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ -eko tartean deformaziozko bibrazio-banda topatu ahal dugu, ziklodextrinaren talde hidroxilo primario eta sekundarioetan dauden C-H loturaren deformazioari dagokiona. Bestetik, $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ -ko tartean, ziklodextrinaren eter eta talde hidroxilikoaren C-O loturaren bibrazio-banda agertzen dela ikus daiteke. 1020 cm^{-1} balioan β -CD-ren karakteristiko den sorbalda agertzen da. Amaitzeko, 1000 cm^{-1} -etik behera, C-H loturaren pultsaziozko bibrazio-bandak agertzen dira. Lortutako HEMA-n oinarritutako hidrogelen espektroaren emaitzak β -CD puruaren espektroarekin alderatzen baditugu, ziklodextrinaren presentzia egiaztatu ahal da hidrogelan, 15. irudian agertzen diren

banda esanguratsu guztiak honetan baita ere behatu direlako. Beste aldetik, teorikoki auresandako metrakrilatoaren seinale guztiak behatu dira kasu honetan baita ere. Hau guztia esanda, β -CD monomeroak hidrogelaren sarean polimerizatu duela pentsa daiteke.

Beste aldetik, POM-rekin eraldatutako hidrogelen seinalea aztertzen badugu POM-rik ez duten β -CD hidrogelen seinalearekiko desberdintasunik ez dagoela ikus daiteke. POM-ren bibrazio-bandak 1000 cm^{-1} baliotik behera agertu beharko lirateke 14. irudian ikusten den moduan. Seinale horiek ez agertzearen arrazoi bat hurrengoa izan daiteke: POM bakoitzeko bi ziklodextrina ditugu beraz, gerta daiteke POM-ren seinalea ziklodextrinarena baino askoz ahulagoa izatea kasu honetan eta horren ondorioz, 1000 cm^{-1} baliotik behera dauden POM-ren bandak oin-lerroarekin gainjartzea. Beste arrazoi posiblea POM hidrogelaren sarean atxikituta ez egotea izan daiteke; hala ere, horretarako probabilitatea txikia da kontuan hartuz POM-ren eragina hidrogeletan begi-birtaz ikus daitekela (garden izatetik, berde izatera pasatzen dute eta). Gainera, azken hipotesi hau ez da hain fidagarria kontuan hartuz neurtu diren propietate termiko eta mekaniko desberdinetan POM-ren eragina behatu dela.

Erreferentziazko hidrogelen seinalea aztertuz gero, aurreko hidrogelen seinale berdinarik ez dela agertzen ikus daiteke. Hau guztiz logikoa da kontuan hartuz erreferentziazko hidrogelek ez dutela ziklodextrinarik ezta polixometalatorik ere. Hala ere, 3350 cm^{-1} balioan bibrazio-banda zabala dagoela ikus daiteke. Banda hau ziklodextrinaren hidroxilo taldeekin zuzenki erlazionatu ahal dugu baina, egia esan, uraren hidroxilo taldeei dagokio. Izan ere, hidrogel mota guztiak urpean eduki dira erabili ez diren bitartean. Nahiz eta FT-IR teknikaren bitartez neurtu aurretik hidrogel bakoitzaren zatiak sikatu denbora luzean zehar, ur guztia lurrundu ez dela ikus daiteke erreferentziazko hidrogelaren FT-IR espektroaren bitartez eta horren ondorioz, sintetizatutako hidrogelek ura xurgatzeko eta bere egituran mantentzeko gaitasun nahiko handia dutela ondoriozta daiteke. Aipatutakoarekin jarraituz, HEMA-n oinarritutako hidrogelen eta POM-rekin eraldatutako hidrogelen espektroetan agertzen den O-H bibrazioaren banda zabala ziklodextrinaren hidroxilo taldeekin bat etorri ez ezik, uraren hidroxilo taldeei dagokiola pentsa daiteke zeintzuk gainjarrita agertzen diren.

HEMA eta NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelak:

β -CD (%0.25) duten hidrokeleen seinaleetan oinarrituz gero, 3300 cm^{-1} balioan maximoa duen bibrazio-banda zabala ikus daiteke, ziklodextrinak aurkezten dituen hidroxilo taldeen O-H loturaren bibrazioari dagokiona. Ondoren, 2300 cm^{-1} -ean agertzen den bibrazio-banda, -CH eta -CH₂ taldeen C-H loturaren bibrazio-bandari dagokio. 1730 cm^{-1} balioan metakrilatoaren ester funtzio-taldearen C=O bibrazio-banda beha daiteke baina oso intentsitate baxuan gainera, piku bikoitza dirudien seinalea ikus daiteke. Horren arrazoia, alde batetik, NiPAAm monomeroaren amida-taldea izan daiteke 1685 cm^{-1} balio inguruan agertzen dena⁴⁷; hau da, metakrilatoaren karboniloaren seinaletik oso gertu eta horregatik piku bikoitza dirudi. Beste aldetik, ikus daitezkeen moduan, handik aurrera seinaleen esleipena burutzea egitea ezinezkoa da oin-lerroak egon daitezkeen seinale posible guztiei gainjarrita agertzen delako. Horretaz baliatuz, β -CD monomeroa hidrogelaren sarean ez dela sartu pentsa daiteke HEMA baino ez duten β -CD monomerodun hidrokeletan 1730 cm^{-1} baliotik aurrera seinaleen esleipena burutzea posiblea izan baita. Hala ere, azken hipotesi hau egiaztatzeko, ondoren aurkeztuko diren neurketa desberdinen emaitzetaz baliatuko gara.

Beste aldetik, POM-arekin eraldatutako hidrogelaren espektroa aztertuz gero, aurrekoarekin gertatzen den moduan, POM-rik ez duten hidrogelen seinalearekiko desberdintasunik ez dagoela ikus daiteke. Beraz, lehen azaldu den moduan, POM proportzio txikiagotan egotearen arrazoia izan daiteke. Kasu honetan, POM ez duten hidrokelekin gertatzen den moduan, 1730 cm^{-1} baliotik aurrera seinaleen esleipena burutzea ezinezkoa dela baita ere ikus daiteke. Beraz, β -CD monomeroaren seinaleen intentsitatea oso baxua dela eta horren ondorioz, oin-lerroarekin gainjartzea edota β -CD monomeroa hidrogelaren sarean sartu ez dela pentsa daiteke.

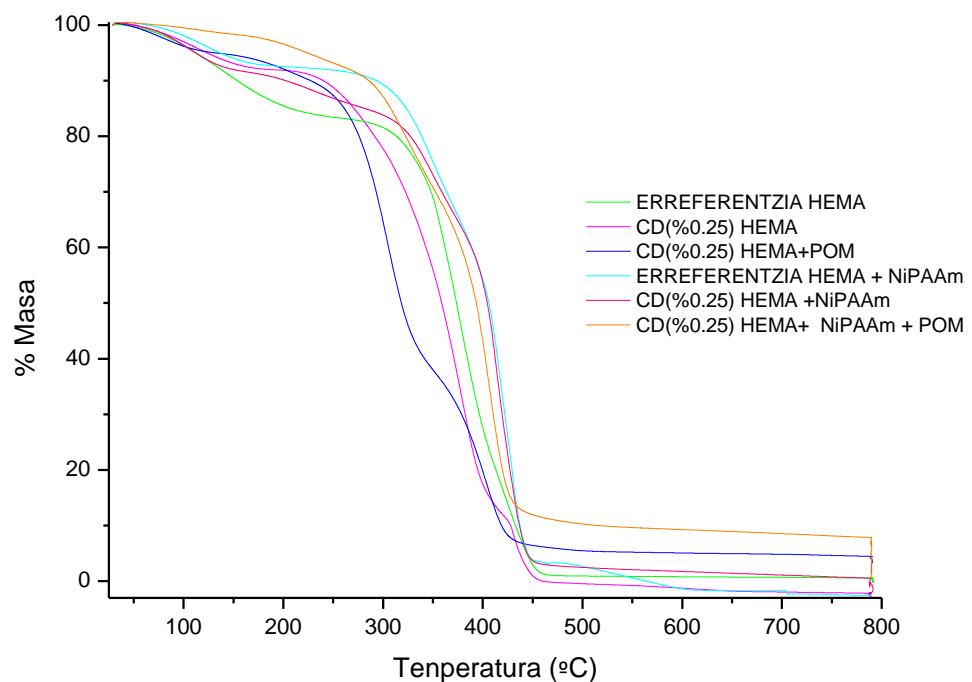
Erreferentziazko hidrogelen kasuan, aurreko hidrokelekiko antzekotasun handiak daudela ikus daiteke. Hala ere, HEMA-n oinarritutako hidrokelekin gertatzen den moduan 3350 cm^{-1} balioaren inguruan agertzen den bibrazio-banda zabala urari dagokiola ondoriozta daiteke baita ere, beraz, HEMA eta NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrokelek ura xurgatzeko eta bere egituran mantentzeko gaitasun

nahiko handia dutela ondoriozta daiteke HEMA baino ez duten hidrogelkin gertatzen den moduan.

HEMA eta NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelen FT-IR teknikaren emaitzak ikusita, β -CD monomeroa eta POM hidrogelen egituraren sartu direla determinatzeko teknika gehiagotaz baliatu behar gara ondoriozta daiteke konposatuen seinale ugari oin-lerroarekin gainjartzen direlako.

3.2.1.2. Analisi Termograbitmetrikoa (TGA)

Aurretik azaldu den moduan teknika hau HEMA-n oinarritutako eta HEMA/NiPAAm monomeroen arteko nahasketan oinarritutako hidrogel desberdinen egonkortasun termikoan egon daitezkeen desberdintasunak aztertzeko erabili zen. Neurtu diren hidrogel desberdinak erreferentziak, β -CD monomeroa aurkezten dutenak eta POM-rekin eraldatutakoak izan ziren. Horretarako, degradazio-kurbetan oinarrituko gara (**17. irudia**).



17. irudia: Hidrogel desberdinen degradazio-kurbak.

HEMA monomeroan oinarritutako hidrogelak:

Hasteko, erreferentziazko hidrogelaren azterketa burutuko da. Hasierako masa-galera uraren lurrunketaren ondoriozkoa dela beha daiteke; masaren %15-a hain zuzen. Degradazio-termikoa kasu honetan 345 °C-tik aurrera gertatzen da ia masa guztia galduz. Ziklodextrina monomeroaren %0.25-a aurkezten duen hidrogelaren azterketarekin jarraituz, hasieran aurkezten duen masa-galera uraren galerari dagokio 200 °C arte, non masaren %93-a mantentzen duen. 260 °C-tik aurrera degradazioa gertatzen dela ikus daiteke masa-hondarrarik geratu gabe. Ziklodextrina monomeroaren %0.25-a eta POM-ren 0.14 g aurkezten duen hidrogelen kasuan, masaren %12-a bi etapetan galtzen duela ikus daiteke ura lurruntzearen eraginez. Kasu honetan, degradazioa 260 °C-tik aurrera baita ere eta bi etapetan gertatzen dela ikus daiteke %4-ko masa-hondarra mantenduz. Degradazioan bi etapetan gertatzearen arrazoia, POM-ren eraginez ematen den degradazio-mekanismoaren aldaketa izan daiteke.

HEMA/NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelak:

Hasteko, erreferentziazko hidrogelaren kasuan uraren lurrunketaren ondoriozko masa galera beha daiteke; masaren %7-a hain zuzen. Degradazio termikoa kasu honetan 355 °C-tik aurrera gertatzen da ia masa guztia galduz. Ziklodextrina monomeroaren %0.25-a aurkezten duen hidrogelen kasuan, hasieran aurkezten duen masa-galera uraren galerari dagokiola ondoriozta daiteke 300 °C-ra arte, non masaren %83-a mantentzen duen eta 300 °C-tik aurrera degradazio-termikoa gertatzen den masa-hondarrarik geratu gabe. Ziklodextrina monomeroaren %0.25-a eta POM-ren 0.14 g aurkezten duen hidrogelak hasieran masaren %7-a galtzen duela ikus daiteke ura lurruntzearen eraginez. Kasu honetan, degradazioa 320 °C-tik aurrera bi etapetan baita ere gertatzen dela ikus daiteke %5-eko masa-hondarra mantenduz. Aurreko hidrokelekin gertatzen den moduan, bi etapa horien arrazoia POM-ren ondoriozko degradazio-mekanismoaren ondoriozkoa izan daiteke.

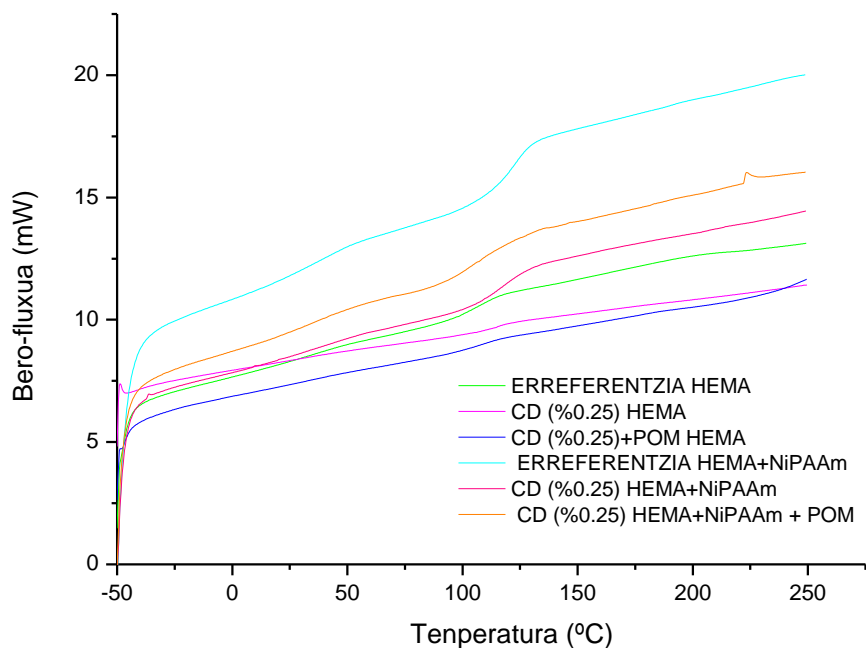
Hau esanda, hainbat suposizio egin daitezke. Hasteko, erreferentziazko hidrokelek egonkortasun termiko altuena aurkezten dituzte. Nahiz eta POM aurkezten eta aurkezten ez dituzten hidrogelen degradazio-tenperaturaren arteko desberdintasun handirik ez egon, POM-rekin degradazio-mekanismoan aldaketak daudela ikusi da;

izan ere, POM ez duten hidrogelek degradazio-termikoa etapa bakarrean jasaten duten bitartean, POM dutenek bi etapetan jasaten dute. Beste aldetik, POM ez duten hidrogelek ia masa-guztia galdu dutela beha daiteke; POM dutenek, aldiz, masaren portzentai txikia mantentzen dute. Beraz, masa-hondar hori POM-ri dagokiola esan daiteke eta horren ondorioz, POM-ren degradazio-tenperatura ziklodextrinarena baino altuagoa dela pentsa daiteke. Matrizearen konposizioari dagokionez, HEMA/NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelek egonkortasun termiko altuagoa aurkezten dutela ikus daiteke.

FT-IR teknikaren ondorioz planteatu diren hipotesiak gogoan izanda, haietako batzuk baztertua da posible TGA-rekin lortutako emaitzetan oinarritzen bagara. Alde batetik, nahiz eta FT-IR espektroan antzeman ezina izan, HEMA/NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelen sareetan β -CD monomeroa baita POM ere atxikituta daudela esan daiteke aipatutako masa-hondarragatik eta konposizio desberdineko hidrogelen desberdintasunengatik. Beste aldetik, masa-hondarran oinarritzen jarraituz, HEMA baino ez duten hidrogelen sarean POM sartu dela esan daiteke. Amaitzeko, matrize desberdina duten hidrogelen konparaketa eginez, HEMA-ren portzentaia jaistean eta NiPAAm gehitzean egonkortasun termikoa aregotzen dela pentsatu ahal da.

3.2.1.3. Ibilbide diferentzialeko kalorimetria (DSC)

Aurretik esan den moduan, teknika honen bitartez hidrogelen portaera termikoa aztertu zen erreferentziazko hidrogeletan, β -CD monomeroa duten hidrogeletan eta POM-rekin eraldatutako hidrogeletan. Horretarako, beira-trantsizio tenperaturaren (T_g -ren) determinazioa burutu zen hidrogel bakoitzarako. T_g kate polimerikoaren segmentuak aktiboak daudenean gorako tenperatura da eta haren determinazioa grafikoki egingo da kontuan hartuz T_g oin-lerroaren estrapolazioaren eta inflexio-puntuaren kurbaren arteko tangentez hartzen dela; hau da, T_g -a DSC-eskanerretan (**18. irudia**) malda-aldaketa dagoeneko tartea izango da. T_g -ren determinazioa ezinbestekoa da kateen konportamendua tenperatura desberdinetan zein den jakiteko. Esan beharra dago hidrogel mota desberdin hauek inguruko tenperaturaren oso zurrinak direla ura galtzearen ondorioz. Beraz, T_g -tik behera egongo gara hasi aurretik.



18. irudia: Hidrogel desberdinen DSC eskanerra.

HEMA-n oinarritutako hidrogelak:

Jarraian, DSC-ren eskanerrak erakusten dituen HEMA-n oinarritutako hidrogel desberdinen T_g -ren balio zehatzak (**2. taula**) bilduko dira:

2. taula: HEMA hidrogelen T_g balioak.

Hidrogela	Erreferentziakoa	CD (%0.25)	CD (%0.25) + POM
T_g	95 °C	106 °C	99 °C

Hasteko, erreferentziako hidrogelak 95 °C-ko T_g aurkezten duela determinatu da. Esan beharra dago, T_g -tik behera translaziozko mugimendua hoztuta egongo dela eta soilik bibrazioa gertatzea izango dela posible. Kateak izoztuta egotearen ondorioz, mugitzeko zailtasunak edukiko dituzte beraz, hidrogela zurrunagoa izango da beira-egitura aurkeztuko duelako. Aldiz, temperatura horretatik gora, egitura askoz gomatsuagoa izango da eta kateak mugikorragoak baita moldeagarriagoak izango dira. Ziklodextrinaz (%0.25) egindako hidrogelatan T_g -ren igoera nabaria behatu da

aurreko hidrogelarekiko; 106 °C-ko T_g -a hain zuzen. Beraz, HEMA hidrogelak β -CD monomeroarekin kopolimerizatzean hidrogela zurrunagoa bihurtzen eta horren ondorioz, T_g igotzen dela pentsa daiteke. Amaitzeko, POM duten hidrogelen azterketa burutu da. Kasu honetan, 99 °C-ko T_g -a dugu, erreferentziazko hidrogelarena baino altuagoa baina POM ez duen hidrogelarena baino baxuagoa dena. Emaitz hauetan oinarrituz, POM gehitzeak T_g -ren murrizpena dakarrela pentsa daiteke.

HEMA eta NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelak:

Jarraian DSC-ren eskanerrak erakusten dituen HEMA/NiPAAm-n oinarritutako hidrogel desberdinen T_g -ren balio zehatzak (**3. taula**) bilduko dira:

3. taula: HEMA/NiPAAm-n hidrogelen T_g balioak.

Hidrogela	Erreferentziazkoa	CD (%0.25)	CD (%0.25) + POM
T_g	100 °C	120 °C	115 °C

DSC-ren eskanerrak erreferentziazko hidrogelak 100 °C-ko T_g aurkezten duela erakusten du. Beraz, 100°C-tik behera kateak izoztuta egongo dira eta mugimendua blokeatuta egongo den bitartean, handik gora egitura askoz gomatsuagoa izango da eta kateak mugikorragoak baita moldeagarriagoak izango dira. β -CD monomeroa (%0.25) duen hidrogelan T_g -ren igoera nabaria behatu da; 120 °C-ko T_g -a hain zuzen. Beraz kasu honetan, aurrekoaren moduan, HEMA/NiPAAm monomeroz sintetizatutako hidrogelak β -CD monomeroarekin kopolimerizatzean hidrogela zurrunagoa bihurtzen dela pentsa daiteke T_g igoz. POM duten hidrogelen azterketa eginez gero, 115 °C -ko T_g -a dugu, erreferentziazko hidrogelarena baino altuagoa baina POM ez duen hidrogelarena baino baxuagoa dena, aurreko hidrogelarekin gertatzen den moduan. Emaitz hauetan oinarrituz, POM gehitzeak T_g -ren murrizpena dakarrela esan daiteke.

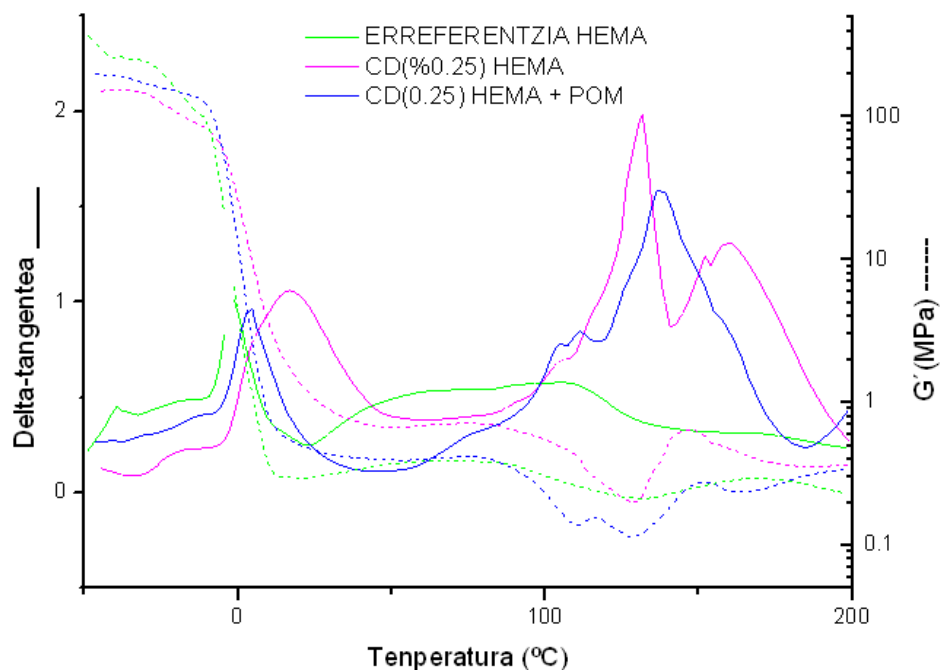
Aurreko emaitzetan oinarrituta, POM gehitzean T_g -ren murrizpena ematen dela ikusi da. Beraz, horren ondorioz, hidrogelaren kate polimerikoan bolumen askearen igoera ematen dela pentsa daiteke; hau da, POM gehitzean β -CD monomeroaren eta

matrizeko monomero desberdinen arteko kopolimerizazioaren ondorioz elkargurutzatutako hidrogelaren sarea deformatuko dela pentsa daiteke. Hortaz, lotura-luzera handituko da neurri batean, bolumen askearen handipena eragiten. Horren ondorioz, POM ez duen hidrogela zurrunagoa izango da eta T_g altuagoa aurkeztuko du sarea deformatzen duen POM-rik ez duelako. Hala ere, hau hipotesia baino ez da eta egiaztatzeko T_g determinatzeko beste teknika batzuetaz baliatuko gara; DMA teknikaz, hain zuzen ere.

3.2.1.4. Análisi dinámico-mekanikoa (DMA)

HEMA-n oinarritutako hidrogelak:

Teknika honen bitartez bi ondorio nagusi lortzea izan da posible: alde batetik, erreferentziazko hidrogelen (A-Erreferentzia eta B-Erreferentzia), ziklodextrinaz funtzionalizatutako hidrogelen (A sintesia eta B sintesia) eta POM-rekin eraldatutako hidrogelen (C sintesia eta D sintesia) zizailadurarekiko erresistentzia determinatzea lortu da. Horretarako, modulu dinámicoaren (G') balioan oinarritu gara laginen konportamendu elastikoa determinatzeko. Beste aldetik, T_g determinatzea izan da posible eta horretarako delta-tangentea balioan oinarritu gara jakinda, balio horren bitartez materialak energia xurgatzeko gaitasunaren berri ematen duela eta materialaren egoerarekiko, temperaturarekiko eta maiztasunarekiko menpekotasuna duela. Hau guztia esanda, hurrengo irudietan (**19. eta 20. irudiak**) oinarrituko gara aipatutako propietateak determinatzeko.



19. irudia: HEMA hidrogel desberdinen zizailadurerekiko erresistentzia temperaturaren aurrean.

Hasteko, materialen zizailadurerekiko erresistentzia aztertu da 10 N-tan eta erresistentzia altua aurkezten dutela ikus daiteke hidrogelaren apurketarik ez baita behatzen. 0 °C inguruan eta hiru hidrogel moten kasuan jaitsiera nabaria ematen da moduluan. Horren arrazoia tarte horretan uraren desizozketa ematen dela da. Ondoren, 90 °C-etara arte modulua konstante mantentzen dela beha daiteke eta handik aurrera, 0 °C inguruan ematen denaren baino jaitsiera leunagoa ematen da. Jaitsiera honek ezinbestekoa izango da T_g -ren determinaziorako geroago azalduko den bezala.

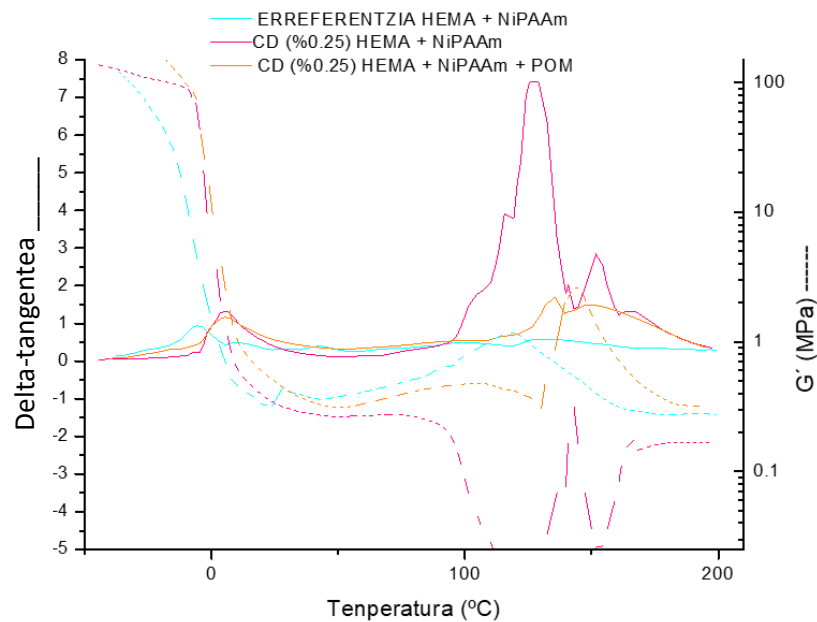
Beste aldetik, hidrogel bakoitzaren banakako azterketa burutuko da T_g -ak determinatzeko baina, aurretik, T_g -a determinatzeko hurrengo joeretan oinarritu gara: G-moduluan jaitsiera ematen denean, delta-tangentearen balioan sorbalda bat agertzen dela ikus daiteke. Puntu horretan hidrogelaren T_g -a izango dugu. Hala ere, 0 °C inguruan agertzen den piku maximoa urari dagokiela esan beharra dago. Hau esanda, hurrengo taulan (4. taula) hidrogel bakoitzaren T_g -ren balioak bilduko dira:

4. taula: HEMA-n oinarritutako hidrogelen T_g -ak.

Hidrogel mota	Erreferentziazkoa	CD (%0.25)	CD (%0.25)+POM
$T_g/^\circ\text{C}$	95°C	110°C	105°C

Alde batetik, T_g baxuena erreferentziazko hidrogelak aurkezten duela ikus daiteke. Beraz, hidrogela ziklodextrinaren monomerorik ezta POM-rik duenean loturak malguagoak izango dira eta hidrogelaren elastizitatea handiagoa izango da T_g murriztuz. Aldiz, HEMA eta β -CD monomeroaren arteko kopolimerizazioaren ondoriozko hidrogelak T_g altuena aurkezten du. Beraz, materiala zurrunagoa izango da loturak sendoagoak izango direlako aurreko hidrogelarekiko eta horren ondorioz, elastizitatea murriztuko da. Amaitzeko, POM duten hidrogelen T_g -a 105°C-koa dela ikus daiteke. Beraz, aurreko bi hidrogelen tarteko elastizitatea izango dugu.

HEMA eta N-isopropilo akrilamidan oinarritutako hidrogelak



20. irudia: HEMA eta NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogel desberdinen zizailadurarekiko erresistentzia tenperaturaren aurrean.

Aurreko hidrogelarekin egindako azterketetan oinarrituz, NiPAAm-en oinarritutako hidrogelen T_g -ak (**5. taula**) determinatu dira:

5. taula: HEMA eta NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelak.

Hidrogel mota	Erreferentziazkoa	CD-monom. (%0.25)	CD-monom. (%0.25)+POM
T_g/°C	125°C	140°C	130°C

Alde batetik, T_g baxuena aurkezten duen hidrogela erreferentziazkoa dela ikus daiteke aurreko hidrogelarekin gertatzen den moduan; hau da, lotura malguenak izango dituen eta elastizitatea handiena duena. Aldiz, β-CD monomeroa duen hidrogelak T_g altuena aurkezten du. Beraz, zurrunagoa izango da loturak sendoagoak izango direlako erreferentziazko hidrogelarekiko eta horren ondorioz, elastizitatea murriztuko da. Amaitzeko, POM-rekin eraldatutako hidrogelen T_g-a 130 °C-koa dela ikus daiteke, beraz, aurreko bi hidrogelen tarteko elastizitatea izango du. Esan beharra dago β-CD monomeroa duten hidrogelen T_g-a determinatzea zaila izan dela moduluaren bi jaitsiera nabarmen eta puntu horietan tangente deltaren igoera nabarmenak egon direlako. Hala ere, erreferentziazko hidrogela oinarri gisa hartuta eta jakinda haren kateak malguenak izango direla (POM ezta β-CD-rik ez duelako), bigarren jaitsiera-pikua G-modulutzat hartu da T_g-a determinatzeko.

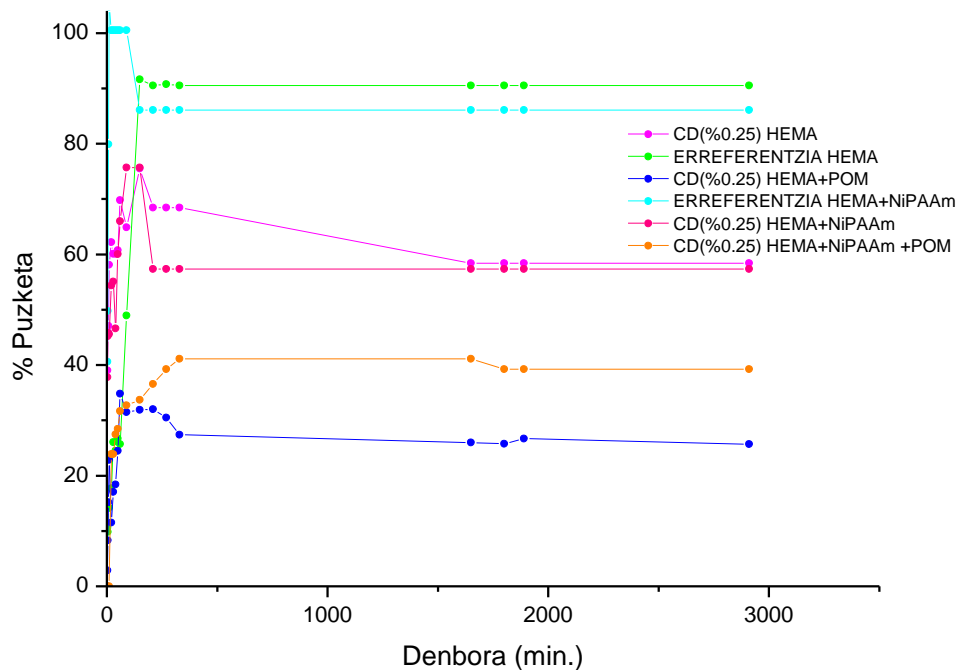
HEMA-ren portzentaia jaistearen ondorioz, lorten diren ondorioak ia berdinak direla ikus daiteke. Izan ere, erreferentziazko hidrogelak elastikoenak izango diren bitartean, β-CD monomeroa dutenak zurrunenak izango dira. POM-rekin eraldatutako hidrogelak, oster, tarteko zurruntasuna aurkeztuko dute.

DMA eta DSC-teknikarekin lortutako emaitzak alderatuz gero, T_g-a determinatzeko erabili diren bi teknika desberdinen emaitzak bat datozela ikusi da. Beste aldetik, erreferentziazko hidrogelak β-CD monomeroaren presentzian, zurruntasuna irabazten dutela ikusienez, kateen mugimendua blokeatuagoa egongo dela eta horren ondorioz, materialaren elastizitatea murriztuko dela pentsa daiteke, T_g igoz. Aldiz, POM-rekin eraldatutako hidrogelen kasuan T_g-ren murrizpena behatzen da. Horren arrazoia POM hidrogelaren sareetan sartzean lotura-luzera handitu dela izan daiteke. Horren ondorioz, bolumen askea hidrogelan handituko da baita ere eta zurruntasuna galduko da aurreko hidrogelarekiko. Beraz, T_g-a murriztuko da. Beste aldetik, irudi

desberdinetan ikus daitezkeen gainerako pikuak (T_g -a determinatzeko kontuan hartu ez direnak) β -CD monomeroa eta POM gehitzearen ondoriozko erreakzio-kimikoak izan daitezkeela. Amaitzeko, POM-ak ziklodextrinarekin egin ditzazkeen elkarrekintzak hartu behar dira kontuan. Elkarrekintza horiek “host-guest” konplexuaren ondoriozko hidrogeno-loturetan oinarritzen dira. Hidrogeno-loturak ezarriz gero, hidrogelaren sarea egonkortu beharko litzateke zurruntasuna igoz eta, horren ondorioz, T_g igo beharko litzateke. Hala ere, kontrakoa gertatzen dela ikusi da. Horren arrazoia, POM hidrogelaren sarea deformatzean eragindako bolumen-askearen handipena, hidrogeno-loturen interakzioak baino pisu handiagoa dutela izan daiteke. Hau esanda, HEMA eta HEMA/NiPAAm-n oinarritutako hidrogelen sareetan POM sartzean, T_g -ren murrizpena dakarrelaren hipotesia dugu.

3.3. PUZKETA-FAKTOREA

Puzketa-faktorearen bitartez, propietate mekanikoen azterketarako hidrogelek zenbat PBS ($\text{pH} \approx 7$) denbora zehar xurgatzen duten determinatzea izan zen posible. Neurketak PBS tanpoiarekin egitearen arrazoia isotonikoa dela da beraz, ingurune fisiologikoa simulatzeko tanpoi egokia da. Horretarako hurrengo grafikoan (**21. irudia**) oinarrituko gara.



21. irudia: Hidrogel desberdinen puzteko ahalmena denboran zehar.

Erreferentziazko hidrogelari dagokionez, xurgatutako PBS-ren portzentaia etengabe igotzen dela ikus daiteke denboran zehar PBS-ren %90-a (HEMA baino ez dagoen kasuan) eta %110-a (HEMA eta NiPAAm dagoen kasuan) xurgatu arte. Hala ere, azken hau, nahiz eta denbora berdinean PBS kantitate gehiago xurgatzeko gaitasuna izan, bere egituraren denbora gutxiagotan mantentzen duela ikus daiteke HEMA-n oinarritutako hidrogelarekin konparatuz. β -CD monomeroa duten hidrogelak PBS-ren portzentaia baxuagoa xurgatzen dute erreferentziazkoekin konparatuz. Bai HEMA baino ez duen hidrogelak eta HEMA/NiPAAm nahastea dutenak ere, PBS-ren ia portzentaia berdina xurgatzeko gai dira denbora berean. Erreferentziazko hidrogelarekin gertatzen den moduan, HEMA-n oinarritutako hidrogelak PBS bere egituraren denbora luzeagotan mantentzeko gaitasuna du ondoren, pixkanaka galduz. HEMA eta NiPAAm duten hidrogelak aldiz, PBS galdu ostean berriro xurgatzeko gaitasuna aurkezten dutela ikus daiteke. Amaitzeko, POM gehitzean, puzteko-gaitasuna murrizten dela ikus daiteke eta matrize desberdinak alderatuz, HEMA baino ez duten

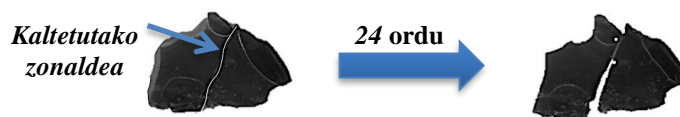
hidrogelen kasuan, puzteko-ahalmen txikiagoa dela NiPAAm dutenekiko pentsa daiteke.

Emaitzak ikusita, β -CD monomeroa gehitzean hidrogelaren sarean gurutzapen maila handitzen dela pentsa daiteke eta horrekin batera, hidrogelaren zurruntasuna. Horren ondorioz, poroen tamaina gero eta txikiagoa izango da puzteko-ahalmena murriztuz. POM duten hidrogelen kasuan, aipatutako eragina hare gehiago areagotzen da. Beraz, POM-ak urarekin aldarapen indarrak sortzen dituela eta horregatik, puzteko ahalmena nabarmenki murrizten dela pentsa daiteke. Hidrogel desberdinen emaitzen arteko aldeak ikusita, β -CD monomeroa HEMA eta HEMA/NiPAAm monomeroetan oinarritutako hidrogelen sareetan zehar polimerizatu duela pentsa daiteke baita POM hidrogelaren sarea deformatu duela ere. Amaitzeko, matrize desberdinak aztertuz, HEMA-ren portzentaia jaitsez gero eta NiPAAm-ren hidrofilitateareki esker, hidrogelak bigunagoak direla ikus daiteke beraz, matrizearen aldaketa hidrogelen puzteko ahalmena handiagoa izatearen arrazoia izan daitekela pentsa daiteke.

3.4. AUTOERREPARAZIO-PROZESUA (SELF-HEALING)

Elkargurutzamendu eragilearen aldaketa burutzearen ondoriozko autoerreparazio-froga:

Aurretik aipatu den bezala, C sintesia prozedura esperimentalean adierazitako baldintzetan (HEMA-ko matrizearekin eta 48 orduko polimerizazioarekin) burutzean lortutako hidrogela oso zurruna zela ikusi zenez, elkargurutzamendu-eragilea bigunagoa den PEG-rekin ordezkatu zen proportzio berdinean zurruntasunean aldaketak egongo ziren ala ez determinatzeko. Horren ondorioz, lortutako zurruntasunean ez dira aldaketarik behatu. Modu horretan, erditik moztutako hidrogela autoerreparazioa eman ez duela ikusi da. Izan ere, hidrogela hain zurruna da non apurtutako lotura kobalenteak ez baitira POM eta ziklodextrinen talde hidroxiloen arteko hidrogeno-loturen bitartez autoerreparatu (**22. irudia**). Beraz, elkargurutzamendu-eragilearen aldaketak baldintza hauetan autoerreparazio-prozesua laboratzen ez duela esan daiteke, hidrogela zurrunegia baita.



22. irudia: PEG-rekin egindako “self-healing” froga.

C sintesiko hidrogelen eta D sintesiko hidrogelen autoerreparazio-froga

C sintesiko eta D sintesiko hidrogelak sintetizatu ostean, itxuran hainbat desberdintasun daudela ikusi da. Izan ere, HEMA baino ez duen hidrogelak zurruntasun handiagoa aurkezten du HEMA/NiPAAm monomeroen arteko nahasketaren ondoriozko hidrogelak baino. Hidrogel hauekin egindako autoerreparazio frogak, bien kasuan, ez du helburua lortu (**23. eta 24. irudiak**). Horren arrazoia, hidrogelen sareko lotura kobalenteak apurtu ostean, polioxometalatoaren eta zikodextrinaren hidroxilo taldeen arteko hidrogeno-loturak kaltetutako zonaldea autoerreparatzeko ahulegiak direla esan daiteke. Beraz, nahiz eta D hidrogelen kateak C hidrogelenak baino malguagoak izan, autoerreparazioa emateko zurruneziak direla pentsa daiteke. Hau guztia esanda hurrengoak suposa daiteke: matrizearen aldaketak ez da autoerreparazio-mekanismoan eragin handiena duen faktorea, zurruntasuna ez baita behar beste murrizten.



23. irudia: C sintesiko hidrogelen “self-healing” froga.



24. irudia: D sintesiko hidrogelen “self-healing” froga.

Polimerizazio-denboraren aldaketa burutzearen ondoriozko autoerreparazio-froga

Aurreko frogan D sintesiko hidrogelak C sintesikoak baino bigunagoak zirela determinatu zenez, D sintesiko konposizioa mantentzea baina erreakzio-baldintzak aldatzea erabaki zen moldeen ordeztu matrazetara eta 48 ordu ordez hidrogela itxura gomatsua hartzeko bezain denbora edukiz 70°C-ko ur-bainuan. Modu honetan, hidrogela bat-batean polimerizatu du itxura gomaxutik igaro gabe. Horren ondorioz, lortutako itxura aurreko kasuetan bezala, zurrunezia izan da “self-healing” emateko **(25. irudia)**.



25. irudia: D sintesiko polimerizazio-denbora aldatzearen ondoriozko “self-healing” froga.

Autoerreparazio-froga desberdinen emaitzak ikusita, hidrogeno-loturen sendotasuna sintetizatutako hidrogel zurrun desberdinen autoerreparazioa sustatzeko nahikoa ez dela esan daiteke. Beraz, hidrogeno-loturak ez ezik, beste elkarrekintza ez-kobalente motekin konbinazioak burutzea eraginkorragoa izango litzatekela pentsa daiteke.

4. ONDORIOAK

Gradu Amaierako Lan honetan matrize desberdineko (HEMA baino ez zutenak eta HEMA/NiPAAm arteko nahasketa zutenak) hidrogelak sintetizatu dira, hauetan eraldaketak burutuz β -CD monomeroa eta POM-rekin.

TGA teknikaren bitartez, matrizean NiPAAm duten hidrogelen egonkortasun termikoa handitu ez ezik, POM-ren degradazio-tenperatura β -CD-rena baino altuagoa delaren hipotesia planteatu da. Beste aldetik, FT-IR teknikarekin aurkeztutako β -CD monomeroa eta POM-a hidrogelen sareetan sartu ez delaren hipotesia baztertzea izan da posible, hidrogelari β -CD monomeroa eta POM gehitzean degradazio-mekanismoan sortzen diren aldaketetaz baliatuz.

Beste aldetik, DSC eta DMA-n lortutako emaitzetan oinarrituz, β -CD monomeroak erabilitako matrize desberdinekin kopolimerizatzean hidrogela zurruntasuna handitzen dela ondorioztatu da T_g -ren balioa nabarmenki igoz. Aldiz, POM gehitzearen T_g -ren murrizpena matrizea deformatzearen, bolumen-askea handitzearen eta horren ondorioz, hidrogelen sareko loturak neurri batean luzatzearen ondorizkoa dela planteatu da.

Puzketa-fakoreari dagokionez, β -CD eta POM-ren presentziak gurutzapen-maila igo eta horren ondorioz, poroen tamaina txikiagotzen duela determinatu da puzteko-gaitasuna erreferentziazko hidrolekiko txikituz. Beste aldetik, NiPAAm matrizeari gehitzeak hidrofilitatea gehitzen duela eta horren ondorioz, puzketa-ahalmena hobetzen dela ikusi da.

Amaitzeko, nahiz eta hidrogel zurrunak lortzearen helburua bete, autoerreparazio-mekaniskoa emateko hidrogeno-loturen eta beste elkarrekintza ez-kobalenteen arteko konbinazioak burutzea eraginkorragoa litzatekelaren hipotesia planteatu dela esan beharra dago, hidrogeno-loturak hidrogel zurrun hauen autoerreparazioa sustatzeko ahulegiak direla ikusita.

Amaitzeko, Gradu Amaierako Lan honek, ikerkuntzaren eta lanaren hastapenei buruzko gaitasunak beragantzeko bide ezinhobea izan dela azpimarratzea gustatuko litzaidake, maila altuagoko ikasketak autonomia-gradu handiarekin burutzeko beharrezkoa den ezaguera lortuz.

5. ESKER ONAK

Hasteko, nire proiektuaren zuzendariei, Dra. Leire Ruiz eta Dra. Leyre Pérez, eskerrak ematea gustatuko litzaidake emandako aholku eta laguntzagatik.

Beste aldetik, “Química Macromolecular” taldeari eta taldea osatzen duten partaide guztiei esker onak ematea gustatu litzaidake laborategian hartzeagatik eta urte osoan zehar sostengua izateagatik, bereziki Dr. Jose Luis Vilas (ikerkuntza-taldeko zuzendaria) eta Dr. Jose Manuel Lazari haiengandik aldiro jasotako laguntzagatik.

Amaitzeko, kanpoko Kimikako Departamentuetatik jasotako babes eskertzea gustatuko litzaidake, Dra. Maria Isabel Moreno eta Dr. Beñat Arretxeri batez ere, Kimika Organikoko eta Ez-organikoko eremuetan laguntzeagatik.

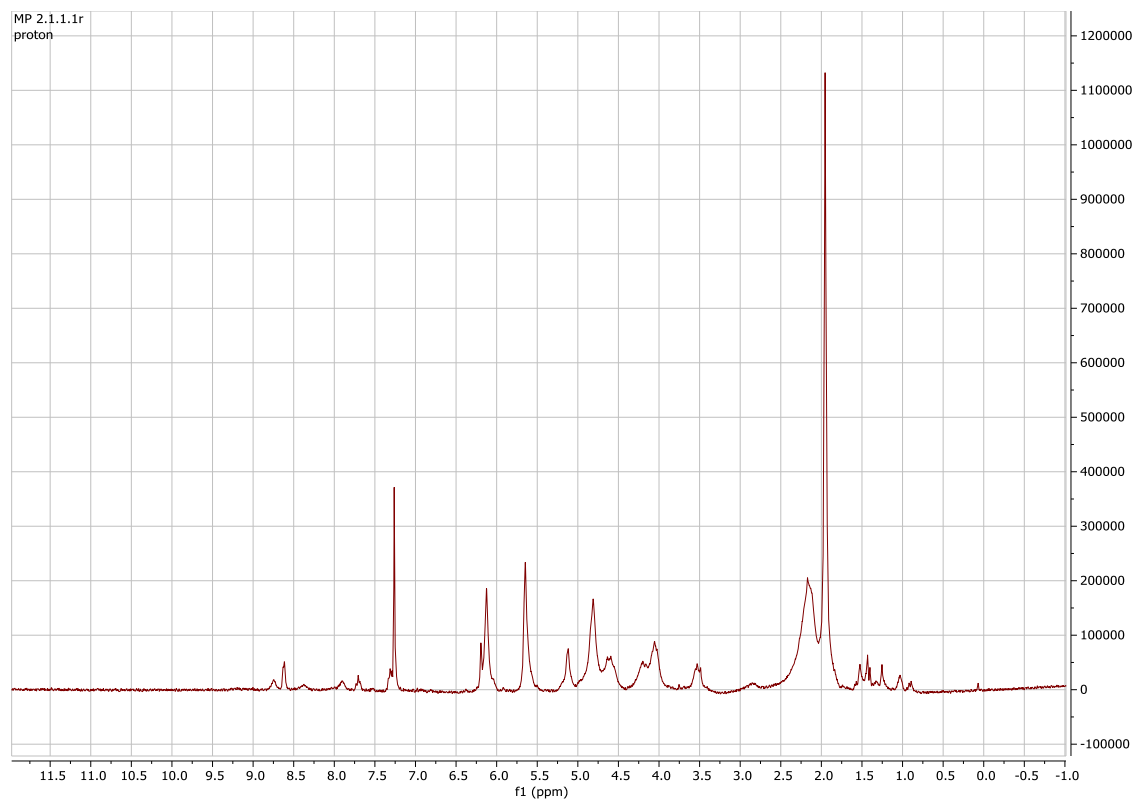
6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Ahmed, E. M. *J. Adv. Res.* **2015**, 6 (2), 105–121.
- (2) Ramirez, A.; Benítez, J. L.; Rojas de Astudillo, L.; Rojas de Gáscue, B. *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* **2016**, 36 (2), 108–130.
- (3) Jia, Y.-G.; Zhu, X. *X. Amercian Chem. Soc.* **2015**, 27, 387–393.
- (4) Katime, I. A.; Katime, Ó.; Katime, D. *Los materiales inteligentes de este milenio*, UPV/EHU, Ed.; Bilbao, **2004**, 15-43.
- (5) Gyarmati, B.; Szilágyi, B. Á.; Szilágyi, A. *Eur. Polym. J.* **2017**, 93, 642–669.
- (6) Rosa, J.; Couceiro, R.; Concheiro, A. *Acta Biomater.* **2008**, 4, 745–755.
- (7) González-Méijome, J. M. ; Villa Collar, C. *Gac. óptica* **2007**, 414.
- (8) Sun, J.-Y.; Zhao, X.; Illeperuma, W. R. . K.; Chaudhuri, O.; Oh, K. H.; Mooney, D. J.; Vlassak, J. J.; Suo, Z. *Nature* **2012**, 489, 133.
- (9) Escobar, J. L.; García, D. M.; Zaldivar, D.; Katime, I. *Rev. Iberoam.* **2002**, 3 (3), 1–25.
- (10) Garritz, A.; Chamizo, J.A. *Química*, Pearson, Ed.; México, **1998**, 510.
- (11) Tachaboonyakiat, W.; Ajiro, H.; Akashi, M. *Polym. J.* **2013**, 45, 971–978.
- (12) Vangelie, E.; Campos, R.; Oliveira, J. L. De; Morais, C.; Pascoli, M.; Pasquoto, T.; Lima, R.; Abhilash, P. C. *Nature* **2015**, 1–14.
- (13) Martinez-Vazquez, N.; Antonio-Cruz, R. D.; Alvarez-Castillo, a; Mendoza-Martinez, a M.; Morales-Cepeda, a B. *Rev. Mex. Ing. Quim.* **2007**, 6 (3), 337–345.
- (14) Yean, L.; Bunel, C.; Vairon, J.-P. *Makromolekular Chem.* **1990**, 191 (5), 1119–1129.
- (15) Wellner, N.; Kačuráková, M.; Malovíková, A.; Wilson, R. H.; Belton, P. S. *Carbohydr. Res.* **1998**, 308 (1–2), 123–131.
- (16) Rosa dos Santos, J.-F.; Alvarez-Lorenzo, C.; Silva, M.; Balsa, L.; Couceiro, J.; Torres-Labandeira, J.-J.; Concheiro, A. *Biomaterials* **2009**, 30, 1348–1355.
- (17) Ribeiro, A.; Veiga, F.; Santos, D.; J., T.-L. J.; Concheiro, A.; Alvarez-Lorenzo, C. *Carbohydr. Polym.* **2012**, 88, 977–985.
- (18) Khetan, S.; Burdick, J. *JoVE.* **2009**, 32, 1590.
- (19) Stukalin, E. B.; Cai, L.; Kumar, N. A.; Leibler, L.; Rubinstein, M. *Amercian*

- Shemical Soc.* **2013**, *46*, 7525–7541.
- (20) Ahmadi, M.; Hawke, L. G. D.; Goldansaz, H.; Van Ruymbeke, E. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 7300–7310.
- (21) Wool, R. P. *Soft Matter* **2008**, *4* (3), 400–418.
- (22) Taylor Lynne, D.; in het Panhuis, M. *Mater. Views* **2016**, *28*, 9060–9093.
- (23) Wei, H.; Du, S.; Liu, Y.; Zhao, H.; Chen, C.; Li, Z.; Lin, J.; Zhang, J.; Wan, X. *R. Soc. Chem.* **2014**, *50*, 1447.
- (24) Hager, B. M. D.; Greil, P.; Leyens, C.; Zwaag, S. Van Der; Schubert, U. S. *Mater. Views* **2010**, *22*, 5424–5430.
- (25) Wu, Y.; Shi, R.; Wu, Y.; Holcroft, J. M.; Liu, Z.; Frasconi, M.; Wasielewski, M. R.; Li, H.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4111–4118.
- (26) Hou, S.; Wang, X.; Park, S.; Jin, X.; Ma, P. X. *Mater. Views* **2015**, *4*, 1491–1495.
- (27) Lange, R. F. M.; Gulp, M. V. A. N.; Meijer, E. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 3657–3670.
- (28) Clark, J. Ionic Bonds
https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/Fundamentals_of_Chemical_Bonding/Ionic_Bonds (accessed May 18, 2017).
- (29) Phadke, A.; Zhang, C.; Arman, B.; Hsu, C.; Mashelkar, R. A.; Lele, A. K. *PNAS.* **2012**, *109* (12), 10–15.
- (30) Krogsgaard, M.; Hansen, M. R.; Birkedal, H. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 8292–8297.
- (31) Hou, S.; Ma, P. X. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (22), 7627–7635.
- (32) Zhu, X. .; Strandman, S. *MDPI* **2016**, 1–31.
- (33) Yatsimirsky, A. K.; Schneider, H.-J. *Chem. Soc.* **2008**, *37*, 263–277.
- (34) Mingming Zhang, Donghua Xu, Xuzhou Yan, Jianzhuang Chen, Shengyi Dong, Bo Zheng, and Feihe H. *Supramol. Chem.* **2012**, *124*, 7117–7121.
- (35) Imato, K.; Nishihara, M.; Kanehara, T.; Amamoto, Y. *R. Soc. Chem.* **2012**, 1138–1142.
- (36) Guo, D. S.; Wang, K.; Wang, Y.-X.; Liu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (24), 10244–10250.
- (37) Renard, E.; Barnathan, G.; Deratani, A.; Sebille, B. *Macromol. Symp.* **1997**,

- 122 (1), 229–234.
- (38) Pan, Y.; Mu, N.; Shao, S.; Yang, L.; Wang, W.; Xie, X.; He, S. *Sensors* **2015**, *15* (8), 17916–17925.
- (39) Artetxe Arretxe, B. S Systematic Studies on 3d- and 4f-Metal Containing Polyoxometalates Suitable for Organic Derivatization. Ph.D.Thesis, UPV/EHU, Leioa, **2014**.
- (40) Iturrospe Ibarra, A. Síntesis, Caracterización química y estudio estructural de sistemas basados en heteropolianiones de wolframio y silicio o germanio y complejos de cobre con ligandos N4-tetradentados. Ph.D.Thesis, UPV/EHU, Leioa, **2013**.
- (41) Artetxe, B.; Reinoso, S.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Ekaia* **2017**.
- (42) Cronin. *Elsevier* **2004**, 7.
- (43) Lu Han, Liwei Yan, Kefeng Wang, Liming Fang, Hongping Zhang, Youhong Tang, Yonghui Ding, Lu-Tao Weng, Jielong Xu, Jie Weng, Yujie Liu, F. R. & X. L. *Nature* **2017**, 9.
- (44) Xu, M.-X.; Lin, S.; Xu, L.-M.; Zhen, S.-L. *Transit. Met. Chem.* **2004**, 29.
- (45) Lyhamn, L. et al. *Spec. Lett.* **1976**, 9, 859.
- (46) Thouvenot, R. et al. *C. R. Seances Acad. Sci., Sér. C* **1974**, 278, 455.
- (47) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Masson, Ed.; Barcelona, **2002**, 260-301.
- (48) Roik, N. V.; Belyakova, L. A. *Phys. Chem. Solid State* **2011**, *12* (1), 168–173.

ERANSKINA ($^1\text{H-EMN}$)



1. irudia: (2,3-di-O-metakrilato-6-metakrilato)- β -CD monomeroaren $^1\text{H-EMN}$ espektroa.