



00378

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

EJEMPLAR UNICO

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CROMÓFOROS HETEROCÍCLICOS FUSIONADOS
PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS
LUMINISCENTES"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES**

PRESENTA:

Q. SERGIO BARRIENTOS RAMÍREZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. DMITRI LIKHATCHEV

Junio, 2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**PAGINACIÓN
DISCONTINUA**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Este trabajo se realizó en los laboratorios del CID-Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V y en el laboratorio de investigación en polímeros de alto rendimiento del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM



B

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Dmitri Likhatchev por la oportunidad de trabajar en su grupo, su paciencia, sus conocimientos compartidos y el entusiasmo en este trabajo.

Al Dr. Javier Revilla por su amistad y cuyo apoyo personal y académico fue fundamental para cursar esta Maestría.

Al Dr. Leonardo Ríos por apoyar este proyecto y la formación de nuevos investigadores.

Al Dr. Francisco López-Serrano por su amistad, sus comentarios sobre este trabajo y por compartir su experiencia profesional conmigo.

A la Dra. Ana María Martínez cuyos comentarios enriquecieron antes trabajo

Al Dr. Ricardo Vera Graciano que junto con Lilia facilitaron y apoyaron este proyecto de Maestría.

A la Mtra. Olga Becerril por quien estoy en el camino de la química.

A Sergio Del Valle por su amistad, por facilitarme toda la información bibliográfica para este trabajo y compartir sus conocimientos conmigo.

Al Dr. Alfonso González por las discusiones tan agradables sobre polímeros y demás cosas

Al Dr. Leopoldo Vilchis por su apoyo para conseguir los estándares de fluorescencia.

A Ma. Dolores Baeza por su paciencia y todos los análisis térmicos y mecánicos desarrollados en este trabajo.

Al Dr. Ciro Falcony y Enrique Martínez por su apoyo en espectroscopia de fluorescencia

A los socarrones (J. Álvaro, J.C. Noll, E. Rodríguez, Dieguete y Chema) por compartir la comida y su experiencia en el laboratorio.

Y a todas las personas del CID y del IIM que de alguna manera contribuyeron con este trabajo:

Edgar, Darío, Oscar G.G., Elena, Mamá Geo, Mille, Román, sistemas (Mony y Lety Contreras), Carlos Guerrero, Chistian, Chafis y Mary, Octavio, Nelson, Diego, Salvador y la Dra. Larissa Alexandrova.

TRABAJOS CON
FALLA DE ORIGEN

Con Cariño:
A Mis padres Ma. De la Luz e Isidro
A mis Hermanos Marcos, Julio y Rosa
A mis sobrinos Evelyn y Jorge

A mi esposa Georgina
Quien cada día me acompaña
A dar el paso siguiente

Como ahora no hay maestros ni alumnos, el alumno
preguntó a la pared: ¿qué es la sabiduría? Y la pared se
hizo transparente
J.S

ÍNDICE

Capítulo 1.- Introducción

	Página
1.1 Tintes y pigmentos	2
1.2 Colorantes tipo perinona.....	4
1.3 Métodos de síntesis de pigmentos tipo perinona	
1.3.1 Método por reflujo en ácido acético	6
1.3.2 Método de ciclación intramolecular de Wittig	10
1.3.3 Método de síntesis a baja temperatura	14
1.4 Fundamentos de luminiscencia	
1.4.1 ¿Qué es luminiscencia?.....	18
1.4.2 Espectros de absorción y emisión de moléculas orgánicas	22
1.4.3 El desplazamiento de Stokes $\Delta\nu$	24
1.4.4 Eficiencia cuántica Φ_F	25
1.5 Colorantes fluorescentes	27
1.6 Polímeros fluorescentes	30

Capítulo 2.- Desarrollo experimental

2.1 Materias primas	
2.1.1 Sustancias para la síntesis de los cromóforos.....	35
2.1.2 Disolventes	36
2.1.3 Monómeros	37
2.1.4 Iniciadores	37

2.2 Síntesis y copolimerización	
2.2.1 Síntesis de colorantes tipo perinona	39
2.2.2 Homopolimerización de colorantes heterocíclicos	41
2.2.3 Reacciones de copolimerización	41
2.2.3.1 Copolimerización de los cromóforos con estireno	41
2.2.3.2 Copolimerización de los cromóforos con metacrilato de metilo.....	43
2.2.3.3 Cinética de la polimerización de St y MMA con los cromóforos.....	45
2.3 Caracterización	
2.3.1 Determinación de eficiencia cuántica de los cromóforos.....	47
2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	50
2.3.3 Espectrometría de masas	50
2.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	51
2.3.5 Espectroscopia UV-vis	51
2.3.5.1 Determinación del coeficiente de extinción [ϵ] de los cromóforos	52
2.3.6 Espectroscopia de fluorescencia.....	52
2.3.7 Resonancia Magnética Nuclear [RMN]	53
2.3.8 Cromatografía de Permeación en Gel [GPC].....	53
2.3.9 Calorimetría Diferencial de Barrido [DSC]	54
2.3.10 Determinación de nitrógeno en polímero por el método de Kjeldahl.....	54

Capítulo 3.- Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de los colorantes tipo perinona.....	59
3.1.1 Confirmación de estructura química de los cromóforos	63
3.1.2 Propiedades térmicas de los cromóforos	70
3.1.3 Propiedades ópticas de los cromóforos	73
3.1.3.1 Propiedades fluorescentes de los cromóforos	79
3.1.4 Comparación de métodos (baja temperatura vs reflujo de HAc)	86

3.2 Reacciones de copolimerización	88
3.2.1 Reacciones de homopolimerización de los cromóforos	88
3.2.2 Reacciones de copolimerización	90
3.2.2.1 Copolímeros St-THFP	90
3.2.2.2 Copolímeros St-IP	97
3.2.2.3 Copolímeros MMA-THFP	104
3.2.2.4 Copolímeros MMA-IP	109
3.2.3 Propiedades fluorescentes de los copolímeros obtenidos	112
 Capitulo 4.- Conclusiones	 117
 Referencias	 120

OBJETIVOS Y METAS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

OBJETIVOS:

- Evaluar una ruta de síntesis catalítica a baja temperatura para la obtención de cromóforos heterocíclicos fusionados tipo perinona que contengan enlaces insaturados potencialmente polimerizables.
- Evaluar la posibilidad de obtener poliestireno y poli (metacrilato de metilo) con injerto químico de cromóforo heterocíclico fusionado tipo perinona, para obtener polímeros con propiedades ópticas diferenciadas.

METAS:

- Sintetizar y caracterizar nuevos cromóforos a partir de anhídrido tetrahidroftálico e itacónico con 1,8-diaminonaftaleno por un método de síntesis que permita proteger los enlaces insaturados potencialmente polimerizables.
- Caracterización de las propiedades fisicoquímicas y ópticas básicas, en especial la eficiencia cuántica de los cromóforos sintetizados.
- Factibilidad sobre la polimerización de los cromóforos con PS y PMMA.
- Caracterización de los polímeros desde el punto de vista de sus propiedades ópticas básicas.

CAPITULO 1
INTRODUCCION

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

INTRODUCCIÓN

La síntesis tradicional de colorantes tipo perinona implica el sometimiento de los reactivos a elevadas temperatura y condiciones ácidas muy agresivas, además de que el tiempo de reacción es prolongado, bajo estas condiciones no es posible obtener un producto con un doble enlace que posteriormente pueda reaccionar; por lo que estos colorantes solo están pensados para su incorporación en plásticos por extrusión o moldeo.

En este trabajo se presenta un método de síntesis alternativo para estos colorantes tipo perinona, dicho método se lleva a cabo a temperatura ambiente, poco tiempo de reacción y no implica el uso de catalizador, además de proporcionarnos un alto rendimiento del producto.

Con el método de síntesis a baja temperatura para colorantes tipo perinona, propuesto en este trabajo fue posible sintetizar 3 nuevos compuestos, cuya estructura posee un doble enlace potencialmente polimerizable, tales compuestos fueron insertados químicamente en la cadena de poliestireno y poli (metacrilato de metilo). Los colorantes en cuestión confieren a los polímeros la propiedad de fluorescencia.

En este trabajo se estudió la reactividad de los colorantes heterocíclicos tipo perinona, así como de otros factores que limitan su polimerización con PS y PMMA, además de estudiar las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros modificados químicamente con los colorantes.

Por último encontramos que con el método de síntesis a baja temperatura fue posible obtener compuestos heterocíclicos tipo perinona con altos rendimientos, los cuales se insertaron químicamente en la cadena de PS y PMMA, obteniéndose polímeros coloridos y luminiscentes.

1.1 Tintes y Pigmentos

El color se puede introducir en artículos tales como textiles y plásticos, el color deseado se logra generalmente por la incorporación de compuestos coloridos en el producto, referidos como pigmentos y tintes. El término colorante se utiliza frecuentemente abarcando estos dos materiales. Los tintes y los pigmentos se distinguen con base en sus características de solubilidad en el medio de aplicación: esencialmente los tintes son solubles y los pigmentos son insolubles. Específicamente, un pigmento es un material colorante sólido finamente dividido, el cual es esencialmente insoluble en su medio de aplicación. La propiedad de solubilidad depende de la estructura molecular del colorante así como de la naturaleza de las asociaciones intermoleculares con el disolvente, es decir la polaridad.

En términos químicos un pigmento se clasifica convenientemente en orgánico e inorgánico; los pigmentos orgánicos se desarrollaron a finales del siglo XIX y se comenzaron a utilizar en la industria textil. Muchos de los primeros pigmentos orgánicos fueron preparados a partir de tintes solubles en agua, haciéndose insolubles por precipitación en sustratos inorgánicos no coloridos tales como alumina o sulfato de bario, estos productos fueron conocidos como lacas.

Los pigmentos orgánicos generalmente son más intensos en coloración y brillo que los pigmentos inorgánicos, este factor se debe a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ asociadas con el sistema aromático presente regularmente en estos pigmentos. Los pigmentos orgánicos son incapaces de proveer el grado de opacidad el cual es típico de los pigmentos inorgánicos, esta opacidad inherente es una propiedad que puede ser atribuible a su alto índice de refracción el cual resulta del arreglo atómico compacto en su estructura cristalina.

En la Figura 1.1 se ilustran ejemplos representativos de pigmentos orgánicos.

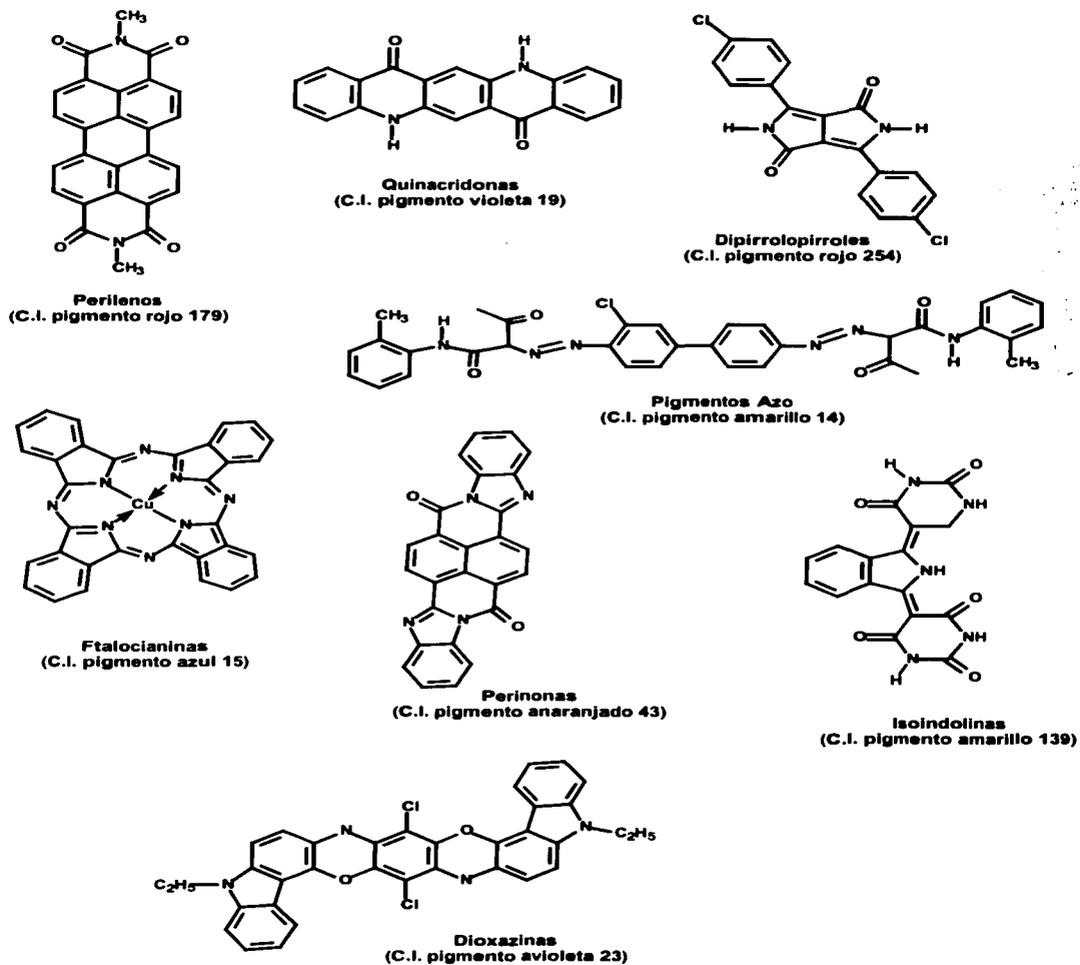


Figura 1.1 Ejemplos de pigmentos orgánicos

Los colorantes sujeto de este estudio, son compuestos heterocíclicos tipo perinona. El primero de estos colorantes fue producido en 1924 por Eckert & Greune de Hoechst AC. Y fue utilizado únicamente como colorante de algodón; fue hasta 1950 que estos compuestos se reconocieron como colorantes para fibras y polímeros [1].

1.2 Colorantes tipo perinona

Las perinonas son colorantes heterocíclicos fusionados, con un anillo de 5 o 6 miembros. Generalmente la posición *peri* corresponde a la posición 1,8- del naftaleno [2]. Sin embargo, en la literatura este termino se extiende a arilenos los cuales contienen 2 o más anillos de benceno fusionados.

La palabra *peri* deriva del griego que significa "alrededor". Así, siguiendo la nomenclatura según las reglas de la IUPAC para compuestos heterocíclicos, tenemos que una estructura fusionada concierne a dos representaciones dimensionales de un anillo pericíclico; el proceso de unir 2 anillos se define como fusión [3].

Sistema *orto*-fusionado: Son 2 anillos que tienen solo 2 átomos y un enlace en común, ejemplo de ello tenemos al naftaleno [Figura 1.2]

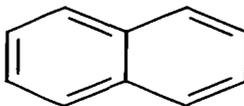


Figura 1.2 Los 2 anillos de benceno del naftaleno están fusionados en posición orto

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sistema orto y peri-fusionado: Es un compuesto policíclico con un anillo *orto*-fusionado a otros 2 anillos que también son *orto*-fusionados [Figura 1.3]

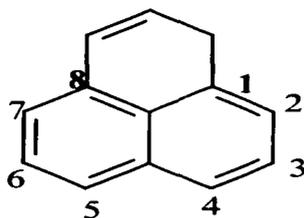


Figura 1.3 El fenaleno es considerado un compuesto de 3 anillos de benceno cada uno esta fusionado en posición orto y peri a los otros dos

Los colorantes tipo perinona son muy parecidos a los colorantes tipo perileno. Exhiben matices en el intervalo del anaranjado al vino, además, muestran alta estabilidad al calor. Entre los colorantes tipo perinona más comunes comercialmente se encuentra el Vat Orange 7, el Vat Red 15 y el Vat Red 14, estos se clasifican entre los denominados tintes de tina o en inglés Vat Dyes.

Los tintes de tina son un excelente ejemplo de la cruce entre tintes y pigmentos, son planos y contienen sistemás de anillos aromáticos múltiples que le permiten reforzar las interacciones de Van der Waals entre la fibra y el tinte.

1.3 Métodos de síntesis de colorantes tipo perinona

1.3.1 Método por reflujo en ácido acético

El anillo de una perinona se forma por la reacción del ácido naftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico o su anhídrido con *o*-diaminas aromáticas [4,5]. Un ejemplo típico es la reacción de *o*-fenilendiamina con dianhídrido naftalen-4,5-dicarboxílico la cual se lleva a cabo en ácido acético glacial a 120 °C durante 6 horas, obteniéndose una mezcla de isómeros *cis* y *trans* de la perinona como se ilustra en la Figura 1.4, y un rendimiento del 83%. [6]

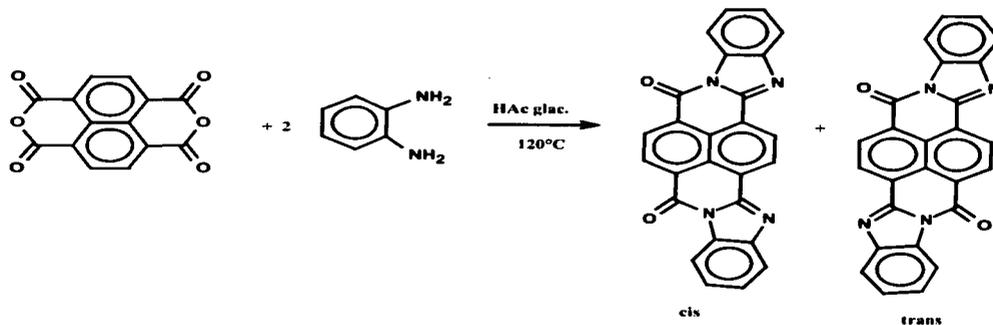


Figura 1.4 Esquema de la síntesis de perinonas por el método de reflujo en ácido acético [6]

Dietz et al. [7] propusieron una variante al método para obtener estos isómeros, para lo cual, agregaron los reactivos en ácido acético glacial y agua, los colocaron en un autoclave y calentaron a 110°C durante 4 horas para la precondensación, posteriormente elevaron la temperatura hasta 160°C durante 6 horas para concluir la condensación. Obteniendo un rendimiento del 98% del cual 63% corresponde al isómero *trans*, que comercialmente se conoce con el nombre de colorante Vat Orange 7, y 37% corresponde al isómero *cis*, conocido comercialmente como colorante Vat Red 15. La mezcla de ambos isómeros es conocida comercialmente como colorante Vat Red 14.

Otra variante del método por reflujo de ácido acético fue descrito por Edward E. Jaffe de Du Pont [8] quien reportó la obtención de diperionas luminiscentes, cuya ruta sintética se presenta en la Figura 1.5.

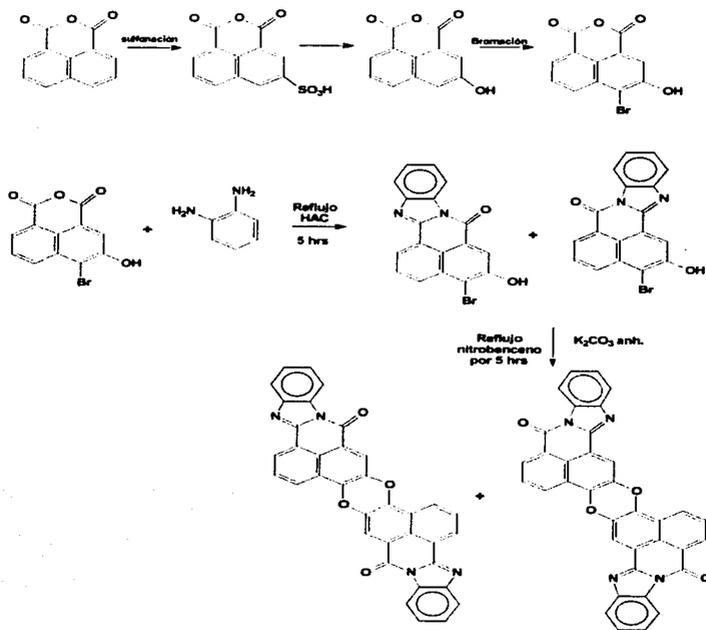


Figura 1.5 Ruta sintética de diperionas [8]

Papenfuhs et al. [9] reporta otro tipo de perinonas con el método por reflujo en ácido acético, para ello utiliza anhídrido 3,6-dihidroxi-naftálico y *o*-fenilendiamina ó 1,8-diaminonaftaleno, la mezcla es calentada hasta reflujo con ácido acético durante 6 horas para obtener las respectivas perinonas [Figura 1.6]. En este caso Papenfuhs introduce grupos funcionales en las perinonas que les permitirán incorporarse a poliolefinas por extrusión a 250 °C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 1.6 Perinonas como colorantes para poliolefinas [9]

Roschger, de Bayer [10] propuso un proceso para la preparación de perinonas y su uso para la coloración de plásticos, en el cual mezcló anhídrido naftalen-1,2-dicarboxílico con 1,8-diaminonaftaleno en ácido acético glacial. Calentó la mezcla a 75°C durante 5 minutos y obtuvo una perinona cuya estructura química se presenta en la Figura 1.7

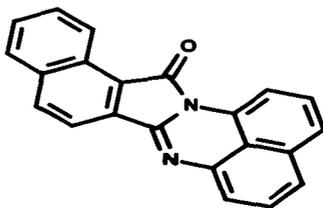


Figura 1.7 Estructura química de la naftaloperinona [11]

Además utilizando el mismo método, describió la obtención de una serie de naftaloperinonas sustituidas, las cuales incorporo a la cadena de poliestireno por inyección a 240°C; en la Tabla 1.1 se presentan los anhídridos y diaminas que Roschger utilizó para obtener dichos compuestos.

Tabla 1.1 Sustituyentes empleados en los anhídridos y diaminas para la obtención de perinonas según el método de Roschger (reflujo en ácido acético) [12]

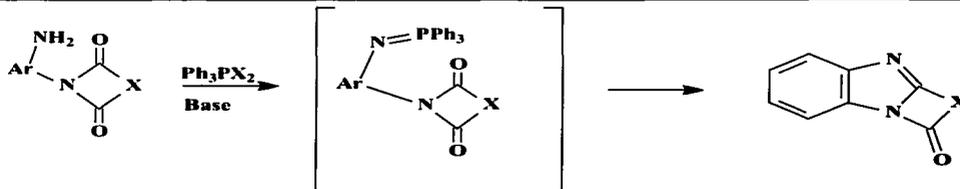
Anhídrido naftalen-1,2-Dicarboxílico (sustituyente) Empleado	1,8-diaminonaftaleno (sustituyente) empleado	Rendimiento [%]
7-metil	no sustituido	90
6,7-dimetil	“	85
3-etil	“	86
3,5-dietil	“	83
7-t-butil	“	85
5,6-tetrametilen	“	85
4-fenil	“	93
4-(4-metilfenil)	“	91
4-(4-clorofenil)	“	96
4,7-difenil	“	98
7-hidroxi	“	90
7-metoxi	“	91
6,7-dimetoxil-3-metil)	“	86
7-amino	“	87
no sustituido	2-metil	91
“	4,5-dimetilen	93
“	3,6-dinitro	92
“	4,5-dihidroxi	88
“	2,7-dimetoxi	87
“	2-cloro	83
“	4-bromo	91

En otro trabajo de Roschger , él emplea el mismo método para obtener ftaloperinonas con sustituyentes tales, que les permitan ser procesadas con poliestireno por inyección a 240°C [12].

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1.3.2 Método vía ciclación intramolecular de Wittig

Zimmer & Al-Khathlan reportan un método vía ciclación intramolecular para la síntesis de compuestos heterocíclicos condensados entre los que se encuentran algunas perinonas [13]. En este trabajo Zimmer compara su método de ciclación con la reacción intramolecular de Wittig, la cual se representa en la Figura 1.8, y argumenta que aun cuando esta reacción ha sido reportada previamente [14-18], la reacción entre un grupo carbonilo de una imida y una fosfinimina no ha sido observada.



Ar = varias especies aromáticas
X = varios grupos

Figura 1.8 Esquema de la reacción intramolecular de Wittig [13]

Adicionalmente menciona una ruta de síntesis por pirólisis para obtener estos compuestos heterocíclicos, la cual se ilustra en la Figura 1.9.

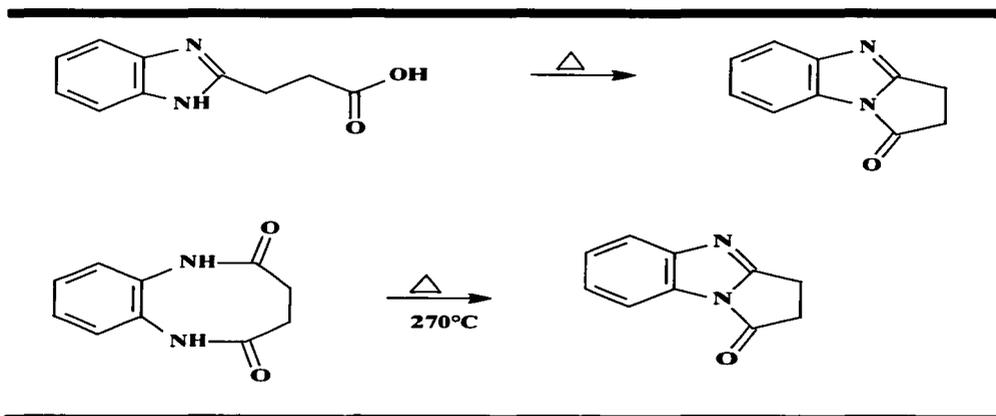


Figura 1.9 Esquema de obtención de compuestos heterocíclicos fusionados por pirólisis

Sin embargo, aun cuando Zimmer & Al-Khathlan pretenden presentar un nuevo procedimiento, lo que han reportado es solo un mecanismo de reacción distinto para el método de Wittig, que en esencia se trata del mismo método de obtención, pues emplean los reactivos, dibromotriphenilfosforano Ph_3PBr_2 y trietilamina Et_3N , que también se pueden usar en la reacción de Wittig. [Figura 1.10]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

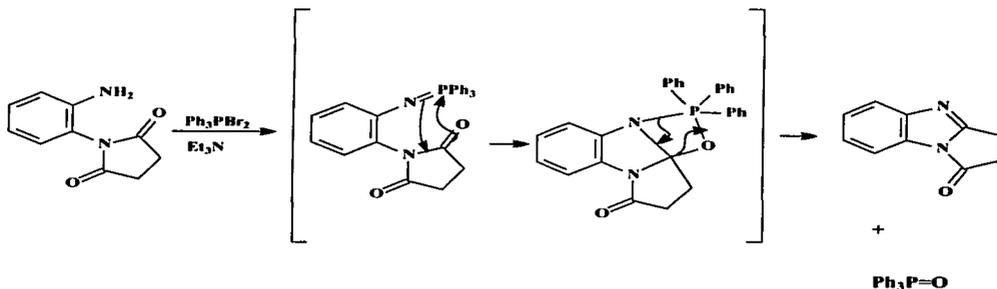


Figura 1.10 Mecanismo de reacción propuesto por Zimmer para la obtención de compuestos heterocíclicos fusionados [13].

Del método presentado por Zimmer & Al-Khathlan, podemos deducir que es un método laborioso, pues primero se obtienen las aminas N-sustituidas por reflujo en THF durante 10 horas de la amina apropiada con algún anhídrido y posteriormente estas aminas N-sustituidas son agregadas a una solución de trietilfosfano y trietilamina en cloruro de metileno, esta mezcla se deja a reflujo durante 12 horas, después el producto se extrae con agua para posteriormente desecar la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y por ultimo destilar el disolvente. En la Figura 1.11 se muestran las estructuras de los compuestos reportados por Zimmer.

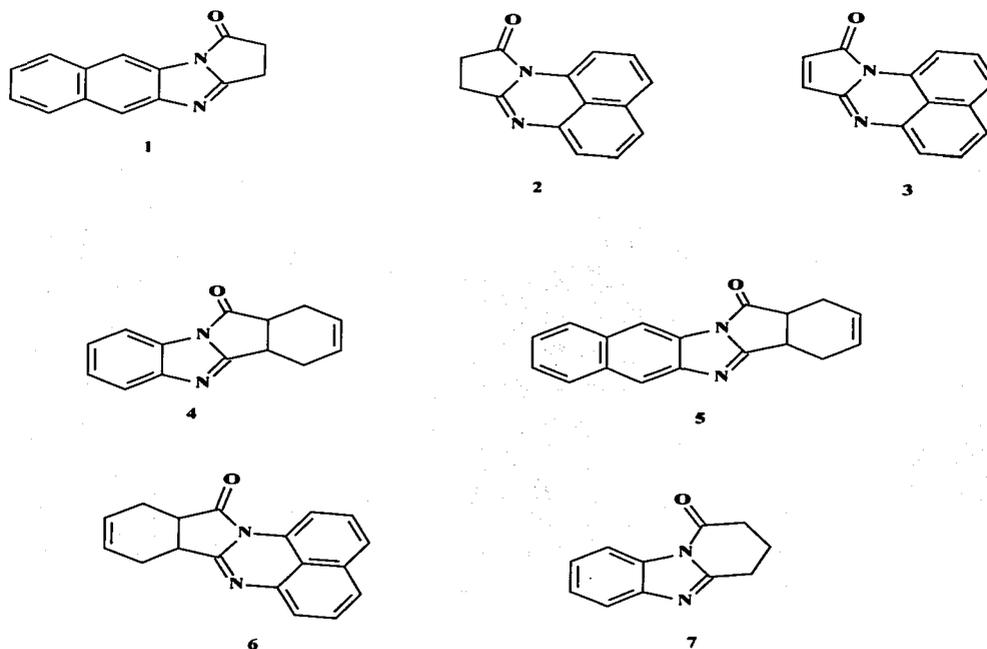


Figura 1.11 Compuestos sintetizados con el método vía ciclación intramolecula de Wittig [13]

Aunado al hecho de que el proceso consume más tiempo que el método a reflujo de ácido acético, tenemos que el método de Zimmer arroja rendimientos del 25% en promedio, lo cual resulta ser muy bajo comparado con el rendimiento de los compuestos obtenidos por el otro método, los cuales se encuentra del orden del 90%.

1.3.3 Método de síntesis a baja temperatura

Si analizamos detalladamente los métodos de síntesis de perinonas reportados en la literatura, observaremos que en los compuestos obtenidos por el método a reflujo en ácido acético, no figura ningún compuesto con un enlace insaturado polimerizable (derivados del anhídrido maleico o tetrahidroftálico) y los compuestos que se obtienen por este método son incorporados a la cadena de un polímero por extrusión o por inyección a elevadas temperaturas (200-250 °C), por otra parte entre los compuestos reportados por Zimmer, sí aparecen compuestos con un enlace insaturado polimerizable, pero estos son sintetizados con un rendimiento bajo (25%). Además, realizando una búsqueda bibliográfica exhaustiva en todas las bases de datos del chem abstracts, se encontró una sola referencia para la obtención de este tipo de perinonas con un doble enlace polimerizable, la cual corresponde a una patente asignada a James Dassingny en Francia en 1954, cuyo proceso implica altas temperaturas (220°C) para la condensación [19,20].

Una alternativa a los métodos de síntesis tradicionales para este tipo de compuestos fue presentada por Likhatchev [21,23] quien desarrollo una nueva ruta de síntesis para estas estructuras que permite obtenerlas a temperatura ambiente en condiciones menos agresivas [Figura 1.12]

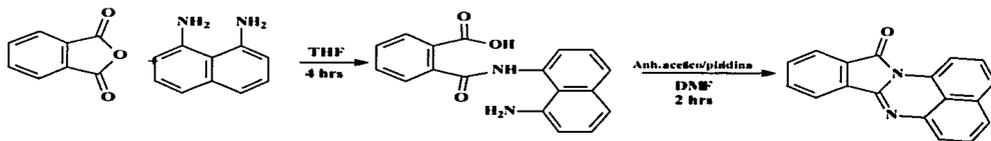
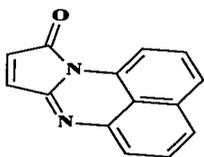


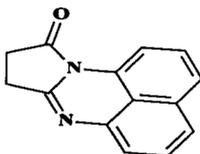
Figura 1.12 Esquema que ejemplifica la nueva ruta sintética a baja temperatura [21].

Este nuevo enfoque sintético ha hecho posible obtener nuevos compuestos con el mismo sistema de anillos heterocíclicos fusionados, entre los que se encuentran compuestos con dobles enlaces potencialmente polimerizables.

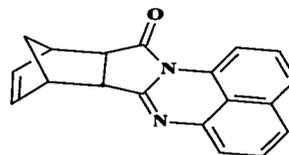
En el trabajo realizado por Granados [24] se describe la síntesis de 3 compuestos utilizando el nuevo método y partiendo de anhídrido maleico, succínico y norbonendicarboxílico, condensados con 1,8-diaminonaftaleno [Figura 1.13].



Malceperinona



Succinilperinona



Norbonilenperinona

Figura 1.13 Compuestos obtenidos por el método de síntesis a baja temperatura [24]

De los resultados obtenidos al caracterizar estos compuestos se encontró que el espectro UV-VIS de la malceperinona presenta una banda de absorción ancha con un máximo a 480 nm, atribuible a un complejo de transferencia de carga entre el anillo naftalénico rico en electrones y los anillos heterocíclicos fusionados deficientes en electrones, cabe mencionar que los espectros UV-vis de la succinilperinona y la norbonilenperinona no presentan esta banda de absorción a 480 nm.

En este trabajo también se estudio la inserción química de la maleiperinona y la norbonilenperinona en poliestireno, por polimerización vía radicales libres en mása y solución. Entre los resultados que se obtuvieron, se observó que las reacciones de copolimerización en solución resultaron poco eficientes obteniéndose conversiones menores del 40% y la cantidad de cromóforo incorporada fue menor de la mitad con respecto a la cantidad que se pretendía incorporar (entre 1 y 5%). En las reacciones de copolimerización en mása se obtuvieron copolímeros coloridos y luminiscentes solo en el caso de la maleiperinona, no así de la norbonilenperinona que resulto menos reactiva.

Una conclusión importante derivada del trabajo de Granados fue que al incrementar la cantidad de maleiperinona en las reacciones de copolimerización con estireno la velocidad de reacción disminuía, fenómeno atribuible a la capacidad de la maleiperinona para formar radicales libres poco reactivos que favorecen las reacciones de transferencia de cadena como se muestra en la Figura 1.14.

Esta propuesta de la reacción de transferencia de cadena provocada por la maleiperinona se ve reforzada por el hecho de que al aumentar la concentración de este compuesto en la reacciones de copolimerización con estireno, el peso molecular del copolímero obtenido disminuye.

Del resultado de la búsqueda bibliográfica podemos concluir que el proceso de síntesis de colorantes tipo perinona es novedoso y aunque se reportan algunos compuestos similares a los nuestros no se reporta alguna aplicación para estos por lo que la polimerización de nuestros colorantes con monómeros vinílicos también es novedosa.

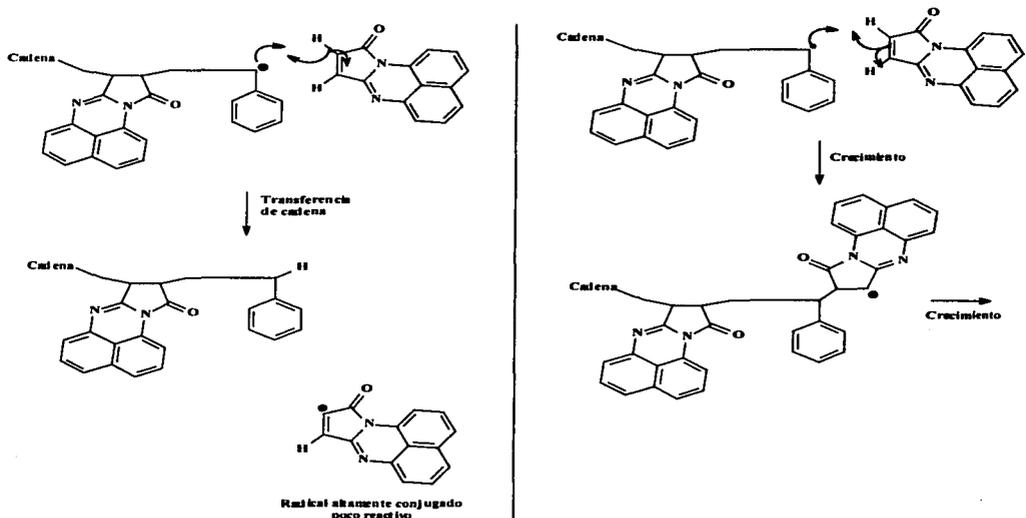


Figura 1.14 Esquema de la reacción de transferencia de cadena favorecida por el radical poco reactivo de la maleiperinona [24].

Por ultimo se concluye en el trabajo de Granados que la inserción química de este tipo de estructuras heterocíclicas fusionadas en la cadena de poliestireno da como resultado materiales intrínsecamente coloridos y luminiscentes; motivando la continuación del estudio de este tipo de sistemas, originando el presente trabajo de investigación, que como fue comentado tiene dentro de sus objetivos principales, el evaluar la posibilidad de obtener polímeros luminiscentes mediante la inserción química de nuevos compuestos cromóforos, por lo que a continuación se presentan algunos fundamentos de luminiscencia.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

EFECTOS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4 Fundamentos de luminiscencia

1.4.1 ¿Que es luminiscencia?

La luminiscencia es una propiedad de algunos átomos y moléculas de absorber luz de una longitud de onda particular y después de un breve intervalo de tiempo remitir la luz a longitudes de onda mayores. Dicho de otra manera la luminiscencia es la desactivación por etapas de moléculas excitadas por emisión de fotones [25-26].

En la Tabla 1.2 se resumen los diferentes tipos de luminiscencia, cubriendo todos los tipos de producción de luz incluyendo la incandescencia.

Tabla 1.2 Las diversas formas de la luminiscencia [25]

Incandescencia	producida térmicamente por el cuerpo negro
Luminiscencia	Toda la producción de luz no térmica
Fluorescencia	luminiscencia rápida
Fosforescencia	fluorescencia persistente, específicamente desde un triplete
Fotoluminiscencia	fluorescencia inducida por luz visible o UV
Radiación de resonancia	reirradiación inmediata de la misma longitud de onda
Catodoluminiscencia	fluorescencia inducida por rayos catódicos
Radioluminiscencia	fluorescencia inducida por radiación energética o por partículas
Termoluminiscencia	luminiscencia producida por elevación de la temperatura
Electroluminiscencia o Galvanoluminiscencia	luminiscencia inducida por un campo o corriente eléctrica
Triboluminiscencia	luminiscencia producida por perturbación mecánica
Sonoluminiscencia	luminiscencia de ondas sonoras pasando a través de un líquido
Cristaloluminiscencia	luminiscencia producida durante la cristalización
Lioluminiscencia	luminiscencia por la disolución de una sustancia
Quimiluminiscencia	luminiscencia derivada de energía química
Bioluminiscencia	luminiscencia producida por mecanismos biológicos

Cuando una molécula absorbe radiación UV, visible y rayos-x, es excitada a altos estados electrónicos, con lo cual se dice que hay una transición electrónica durante este proceso de excitación. La energía puede ser liberada por emisión de un fotón de luz, cuando la liberación de energía es inmediata el fenómeno es llamado fluorescencia. Mientras que la molécula esta en el estado excitado, sufre modificaciones tales como cambios conformacionales e interacciones con su ambiente. La absorción de energía por moléculas fluorescentes ocurre entre un número de espacios vibracionales cerrados y estados excitados rotacionales en diferentes orbitales. Físicamente, la absorción de luz ocurre muy rápido ($\approx 10^{-15}$ seg) y corresponde a la excitación del fluoróforo desde el estado inicial al estado excitado [27,28].

La diferencia de energía [ΔE] entre el estado electrónico fundamental y el estado electrónico excitado esta dada por la relación de Planck:

$$\Delta E = h\nu$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de luz absorbida. Alternativamente la relación puede expresarse como:

$$\Delta E = hc/\lambda$$

Donde c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de la luz absorbida. En esta expresión se observa una relación inversa entre la diferencia de energía del estado fundamental y el estado excitado y la longitud de onda que es absorbida.

En el caso de la luminiscencia de moléculas orgánicas, las transiciones electrónicas son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Como todos los electrones tienden a estar apareados en el estado fundamental de la mayoría de las moléculas orgánicas, el resultado de la absorción de un cuanto de radiación es el no apareamiento de 2 electrones y la producción de un estado electrónico excitado que puede ser un singulete o un triplete.

El estado fundamental de cualquier sistema de electrones π , es un singulete ya que el espín de los electrones está apareado. Si los electrones π son excitados sin cambio de espín, el estado excitado resultante, S_1 , S_2 , S_3 etc., también es un singulete. Sin embargo, si el electrón π excitado sufre cambio de espín entre el estado fundamental y el estado excitado, el estado excitado resultante es un triplete. [29]

Los niveles de energía de la molécula se dividen entonces, en un sistema de niveles singuletes y en un sistema de niveles tripletes. Hay que recordar que al menos algunos de estos niveles excitados son niveles de enlace que tendrán asociados niveles vibracionales y rotacionales. Una disposición típica de los niveles moleculares se muestra esquemáticamente en el diagrama de Jablonski de la Figura 1.15, donde el eje vertical mide la energía del sistema; el eje horizontal tan solo distribuye la figura por motivos de claridad.

Los niveles electrónicos singulete y triplete están etiquetados con S y T, respectivamente. Los subíndices indican el orden de aumento de la energía; el índice superior v indica que una molécula tiene un exceso de energía vibracional; la ausencia de un índice superior indica que la energía vibracional de la molécula está en equilibrio térmico; un índice superior cero indica que una molécula está en el estado vibracional más bajo. Por claridad los niveles vibracionales y rotacionales se muestran con el mismo espaciado.

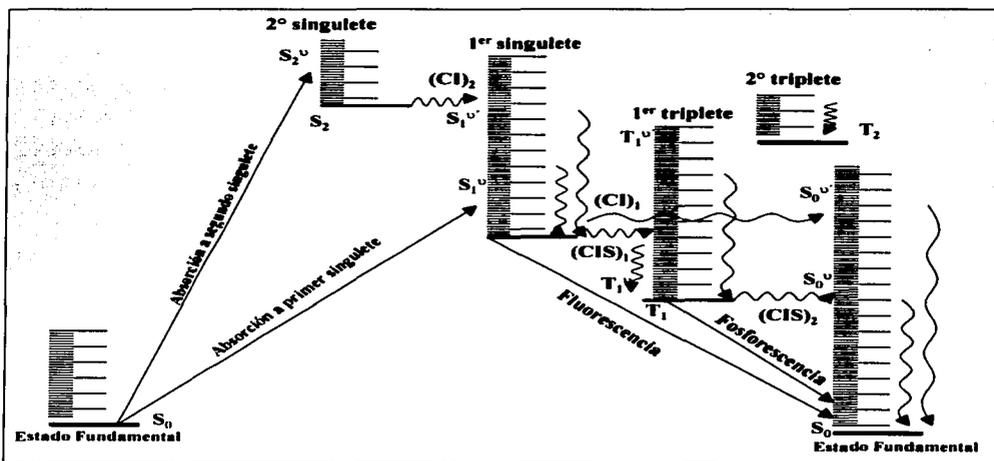


Figura 1.15 Estados excitados y transiciones fotoquímicas en una molécula orgánica. Las transiciones radiativas entre estados están dadas por las líneas continuas, las transiciones sin radiación por las onduladas CI= conversión interna; CIS= entrecruzamiento intersistema. Las líneas onduladas verticales son procesos de relajación vibracional [30].

Si el sistema se encuentra inicialmente en el estado fundamental, S_0 , los únicos cuantos que puede absorber son aquellos que lo llevan a algún nivel superior, S_1 o S_2 . Así, la molécula tendrá más probabilidades de encontrarse en un estado vibracional excitado como S_1^v o S_2^v .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El equilibrio térmico de la energía vibracional en el nivel electrónico S_2 se produce rápidamente; esto se representa por la flecha ondulada que termina en S_2 , la transición no radiativa de S_2 a $S_1^{v'}$ también es rápida; esto se representa por la flecha ondulada horizontal y se conoce como conversión interna (CI), la energía no cambia en este proceso, mientras que el equilibrio de la energía vibracional ocasiona una pérdida de energía y requiere, por tanto, una o más colisiones para eliminar la energía de exceso. Desde el nivel $S_1^{v'}$ se produce otra vez un rápido equilibrio de la energía vibracional por medio de las colisiones. En la práctica, esto significa que después de equilibrado el sistema tendrá más posibilidades de encontrarse en el nivel vibracional fundamental de S_1 , ya que el espaciamiento entre los niveles vibracionales es suficientemente grande como para que sólo pocas moléculas ocupen los estados de mayor energía.

1.4.2 Espectros de absorción y de emisión de moléculas orgánicas

Cuando las moléculas en un estado electrónico dado están equilibradas térmicamente, la mayoría de ellas se encuentran en el nivel vibracional de menor energía. Por lo tanto, el espectro de absorción consiste en una banda que se origina en el nivel vibracional de menor energía del estado electrónico fundamental. Por otro lado, como el proceso de conversión interna después de la excitación es muy rápido, todas las especies excitadas alcanzan rápidamente el nivel vibracional más bajo de S_1 . La fluorescencia emitida se origina en el nivel vibracional de S_1 y termina en los diferentes niveles vibracionales de S_0 . Los niveles de energía para estas transiciones se muestran en la Figura 1.16. Esta claro que la absorción implica cuantos de mayor energía que la emisión; en consecuencia, la banda de absorción se encuentra en una región de longitudes de onda menor que la banda de emisión [31].

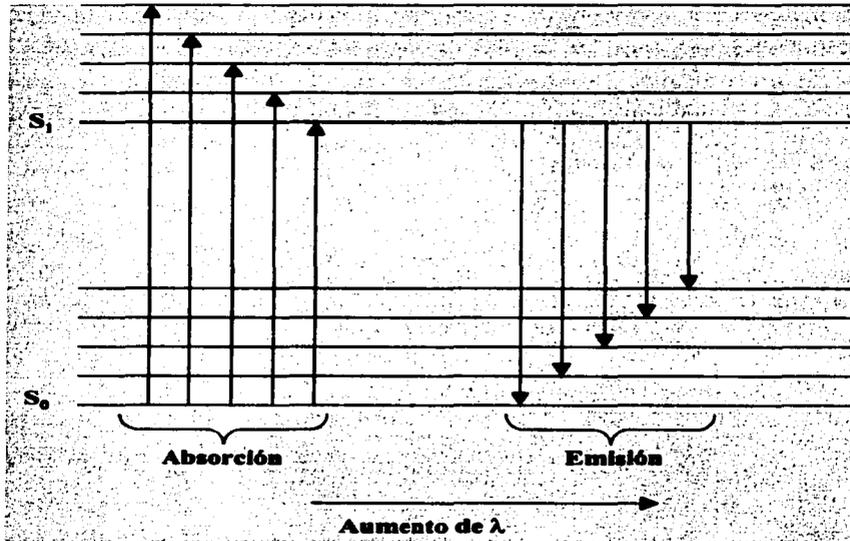


Figura 1.16 Transiciones en absorción y emisión

Si el espaciado de los niveles vibracionales es aproximadamente igual para los dos estados, el espectro de emisión aparecerá como una imagen especular del espectro de absorción.

1.4.3 El desplazamiento de Stokes, $\Delta\nu$

Cuando los fotones de una molécula en estado excitado son emitidos por fluorescencia, una de las observaciones más importantes es que estos son emitidos a longitudes de onda mayores y consecuentemente son menos energéticos que los fotones responsables de la excitación como ya fue explicado. Esta diferencia entre la excitación y emisión máxima se denomina desplazamiento de Stokes. El desplazamiento de Stokes representa la energía perdida mientras que la molécula estuvo en el estado excitado (Figura 1.17).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

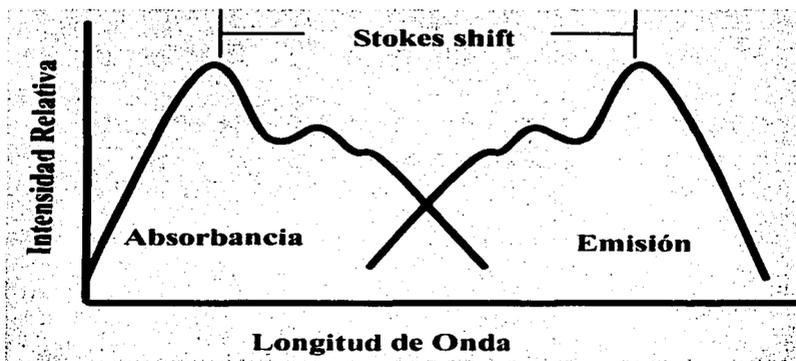


Figura 1.17 Representación del desplazamiento de Stokes [32]

El desplazamiento de Stokes se puede calcular a partir de la fórmula siguiente [33]:

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{\lambda_{\max}^{abs}} - \frac{1}{\lambda_{\max}^f} \right) \times 10^{-7}$$

donde λ_{\max}^{abs} es la longitud de onda máxima de absorción y λ_{\max}^f es la longitud de onda máxima de emisión.

El desplazamiento de Stokes es importante por muchas razones pero desde un punto de vista práctico permite distinguir fácilmente entre los fotones emitidos por fluorescencia de los fotones de excitación.

1.4.4 Eficiencia cuántica Φ_F

La eficiencia del proceso de fluorescencia es medida por el rendimiento cuántico. Este parámetro es de gran importancia ya que se involucra en el cálculo de constantes de amortiguamiento de fluorescencia, transferencia de energía y constantes de velocidad radiativa y no radiativa, de las cuales se puede deducir el comportamiento foto físico total [34].

Por definición, la eficiencia cuántica de fluorescencia Φ_F , expresa la proporción de moléculas excitadas que se desactivan emitiendo un fotón de fluorescencia; esto es, la relación del número de fotones emitidos entre el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo:

$$\Phi_F = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es comprensible que la eficiencia cuántica esta relacionada directamente a las constantes de velocidad radiativas (K_r) y no radiativas (K_{nr}) por la relación:

**TESIS CON
FOLIA DE ORIGEN**

$$\Phi_F = \frac{K_r}{(K_r + K_{nr})}$$

La medición de la eficiencia cuántica absoluta es crítica y requiere equipo muy sofisticado; es necesario conocer con precisión la cantidad de luz excitada recibida por la muestra. Las mediciones se realizan normalmente utilizando agentes de dispersión o actinómetros para calibrar el sistema [35]. También se pueden utilizar otras técnicas tales como calorimetría para determinar la eficiencia cuántica absoluta [36].

Para trabajo rutinario, muchas veces es satisfactorio la determinación de la eficiencia cuántica relativa; donde la eficiencia de fluorescencia de una muestra desconocida esta relacionada a la de un estándar por la ecuación:

$$\Phi_{F[x]} = \left(\frac{A_s}{A_x} \right) \left(\frac{F_x}{F_s} \right) \left(\frac{n_x}{n_s} \right)^2 \Phi_{F[s]}$$

donde Φ_F es la eficiencia cuántica de fluorescencia, A es la absorbancia a la longitud de onda de excitación, F es el área bajo la curva del espectro de emisión y n es el índice de refracción del disolvente utilizado. Los subíndices s y x se refieren al estándar y a la muestra desconocida respectivamente.

1.5 Colorantes fluorescentes

Desde su descubrimiento hace más de un siglo, los colorantes fluorescentes han encontrado usos técnicos como colorantes para textiles y como indicadores analíticos. Aunque existe mención en libros acerca de las clases de colorantes fluorescentes, el único análisis dedicado exclusivamente a esta clase de colorantes apareció en 1993 [37].

La década pasada ha visto un interés creciente en los colorantes fluorescentes para aplicaciones especializadas que van desde láseres hasta marcadores biológicos. El incremento de este interés puede ser atribuido a 2 factores: a) la disponibilidad de diodos para láseres no muy caros que proveen convenientes recursos de excitación monocromática intensa y b) el hecho de que la gran longitud de onda de emisión de tales colorantes minimiza la interferencia de emisión de fondo.

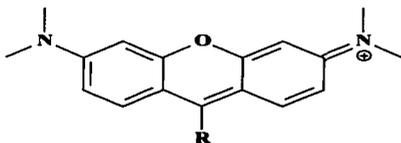
Considerando todos los factores que contribuyen en el fenómeno de fluorescencia, parece imposible predecir la eficiencia de fluorescencia de una molécula orgánica. Hay, sin embargo, un número de reglas generales que pueden ser utilizadas para diseñar un cromóforo potencialmente fluorescente. Un colorante es más propenso a exhibir fluorescencia si su estructura molecular tiene todas las siguientes características:

- Estructura altamente rígida
- Alta planaridad del sistema de electrones π
- Ausencia de grupos que causen efecto estérico
- No contenga grupos nitro
- No contenga grupos azo
- No contenga halógenos de alto número atómico (el Cl está bien)
- No contenga átomos quelantes de metales
- No contenga grupos fenilo pendientes, especialmente sobre átomos de N y O

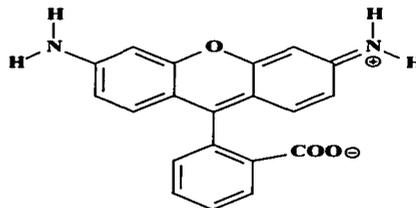
Aun cuando todas estas reglas se cumplan en un colorante no esta garantizada la propiedad de fluorescencia. En teoría un colorante fluorescente ideal debe ser no-planar y de baja simetría en el estado fundamental y hacerse más plano y rígido y de alta simetría en el estado S_1 [38].

Aunque la predicción de eficiencia de fluorescencia es difícil, se pueden identificar un número apreciable de clases de fluoroforos en base a su estructura molecular:

Rhodaminas y otros xantenos: El sistema de un xanteno [Figura 1.18] es probablemente la clase de colorante fluorescente más conocida. El más importante de los xantenos son las rhodaminas, cuyo uso se extiende a colorantes de textiles y papel, tintes biológicos y láseres [39-42].



A)



B)

Figura 1.18 Ejemplo de xantenos, A) cromóforo de xanteno, B) Rhodamina 110

La banda de absorción en el visible de los xantenos corresponde a la redistribución de carga entre los 2 grupos aminos mostrados en la Figura 1.18 dando absorciones entre los 450 y 600 nm. La eficiencia de fluorescencia de las rhodaminas generalmente es muy alta, por ejemplo la rhodamina 6G y la 101 tienen una eficiencia cuántica de casi la unidad.

Coumarins: son otro grupo de colorantes fluorescentes muy significativos y que han sido investigados exhaustivamente. La estructura genérica de muchos coumarin esta representada en la Figura 1.19.

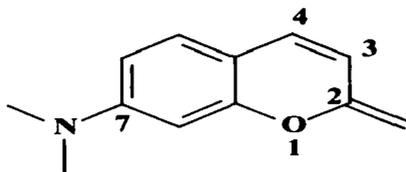


Figura 1.19 Estructura genérica del núcleo de coumarin

Debido a su alta estabilidad y alta eficiencia de fluorescencia, el coumarin ha sido ideal para la investigación hacia la síntesis de nuevos derivados. La gran longitud de onda de la banda de absorción del coumarin corresponde a la migración del electrón π desde el donador en posición 7 hasta el aceptor en posición 2 (usualmente un grupo carbonilo). Típicamente la eficiencia cuántica de los coumarines esta alrededor de 0.7

Naftaloimididas: los colorantes de este tipo generalmente son amarillos con fluorescencia verde, pero se ha visto que es posible desplazar la fluorescencia a la región del rojo [43].

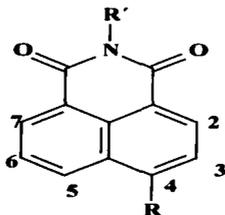


Figura 1.20 Estructura genérica de la naftaloimida

La introducción de un grupo donador de electrones [ej. $-NR_2$] en la posición 4 [ver Figura 1.20] da realce a la fuerte fluorescencia del 4-aminonaftaloimida. La gran longitud de onda de la banda de absorción del cromóforo de naftaloimida corresponde a la migración de la densidad de electrones desde el donador en posición 4 hasta el grupo carbonilo retirado en la posición peri.

1.6 Polímeros fluorescentes

En años recientes la luminiscencia se ha convertido en una de las propiedades más atractivas de los polímeros que contienen cromóforos en sus cadenas. Para el caso de los polímeros existen 2 clases específicas de luminiscencia que resultan de interés para su uso práctico: la fluorescencia, que como ya vimos es la emisión de luz provocada por la absorción de radiación electromagnética y la electroluminiscencia que se puede entender como la emisión de luz debido a la aplicación de un campo eléctrico [44,45].

La posibilidad de obtener polímeros luminiscentes abre una amplia gama de aplicaciones para estos materiales [46]. Entre las aplicaciones propuestas para estos polímeros se encuentra su utilización para la fabricación de diodos emisores de luz [47], agentes blanqueadores y abrillantadores [48], aditivos fluorescentes para cristales líquidos [49], aplicación en la industria opto electrónica en láseres modulables, amplificadores, fibras ópticas, fónica, medicina y equipos de visualización [50].

Se observa una fuerte tendencia a utilizar imidas como luminóforos [51], esto debido a que son resistentes química y térmicamente, así como a sus propiedades ópticas y su fotoestabilidad. Existe además la posibilidad de agregar grupos funcionales a esta imidas para controlar las frecuencias a las que absorberá y emitirá energía.

Los monómeros fluorescentes obtenidos a partir de naftalimidias contienen un grupo lateral con un doble enlace que puede reaccionar con monómeros como el estireño o los derivados del ácido acrílico para formar polímeros luminiscentes como se muestra en la Figura 1.21. Los polímeros obtenidos de esta forma presentan propiedades de coloración y fluorescencia dependiendo del sustituyente presente en el anillo naftalénico de la imida.

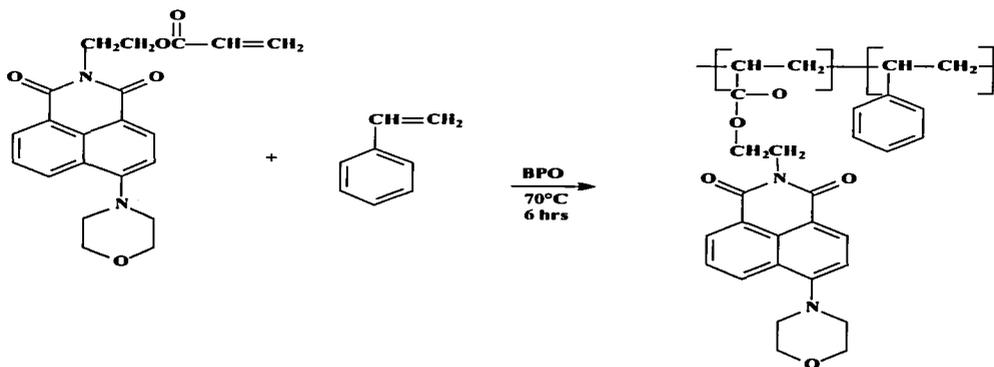


Figura 1.21 Ejemplo de una reacción de copolimerización entre una naftalimida y estireno para obtener un copolímero luminiscente [52]

Otros compuestos tales como benzoimidazoisindolonas [Figura 1.22] son incorporados a polímeros como el PMMA por medio de mezclas físicas, el polímero resultante es fluorescente ya que el colorante lo es, pero no está insertado químicamente en la cadena de polímero [53,54].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

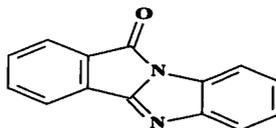


Figura 1.22 Estructura del 1,2-benzoylbenzimidazol

Además el 1,2-benzoylbenzimidazol, la naftaloperinona, el naftoilbenzimidazol y la ftaloperinona son compuestos coloridos altamente conjugados que se utilizan como colorantes para fibras desde 1924 [55,56]; su intensa coloración, alta estabilidad térmica y química los hizo atractivos para su utilización como colorantes en la industria textil.

El naftoilbenzimidazol se utiliza como colorante para polímeros en la industria automotriz [57]; estas moléculas son química y térmicamente más estables que las imidas correspondientes [58].

Por ultimo cabe mencionar que la estructura del cromóforo es la que determinara si el polímero presentara coloración y fluorescencia al mismo tiempo o solo una de las dos propiedades. El comportamiento del cromóforo una vez que ha sido incluido en la cadena polimérica puede predecirse utilizando compuestos modelo que simulen el entorno químico del cromóforo (o luminóforo si es el caso) cuando forma parte del polímero.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

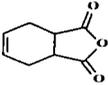
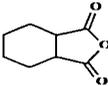
DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materias primas

2.1.1 Sustancias para la síntesis de los cromóforos

Para la síntesis de los cromóforos se utilizaron reactivos cuya pureza fue grado analítico y provistas por Aldrich Chemical Co.. La Tabla 2.1 muestra las especificaciones de los reactivos que se utilizaron como materia prima para obtener dichos compuestos.

Tabla 2.1 Características de los reactivos utilizados en la síntesis de los cromóforos

 <p>Anhidrido cis-1,2,3,6-Tetrahidrofáltico [Anhidrido cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico] P.M.= 152.15 g/mol F.M.= C₈ H₈ O₃ P.F. = 97-103°C Aldrich N° 13689-1</p>	 <p>Anhidrido Maleico [2,5-furandiona] P.M.= 98.06 g/mol F.M.= C₄ H₂ O₃ P.F. = 54-56°C Aldrich N° M18-8</p>
 <p>Anhidrido 1,2-ciclohexandicarboxílico [Anhidrido hexahidrofáltico] P.M.= 154.17 g/mol F.M.= C₈ H₁₀ O₃ P.F. = 32-34°C P.E.=158°C Aldrich N° 12346-3</p>	 <p>Anhidrido Succínico P.M.= 100.1 g/mol F.M.= C₄ H₄ O₃ P.F. = 118-120°C Aldrich N° 23969-0</p>
 <p>Anhidrido Itacónico [Anhidrido 2-metilensuccínico] P.M.= 112.09 g/mol F.M.= C₅ H₄ O₃ P.F. = 70-75°C P.E.=114-115°C Aldrich N° 25992-6</p>	 <p>1-8. Diaminonaftaleno [1,8-naftalendiamina] P.M.= 158.2 g/mol F.M.= C₁₀ H₁₀ N₂ P.F. = 63-67°C Aldrich N° D2140-5</p>

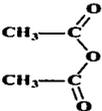
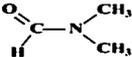
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.2 Disolventes

Además de los anhídridos y el 1,8-diaminonaftaleno, se utilizaron piridina, anhídrido acético, tetrahidrofurano (THF), N,N-dimetilformamida (DMF), etanol y cloroformo grado analítico provistas por Aldrich Chemical co. , así como etanol y metanol grado industrial. La Tabla 2.2 muestra la estructura química, así como la pureza de dichos disolventes.

Tabla 2.2 Disolventes utilizados en la síntesis de los cromóforos y en las reacciones de copolimerización

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

	Piridina 99 % de pureza Aldrich N° 27040-7
	Anhídrido acético 99 % de pureza Aldrich N° 24284-5
	Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC Aldrich N° 43921-5
	N,N-dimetilformamida (DMF) 99 % de pureza Aldrich N° 27054-7
CHCl₃	Cloroformo 98 % de pureza Aldrich N° 27054-7
CH₃CH₂OH	Etanol grado HPLC y grado industrial Aldrich N° 45982-8
CH₃OH	Metanol grado industrial
	Tolueno grado HPLC Aldrich N° 27037-7

2.1.3 Monómeros

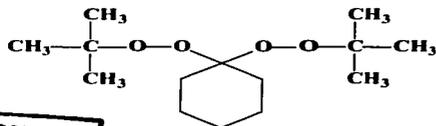
Se utilizaron estireno y metacrilato de metilo grado industrial para la copolimerización con los cromóforos.

Por lo regular los monómeros como el estireno y el metacrilato de metilo se venden con algún inhibidor quinónico para evitar la polimerización parcial durante el almacenamiento, para eliminar dicho inhibidor los monómeros fueron destilados a presión reducida sin calentamiento para evitar la polimerización parcial, una vez destilados el estireno y el metacrilato de metilo se almacenaron en un refrigerador a 5°C por no más de 24 horas antes de su utilización.

2.1.4 Iniciadores

Se utilizaron diferentes iniciadores tratando de simular las condiciones de reacción que se siguen en los procesos industriales, para ello se utilizó trigonox-22 para la copolimerización de estireno con los cromóforos, trigonox-23 para la copolimerización de metacrilato de metilo con los cromóforos y AIBN para la homopolimerización de los cromóforos, todos estos iniciadores fueron provistos por Akzo Nobel.

Tabla 2.3 Características de los iniciadores utilizados en las reacciones de polimerización

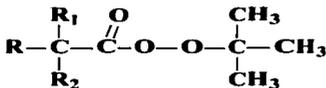


Trigonox-22

1,1-Di[ter-butylperoxy]ciclohexano

T[°C] para t _{1/2}		
0.1 h	1.0 h	10 h
134	113	94
A = 3.47 ¹⁵ [1/s]		
E _a = 142.4 [kJ/mol]		

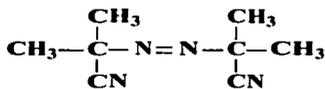
TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Trigonox-23

Ter-butylperoxineodecanoato

T[°C] para t _{1/2}		
0.1 h	1.0 h	10 h
84	64	46
A = 1.52 ¹⁴ [1/s]		
E _a = 115.47 [kJ/mol]		



AIBN

2,2'-Azobis(isobutironitrilo)

T[°C] para t _{1/2}		
0.1 h	1.0 h	10 h
101	82	64
A = 2.89 ¹⁵ [1/s]		
E _a = 130.23 [kJ/mol]		

En la Tabla 2.3 se presentan las estructuras químicas de los diferentes iniciadores así como los datos de tiempo de vida media a 3 temperaturas, el factor de Arrhenius [A] y la energía de activación [E_a]; todos los datos fueron proporcionados por el proveedor.

2.2 Síntesis y Copolimerización

2.2.1 Síntesis de colorantes heterocíclicos tipo perinona

Los compuestos heterocíclicos, itacoperinona [IP], tetrahidroftaloperinona [THFP], y hexahidroftaloperinona [HHFP] fueron sintetizados por el método a baja temperatura que se ilustra en la Figura 2.1, mismo que fue desarrollado en el marco del presente trabajo.

Así, a una solución de 1,8-diaminonaftaleno en DMF se le agregó una cantidad equimolar del anhídrido correspondiente [Tabla 2.4]. La solución se agitó durante 4 horas, pasado este tiempo se agregó una mezcla de piridina/anhídrido acético 50/50. La mezcla de reacción se agito por 2 horas, al termino de este tiempo se le agregaron 20 ml de agua para precipitar completamente el producto resultante. Los precipitados se filtraron, se secaron hasta peso constante y se purificaron por recristalización de etanol.

Tabla 2.4 Cantidades utilizadas de reactivo para la síntesis de los colorantes

Cromóforo	THFP	HHFP	Itaco
Anhídrido	tetrahidroftálico	hexahidroftálico	itacónico
[%]	25	23	20
1,8-diaminonaftaleno			
[%]	25	27	30
DMF			
[%]	35	35	35
Anh. acet./ Piridina (50:50)			
[%]	15	15	15

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

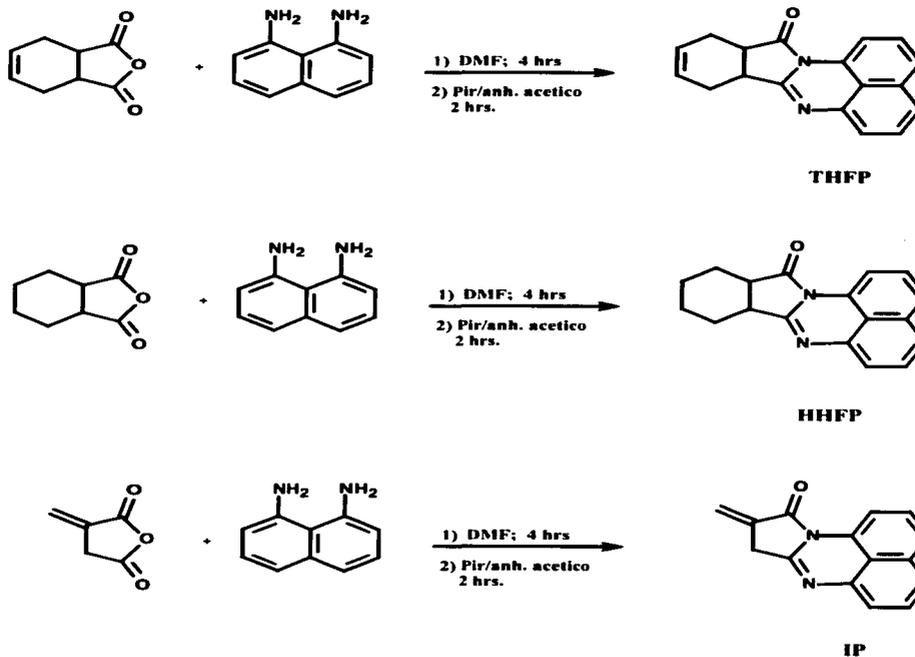


Figura 2.1 Síntesis de los compuestos heterocíclicos por el método a baja temperatura desarrollado en el presente trabajo.

Posteriormente, los cromóforos se caracterizaron por FTIR, UV-Vis, DSC, CG-Masas, RMN ^{13}C APT, además de determinar sus características electrónicas básicas ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, $\log \epsilon$, Φ_F , ΔU).

2.2.2 Homopolimerización de los colorantes heterocíclicos

La evaluación de la posible homopolimerización de la THFP e IP purificadas, se realizó preparando una solución al 10% en peso de los respectivos colorantes en Tolueno grado analítico, se adicionó 0.001% en peso de AIBN como iniciador. La mezcla de reacción se introdujo en un reactor de vidrio enchaquetado por donde circuló agua a 90 °C durante 24 horas, el medio de reacción se agitó con una propela impulsada por un motovariador. Al terminó del tiempo de reacción, el producto obtenido se precipitó en metanol frío, se filtro a vacío y se seco hasta peso constante. Posteriormente el precipitado se caracterizó por FTIR, UV-vis, CG-masas y DSC.

2.2.3 Reacciones de copolimerización

2.2.3.1 Copolimerización de los cromóforos heterocíclicos con estireno.

Las copolimerizaciones de THFP e IP con estireno se realizaron por polimerización vía radicales libres en masa como se ilustra en la Figura 2.2

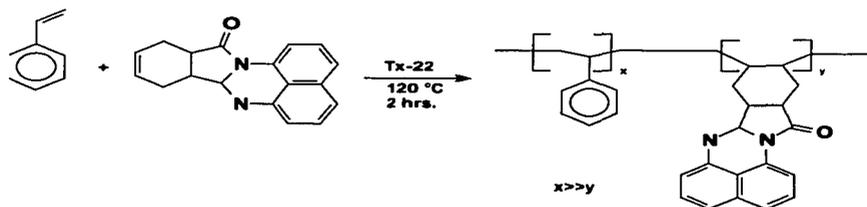
Para ello se utilizaron viales de 15 ml de capacidad a los cuales se les agregaron estireno, posteriormente el cromóforo cuya relación se muestra en la Tabla 2.5, el sistema se inertizó con nitrógeno gaseoso durante 10 minutos.

A la mezcla de reacción se le agregó 0.001% en peso de Trigonox-22 como iniciador. El cual fue utilizado tal como lo entrega el proveedor. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas a 120 °C. Transcurrido el tiempo de reacción, el copolímero obtenido se disolvió en cloroformo y se precipitó en etanol caliente, este paso se repitió 5 veces para eliminar el colorante que no reacciona; posteriormente el polímero obtenido se secó hasta peso constante.

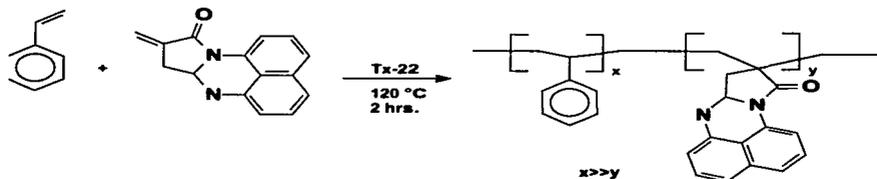
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.5 Cantidades utilizadas de estireno y cromóforo en las reacciones de copolimerización.

Composición estireno-THFP	Estireno [g]	Tetrahidroftaloperinona [g]
95/5	9.5	0.5
90/10	9.0	1.0
85/15	8.5	1.5
80/20	8.0	2.0
70/30	7.0	3.0
Composición estireno-IP	Estireno [g]	Itacoperinona [g]
98/2	9.8	0.2
97/3	9.7	0.3
95/5	9.5	0.5
90/10	9.0	1.0



2.3 a Copolimerización de estireno con tetrahidroftaloperinona



2.3 b Copolimerización de estireno con itacoperinona

Figura 2.2 Reacciones de copolimerización de estireno con los cromóforos

Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por FTIR, UV-vis, DSC, GPC y RMN ^{13}C APT como se describe en la siguiente sección.

2.2.3.2 Copolimerización de los cromóforos heterocíclicos con metacrilato de metilo.

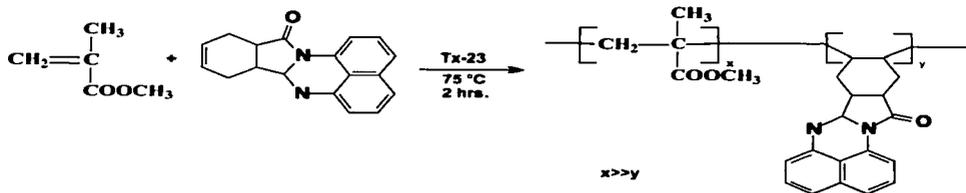
Las copolimerizaciones de tetrahidroftaloperinona e itacoperinona con MMA se realizaron por polimerización vía radicales libres en masa como se esquematiza en la Figura 2.3. Para ello se utilizaron viales de 15 ml de capacidad a los cuales se les agregaron MMA y posteriormente el cromóforo cuya relación se muestra en la Tabla 2.6. Cada vial se inertizó con nitrógeno gaseoso durante 10 minutos.

A la mezcla de reacción se le agregó 0.001% en peso de Trigonox-23 como iniciador. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas a 75 °C. Transcurrido el tiempo de reacción, el copolímero obtenido se disolvió en cloroformo y se precipitó en etanol caliente, este paso se repitió 5 veces para eliminar el colorante que no reacciona.

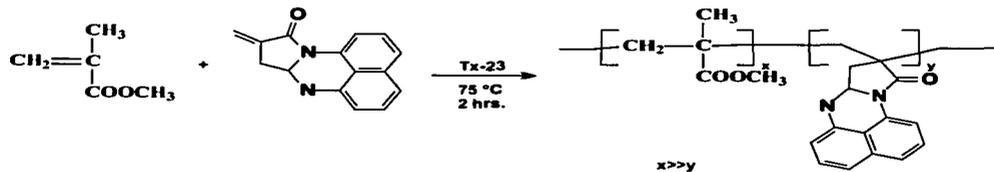
Tabla 2.6 Cantidades utilizadas de MMA y cromóforo en las reacciones de polimerización.

Composición MMA-THFP	MMA [g]	Tetrahidroftaloperinona [g]
95/5	9.5	0.5
90/10	9.0	1.0
85/15	8.5	1.5
Composición MMA-IP	MMA [g]	Itacoperinona [g]
98/2	9.8	0.2
97/3	9.7	0.3
95/5	9.5	0.5
90/10	9.0	1.0

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



2.4 a Copolimerización de MMA con tetrahydrofthaloperinona



2.4 b Copolimerización de MMA con itacoperinona

Figura 2.3 Reacciones de copolimerización de MMA con los colorantes heterocíclicos

Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por FTIR, UV-vis, DSC, GPC y RMN ^{13}C APT cuyos resultados serán discutidos en el siguiente capítulo.

2.2.3.3 Cinética de la polimerización de St y MMA con los cromóforos

El estudio cinético de las reacciones de copolimerización se realizó bajo las mismas condiciones de copolimerización para los diferentes sistemas, con la variante de agregar un blanco o estándar de estireno y uno de metacrilato de metilo, con el fin de comparar el efecto del colorante sobre la velocidad de reacción.

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo de química combinatoria denominado Parallel Pressure Reactor 48 (PPR-48 de Symix), el diseño de experimentos se realizó en el software Lybrary Studio del mismo equipo [Figuras 2.4 y 2.5]. Las muestras se prepararon en viales de 7 ml de capacidad, colocándoles 4 gramos de muestra. La agitación y temperatura se mantuvieron constantes durante todos los experimentos con ayuda del equipo.

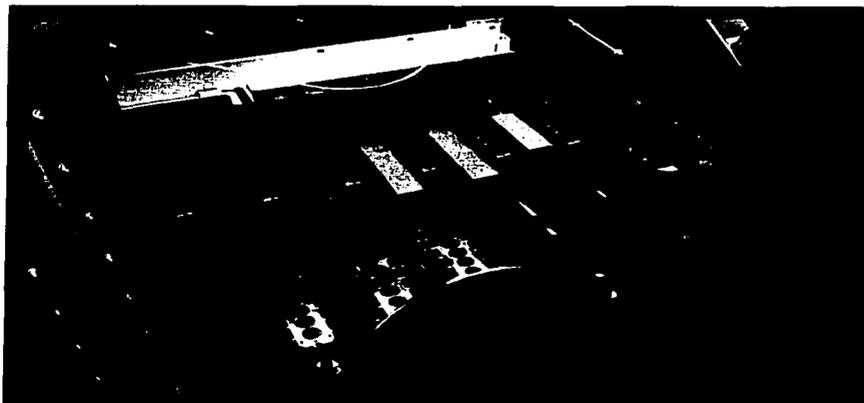


Figura 2.4 Sistema de 48-Reactores en Paralelo (PPR-48)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sistema de Reactor de 48 células (48 microreactores): vista de conjunto

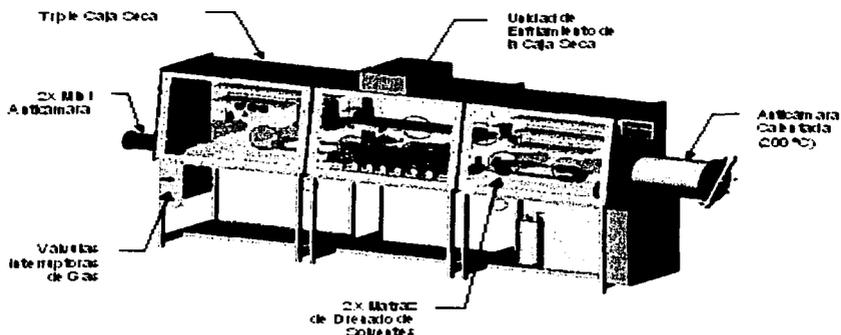


Figura 2.5 Sistema de polimerización combinatorio PPR 48

Se realizaron pruebas con 6 viales de la misma concentración de cromóforo, además del blanco. Se obtuvieron muestras cada 5 minutos las cuales se enfriaron en un baño de agua con hielo, se agregó 1 gota de solución de hidroquinona en etanol al 0.01 % en peso para inhibir la polimerización y se determinó la conversión por gravimetría; para lo cual se tomó 1 gramo de muestra, se disolvió en cloroformo y se precipitó en etanol, repitiendo el proceso hasta eliminar el colorante que no reaccionó, el polímero obtenido se seco hasta peso constante, el peso del polímero se divide entre el peso de la muestra y se multiplica por un factor de 100, con lo que se obtiene el porcentaje de sólidos que representa el porcentaje de conversión de cada muestra.

Una vez obtenidos los datos se realizó un gráfico de conversión vs tiempo para conocer el efecto de la concentración del cromóforo en la velocidad de polimerización.

2.3 Caracterización

Los colorantes heterocíclicos fusionados y los copolímeros obtenidos fueron caracterizados por análisis espectroscópico infrarrojo (FTIR), UV-visible y de emisión (fluorescencia), resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , espectrometría de masas, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) además de cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados se discutirán en el siguiente capítulo.

2.3.1 Determinación de Eficiencia cuántica, Φ_F , de los cromóforos

La eficiencia del proceso de fluorescencia es medida por la eficiencia cuántica.

La determinación de Φ_F comenzó con la elección del estándar correcto. Para ello se considero la absorbancia de los cromóforos, siempre es ventajoso elegir un estándar con bandas de absorción y emisión próximas al colorante y excitar ambos compuestos a la misma longitud de onda. La medición de la absorbancia es mas precisa cuando se toma sobre una meseta que sobre la punta del espectro, excepto cuando se utiliza un espectrofotómetro de diodo. Por lo anterior se eligió al coumarin 6H [59,60] y coumarin 152 [60,61] como estándares para THFP y HHFP; y a la Rhodamine 6G como estándar para la itacoperinona [59,60] [ver Figuras 2.6 a 2.8].

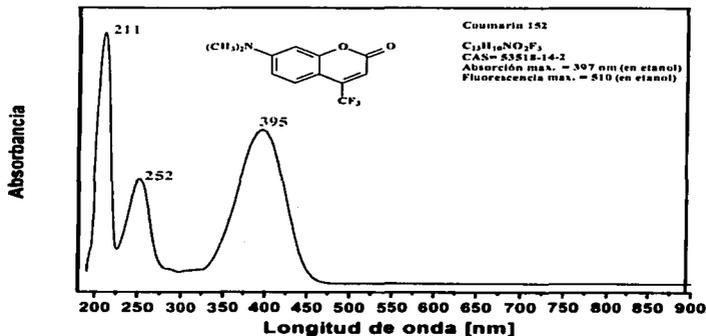


Figura 2.6 Espectro de absorción y características del coumarin 152

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

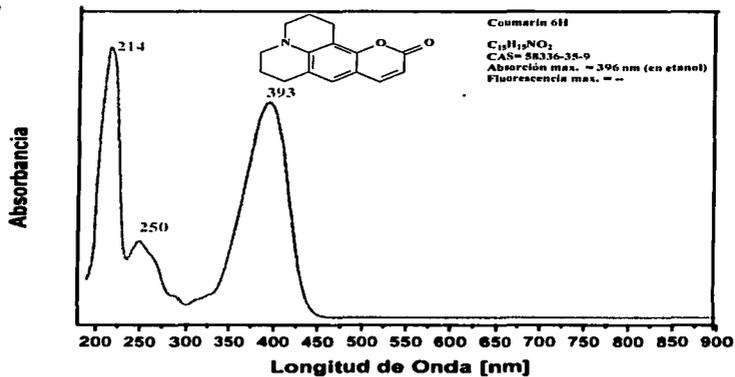


Figura 2.7 Espectro de absorción y características del coumarin 6H

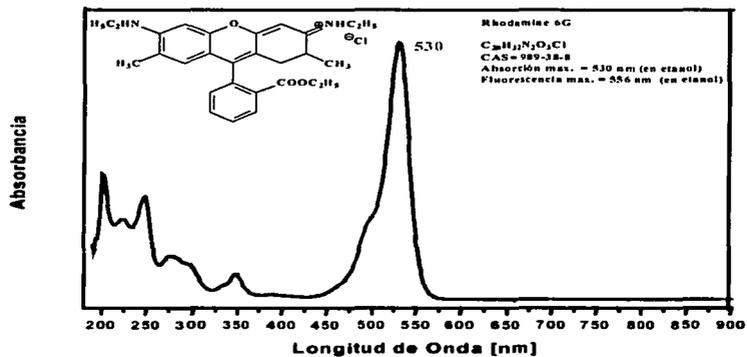


Figura 2.8 Espectro de absorción y características de la Rhodamine 6G

Una vez que se seleccionaron los estándares, se prepararon soluciones a concentración 0.001 M de estos y de los cromóforos, se determinó la absorbancia de cada uno en un espectrofotometro UV-Vis Hewlett Packard modelo 8453, utilizando etanol grado analítico. De la información obtenida de los espectros de absorción se determinó que la longitud de onda de excitación para la THFP y HHFP sería de 350 nm y la longitud de onda de excitación para la itacoperinona de 500 nm. Finalmente, se obtuvieron los espectros de emisión de las soluciones en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS50B, trabajando a las longitudes de onda de excitación seleccionadas. Los espectros de emisión de las soluciones sirvieron para medir el área bajo la curva por integración utilizando el software del espectrofluorómetro.

La absorbancia ideal para medir la fluorescencia esta situada entre 0.05 y 0.04, cuando la absorbancia esta por encima de 0.05 la intensidad de emisión no puede ser asumida como proporcional a la concentración del analito. Por otra parte, si la concentración es muy baja, las impurezas del medio pueden ser significativas con respecto a la cantidad del analito [34].

Una vez obtenidos los datos de eficiencia cuántica del estándar [Φ_F [s]], absorbancia [A], área bajo la curva [F], tanto del estándar [s] como de nuestra muestra [x] e índice de refracción [n] del disolvente utilizado, se empleó la ecuación (1) para determinar la eficiencia cuántica de los cromóforos heterocíclicos fusionados.

$$\Phi_{F[x]} = \left(\frac{A_s}{A_x} \right) \left(\frac{F_x}{F_s} \right) \left(\frac{n_x}{n_s} \right)^2 \Phi_{F[s]} \dots\dots\dots(1)$$

2.3.2 Espectroscopia infrarroja [FTIR]

Los análisis por espectroscopia infrarroja se realizaron en un equipo FTIR *Equinox 55* de Bruker con una resolución de 2 cm^{-1} con 20 barridos para cada muestra. Las muestras de colorantes y compuesto modelo completamente secas fueron analizadas en forma de pastilla utilizando KBr como soporte. Los polímeros fueron analizados como películas de entre 5 y $20\ \mu\text{m}$ de espesor.

Este análisis permite identificar los grupos funcionales presentes en los cromóforos, además proporciona una evidencia de la existencia de un enlace covalente entre la cadena polimérica y los cromóforos.

2.3.3 Espectrometría de masas

Los análisis se realizaron en un cromatografo de gases HP 6890 con pirolizador acoplado a un espectrómetro de masas HP 5973 y con una fuente de impacto de iones de 70 eV. Se utilizaron 5 miligramos de muestra sólida para los análisis, la muestra fue pirolizada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ paso al inyector cuya temperatura inicial era de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y se calentó hasta $260\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo una isoterma a $260\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min.

Estos análisis ayudaron a elucidar las estructuras de los compuestos heterocíclicos, además, permitieron comprobar la copolimerización de MMA con THFP.

2.3.4 Termogravimetría [TGA]

Estas mediciones se realizaron en un analizador Termogravimétrico de alta resolución Q500 de TA instruments. Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. en un intervalo de temperatura de 25 a 550 °C, se utilizaron 40 mg de muestra sólida para los análisis.

2.3.5 Espectroscopia UV-visible

Los análisis por espectroscopia UV-visible fueron hechos en un espectrofotómetro *Cary 400* de Varian. Todos los análisis se realizaron utilizando disoluciones del cromóforo en cuestión en etanol para medir la eficiencia cuántica y en THF para medir la inserción de cromóforo en la cadena del polímero ya que éste no es soluble en etanol. Las concentraciones se determinaron en un intervalo que cumpliera la ley de Lambert-Beer. Se utilizaron disolventes de pureza grado espectroscópico además de utilizar celdas de cuarzo de 1 cm de espesor. El barrido se realizó en el intervalo de 200 a 900 nm.

Estos análisis se realizaron para poder medir las propiedades ópticas básicas de los cromóforos (eficiencia cuántica, desviación de Stokes y coeficiente de extinción); así como para conocer la cantidad de cromóforo insertado químicamente en la cadena del respectivo polímero.

2.3.5.1 Determinación del coeficiente de extinción $[\epsilon]$ de los cromóforos

Para determinar el coeficiente de extinción $[\epsilon]$ de los compuestos en cuestión se realizó una curva de calibración para cada perinona, realizaron soluciones de los distintos compuestos en THF cuya concentración satisficiera la ley de Lambert-Beer, posteriormente se obtuvo la absorbancia de cada solución en el espectrofotómetro UV-vis, una vez obtenidos los datos se hizo una gráfica de concentración vs absorbancia cuyo análisis por regresión lineal nos proporcionó el valor de $[\epsilon]$ para cada perinona según la ecuación (2).

$$A = \epsilon l C \dots\dots\dots(2)$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción en $\text{lt mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, l es el espesor de la celda de cuarzo en cm y C es la concentración en mol lt^{-1} .

El coeficiente de extinción nos da información sobre las propiedades ópticas del cromóforo,

2.3.6 Espectroscopia de Fluorescencia

Los análisis por espectroscopia de fluorescencia se realizaron en un espectrofotómetro *Perkin Elmer LS-50B* con unidad óptica incorporada a una fuente de xenón de 8.3 watt (50 Hz); un monocromador para excitación en un intervalo de 200 a 800 nm y otro monocromador para emisión en el intervalo de 200 a 650 nm.

Los análisis se realizaron utilizando disoluciones del cromóforo en cuestión en etanol y en el caso de los copolímeros se realizaron las mediciones utilizando películas entre 5 y 20 μm de espesor.

Las mediciones por espectroscopia de fluorescencia nos permitieron conocer la longitud de onda de emisión de los cromóforos para medir eficiencia cuántica y desplazamiento de Stokes; y la longitud de emisión de los copolímeros lo cual es indicativo de fluorescencia provocada por la presencia del cromóforo en la cadena polimérica.

2.3.7 Resonancia Magnética Nuclear [RMN]

Los análisis por resonancia magnética nuclear se llevaron a cabo en un equipo Varian Unity 300 utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Las asignaciones se hicieron con ayuda de chemwindow®, software de Biorad Laboratories.

Los análisis se realizaron para complementar la identificación de la estructura de los cromóforos, con ayuda de otras técnicas. Además de comprobar la inserción química de tales cromóforos en la cadena polimérica.

2.3.8 Cromatografía de Permeación en Gel [GPC]

Para conocer el peso molecular de los copolímeros obtenidos y compararlos con el peso molecular de los homopolímeros de estireno y MMA se utilizó la técnica de GPC, esta información nos permite conocer el efecto del cromóforo sobre el peso molecular de copolímero en cuestión entre otras cosas.

Las mediciones de peso molecular se realizaron en un equipo con un inyector Waters 717 plus autosampler, un detector de índice de refracción Waters 410-N-411 y columnas Styragel HR3(10^3 - 10^4 dalton), HR4(10^4 - 10^5 dalton) y HR5(10^5 - 10^6 dalton). Las muestras se diluyeron en THF grado analítico y los pesos moleculares se refirieron a estándares de poliestireno.

2.3.9 Calorimetría Diferencial de Barrido [DSC]

El punto de fusión de los compuestos heterocíclicos fusionados así como la temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un calorímetro TA Instruments modelo Q1000.

Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. el peso de la muestra no sobrepaso los 10 mg.

El intervalo de temperatura para los cromóforos fue de 25 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, y para los polímeros fue de 25 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.10 Determinación de nitrógeno en polímero por el método de Kjeldahl

Este análisis se realizo con el fin de determinar la cantidad de cromóforo que se inserto químicamente en la cadena de poliestireno y PMMA respectivamente, para ello se utilizo copolímero precipitado 7 veces para asegurarnos que no existía perinona residual.

Posteriormente se peso 1 gramo de copolímero y se agrego al frasco Kjeldahl además de agregar 11 gramos de K_2SO_4 , 2 gramos de CuSO_4 y 25 ml de H_2SO_4 concentrado.

El frasco se colocó en el equipo Kjeldahl y se calentó vigorosamente con agitación ocasional hasta que la solución se torno de color verde, dejando 15 minutos mas la digestión.

Una vez enfriado el contenido del frasco se traslado éste a un matraz, agregándole 250 ml de agua, 50 ml de solución de NaOH al 50% en peso y una perla de zinc metálico, se procedió a destilar, recibiendo el amoniaco destilado en un frasco que contenía 50 ml de ácido bórico y 6 gotas de indicador mixto.

Se destilo amoniaco hasta que el destilado fuera neutro; esta muestra se tituló con una solución de HCl 0.1 N.

Además se procedió de la misma forma con una muestra de colorante que sirvió de estándar. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CAPÍTULO

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

REPRODUCIBLES DE LOS RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE LOS AUTORES

RECIBIDO EN EL
MAYO DE 1958

Capítulo 3. Resultados y Discusión

La primera parte de este trabajo comprende la síntesis y caracterización de los nuevos cromóforos heterocíclicos fusionados, así como sus propiedades ópticas básicas y fluorescentes. La segunda parte describe el estudio de la copolimerización de estos cromóforos con estireno y MMA, así como las propiedades ópticas de los copolímeros obtenidos.

3.1 Síntesis de los colorantes tipo perinona

La posibilidad de insertar químicamente moléculas coloridas o fluorescentes a las cadenas de polímero ya ha sido evaluada en un trabajo anterior realizado por Granados & Likhatchev [21-24]. En dicho trabajo estos autores evaluaron un nuevo enfoque sintético para la obtención de perinonas cuya característica principal es la adición de un doble enlace potencialmente polimerizable.

En este trabajo se realizaron algunos ajustes a la ruta sintética a baja temperatura para la obtención de perinonas, eliminando un paso de su método y obteniendo los mismos rendimientos. De esta manera se ha logrado obtener 3 nuevos compuestos heterocíclicos fusionados que se suman a los ya descritos por estos autores.

Para obtener los cromóforos se utilizó una variante del método de síntesis a baja temperatura, para la obtención de maleiperinona, succinilperinona y norbonilenperinona, pues en este método, primero aíslan el precursor de ácido amíco que se obtiene después de mezclar los respectivos anhídridos y el 1,8-diaminonaftaleno en THF y 4 horas de agitación a temperatura ambiente [Figura 3.1]

En este trabajo se disolvió el respectivo anhídrido y el 1,8-diaminonaftaleno en N,N-dimetilformamida [DMF] y la mezcla se agitó 4 horas a temperatura ambiente, formándose el precursor de ácido amico el cual no es aislado como en el primer método de síntesis a baja temperatura, posteriormente se agrega la mezcla de piridina/anhídrido acético al igual que en el primer método. Con esta ruta alternativa se evita el uso de THF y se obtienen los mismos rendimientos que con el método anterior.

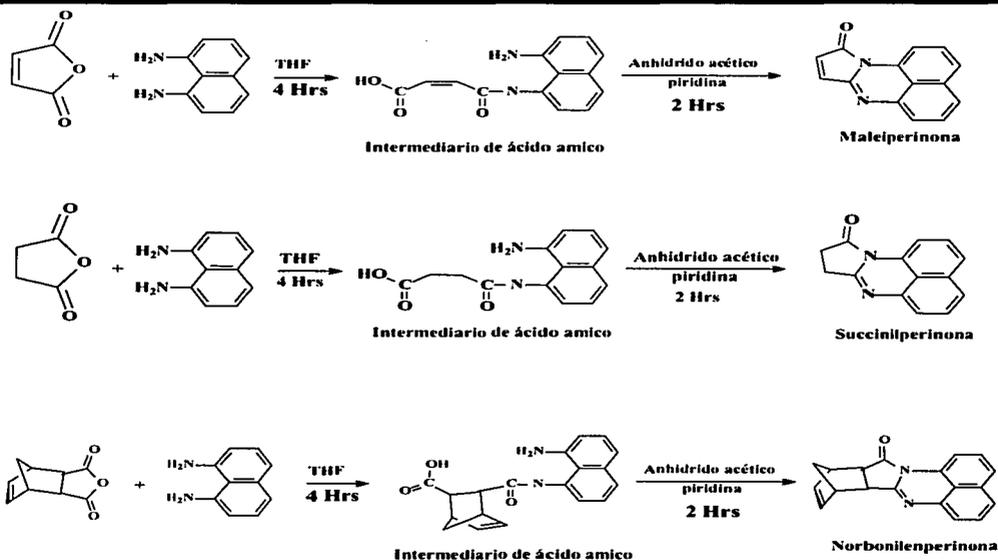


Figura 3.1 Descripción del método de síntesis a baja temperatura para la obtención de perinonas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Además de obtener maleiperinona, succinilperinona y norbonilenperinona ya descritas en otro trabajo, se sintetizaron con esta variante del método, 3 nuevos compuestos heterocíclicos que por simplicidad los denominaremos como, tetrahidroftaloperinona (THFP), hexahidroftaloperinona (HHFP) e itacoperinona (IP) [Figura 3.2].

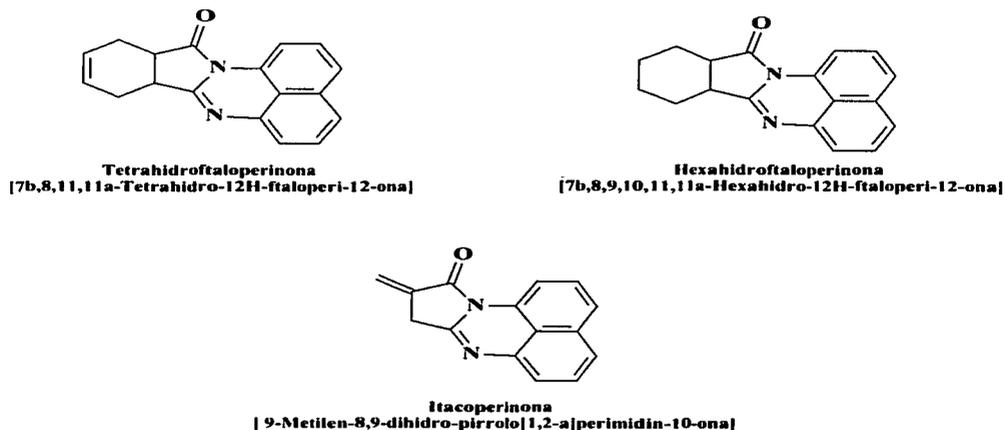
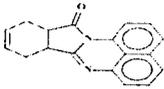
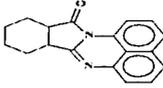
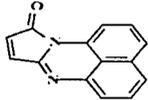
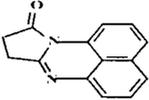
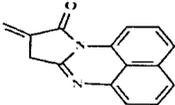
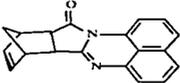


Figura 3.2 Estructura química y nombres IUPAC para las perinonas sintetizadas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Tabla 3.1 se proporciona algunos resultados de los cromóforos heterocíclicos sintetizados por el método a baja temperatura, así como de los cromóforos ya reportados por Granados [24].

Tabla 3.1 Compuestos heterocíclicos fusionados obtenidos por el método a baja temperatura

 <p>Tetrahydroftaloperinona P.F.= 151 °C $\epsilon = 12\ 232$ Rend.= 90%</p>	 <p>Hexahydroftaloperinona P.F.= 55 °C $\epsilon = 13\ 727$ Rend.= 60%</p>
 <p>Maleiperinona P.F.= 161 °C $\epsilon = 6\ 300$ Rend.= 98%</p>	 <p>Succinilperinona P.F.= 176 °C $\epsilon = 12\ 368$ Rend.= 68%</p>
 <p>Itacoperinona P.F.= 166 °C $\epsilon = 6\ 997$ Rend.= 65%</p>	 <p>Norbonilperinona P.F.= 148 °C $\epsilon = \text{---}$ Rend.= 62%</p>

Comparando el rendimiento de los cromóforos obtenidos por el método de síntesis descrito en este trabajo con el rendimiento que reporta Zimmer con el método de ciclación intramolecular de Wittig para la maleiperinona, la succinilperinona y la tetrahydroftaloperinona y cuyo método lo describimos en el capítulo 1 de este trabajo, se observó que nuestro método además de aportar sencillez en el procedimiento y bajo costo en el proceso nos brinda mejores rendimientos para la obtención del producto, ya que mientras Zimmer ofrece el 25% de rendimiento con su proceso el nuestro arroja más del 90 % de rendimiento.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3.1.1 Confirmación de estructura química de los cromóforos

Para determinar la estructura de los cromóforos sintetizados por el método de baja temperatura se emplearon diversas técnicas analíticas ya descritas en el capítulo anterior. La integración de estas técnicas nos permitió identificar la estructura de nuestros cromóforos.

Los análisis por espectroscopia de infrarrojo se realizaron con el propósito de identificar los grupos funcionales presentes en los cromóforos y junto con los demás análisis poder afirmar que se obtuvo el compuesto deseado. Una vez obtenido el espectro característico para cada compuesto, se identificaron las bandas correspondientes a cada grupo funcional con la ayuda de tablas de datos espectrales [62]. De esta manera se asignaron las señales para cada compuesto obteniendo los siguientes resultados:

Tetrahidroftaloperinona: La Figura 3.3 ilustra el espectro FTIR para la THFPF en el cual se muestran las señales características esperadas para la estructura propuesta; una señal a 3010 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $=\text{C-H}$, una señal a 1716 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace C=O , una señal en 1634 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace C=N , una absorción a 1582 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética de los anillos heterocíclicos y una absorción a 1413 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace C-N .

Hexahidroftaloperinona: La Figura 3.4 muestra el espectro FTIR para la HHFP en el cual se presentan las señales características esperadas para la estructura propuesta; una señal a 2933 cm^{-1} y 2864 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $-\text{C-H}$, una señal a 1716 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace C=O , una señal en 1654 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace C=N , una absorción a 1591 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética de los anillos heterocíclicos y una absorción a 1402 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace C-N .

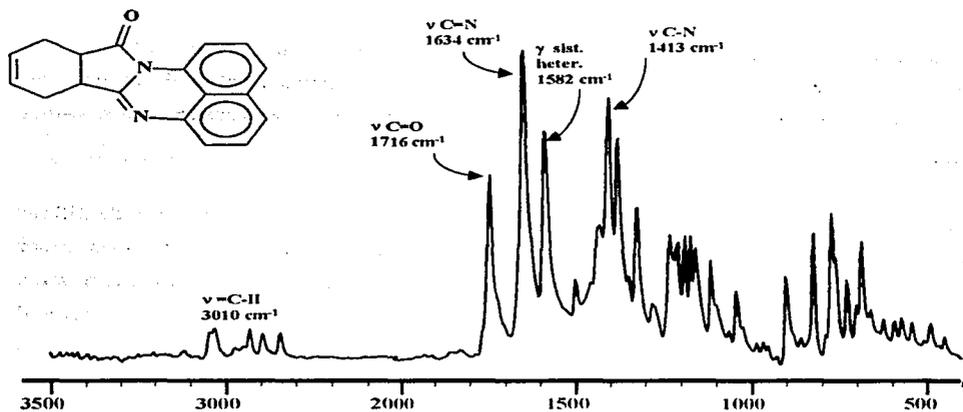


Figura 3.3 Espectro de Infrarrojo de la tetrahydrofthaloperinona

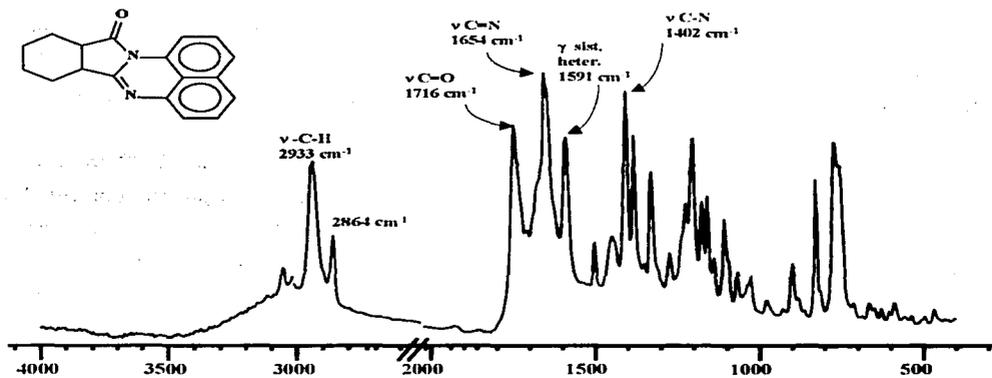


Figura 3.4 Espectro FTIR de la hexahydrofthaloperinona

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Itacoperinona: El espectro FTIR de la itacoperinona se presenta en la Figura 3.5 y muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta; una señal a 2923 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $=\text{C-H}$, una señal a 825 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$, una señal a 1712 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$, una señal en 1635 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{N}$, una absorción a 1589 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética de los anillos heterocíclicos y una absorción a 1415 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $\text{C}-\text{N}$.

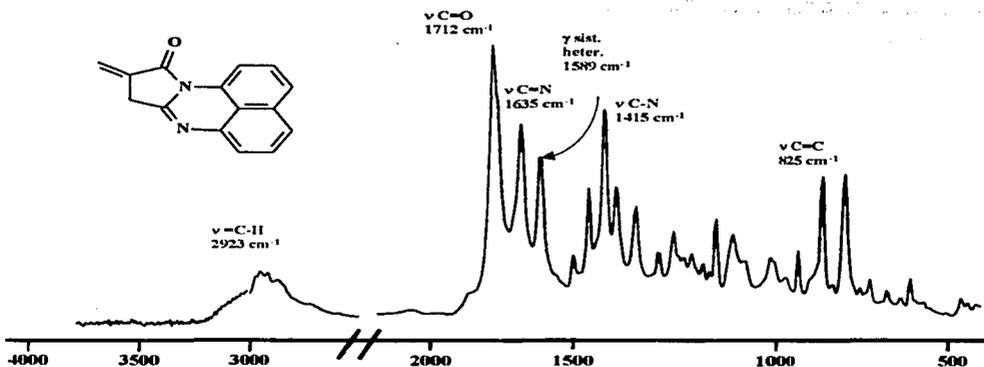


Figura 3.5 Espectro FTIR de la itacoperinona

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otra parte los resultados de espectrometría de masas muestran el ion molecular esperado con una relación de m/z de 274 para la THFP, 276 para HHFP y 222 para la itacoperinona [Figura 3.6]

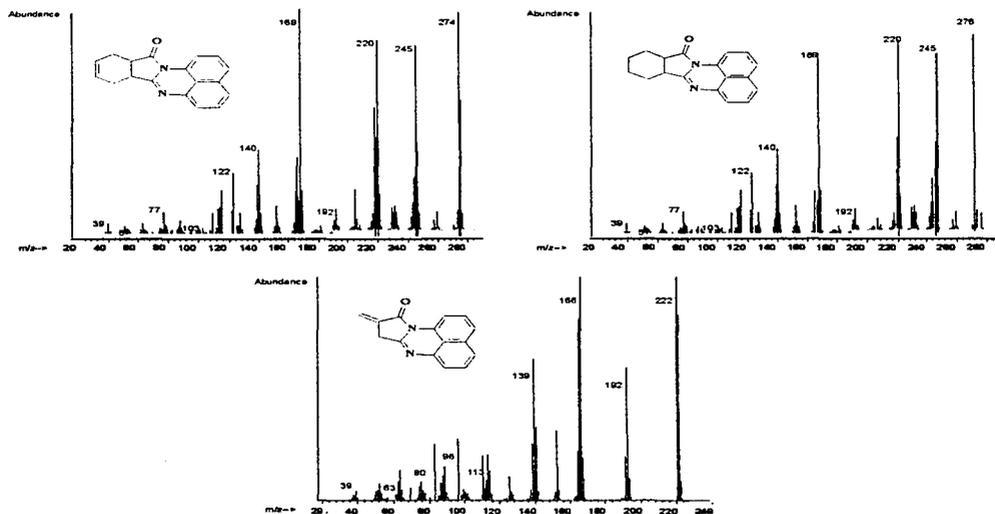


Figura 3.6 Espectros de masas de los cromóforos

Por ultimo y para complementar la identificación de los cromóforos, en las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se presentan los espectros de RMN ^{13}C APT de la THFP, HHFP e IP respectivamente, en dichas figuras se presentan la asignación de señales y desplazamientos para cada una molécula de cromóforo.

TESIS CON
FOLLA DE ORIGEN

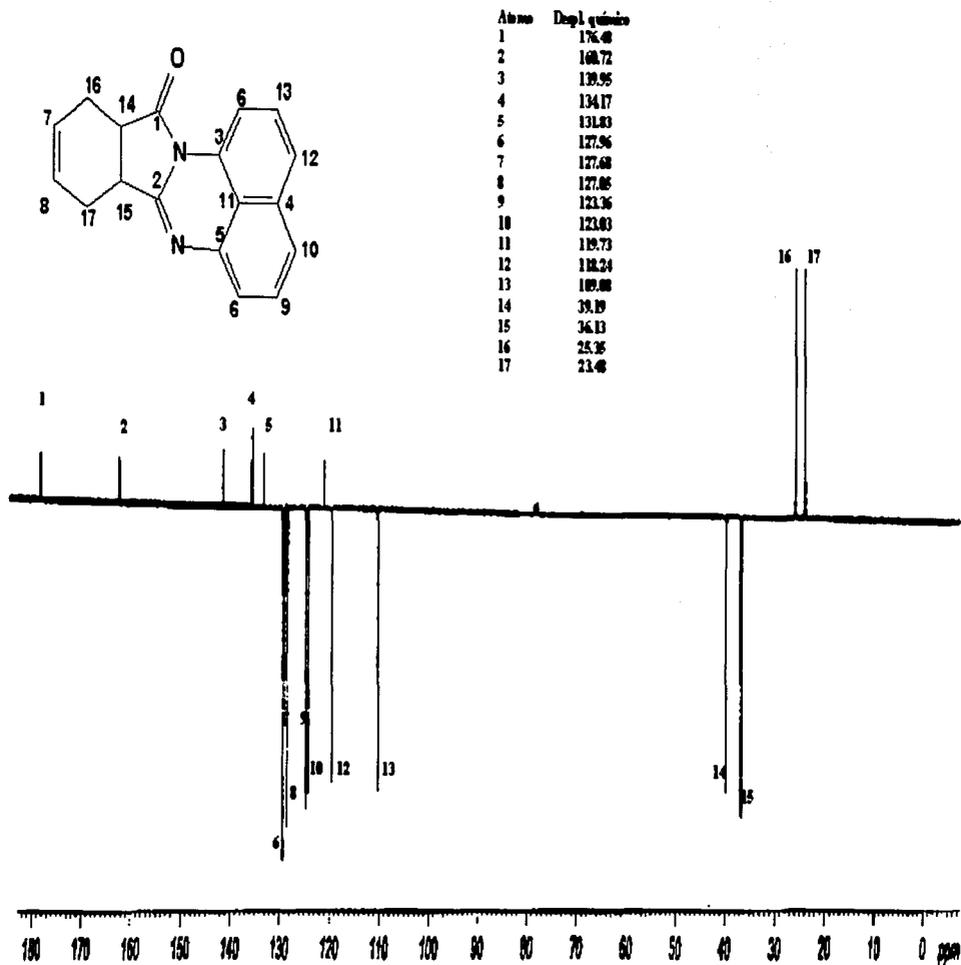
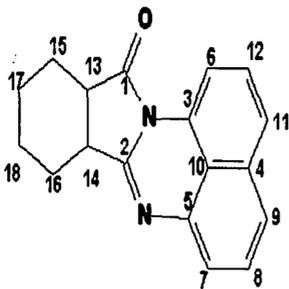


Figura 3.7 Espectro RMN ¹³C APT de la tetrahidrofaloperinona

ANÁLISIS CON
FALDA DE ORIGEN



Átomo	Despl. químico
1	175.75
2	159.95
3	139.86
4	134.31
5	132.18
6	129.83
7	127.19
8	123.23
9	123.18
10	120.84
11	118.53
12	109.88
13	-8.38
14	37.29
15	26.45
16	23.11
17	22.10
18	22.84

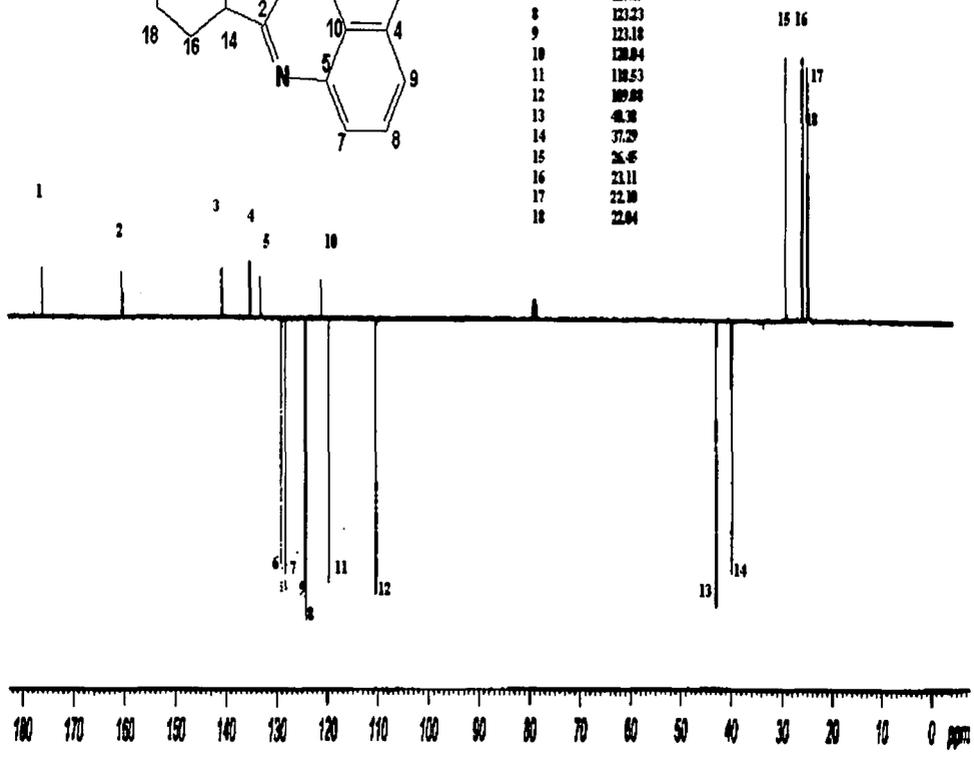


Figura 3.8 Espectro RMN ¹³C APT de la hexahidrofaloperinona

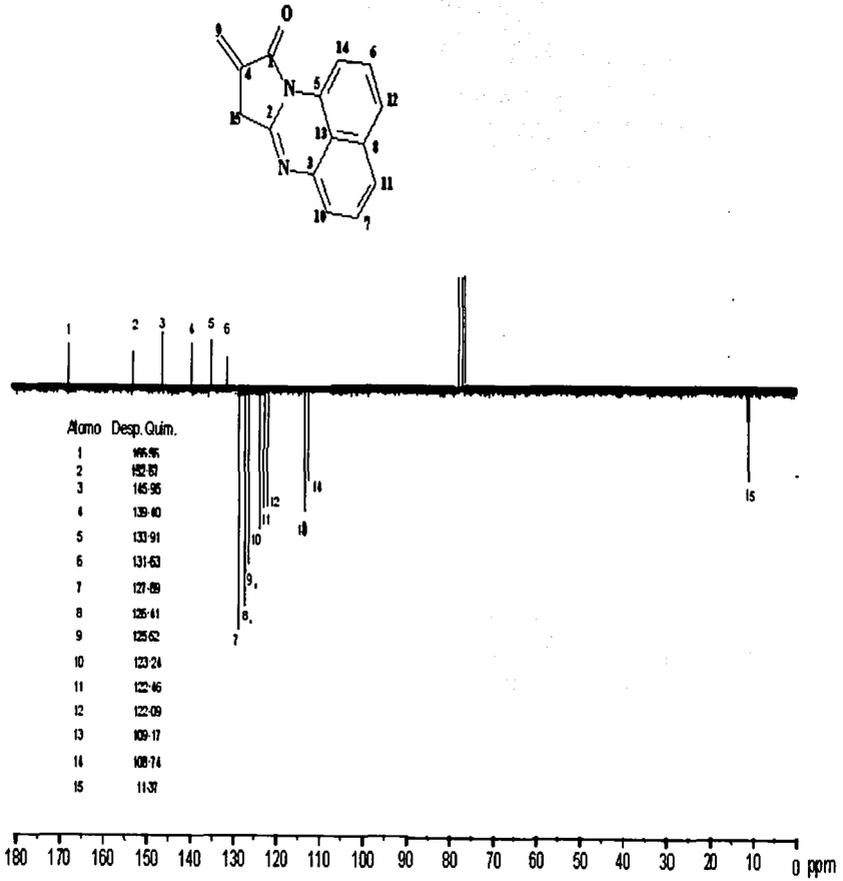


Figura 3.9 Espectro RMN ¹³C APT de la itaconoperinona

TRABAJO CON FALLA DE ORIGEN

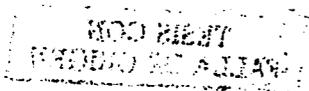
Los resultados anteriormente presentados nos indican que partiendo del método de síntesis a baja temperatura es posible obtener compuestos heterocíclicos fusionados (cromóforos) con un doble enlace que podría participar en reacciones de copolimerización.

3.1.2 Propiedades térmicas de los cromóforos

Los puntos de fusión que se reportan en la Tabla 3.1 se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La Figura 3.10 presenta las curvas de DSC para cada cromóforo, en ellas se denota el pico endotérmico característico de una fusión; estas curvas también muestran la pureza de los cromóforos siendo la THFP la de mayor pureza.

Por otra parte, los puntos de fusión de los cromóforos se obtuvieron por el método capilar, encontrándose una diferencia de ± 2 °C entre cada método. Además, los puntos de fusión mostrados en la Tabla 3.1 coinciden con los esperados, algunos de los cuales son reportados por Zimmer [13].

En la Figura 3.11 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico (TGA), en donde se observan las curvas que representan la descomposición de los cromóforos en una sola fase, aquí podemos apreciar los límites de estabilidad del cromóforo, observamos que los cromóforos comienzan a perder peso después de su punto de fusión, 150 °C para la THFP y 130 para la IP; la degradación inicia por encima de los 160 °C en el caso de la THFP y 140 °C en el caso de la IP.



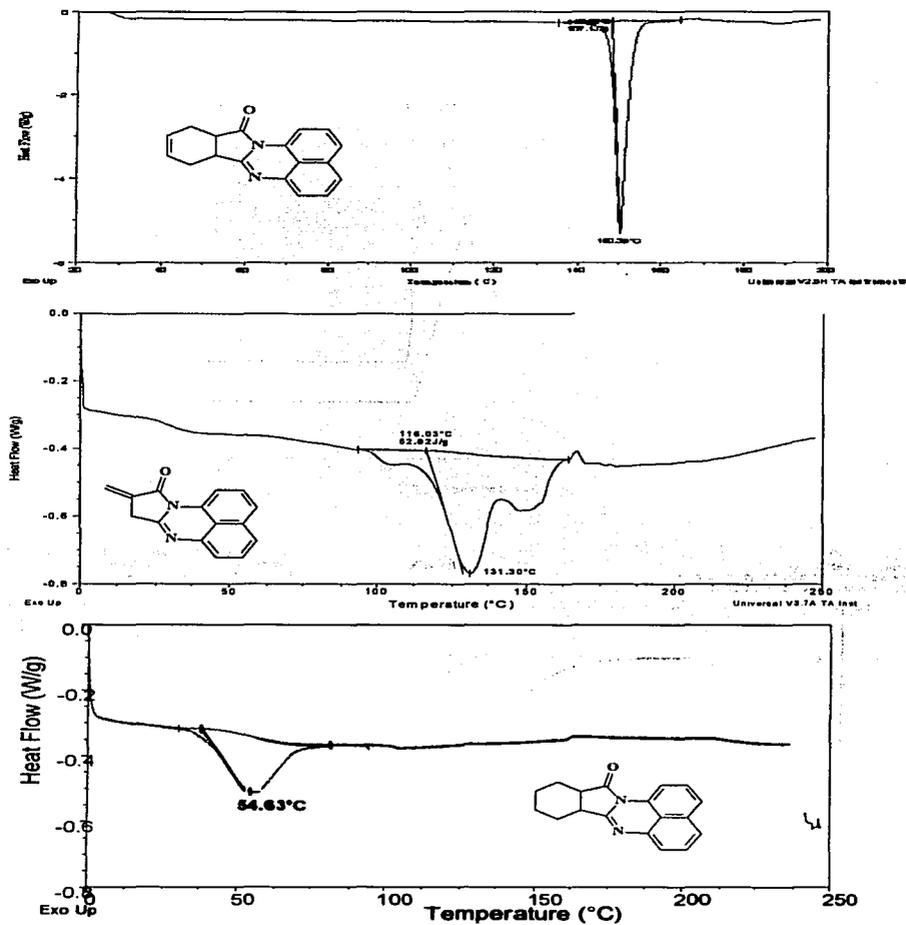
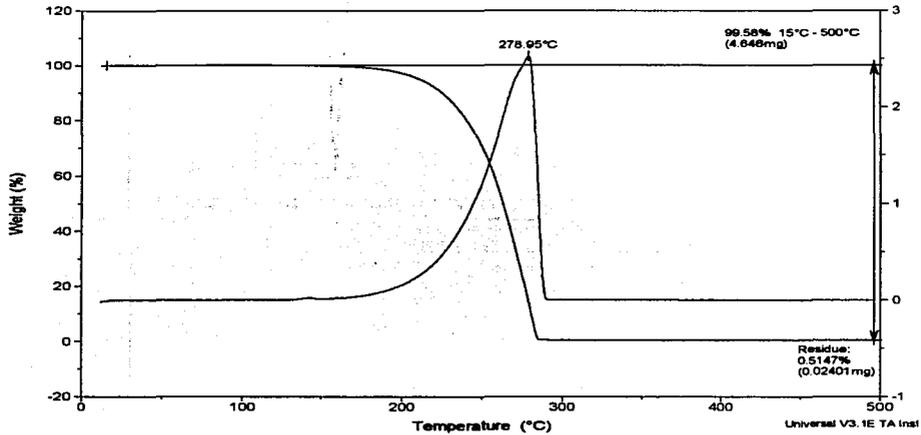


Figura 3.9 DSC de los cromóforos en los cuales se muestra su punto de fusión

Sample: THFP
 Size: 4.6660 mg
 Method: TAMB-500°C @10°C/min
 Comment: Flujo de Nitrogeno 100 mL/min,

TGA

File: C:\TAIData\TGATESISTAS\SBRYTHFP
 Operator: Ma. Dolores Beeza
 Run Date: 20-Dec-02 13:20
 Instrument: TGA Q500 V2.27 Build 112



Size: 5.6270 mg
 Method: TAMB-500°C @10°C/min
 Comment: Flujo de Nitrogeno 100 mL/min,

TGA

File: C:\TAIData\TGATESISTAS\SBRYTHFP
 Operator: Ma. Dolores Beeza
 Run Date: 20-Dec-02 18:45
 Instrument: TGA Q500 V2.27 Build 112

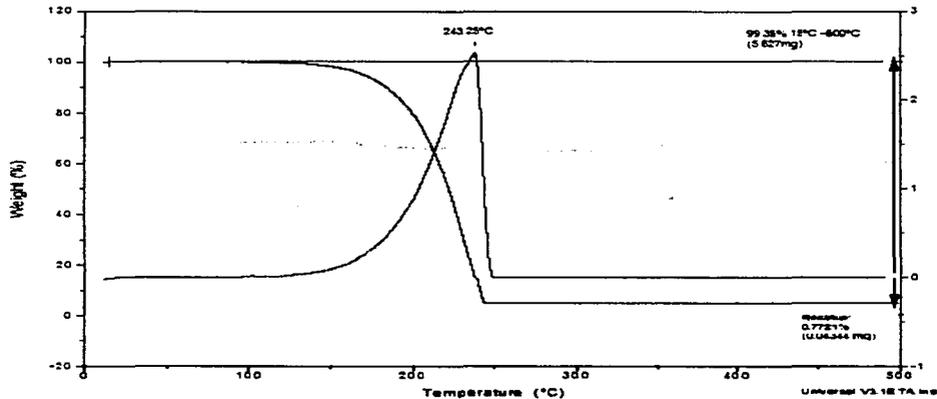


Figura 3.11 Análisis termogravimétrico (TGA) de la THFP e IP

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En ambos casos la primera derivada de la curva nos confirma la degradación en una sola fase, esta se obtiene con el fin de encontrar alguna otra fase que no se fácilmente apreciable.

La información de la estabilidad térmica de los cromóforos es de gran utilidad a la hora de planear las reacciones de copolimerización, ya que esta información nos permitirá conocer a que temperatura podemos trabajar sin que el cromóforo comience a degradarse.

3.1.3 Propiedades ópticas de los cromóforos

En la Tabla 3.2 se presentan las propiedades ópticas básicas de los cromóforos sintetizados con el método a baja temperatura. Los resultados se obtuvieron a partir de disoluciones de los cromóforos en etanol. En la Tabla 3.2 también se presentan los valores de absorción máxima en el estado fundamental ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$), la mitad del ancho de la banda de absorción ($\Delta\nu_{1/2}$), el logaritmo del coeficiente de extinción ($\log \epsilon$) y la fuerza de oscilador (f).

Tabla 3.2 Propiedades ópticas básicas de los cromóforos THFP, HHFP, IP, MP, SP y NI

Cromóforo	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\log \epsilon$	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	f
THFP	331	4.0874	5293	0.2796
HHFP	331	4.1375	5385	0.3193
Itacoperinona, IP	480	3.8449	4427	0.1338
Maleiperinona, MP	480	3.7993	4710	0.1281
Succinilperinona, SP	331	4.0922	5309	0.2836
Naftalimida, NI [52]	401	4.0080	5023	0.2210

Los valores de fuerza de oscilador son una medida de la intensidad de color y fueron calculados para los cromóforos investigados utilizando la fórmula [63]:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \Delta\nu_{1/2} \epsilon_{\max}$$

donde ϵ es el coeficiente de extinción en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ obtenido según la respectiva curva de calibración que se presenta en la Figura 3.13; y $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho de la banda de absorción en cm^{-1} a $\epsilon_{\max}/2$.

Tanto mayor es el valor del parámetro f , mayor es la intensidad de la transición electrónica, y por lo tanto, del color observado. De los valores de la Tabla 3.2, observamos que las transiciones electrónicas son muy parecidas entre la MP y la IP como era de esperarse, y lo mismo ocurre entre las transiciones electrónicas de la THFP, HHFP y SP, lo cual indica que el doble enlace alejado del anillo heterocíclico en la THFP no juega un papel importante en dichas transiciones.

En la Tabla 3.2 también se presentan los valores de absorción máxima y $\log \epsilon$, los cuales se obtienen por espectroscopia UV-vis. Como ya sabemos, la absorción molecular en la región UV y visible del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula. La absorción de energía está cuantizada, dando como resultado una elevación de los electrones en los orbitales desde el estado fundamental a orbitales de energía más altos en un estado excitado. La energía total de una molécula es la suma de sus energías (electrónica, vibracional y rotacional). La energía absorbida en la región UV produce cambios en la energía electrónica de la molécula dando como resultado transiciones de los electrones de valencia; estas transiciones consisten en la excitación de un electrón de un orbital molecular ocupado (normalmente un orbital p no enlazado o un orbital π de enlace) al siguiente orbital de energía más alto (un orbital de antienlace π^* o σ^*).

En la Figuras 3.12 y 3.13 se muestran los espectros de absorción UV-vis para la THFP, HHFP, IP, MP y SP. Para el caso de la MP y la IP observamos en ambos espectros de absorción UV-vis un máximo a 226-229 nm, que sugiere una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas etilénicas (bandas E) del anillo aromático del naftaleno [64], un máximo a 293-296 nm que sugiere una transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ hacia el anillo aromático del naftaleno y una banda de absorción a 480 nm producto del complejo de transferencia de carga de los electrones π del doble enlace de los cromóforos hacia el anillo heterocíclico.

En los complejos de transferencia de carga siempre hay un donador y un aceptor de electrones. El donador puede donar un par de electrones sin compartir (donador n) o un par de electrones en un orbital π de un doble enlace o sistema aromático (donador π). Una prueba de la presencia de un complejo de transferencia de carga es el espectro electrónico (llamado espectro de transferencia de carga). Debido a que el primer estado excitado del complejo de transferencia de carga esta relativamente cercano al estado fundamental, existe un pico en la región UV-vis y el complejo muchas veces esta coloreado. [65, 66]

En el caso de la THFP y HHFP sus espectros UV-vis presentan máximos de absorción parecidos a la succinilperinona, los máximos presentados para estos compuestos en el intervalo de 220 a 240 nm sugieren una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas E del anillo aromático del naftaleno y el máximo de absorción a 331 nm presente también en los tres compuestos sugiere una transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ hacia el anillo aromático del naftaleno.

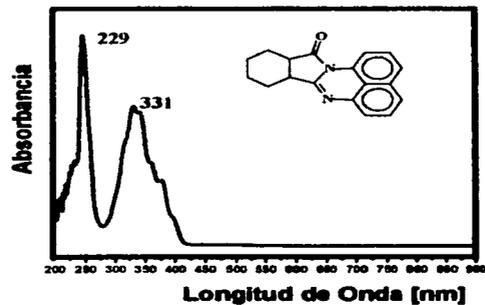
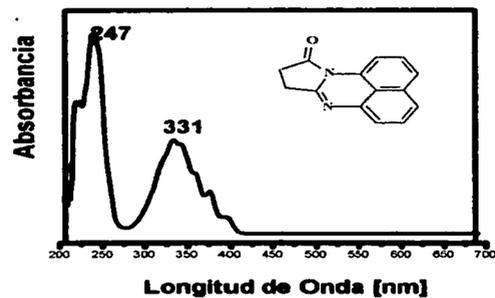
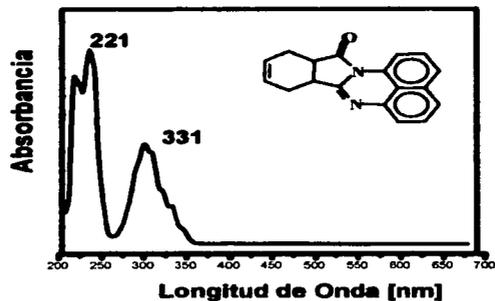


Figura 3.12 Espectros UV-vis de los cromóforos THFP, SP y HHFP

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

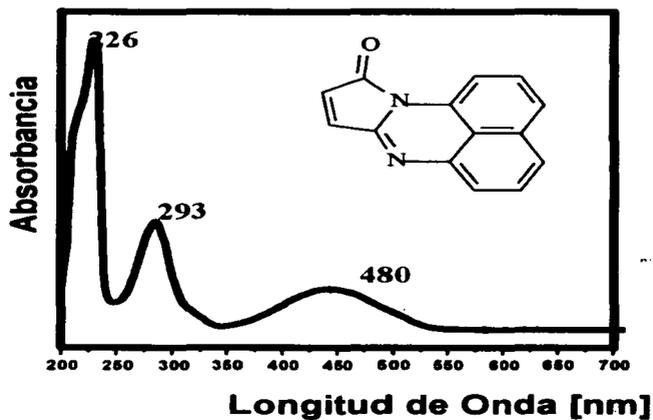
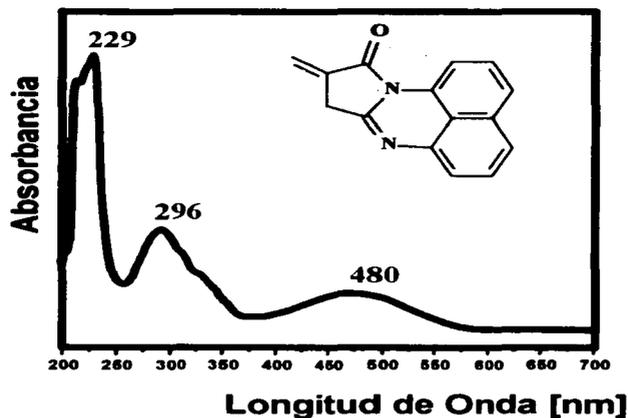


Figura 3.13 Espectros UV-vis de los cromóforos IP e MP

Una de las aportaciones importantes de este trabajo, es la corroboración de la existencia del complejo de transferencia de carga producido por el doble enlace potencialmente polimerizable presente en la maleiperinona, ya que en el trabajo que antecede a éste se sugirió la presencia de tal complejo en la maleiperinona pues la banda de absorción a 480 nm no aparece en la succinilperinona; con la síntesis de la itacoperinona se observa que el doble enlace es responsable de la aparición del complejo de transferencia de carga, pero solamente cuando este se encuentra cerca del anillo heterocíclico, pues al alejar el doble enlace como es el caso de la THFP el complejo de transferencia de carga no aparece.

Por otra parte comparando los espectros UV-vis de la THFP y la HHFP con la succinilperinona vemos que las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas E del anillo aromático del naftaleno y las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ hacia el anillo aromático del naftaleno son similares en los tres compuestos y solamente están representando a la estructura de la succinilperinona lo que nos indica que el doble enlace endocíclico de la THFP alejado del anillo heterocíclico no tiene influencia en las transiciones electrónicas como ya lo habíamos deducido a partir de los valores de fuerza de oscilador, f .

Estos resultados acerca de las transiciones electrónicas de nuestros cromóforos se ven complementados con los valores de $\log \epsilon$, cuyos valores se obtienen a partir de las curvas de calibración presentadas en la Figura 3.14, donde encontramos que las transiciones electrónicas representativas en los cromóforos son aquella que se llevan acabo en el anillo heterocíclico.

3.1.3.1 Propiedades fluorescentes de los cromóforos

En la Tabla 3.3 se presentan los valores de longitud de onda de fluorescencia máxima ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$), longitud de onda de absorción máxima ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$), desviación de Stock ($\Delta\nu$), área bajo la curva del espectro de emisión (F) y eficiencia cuántica relativa de fluorescencia (Φ_{F}). Todos estos datos se obtienen manipulando los resultados generados a partir de los análisis de espectroscopia UV-vis y de fluorescencia, como se describió en el capítulo anterior.

Tabla 3.3 Datos de fluorescencia para los cromóforos THFP, HHFP y SP.

Muestra	$A_{\lambda_{\text{lex}}}$	F(área)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$ (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Φ_{F}
Coumarin 6H	0.056	6.41991X10 ¹⁰	463	396	3654	0.78
SP	0.0485	2.83733X10 ⁹	468	331	8843	0.04
THFP	0.0468	3.80467X10 ⁹	456	331	8281	0.055
HHFP	0.0453	4.02045X10 ⁹	468	331	8519	0.06

$A_{\lambda_{\text{lex}}}$ absorbancia a la longitud de onda de excitación (350 nm)

En la Tabla 3.3 no se presentan los datos de fluorescencia para la maleiperinona y la itacoperinona, pues estos compuestos no presentan fluorescencia como se muestra en la Figura 3.15, el pico que se presenta a 500 nm para estos compuestos corresponde a una absorción, ya que estamos excitando a $\lambda = 500$ nm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTADO UNIDENSENTE DE CALIFORNIA
UNIVERSIDAD DE CALIFORNIA

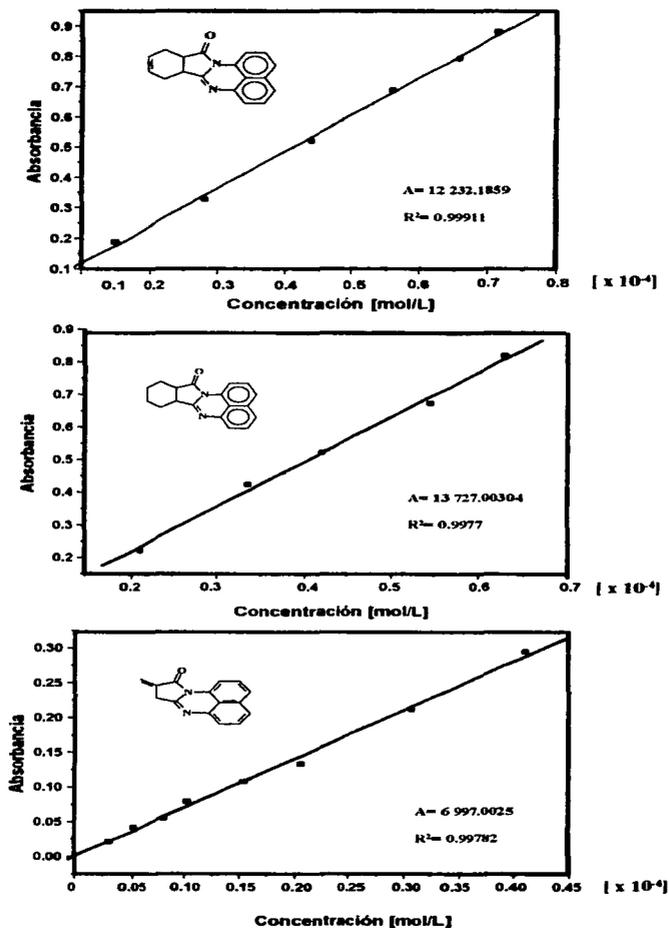


Figura 3.14 Curvas de calibración por espectroscopia UV-vis para determinar el coeficiente de extinción (ϵ) de los cromóforos sintetizados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

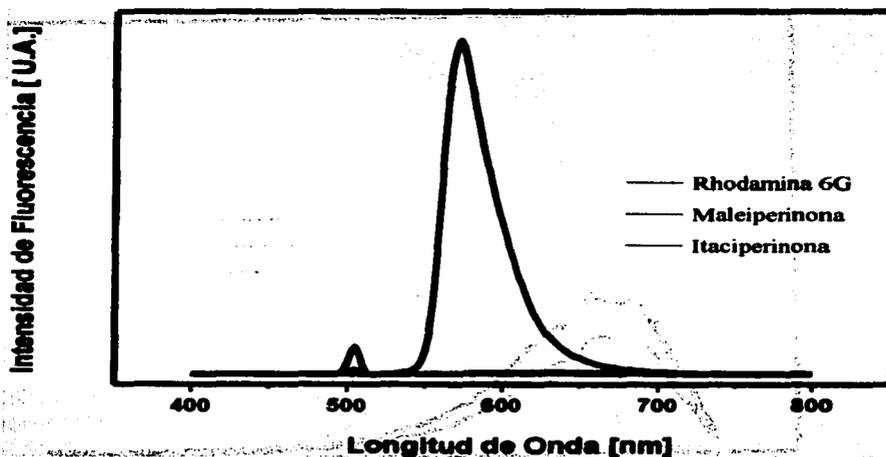


Figura 3.15 Espectros fluorescencia de la rodamina 6G, MP e IP

Los datos de eficiencia cuántica relativa de la SP, THFP y HHFP están reportados en base a la eficiencia cuántica del coumarin 6H, estándar que tiene $\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$ muy cercana a estos cromóforos. En la Figura 3.16 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia de estos cromóforos, el espectro del estándar esta atenuado X 100 para poder ser comparado con nuestros cromóforos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

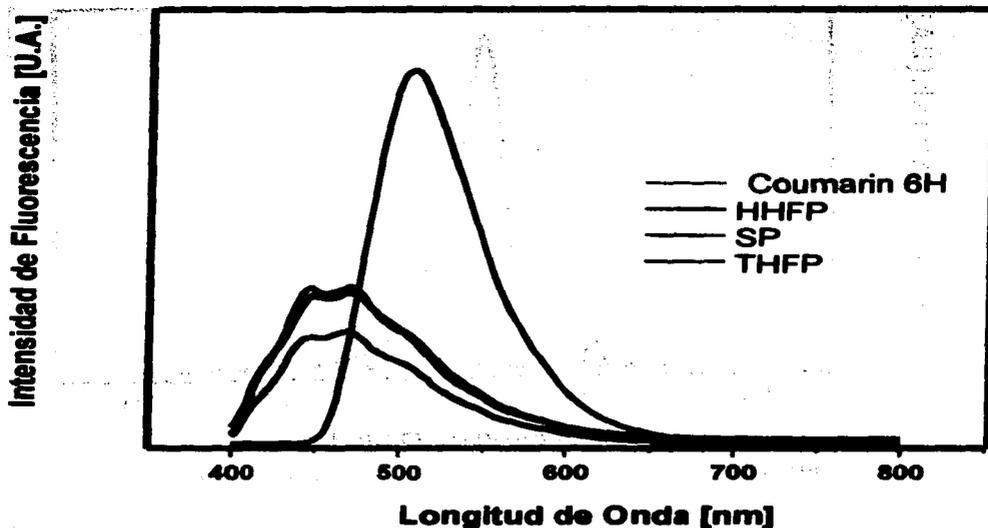


Figura 3.16 Espectros de emisión de fluorescencia del coumarin 6H, SP, THFP y HHFP

Por otra parte, en la Figura 3.17 se presentan los espectros de absorción y de emisión de fluorescencia para la SP, THFP y HHFP, mismos que fueron de utilidad para determinar la desviación de Stokes de dichos compuestos.

Analizando los espectros, tanto de absorción como de emisión, de todos los cromóforos y los datos reportados en la Tabla 3.3, se observa que los valores de $\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$ y $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ para la THFP, HHFP y SP son parecidos entre sí, lo cual indica que las transiciones electrónicas de estructura de dichos compuestos están dadas por la estructura del anillo heterocíclico.

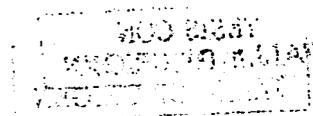
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta afirmación se fundamenta en el hecho de que al incrementar, por una parte un anillo de seis miembros (HHFP), y además una estructura con anillo de seis miembros con un doble enlace endocíclico (THFP) al la estructura de la SP, no vemos un cambio significativo en $\lambda_{\max}^{\text{ab}}$, $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, Φ_F y $\Delta\nu$.

Adicionalmente, es posible afirmar que las propiedades fluorescentes de los compuestos son conferidas por la estructura del anillo heterocíclico, ya que las moléculas aromáticas o aquellas que contienen dobles enlaces conjugados generan fluorescencia debido a los electrones π deslocalizados. Los grupos donadores de electrones como el grupo amino realiza la fluorescencia y las moléculas rígidas tienden a fluorescer más fuertemente que aquellas no tan rígidas.

Retomando lo observado en la Figura 3.15 y lo dicho en el párrafo anterior sobre las características de necesarias para que una molécula sea fluorescente, deberíamos esperar entonces que la MP e IP también fueran fluorescentes, pues incluso sus estructuras son más planas y rígidas que las estructuras de la SP, THFP y HHFP como se observa en la Figura 3.18

Sin embargo, como ya lo mencionamos, ni la MP ni la IP presentan luminiscencia, esto se debe a que el complejo de transferencia de carga que se forma en estos 2 compuestos, además de ser responsable del color, interactúa directamente con el sistema de electrones π , ya que la estructura de estos cromóforos esta compuesta de un anillo heterocíclico (donador de electrones) que contiene nitrógeno como heteroátomo. La carga sobre el heteroátomo esta deslocalizada entre el anillo heterocíclico y el sistema aromático del naftaleno, lo que da como resultado la inhibición de las propiedades fluorescentes [67-70].



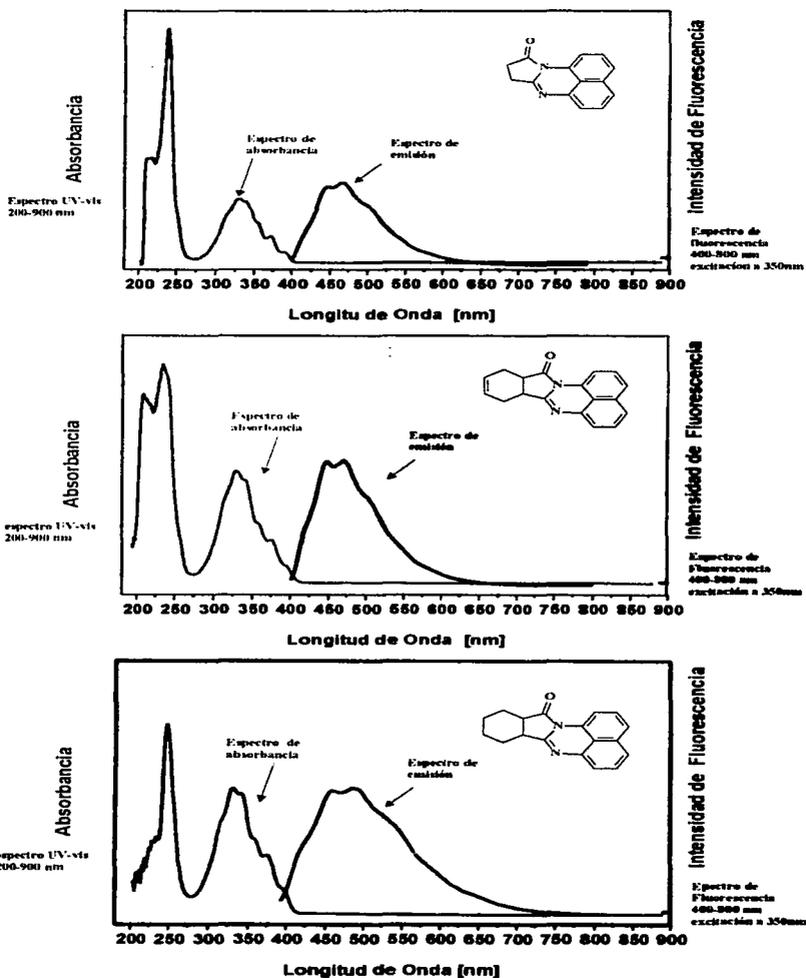


Figura 3.17 Espectros de absorción y de emisión de la SP, THFP y HHFP

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

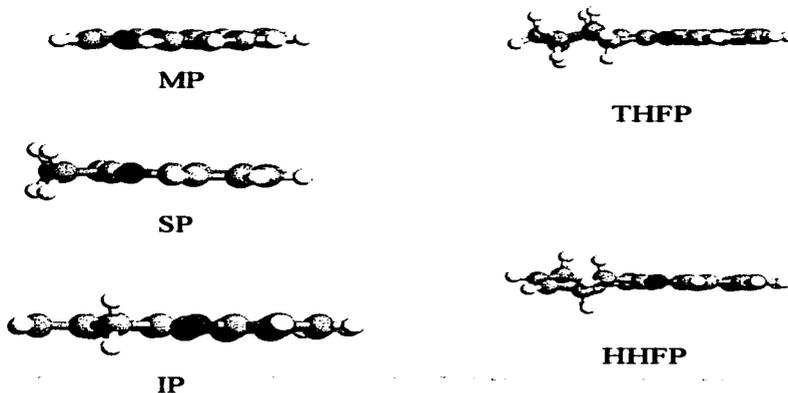


Figura 3.18 Estructuras 3D de los cromóforos SP, MP, IP, THFP y HHFP

Dicho de otra manera se ha demostrado que el primer estado excitado (singulete) puede ser desactivado por la donación de un electrón a la parte aceptora de la molécula, lo cual indica que el mecanismo de inhibición intramolecular de la fluorescencia consiste en la transferencia de electrones del átomo de nitrógeno hacia la parte fluorófora de la molécula [71-72].

3.1.4 Comparación de métodos (baja temperatura vs reflujo en ácido acético)

Para finalizar esta sección referente a la síntesis de los cromóforos tipo perinona y comprobar que el método de síntesis a baja temperatura utilizado en este trabajo es el óptimo para obtener pigmentos con un doble enlace endocíclico potencialmente polimerizable; realizamos un último experimento en el cual colocamos cantidades equimolares de 1,8-diaminonaftaleno y anhídrido maleico para obtener 5 gramos de MP, la mezcla se colocó a reflujo de ácido acético durante 10 hrs, tomando muestras cada hora; la Figura 3.19 presenta el espectro UV-vis más representativo del producto obtenido a partir de esta mezcla.

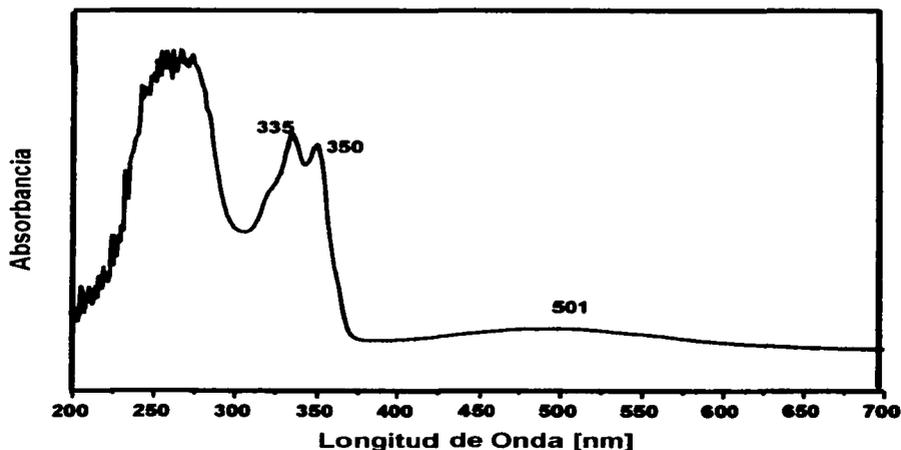


Figura 3.19 Espectro UV-vis del producto obtenido a partir de la mezcla 1,8-diaminonaftaleno y anhídrido maleico en reflujo de ácido acético

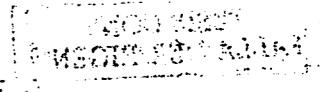
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El experimento se realizó con el fin de dejar constancia de que con el método de síntesis por reflujo de HAC de estos pigmentos no es posible obtener productos con un doble enlace endocíclico potencialmente polimerizable, debido a que bajo estas condiciones de acidez y temperatura este doble enlace reacciona. Esta afirmación se fundamenta en la búsqueda bibliográfica realizada para este trabajo, en la cual no encontramos algún reporte sobre la obtención de perinonas con un doble enlace endocíclico.

De esta manera, el espectro UV-vis de la Figura 3.19 nos presenta un máximo de absorción entre 335 y 350 nm evidencia de la formación de un producto muy similar a la SP (sin doble enlace endocíclico), aunque también se presenta una banda de absorción a 500 nm, lo cual nos sugiere que se puede formar un poco de MP, pero al cuantificar la banda, el compuesto responsable de estas transiciones se encuentra en concentraciones por debajo del 1%.

Este experimento nos demuestra que el método de síntesis a baja temperatura es el óptimo para obtener pigmentos tipo perinona en general, pues aunque con el método por reflujo en ácido acético se obtiene perinonas con altos rendimientos, el método descrito aquí, se realiza a temperatura ambiente y en menor tiempo lo cual reduce costos.

Cabe señalar que aún queda camino por recorrer sobre el método de síntesis a baja temperatura, en el sentido de generar nuevas estructuras heterocíclicas, que por un lado generen pigmentos con mayor intensidad de coloración y gama de colores, para lo cual se sugiere la incorporación de grupos electroattractores, aunque con este tipo de grupos se disminuye la fluorescencia; y por otro lado la incorporación de sustituyentes electrodonadores permitiría realzar las propiedades fluorescentes pero sacrificaría coloración.



3.2 Reacciones de Polimerización

3.2.1 Reacciones de homopolimerización de los cromóforos

La evaluación experimental de la posibilidad de que la THFP homopolimerizara nos indica que esto no sucedió, esta afirmación se basa en los espectro de FTIR, pues al comparar el espectro FTIR del producto después del intento de homopolimerizar con el espectro FTIR de la HHFP, compuesto modelo que simula el entorno químico de la THFP una vez que ha reaccionado el doble enlace endocíclico, encontramos que no hay evidencia de una reacción de homopolimerización, por el contrario si comparamos los espectros FTIR de la THFP y el producto obtenido encontramos que se trata del mismo compuesto como se presenta en la Figura 3.20.

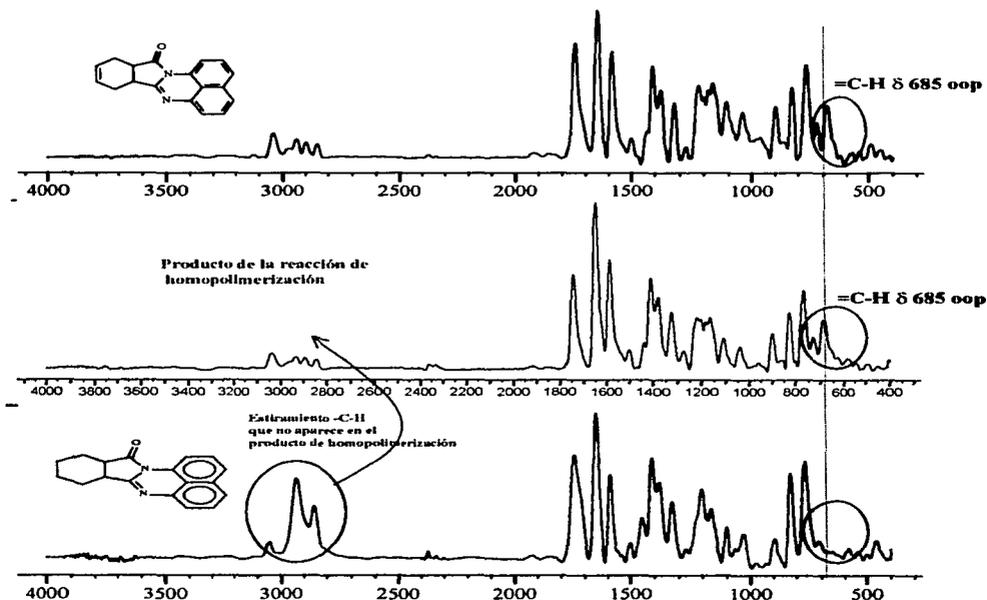


Figura 3.20 Espectros FTIR que muestran que la THFP no homopolimeriza

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para el caso de la IP, sucede lo mismo que ya ha sido reportado por Granados para la MP, la IP reacciona para formar un compuesto en donde el doble enlace endocíclico ha reaccionado, pero no hay evidencia de que se haya formado un polímero. Los análisis por FTIR corroboran la apertura del doble enlace de la IP como se presenta en la Figura 3.21.

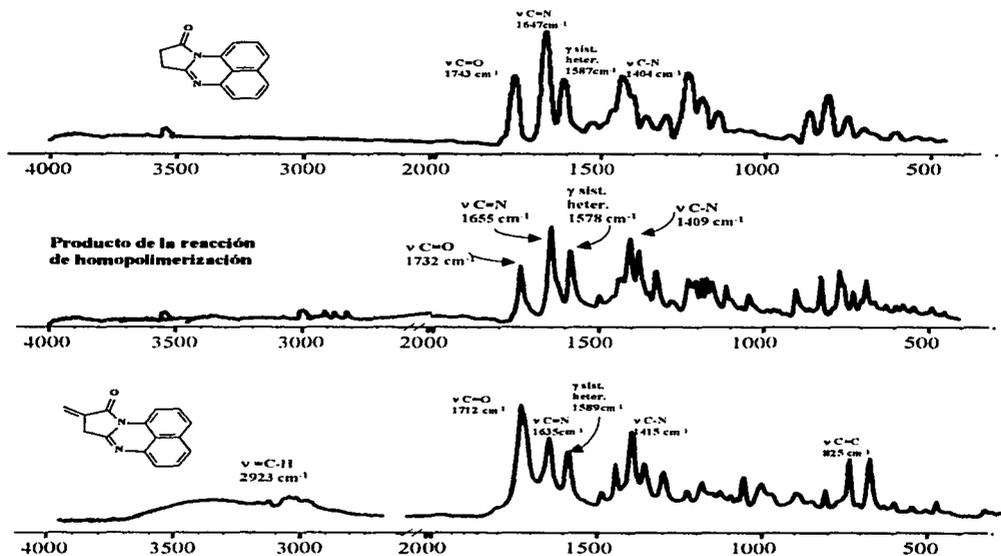


Figura 3.21 Espectros FTIR de la succinilperinona e itacoperinona

Con este resultado se comprueba que la ausencia de un material polimérico, a pesar de la apertura del doble enlace, es atribuible a la alta estabilidad del radical libre formado a partir de la itacoperinona, lo cual favorece las reacciones de transferencia de cadena y limita el crecimiento de las macromoléculas con en el caso de la maleiperinona.

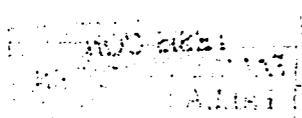
3.2.2 Reacciones de copolimerización

Una vez sintetizados y caracterizados los colorantes se estudio su capacidad para reaccionar con estireno y metacrilato de metilo.

3.2.2.1 Copolímero estireno-tetrahidroftaloperinona [St-THFP]

Las reacciones de copolimerización en masa permitieron obtener copolímeros St-THFP los cuales son coloridos y fluorescentes. La Figura 3.22 presenta los espectros FTIR del copolímero St-THFP, del compuesto modelo HHFP, y del homopolímero de estireno PS, que sugieren que la THFP ha sido insertada en la cadena de PS. En el espectro FTIR del copolímero St-THFP se observan las absorciones esperadas para una cadena de PS a la que se le han insertado unidades de cromóforo: una señal en 1719 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una absorción intensa en 1656 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1590 cm^{-1} atribuible a la vibración esqueletal (γ) de los anillos heterocíclicos, además, no se presenta la señal a 685 cm^{-1} atribuible a un estiramiento (ν) fuera del plano del enlace =C-H lo cual indicaría que las señales anteriormente asignadas corresponderían a THFP residual y no a señales similares a las del compuesto modelo.

La caracterización por espectroscopia UV-vis no es una técnica apropiada para evidenciar la existencia de un enlace químico entre el estireno y la THFP, debido a que los espectro UV-vis de los tres materiales presentan bandas similares con máximos en 230, 331 y 377 nm, con lo cual no es posible conocer si las señales corresponden a THFP residual o son bandas características del compuesto modelo. Estas señales son características de la estructura de SP contenida en estos cromóforos como se observa en la Figura 3.23.



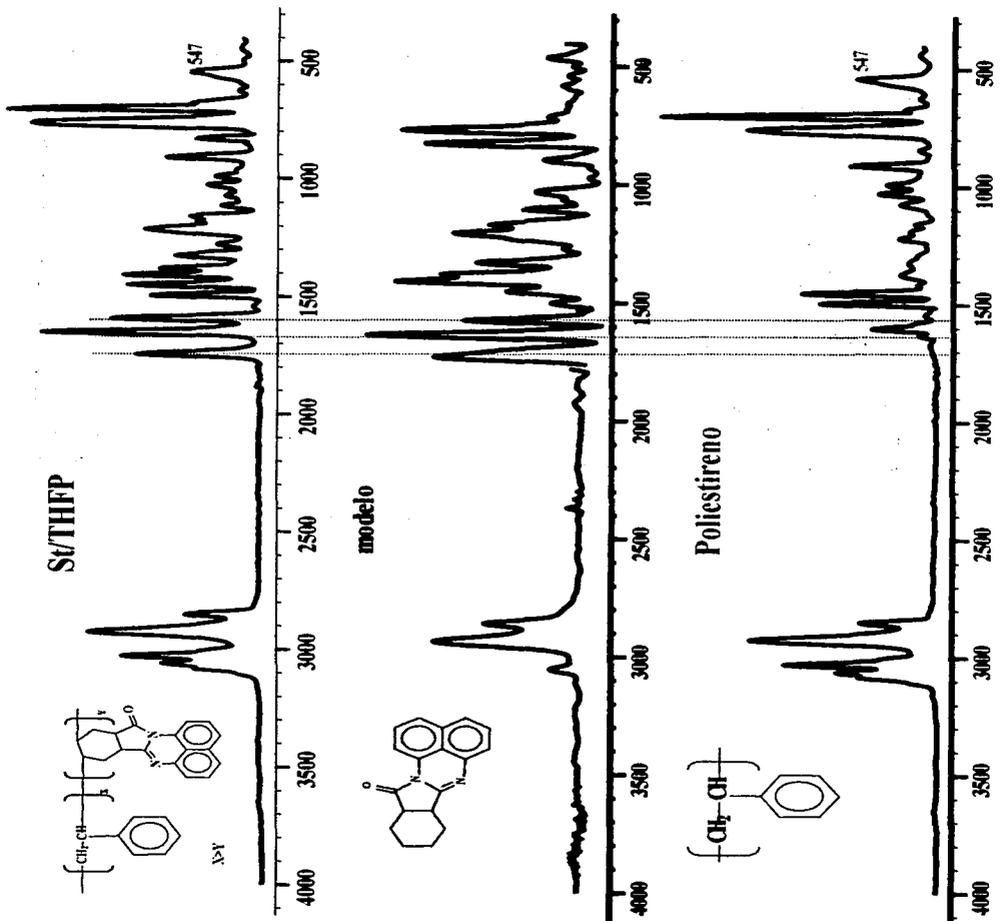


Figura 3.22 Espectros FTIR que presenta evidencia de la inserción química de la tetrahidroftaloperinona en la cadena de poliestireno.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

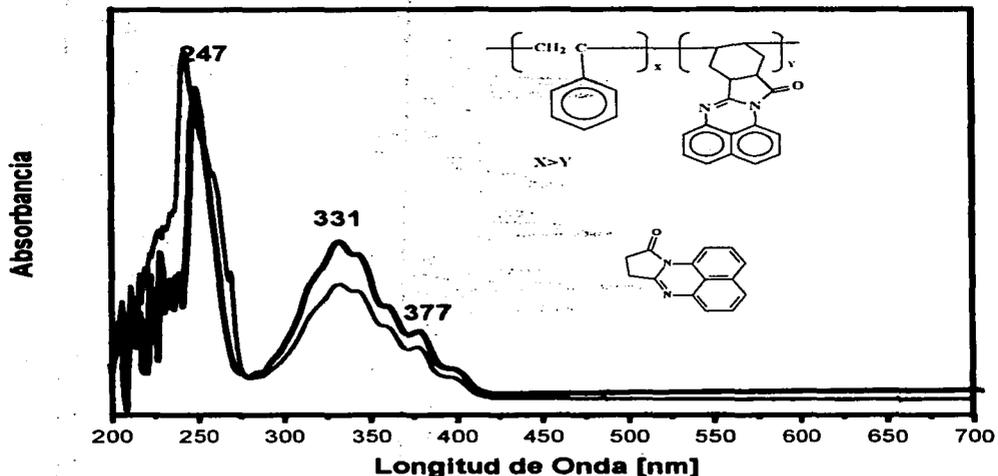


Figura 3.23 Espectros UV-vis de copolímero ST-THFP y SP.

Los resultados de velocidad de reacción se muestran en la Tabla 3.4; a partir de estos datos se puede trazar una gráfica de % conversión vs tiempo [Figura 3.24] para el homopolímero de PS y los copolímeros St-THFP con 5%, 10% y 20% de cromóforo. En esta gráfica se observa que aunque la THFP disminuye la velocidad de conversión teniendo como base la cinética del homopolímero, no hay un cambio significativo en la velocidad de conversión cuando tenemos 5% y 10% de cromóforo que cuando tenemos el 20% del colorante. A diferencia de lo reportado por Granados y Likhatchev con los copolímeros St-maleiperinona, donde observaron que conforme aumentaba la concentración de maleiperinona la reacción se hacía más lenta, efecto producido por el radical estable que se forma cuando se tiene el doble enlace polimerizable muy cerca de una estructura altamente conjugada como lo es la maleiperinona y que funge como agente de retardo.

Tabla 3.4. Resultados de la cinética de copolimerización de St con THFP

Tiempo [min]	% Conversión			
	PS	St-THFP 5%	St-THFP 10%	St-THFP 20%
10	3.35	2.57	1.37	0.52
20	4.88	3.45	2.10	1.57
30	5.48	3.89	3.34	2.82
40	6.47	6.32	3.41	4.10
45	6.68	6.88	4.96	4.28
50	9.17	7.55	5.08	5.47
70	13.34	8.95	6.96	6.37
80	18.62	10.29	8.87	8.22
90	21.31	13.02	10.62	11.02
100	23.89	15.05	12.21	12.89
110	26.27	18.51	15.82	16.23
120	30.68	21.93	19.33	18.87

Los resultados de la Tabla 3.5 nos brindan una explicación al hecho de que la cinética seguida por el copolímero con 10% de THFP y el que contiene 20% sean similares, pues en la Tabla vemos que para ambos copolímeros solo se insertó entre el 8 y 9 % de THFP, estos datos son comprobados por los pesos moleculares calculados por GPC, ya que no observamos una diferencia significativa en la polidispersidad y peso molecular M_n para estos sistemas, y el peso molecular M_w prácticamente es igual.

Tabla 3.5 Característica de los copolímeros St-THFP

Polímero	% de THFP agregada	% de THFP insertada	Conversión %	M_n	M_w	M_z	P.D.	T_g
Poliestireno	0	0	60	106013	158307	220380	1.49	106
St-THFP 5%	5	4.3	68	99878	150917	212270	1.51	109
St-THFP 10%	10	8.1	65	82160	129116	186926	1.57	110
St-THFP 20%	20	8.7	70	80397	129646	190655	1.61	109

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

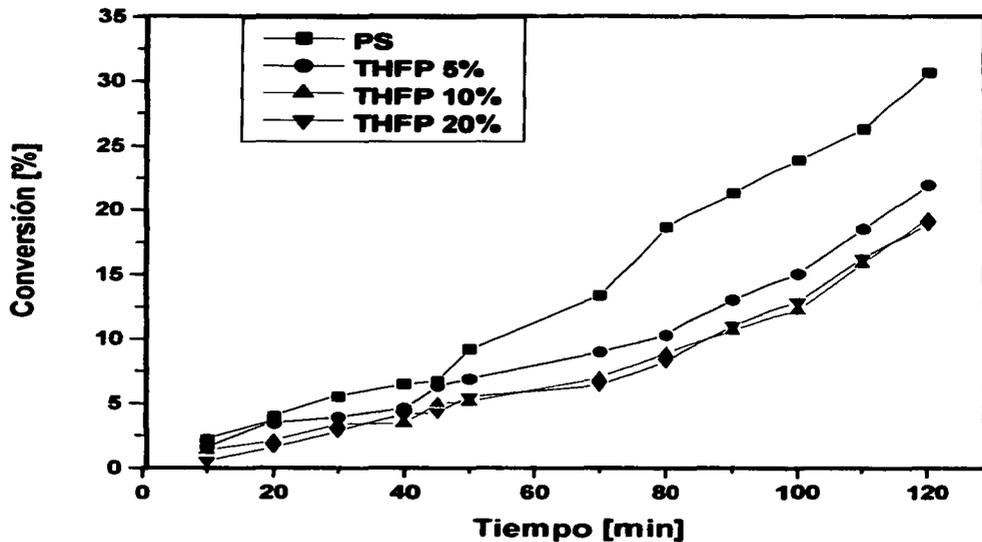


Figura 3.24 Gráfica de % conversión vs tiempo para homopolímero de estireno y copolímeros de St-THFP con 5, 10 y 20 % de cromóforo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De lo anterior podemos deducir que bajo las condiciones empleadas en este trabajo la concentración máxima de THFP insertada en poliestireno es aproximadamente del 9%, esta concentración de THFP en la cadena de poliestireno explica porque la temperatura de transición vítrea (T_g) no cambia significativamente entre los copolímeros St-THFP y el homopolímero de estireno (Figura 3.25), es claro entonces, que la concentración de THFP es tan baja que no modifica las propiedades térmicas y mecánicas del poliestireno.

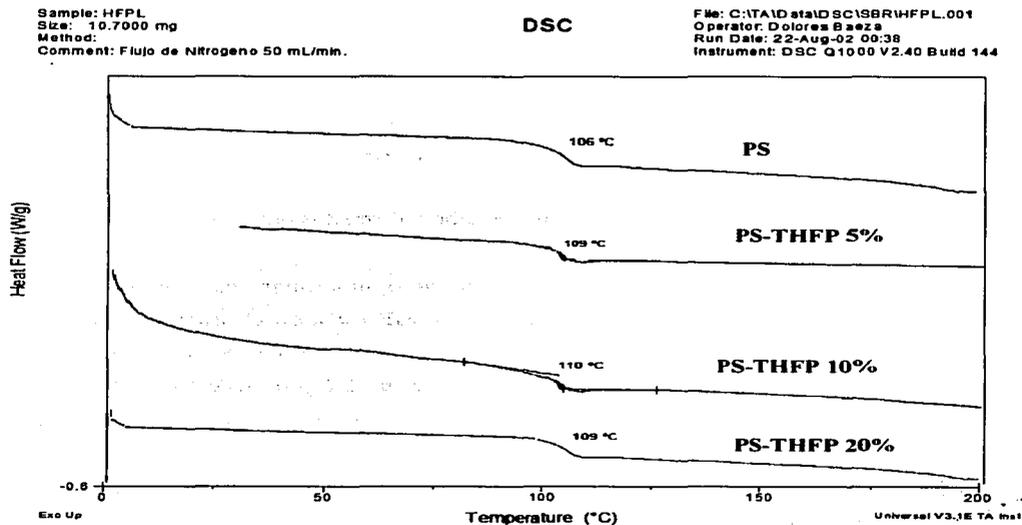


Figura 3.25 Resultados del análisis por DSC para el sistema PS-THFP

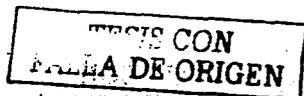
De hecho bajo las condiciones de reacción presentadas en este trabajo se alcanzó a insertar 3 veces más THFP que la MP insertada en PS (9% de THFP vs 3.02 % de MP), lo cual nos indica que para el caso particular de la THFP, al tener el doble enlace endocíclico alejado del sistema altamente conjugado, tenemos la formación de un radical libre que no es tan estable como el radical formado por la MP [Figura 3.26] por lo que no interfiere en la velocidad de reacción en función de la concentración como lo hace la MP.



Figura 3.26 Representación de los radicales libres formados por la MP y la THFP.

Esta afirmación esta sustentada en el dato de peso molecular, ya que los valores obtenidos en los copolimeros St-MP con 3.02% de MP están en el orden de los 34000 daltons en M_n y de 92000 en M_w , mientras que los de St-THFP con 8.7 de THFP tienen un $M_n = 80000$ y $M_w = 129000$, y la Polidispersidad es de 2.7 para St-MP y 1.61 para St-THFP lo cual nos indica una distribución de PM más homogénea de este ultimo sistema.

Los resultados indican que es posible insertar químicamente THFP en la cadena de PS. Queda abierto el campo para la investigación sobre la cinética de este sistema, para encontrar las condiciones de polimerización óptimas para insertar mayor cantidad de este cromóforo en PS y tener la posibilidad de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas del posible copolimero.



3.2.2.2 Copolímero estireno-itacoperinona [St-IP]

Las reacciones de copolimerización en masa permitieron obtener copolímeros St-IP, los cuales son coloridos y fluorescentes. La cantidad de itacoperinona insertada en la cadena de poliestireno es del 60% en promedio, del total de colorante agregado y se cuantifico por espectroscopia UV-vis, en la Figura 3.27 se presentan los espectros de absorción UV-vis de la itacoperinona, el copolímero St-IP sin purificar, el homopolímero de estireno y el copolímero St-IP purificado, en ellos podemos observar la comparación del espectro del PS y del copolímero sin purificar, identificándose en este ultimo un máximo de absorción a 480 nm correspondiente a itacoperinona sin reaccionar, un máximo a 332 nm característico de la succinilperinona, que al igual que en el caso de la maleiperinona servirá como compuesto modelo y es evidencia de reacción entre la itacoperinona y el estireno.

Los otros espectros de absorción UV-vis, corresponden a la IP y al copolímero ya purificado, para lo cual se disolvió el polímero en THF y se precipito con metanol para eliminar el colorante sin reaccionar, repitiéndose este proceso 4 veces. En el espectro UV-vis del copolímero purificado vemos como el máximo de absorción a 480 nm, característico del complejo de transferencia de carga de la itacoperinona, ha desaparecido lo cual indica que ya no hay cromóforo residual, quedando así el máximo de absorción a 332 nm evidencia de un enlace químico entre la unidad monomérica de estireno y la IP.

En la Figura 3.28 se presenta los espectros FTIR, del homopolímero de estireno, el copolímero St-IP y la SP que sirve como compuesto modelo para simular el entorno químico de la IP después de haber reaccionado el doble enlace.

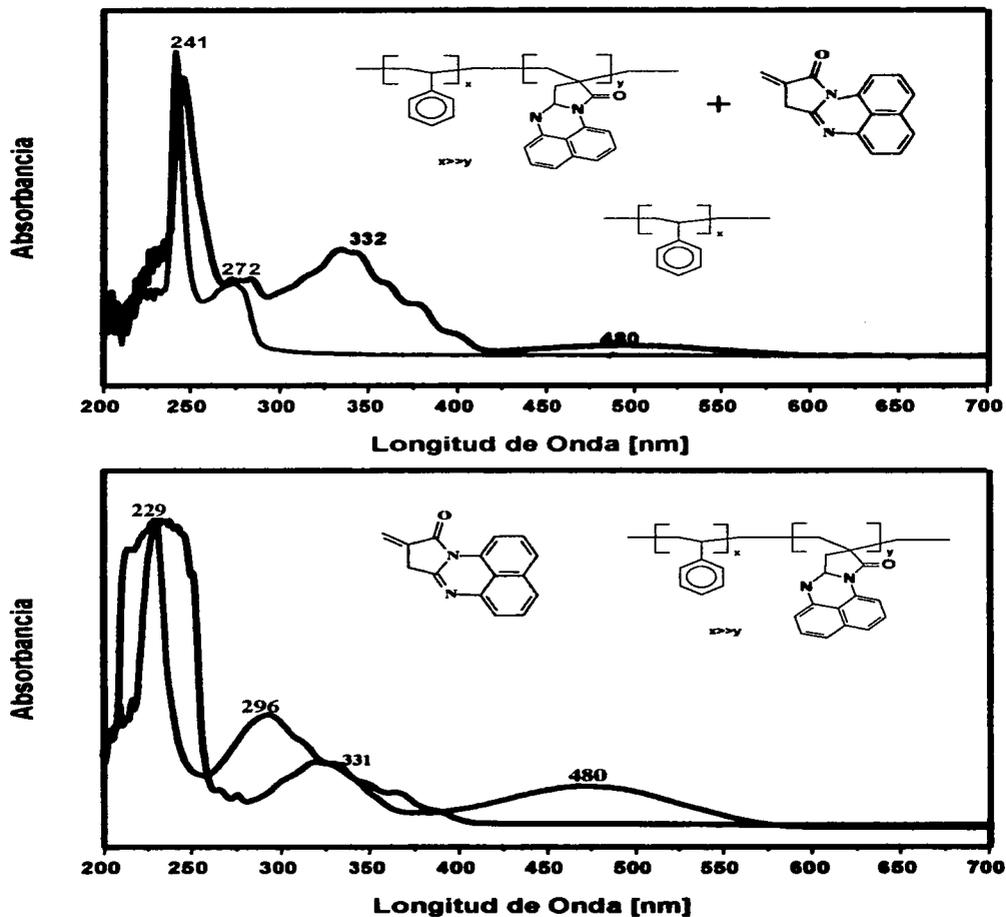


Figura 3.27. Comparación de Espectros UV-vis en el sistema St-IP.

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

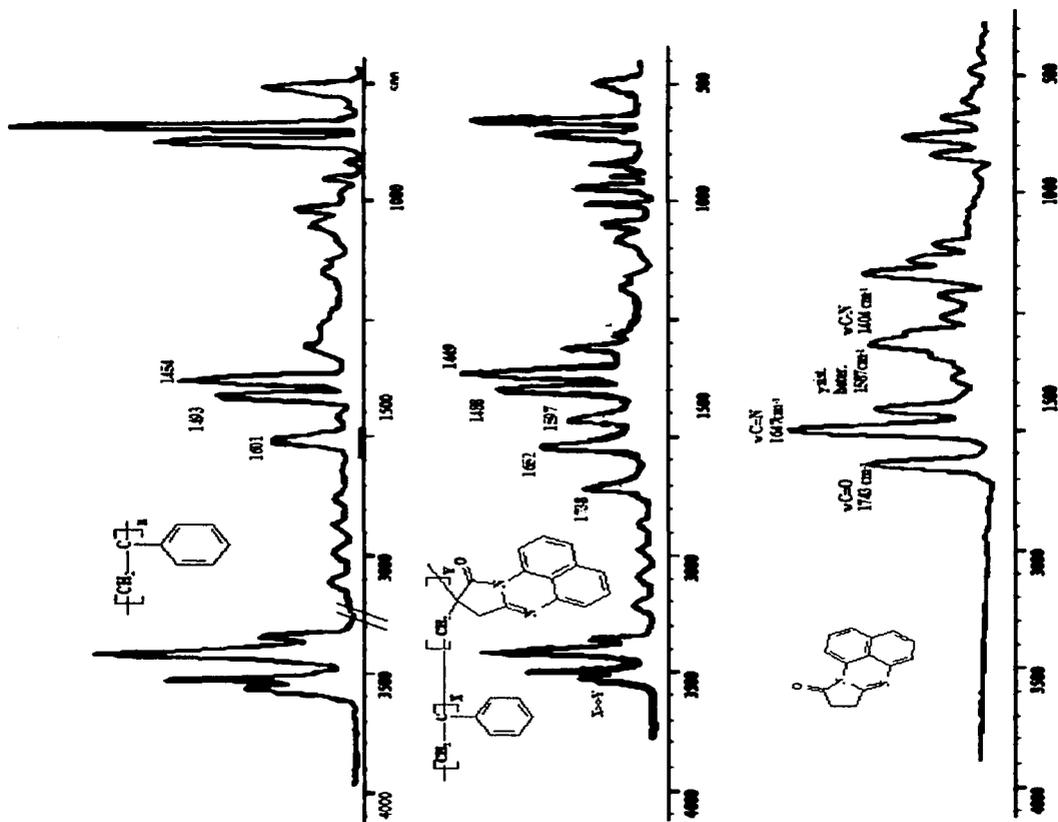


Figura 3.28 Espectros FTIR que sugieren la inserción química de la itaconperinona en la cadena de poliestireno.

TECNOLOGÍA
FALLA DE ORIGEN

Estos espectros muestran las absorciones esperadas para un copolímero en el que están presentes unidades de IP y estireno: una señal en 1738 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una absorción muy intensa en 1652 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1597 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) del anillo heterocíclico y una absorción a 1410 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N.

Los resultados de velocidad de reacción para los copolímeros St-IP se presentan en la Tabla 3.6, de estos datos se obtiene la gráfica de % conversión vs tiempo para PS y los copolímeros St-IP con 2, 3 y 5 % de colorante respectivamente.

Tabla 3.6. Resultados de la cinética de copolimerización del sistema St-IP

Tiempo [min]	% Conversión			
	PS	St-IP 2%	St-IP 3%	St-IP 5%
10	3.35	1.79	1.22	0.94
20	4.88	2.45	1.37	1.26
30	5.48	3.13	2.64	1.87
45	6.67	4.49	3.93	2.58
65	10.61	7.37	4.55	4.95
70	13.34	10.67	8.27	5.62
80	18.62	13.35	10.03	8.34
90	21.31	15.54	11.94	10.12
100	23.89	16.73	12.56	10.33
110	26.27	16.03	14.21	11.52
120	30.68	17.21	15.01	13.07

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 3.29 se observa que la itacoperinona disminuye la velocidad de reacción con respecto a la cinética del homopolímero en función de la concentración de cromóforo, esto puede atribuirse a la capacidad de la itacoperinona de formar radicales libres poco reactivos, favoreciendo las reacciones de retardo fenómeno similar ha sido reportado con la maleiperinona, lo cual corrobora la hipótesis de que los dobles enlaces que se encuentra muy cerca de una estructura altamente conjugada forman radicales libres muy estables que les impide reaccionar, caso contrario a la tetrahidroftaloperinona donde el doble enlace endocíclico esta lejos del sistema altamente conjugado..

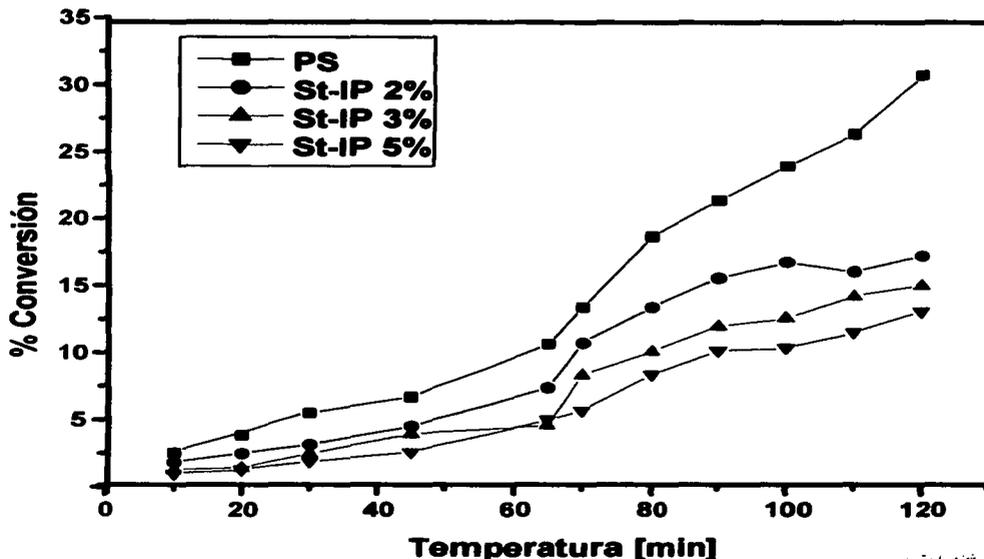


Figura 3.29 Gráfica de % conversión vs tiempo para homopolímero de estireno y copolímeros St-itacoperinona con 2, 3 y 5 % de cromóforo.

Los datos de peso molecular de la Tabla 3.7 fundamentan lo anteriormente dicho sobre la estabilidad del radical libre formado por la itacoperinona en el sentido de que el radical libre actúa como agente de retardo, pues al incrementar la concentración del cromóforo el peso molecular va decreciendo ligeramente.

Tabla 3.7 Característica de los copolímeros St-IP

Polímero	% de THFP agregada	% de THFP insertada	Conversión %	M_n	M_w	M_z	P.D.	T_g
Poliestireno	0	0	72	197472	358675	518909	1.81	106
St-IP 2%	2	1.2	63	142203	295543	516506	2.07	108
St-IP 3%	3	1.6	67	122272	286775	513687	2.34	104
St-IP 5%	5	2.8	60	109853	210018	348397	1.91	109

En la Tabla 3.7 también se presenta el porcentaje de IP insertada en cada copolímero, este dato se obtiene fácilmente por espectroscopia UV-vis, a través de la relación de Lambert-Beer. Estos resultados nos sugieren que la reactividad de la IP con estireno es muy similar a la reactividad de la MP con este mismo monómero.

Por otra parte, los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros St-IP, no cambia con respecto al homopolímero de estireno, como era de esperarse, debido a la baja concentración de IP insertada químicamente en la cadena de PS, por ello, las propiedades térmicas de los copolímeros no podían variar, como se presenta en la Figura 3.30, en donde observamos que el valor de T_g de los copolímeros no cambia significativamente con respecto al PS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

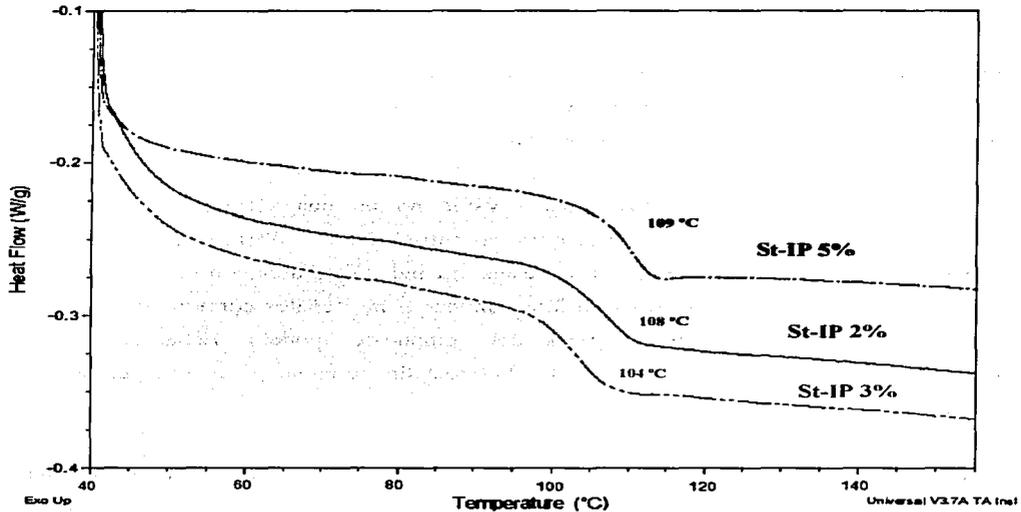


Figura 3.30 Resultados del análisis por DSC para el sistema St-IP

Una observación que surge de estudiar el sistema St-IP, es el hecho de que aún al cambiar la posición del doble enlace (comparando MP con IP), dicha modificación no es un factor para alterar la reactividad de la IP con respecto a la MP, de ahí que los resultados para la IP copolimerizada con St sean muy parecidos al sistema St-MP.

Por ultimo, estos resultados nos indican que es posible obtener copolímeros coloridos de St-IP, en donde el cromóforo esta insertado químicamente en la cadena polimérica, sin modificar las propiedades térmicas y mecánicas del PS.

3.2.2.3 Copolímeros metacrilato de metilo-tetrahidroftaloperinona (MMA-THFP)

Las reacciones de copolimerización en masa permitieron obtener copolímeros MMA-THFP los cuales son coloridos y fluorescentes. Esta afirmación se basa en los resultados de CG-masas, como se explicara más adelante

La caracterización por espectroscopia UV-vis no es una técnica apropiada para evidenciar la existencia de un enlace químico entre MMA y THFP, debido a que los espectro UV-vis de los tres materiales presentan bandas similares con máximos en 230, 331 y 377 nm, con lo cual no es posible conocer si las señales corresponden a THFP residual o son bandas características del compuesto modelo. Estas señales son características de la estructura del anillo heterocíclico contenido en estos cromóforos como ya se explico en la sección 3.2.2.1.

Por otra parte la caracterización por FTIR tampoco nos ofrece evidencia de enlace químico entre MMA y THFP pues las señales para PMMA y HHFP (compuesto modelo) se traslapan.

Una técnica que nos facilito conocer cualitativamente si la THFP copolimerizó con MMA fue CG-masas como se muestra en la Figura 3.31, aunque esta técnica no es una evidencia contundente, ya que se puede argumentar que la señal a 274 m/z en el cromatograma del copolímero MMA-THFP se trata de THFP residual, algo que es poco probable, pues hemos comprobado por espectroscopia UV-vis que la técnica de eliminación de cromóforo residual es eficiente para la MP e IP, y la THFP es aún más soluble en etanol que dichos cromóforos.

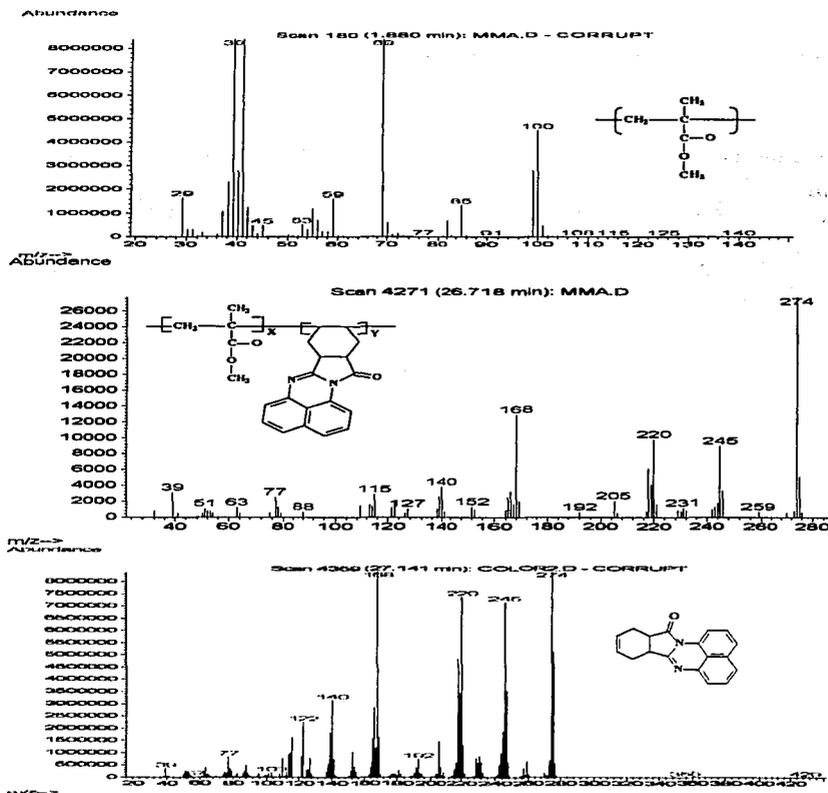


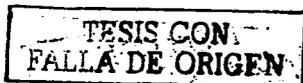
Figura 3.31 Resultados del análisis por CG-masas para PMMA, MMA-THFP y THFP

Los resultados de velocidad de reacción para los copolímeros MMA-THFP se presentan en la Tabla 3.8, de estos datos se obtiene la gráfica de la Figura 3.32, de % conversión vs tiempo para MMA y los copolímeros MMA-THFP con 5, 10 y 15 % de colorante respectivamente.

Tabla 3.8 Resultados de la cinética de copolimerización del sistema MMA-THFP

Tiempo [min]	% Conversión		
	PMMA	MMA-THFP 5%	MMA-THFP 10% MMA-THFP 15%
10	4.63	5.82	4.12 5.22
20	6.72	6.17	5.34 5.65
30	11.42	12.99	6.98 7.43
40	16.37	18.21	9.63 8.1
45	18.59	20.77	13.55 10.37
50	24.02	23.64	15.08 14.22
55	27.45	24.31	19.88 18.89
60	28.58	25.74	21.62 19.66
65	29.93	28.19	24.21 21.51
70	32.88	30.05	25.95 23.11

En esta gráfica vemos que aunque la THFP disminuye la velocidad de conversión teniendo como base la cinética del homopolímero, no hay un cambio significativo en la velocidad de conversión cuando tenemos 10% y 15% de cromóforo. A diferencia de lo reportado en el sistema St-THFP, donde observamos que la cantidad de cromóforo permanece constante al agregar 10 y 20% de este, al inicio de la reacción; en el sistema MMA-THFP, se inserta ligeramente mayor cantidad de cromóforo en el sistema al 15% de este (7.5%), comparado con el sistema con 10% de THFP (6.3%) (Tabla 3.9), estos datos concuerdan con los valores de peso molecular para estos sistemas presentados en la Tabla 3.9, donde se observa como el PM va decreciendo ligeramente al incrementarse la cantidad de cromóforo injertado en la cadena de PMMA.



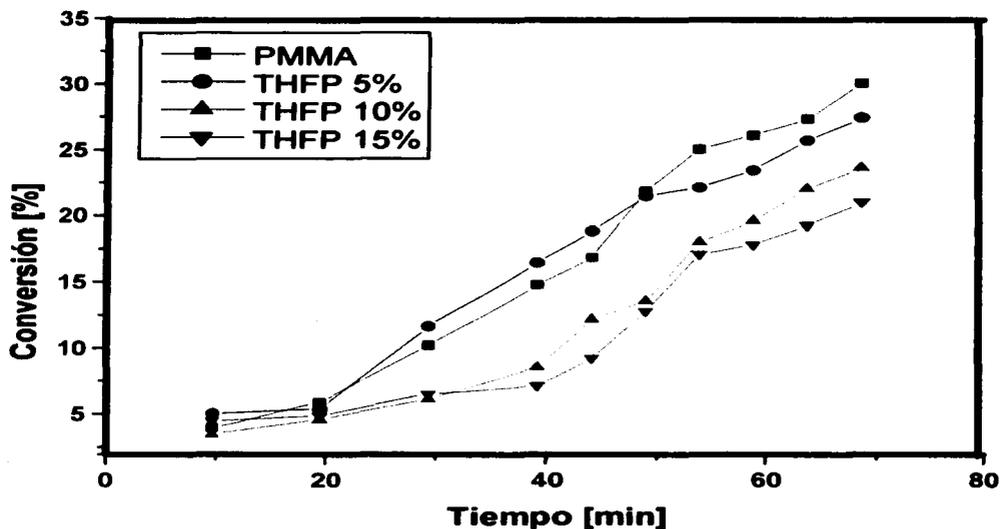


Figura 3.32 Gráfica de % conversión vs tiempo para homopolímero de metacrilato de metilo y copolímeros de MMA-THFP con 5, 10 y 15 % de cromóforo

Tabla 3.9 Característica de los copolímeros MMA-THFP

Polímero	% de THFP agregada	% de THFP insertada	Conversión %	M_n	M_w	M_z	P.D.	T_g
PMMA	0	0	36	181445	546899	1023616	3.01	103
MMA-THFP 5%	5	3.8	37	150127	296887	586578	1.97	106
MMA-THFP 10%	10	6.3	33	133246	316766	677236	2.37	106
MMA-THFP 15%	15	7.5	30	98024	174601	331535	1.78	108

Otra observación que surge para este sistema es que la THFP es menos soluble en MMA que en ST, de ahí que solo se realizaran experimentos hasta el 15% del cromóforo en MMA. Por otra parte, al igual que en los copolímeros anteriores, la baja inserción de THFP en MMA no modifica las propiedades térmicas y mecánicas de los copolímeros resultantes como se observa en la Figura 3.33.

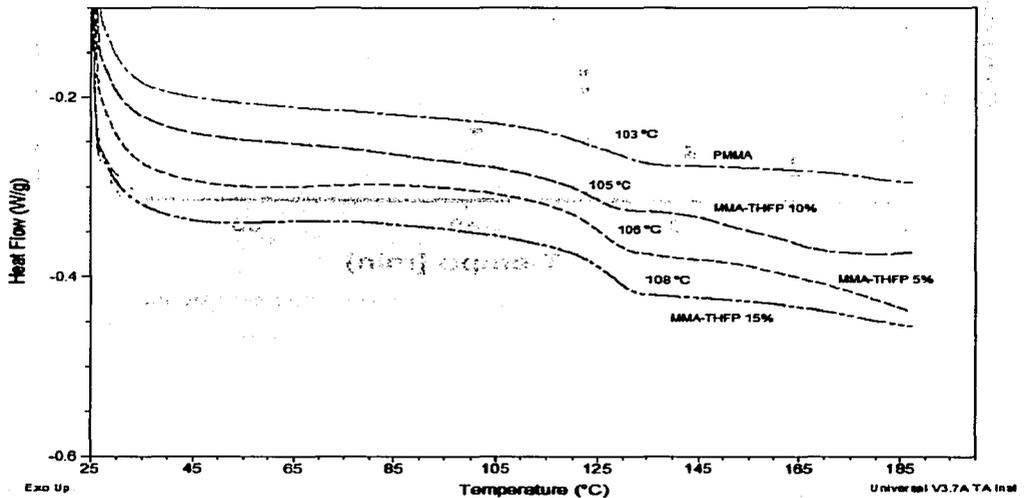


Figura 3.33 Resultados del análisis por DSC para el sistema MMA-THFP

Los resultados nos indican que es posible injertar químicamente THFP en la cadena de MMA. Queda abierto el campo para la investigación sobre la cinética de este sistema, para encontrar las condiciones de polimerización óptimas para injertar mayor cantidad de este cromóforo en MMA y tener la posibilidad de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas del posible copolímero.

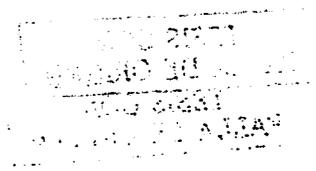
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.2.4 Copolímeros metacrilato de metilo-itacoperinona (MMA-IP)

Las reacciones de copolimerización en masa permitieron obtener copolímeros MMA-IP, los cuales son coloridos y fluorescentes. La cantidad de itacoperinona insertada en la cadena de PMMA se cuantificó por espectroscopia UV-vis, en la Figura 3.34 se presentan los espectros de absorción UV-vis de la itacoperinona y el copolímero MMA-IP purificado, en ellos se puede identificar un máximo de absorción a 480 nm correspondiente al complejo de transferencia de carga de la itacoperinona y un máximo a 332 nm característico de la succinilperinona, que al igual que en el caso de la maleiperinona servirá como compuesto modelo y es evidencia de reacción entre la itacoperinona y el MMA.

El espectro de absorción UV-vis correspondiente al copolímero está libre de IP residual, para lo cual se disolvió el polímero en THF y se precipitó con metanol para eliminar el colorante sin reaccionar, repitiéndose este proceso 4 veces. En el espectro UV-vis del copolímero purificado vemos como el máximo de absorción a 480 nm, característico del complejo de transferencia de carga de la itacoperinona, ha desaparecido, quedando así el máximo de absorción a 332 nm evidencia de un enlace químico entre la unidad monomérica de MMA y la IP.

Al igual en los copolímeros MMA-THFP, la caracterización por FTIR tampoco nos ofrece evidencia de enlace químico entre MMA e IP pues las señales para PMMA y SP (compuesto modelo) se traslapan lo cual dificulta asignar las señales correctamente.



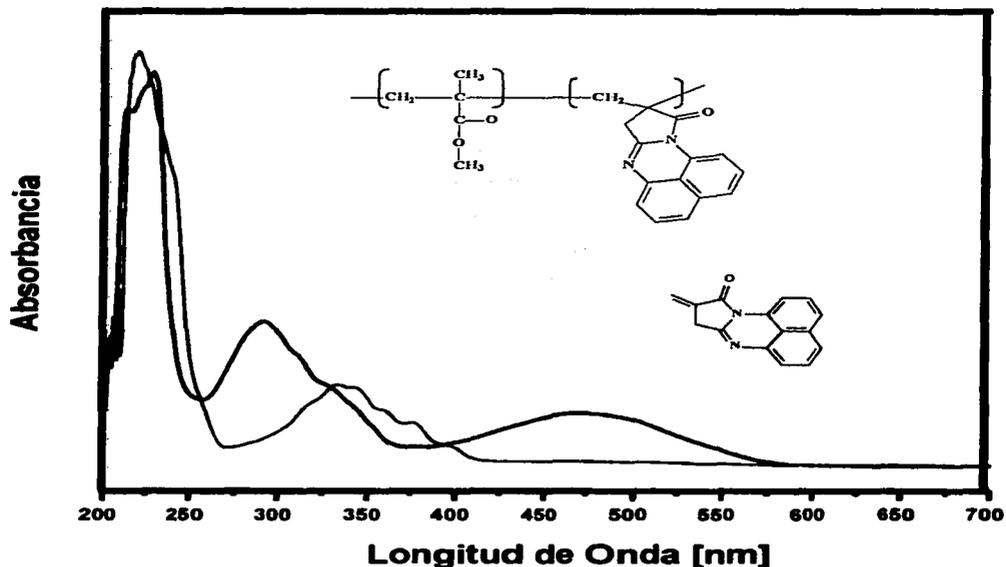


Figura 3.34 Espectros UV-vis del copolimero MMA-IP e IP.

Los datos de peso molecular de la Tabla 3.10 confirman lo dicho en el sistema St-THFP sobre la estabilidad del radical libre formado por la itacoperinona en el sentido de que el radical libre actúa como agente de retardo, pues al incrementar la concentración del cromóforo el peso molecular va decreciendo ligeramente.

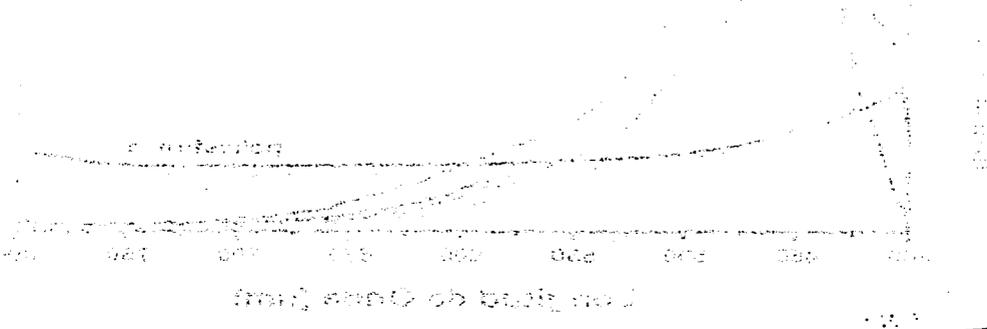
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.10 Característica de los copolímeros MMA-IP

Polímero	% de THFP agregada	% de THFP insertada	Conversión %	M_n	M_w	M_z	P.D.	T_g
PMMA	0	0	36	181445	546899	1023616	3.01	103
MMA-IP 2%	2	0.8	34	179253	604651	1295559	3.37	108
MMA-IP 3%	3	1.1	35	121942	219195	382353	1.71	104
MMA-IP 5%	5	1.5	32	110357	216679	365276	1.96	109

Vemos como según la Tabla 3.10, la cantidad de IP insertada para este sistema es muy baja comparada con la inserción en los otros sistemas, además cabe mencionar que la IP es poco soluble en MMA, lo que pudiera ser factor limitante en la inserción de esta en la cadena de PMMA.

Los resultados nos indican que es posible injertar químicamente IP en la cadena de MMA, aunque queda abierto el campo para la investigación sobre la cinética de este sistema, así como el estudio de los coeficientes de reactividad del sistema MMA-IP.



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

3.2.3 Propiedades fluorescentes de los copolímeros obtenidos

Se estudiaron las propiedades fluorescentes de los copolímeros obtenidos, encontrando resultados favorables como se muestra en la Figura 3.35

Como recordaremos, una característica de todos los copolímeros es su máximo de absorción a 331 nm, de esta manera, al fijar la longitud de onda de excitación a 331 nm durante los análisis por espectroscopia de fluorescencia encontramos que el intervalo del espectro de emisión de los copolímeros esta entre 450-460 nm.

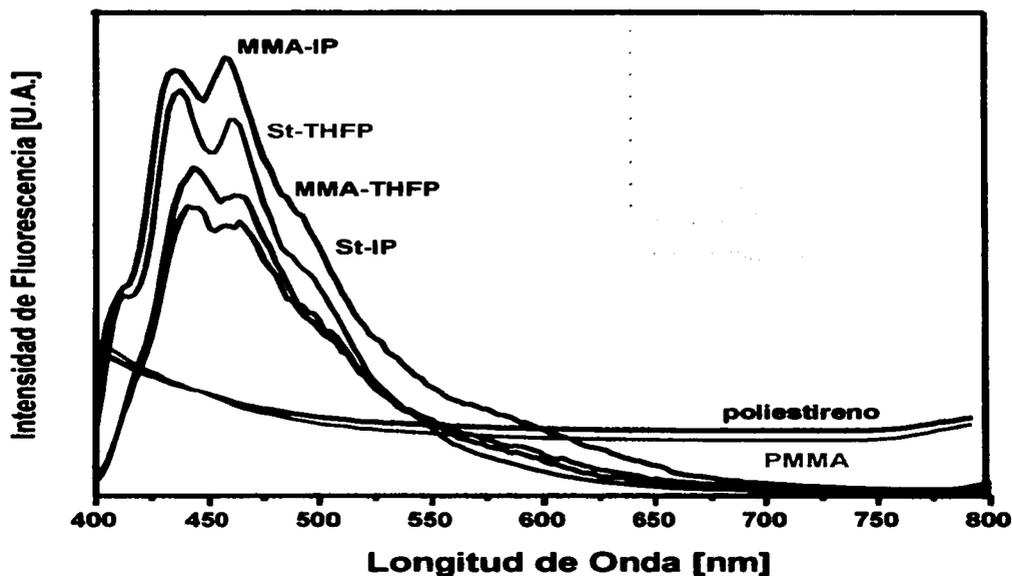


Figura 3.35 Espectros de emisión de fluorescencia de los copolímeros obtenidos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

No sucede lo mismo para los homopolímeros de St y MMA, los cuales no son fluorescentes como se observa en la Figura 3.35.

En el caso de la IP, el cromóforo por si mismo no es luminiscente, entonces estos resultados nos ofrecen otra evidencia de la inserción química del cromóforo en la cadena polimérica tanto de PS como de PMMA.

Para el caso de la THFP que es luminiscente, a partir de los análisis por espectroscopia UV-vis, sabemos que ya no tenemos cromóforo residual; por lo que la luminiscencia en los respectivos copolímeros es atribuible a la inserción química de éste en la cadena polimérica.

La capacidad de esos materiales para emitir energía como luz visible los hace atractivos para su utilización en aplicaciones en la industria óptica y optoelectrónica.

...the ... of ...

CAPITULO 4
CONCLUSIONES

CONCISE

CONCISE

CONCISE

CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó una ruta de síntesis catalítica a baja temperatura para la obtención de cromóforos heterocíclicos fusionados tipo perinona con enlaces insaturados polimerizables. Los colorantes obtenidos fueron: tetrahidroftaloperinona [THFP], hexahidroftaloperinona [HHFP] e itacoperinona [IP].

Dicha ruta sintética se comparó con el método tradicional de obtención de perinonas por reflujo de ácido acético [4,5] y el método de ciclación intramolecular de Wittig [13], y se observó que con el método a baja temperatura además de aportar sencillez en el proceso de síntesis y menores costos, brinda mejores rendimientos para la obtención del compuesto, ya que el método de Wittig ofrece rendimientos del 25% en tanto, el método utilizado en el presente trabajo de investigación presenta rendimientos superiores al 90 %.

Los resultados presentados indican que partiendo del método de síntesis a baja temperatura, es posible obtener compuestos heterocíclicos fusionados tipo perinona con un doble enlace polimerizable, el cual es susceptible de reaccionar con otros monómeros como fue demostrado en el presente trabajo.

Por otra parte, los resultados de caracterización de los cromóforos indican que el doble enlace endocíclico de la THFP alejado del anillo heterocíclico no tiene mayor influencia en las transiciones electrónicas como se deduce a partir de los valores de fuerza de oscilador [f].

Los resultados acerca de las transiciones electrónicas de los cromóforos se ven complementados con los valores de $\log \epsilon$, donde se observa que las transiciones electrónicas representativas en los cromóforos son aquellas que se llevan a cabo en el anillo heterocíclico.

Analizando los espectros, tanto de absorción como de emisión, de los compuestos se observa que los valores de $\lambda_{\max}^{\text{ab}}$ y $\lambda_{\max}^{\text{n}}$ para la THFP, HHFP y SP son parecidos entre sí, lo cual indica que las transiciones electrónicas de dichos compuestos están dadas por la estructura del anillo heterocíclico.

Adicionalmente, es posible afirmar que las propiedades fluorescentes de los compuestos son conferidas por la estructura del anillo heterocíclico, ya que las moléculas aromáticas o aquellas que contienen dobles enlaces conjugados generan fluorescencia debido a los electrones π deslocalizados. Los grupos donadores de electrones como el grupo amino realza la fluorescencia y las moléculas rígidas tienden a fluorescer más fuertemente que aquellas no tan rígidas.

Cabe señalar que aún queda camino por recorrer sobre el método de síntesis a baja temperatura, en el sentido de generar nuevas estructuras heterocíclicas, que por un lado generen pigmentos con mayor intensidad de coloración y gama de colores, para lo cual se sugiere ya sea la incorporación de grupos electroattractores, aunque con este tipo de grupos se disminuye la fluorescencia; y por otro lado la incorporación de sustituyentes electrodonadores permitiría realzar las propiedades fluorescentes pero se sacrificaría la coloración.

En este trabajo también se evaluó la posibilidad de obtener poliestireno y poli (metacrilato de metilo) con injerto químico de cromóforo heterocíclico fusionado tipo perinona, para obtener polímeros con propiedades fluorescentes.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que si es posible insertar químicamente grupos cromóforos bajo las condiciones de polimerización empleadas, la concentración máxima de THFP injertada en poliestireno es $\approx 9\%$ y en PMMA es $\approx 7.5\%$, mientras que la concentración de IP injertada en PS es $\approx 2.8\%$ y en PMMA es $\approx 1.5\%$ esta concentración de cromóforos en la cadena de poliestireno y PMMA explica porque la temperatura de transición vítrea (T_g) no cambia significativamente entre los copolímeros

y los homopolímeros, es claro entonces, que la concentración de cromóforos es lo suficientemente baja que no altera las propiedades térmicas ni mecánicas del PS y PMMA.

Queda abierto el campo para la investigación sobre la cinética de estos sistemas, para encontrar las condiciones de polimerización óptimas para insertar cantidades mayores de cromóforos en PS y PMMA y así tener la posibilidad de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los copolímeros obtenidos.

La modificación de poliestireno y poli (metacrilato de metilo) utilizando cromóforos tipo perinona que contienen estructuras heterocíclicas fusionadas, puede utilizarse para producir materiales intrínsecamente coloridos y fluorescentes.

La capacidad de esos materiales para emitir energía como luz visible los hace atractivos para su utilización en aplicaciones en la industria óptica y optoelectónica.

Referencias

1. Herbst, W.; & Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 2 ed. VCH a Wiley Company, Germany, 1997
2. Roschger, et al. US patent, US 5530130, jun. 25, 1996
3. IUPAC nomenclature of organic chemistry sections A & B 4th edition; 1979
4. Spietschka, E. US patent, US 3772303, nov. 13, 1973
5. Sureau, et al. US patent, US 3718652, feb. 27, 1973
6. Herzog, H.; et al. EP 0104530, april 4, 1984
7. Dietz, E.; et al. US patent, US 5074919
8. Jaffe, E.; US patent, US 3622581, nov. 23, 1971
9. Papenfush, T.; et al. US patent, US 4097450, jun. 27, 1978
10. Roschger, P.; US patent, US 5466805, nov. 14, 1995
11. Burdeska, K. US patent, US 3819632, jun. 25, 1971
12. Roschger, et al. US patent, US 5530130, jun. 25, 1996
13. Zimmer, H.; & Al-Khathlan, H. *J. Heterocyclic Chem.* **25**, 1047-1049 (1988)
14. Lambert, P.; Vaultier, M.; & Carrie, R. *J Chem. Soc. Chem. Commun.* 1224 (1982)
15. Hickey, D.; Mackenzie, A.; Moody, C.; & Rees, C. *J Chem. Soc. Chem. Commun.* 776 (1984)
16. Bruche, L.; Garanti, L.; & Zecchi, G. *Synthesis*, 304 (1985)
17. Stegmann, H; Klotz, D.; & Weiss, *J. Chem. Ber.*; **118**, 4632 (1985)
18. Sasaki, T.; Eguchi, S.; & Dkano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5912 (1983)
19. Dassingny, J. French patent, FR 1075110 (1954)
20. Dassingny, J. French patent, FR 62491 (1955)
21. Likhatchev, D.; Granados, S.; & Alexandrova, L. *High Performance Polymer*, **11** (4) 1-11 (1999)
22. Barrientos, S.; Granados, S.; Revilla, J.; & Likhatchev, D. Abstracts Materia 2001, México D.F.
23. Barrientos, S.; Revilla, J.; Martinez, E.; & Likhatchev, D. Abstracts SLAP 2002, Acapulco Mex.
24. Granados, S. Tesis de Maestría, IIM-UNAM. México D.F. 2002
25. Nassau, K. *The Physics and Chemistry of Color*, A Wiley Sons Publication
26. Herman, B. *Fluorescence Microscopy*, 2nd ed. Springer-Verlag, New York (1998)

27. Guilbault, G. *Practical Fluorescence*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York (1990)
28. Rendell, D. *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*, 2nd ed. Plenum Press, NY (1999)
29. Lumb, M. *Luminiscent Spectroscopy*, Academic Press (1978)
30. Castellan, G. *Fisicoquímica*, 2nd ed. Addison-Wiley Iberoamericana. México (1987)
31. Andrews, C. *Optics of the electromagnetic spectrum*, Prentice Hall, Englewood (1990)
32. Lakowicz, J. *Principles of Luminiscence Spectroscopy*, 2nd ed. Plenum Press, New York (1999)
33. Yachang, S; & Jinzung, Y. *Dyes Pigments*, **24**, 143 (1994)
34. Fery-Forgues, S.; & Lavre, D. *J. Chem. Education*, **76** (9), 1260-1264 (1999)
35. Demas, J.; & Crosby, G. *J Phys. Chem.* **75**, 991-1024 (1971)
36. Fischer, M.; & Georges, J. *J. Anal. Chim Acta*, **334**, 337-344 (1996)
37. Christie, R. *Review of Progress in Coloration*, **23**, 1 (1993)
38. Nijgorodov, N.; & Downey, W. *J. Phys. Chem.* **98**, 5639 (1994)
39. Drexhage, K.; *Laser Focus*, **9**(3), 35 (1973)
40. Smart, P.; & Laidlaw, I. *Water Resources Res.* **13**, 15 (1977)
41. Batchelder, J.; Zewail, A.; & Cole, T. *Appl. Optics*, **20**, 3733 (1981)
42. Ticcio, S.; & Reynolds, G. *Optics Commun.* **7**, 248 (1973)
43. Stewart, W. *Nature*, **292**, 17 (1981)
44. Barashkov, N.; et al. *Chem. Fiber*, **1**, 44 (1991)
45. Qian, X.; & Zhu, K. *Dyes Pigments*, **11**, 13 (1989)
46. Philipova, T.; & Petkov, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1863-1869 (2001)
47. Grabchev, I.; & Bojinov, V. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **139**, 157 (2001)
48. Grabchev, I.; & Moneva, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 151 (1999)
49. Konstantinova, T.; & Grabchev, I. *Polymer International*, **43**, 39 (1997)
50. Akkara, J.; Aranda, F.; & Rao, D. *Nonlinear Optical Properties of Bioengineered Materials*, p-453-465
51. Pardo, A.; et al. *J. Photochem Photobiol. A*, **41**, 69 (1987)
52. Filipova, T.; Grabchev, I.; & Petkov, I. *J. Polym. Sci. A*, **35**, 1069-1076 (1999)
53. Otani, et al. US patent, US2001/0016269A1, Aug. 23, 2001

54. Michaelis, et al. US patent, US 2002/0193577, Dec. 19, 2002.
55. Chakravarti, G. *Quart. J. Indian Chem. Soc.* **1**, 19-24 (1924)
56. Manukian, B. *Helv. Chim. Acta*, **48**(8), 1999-2004 (1965)
57. Allen, G.; & Kuhn, H. *Encyclopedia of polym. Sci. & Tech., Interscience Publisher, Vol 15*, 314-319
58. Arnold, F.; & Van Deusen, R. *Macromolecules*, **2** (5), 497-502 (1969)
59. Telle, H.; Hüffer, W.; & Bastin, D. *Opt. Commun.* **38** (5,6), 403 (1981)
60. Lambda Physik. Data Sheet
61. Fletcher, A. *Appl. Phys.* **14**, 295 (1977)
62. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; & Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of spectral data*. 3th ed. Springer-Verlag, Berlin (2000)
63. Gordon, P.; & Gregory, P. *Organic Chemistry in Color*, Springer, Berlin (1983)
64. Silverstein, R.; Bassler, G.; & Morrill, T. *Spectrometric Identification of organic compound*. 5th ed. John Wiley & Sons. Inc. USA (1991).
65. March, J. *Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms, and structure*. 3th ed. John Wiley & Sons publisher, USA (1985)
66. Jaffé, J.; & Orchin M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley & Sons publisher, USA (1965)
67. Herz, A. *Photogr. Sci. Eng.* **18**, 323 (1974)
68. Kricheldorf, H.; Schwarz, G.; Domschke, A.; & Linzer, V. *Macromolecules*, **26**, 5161 (1993)
69. Arango, A.; Brock, J.; & Carter, S. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1698-1700, (1999)
70. Bortolus, P.; Galiazzo, G.; Gennari, G.; & Monti, S. *Abstr. XVIIIth Int. Conf. On Photochemistry*, Warsaw, Poland (1997)
71. Uzhinov, B.; Druzhinin, S.; Rusalov, M.; Lapteva, V.; & Samoshin, V. *Abstr. XVIIIth Int. Conf. On Photochemistry*, Warsaw, Poland (1997)
72. Angelini, N.; Quaranta, A.; Checcucci, G.; Song, P.; & Lenci F. *Photochem. & Photobiol.* **68** (6), 864