

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CRISTALES  
LÍQUIDOS DERIVADOS DE AZOBENCENO PARA LA  
ELABORACIÓN DE NANOREDES UTILIZANDO LAS TÉCNICAS DE  
LANGMUIR-BLODGETT Y POLIMERIZACIÓN POR RADIACIÓN  
GAMMA.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JORGE ALBERTO DIRCIO SEGURA.

MÉXICO, D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

m343456



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.

**Jurado asignado:**

Presidente      Prof. J. MANUEL NAVARRETE TEJERO  
Vocal            Prof. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA  
Secretario      Prof. ERNESTO RIVERA GARCIA  
1er. Suplente   Prof. TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO  
2º. Suplente    Prof. MARGARITA ROMERO AVILA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, y  
Departamento de Radiaciones y Radioquímica laboratorio de LB, Instituto de  
Ciencias Nucleares UNAM.



Dr. Ernesto Rivera García  
Asesor



Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro.  
Supervisor Técnico



Jorge Alberto Dircio Segura  
Sustentante

# Agradecimientos

A la Facultad de Química (UNAM) que es en la cual me he formado te doy las gracias por todo lo que me has dado.

Antes que empieces a leer el contenido de mi tesis, quiero que tú lector, sepas que este trabajo no se hubiera logrado sin la gran colaboración de estas excepcionales personas:

Dr. Ernesto Rivera quiero darte las gracias por todo el apoyo que me proporcionaste para realización de esta tesis tanto como al resolver mis dudas, desarrollo de síntesis, interpretación de resultados y redacción de tesis por todas nuevamente gracias.

A mi jurado el Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero y la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, les agradezco las observaciones que realizaron para la corrección de mi tesis a los dos muchas gracias.

A la Q. Gloria Huerta Ángeles te agradezco por tu asesoría que me proporcionaste para llevar a cabo la síntesis del RED-PEGM-Ac.

Q. Gerardo Cedillo Valverde te doy las gracias por tu ayuda por la determinación de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  y  $^{13}\text{C-RM}$ .

Q. Miguel Ángel Canseco Martínez te agradezco tu valiosa colaboración por llevar a cabo la determinación de los análisis térmicos DSC, TGA y las espectroscopias IR y UV-Visible.

A la M en C. Margarita Romero Ávila te agradezco la paciencia y asesoría que me diste para llevar a cabo la purificación en placa preparativa del RED-PEGM-Ac ya

que sin tu asesoría y experiencia no se hubiera concretado este trabajo. Ha y también no me olvido de tus colaboradores del laboratorio 201 muchas gracias.

Dra. María del Pilar Carreón Castro quiero darle las gracias por todas las facilidades que me dio para llevar a cabo el desarrollo de mi tesis en el Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, así como su asesoría para la elaboración de las películas de Langmuir-Blodgett (LB), irradiación de las películas LB con radiación gamma, revisión y corrección de la tesis, corrección de la presentación y apoyo de la impresión de tesis. por todo nuevamente muchas gracias.

Christian Selene Coria Monroy te doy las gracias por ayudarme a la elaboración de las películas LB.

Al Sr. Saúl Trujillo Arias, laboratorista del Grupo de Macromoléculas del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del ICN, te doy las gracias por proporcionarme a tiempo los reactivos y sobre todo por poder contar con material siempre limpio en el laboratorio.

Al Fís. Francisco García, gracias por toda su ayuda y apoyo para llevar a cabo la irradiación de las muestras en el irradiador Gamma-Beam 651 PT del ICN.

A la Dra. Susana Castillo Rojas, coordinadora de los seminarios del grupo de polímeros, le agradezco sus valiosos comentarios para lograr una buena exposición de mi tesis.

Al Instituto de Investigación en Materiales e Instituto de Ciencias Nucleares por permitirme llevar a cabo mi tesis en sus instalaciones.

Al Programa de Becas para Tesis de Licenciatura del IIM-UNAM y PROBETEL por el apoyo económico brindado para la realización de esta tesis.

# Dedicatorias

Es precisamente en este momento cuando me encuentro concluyendo una etapa más de vida, en la cual quiero agradecer a aquellas personas que han formado parte de ésta; antes que nada a mi familia, así como a mis compañeros que durante la carrera hemos compartido grandes momentos y que sin ellos mi estancia en la facultad de química no hubiera sido la misma.

En primer lugar quiero darte a ti Dios las gracias por llenarme de tantas bendiciones como el haberme dado la oportunidad de tener una familia tan excepcional de la cual estoy muy orgulloso y concederme la oportunidad de conocer gente tan maravillosa que son mis compañeros de la facultad, así como el permitirme que el día de hoy pueda presentar mi examen profesional, por lo tanto te dedico esta tesis la cual es fruto de mi trabajo.

A la Licenciada Virgen Antonia Segura Gonzáles esta tesis te la dedico, ya que sin tu apoyo y consejos no hubiera llegado hasta esta etapa de vida y quiero darle las gracias a Dios por este ángel que me mando, el cual siempre ha estado a mi lado dándome su amor y cuidado cuyo nombre es mi madre.

Mi hermanita Alma Lidia Moya Segura esta tesis te la dedico, tal vez nunca te lo he dicho pero tu eres una persona a la cual admiro mucho porque tienes un gran espíritu de lucha, eres muy inteligente y te preocupas por la gente, eso es una virtud que espero nunca la pierdas, por lo cual me siento muy orgulloso de ser tu hermano.

A mi tía María Eugenia Segura Gonzáles y mi primo Oscar Molina Segura les dedico esta tesis. Todavía recuerdo aquellos días en donde tú tía, me consentías haciéndome Hot Cakes y las noches que pasaba contigo Oscar jugando Nintendo

fueron muy agradables. Siempre estaban ahí para escucharme, eso fue muy padre me da gusta que sean parte de mi familia.

A mis queridos compañeros: Abrahán, Atahualpa, Alejandra Yesca, Amalia, Ana Berenice, Brenda Gutiérrez, Carmen Becerril, Carolina (mi hermana), Cecilia Berenice, Claudia, Cristián Mendoza, Diana, Edgar, Elías, Erick, Félix, Federico, Francisco Pascual, Griselda, Guadalupe, Iván, Jazmín, Jeanette (mi comadre), Jorge Meneses, José (mi hermano), Joseline (mi mamá), Juan, Joaquín, Leobardo (hermano de leobardo), Lesly, Lorena, Mariano (mi hermano), Marlen, Miguel Tinoco, Miriam, Myrna, Manuel, Nely, Patricia, Pedro, Rene, Sandra (mi hermanita), Selene, Tonatiu, Yarely y por aquellas personas que espero no se me hayan olvidado. Quiero darles las gracias por aquellos momentos, tan divertidos y de las experiencias que hemos vivido; ya que yo he aprendido mucho de cada uno de ustedes y quiero decirles que hoy ocupan un lugar en mi corazón; que siempre contarán con un amigo que los apoyará incondicionalmente, cuando sea necesario, no se olviden de mi por que yo no me olvidare de ustedes, es por eso que esta tesis se las dedico con mucho cariño.

A mí querida alma gemela (mi flaquita).

Quiero darle las gracias a Dios por permitirme estar a tu lado, en éste mismo lugar y tiempo, en donde los dos concluimos una etapa más de nuestras vidas, la cual iniciamos solos pero que por otra parte empezamos otra estando juntos, qué cosas tiene la vida no, bueno, sólo espero que sigamos así por mucho tiempo y decirte que esta tesis te la dedico.

A las chicas de la comunidad de nuestra "Nuestra Señora Virgen del Carmen" del Santuario de Nuestra Señora de Fátima, les dedico esta tesis y les doy las gracias por permitir integrarme a su grupo.

A mi maestro Swami Guru Devanand Saraswati Ji Maharaj y mi instructor el Arq. Sergio Díaz Zubieta, del Mantra Yoha Meditación, les doy las gracias por esta

técnica, que me proporcionaron ya que me ha servido mucho, durante mi estancia en la Facultad de Química y en pocas palabras a transformado mi vida, por lo cual también les dedico mi tesis.

***Con Dios  
Todas las cosas  
Son posibles.***

ÍNDICE.

**Capítulo 1:**

**Introducción y Objetivos.**

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivo.....	1

**Capítulo 2:**

**Antecedentes.**

2.1 Cristales líquidos.....	2
2.1.1 Tipos de cristales líquidos.....	3
2.1.2 Fases líquido-cristalinas.....	6
2.2 Polímeros cristales líquidos.....	10
2.3 El azobenceno.....	11
2.3.1 Clasificación de los azobencenos.....	12
2.4 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.....	14
2.4.1 Formación de películas insolubles.....	14
2.4.2 Presión superficial.....	16
2.4.3 Isotermas.....	16
2.5 Técnica de Langmuir-Blodgett.....	19
2.6 Elaboración de las películas de Langmuir-Blodgett.....	20
2.7 Tipos de depósitos.....	21
2.8 La radiactividad.....	23
2.8.1 Radiación.....	23
2.8.2 Decaimiento gamma ( $\gamma$ ).....	24
2.8.3 Esquema de decaimiento gamma ( $\gamma$ ).....	26
2.9 Interacción de la radiación electromagnética con la materia.....	27
2.10 Fuentes de radiación gamma ( $\gamma$ ).....	31
2.12 Unidades usadas en la radiación.....	31
2.13 Polimerización por medio de radiación ionizante.....	33

**Capítulo 3:**

**Parte Experimental.**

3.1 Condiciones Generales de trabajo.....	38
3.2 Síntesis del RED-PEGM-AC.....	40
3.3 Elaboración de las películas de Langmuir-Blodgett.....	46
3.3.1 Elaboración de isotermas.....	46
3.4 Técnica de depósito de películas de Langmuir-Blodgett.....	48
3.4.1 Limpieza y preparación de los sustratos.....	48

3.4.2 Ajuste de las posiciones del Dipper.....	49
3.5 Irradiación de películas de Langmuir-Blodgett con radiación Gamma ( $\gamma$ )	52
3.5.1 Procedimiento de radiación: .....	52

**Capítulo 4:**

**Resultados y discusión.**

4.1 Modelado Molecular .....	54
4.2 Síntesis y caracterización del colorante anfifílico RED-PEGM-AC.....	55
4.3 Propiedades Térmicas del RED-PEGM-AC .....	59
4.4 Propiedades Ópticas de RED-PEGM-AC-8 .....	61
4.5 Elaboración de películas Langmuir-Blodgett.....	62
4.6 Irradiación de películas Langmuir-Blodgett .....	65

**Capítulo 5:**

<b>Conclusiones</b> .....	68
---------------------------	----

**Capítulo 6:**

<b>Glosario</b> .....	69
-----------------------	----

**Capítulo 7:**

<b>Referencias Bibliográficas</b> .....	72
---	----

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

Figura 1. Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura.....	3
Figura 2. Esquema de una molécula calamítica.....	4
Figura 3. Ejemplo de una molécula calamítica.....	4
Figura 4. Molécula de cristal líquido discótico.....	5
Figura 5. Moléculas que forman CL liotrópicos.....	6
Figura 6. Fases nemática, esméctica A y esméctica C formadas por los CL.....	7
Figura 7. Fase nemática quiral de los CL.....	8
Figura 8. Fase esméctica quiral de los CL.....	9
Figura 9. Estructura típicas de los polímeros de CL.....	10
Figura 10. Patrones de difracción para los CL.....	11
Figura 11. Estructura del azobenceno.....	11
Figura 12. Espectro de absorción de un azobenceno sustituido y su diagrama de energía.....	13
Figura 13. Espectro de absorción de un azobenceno amino-nitro sustituido.....	13
Figura 14. Interacciones de las moléculas del agua en la interfase y en el interior de esta.....	14
Figura 15. Principales componentes de un compuesto anfifílico (derecha) y su orientación que adopta en la interfase (izquierda).....	15
Figura 16. Gráfica de una isoterma ( $\pi$ vs. A.).....	18
Figura 17. Estructura de una micela (a) y una vesícula (b) formada por moléculas anfifílicas.....	18
Figura 18. Compresión de una monocapa en la interfase aire-agua.....	19
Figura 19. Placa de Wilhelmy parcialmente sumergido en la superficie del agua.....	20
Figura 20. Depósito tipo Y(A).....	22
Figura 21. Depósito tipo X (B) y tipo Z (C).....	22
Figura 22. Esquema de decaimiento de los isótopos de cobalto $^{60}\text{Co}$ y cesio $^{137}\text{Cs}$ .....	27
Figura 23. Interacción de la radiación electromagnética con la materia.....	30
Figura 24. Factores de calidad para cada tipo de radiación.....	33
Figura 25. Síntesis del RED-PEGM-AC.....	40
Figura 26. Obtención del PEGM -Ts.....	41
Figura 27. Obtención del PEGM-I.....	41
Figura 28. Obtención del N-PEGM-metilnilina.....	42
Figura 29. Esquema 1.....	42
Figura 30. Obtención del RED-PEGM-AC.....	44
Figura 31. Esquema 2.....	45
Figura 32. Posiciones del Dipper.....	49
Figura 33. Imagen de la cuba de Langmuir-Blodgett.....	51
Figura 34. Sección de corte de diagrama del edificio del irradiador Gammabeam 651PT del ICN UNAM.....	53
Figura 35. Propiedades del RED-PEGM-AC-8, calculadas por lo métodos semiempíricos.....	54
Figura 36. Secuencia sintética del RED-PEGM-AC.....	55
Figura 37. Espectro de IR del RED-PEGM-AC-8.....	57
Figura 38. Espectro $^1\text{HRM}$ del RED-PEGM-AC-8.....	58

Figura 39. Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN del RED-PEGM-AC-8.....	59
Figura 40. TGA del RED-PEGM-AC.....	60
Figura 41. DSC de la mezcla de RED-PEGM-ACs.....	61
Figura 42. Espectro UV-Vis del RED-PEGM-AC-8.....	62
Figura 43. Isotermas del RED-PEGM-AC-8, a diferentes volúmenes de inyección. .....	63
Figura 44. Espectro UV-Vis de distintas capas de LB del RED-PEGM-AC-8. El número 1 corresponde a una monocapa, el 2 a dos monocapas el 3 a 10 capas y el 4 a 21 capas.....	64
Figura 45. Espectro UV-Vis de películas de LB de 1 y 10 capas después de ser irradiadas con luz ultravioleta.....	65
Figura 46. Grafica 1. Espectro UV-Vis de 15 capas después de ser irradiadas con luz ultravioleta. El Gráfico 2 muestra una sección de la gráfica 1 en la cual se puede apreciar mejor los distintos tiempos de irradiación.....	66
Figura 47. Grafica 1. Espectro de absorción de 11 capas después de ser irradiadas con radiación Gamma ( $\gamma$ ). El Gráfico 2 muestra una sección de la gráfica 1 en la cual se puede apreciar mejor los distintos tiempos de irradiación.....	67

# 1 Introducción y Objetivos.

## 1.1 Introducción

La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al un nivel de nanoescala, esto es unas medidas extremadamente pequeñas "nanos" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos.

En la actualidad las películas orgánicas de espesores de unos pocos nanómetros o (monocapas) han sido utilizadas como componentes en algunas aplicaciones tanto prácticas como comerciales, tales como sensores, detectores, pantallas y componentes de circuitos electrónicos. La posibilidad para sintetizar moléculas orgánicas casi sin limitaciones con la estructura y funcionalidad deseada y en conjunción acompañadas con sofisticadas técnicas de depósito tales como la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) la cual nos permite obtener películas que presentan un ensamblaje molecular perfecto que en síntesis nos lleva a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas.

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó un nuevo cristal líquido azoico o colorante anfifílico (RED-PEGM-Ac) que presenta un grupo alquino y una cadena de polietilenglicol, para elaborar nanoredes utilizando las técnicas de Langmuir-Blogett conjuntamente con una polimerización por medio de radiación gamma ( $\gamma$ ).

## 1.2 Objetivo.

Preparar un material de tipo nanored a base de unidades de azobenceno ensambladas por la técnica de Langmuir-Blodgett y polimerizadas por radiación gamma ( $\gamma$ ).

# 2

## Antecedentes.

### 2.1 Cristales líquidos.

Existen numerosas diferencias entre los cristales y los líquidos que son los dos estados condensados de la materia. En un cristal las moléculas están ordenadas, es decir, poseen un orden de translación y orientación, ocupando un sitio específico en el espacio. Además, los centros de masa de éstas están localizados en un espacio definido de tres dimensiones y sus ejes de simetría señalan en ciertas direcciones. En contraste, en un líquido las moléculas se encuentran en movimiento constante y aleatorio dentro del contenedor en el que están confinadas. Aparte de las fases líquido y sólido, existe en la naturaleza un cuarto estado de la materia o estado intermedio, que presenta un grado de orden mayor al del líquido pero menor al de los cristales; dicho estado se conoce como el estado líquido-cristalino y los compuestos que pertenecen a él se denominan cristales-líquidos.<sup>(1-2)</sup>

Dado que la fase líquido-cristalina es un estado de la materia que se encuentra entre los sólidos cristalinos y los líquidos isotrópicos, un cristal líquido puede fluir como un líquido ordinario. No obstante, todas las moléculas de un cristal-líquido tienden a estar orientadas del mismo modo, algo similar a la estructura molecular de un sólido cristalino. Dichos compuestos exhiben propiedades tales como la birrefringencia que son características de la fase líquido-cristalina.<sup>(1-2)</sup>

Los cristales líquidos (CL), sólo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado rango de temperaturas y presiones (Figura 1). A temperaturas suficientemente altas o presiones bastante bajas el orden de la orientación da paso a rotaciones moleculares aleatorias, con lo que el cristal-líquido se convierte en un líquido normal. Cuando la temperatura es

suficientemente baja o la presión es bastante alta, las moléculas de un cristal-líquido ya no pueden desplazarse entre sí con facilidad y el cristal-líquido pasa a ser un sólido normal. <sup>(1-2)</sup>

Es posible manipular las propiedades ópticas de un cristal-líquido sometiéndolo a un campo magnético o eléctrico, el cual cambia la orientación de sus moléculas. Así pues, cuando se les aplica un campo eléctrico pequeño, algunos cristales líquidos pasan de claros a opacos, o adquieren la capacidad de desviar la luz polarizada. Este tipo de cristales líquidos se emplean en las pantallas de relojes digitales, calculadoras, televisiones en miniatura, computadoras portátiles y otros dispositivos. Las pantallas a base de un cristal-líquido son más nítidas y frecuentemente consumen menos energía que otros sistemas tales como los diodos electroluminiscentes. <sup>(1-2)</sup>

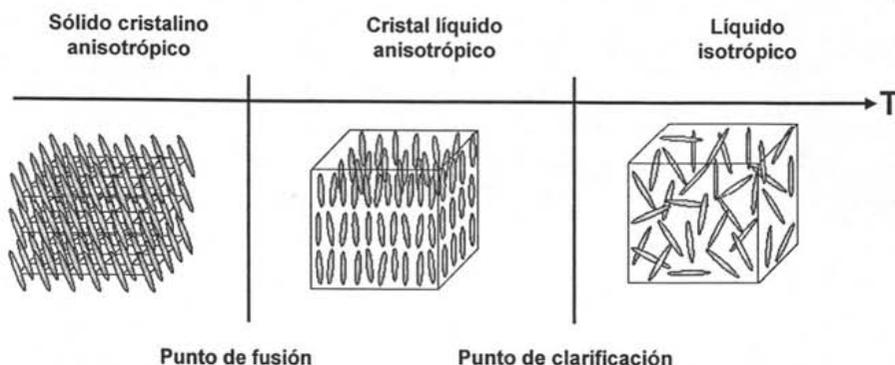


Figura 1. Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura.

### 2.1.1 Tipos de cristales líquidos.

Un gran número de moléculas pueden formar fases líquido-cristalinas, teniendo en común que todas son anisotrópicas, es decir, alguna de sus propiedades depende de la orientación de uno de sus ejes moleculares. Cualquiera de sus formas es tal que uno de sus ejes es muy diferente a los otros dos o en algunos casos, las diferentes partes de la molécula poseen solubilidades

distintas. En cada caso, las interacciones entre estas moléculas anisotrópicas promueven un orden en la orientación y algunas veces en la posición. <sup>(1-2)</sup> El tipo de molécula más común que forma cristales-líquidos es la tipo "vara", en la que uno de sus ejes moleculares es mucho más grande que los otros dos. Estos compuestos son los llamados cristales líquidos calamíticos y pueden formar varias fases (Figura 2). <sup>(3)</sup>

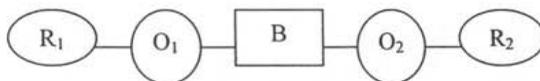


Figura 2. Esquema de una molécula calamítica.

Donde el puente formado entre el grupo B junto con las dos estructuras de anillo  $O_1$  y  $O_2$  forman la estructura rígida de la molécula tipo "vara". Esta rigidez es necesaria para hacer interacciones con otras moléculas anisotrópicas y por tanto favorecer la formación de fases líquidos cristalinos. Modificaciones a la estructura rígida arruinaría la estructura lineal o incrementaría su flexibilidad tendiendo a reducir o eliminar su comportamiento líquido-cristalino. Los dos grupos terminales  $R_1$  y  $R_2$  son necesarios para formar fases líquido-cristalinas. Diferentes grupos han sido usados como estructuras rígidas. Algunos ejemplos serian, grupos azobenceno, nitrobenzeno, ésteres aromáticos, etilbencenos y bifenilos. La estructura de anillo son comúnmente grupos aromáticos, ciclihexanos u otras estructuras cíclicas (Figura 3). <sup>(3)</sup>

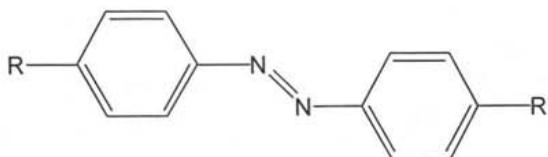


Figura 3. Ejemplo de una molécula calamítica.

Las moléculas tipo "disco" forman parte de otro tipo de cristales líquidos; éstas se caracterizan por tener sólo uno de sus ejes más corto que los otros dos y los compuestos que pertenecen a este grupo se conocen como cristales líquidos discóticos. La Figura 4 ilustra un ejemplo de una molécula que forma cristales líquidos discóticos. <sup>(1-2)</sup> Ambos cristales-líquidos calamíticos y discóticos se conocen también como CL termotrópicos, debido a que son estables en un cierto intervalo de temperaturas. <sup>(1-2)</sup> Básicamente las moléculas discóticas que forman líquidos cristalinos están constituidas por un centro a base de benceno, trifenileno o ciclohexano con cuatro o seis grupos añadidos alrededor de éste. Estos grupos frecuentemente se parecen a las moléculas que forman cristales-líquidos calamíticos, con una parte que presentan una estructura rígida hacia el centro de la molécula y un grupo terminal señalando hacia fuera del centro de la molécula. <sup>(3)</sup>

Existen muchas similitudes entre los cristales calamíticos y los líquidos-cristalinos discóticos. Los grupos terminales largos favorecen la formación de fases discóticas en forma de columnas sobre fases discóticas nemáticas. De igual manera, estas favorecen la formación de fases esmécticas sobre fases nemáticas en cristales líquidos calamíticos. <sup>(3)</sup>

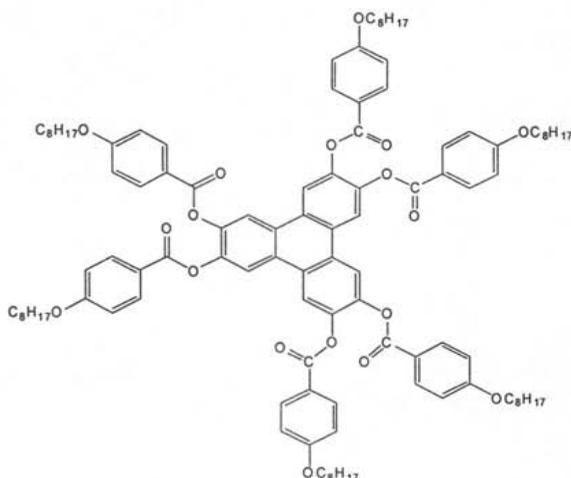


Figura 4. Molécula de cristal líquido discótico.

Sin embargo, existen otro tipo de moléculas que pueden formar cristales líquidos cuando se encuentran mezcladas con un solvente. Para estos compuestos la concentración de la solución es muy importante y se les conoce como cristales líquidos liotrópicos. Los CL liotrópicos están formados por un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico; estas moléculas anfifílicas forman estructuras ordenadas tanto en solventes polares como no polares. Un buen ejemplo de este tipo de moléculas son algunos tensoactivos como los jabones y los fosfolípidos (Figura 5).<sup>(1-2)</sup>

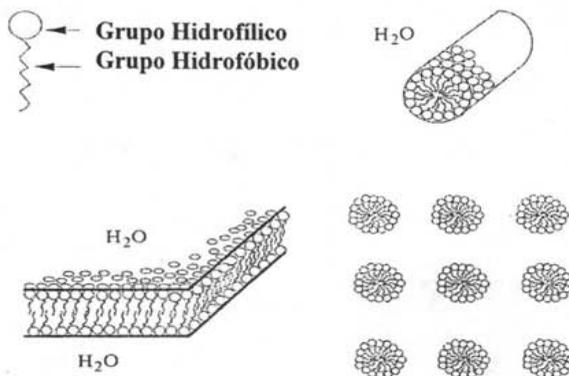


Figura 5. Moléculas que forman CL liotrópicos.

### 2.1.2 Fases líquido-cristalinas.

Los cristales-líquidos calamíticos se pueden arreglar de distintas formas llamadas fases, la más sencilla es la fase nemática. En ésta, las moléculas mantienen una dirección preferida a través de la muestra es decir un orden de orientación (OO), en donde las moléculas se encuentran en promedio paralelas al vector director  $n$ . Nemático proviene del latín *nema*, y éste del griego *nemos* que significa hilo, ya que esta fase presenta muchas líneas oscuras parecidas a hilos al ser observada en un microscopio de luz polarizada. Existen otras dos fases formadas por los cristales-líquidos, donde hace presencia el orden de posición (OP) en una dirección, en donde las moléculas además de presentar una

dirección, presentan una posición respecto a los centros de masa de cada una de sus vecinas y van formando capas. Si trazamos un vector perpendicular a las capas formadas por las moléculas y resulta ser paralelo al eje de éstas, la fase se denomina esméctica A, pero si el eje molecular presenta un pequeño ángulo respecto al mismo vector se denomina esméctica C (Figura 6).<sup>(1-2-4)</sup>

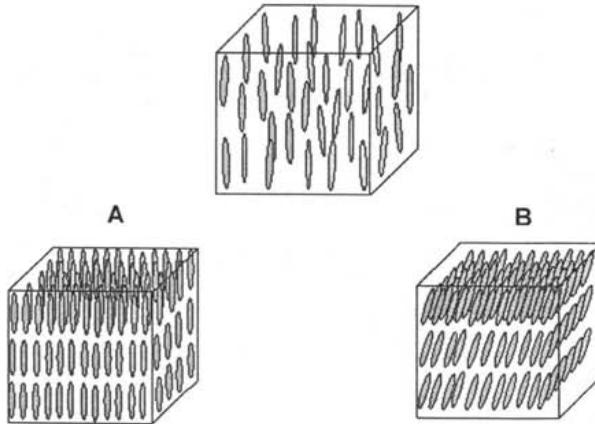


Figura 6. Fases nemática, esméctica A y esméctica C formadas por los CL.

Tanto el orden de posición y orientación son necesarios para la formación de fases esmécticas tipo A y C de cristales líquidos, pero ambas fases no presentan un orden de posición dentro del plano de las capas, por lo tanto los centros de masas de la moléculas forman un líquido en dos dimensiones.<sup>(3)</sup>

Existe otro tipo de cristales líquidos que presentan un pequeño rango de orden de posición y orientación de enlace dentro del plano de las capas. Hay muchos ejemplos. Cada una con diferente combinación de órdenes dentro del plano y el ángulo formado entre el eje molecular y el director. Estas son llamadas fases esmécticas B, E, F, G, H, I, J, y K donde cada letra especifica el orden de cronología en que estas fases fueron descubiertas. Algunas de estas fases poseen un orden de posición tridimensional, pero con rotaciones libres de las

moléculas con respecto a sus largos ejes. Por lo tanto estos cristales son llamados cristales blandos o cristales plásticos.<sup>(3)</sup>

Si las moléculas que forman una fase líquido-cristalina son quirales, entonces existen regiones quirales de ciertas fases que no son quirales. En los cristales líquidos calamíticos, la fase nemática se denomina nemática quiral; esta fase se denomina frecuentemente fase colestérica debido a que muchos de los compuestos que poseen esta estructura son derivados del colesterol. En este tipo de fase el director gira a largo de una dirección perpendicular al director. La distancia sobre la cual el director completa una revolución se denomina pitch (Figura 7).<sup>(3)</sup>

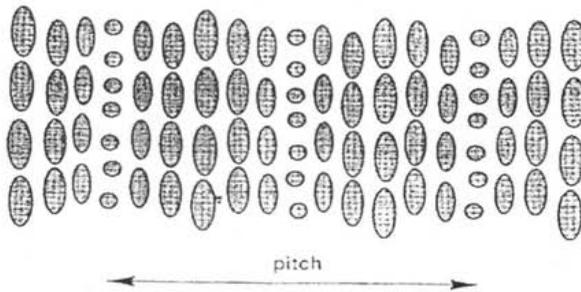


Figura 7. Fase nemática quiral de los CL.

Existen también versiones quirales de todas las fases esmécticas inclinadas. En este caso el vector director mantiene un ángulo de inclinación constante con respecto a la normal de las placas, mientras describe una trayectoria en forma de cono, atravesando a lo largo de la dirección de los planos normales de planos esmécticos (Figura 8).<sup>(3)</sup>

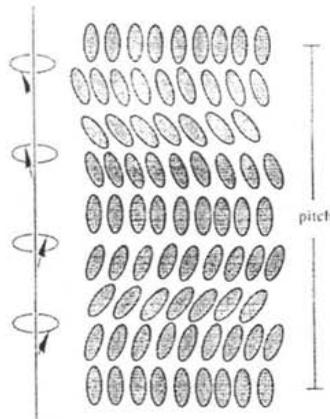


Figura 8. Fase esméctica quiral de los CL.

Diferentes fases esmécticas tienen orden de orientación de enlace (OOE) y un orden de orientación de posición (OP) a diferentes grados dentro del plano nemático y algunas veces los OP y OOE pueden ser de un corto rango (CR) como en los líquidos o un rango grande (RG), como el observado en cristales. Existen tres distintas combinaciones que se pueden dar, las cuales se mencionan a continuación:

1. Tanto el OOE y OP son de un corto rango, donde las fases esmécticas pueden considerarse como fluidos esmécticos, ejemplo fase esméctica tipo A, B y fase colestérica.
2. El OOE presenta un rango grande pero el OP es de corto rango, ejemplo la fase esméctica hexagonal, fase esméctica tipo I y F.
3. El OOE tiene rango grande y el OP, estas fases son muy rígidas ya que son cristales, pero sus moléculas experimentan difusión rotacional. Ejemplo fases cristales A, E y G.<sup>(4)</sup>

## 2.2 Polímeros cristales líquidos.

Los polímeros cristales-líquidos son estructuras que están formadas por una unidad rígida conocida como grupo mesogénico (grupos aromáticos: por ejemplo azobenceno) y un espaciador flexible (cadena alquílica). Los polímeros CL poseen predominantemente dos estructuras típicas, lineal y tipo peine (Figura 9). La primera está formada por un grupo mesogénico-espaciador-grupo mesogénico y así sucesivamente, mientras que en la tipo peine los grupos mesogénicos pendientes están unidos a la cadena principal vía un espaciador flexible.

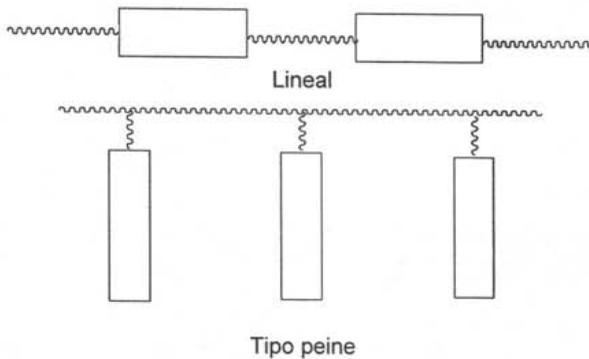


Figura 9. Estructura típicas de los polímeros de CL.

Las estructuras líquido-cristalinas se pueden diferenciar por medio de patrones obtenidos por difracción de rayos X presentando las siguientes formas. (Figura 10). La fase nemática presenta un halo fino, mientras la fase esméctica presenta dos halos concéntricos, uno bien definido y sólido seguido de uno fino. <sup>(1-2)</sup>

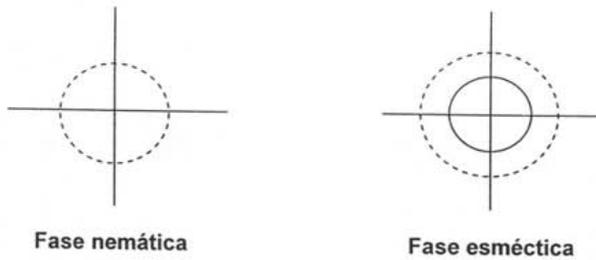


Figura 10. Patrones de difracción para los CL.

### 2.3 El azobenceno.

El azobenceno (fórmula química  $C_{12}H_{10}N_2$ ) (Figura 11) también conocido como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno es un compuesto cuya apariencia física es de cristales en forma de pajuelas de color amarillo. El color puede variar del naranja al rojo púrpura dependiendo de los sustituyentes presentes en él. <sup>(5)</sup>

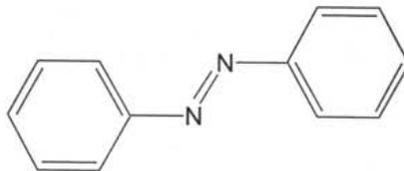


Figura 11. Estructura del azobenceno.

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzono con hierro en NaOH en solución o por reducción electrolítica de éste en álcalis diluida. Es insoluble en agua y completamente soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible e incompatible con agentes oxidantes fuertes, además de ser sensible a la luz. El azobenceno se obtiene también como subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual es un intermediario en la síntesis de colorantes azoicos. <sup>(5)</sup>

Presenta un peso molecular de 182.22 g/mol; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%; temperatura de fusión 68.0°C; temperatura de ebullición 293.0°C; densidad 1.1-1.2g/cm<sup>3</sup>, presión de vapor 1 mmHg a 104°C y presenta un punto flash de 476.0°C.<sup>(5)</sup>

### 2.3.1 Clasificación de los azobencenos.

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico. El primer grupo "azobencenos" presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  (Figura 12) y el tiempo de vida media del isómero *cis* es relativamente largo (horas). En el segundo grupo "aminoazobencenos" hay una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es más corto. El tercer grupo "pseudoestilbenos" incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  están invertidas en la escala de energía y se sobreponen (Figura 13) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es cortísimo (de segundos a picosegundos).<sup>(6)</sup>

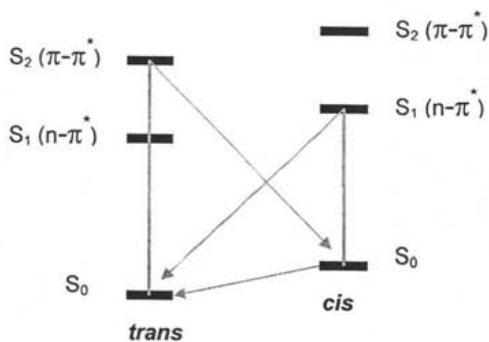
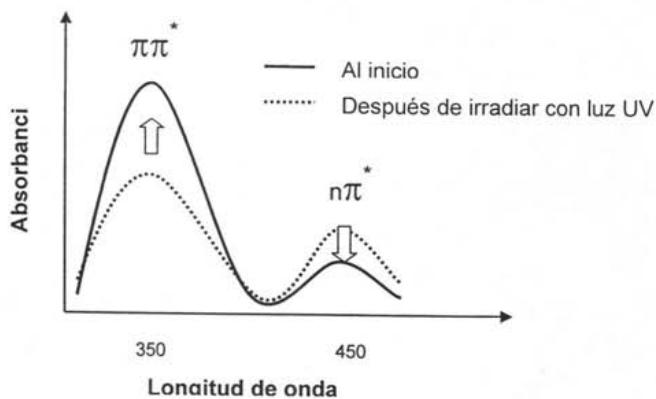


Figura 12. Espectro de absorción de un azobenceno sustituido y su diagrama de energía.

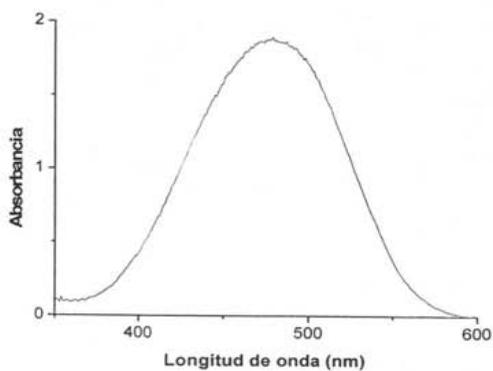


Figura 13. Espectro de absorción de un azobenceno amino-nitro sustituido.

## 2.4 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.

### 2.4.1 Formación de películas insolubles.

Ya que las moléculas del líquido tienen un cierto grado de atracción, o también llamado cohesión entre ellas, esto origina que las interacciones entre las moléculas que se encuentran en el interior del líquido experimenten un balance de fuerzas igual en todas las direcciones. Pero por otra parte, las moléculas que se encuentran sobre la superficie experimentan un desequilibrio de fuerzas provocado por la interacción entre la interfase agua-aire. Por ejemplo, una molécula que esta en contacto con la interfase gas-líquido tiene una interacción muy fuerte hacia las moléculas que se encuentran en el interior de líquido, que hacia las moléculas de la interfase (Figura 14).<sup>(7)</sup>

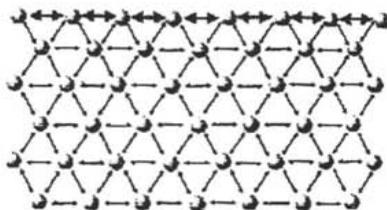


Figura 14. Interacciones de las moléculas del agua en la interfase y en el interior de esta.

Por lo tanto, existe una fuerza de atracción neta al interior de líquido y de forma natural la interfase aire-agua minimiza esta área y la contrae. El efecto neto de esta situación es un exceso de energía en la superficie de un líquido o también llamado energía libre de superficie.<sup>(8)</sup> La cual puede ser cuantificada y medida como energía/área de donde recibe el nombre de tensión lineal o tensión superficial. Las unidades de la tensión superficial son dinas/cm o mN/m estas unidades son equivalentes.

De acuerdo a lo anterior encontramos que una monocapa se forma cuando las moléculas quedan orientadas sobre la superficie, con lo cual reducen la

energía libre que hay en la interfase; originada por las moléculas que experimentan un desequilibrio de fuerzas por la interacción de la fase gaseosa. <sup>(9)</sup>

Los compuestos que presentan esta cualidad de formar monocapas reciben el nombre de agentes activos de superficie (o surfactantes). <sup>(9)</sup> Generalmente estas moléculas consisten de una parte hidrofílica (soluble en agua) y una parte hidrofóbica (insoluble en agua). Esta naturaleza anfifílica de los surfactantes es la responsable de su comportamiento de asociación en (micelas, bicapas y vesículas), y su acumulación en interfaces (gas-líquido y líquido-líquido). <sup>(7)</sup>

La parte hidrofóbica consiste de cadenas hidrocarbonadas y fluoroarbonadas, mientras que la parte hidrofílica consiste de un grupo polar ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{PO}_4^-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$  etc.). La naturaleza anfifílica de los surfactantes dicta la orientación de las moléculas en la interfase (aire-agua o aceite-agua) en tal caso las cabezas de los grupos polares se sumerge en el agua y la cadena hidrocarbonada se quedan orientadas en el aire, gas o aceite (Figura 15). <sup>(7)</sup>

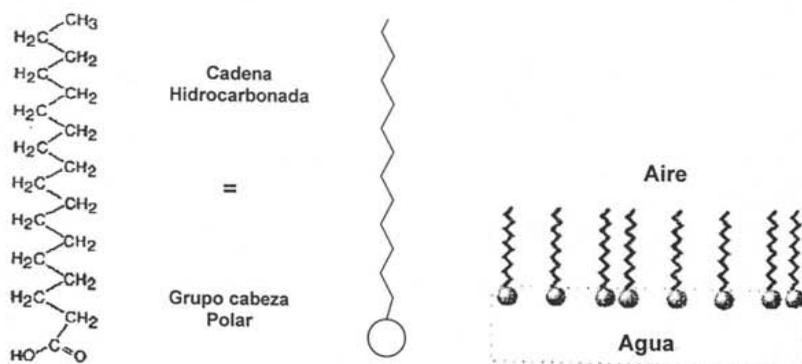


Figura 15. Principales componentes de un compuesto anfifílico (derecha) y su orientación que adopta en la interfase (izquierda).

Muchos de estos compuestos anfifílicos insolubles en el agua pueden formar una monocapa insoluble también llamada película de Langmuir (L) y de un espesor molecular sobre la interfase gas-líquido. Es importante señalar en este

punto que el término monocapa de Langmuir (o flotante) se refiere exclusivamente a aquella sustancia que se ha formado en la interfase agua-aire (e incluso el término también aplica para multicapas) y el término película de Langmuir-Blodgett (LB) se refiere a la capa o capas transferidas a un soporte sólido.<sup>(7)</sup>

### 2.4.2 Presión superficial.

La monocapa se forma cuando el disolvente se evapora y las moléculas se orientan, es en este momento cuando el área disponible de la monocapa es grande al igual que la distancia de las moléculas y sus interacciones son débiles; en este caso la monocapa puede ser considerada como un gas en dos dimensiones.<sup>(10,11)</sup>

Por lo tanto bajo estas condiciones la monocapa tiene un pequeño efecto sobre la tensión superficial de agua. Si la superficie de área disponible es reducida por medio de un sistema de barrido las moléculas empiezan a ejercer un efecto de repulsión sobre cada una. Esta análoga presión dimensional recibe el nombre de presión superficial,  $\Pi$  y esta dada por la siguiente relación:

$$\Pi = \gamma - \gamma_0$$

Donde  $\gamma$  es la tensión superficial sin monocapa y  $\gamma_0$  es la tensión superficial con la monocapa. La tensión superficial puede expresarse en dinas/cm o mN/m.<sup>(10,11)</sup>

### 2.4.3 Isotermas.

El más importante indicador de la estabilidad de una monocapa en la interfase aire-agua sobre la reorientación molecular en sistema bidimensional es la isoterma. Esta se obtiene por la medición de la presión superficial en función del área de la superficie del agua disponible para cada molécula. Por lo general, ésta se realiza a temperatura constante de donde recibe el nombre de "isoterma". Usualmente una isoterma registra la compresión de la película (reducción del área

por medio de un sistema de barrido) a una rapidez constante, mientras se monitorea continuamente la presión superficial. Un número distinto de regiones aparece inmediatamente al examinar la isoterma. Estas regiones reciben el nombre de fases, las cuales son identificadas como discontinuidades en la isoterma. <sup>(12)</sup>

Cuando se forma la película una vez que el disolvente volátil se ha evaporado las moléculas presentan un gran área disponible y la distancia entre ellas es muy grande y sus interacciones son muy débiles; en este caso la monocapa puede ser considerada como un gas en dos dimensiones y por lo tanto no hay un efecto neto en la tensión superficial. Esta región se caracteriza por una región horizontal en la isoterma. <sup>(7, 10, 11,12)</sup> Conforme se va comprimiendo la película, la distancia entre las moléculas va disminuyendo formándose el estado líquido o estado expandido, en donde las moléculas presentan un mayor grado de orientación que el estado gaseoso y sus partes hidrofílicas usualmente están en contacto con la subfase. A mayor compresión se llega a una fase sólida o condensada, en donde hay un empaquetamiento y todas las moléculas están orientadas verticalmente, con las cadenas hidrofóbicas apuntando hacia fuera de la subfase. Por último cuando las presiones de las monocapas son muy altas, se llega a un punto donde ya no aumenta más y el área se mantiene constante, llegando al punto de colapso de la película o sobreposición de capas (Figura 16). <sup>(7, 10, 11,12)</sup>

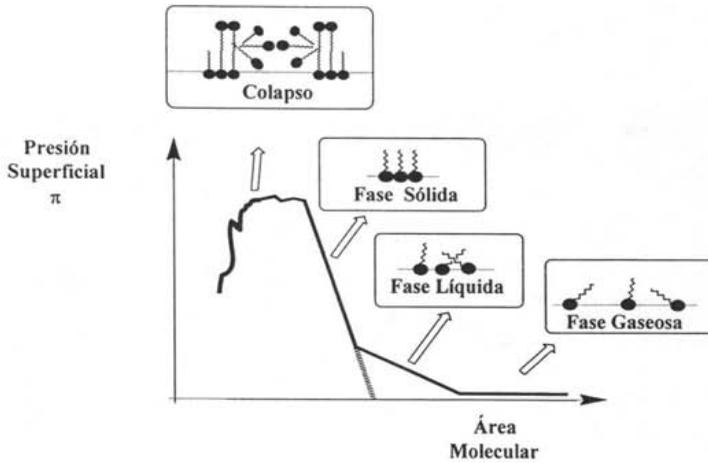


Figura 16. Gráfica de una isoterma ( $\pi$  vs. A.)

Dependiendo de la naturaleza de los compuestos con en que se trabaja algunas veces es posible que se forme otro tipo de compuestos tales como micelas o vesículas (Figura 17).<sup>(13)</sup>

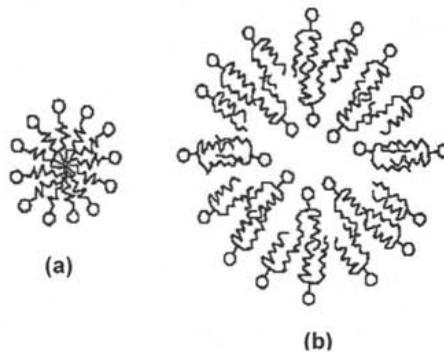


Figura 17. Estructura de una micela (a) y una vesícula (b) formada por moléculas anfifílicas.

Por lo tanto el comportamiento de las monocapas es principalmente determinado por las propiedades físicas y químicas del compuesto anfifílico, de la temperatura de la subfase y de la composición con la cual se trabaja, el tiempo de

evaporación del disolvente así como la estructura molecular como la longitud de la cadena, y conformación molecular. <sup>(13)</sup>

## 2.5 Técnica de Langmuir-Blodgett.

Esta técnica consiste en la formación de una monocapa en la interfase agua-aire, la formación de la monocapa se realiza disolviendo el compuesto en un disolvente volátil, que sea insoluble en agua como cloroformo o diclorometano. Esta solución se adiciona sobre la superficie del agua por medio de una microjeringa en forma de gotitas. Esta solución se esparce rápidamente hasta ocupar toda el área disponible y cuando se ha evaporado todo el disolvente, se comprime la monocapa por medio de barreras móviles. Y una vez realizado esto, la película es transferida a un sustrato sólido (Figura 18). <sup>(14)</sup>



Figura 18. Compresión de una monocapa en la interfase aire-agua.

Para llevar a cabo esto se utiliza un aparato que tiene el nombre de *Cuba Langmuir-Blodgett*, la cual está fabricada de un material hidrofóbico. Este equipo es rectangular con una o dos cámaras para llevar a cabo la formación de las películas, cuenta con un dispositivo que sumerge y emerge los sustratos para llevar a cabo el depósito de las películas. Tiene unos protectores de acrílico y un par de barreras móviles con la cual se comprimen las monocapas. Se encuentra conectada a una computadora con la cual se controla el equipo. Las lecturas de presión superficial en la cuba de Langmuir-Blodgett se realizan por medio del plato de Wilhelmy, el cual se encuentra suspendido y parcialmente sumergido en la subfase acuosa y por medio de un microbalanza mide los cambios de tensión superficial cuando se expande y comprime la monocapa (Figura 19).

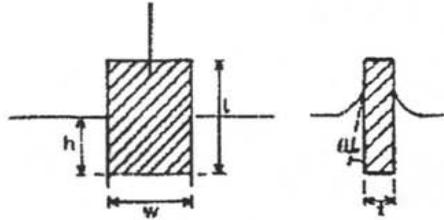


Figura 19. Placa de Wilhelmy parcialmente sumergida en la superficie del agua.

Para comprobar que se está formando una película ésta se monitorea por medio de una isoterma y por medio de ésta se puede realizar una curva de histéresis, en donde la película es comprimida y expandida para verificar su reversibilidad; además de que se tiene que procurar que el material con el cual se desea formar la película sea muy puro, insoluble en agua, que el peso del material hidrofóbico sea conocido y que la concentración de solución sea constante ya que estos factores son muy importantes para la construcción de la isoterma. <sup>(14)</sup>

Se debe trabajar en un laboratorio con la temperatura controlada, los solventes deben estar los más puros posibles, la *cuba de Langmuir-Blodgett* debe estar totalmente horizontal ya que si está inclinada, esto puede causar errores y debe ser limpiada con disolventes tales como cloroformo y etanol. Además, no tiene que haber ninguna fuente de vibración y la subfase debe estar libre de iones (desionizada), ya que la presencia de estos modifica la estabilidad de la monocapa y puede provocar que en algunos casos éstas se disuelvan. Por lo tanto, el secreto para trabajar con esta técnica es la limpieza. <sup>(14)</sup>

## 2.6 Elaboración de las películas de Langmuir-Blodgett.

El depósito de la monocapa se realiza por medio de dos métodos uno consiste en sumergir verticalmente el sustrato y el otro horizontal. La presión y la temperatura deben ser controladas durante el depósito de la monocapa para que ésta se encuentre en un estado condensado estable. <sup>(10)</sup>

Las interacciones moleculares involucradas en el depósito de la primera capa pueden ser completamente diferentes que las responsables de la transferencia de las capas subsecuentes, por esto se sugiere que una vez depositada la primera película ésta se deje secar de un día a otro y que el depósito de capas subsecuentes se haga con un tiempo de espera de 10 a 15 minutos por cada monocapa aproximadamente después de cada depósito, esto se recomienda con la finalidad de tener depósitos estables. <sup>(14)</sup>

Los sustratos sólidos pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos (cuarzo, vidrio y silicio). Hay en el mercado otros sustratos hidrofílicos los cuales están hechos de diferentes materiales como puede ser Al, Cr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al u Au. Este último, por estar libre de óxido y es muy bueno para la técnica de espectroscopía de reflexión. <sup>(15)</sup>

## 2.7 Tipos de depósitos.

Existen tres tipos de depósitos Y, X o Z. El arreglo tipo Y se forma cuando la película asciende y desciende de la interfase, este arreglo es centro simétrico, ya que quedan unidas cola con cola y cabeza con cabeza, este es el arreglo más estable. El arreglo tipo X se logra cuando desciende el sustrato en la interfase y se ve favorecido con pH altos. <sup>(15)</sup>

El arreglo tipo Z es cuando asciende el sustrato, este arreglo es favorecido para compuestos de moléculas aromáticos y cadenas cortas. Por ultimo hay también combinaciones entre estos tipos de arreglos llamado XY, donde se emplean dos compuestos distintos (Figura 20 y 21). <sup>(15)</sup>

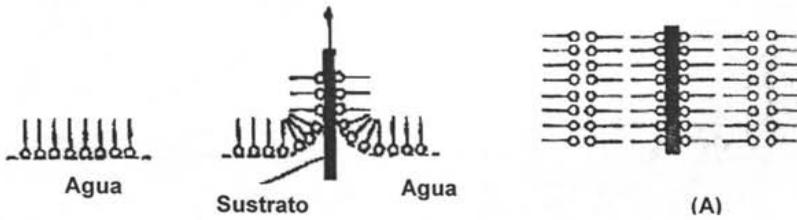


Figura 20. Depósito tipo Y(A).

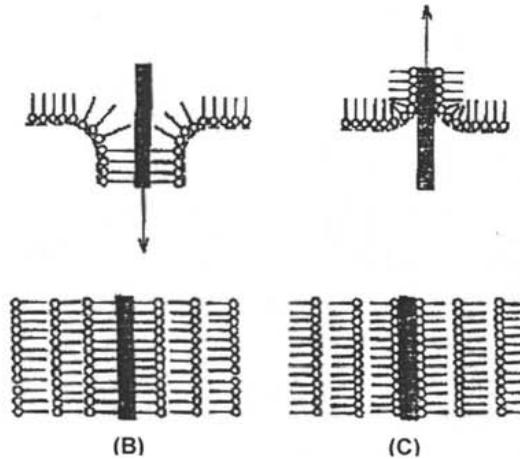


Figura 21. Depósito tipo X (B) y tipo Z (C).

Una vez depositadas las monocapas se ha encontrado que éstas sufren modificaciones en sus propiedades. Todavía no es muy claro este fenómeno pero hay variables a las cuales se les atribuye estas modificaciones tales como pH de la subfase, energías de interacción e iones contenidos en la subfase.<sup>(15)</sup>

Se ha encontrado que la presencia de iones monovalentes ( $K^+$  y  $Na^+$ ) ocasionan que las películas de algunos grupos ácidos se disuelvan y formen micelas por lo cual para aumentar la estabilidad antes del depósito, es recomendable usar iones en la subfase, estos puede ser di o trivalentes, los

cuales producen películas más estables e insolubles en la interfase y mejoran el depósito de la misma. <sup>(15)</sup>

## 2.8 La radiactividad.

Cabe mencionar que en el presente trabajo, lo que se pretende realizar es fotopolimerizar películas LB de un monómero líquido-cristal que contiene un grupo acetileno terminal por medio de radiación gamma para obtener una nanored. Por ésto, es importante tener un conocimiento general sobre la radiación Gamma ya que ésta juega el papel de iniciador para llevar a cabo nuestra reacción. Por esto en esta parte nos enfocaremos principalmente a la radiación Gamma y la polimerización por medio de radiación ionizante.

La radioactividad fue descubierta en 1896, por Henri Becquerel como consecuencia del descubrimiento de los rayos X por Röntgen. Becquerel estaba trabajando con una sal de uranio y encontró que esta emitía radiaciones muy perezosas a los rayos X, que contaban con un alto poder de penetración. Pero el término radiactividad fue utilizado hasta un año después en una publicación hecha por Pierre y Marie Curie, basada sobre investigaciones químicas de la peblendita, un material que contiene radio y uranio. Y fue a partir de este momento que se empezó a realizar estudios sobre las radiaciones emitidas por diferentes materiales y sus aplicaciones en diferentes disciplinas científicas. <sup>(16)</sup>

### 2.8.1 Radiación

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares o radiación electromagnética, sin masa ni carga, en donde tiene lugar un intercambio de energía al mismo tiempo, y en consecuencia es convertido en otro elemento o el mismo pero con un estado de energía diferente al primero. Este proceso recibe el nombre de decaimiento radiactivo, el cual puede llevarse a cabo espontáneamente, al azar y es independiente de factores externos. <sup>(16)</sup>

Las principales radiaciones emitidas por un núcleo inestable son de 4 tipos:

- 1) Partículas  $\alpha$ , conocidas también como núcleos de helio las cuales consisten de 2 neutrones y 2 protones y tienen una masa de 4 u.m.a y 2 cargas positivas. <sup>(16)</sup>
  
- 2) Partículas  $\beta$ , estas tienen una masa despreciable (su masa es la del electrón aproximadamente 1/1832 de la del protón) y presenta una carga positiva o negativa. La partícula  $\beta^-$  o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, en el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. La partícula  $\beta^+$  o positrón es emitida cuando se transforma un protón en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. <sup>(16)</sup>
  
- 3) Los neutrones son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por lo tanto, los núcleos no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. Los neutrones se producen durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características. <sup>(16)</sup>
  
- 4) Los rayos  $\gamma$  son radiaciones electromagnéticas, parecidas a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con una longitud de onda más pequeña y una mayor energía. Los rayos  $\gamma$ , al igual que los rayos X, son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo. Mientras que los rayos  $\gamma$  son emitidos por el núcleo; los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitas. Los rayos  $\gamma$  son a menudo llamados fotones, considerados como paquetes de energía con valor constante emitidos por el núcleo radiactivo al decaer. <sup>(16)</sup>

### 2.8.2 Decaimiento gamma ( $\gamma$ ).

La radiactividad que existe en la naturaleza es producida principalmente por elementos muy pesados, con gran número de protones y neutrones que representan un gran número de masa. Cuando un núclido emite un rayo gamma, permaneciendo con el mismo número atómico y masa, pero en nivel inferior de energía. Recibe en nombre de transición isomérica (T.I.). En este proceso los núcleos tienden a la estabilidad valiéndose de un reacomodo de las partículas subnucleares, cambiando así su nivel de energía. Los núclidos que se encuentran en un estado de excitación y necesitan emitir energía en forma de radiación gamma para alcanzar su estabilidad, son llamados núclidos en estado metaestable, condición que se indica con la letra m al lado del número de masa.

<sup>(16)</sup> Por ejemplo:



También se ha encontrado que cuando un rayo X o  $\gamma$  pueden interaccionar con un electrón que se encuentra en un orbital, comunicándole su energía y lanzándolo fuera del átomo, con lo cual se emite un electrón en vez de una radiación electromagnética este proceso recibe el nombre de conversión interna y los electrones lanzados de esta manera se identifican como electrones Auger o electrones por conversión, según la partícula que lo haya lanzado sea un rayo X o  $\gamma$ . <sup>(16)</sup>

La energía de decaimiento esta dada por la diferencia entre los niveles involucrados en el decaimiento. Como los núcleos sólo pueden existir en niveles de energía fijos (se dice que su energía está cuantizada), por lo cual se deduce que la energía de decaimiento entre dos estados dados es siempre la misma. <sup>(17-18)</sup>

Las radiaciones  $\gamma$  cumplen con esta regla de ser monoenergéticas ya que provienen de un sólo tipo de decaimiento. Las  $\beta$  sin embargo, debe compartir la

energía disponible con el neutrino, por lo que tienen un espectro continuo de energías. <sup>(17-18)</sup>

Un núclido al desintegrarse se transforma en otro núclido y por lo tanto desaparece. Si el proceso es rápido, el núclido original dura poco, pronto se agota. Si el proceso es lento, puede durar mucho tiempo, hasta miles de millones de años. <sup>(17-18)</sup> La actividad de una muestra puede definirse como la emisión de radiación por unidad de tiempo y su unidad aceptada internacionalmente es el Becquerel (Bq) y el Curie (Ci) que es la actividad de un gramo de radio y se definen de la siguiente manera:

$$1\text{Bq} = \frac{1 \text{ desintegración}}{\text{seg}} \quad \text{o} \quad 1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \frac{\text{desintegraciones}}{\text{seg}}$$

### 2.8.3 Esquema de decaimiento gamma ( $\gamma$ ).

Con la finalidad de representar las pérdidas de energía y los cambios de número atómico que resultan del decaimiento radiactivo, han sido creados esquemas o diagramas llamados de desintegración o decaimiento. Estos diagramas se muestran diferentes pasos o niveles de energía y las caídas de un nivel a otro por decaimiento. A continuación se muestran los esquemas de decaimiento de los radio isótopos artificiales comerciales usados como fuente de radiación gamma ( $\gamma$ ) <sup>(16)</sup> (Figura 22).

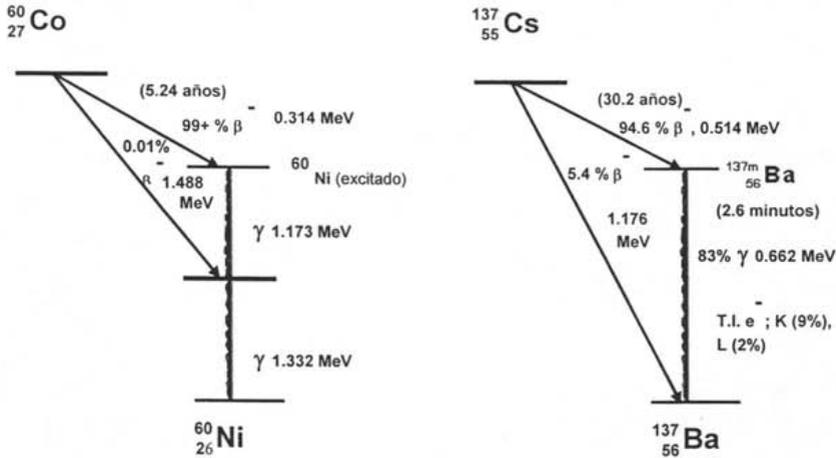


Figura 22. Esquema de decaimiento de los isótopos de cobalto  $^{60}\text{Co}$  y cesio  $^{137}\text{Cs}$ .

Las caídas verticales representan el decaimiento por medio de radiación gamma, cuando tiene lugar la transición isomérica. Los movimientos a la derecha representan un avance de cargas positivas, cambiando a un elemento de mayor número por emisión de partículas  $\beta^-$ . Y por ultimo los movimientos hacia la izquierda indican una pérdida de carga positiva, cambiando a un elemento de menor número atómico por emisión de partículas  $\alpha$  o  $\beta^+$  o bien captura electrónica con emisión de rayos X. <sup>(16-17-18)</sup>

La unidad más conveniente para cuantificar la energía de las radiaciones nucleares es el megaelectronvolt (MeV), el cual sería un millón de veces la energía adquirida por un electrón cuando es acelerado por una diferencia de potencial 1 Volt. <sup>(16)</sup>

## 2.9 Interacción de la radiación electromagnética con la materia

En un vacío perfecto, las radiaciones continuarían moviéndose indefinidamente, pero en un medio sólido, líquido o gaseoso, todas las formas de radiación pierden su energía y acaban por ser absorbidas. La radiación tiene dos

propiedades principales que son penetrar la materia y el depositar energía en ésta.  
(16-217-18)

Cuando la radiación incide sobre el electrón de los átomos que atraviesa, una cantidad de energía es transferida al electrón, el cuál es disparado del átomo en forma de un ión negativo. El átomo permanece como un ión positivo y así se forma un par de iones. Las radiaciones también pueden incidir sobre el núcleo y de hecho este tipo de eventos producen las reacciones nucleares, pero si tomamos en cuenta que el diámetro de átomo puede ser del orden de  $10^{-8}$ , mientras que el diámetro de su núcleo es aproximadamente de  $10^{-2}$ ; se puede entender porque resulta más probable que las radiaciones incidan sobre los electrones que sobre el núcleo. Por lo tanto, las interacciones con los electrones serán mucho más abundantes que con los núcleos. (16-17-18)

Entonces los efectos más comunes de la radiación serían la ionización y la excitación atómica del material. (17) En este punto podemos definir la ionización específica para una cierta radiación como el número de pares iónicos producidos por cada milímetro de trayectoria en un medio dado. (16)

La energía necesaria para producir la ionización en un elemento depende de su número atómico. Para elementos muy ligeros este valor puede ser de decenas de eV. Por ejemplo el aire tiene un valor de 34 eV y aunque no toda la energía se va a ionizar, esto significa que una sola radiación de energía de varios MeV es capaz de producir un total de unos 100 000 pares ión-electrón en aire. (17)

Los rayos  $\gamma$  son emitidos por el núcleo, cuando éste se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía. La emisión de rayos X tiene lugar cuando ocurre una transición entre un estado de excitación del átomo a otro de inferior energía, por el cambio de un electrón a una orbita interior. Como estos procesos ocurren entre niveles definidos de energía. Las radiaciones resultantes tienen una dimensión energética específica. El modo de interaccionar de los rayos X y  $\gamma$  con la materia es en esencia el mismo, pero difieren un poco en

la cantidad de energía que disipan en el material al ser absorbidos. La ionización específica promedio de las radiaciones electromagnéticas es 1/100 de aquella causada por las partículas  $\beta^-$ , de manera que la mayor parte de la ionización causada por los rayos X y  $\gamma$  resulta ionización secundaria.<sup>(16)</sup>

Los rayos X y  $\gamma$  interactúan con la materia por medio de uno de los siguientes mecanismos:

- a) **Efecto fotoeléctrico.** El fotón interactúa con el material como si fuera un paquete de energía el cual es completamente absorbido. Como resultado un electrón, llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo y se forma un par de iones, el fotoelectrón y el átomo  $(A^+, (A^+ + e^-))$ . El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. El orbital vacante es ocupado por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, emitiéndose un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre las energías de amarre de los electrones a ambos niveles. Pero en vez del rayo X, esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger. Este efecto tiene lugar cuando se trabaja con radiaciones de baja energía.<sup>(16-17-18)</sup>
  
- b) **Efecto Compton.** Cuando un rayo  $\gamma$  tiene una mayor energía, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuar con menor energía, con la mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes comunicales su energía. El rayo puede sufrir varias colisiones, antes de perder toda su energía mediante el efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel o alto energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger igual durante el efecto fotoelectrónico.<sup>(16-17-18)</sup>

- c) **Producción de pares.** Cuando la energía del rayo  $\gamma$  incidente es muy alta, al interactuar con el campo magnético del núcleo se transforma en masa y produce 2 partículas  $\beta$ , una negativa y otra positiva. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interactúa con otro electrón para aniquilar el par, produciendo ahora 2 rayos  $\gamma$ , (reacción de aniquilación), por lo que el proceso de aniquilación puede ser considerada hasta cierto punto como el inverso de la producción de pares (Figura 23).<sup>(16-17-18)</sup>

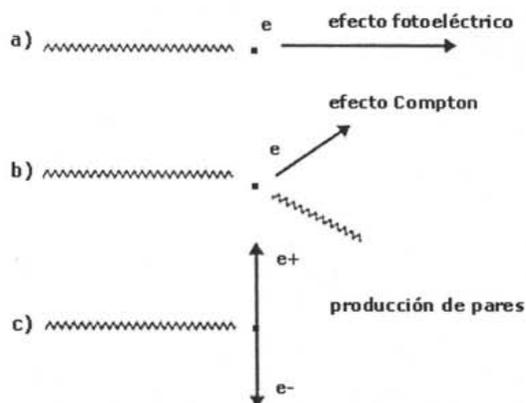


Figura 23. Interacción de la radiación electromagnética con la materia

## 2.10 Fuentes de radiación gamma ( $\gamma$ ).

El  $^{60}\text{Co}$  y menos frecuentemente el  $^{137}\text{Cs}$  son usados como radionúclidos en química de radiaciones como fuentes de radiación  $\gamma$ . La vida media del  $^{60}\text{Co}$  es de 5.3 años y presenta la emisión de rayos gamma de 1.33 – 1.17 MeV. <sup>(19)</sup> La vida media del  $^{137}\text{Cs}$  es de 30 años y presenta una emisión de rayos de 0.66 MeV. La formación del radionúclido  $^{60}\text{Co}$  a partir del isótopo natural  $^{59}\text{Co}$  toma lugar en los canales de un reactor nuclear en donde éste es bombardeado por neutrones térmicos de acuerdo con la siguiente reacción:



Mientras que el  $^{137}\text{Cs}$  es separado de la mezcla de productos de fisión en el combustible de un reactor nuclear. Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos  $\gamma$  pueden penetrar más de 300 mm. <sup>(19)</sup>

## 2.12 Unidades usadas en la radiación.

**Dosis de exposición.** El Roentgen, es la unidad de la dosis de exposición en el aire, es la intensidad de radiación electromagnética (rayos X o rayos gamma) necesaria para producir una unidad electrostática de carga de cualquier signo en 0.001293 g de aire, o sea 1 cm<sup>3</sup> de aire a condiciones normales de temperatura y presión, lo cual es equivalente a la absorción de 87.7 ergios por gramo. El Roentgen es aplicable únicamente para exposición en aire de radiación electromagnética de menos de 2 Megaelectronvolts (MeV) y no es aplicable para partículas. Y sirve para medir la intensidad de radiación en un espacio dado, pero no la dosis absorbida por un material cualquiera o un individuo ocupando ese espacio. <sup>(16-17-20-21)</sup> Desde 1975, la oficina Internacional de Pesas y Medidas, ha propuesto como unidad de radiación al coulombio por Kilogramo de aire, que se abrevia C/Kg y se define como la intensidad de radiación de rayos X o rayos

gamma capaz de producir un coulombio de carga electrostática de cualquier signo por kilogramo de aire. Su equivalencia con el Roentgen es la siguiente:

$$1C/Kg = 3876R, \text{ de donde } 1R = 2.58 \times 10^{-4} C/Kg$$

**Dosis absorbida.** En 1953 se propuso el rad. El rad (del inglés *radiation absorbed dose*) mide la energía absorbida o dosis de absorción y equivale a 100 ergios por gramo de sustancia irradiada. En tejidos blandos un rad es aproximadamente igual a un Roentgen. En esta forma, iguales intensidades de radiación en campo dado puede proporcionar diversas cantidades de energía a un gramo de diferentes materiales, según sea su densidad o capacidad para absorber radiaciones. Actualmente el sistema internacional de medidas utiliza como unidad de radiación absorbida al Grey, que equivale a la cantidad absorbida que disipa 1 joule de energía por kilogramo de sustancia irradiada. <sup>(16-17-20-21)</sup>

$$1Gy = 100rads, \text{ de donde } 1 rad = 0.01Gy$$

El Rem y Sievert (Sv): El Roentgen, el Rad y el Gy son parámetros físicos. El rem (Sv en el sistema internacional de unidades) refleja la respuesta biológica a las radiaciones ionizantes, por lo que puede ser utilizada para comparar efectos de diferentes radiaciones. Rem proviene de las siglas en inglés Roentgen equivalent man. Un Sv equivale a 100 rems y un rem equivale a 10 milisieverts (mSv). <sup>(16-17-20-21)</sup>

**Dosis equivalente.** Para tratar de valorar cuantitativamente los efectos de las radiaciones ionizantes sobre los sistemas biológicos es necesario definir una nueva magnitud. A manera de ejemplo, una partícula alfa produce aproximadamente un millón de ionizaciones por milímetro de recorrido a través de un tejido biológico, mientras que una partícula beta solo produce 10,000 ionizaciones en el mismo recorrido. Como puede inferirse, los distintos tipos de radiaciones producen distintos efectos biológicos. El distinto daño biológico que produce una misma cantidad de radiación absorbida pero de distintas radiaciones,

medida en rads o en grays se expresa a través del llamado factor de calidad (Q). El factor de calidad es característico para cada tipo de radiación y estos se muestran a continuación (Figura 24).<sup>(16-17-20-21)</sup>

Radiación	Q
Rayos X y $\gamma$	1
$\beta^{\pm}$ excepto Auger	1
Neutrones con energía entre 100 KeV y 2 MeV.	20
Neutrones lentos	2.5
Neutrones rápidos	10
Protones	5
Partículas $\alpha$ , fragmentos de fisión y núcleos pesados	20

Figura 24. Factores de calidad para cada tipo de radiación

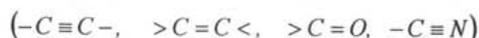
Así, la dosis equivalente en rems equivale a Q multiplicada por la dosis absorbida calculada en rads y la dosis equivalente en sieverts equivale a Q multiplicada por la dosis absorbida calculada en grays. Por lo tanto, un sievert equivale a 100 rems.<sup>(16-17-20-21)</sup>

### 2.13 Polimerización por medio de radiación ionizante.

La radiación de alta energía (radiación  $\gamma$ ), al interactuar con la materia produce en ésta la ionización, excitación electrónica de átomos y moléculas, formación de átomos libres y radicales libres en mayor grado. En donde cada uno de estas especies es capaz de iniciar cierto tipo de reacciones químicas entre ellas mismas o combinándose con otras especies al estar expuesta a la radiación ionizante.<sup>(19)</sup> Entre las principales cambios que puede ocurrir en los polímeros debido a la radiación es formación de enlaces intermoleculares laterales, formación de enlaces intramoleculares, degradación, descomposición y formación

de dobles enlaces insaturados y conjugados, isomerización y ciclización, cambio del estado cristalino y reacciones de polimerización en la cual nos enfocaremos en este apartado. <sup>(19)</sup>

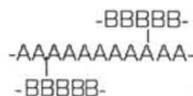
La polimerización es la síntesis de compuestos de alto peso molecular (polímeros), por la adición sucesiva de compuestos de bajo peso molecular (monómeros) en sitios activos que se encuentran en los extremos de la cadena del polímero que se formaron. Los monómeros polimerizados por este método contiene enlaces múltiples tales como:



o grupos cíclicos (olefinas oxidas y lactonas), las cuales pueden abrir su anillo durante el curso de la reacción. <sup>(19)</sup>

La reacciones de polimerización se dividen en dos: homopolimerización (reacción entre el mismo monómero) y copolimerización (reacción que involucra dos o más monómeros diferentes), los productos de esta reacción reciben el nombre de copolímeros. <sup>(19)</sup>

A su vez los copolímeros se dividen en copolímeros regulares, en donde las unidades monoméricas están arregladas en un orden definido (-ABABAB-, donde A y B son monómeros); copolímeros no regulares (o al azar), en los cuales las unidades monoméricas tienen un arreglo aleatorio (-AAABBABABBAB-); copolímeros en bloques en donde los bloques de polímeros, difieren en composición, estando unidos en cadenas rectas (-AAAABBBBAAAA-); y copolímeros de injerto las cuales son macromoléculas ramificadas en donde la cadena principal y las otras cadenas ramificadas difieren en composición. <sup>(19)</sup> Por ejemplo:

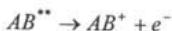
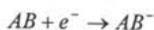
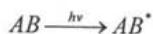


Por lo general la reacción de polimerización se puede llevar a cabo con el monómero sólido o líquido puro (polimerización en masa); en solución, en la cual el polímero es disuelto en un disolvente inerte; en una suspensión (gotas de monómero dispersas en el agua; en emulsión ( $10^{-6}$  ó  $10^{-5}$  cm., diámetro de monómero disperso en el agua); en fase gas o vapor, o en la fase sólida <sup>(19)</sup>.

Durante la reacción las moléculas de los polímeros reaccionan con sitios activos que se encuentran en las cadenas de polímeros que se están formando. Los sitios activos puede ser radicales libres, cationes o aniones. Dependiendo sobre los intermediarios involucrados la reacción de polimerización recibe el nombre polimerización de radicales libres, polimerización catiónica y polimerización aniónica. <sup>(19)</sup>

El mecanismo de reacción de la polimerización consta de las siguientes etapas:

- a. **Iniciación.** Es la formación de sitios activos. Tales como radicales libres o iones a partir de los monómeros, en algunos casos este se realiza con la ayuda de catalizadores tales como el  $BF_3$  o peróxidos. Estos también pueden ser formados a partir de radiación ionizante (radiación de iniciación, radiación de alta energía), luz (iniciación fotoquímica), ultrasonido o corriente eléctrica. Este se puede entender partir de la siguiente reacción:

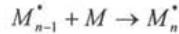


$h\nu$  Indica la interacción de la radiación con la molécula.

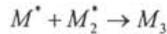
\*\*\* Denota moléculas en estados electrónicos; excitadas y superexcitadas

- Radicales libres.

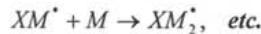
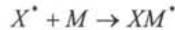
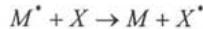
**b. Propagación.** Es la adición repetida del monómero (M) a los sitios activos ( $M^*$ ) con lo cual se incrementa el tamaño de la cadena y se va forma el polímero.



**c. Terminación.** La cadena es terminada por la reacción entre dos sitios activos.



o por reacción entre un sitio activo y un compuesto (posiblemente una impureza) que inhiba una futura reacción. Pero puede pasar que estas transfieran un sitio activo a otra molécula y forme una nueva macromolécula.



Sin embargo la transferencia puede originar un producto estable que no sea capaz de reaccionar con el monómero; en este caso la especie X recibiría en nombre de inhibidor. La radiación ionizante puede iniciar la polimerización por medio de la producción ya sea de radicales o iones y el mecanismo de polimerización dependerá sobre las condiciones de radiación, el rendimiento de los radicales y iones, de la naturaleza de los monómeros, y de la presencia de impurezas.<sup>(19)</sup>

La radiación como iniciador tiene ventajas en algunos casos en comparación con la polimerización convencional, una puede ser la posibilidad de obtener polímeros de alta pureza sin la necesidad de utilizar catalizadores o iniciadores y el de no depender de la rapidez de iniciación así como el de trabajar con temperaturas muy bajas. A su vez esta puede utilizarse para polimerizar

monómeros que se encuentran absorbidos sobre casi cualquier superficie como por ejemplo madera, concreto, cuarzo etc. <sup>(19)</sup>

El grado de cambio que tiene lugar, es caracterizado por la cantidad  $G$  definida como el rendimiento de la radiación química, el cual determina el número de moléculas o partículas activas formadas o destruidas resultado de las reacciones de radiación química durante la absorción de 100eV de la energía de la radiación del sistema. <sup>(19)</sup>

# Parte Experimental.

## 3.1 Condiciones Generales

Los disolventes y reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis se compraron a Aldrich y casi todos fueron utilizados como se recibieron. La N-metilanilina se purificó por destilación a presión reducida antes de ser utilizada. El colorante obtenido RED-PEGM-AC se disolvió en  $\text{CHCl}_3$  calidad espectro marca Aldrich para espectroscopia UV-vis. Los espectros FT-IR se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510 P en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN de los compuestos en solución se corrieron en espectrofotómetro Bruker Avance 400, operado a 400 y 100 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente. Las propiedades térmicas de los compuestos tales como estabilidad térmica ( $T_{10}$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y punto de fusión ( $T_m$ ) se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo Dupont Instruments Modelo 951 de 20 a 800°C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC), en un equipo Dupon Instruments Modelo 910 de -150 a 300°C.

El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3. Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

Para llevar a cabo la preparación de las películas de Langmuir-Blodgett se utilizó una cuba de Langmuir-Blodgett para depósitos alternos marca NIMA TECHNOLOGY, tipo: 622, No. de Serie 039, fabricada de politetrafluoroetileno (PTFE) hidrofóbico con sensores de presión para uso de platos de Wilhelmy y provista de un sistema de compresión asimétrico, de perímetro constante de PTFE. Para la limpieza del material se utilizó un baño de ultrasonido con control

de temperatura marca BRN SONIC 2200 y para la limpieza de la cuba una bomba de succión con boquilla de PTFE marca HETO *Lab. Equipment*. Tipo: SUE 300Q No. Serie: 93031070 y un equipo Mili-Q de MILLIPORE para agua desionizada. Los espectros de absorción de los azocompuestos depositados sobre los sustratos se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 100 usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor y en película sobre un sustrato de cuarzo de 1×1cm. Por último, para llevar a cabo la radiación de las películas se utilizó el irradiador Gammabeam 651PT del ICN-UNAM.

### 3.2 Síntesis del RED-PEGM-AC

La síntesis del RED-PEGM-AC se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 25):

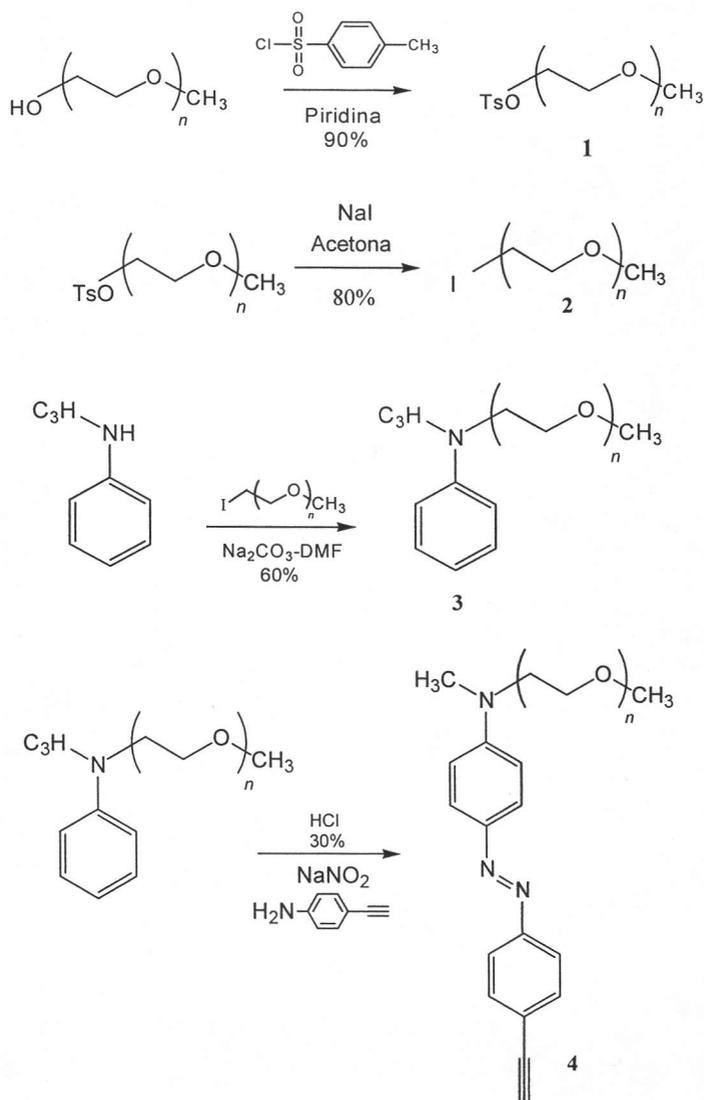


Figura 25. Síntesis del RED-PEGM-AC.

PEGM-Ts (1)

A una mezcla de polietilenglicol metil éter ( $M_w = 350$ ) (52.5 g, 150 mmol) en 170 mL de piridina, enfriada con un baño de hielo con sal, se le agregó (29.6 g, 155 mmol) de cloruro de tosilo. La mezcla de reacción se agitó vigorosamente hasta que se solubilizó completamente el cloruro de tosilo y se dejó en refrigeración durante 24h. Al cabo de este tiempo, se vertió en 500 mL de HCl al 50% y se extrajo con  $\text{CHCl}_3$ . La combinación de extractos orgánicos se lavó primero con agua y posteriormente con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10%. Por último, la fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró a presión reducida. El PEGM-Ts se obtuvo como un líquido transparente (21.175g, 81.2 mmol), con un rendimiento del 90% (Figura 26).

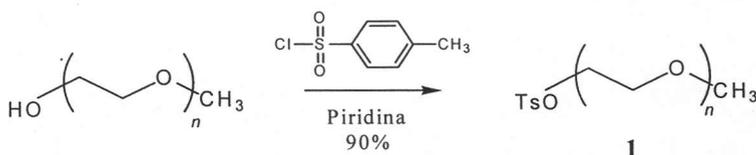


Figura 26. Obtención del PEGM-Ts.

PEGM-I (2)

Se disolvió **1** (43.8 g, 81.2 mmol) en 98 mL acetona; a esta solución se agregó NaI (26 g, 173 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 24 h. Al cabo de este tiempo, la solución se filtró para remover el TsONa generado durante la reacción y el filtrado se concentró a presión reducida. El PEGM-I (37.9g, 79.6mmol), se obtuvo como un aceite amarillento viscoso y se usó inmediatamente en la siguiente etapa por que es muy inestable. Se obtuvo un rendimiento del producto bruto del 85% (Figura 27).

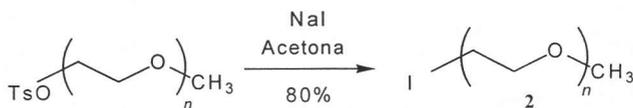


Figura 27. Obtención del PEGM-I.



IR (película): 3092 (s, C-H aromático), 2873 (s, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>), 1600, 1507, 1451 (s, C=C anillo aromático), 1350 (s, C-N), 1111 (s, O-CH<sub>2</sub>), 750, 694 cm<sup>-1</sup> (γ=C-H aromático fuera de plano). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) ver (**Esquema 1**): δ = 7.17 (t, 2H, H<sup>2</sup>), 6.67 (m, 3H, H<sup>1</sup> and H<sup>3</sup>), 3.61-3.33 (m, 28.6H, todos los -CH<sub>2</sub>-), 3.34 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.93 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) ver (**Esquema 1**): δ = 149.81 (C<sup>a</sup>), 129.76 (2C, C<sup>c</sup>), 116.82 (1C, C<sup>d</sup>), 112.71 (2C, C<sup>b</sup>), 72.56, 71.32, 71.27, 71.21, 71.13, 69.18 (15C, todos los O-CH<sub>2</sub>); 59.62 (1C, O-CH<sub>3</sub>), 52.96 (1C, N-CH<sub>2</sub>-), 39.52 ppm (1C, CH<sub>3</sub>-N).

#### RED-PEGM-AC (4)

A una solución de 4-etinilanilina ( 0.25 g, 2.13 mmol) en 15 mL de HCl al 30% a °C se adicionó NaNO<sub>2</sub> (0.15 g, 0.22 mmol). Esta mezcla se agitó vigorosamente y se agregó N- PEGM-N-metilanilina (0.97 g, 2.13 mmol) gota a gota. La mezcla se dejó reaccionar durante 30 min. a esta temperatura y después a temperatura ambiente por 4 h. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se concentró a presión reducida. El producto crudo RED-PEGM-AC se obtuvo como un líquido viscoso de color rojizo oscuro (3.5 g, 6 mmol), con un rendimiento del 80% (Figura 30).



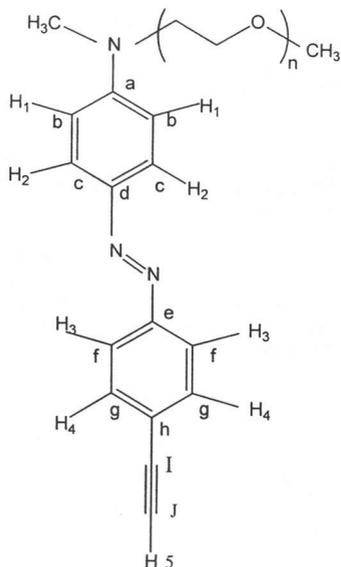


Figura 31. Esquema 2

IR (KBr, pastilla): 3230 (s,  $\equiv\text{C-H}$  aromático), 2918 (s,  $\text{OCH}_2$  y  $\text{NCH}_3$ ), 2352 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1599 (b,  $\text{N-C}$ ), 1514, 1454 (s,  $\text{N=N}$ ), 1375, 1348, 1218 (s,  $\text{C=C}$  anillo aromático), 1135 (s,  $\text{O-CH}_2$ ), 847, 780 ( $=\text{C-H}$  aromático fuera de plano)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) ver (Esquema 2):  $\delta$  = 7.87 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.85 (d, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.59 (d, 2H,  $\text{H}^4$ ), 6.77 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 3.70-3.64, 3.63-3.38 (m, 30H, todos los  $-\text{OCH}_2-$ ), 3.38 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.18 (s,  $\text{H}^5$ ), 3.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) ver (Esquema 2):  $\delta$  = 152.79, 151.66, 149.12, 143.52, 129.95, 125.24, 122.68, 112.01 (8C, carbonos aromáticos), 83.6, 78.85 (2C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 71.82, 70.58, 70.53, 70.45, 70.37, 68.45 (15C, todos los  $\text{O-CH}_2$ ); 58.90 (1C,  $\text{O-CH}_3$ ), 52.23 (1C,  $\text{N-CH}_2$ -), 38.81 ppm (1C,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ).

### 3.3 Elaboración de las películas de Langmuir-Blodgett

#### 3.3.1 Elaboración de isothermas.

Para llevar a cabo la formación de las isothermas el software con el cual se controla la cuba de Langmuir-Blodgett requiere los siguientes parámetros:

- Peso Molecular de la muestra, en nuestro caso el RED-PEGM-AC con  $n = 8$  tiene un peso de 601g/mol.
- Concentración de las soluciones. Este fue de 1mg/mL.
- Volumen que se deposita sobre el agua. Este vario desde 25 $\mu$ L hasta 300  $\mu$ L.
- Velocidad de compresión de la barrera. Este fue de 20  $\text{cm}^2/\text{min}$ . Pero incluso se puede utilizar velocidades de 250 y 500  $\text{cm}^2/\text{min}$ ., pero esta en función de las propiedades químicas y físicas del compuesto. Ya que sí la velocidad de compresión es muy alta, no se puede lograr obtener una buena representación de las fases de la isoterma.
- Presión o área en la cual uno desea que las barreras móviles se detenga.

Antes de trabajar en la cuba se verifica que la superficie de la subfase esté libre de contaminantes flotantes y ésto se logra recorriendo las barreras móviles a la posición de cerrado para que arrastren los contaminantes y deje limpia la superficie, los contaminantes son extraídos de la superficie de la subfase por medio de la bomba de succión. Para ver si realmente la subfase quedo limpia se puede realizar una isoterma sin la presencia de manocapas y si esta no es totalmente plana quiere decir que todavía hay presencia de contaminantes.

Una vez que la superficie de la subfase está limpia, las barreras móviles se recorren a la posición de abierto, se verifica que el plato de Wilhelmy este sumergido en el agua, sino lo está se puede agregar más agua por el lado en donde se deposita el compuesto anfílico y entonces se resetea el sensor de

presión a cero y es en este momento cuando se puede depositar la solución con el compuesto anfifílico sobre la superficie del agua.

El depósito del compuesto anfifílico sobre la superficie del agua, se realiza por medio de una microjeringa previamente limpiada con cloroformo en donde se deja caer gota a gota el compuesto anfifílico sobre la superficie del agua; cabe mencionar que el depósito de compuesto se debe hacer sobre toda el área disponible y que la altura de la punta de la jeringa debe estar lo más cerca de la superficie del agua.

Se deja evaporar el disolvente (cloroformo) aproximadamente de 10 a 25 min. dependiendo de la cantidad de compuesto que se haya depositado. Una forma en la cual uno se puede dar cuenta si ya se evaporó el disolvente, es cuando el valor de la presión superficial ha disminuido, ya que cuando está presente el disolvente el valor de la presión superficial aumenta.

Una vez que se haya evaporado el cloroformo se lleva a cabo la compresión de la monocapa, esta se realiza a una velocidad de  $20 \text{ cm}^2/\text{min.}$ , la formación de las distintas fases de la isoterma se aprecian en el monitor conforme se lleva a cabo la compresión de la monocapa. Previamente, se seleccionó las unidades de la presión superficial ( $\text{mN}/\text{cm}^2$ ) y del área por molécula ( $\text{Å}^2/\text{molécula}$ ). La compresión de la monocapa termina cuando ésta colapsa y es en este punto en donde se puede determinar la presión máxima, a la cual puede comprimirse la monocapa, que es en donde se tiene un arreglo compactado de las moléculas anfifílicas. En algunos casos, no es posible apreciar todas las fases de la isoterma, ya que éstas están en función de las propiedades físicas y químicas del compuesto. Por ejemplo, si hay demasiada repulsión entre las moléculas vecinas no se ve la fase sólida, o pueden formarse agregados ya que las películas no soportan tanta presión y las moléculas se mueven una sobre la otra.

Una vez que se ha formado la isoterma, la cuba de Langmuir se limpia para eliminar los residuos de películas que hayan quedado sobre la superficie del agua, estos se absorben por medio de la bomba de succión, y después el agua es también succionada.

### **3.4 Técnica de depósito de películas de Langmuir-Blodgett.**

Una vez que se tiene las condiciones y especificaciones técnicas tales como velocidad de compresión, concentración de la soluciones (con las cuales se va a realizar el depósito de las películas), presión superficial (con la cual se van a realizar el depósito) y el tipo de arreglo que se desea hacer sea tipo: X, Y o Z; se puede llevar a cabo el depósito de las películas.

#### **3.4.1 Limpieza y preparación de los sustratos.**

Los sustratos de cuarzo, los cuales se utilizaron para las pruebas de espectrofotometría de UV-Vis, se limpiaron primero con cloroformo, acetona y por ultimo con etanol, dejándolos por un tiempo aproximadamente de 10 a 15 minutos para cada disolvente, en el equipo de baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Por último, los sustratos ya limpios se dejaron sumergidos en un recipiente con etanol.

Como el cuarzo es un sustrato hidrofílico y se requirió que éste sea hidrofóbico para pruebas de depósitos de películas con un arreglo tipo X. Estos se frotaron con la sal de estearato férrico para que la superficie de estos se vuelva hidrofóbica. Una forma para saber si la superficie de los sustratos es hidrofóbica consiste en agregar una gota de agua sobre la superficie de éste, si esta no moja la superficie del sustrato, quiere decir que la superficie ya es hidrofóbica.

### 3.4.2 Ajuste de las posiciones del Dipper.

Para colocar el sustrato sobre el dipper se hace girar el dipper a la posición de tope superior (*Top*), en donde éste queda perpendicular a la superficie del agua y es cuando se coloca el sustrato sobre la abrazadera.

Para llevar a cabo el depósito de las películas se debe regular las posiciones del dipper, éstas consisten en la altura (*Top*) y profundidad (*bottom*) que deseamos que sean depositadas las películas, estos parámetros son introducidos en el software de la computadora por medio de los parámetros *Dip Top End* y *Dip Botton End*. Por ejemplo a que altura consideramos que la película sea depositada completamente, que es cuando el sustrato asciende o a que profundidad deseamos que llegue, que es cuando el sustrato desciende; o también hacia que dirección queremos que el dipper gire ya sea en dirección de las manecillas del reloj o en sentido opuesto, el número de secuencias que deseamos que haga; pero todos estos factores dependerá principalmente del tipo de arreglo que se quiera realizar (Figura 32).

La velocidad a la cual queremos que el dipper sumerja las películas, por lo general es muy baja ya que para obtener un capa estable se recomienda que esta se aproxímadamente de 20 mm./min.

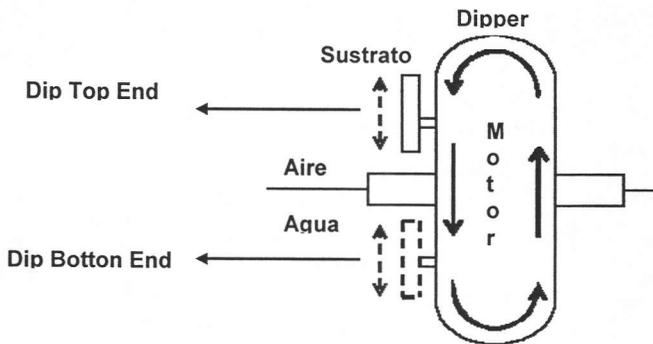


Figura 32. Posiciones del Dipper.

Se debe introducir en el software la presión a la cual nosotros queremos que se lleve a cabo el depósito, en nuestro caso ésta fue de  $15 \text{ mN/cm}^2$  ya que la cuba de Langmuir-Blodgett por medio de las barreras móviles mantendrá ésta constante durante el proceso del depósito. Este parámetro es conocido por el software del equipo como *Target Pressure* ya que este valor se obtuvo al realizar las isotermas.

El depósito del compuesto anfifílico se realiza como se mencionó anteriormente y una vez que se ha evaporado el disolvente, en el software del equipo se selecciona la opción de (*Pi control*) con lo cual las barreras móviles comprimen la monocapa hasta llegar a la presión que nosotros seleccionamos anteriormente.

Se comienza el depósito de la película con la opción del software *Progrm Dip*, con la cual el dipper empieza a girar, para llevar a cabo el depósito de la monocapas sobre el sustrato. Conforme el sustrato asciende hacia la superficie, se ha formado un depósito, el software de la computadora lleva el control de las capas que se van depositando. El dipper se detiene cuando se han completado las películas que previamente se programaron o cuando se ha reducido completamente el área.

Se sugiere que una vez depositada la primera película ésta se deje secar de un día a otro y que el depósito de capas subsecuentes se haga con un tiempo de espera de 10 a 15 minutos por cada monocapa después de cada depósito, esto se recomienda con la finalidad de tener depósitos estables. En el caso en que se tenga que realizar un depósito de multicapas se puede abrir nuevamente las barreras móviles y depositar el compuesto anfifílico, en este caso si se trata del mismo compuesto o si la capa no ha colapsado, no se requiere de una limpieza tan exhaustiva. Entonces se repite el procediendo anterior y se completa las placas que hayan sido programadas.

Durante el depósito de las películas se recomienda que los parámetros tales como velocidad de compresión, presión superficial y posiciones del dipper no se cambien ya que éstos provocarían tener depósitos inestables y de dudosa calidad. Se debe tener cuidado de que el menisco de la subfase sea uniforme ya que un menisco danzante significa una mala calidad de la película y que existen imperfecciones en la superficie del sustrato.

Cuando se pretende trabajar con sustratos hidrofílicos el primer depósito de la monocapa se debe realizar de manera que el sustrato ascienda de la subfase, por lo cual éste debe estar sumergido antes de esparcir la monocapa y llevar a cabo el depósito de películas.

Las películas se deben guardar en un lugar sin humedad, libre de corrientes de aire sin la presencia de la luz; porque resulta que en algunas ocasiones éstas fotopolimerizan en presencia de luz.

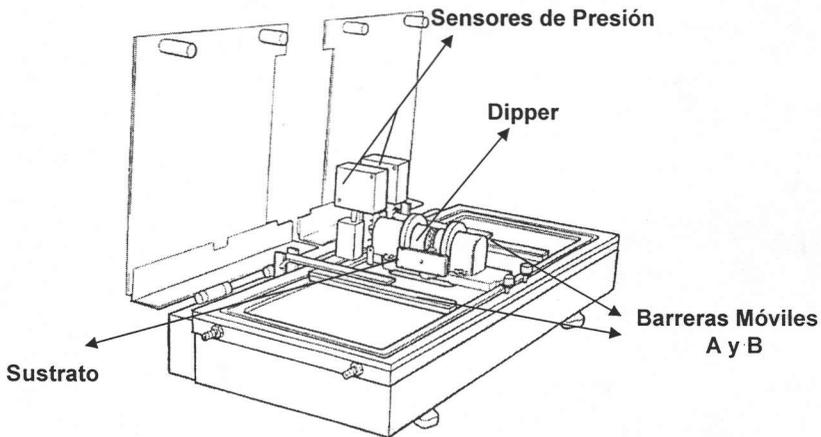


Figura 33. Imagen de la cuba de Langmuir-Blodgett.

### 3.5 Irradiación de películas de Langmuir-Blodgett con radiación Gamma ( $\gamma$ )

Una vez que se obtuvieron las películas de Langmuir-Blodgett estas se irradiaron con radiación Gamma ( $\gamma$ ) y de acuerdo a la siguiente metodología.

#### 3.5.1 Procedimiento de radiación:

1. Las películas de Langmuir-Blodgett se irradiaron en una caja de vidrio saturada de argón, para evitar foto-oxidaciones. La irradiación se llevó a cabo en una fuente de radiación Gamma ( $\gamma$ ) de  $^{60}\text{Co}$  en el GAMMA-BEAM 651PT del ICN-UNAM.
2. La intensidad con la cuál se irradiaron las películas fue de 2KGy/h a una dosis de 0.2 – 4 KGy (ver tabla).

Dosis (KGy)	Tiempo (min.)
0.2	6
1	30
2	60
3	90
4	120

3. El cálculo de la dosis absorbida por el material se realizó por medio de la disimetría de *Fricke*.

GAMMABEAM 651PT.

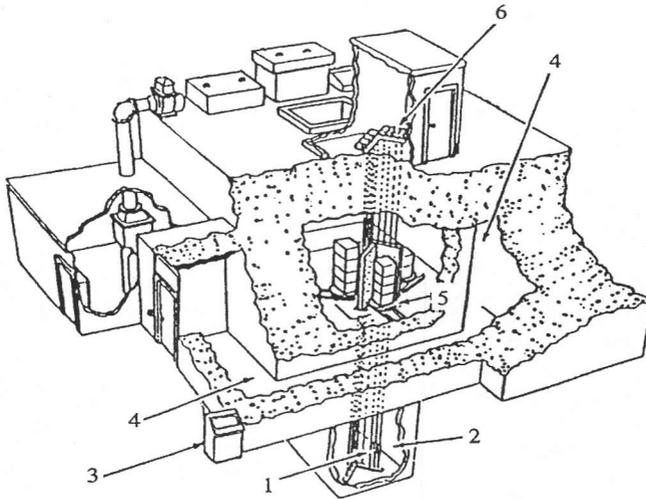


Figura 34. Sección de corte de diagrama del edificio del irradiador Gammabeam 651PT del ICN UNAM.

1. Fuentes de cobalto-60
2. Piscina profunda para blindaje de la radiación
3. Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes
4. Laberinto de acceso con muros de 2.10 m de espesor y piso falso de seguridad
5. Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiarse
6. Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

# Resultados y discusión.

## 4.1 Modelado Molecular

Se realizaron estudios de modelado molecular y se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas para el azo-colorante anfifílico N-metil-N-{4-[(E)-(4-etinilfenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaoxapentaeicos-1-il)amina (**RED-PEGM-AC-8**), utilizando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3, obteniéndose los siguientes resultados (Figura 35):

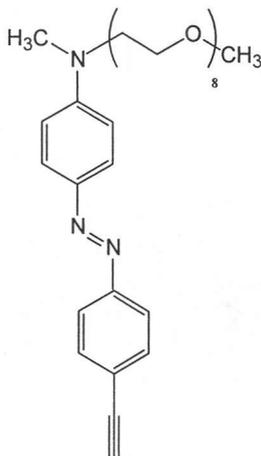


Figura 35. Propiedades del RED-PEGM-AC-8, calculadas por lo métodos simi-empíricos AM1 y PM3.

RED-PEGM-AC-8		
Propiedad	AM1	PM3
Energía Total (Kcal/mol)	-182764	-169442
Momento Dipolar (D)	1.516	1.634
Energía de Enlace (Kcal/mol)	-8935.955	-8905.85
Calor de Formación (Kcal/mol)	-203.2092	-173.1036
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-1423293	-1409616
Energía Nuclear (Kcal/mol)	1240529	1240174

El colorante azoico RED-PEGM-AC resultó ser un compuesto poco polar como lo muestra su bajo momento dipolar de alrededor de  $\mu = 1.63$  D ( $\mu = 7.59$  D para su análogo amino-nitro sustituido), estimado por el método semi-empírico PM3. No obstante, esto no presenta ninguna limitación para la elaboración de películas Langmuir-Blodgett (LB), dada la naturaleza anfifílica de este compuesto. Así, la unidad de azobenceno constituye la parte hidrofóbica, mientras que la cadena de polietilenglicol metil éter es la parte hidrofílica. Dado el bajo momento dipolar de esta molécula se puede esperar que su carácter de transferencia de carga (CT) sea muy pobre, y que sus propiedades ópticas determinadas por espectroscopia de absorción, no se vean muy afectadas por la polaridad del disolvente.

#### 4.2 Síntesis y caracterización del colorante anfifílico RED-PEGM-AC.

La síntesis del RED-PEGM-AC se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 36):

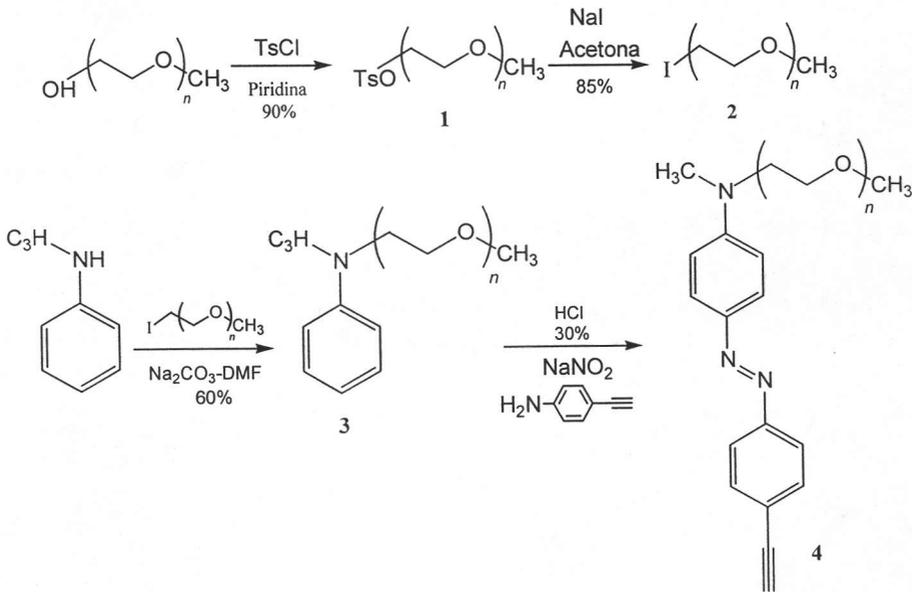


Figura 36. Secuencia sintética del RED-PEGM-AC.

Se hizo reaccionar polietilenglicol metil éter ( $M_w = 350$  g/mol), reactivo comercial de Aldrich en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilo correspondiente **1**. Este compuesto se trató en presencia de NaI y acetona, para dar el yoduro de alquilo correspondiente **2**. Dado que este intermediario es un agente alquilante altamente inestable, se debe llevar a cabo inmediatamente la reacción de alquilación. La N-metilaniлина se hizo reaccionar en presencia de **2** utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base en DMF para dar la N-PEGM-metilaniлина correspondiente **3**. Finalmente, este compuesto se hizo reaccionar con una solución de 4-etinilaniлина en HCl y  $\text{NaNO}_2$  para formar la sal de diazonio correspondiente *in situ*, y ésta se hizo reaccionar con el compuesto **3** vía una reacción de copulación, para dar el colorante deseado RED-PEGM-AC **4**. La síntesis y caracterización de los intermediarios **1**, **2** y **3** ya había sido previamente reportada en la literatura por nuestro grupo de investigación.<sup>(22)</sup>

El producto bruto RED-PEGM-AC **4** consiste de una mezcla de compuestos con distintos valores de  $n$ . Los distintos colorantes se separaron por cromatografía en columna y se seleccionó aquel que contenía 8 unidades de etilenglicol, N-metil-N-{4-[(E)-(4-etinilfenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaóxapentaicos-1-il)amina, al cual se nombro RED-PEGM-AC-8. Este nuevo azo-colorante-anfifílico, se caracterizó, utilizando las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN).

El espectro IR de RED-PEGM-AC-8 (Figura 37, ver esquema 2) mostró una banda a  $3230\text{ cm}^{-1}$  debida al enlace  $\equiv\text{C-H}$  del alquino terminal, seguida de una banda prominente a  $2918\text{ cm}^{-1}$  debida al  $\text{CH}_3$  presente en el grupo amino y a los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y el metilo presentes en la cadena de octaetilenglicol metil éter. Además, se observa una banda a  $2352\text{ cm}^{-1}$  debida al triple  $\text{C}=\text{C}$  del alquino. Por otro lado, se observa una banda fina y alargada a  $1599\text{ cm}^{-1}$  debida al enlace N-C del grupo amino, seguida de una serie de bandas de intensidad media entre  $1514$ - $1246\text{ cm}^{-1}$  debidas a los grupos fenilos de la unidad de azobenceno. Entre éstas,

se observa claramente una banda a  $1454\text{ cm}^{-1}$ , característica del enlace  $\text{N}=\text{N}$  del grupo azobenceno. Aparte, se observa una banda prominente a  $1135\text{ cm}^{-1}$  debida a los enlaces  $\text{O}-\text{CH}_2$  y  $\text{O}-\text{CH}_3$  presentes en la cadena de octaetilenglicol metil éter. Por último, se observa una banda aguda y prominente “fuera de plano” a  $780\text{ cm}^{-1}$  debida a los enlaces  $=\text{C}-\text{H}$  de los grupos fenilo.

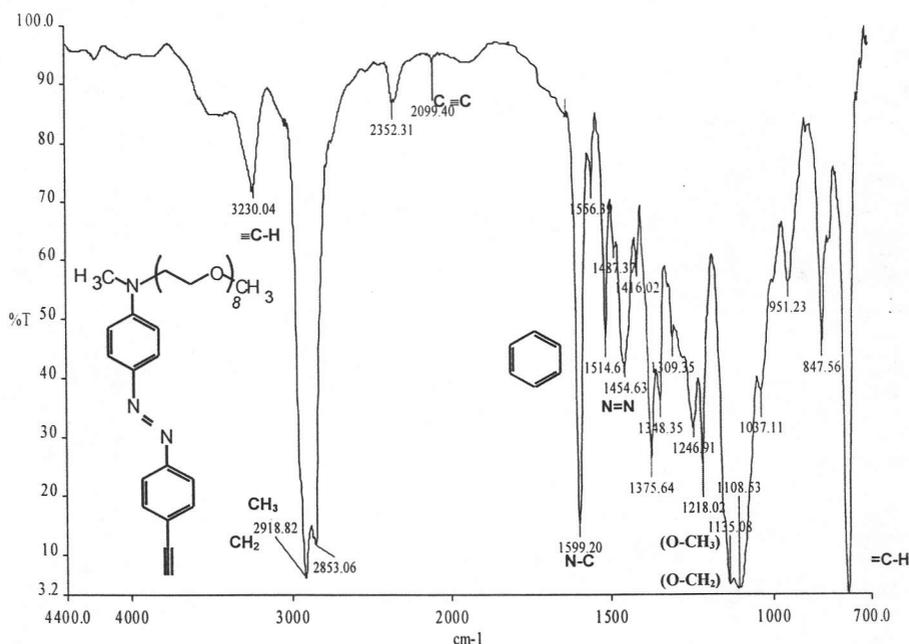


Figura 37. Espectro de IR del RED-PEGM-AC-8.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN de RED-PEGM-AC-8 (Figura 38, ver esquema 2) mostró cuatro dobletes en la zona aromática a 7.87, 7.85, 7.59 y 6.77 ppm debido a los protones  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^1$  respectivamente. En la zona alifática se observaron dos multipletes a 3.70-3.64 y 3.63-3.38 ppm, debidos a los metilenos ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ) presentes en la cadena de oligoetilenglicol metil éter. Asimismo, se observaron dos singuletes a 3.38 y 3.12 ppm debidos a los hidrógenos presentes en el metilo terminal de la cadena de octaetilenglicol ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ) y el metilo unido al grupo amino

(N-CH<sub>3</sub>). Finalmente, se observó un singulete a 3.12 ppm debido al protón del alquino terminal (H<sup>5</sup>).

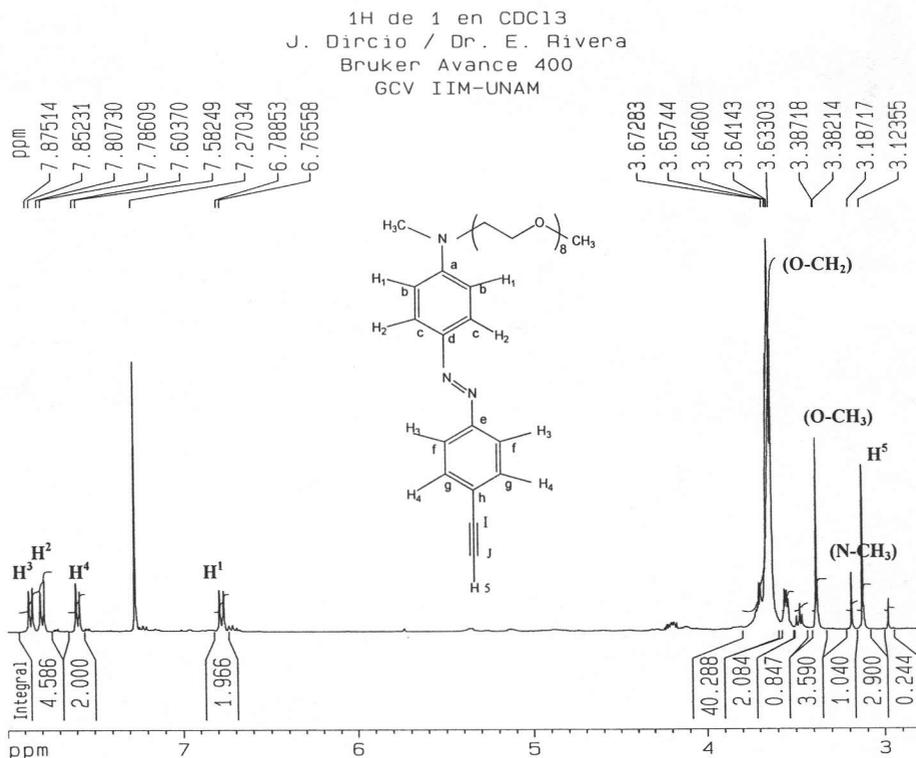


Figura 38. Espectro <sup>1</sup>HMR del RED-PEGM-AC-8.

El espectro <sup>13</sup>C-RMN de RED-PEGM-AC-8 (Figura 39, ver esquema 2), mostró 8 señales en la zona aromática entre 152.79 y 112.01 ppm debidas a los 8 tipos de carbonos sp<sup>2</sup> presentes en la unidad de azobenceno. Además, se observaron dos señales a 83.6 y 78.85 ppm debidas a los carbonos sp presentes en el alquino terminal. Se observaron también varias señales a 71.82, 70.58 70.53, 70.45, 70.37 y 68.45 ppm debidas a los carbonos de los metilenos presente en la cadena octaetilénglicol (OCH<sub>2</sub>). Finalmente, se observaron tres señales a 58.9, 52.23 y 38.81 debidas al metilo terminal de la cadena octaetilenglicol (OCH<sub>3</sub>), el

metileno unido al grupo amino (N-CH<sub>2</sub>) y al metilo unido al mismo grupo (N-CH<sub>3</sub>) respectivamente.

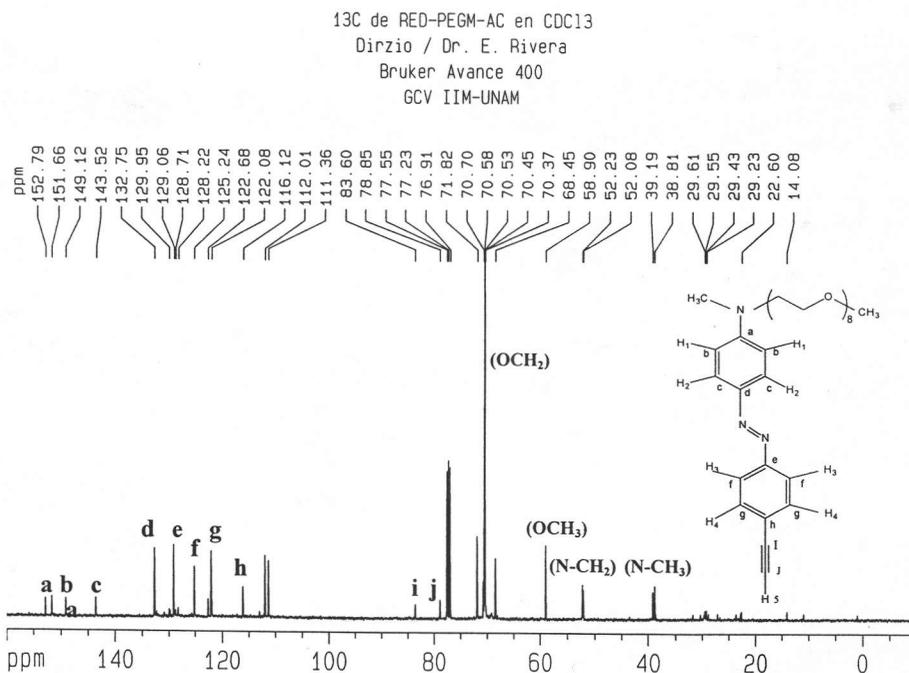


Figura 39. Espectro <sup>13</sup>C-RMN del RED-PEGM-AC-8.

### 4.3 Propiedades Térmicas del RED-PEGM-AC

Se evaluó la estabilidad térmica del colorante RED-PEGM-AC mediante análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 40) y este mostró una estabilidad térmica media con un valor de T<sub>10</sub> (temperatura a la cual el compuesto pierde el 10% de su peso) de 224°C. Este compuesto mostró una degradación térmica drástica en el intervalo comprendido entre 229 y 452 °C, dejando 26% de residuos a 600°C

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

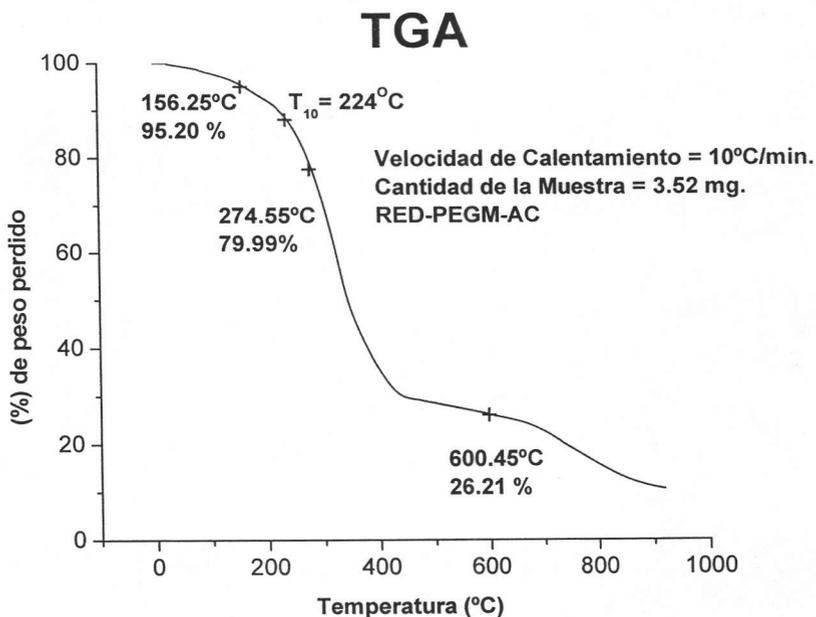


Figura 40. TGA del RED-PEGM-AC.

La mezcla de colorantes RED-PEGM-AC se analizó también por calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Figura 41), encontrándose que la mezcla presentó una mesofase en intervalo de temperaturas de 21.57 y 81.74 °C No se pudo determinar un valor de  $T_g$  para este compuesto en el intervalo comprendido entre -50 y 150°C. El hecho de que este colorante presente una mesofase cercana a la temperatura ambiente es una limitante para su procesamiento.

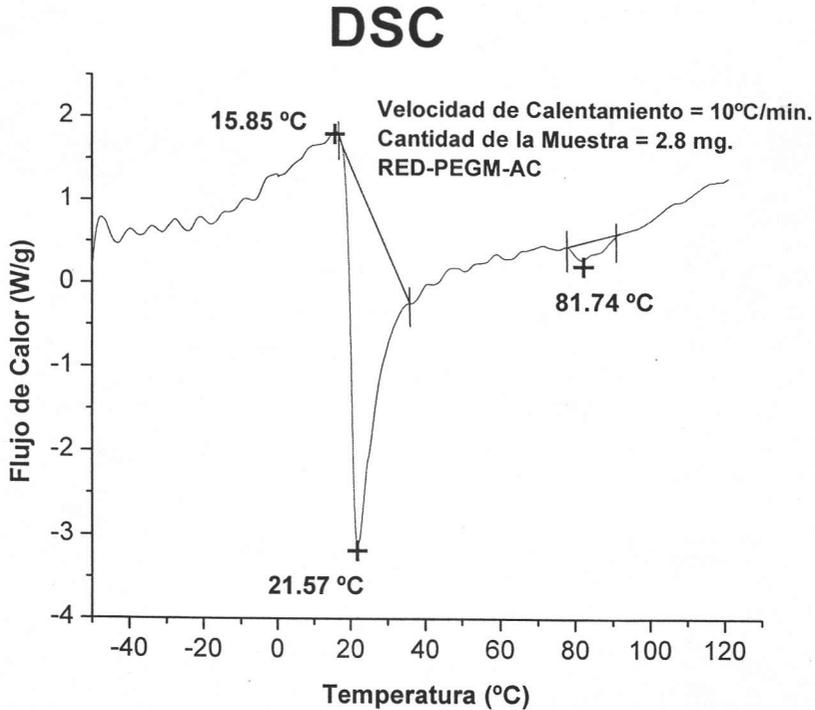


Figura 41. DSC de la mezcla de RED-PEGM-ACs.

#### 4.4 Propiedades Ópticas de RED-PEGM-AC-8

Las propiedades ópticas del colorante RED-PEGM-AC-8 se determinaron por espectroscopia de absorción. El espectro UV-Vis de este compuesto en cloroformo a concentración diluida se muestra en la Figura 42. El RED-PEGM-AC-8 mostró una banda de absorción a 426 nm seguida de un hombro a 476 nm. Dada la estructura de este colorante no es difícil percatarse que pertenece a la segunda categoría de azobencenos según la clasificación de Rau, es decir, los "aminoazobencenos". Estos compuestos presentan una sobreposición apreciable

de las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ . En este caso, la banda a 426 nm se debe a la transición  $\pi-\pi^*$ , mientras que el hombro a 462 nm revela parcialmente la presencia de la banda  $n-\pi^*$ . Es bien sabido que este tipo de azobencenos son poco polares y sus velocidades de fotoisomerización *trans-cis* son del orden de segundos a minutos.

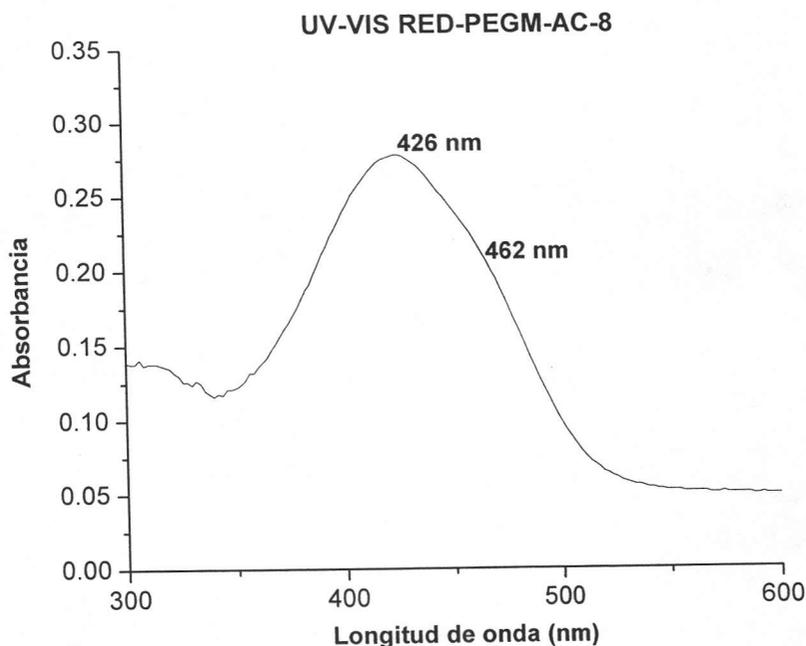


Figura 42. Espectro UV-Vis del RED-PEGM-AC-8.

#### 4.5 Elaboración de películas Langmuir-Blodgett.

Se elaboraron películas Langmuir-Blodgett con el colorante RED-PEGM-AC-8 a temperatura ambiente ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) en una cuba de Langmuir llena con agua desionizada, utilizando cloroformo para disolver el colorante, cuarzo como soporte de las películas y una velocidad de compresión de  $20 \text{ cm}^2/\text{min}$  y una velocidad de depósito de  $20 \text{ mm}/\text{min}$ . Las isothermas para el proceso de compresión de la

monocapa, variando el volumen de inyección del colorante se muestran en la figura 43. Como se puede apreciar los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza un volumen de inyección de 125 $\mu$ L. Se estima la formación de una fase sólida para este sistema al alcanzar una presión superficial de 22.5 mN /m lo cual corresponde a un área molecular alrededor de 26  $\text{Å}^2$ /molécula.

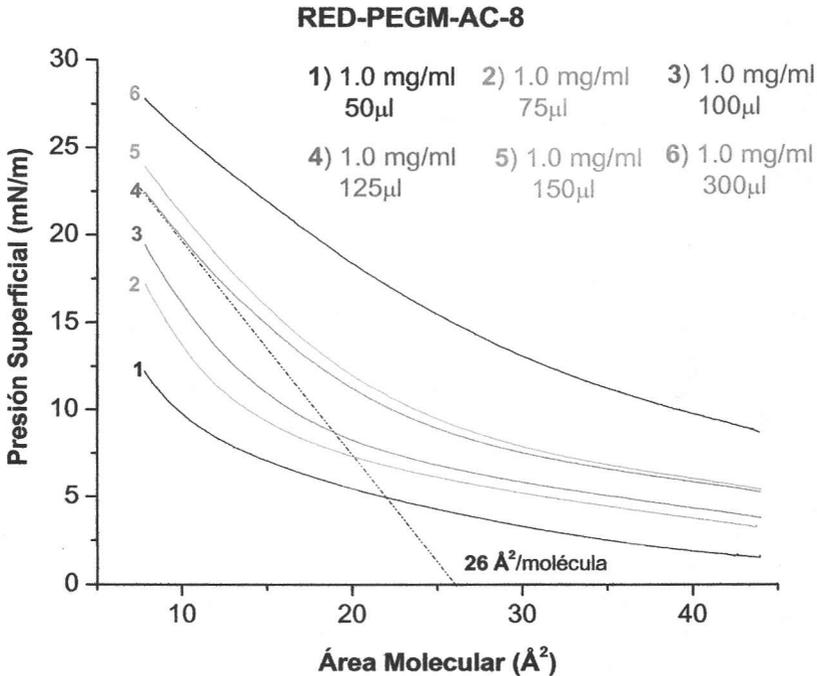


Figura 43. Isothermas del RED-PEGM-AC-8, a diferentes volúmenes de inyección.

Se prepararon películas LB tipo Z, formando multi-capas y la formación de éstas se monitoreó por espectroscopia de absorción después de 1, 2, 10 y 21 capas. Los espectros UV-vis para los diferentes sistemas multicapa se muestran en la Figura 44.

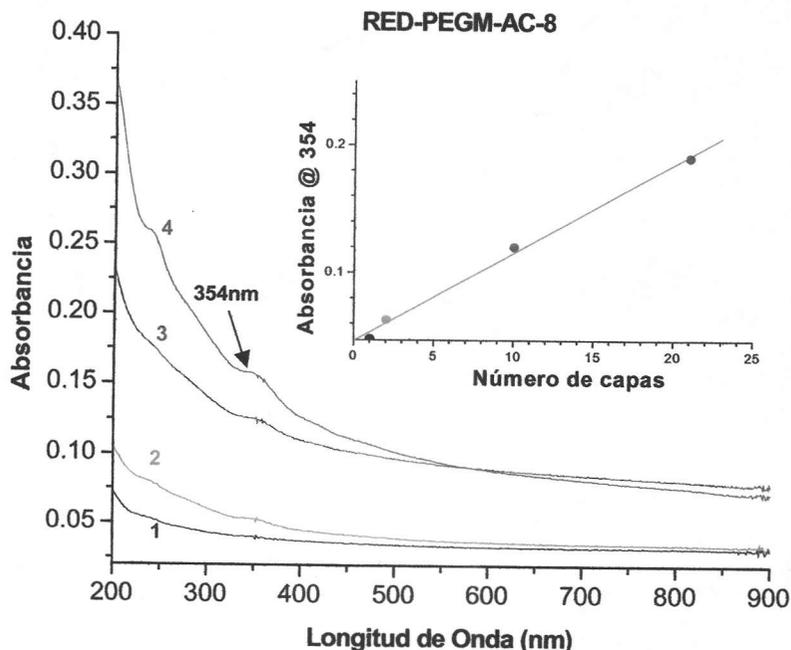


Figura 44. Espectro UV-Vis de distintas capas de LB del RED-PEGM-AC-8. El número 1 corresponde a una monocapa, el 2 a dos monocapas el 3 a 10 capas y el 4 a 21 capas.

Como se puede apreciar después de 21 capas se observa un máximo de absorción a  $\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$ , el cual está significativamente desplazado hacia el azul comparado con el observado en solución de cloroformo para este colorante ( $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$ ). Este desplazamiento hipsocrómico de 72 nm se debe a la formación de agregados tipo H (paralelos) entre las unidades de azobenceno de manera intracapa<sup>(23-24-25)</sup> Es bien sabido que este tipo de agregados absorben a menor longitud de onda que el colorante en el estado no agregado o "monómero" correspondiente.

### 4.6 Irradiación de películas Langmuir-Blodgett

Las películas LB preparadas con el colorante RED-PEGM-AC-8 se irradiaron primeramente con una lámpara de luz ultravioleta de mercurio de presión media Ace Glass de 200 Watt a  $\lambda = 254 \text{ nm}$ . y una intensidad de  $3.1 \times 10^{14}$  quanta  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  durante 60 min. a fin de polimerizar los grupos acetileno. La Figura 45 muestra los espectros de absorción de la monocapa y de 10 capas antes y después de irradiar.

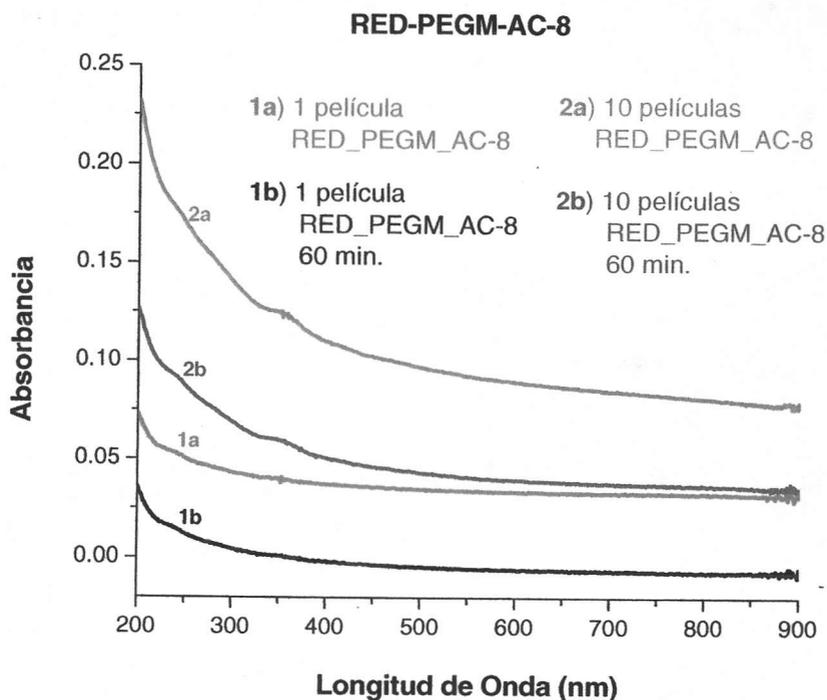


Figura 45. Espectro UV-Vis de películas de LB de 1 y 10 capas después de ser irradiadas con luz ultravioleta.

La polimerización no tuvo lugar, y como puede apreciarse la banda de

absorción a  $\lambda = 354 \text{ nm}$  desaparece conforme se va irradiando la muestra. Esto se debe a la degradación del grupo azobenceno, lo cual se conoce como fenómeno de fotoblanqueado, ya que la película pierde su color y en la mayoría de los casos es un fenómeno irreversible.<sup>(26)</sup>

Este experimento también se realizó con una película LB tipo Z con 15 capas de RED-PEGM-AC-8 a diferentes tiempos de irradiación y se observó exactamente el mismo comportamiento (Figura 4).

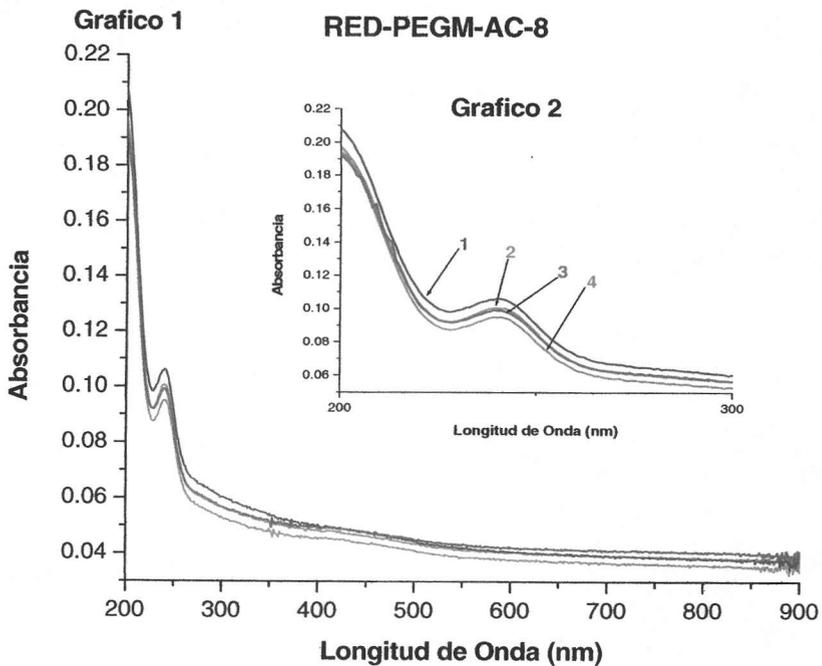


Figura 46. Gráfica 1. Espectro UV-Vis de 15 capas después de ser irradiadas con luz ultravioleta. El Gráfico 2 muestra una sección de la gráfica 1 en la cual se puede apreciar mejor los distintos tiempos de irradiación.

El número 1 corresponde a 15 capas sin irradiar, el 2 a 5 min. de irradiación, el 3 a 10 min. de irradiación y el 4 15 min. de irradiación.

Finalmente las películas LB de este colorante se irradiaron con radiación gamma usando dosis 0.2-4 KGy a una intensidad de 2KGy/h. Lamentablemente, se observó mediante espectroscopia UV-vis que los grupos acetileno no polimerizaron debido a que las unidades de azobenceno de las películas LB presentaron el fenómeno de fotoblanqueado (Figura 47).

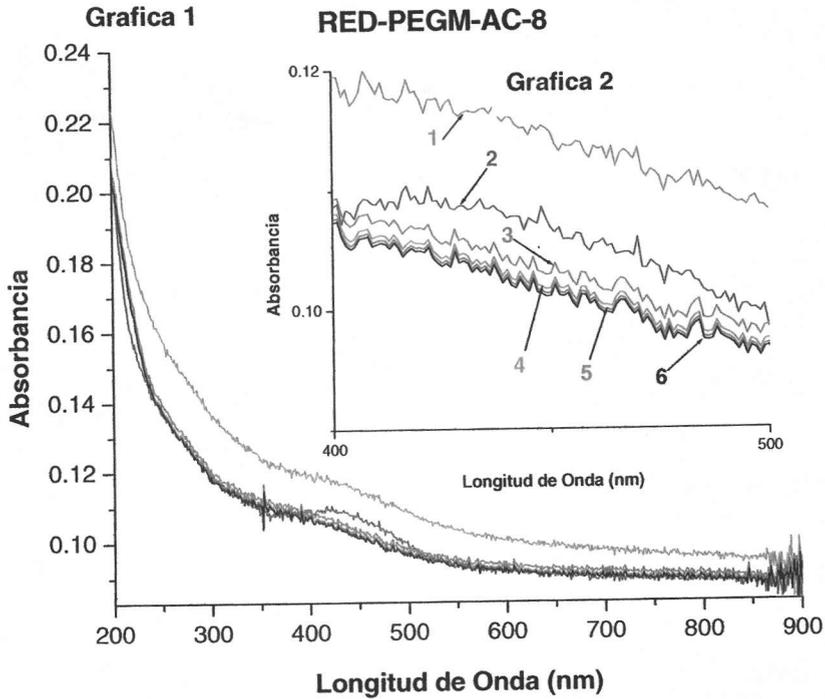


Figura 47. Gráfica 1. Espectro de absorción de 11 capas después de ser irradiadas con radiación Gamma ( $\gamma$ ). El Gráfico 2 muestra una sección de la gráfica 1 en la cual se puede apreciar mejor los distintos tiempos de irradiación.

El número 1 corresponde a las 11 capas sin irradiar, el 2 a una dosis de 0.2 KGy en 6 min., el 3 a 1KGy en 30 min., 4 a 2KGy en 60 min., 5 a 3KGy en 90 min. y 4KGy en 120 min.

# 5 Conclusiones.

- 1) Se sintetizó exitosamente un colorante anfifílico a base de azobenceno con un grupo acetileno terminal RED-PEGM-AC. Este colorante resultó ser poco polar con un momento dipolar de  $\mu = 1.63 \text{ D}$
- 2) RED-PEGM-AC presentó una estabilidad térmica razonable ( $T_{10} = 226^\circ\text{C}$ ), presenta una mesofase en el intervalo de  $21.57 - 81.74^\circ\text{C}$ .
- 3) El espectro UV-vis de RED-PEGM-AC presentó un máximo de absorción a  $\lambda = 426 \text{ nm}$  seguido de un hombro a  $462 \text{ nm}$ . Este compuesto presenta una sobreposición apreciable de las bandas  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ , como todos los azobencenos que pertenecen a la segunda categoría de la clasificación de Rau.
- 4) Se obtuvieron películas LB estables a temperatura ambiente, observando un valor de  $26 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  ( $N=N$  perpendicular a la subfase), tipo Z, con una  $TR \approx 1$ .
- 5) Se prepararon películas LB tipo Z con este colorante las cuales después de depositar varias capas presentaron un máximo de absorción a  $\lambda = 354 \text{ nm}$  y el desplazamiento hipsocrómico se debe a la formación de agregados tipo H de manera intracapa.
- 6) Una vez elaboradas las películas LB, los acetilenos no polimerizan al ser irradiados con radiación gamma o luz UV, debido a que éstas mostraron un fenómeno de foto-blanqueado.

---

---

# Glosario.

**AM1 (AUSTIN MODEL 1).** La química computacional pretende caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos usados en los cálculos son: mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos *ab initio*. Cada uno de estos métodos no sólo optimiza la geometría de los sistemas químicos, sino que proporcionan también sus niveles energéticos buscando los mínimos de energía. El método **AM1** fue desarrollado por el grupo del Dr. Dejar en la Universidad de Texas en Austin, es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.

**Anisotropía.** Cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un grupo mesogónico.

**Birrefringencia.** Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.

**Histéresis.** El término histéresis se emplea genéricamente para describir ciertos comportamientos de materiales o aparatos de muy variada índole, pero que en todo caso responden a un retraso entre una causa externa y un efecto en sus propiedades. Por ejemplo el comportamiento típico de esfuerzo-deformación unitaria de un material como el caucho. La falta de coincidencia de las curvas de incremento y disminución del esfuerzo se denomina histéresis elástica. Un comportamiento análogo se encuentra en las sustancias magnéticas.

**Isobaros.** Son núclidos con igual número de masa (A), pero distinto número atómico (Z) y diferente número de neutrones (N). Por ejemplo  ${}_{16}^{32}\text{S}$  y  ${}_{15}^{32}\text{S}$  que difieren en un protón y un neutrón.

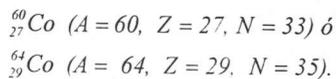
**Isotonos.** Son núclidos con igual número de neutrones (N) pero diferente número de masa (A) y diferente número atómico (Z), por ejemplo  ${}_{1}^2\text{H}$  y  ${}_{2}^3\text{He}$ , que difieren en un protón.

**Isótopo.** Son llamados isótopos los núclidos que tiene el mismo valor de número atómico (Z), pero diferentes valores de número de masa (A) y de número de neutrones (N). Por ejemplo,  ${}_{15}^{31}\text{P}$  y  ${}_{15}^{32}\text{P}$ , los cuales difieren en un neutrón, siendo el primero un isótopo inerte que forma el 100% del fósforo en la naturaleza y el segundo un isótopo radiactivo, es decir, un radioisótopo.

**Isotropía.** Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección de los grupos mesogénicos, ya que estos se encuentran desordenados totalmente.

**Meso.** Significa 'medio' o 'intermedio'.

**Núclido.** Estos son átomos con una cierta constitución nuclear, es decir, un número atómico determinado (Z) y un número de masa específico (A). Por tanto, el número de neutrones puede ser representado como la diferencia entre el número de masa y el número atómico ( $N = A - Z$ ). Entonces, si colocamos los números de masa y atómico a la izquierda del símbolo que corresponde a su elemento, tendremos un núclido completamente caracterizado. Por Ejemplo



**PM3 (PARAMETRIC METHOD NUMBER 3).** Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, es una reparametrización del **AM1**, la única diferencia con este método es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. **PM3** se usa principalmente para moléculas orgánicas.

**Quiralidad.** El término quiral proviene del griego *cheir*, que significa mano, es la propiedad que tienen ciertas moléculas de poder existir bajo dos formas que son imágenes especulares la una de la otra, es decir, una es la imagen reflejada en un espejo de la otra. Las moléculas quirales se diferencian de las aquirales en que tienen actividad óptica, desvían el plano en el que vibra la luz polarizada. Una de las formas lo desvía a la derecha y la otra a la izquierda. Por lo demás, ambas formas corresponden al mismo compuesto y tienen idénticas propiedades.

**Radiación.** Proceso de transmisión de ondas o partículas a través del espacio o de algún medio; el término también se emplea para las propias ondas o partículas. Las ondas y las partículas tienen muchas características comunes; no obstante, la radiación suele producirse predominantemente en una de las dos formas.

**Radiactividad.** Desintegración espontánea de núcleos atómicos mediante la emisión de partículas subatómicas llamadas partículas alfa y partículas beta, y de radiaciones electromagnéticas denominadas rayos X y rayos gamma.

**Temperatura de clarificación.** Es la temperatura a la cual un cristal-líquido pasa de la fase líquido-cristalina a un líquido isotrópico.

7  
Referencias Bibliográficas.

- 1) P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, 1/e, Taylor & Francis Ltd, UK 1997. p. 1-16, 93-100.
- 2) W.H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach Science Publishers Ltd, London 1980. p. 1-15.
- 3) P.J. Collings and J.S. Patel, *Handbook of Liquid Crystal Research*, Oxford University Press New York 1997. p. 1-8.
- 4) S. Kumar, *Liquid Crystals Experimental, Study of Physical Properties and Phase Transitions*, Cambridge University Press 2001. p. 2-5.
- 5) Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
- 6) H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
- 7) KSV 5000 INSTRUMENTS LTD, *Intrution Manual*, P.O.B 128, 00381 Helsinki Finland Press August 2001.p. 1-12.
- 8) Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth & Co, London (1980)
- 9) Laughlin, R. G. *The Aqueous Phase Behavior Of Surfactantes*, Academic Press Inc., San Diego (1994)

- 10) Roberts, G., *Ed Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990). p. 17-83, 93-122.
- 11) Gaines, G.L., *Insoluble Monolayers at the liquid-Gas Interface*, Wiley-Interscience, New York (1966).
- 12) Binks, B.P. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 34(1991) 343.
- 13) Herkis, W.D. *Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York. (1952).
- 14) R. Jesus," Formación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett de nuevos diacetilenos contenidos en polímeros." Tesis de Licenciatura Facultad de Química UNAM, 2003. p 12-23, 47-54.
- 15) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self Assembly*, Academic Press Inc., San Diego, (1991).p. 101-219.
- 16) M. Navarrete y L. Cabrera, *Introducción al estudio de los radioisotopos*, Segunda edición (1993), Facultad de Química, UNAM. p. 13-32, 47-62 y 197-201.
- 17) J. Rickaerds Campbell y R. Cameras Ross, Las radiaciones II. *El manejo seguro de la radiaciones nucleares*, Primera Reimpresión, (1995), D.R. © (1995), Fondo de Cultura Económica. p. capítulo 3 y 4.
- 18) [http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094/htm/sec\\_6.htm](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094/htm/sec_6.htm)
- 19) J.W.T. Spinks And R.J. Woods, *Introduction to radiation chemistry*, Third Edition, John Wiley y Sons, Inc., New York (1994).p.20-36, 272-275.

- 20) [http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094/htm/sec\\_7.htm](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/094/htm/sec_7.htm)
- 21) <http://www.icnmp.edu.mx/boleradia.html>.
- 22) E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076.
- 23) Kasha M., *Radiation Research*, **20**, 55-71 (1963).
- 24) Schmelzer J., Röpke G., Mahnke R., *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, Wiley-VCH, Weinheim FRG (1999).
- 25) Kobayashi T, editor, *J-Aggregates*, World Scientific, Singapore 1996.
- 26) A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.