



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS
FOTOLUMINISCENTES A BASE DE POLIETILENO INJERTADO
CON UNIDADES DE PORFIRINA Y ESPACIADORES DE OLIGO
(ETILENGLICOL)"**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Q. SANDRA MARCELA ROJAS MONTOYA

TUTOR: Dr. ERNESTO RIVERA GARCÍA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS COMITÉ TUTOR:

DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

DRA. MARTHA AGUILAR MARTÍNEZ
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. JUNIO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Vocal: Dr. Ernesto Rivera García
Vocal: Dra. Lioudmila Fomina
Vocal: Dr. Humberto Vázquez Torres
Secretario: Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez

LUGAR DONDE SE REALIZÓ EL TRABAJO

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio E-102 del Departamento de Reología del instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

TUTOR PRINCIPAL: Dr. Dr. Ernesto Rivera García

MÉXICO, D.F. JUNIO DE 2015

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por hacer posible el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Ernesto Rivera García por su asesoría y por brindarme la oportunidad de ser parte de su grupo de trabajo.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría, con número de becario: 326255, mediante el programa de becas nacionales y por el apoyo económico brindado para la realización de la tesis a través del proyecto 128788.

Al proyecto PAPIIT IN-100513, por el apoyo económico durante la realización de este proyecto.

A mis compañeros del Laboratorio E-005 del IIM, en especial a la Dra. Mireille Vonlanther y al M. en C. Efraín Rodríguez por su asesoría, apoyo y conocimientos impartidos e invaluable ayuda brindada en todo momento durante el desarrollo de esta investigación.

A los integrantes del jurado Dra. Lioudmila Fomina y a los Drs. Luis Demetrio Miranda, Alfredo Vázquez, Humberto Vázquez, por su amabilidad y oportunas observaciones realizadas a este trabajo.

A los técnicos del IIM, Q. Miguel Ángel Canseco, IQ. Gerardo Cedillo Valverde, por su ayuda en la obtención de los análisis para este proyecto.

DEDICATORIA

A mi familia por impulsarme con su confianza a conseguir mis sueños y ser siempre mi motivación. A quienes les agradezco todos los valores inculcados especialmente el amor, la responsabilidad y la humildad. Estos valores han sido una base sólida en mi superación personal.

Gracias a mis padres Nelly y Norberto, a mis hermanos Iván y Juan Pablo, a mi cuñada Verónica, quienes han hecho parte de este proceso y me han brindado su ayuda, comprensión y amor en todo momento.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	8
Capítulo 1	
HIPOTESIS Y OBJETIVOS	10
1.1 HIPÓTESIS	11
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	11
1.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES.....	12
Capítulo 2	
ANTECEDENTES	13
2.1 PORFIRINAS	14
2.1.1 Síntesis de porfirinas	16
2.1.2 Propiedades ópticas	21
2.1.2.1 Generalidades espectroscopia UV-Vis.....	21
2.1.2.2 Generalidades fluorescencia	21
2.1.2.3 Propiedades ópticas en las porfirinas.....	23
2.1.3 Aplicaciones	26
2.2 QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS	27
2.2.1 Radiactividad.....	27
2.2.1.1 Decaimiento alfa (α)	29
2.2.1.2 Decaimiento beta (β)	31
2.2.1.3 Decaimiento gamma (γ)	32

2.2.2	La penetración de las radiaciones nucleares en la materia y los efectos que producen.....	33
2.2.3	Fuentes de radiación (γ).....	36
2.2.4	GAMMABEAM 651PT.....	37
2.3	MÉTODOS DE COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO	38
2.3.1	Método directo.....	38
2.3.2	Método de pre-irradiación sin aire	39
2.3.3	Método de preirradiación en aire	39
2.4	Mecanismo de la copolimerización de injerto	40
2.5	Injerto en fase gaseosa	43
2.6	TRABAJOS PREVIOS.....	43
Capítulo 3		
	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
3.1	Materiales y reactivos.....	47
3.2	SÍNTESIS DEL MONÓMERO	49
3.2.1	Síntesis de la porfirina (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina).....	49
3.2.2	Iodación del tetraetilenglicol para la obtención 2-{2-[2-(2-iodoetoxi)etoxi]etoxi}etanol.....	51
3.2.3	Reacción de Williamson	52
3.3	Síntesis del precursor (Polímero a base de una matriz de polietileno (PE) y una solución de cloruro de acrilóilo (AC)).....	54
3.3.1	Preparación de los copolímeros de injerto	54
3.3.2	Esterificación	56

3.3.2.1 Esterificación con PORFPEG4.....	56
3.3.2.2 Esterificación con metanol.....	57
Capítulo 4	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1 Caracterización	60
4.1.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	60
4.1.1.1 Síntesis de la porfirina (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina).....	60
4.1.1.2 Síntesis del compuesto precursor PORFPEG4 (5-tetraetoxi-hidroxi- 10,15,20-trifenilporfirina).....	63
4.1.2 Síntesis de los polímeros injertados.....	67
4.1.2.1 Porcentaje de Injerto	68
4.1.2.2 Influencia de la dosis.....	70
4.1.2.3 Caracterización por espectroscopia FTIR	70
4.2 Propiedades de los polímeros	76
4.2.1 Propiedades ópticas.....	76
4.2.2 Morfología de las películas de polímero (AFM).....	79
4.2.3 Propiedades térmicas.....	81
Capítulo 5	
CONCLUSIONES	89
Capítulo 6	
BIBLIOGRAFIA	92

INTRODUCCIÓN

Los polímeros, son sustancias de gran importancia debido a una amplia gama de aplicaciones en la vida cotidiana y en el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas.

El desarrollo de nuevos materiales para la conversión de energía es uno de los campos más activos en la química, debido a la eminente necesidad de diseñar dispositivos que reduzcan los requerimientos de combustibles fósiles. Entre los cromóforos más utilizados para este fin, por su semejanza con las clorofilas naturales, se encuentran las porfirinas y sus derivados, los cuales ofrecen ventajas como la absorción de luz en un amplio intervalo del espectro visible e infrarrojo cercano. También tienen una gran variedad de estados de oxidación y se puede tener un control sintético de las propiedades ópticas en función de la sustitución presente en la periferia o en el centro de las porfirinas. Tales sustituciones se pueden llevar a cabo por diferentes métodos, por ejemplo, utilizando polimerización de injerto por radiación gamma.

El uso de radiación gamma ha demostrado ser una técnica eficiente para incorporar ramas poliméricas laterales en las matrices del polímero¹. Se han estudiado una serie de polímeros comerciales, la mayoría de ellos plásticos, los cuales se han injertado en presencia de un monómero y radiación gamma. Antes de ser irradiada la matriz polimérica debe ser tratada en una solución monomérica; los monómeros más utilizados son monómeros de vinilo, como acrilóilo y cloruro de metacrilóilo para producir materiales modificados.^{2,3} De acuerdo con la literatura, los mejores resultados se obtuvieron con cloruro de acrilóilo durante el proceso de injerto.² Se encuentran también, algunos polímeros comerciales tales como polipropileno,⁴ polidietilenglicol-bis-alilcarbonato,⁵ polietileno, poli(tereftalato de etileno) y policarbonato,³ los cuales fueron injertados en presencia de cloruro de acrilóilo por polimerización de injerto, mediante radiación gamma a diferentes

dosis. Los polímeros obtenidos fueron esterificados adicionalmente en presencia de compuestos reactivos tales como alcoholes, aminas, cromóforos, entre otros,³ los cuales estaban unidos a espaciadores flexibles, por ejemplo, cadenas de oligo-etilenglicol, proporcionando mayor flexibilidad y solubilidad en agua a los sistemas a los que se incorporan.⁶

En el presente trabajo nos enfocamos a los métodos de síntesis de las porfirinas meso-sustituidas. Debido a la naturaleza de las materias primas, se utilizó radiación gamma para realizar una polimerización de injerto entre una matriz polimérica de polietileno y la porfirina unida a un espaciador flexible, esto para estudiar sus propiedades ópticas, morfológicas y térmicas.

Capítulo 1

HIPOTESIS Y OBJETIVOS

1.1 HIPÓTESIS

Al sintetizar el polímero modificado PORFPEG4 y realizar los injertos a diferentes dosis de radiación gamma, se esperan obtener plásticos luminiscentes donde las propiedades ópticas como la emisión y la absorción sean similares a las del cromóforo, porfirina, con poca formación de agregados y al estudiar las propiedades térmicas se espera que estas sean similares a las de las películas de PE inicial, debido a que el contenido de injerto en los polímeros sintetizados no será muy grande.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un nuevo monómero con una unidad de porfirina unida a un espaciador flexible de tetraetilenglicol, así como incorporar este monómero en películas de polietileno de baja densidad previamente injertado con cloruro de acrilóilo utilizando diferentes dosis de radiación gamma, para formar el respectivo polímero.

1.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.** Sintetizar y caracterizar un cromóforo a base de porfirina.
- 2.** Sintetizar y caracterizar el monómero correspondiente a base de porfirina con un espaciador de tetraetilenglicol (PORFPEG4).
- 3.** Activar las películas de PE en presencia de cloruro de acrilóilo utilizando diferentes dosis de radiación gamma, para obtener el polímero precursor ramificado.
- 4.** Esterificar los polímeros precursores con el monómero PORFPEG4.
- 5.** Caracterizar los polímeros obtenidos y verificar la inserción de las unidades monómericas.
- 6.** Determinar las propiedades ópticas y térmicas del polímero injertado obtenido. Así como también comparar entre sí estas propiedades e identificar las tendencias obtenidas.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 PORFIRINAS

Las porfirinas son un tipo de macrociclos que poseen un sistema de 26 electrones π ; siendo aromáticas, puesto que obedecen la regla de Hückel al tener $4n+2$ ($n=6$) electrones π en el sistema conjugado plano y cíclico.^{7,8} (Figura 1). Estas se derivan del pirrol, el cual es un compuesto orgánico cíclico que contiene una estructura de 5 miembros con 6 electrones π y un nitrógeno.

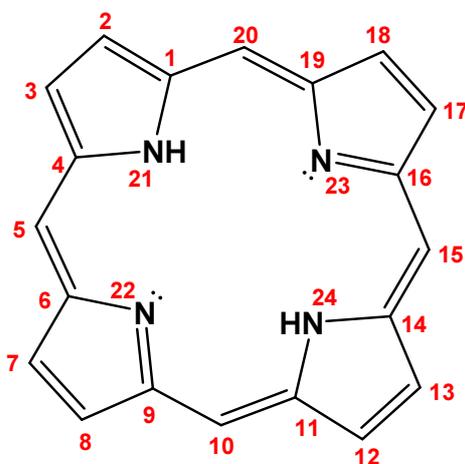
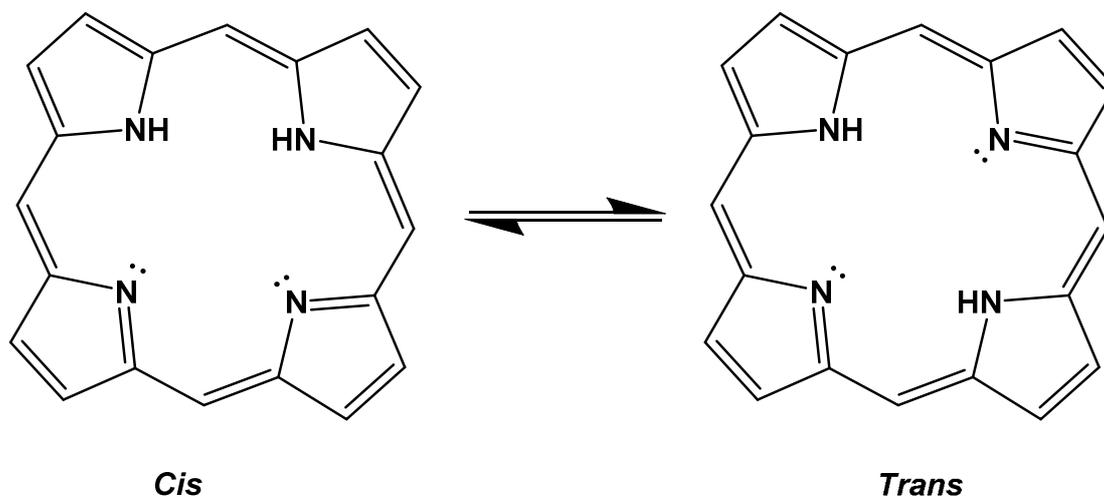


Figura 1: Estructura de la porfirina con su respectiva numeración según la IUPAC.

Los pares electrónicos libres de la porfirina le confieren un comportamiento de base de Lewis, convirtiéndose en un ligante tetradentado utilizado para la formación de compuestos de coordinación. Las porfirinas en su forma protonada o “base-libre” sufren una rápida tautomerización a temperatura ambiente. Los tautómeros formados con los hidrógenos adyacentes internos en posición *cis* son intermediarios entre dos isómeros *trans* (los cuales poseen mayor estabilidad energética)⁹ (Esquema 1).



Esquema 1: Isómeros *cis-trans* de la porfirina.

En este sentido, la síntesis de porfirinas es el primer paso en muchos proyectos de investigación, ya que ofrecen la posibilidad de tener diversos sustituyentes y en distintos patrones específicos alrededor de la periferia del macrociclo.

Las porfirinas ofrecen dos tipos de sustitución (Figura 2), las de las posiciones β -pirrónicas (Figura 2, b),⁹ las cuales requieren en su síntesis previa la introducción de sustituyentes en las unidades pirrónicas y la de las posiciones puente, denominadas meso (Figura 2, a), que pueden ser sustituidas en el proceso de síntesis del anillo. Las porfirinas β -pirrónicas tienen la ventaja de su similitud con las porfirinas de origen biológico, mientras que las meso-sustituidas no tienen contraparte biológica directa, pero son de fácil acceso sintético y tienen una gran variedad de aplicaciones.⁸

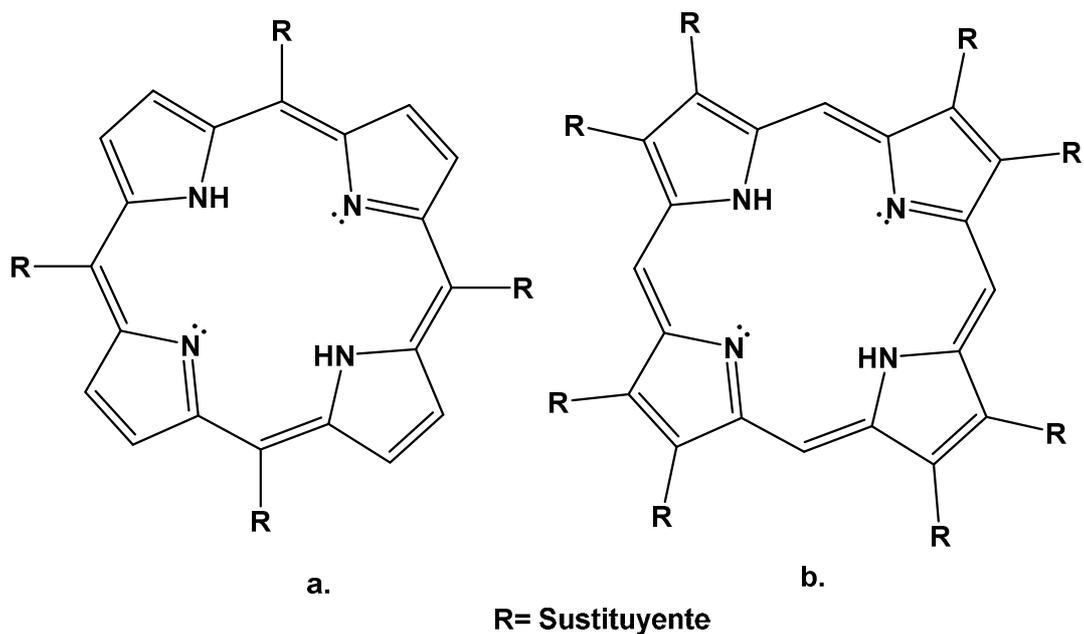


Figura 2: a. Funcionalización posición puente (meso). b. Funcionalización en posición β -pirrólicas.

Los grupos funcionales incorporados amplían el uso de las porfirinas en nuevas estrategias sintéticas. Los sustituyentes en la posición meso pueden ser grupos alquilo, arilo, heterociclos e incluso otra porfirina.⁸

2.1.1 Síntesis de porfirinas

Se han reportado diversos estudios con nuevas y mejores condiciones para la obtención de mesoporfirinas (descritas a continuación), en particular de la tetrafenilporfirina (TPP)¹³ la cual contiene grupos fenilo como sustituyentes (Figura 3, a) y la meso-tetrametilporfirina (TMP)¹¹ con grupos metilos como sustituyentes (Figura 3, b).⁷

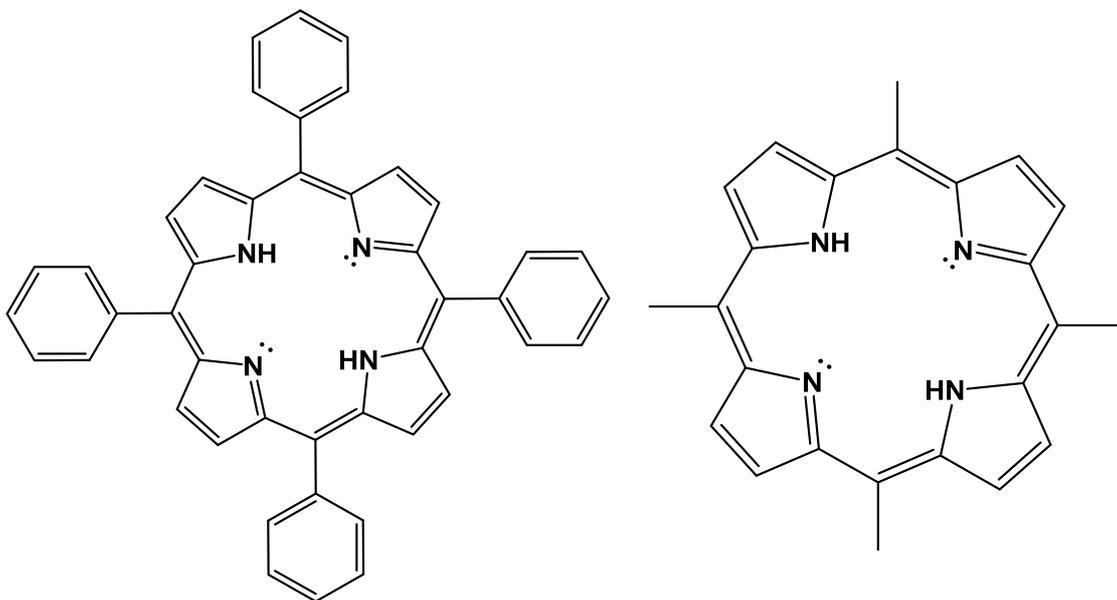
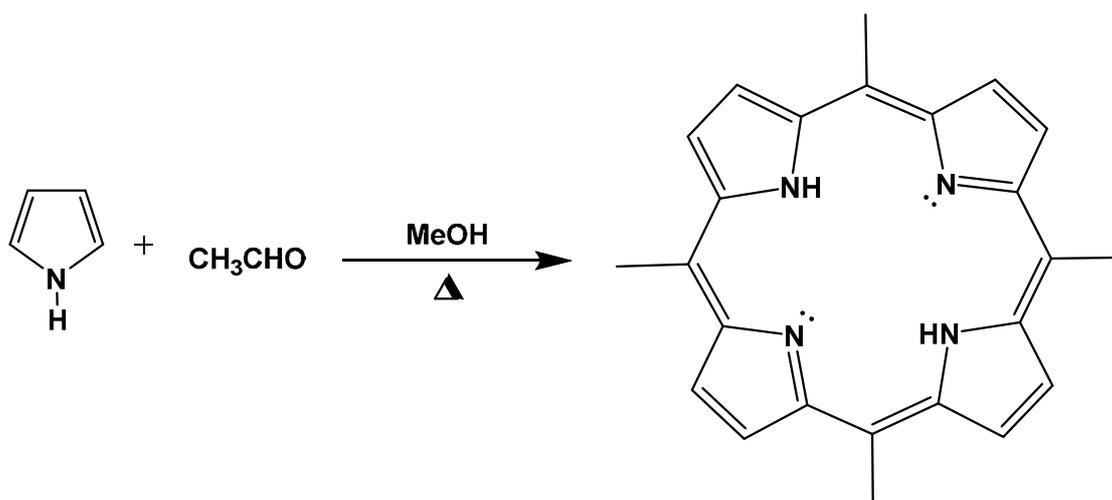


Figura 3: a. Estructura de la tetrafenilporfirina (TPP) b. Estructura de la meso- tetrametilporfirina (TMP).

Rothmund y colaboradores fueron los primeros en reportar trabajos sobre porfirinas meso-sustituidas.⁷ Ellos sintetizaron la meso-tetrametilporfirina (TMP) a partir de acetaldehído y pirrol, con metanol como disolvente y usando diferentes temperaturas de reacción (Esquema 2). Estudios similares se realizaron con otros aldehídos, por ejemplo, calentando a 95 °C durante 30 horas una disolución de pirrol (0.44 M) y formaldehído (0.58 M) en metanol y bajo atmósfera de nitrógeno en un tubo cerrado, obteniéndose un rendimiento de 0.9% de la porfirina.¹¹ De esta manera se obtuvieron varias porfirinas a partir de diferentes aldehídos, entre ellas las TPP.¹³



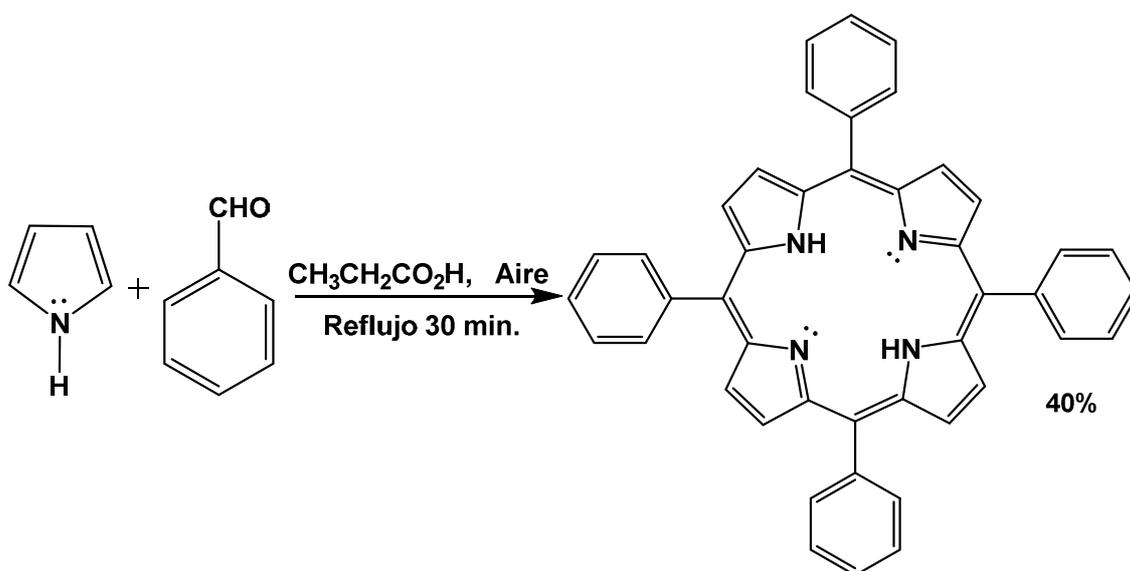
Esquema 2: Síntesis de TMP, utilizando el método de Rothemund.

En el año 1943 Calvin y colaboradores,¹⁰ siguiendo el método de Rothemund, encontraron que al adicionar acetato de zinc a la mezcla de reacción se obtenía la meso-tetrafenilporfirina de zinc (ZnTPP) con un rendimiento del 11%, el cual resultó ser considerablemente mayor al obtenido en el reporte original para la TPP.¹³ Estos fueron los primeros avances que describen el efecto de plantilla que ciertos metales ejercen en la formación de macrociclos de porfirinoides.

El método de Rothemund utiliza altas concentraciones de los reactivos, altas temperaturas y exige el empleo de un tubo cerrado en ausencia de oxígeno. Sin embargo, el problema de este método es que los rendimientos obtenidos son muy bajos por lo que su aplicación no es muy práctica, aunque se han realizado modificaciones que han logrado mejoras en los rendimientos de reacción.¹⁴

Adler y colaboradores¹⁵ desarrollaron un método de síntesis de porfirinas por medio de la condensación de benzaldehído y pirrol, en medios ácidos y temperaturas de reflujo a presión atmosférica. Al utilizar ácido acético o benceno acidificado obtuvieron rendimientos del 40%, pero este rendimiento fue menor cuando hicieron la reacción en presencia de sales metálicas.

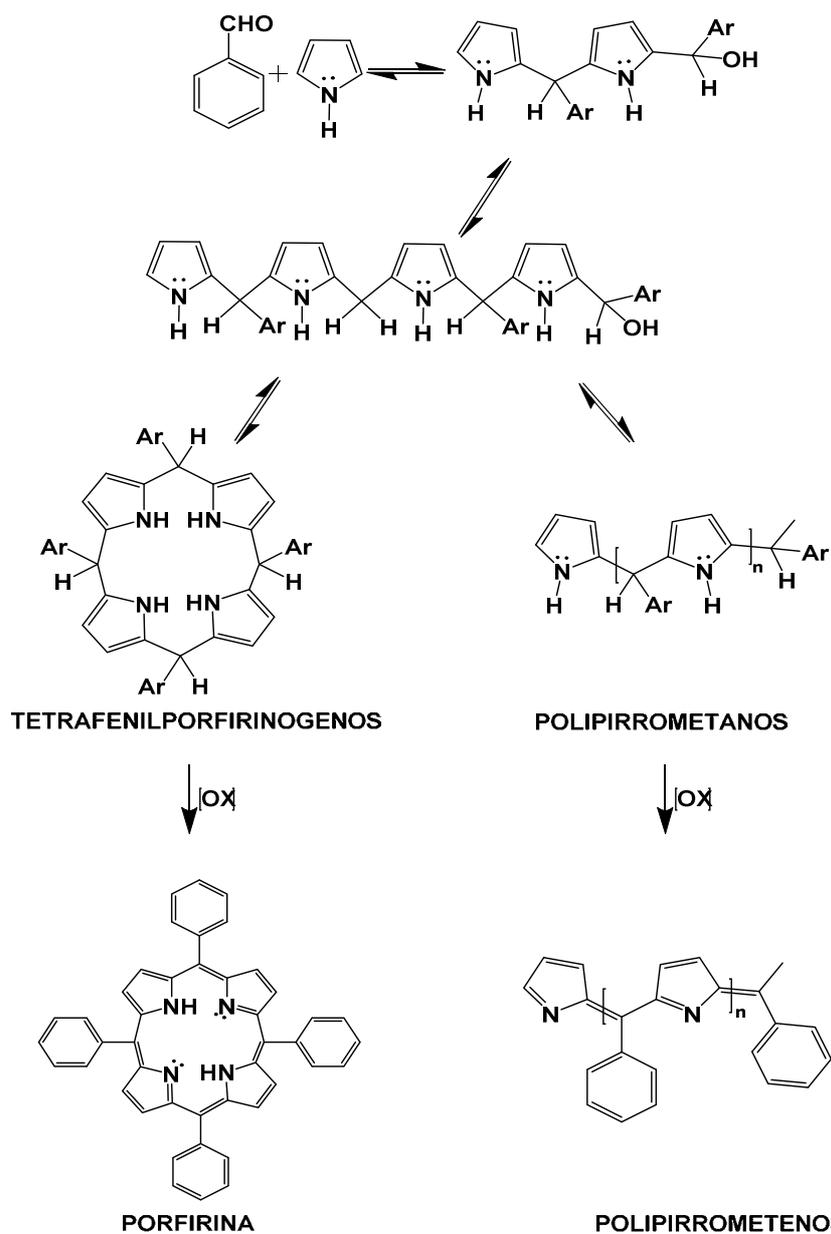
Las mejores condiciones de trabajo las obtuvieron utilizando como disolvente ácido propiónico, altas concentraciones de aldehído y pirrol (0,27 M), reflujo de 30 minutos en un matraz abierto y aislando la porfirina después de enfriar y filtrar la mezcla de reacción¹⁵ (Esquema 3). Usualmente, el producto cristalino aislado estuvo contaminado con 10% de clorina (análogo estructural de la porfirina, en gran parte aromática, pero no aromático a través de toda la circunferencia del anillo), la cual puede ser oxidada a porfirina con 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ) en un reflujo de tolueno.¹⁶ En los años 70's Dolphin¹⁷ y Evans,¹⁸ reprodujeron esta síntesis obteniendo un rendimiento del 35%, empleando reflujo en ácido acético.



Esquema 3: Síntesis de TPP, utilizando el método de Adler.

Un método alternativo fue el descrito por Lindsey¹⁹ en el año 1987, en este se evitaban los problemas de purificación y se usaban condiciones de reacción más suaves, además se empleaban disolventes como diclorometano (CH_2Cl_2) o cloroformo (CH_3Cl) y como catalizador de la reacción, ácido trifluoroacético o trifluoruro de boro eterato de dietilo ($\text{BF}_3\text{-OEt}_2$) a temperatura ambiente durante 5 h, obteniendo rendimientos de 30 - 45%. Para optimizar el método, en el año

1994 el grupo de Lindsey²⁰ modificó la reacción haciendo un equilibrio donde se forma tetrafenilporfirinógeno y polipirrolmetanos. Estas condiciones favorecieron la formación de tetrafenilporfirinógeno como producto termodinámico, al agregar un agente oxidante durante 1 h de reacción. Así pues, se convierte el grupo porfirinógeno en porfirina con un rendimiento mayor al obtenido anteriormente (Esquema 4).



Esquema 4: Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización.

2.1.2 Propiedades ópticas

2.1.2.1 Generalidades espectroscopia UV-Vis

Se basa en la detección de las transiciones electrónicas, es decir, la promoción de electrones de un nivel de energía a otro.¹⁸ Las transiciones más frecuentes son las que suponen el movimiento de un electrón de un orbital σ a uno σ^* , de un orbital no enlazante (n) a uno π^* , o bien de un orbital π a uno π^* . Las transiciones menos comunes son n a σ^* y de π a σ^* . Estos saltos requieren un intervalo de energía de 80 a 150 Kcal/mol, el cual corresponde a los enlaces sencillos, por lo tanto, los picos de absorción en los espectros de ultravioleta se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.²¹

2.1.2.2 Generalidades fluorescencia

La fluorescencia y la fosforescencia son dos formas de luminiscencia que tienen lugar cuando una molécula absorbe la energía de una radiación luminosa y ocurre desde los estados electrónicamente excitados.²²

La fluorescencia es la emisión de un fotón desde un estado excitado de singulete (el electrón en el orbital excitado está apareado al segundo orbital del estado basal). La velocidad de emisión de la fluorescencia es de 10^{-8} s; mientras en la fosforescencia, la emisión se produce desde un estado excitado de triplete (el electrón en el orbital excitado tiene la misma orientación del espín del electrón en el estado basal), las transiciones al estado basal son prohibidas y la velocidad de emisión va de 10^{-3} a 1 s, es posible encontrar tiempo de vida más largos, como los que se observan en los "juguetes que brillan en la oscuridad".²²

El espectro de fluorescencia es generalmente representado como un espectro de emisión. Un espectro de emisión de fluorescencia es un gráfico de la intensidad de fluorescencia versus la longitud de onda (nm) o el número de onda (cm^{-1}).

Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de luz son usualmente representados por el diagrama de Jablonski, el cual es utilizado principalmente para distinguir el tipo de absorción y emisión de luz.

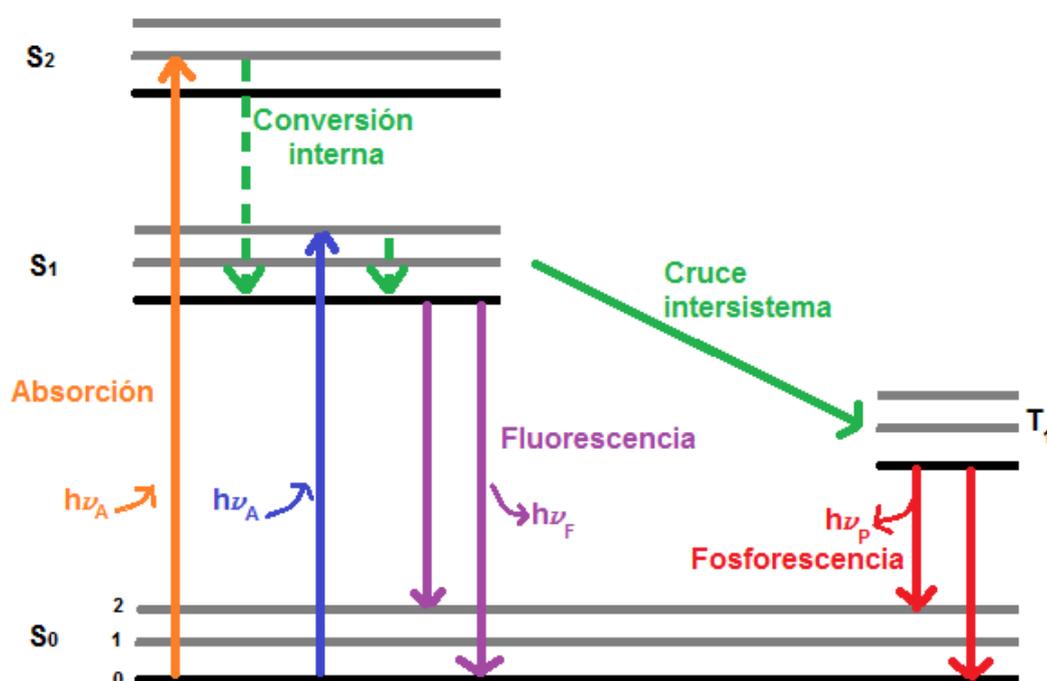


Figura 4: Diagrama de Jablonski.

Un diagrama de Jablonski típico (Figura 4) muestra el estado singulete basal, el primer estado electrónico y el segundo estado electrónico, representados como S_0 , S_1 y S_2 , respectivamente. A cada uno de estos niveles de energía electrónicos, de los fluoróforos, le corresponde un número de niveles vibracionales, descritos como 0, 1, 2, etc. En el diagrama mostrado, se excluye un número de interacciones tales como: quenching (desactivación), transferencia de energía e interacción con los disolventes.²³

Las transiciones entre los estados son descritas como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de absorción de luz. Las interacciones ocurren en tiempos de vida media de 10^{-15} s (picosegundos). El principio de Franck-Condon describe este proceso: "durante una transición electrónica, un cambio desde un nivel energético vibracional a otro, será más probable que ocurra si las dos funciones de onda vibracionales se traslapan de manera significativa".²³

2.1.2.3 Propiedades ópticas en las porfirinas

En el espectro de absorción se puede encontrar información suficiente para saber de qué porfirina se trata: base libre, metalada β o meso sustituida.²⁴

El espectro de absorción de las porfirinas (Figura 5) se caracteriza por una banda intensa alrededor de 390 - 430 nm, correspondiente a la transición del segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), conocida como banda Soret o banda B. Además, es posible observar de dos a cuatro bandas con absorción más débil, conocidas como bandas Q^n ($n = 1, 2, 3, 4$)⁴, las cuales aparecen entre 480 y 700 nm, estas son correspondientes a la transición del primer estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). Cabe destacar que las bandas Q^n son las que proporcionan mayor información de la naturaleza de las porfirinas, por lo tanto se pueden clasificar como: *etio*, *rodo*, *oxo-rodo*, *filo*.²⁴

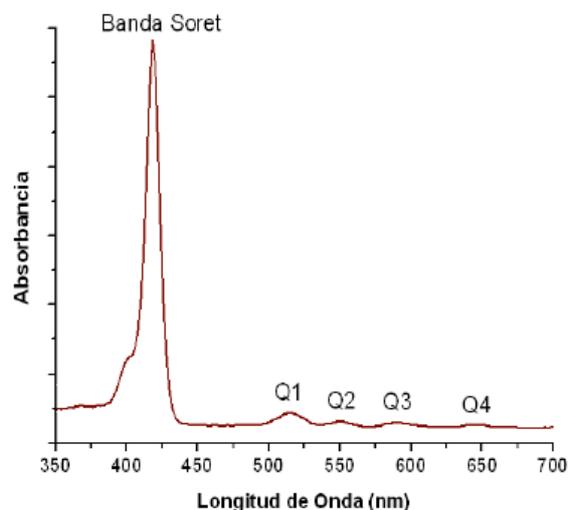


Figura 5: Espectro de absorción de la porfirina con las correspondientes banda Soret y bandas Qⁿ.

En una porfirina no metalada se pueden observar cuatro bandas Q, las cuales presentan un patrón de intensidades que sigue la siguiente secuencia: $Q^1 > Q^2 > Q^3 > Q^4$. Las porfirinas con este tipo de espectro se conocen como *etio-porfirinas* (Figura 6a). Si la porfirina posee sustituyentes electro-aceptores, como carbonilo o vinilo enlazados en posición β , el patrón de intensidades en las bandas Q se modifica a $Q^2 > Q^1 > Q^3 > Q^4$, las porfirinas con este tipo de espectro se conocen como *rodo-porfirinas* (Figura 6b). Los espectros de absorción de este tipo de porfirinas presentan un desplazamiento a mayor longitud de onda (hacia el rojo). Cuando los grupos electro-aceptores están opuestos en las unidades del pirrol, se genera un cambio en el patrón $Q^2 > Q^3 > Q^1 > Q^4$; las porfirinas con este tipo de espectro se conocen como *oxo-rodo-porfirinas* (Figura 6c). Finalmente, cuando se trata de una porfirina *meso* sustituida, el patrón de intensidades es transformado de la siguiente manera $Q^1 > Q^3 > Q^2 > Q^4$; a las porfirinas con este tipo de espectro se les conoce como *filo-porfirinas* (Figura 6d).²⁵

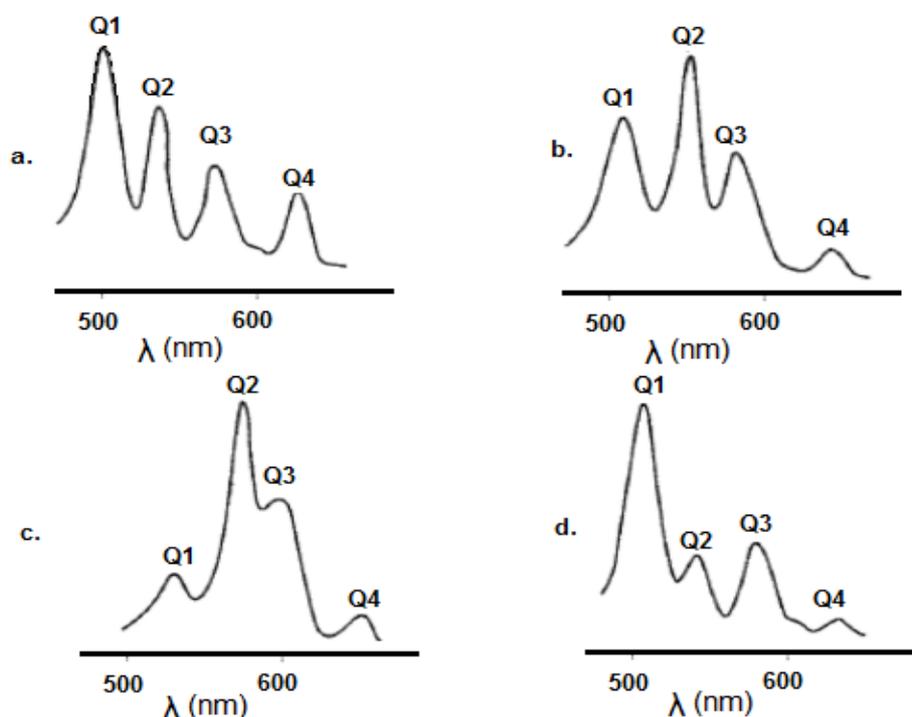


Figura 6: Espectros de absorción de bandas Q para las diferentes porfirinas. **a)** *etio-porfirinas*; **b)** *rodo-porfirinas*; **c)** *oxo-rodo-porfirinas*; **d)** *filo-porfirinas*.

La fluorescencia es otro fenómeno que ha sido muy estudiado en las porfirinas. La presencia de grupos electroattractores en la porfirina provoca una disminución en la densidad electrónica de ésta, con lo que la transición $n \rightarrow \pi_1^*$ se encuentra prohibida; además, el cruce intersistema producido por una transición $S_1 \rightarrow T_1$ se intensifica, con lo que disminuye la fluorescencia de la porfirina.²⁶

Por lo general, los espectros de emisión de las porfirinas base libre se caracterizan por presentar dos zonas de emisión: la primera situada entre 400 y 500 nm, que corresponde a las transiciones $S_2 \rightarrow S_0$ y la segunda ubicada entre 550 y 800 nm, debida a las transiciones $S_1 \rightarrow S_0$, las cuales son de menor energía.²⁶

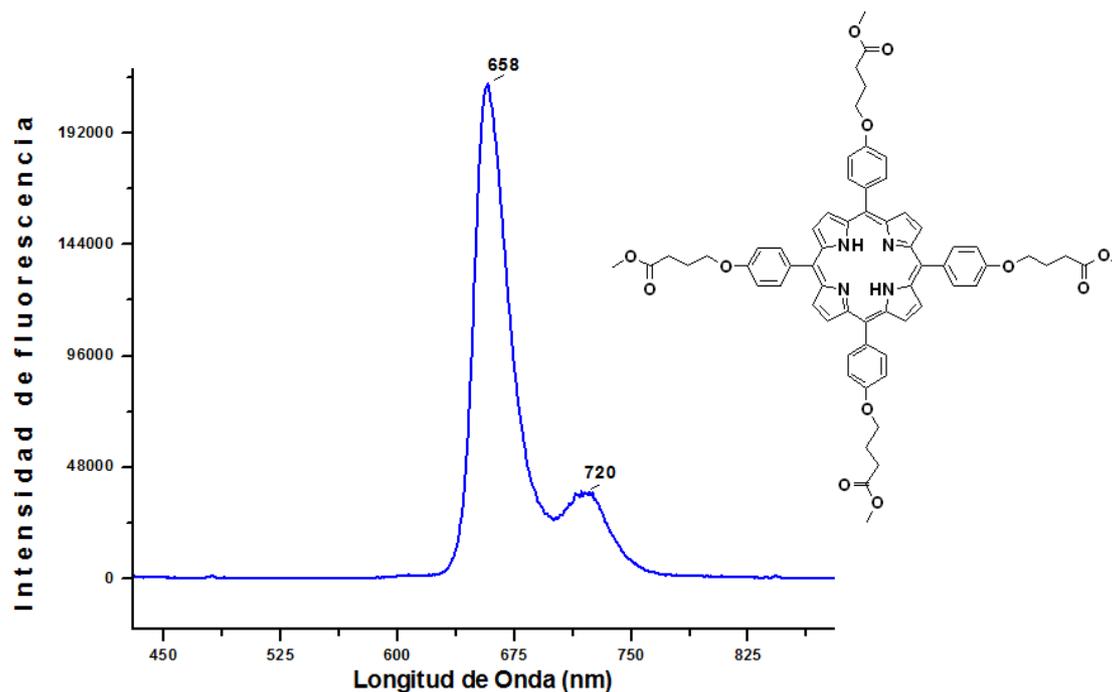


Figura 7: Estructura y espectros de emisión porfirina base libre meso-sustituida.

La Figura 7 corrobora lo anterior, en esta se puede observar el espectro de emisión de una porfirina base libre meso-sustituida, mostrando las señales debidas a las transiciones previamente mencionadas. La primer transición $S_2 \rightarrow S_0$ aparece en una $\lambda = 658$ nm, mientras que la segunda transición $S_1 \rightarrow S_0$ se observa a $\lambda = 720$ nm.

2.1.3 Aplicaciones

Las porfirinas meso-sustituidas son componentes estructurales importantes en el diseño y preparación de sistemas modelo en química biomimética. Además son importantes en el área de los materiales, también en catálisis, óptica, optoelectrónica y medicina, entre otras.^{27,28,29}

2.2 QUÍMICA DE RADIACIONES EN POLÍMEROS

En la ingeniería química e ingeniería de materiales se emplean altas temperaturas y/o presiones elevadas para el proceso de síntesis y modificación de los materiales y además es muy común el utilizar un catalizador para aumentar la rapidez de la reacción.³⁰

En cambio, en un proceso radioquímico todos estos factores son poco importantes. La radiación se puede utilizar como fuente de energía, para iniciar una reacción química a cualquier temperatura, incluso a temperatura ambiente, en distintos rangos de presión y sin importar si la muestra está en estado sólido, líquido o gaseoso, pero sobre todo sin el uso de un catalizador.³¹

2.2.1 Radiactividad

En 1896 en París, Henri Becquerel descubrió accidentalmente la existencia de unos rayos desconocidos que provenían de una sal de uranio. Notó que al poner en contacto el compuesto de uranio con una placa fotográfica envuelta en papel negro, se producía el mismo efecto que si la placa estuviera en presencia de los rayos X. Le pareció sorprendente que de las sales de uranio emanaran radiaciones que afectaban las placas fotográficas cuando éstas se encontraban protegidas de la luz.³²

Becquerel pronto se dio cuenta de que las radiaciones provenientes del compuesto de uranio no eran originadas por una reacción química, y que al aumentar la concentración del uranio en el compuesto químico se velaba más rápidamente la placa fotográfica que cuando la sal tenía menos uranio. Además, observó que el efecto producido no dependía de los otros elementos presentes en las sales de uranio. Todo esto lo hizo concluir que las emanaciones uránicas,

como las llamó, eran independientes de la forma química en que se encontrara este elemento.³²

El término radiactividad, no apareció sino un año después en una publicación de Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones químicas de la pechblenda, un mineral que contiene radio y uranio.³²

Ernest Rutherford y su colaborador químico Frederick Soddy propusieron una teoría que describía el fenómeno de la radiactividad. A este proceso se le conoce ahora como decaimiento radiactivo. En 1902, explicaron la naturaleza de la radiactividad y encontraron que el átomo ya no podía considerarse como una partícula indivisible; estudiaron los productos del decaimiento de un material radiactivo separado químicamente del resto de los elementos de donde provenía, y descubrieron que los materiales radiactivos, al emitir radiación, se transforman en otros materiales, ya sea del mismo elemento o de otro.³²

La radiación emitida por el uranio y otros elementos radiactivos resultó ser bastante compleja y estaba constituida principalmente por tres componentes, a los cuales Rutherford les dio los nombres de alfa (α), beta (β) y gamma (γ), respectivamente, tomados de las tres primeras letras del alfabeto griego.

Cuando se hacía pasar un haz de la radiación a través de un campo magnético, los científicos encontraron que una parte, los rayos alfa, se desviaba ligeramente en un sentido; otra parte, los rayos beta, se desviaba fuertemente en el sentido contrario, y, finalmente, una tercera parte, los rayos gamma, no se desviaba.²¹

Rutherford fue el primero en detectar los rayos alfa, y descubrió que, en presencia de campos magnéticos, se desvían en forma opuesta a la de los electrones. De aquí se concluyó que los rayos alfa tenían que estar cargados positivamente. Como además resultaban desviados sólo muy ligeramente, calcularon que debían de tener una masa muy grande. En efecto, resultó que tenían cuatro veces la

masa del hidrógeno. Rutherford los identificó más tarde como átomos de helio cargados positivamente.³²

Becquerel demostró que los rayos beta consisten en electrones cargados negativamente, ya que se desvían en el mismo sentido y en la misma proporción que éstos.

Finalmente, Rutherford y Audiade, otro colaborador suyo, descubrieron que los penetrantes rayos gamma son en realidad radiaciones electromagnéticas parecidas a los rayos X y a la luz visible, pero de diferente energía.

2.2.1.1 Decaimiento alfa (α)

Frederick Soddy, quien había colaborado anteriormente con Rutherford en la explicación del comportamiento de la radiactividad natural, describió el modo en que un átomo cambia al emitir una partícula alfa, la cual está constituida por un núcleo de helio, formado por cuatro nucleones: dos protones y dos neutrones.³⁰

Cuando un núcleo decae por la emisión de una partícula alfa, su masa atómica disminuye en cuatro unidades, ya que pierde dos neutrones y dos protones, y su número atómico en dos unidades, pues pierde dos cargas positivas del núcleo. Como ejemplo de este decaimiento se tiene el caso de los átomos de radio-226 que tienen número atómico 88.³²

En un gramo de radio cada segundo se transforman 37 000 000 000 de átomos en átomos de otro elemento, el radón, que es un elemento gaseoso. A su vez, el número de masa del radón es 222 y su número atómico es 86. Difiere del radio por cuatro unidades de masa y dos unidades en su número atómico (Figura 8).³³

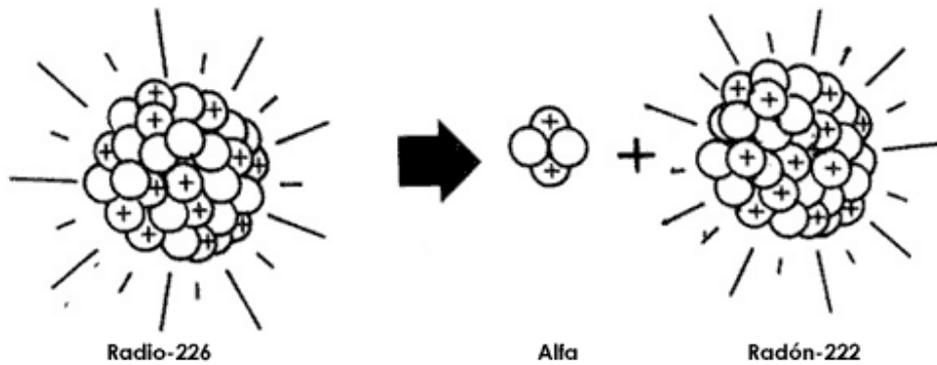


Figura 8: Decaimiento alfa del radio-226.

Estas 4 unidades de masa y dos unidades de número atómico no pueden desaparecer: se eliminan en forma de la partícula alfa. Si un átomo pierde una partícula alfa, con una carga +2, la carga total de su núcleo disminuye en dos. Si se grafica el número de neutrones en función del número de protones en una tabla como la del ajedrez, se puede observar cómo se transforma el núcleo del radio-226 en radón-222 durante la emisión de la partícula alfa Figura 9.³³

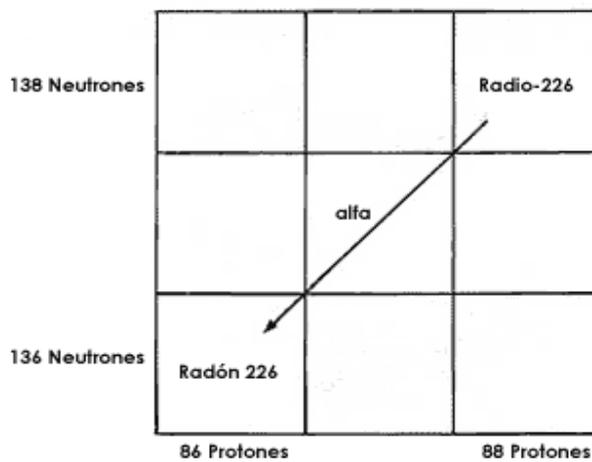


Figura 9: Decaimiento alfa del radio-226.

2.2.1.2 Decaimiento beta (β)

Existe otro tipo de decaimiento radiactivo, por emisión de las partículas beta. Las partículas beta emitidas por los núcleos son electrones. Las radiaciones emitidas por el uranio, torio y otros elementos naturales incluyen electrones de carga negativa; pero ahora se sabe que también existen núcleos inestables que emiten electrones positivos: a los primeros también se les llama negatrones; a los segundos se les denomina positrones. Estos electrones no deben confundirse con los electrones que se mueven a grandes velocidades alrededor del núcleo del átomo.³¹

Ya que la masa del electrón es sólo una pequeñísima parte de la masa del átomo, la emisión de una partícula beta prácticamente no altera el número de masa de un núcleo radiactivo. Sin embargo, la emisión de una partícula beta negativa se lleva una unidad de carga negativa del núcleo. Como consecuencia, éste se carga positivamente y el número atómico del átomo aumenta en una unidad. La emisión de una partícula beta positiva tiene precisamente el efecto opuesto, el núcleo pierde una carga positiva y el número atómico disminuye en una unidad.³³

Cuando el yodo-131 decae al emitir una partícula beta negativa, nace un núcleo de xenón-131, que es un gas noble. En la Figura 10 se grafica en forma de tablero de ajedrez este decaimiento; ahí se indica cómo se transforma el yodo en xenón, cuyo núcleo tiene un protón más que el yodo.

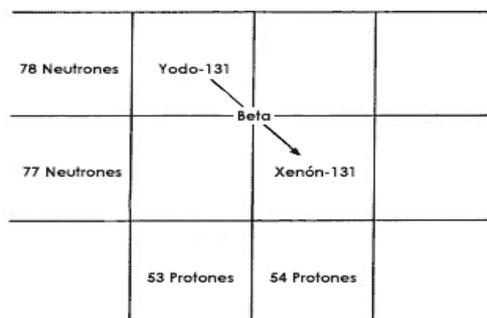


Figura 10: Decaimiento beta negativo.

Por otra parte, cuando el cobre-64 decae al emitir una partícula beta positiva nace también un núcleo nuevo, en esta ocasión el níquel-64. La gráfica de la Figura 11 muestra este decaimiento e indica cómo se transforma el cobre en níquel, cuyo núcleo tiene un protón menos que el cobre.³²

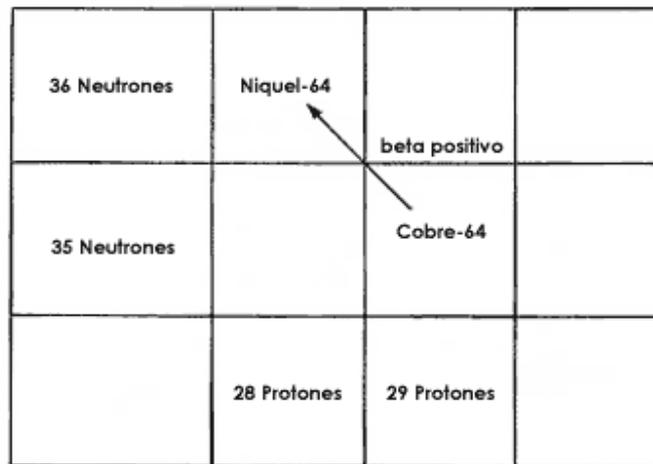


Figura 11: Decaimiento beta positivo.

2.2.1.3 Decaimiento gamma (γ)

Finalmente, los rayos gamma, en la mayoría de los casos, acompañan a la emisión de partículas alfa o beta y acarrean el exceso de energía que tiene el núcleo después de su decaimiento. Cuando un átomo emite un rayo gamma (sin carga), se altera su contenido energético pero no cambia el número de partículas, de modo que continúa siendo el mismo elemento y no cambia su posición en el tablero de ajedrez empleado anteriormente.³³

Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Estos son emitidos por el núcleo mientras que los rayos X

resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ se conocen a menudo como fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.³³

2.2.2 La penetración de las radiaciones nucleares en la materia y los efectos que producen

Cada una de las radiaciones nucleares alfa, beta y gamma se caracterizan por su diferente poder de penetración en la materia. Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, que no les permite continuar su trayectoria, mientras que esta misma hoja sí permite pasar a las partículas beta y a la radiación gamma; una hoja delgada de aluminio de 1 mm de espesor, sólo deja pasar una pequeña fracción de la radiación beta y casi la totalidad de la radiación gamma; una placa de plomo intercepta la radiación gamma, dejando pasar solamente una fracción de ella (Figura 12).³¹

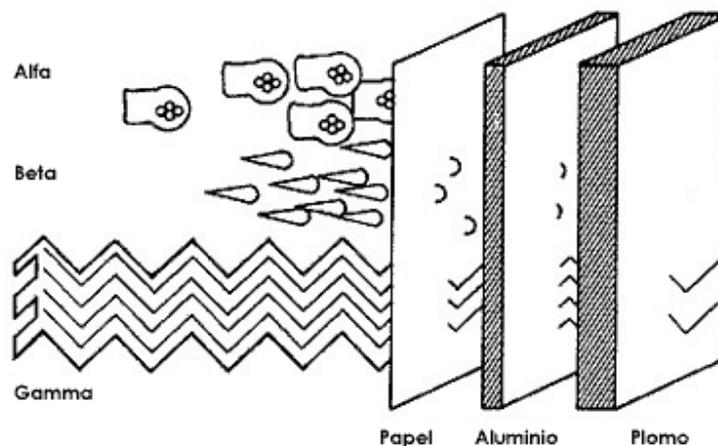


Figura 12: Las partículas alfa son frenadas por una hoja de papel, pero las partículas beta sí la atraviesan. Una hoja delgada de aluminio sólo deja pasar una fracción de las partículas beta y casi la totalidad de la radiación gamma. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación gamma.

La poca penetración que tienen en la materia las radiaciones alfa y beta se debe principalmente a que son partículas cargadas eléctricamente y a que, por esto mismo, interactúan con la materia. Existen dos tipos de interacción de las partículas cargadas con la materia: la ionización y la excitación. La ionización es el fenómeno en el que las partículas alfa y beta al recorrer el material le ceden parte de su energía, arrancándole electrones de sus átomos y dejándolos cargados positivamente; a estas especies se les llama iones (Figura 13).³¹

En este proceso también se liberan electrones, que como sabemos, tienen cargas negativas. La excitación, por otra parte, consiste en que cuando las partículas cargadas, alfa o beta, atraviesan el material dejan a los electrones periféricos de sus átomos con mayor energía que la que tenían antes (Figura 14). El átomo queda así con un exceso de energía, y puede volver a su estado original básico emitiendo en forma de luz la energía sobrante.³²

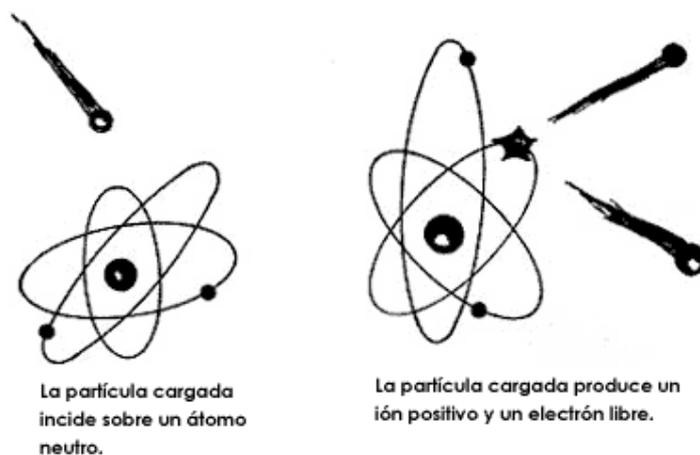


Figura 13: Fenómeno de ionización.

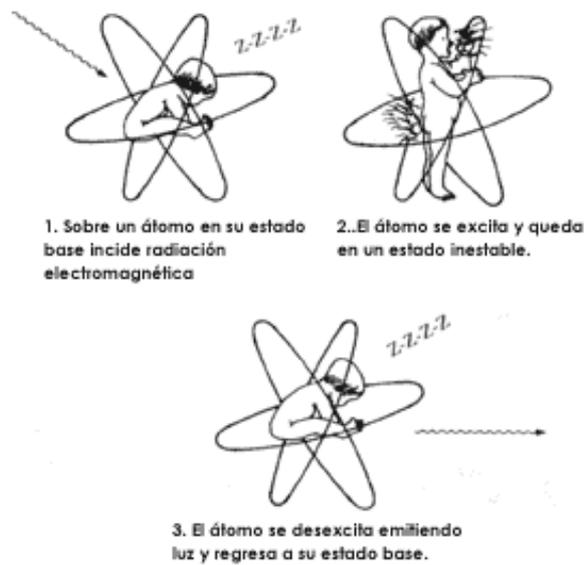


Figura 14: Fenómeno de excitación.

El número de iones liberados y el tipo de luz emitida en un material por el paso de la radiación dependen, entre otras cosas, de la energía que pierden las partículas cargadas alfa y beta al atravesarla. Pero la radiación gamma no tiene carga ni masa y su poder de penetración en la materia es muy grande; sin embargo, esta radiación puede producir otros tres fenómenos, denominados efecto Compton, efecto fotoeléctrico y creación de pares (Figura 15).³³

Lo más importante de estos tres efectos es que en todos ellos aparecen partículas cargadas eléctricamente; las que producen a su vez, como fenómenos secundarios, la ionización y la excitación. Así pues, se puede generalizar diciendo que la radiación nuclear interacciona con la materia que atraviesa y produce de manera directa o indirecta ionización o excitación de los átomos y por este efecto se pueden medir.³¹

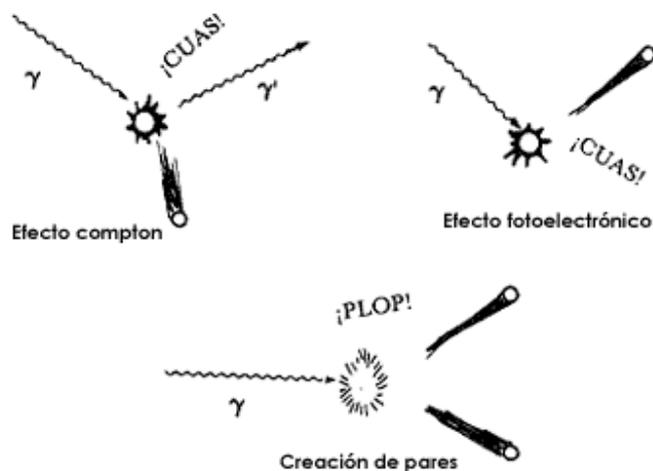


Figura 15: Tres fenómenos provocados por la radiación gamma.

2.2.3 Fuentes de radiación (γ)

El uso de las fuentes de radiación gamma que utilizan ^{60}Co como radionúclido se volvieron fuentes de radiación populares en aplicaciones médicas y en la industria. Recientemente, el uso de aceleradores de electrones como fuentes de radiación se está incrementando en estas aplicaciones.³²

El ^{60}Co y menos frecuentemente el ^{137}Cs son usados como radionúclidos en química de radiaciones como fuentes de radiación γ . La vida media del ^{60}Co es de 5.3 años y presenta energías fotónicas de 1.33 – 1.17 MeV. La vida media del ^{137}Cs es de 30 años y presenta una energía fotónica de 0.66 MeV. La formación del radionúclido ^{60}Co a partir del isótopo natural ^{59}Co toma lugar en los canales de un reactor nuclear de acuerdo con la siguiente reacción:



Estas fuentes presentan bajas intensidades de radiación, pero alta profundidad de penetración en el material a irradiar. Los rayos γ pueden penetrar más de 300 mm.³²

2.2.4 GAMMABEAM 651PT.

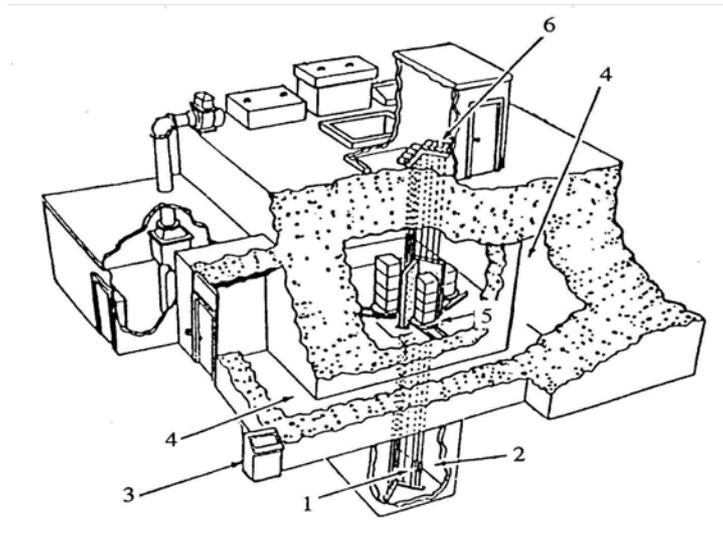


Figura 16: Sección de corte del diagrama del edificio especial del irradiador *Gammabeam 651PT*.

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.³³

2.3 MÉTODOS DE COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO

La técnica de polimerización de injertos inducida por radiación (gamma) ha sido ampliamente empleada para la modificación de polímeros inertes. Esta técnica permite modificar materiales en una amplia variedad de formas y diseñar de manera controlada la densidad y tamaño de los injertos incorporados.^{33, 34}

2.3.1 Método directo

En esta técnica el monómero se mezcla con el polímero y se irradia en presencia de aire o en una atmósfera inerte o vacío. El polímero es generalmente irradiado conjuntamente con el monómero en exceso. En la polimerización de injerto vía radicales libres, la irradiación produce macroradicales $P_A\cdot$ en el polímero P_A y estos inician la polimerización del monómero B para dar un polímero injertado P_A-P_B . La irradiación puede generar también radicales $B\cdot$ del monómero, iniciando la polimerización que da lugar al homopolímero $-BBBBB-$. Los radicales de bajo peso molecular formados por radiólisis del polímero, también pueden iniciar la homopolimerización. Esta es una de las principales desventajas del método directo y como el homopolímero generalmente es un producto indeseable varias técnicas son usadas para reducir o eliminar su formación.^{33, 34}

El injerto puede favorecerse si el polímero se trata antes de la irradiación, hinchándolo con una solución de monómero, haciendo su estructura más libre y favoreciendo así la penetración del monómero a los centros activos de las macromoléculas en la parte interna del polímero.

La formación de homopolímero durante el injerto se puede disminuir agregando un inhibidor para el monómero, escogiendo un compuesto que es soluble en el monómero, pero que no puede penetrar en el polímero.

2.3.2 Método de pre-irradiación sin aire

En esta técnica el polímero se irradia en ausencia de aire, es decir a vacío o bajo una atmósfera de gas inerte, y el monómero desgasificado se pone en contacto con el polímero irradiado. El injerto se lleva a cabo vía macrorradicales atrapados en el polímero irradiado y la homopolimerización casi no ocurre. Aunque la ausencia de homopolimerización es una ventaja, las desventajas de este método son la posible degradación del polímero y un bajo grado de injerto.^{33, 34}

2.3.3 Método de preirradiación en aire

Esta técnica también involucra la preirradiación del polímero, pero en presencia de aire u oxígeno, convirtiéndose de esa manera los macrorradicales en peróxidos e hidroperóxidos. Cuando el polímero irradiado se calienta posteriormente en presencia de monómero (en ausencia de aire), los peróxidos (POOP) e hidroperóxidos (POOH) se descomponen para dar macrorradicales (PO·) que sirven de sitios activos para la polimerización de injerto. Los peróxidos e hidroperóxidos pueden iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a la luz UV.^{33, 34}

Una ventaja de este método es la posibilidad de almacenar el polímero irradiado por un considerable tiempo antes de injertarlo. La desventaja de esta técnica es que los hidroxi-radicales ($\cdot\text{OH}$) inducen la homopolimerización del monómero.

2.4 MECANISMO DE LA COPOLIMERIZACIÓN DE INJERTO

Aunque en principio la copolimerización de injerto puede proceder por el mecanismo de radicales libres e iónico, bajo las condiciones adecuadas para el injerto, el mecanismo que opera comúnmente es el de radicales libres.^{35, 36}

En el caso del método directo de radicales libres, el injerto procede de acuerdo a la siguiente secuencia (Figura 17).

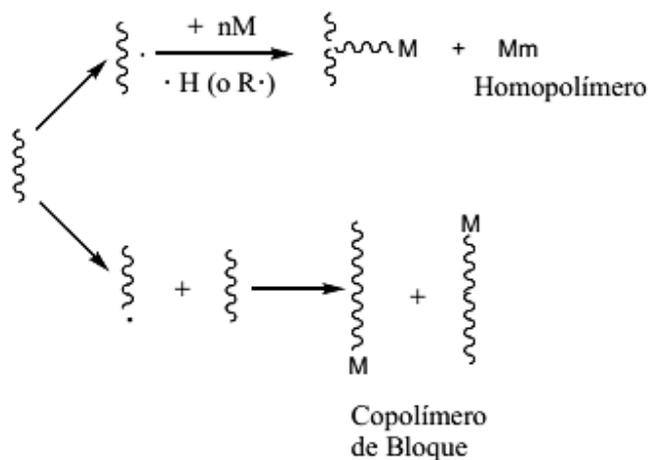
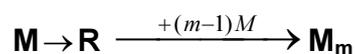


Figura 17: Mecanismo de injerto vía radicales libres.

Generalmente, es fácil evitar que la reacción conduzca a copolímeros bloque, ya que se necesitan dosis más altas para la degradación que para la extracción de hidrógenos de la cadena principal y se emplean pequeñas dosis de absorción para injertar.³⁶

De manera simultánea, el monómero M sufre radiólisis y se forma el homopolímero M_m :



Si el injerto es llevado a cabo por el método de preirradiación en un medio inerte o bajo vacío, los radicales del polímero son estabilizados e injertados. El monómero se debe adicionar al sustrato polimérico tan pronto como sea posible después del proceso de irradiación para garantizar un máximo de retención de radicales, acumulados en el curso de la irradiación.

Si el sustrato sufre irradiación previa en presencia de aire, el injerto procede sobre los radicales generados durante la irradiación del polímero (Figura 18). En este caso, la homopolimerización virtualmente no ocurre, excepto en el caso de transferencia de cadena al monómero o iniciación térmica.³⁵

Dependiendo de la solubilidad del polímero, la difusión del monómero dentro del polímero, y la intensidad de dosis de radiación absorbida, el injerto puede ocurrir en la superficie del polímero o en toda la parte interna de éste. De aquí que el injerto en la superficie y en el volumen del polímero se pueden distinguir.

La película de polímero se hincha en una solución de monómero. Después de la difusión completa del monómero y su distribución uniforme en todo el volumen de la película, el sistema se expone al proceso de radiación. Las cadenas se injertan del monómero sobre el polímero dando un el copolímero de injerto. No obstante, simultáneamente se forma un homopolímero en la solución.

El injerto en la superficie, para lo cual la película del polímero se coloca en el monómero o una solución de éste y se hincha parcialmente antes de ser irradiado. El copolímero de injerto se forma sólo en la capa superficial, mientras que la parte interior permanece intacta. El espesor de la capa injertada se puede controlar mediante el tiempo de hinchamiento preliminar o la intensidad de dosis.^{35, 36}

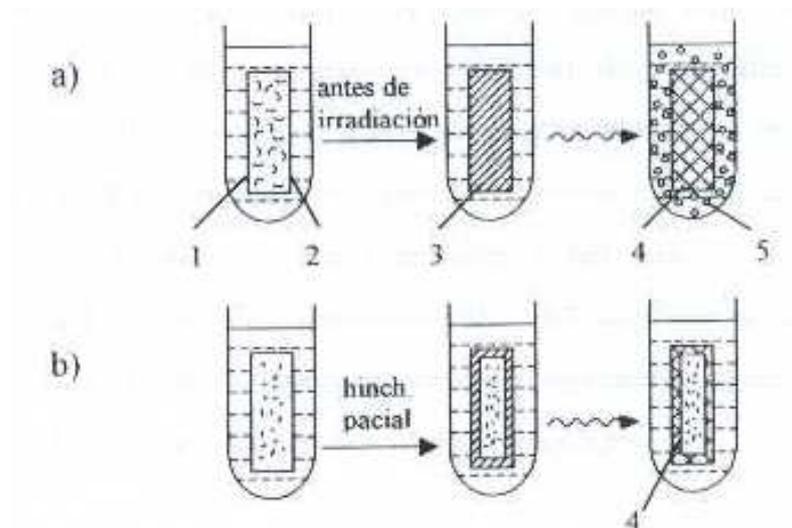


Figura 18: Injerto en el volumen: **a.** Injerto en la superficie. **b.** Monómero en una película polimérica en solución.

1. Solución de monómero.
2. Película polimérica.
3. Difusión completa del monómero dentro de la película.
4. Copolímero de injerto.
5. Homopolímero.

Es necesario evitar la formación de puentes entre los homopolímeros por entrecruzamiento directo o vía unidades de cadenas de monómero, ya que las propiedades de un polímero reticulado son muy distintas a las de un injertado. Esto se puede lograr usando bajas intensidades de irradiación, lo cual favorece la polimerización comparada con el entrecruzamiento.

2.5 INJERTO EN FASE GASEOSA

El injerto en fase gaseosa se puede llevar a cabo tanto por el método directo como por el de preirradiación. En este caso, la alta selectividad del injerto está asegurada y la formación de homopolímero se reduce al mínimo, ya que la masa del monómero gaseoso es pequeña, y la energía se absorbe principalmente por el sustrato sólido. Una de las ventajas del injerto en fase gaseosa es la posibilidad de retención de la estructura morfológica del sustrato, ya que el proceso se desarrolla principalmente en la superficie. La eficiencia del injerto se determina por la existencia de enlaces químicos entre el sustrato y las cadenas injertadas.^{35, 36}

2.6 TRABAJOS PREVIOS

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado polímeros fotoluminiscentes a base de polietileno (PE) injertando unidades de azobenceno, pireno, y otros cromóforos azoicos comerciales tales como DR-1, DR-13, DR-19, e incluso se han logrado injertar cromóforos naturales como la matlalina. En el Figura 19 se muestran algunos de los cromóforos previamente incorporados a matrices de polietileno via injerto, por nuestro grupo de investigación.^{37, 38, 39}

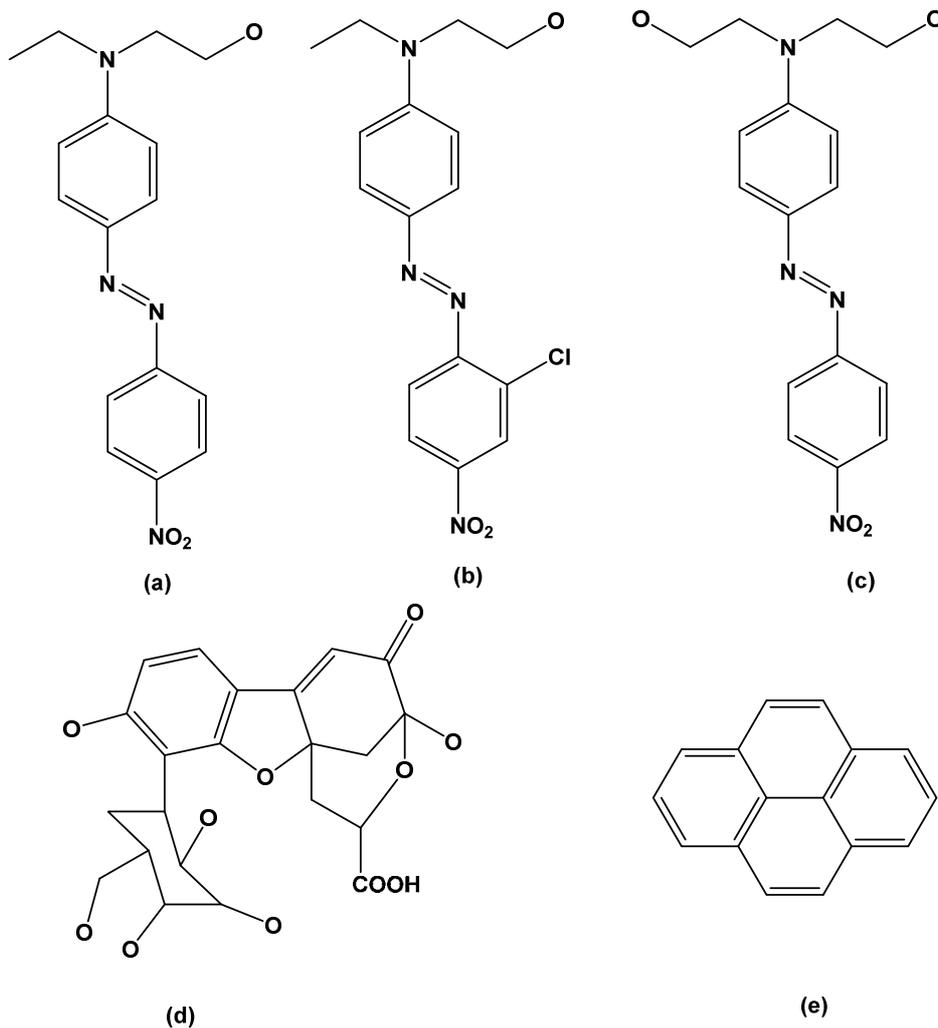


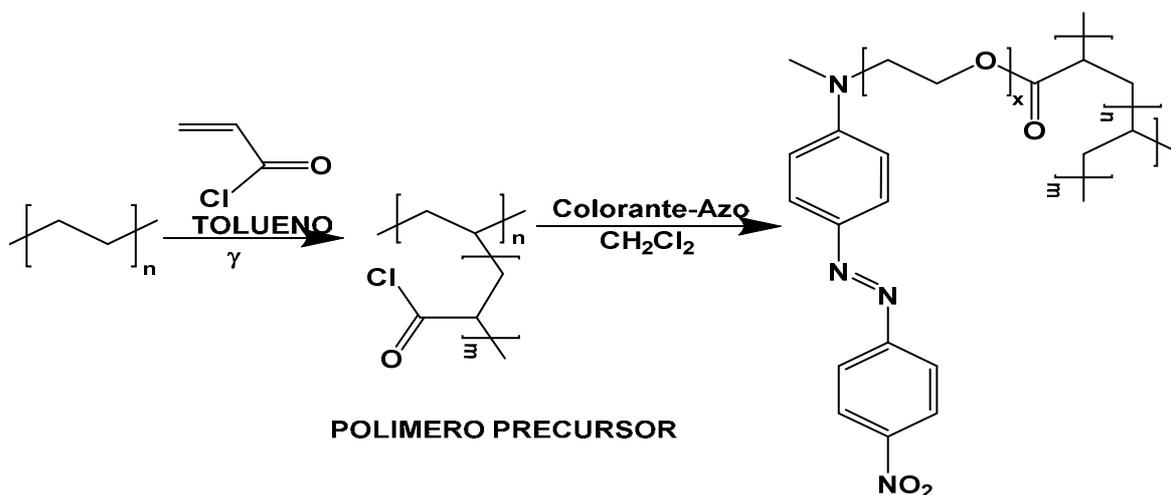
Figura 19: Cromóforos comúnmente injertados en cadenas de PE. Nombres comerciales: a. DR-1. b. DR-13. c. DR-19 d. Matalalin. e. Pireno.

Los polímeros obtenidos tienen la propiedad de absorber en longitudes de onda específicas según la unidad cromófora que se injerte en la matriz de polietileno ramificado con cloruro de acrilóilo.

Se ha demostrado que el uso de radiación gamma es una técnica eficiente para incorporar ramificaciones laterales en matrices poliméricas.⁴⁰ Los rayos gamma generan radicales a lo largo de la cadenas de PE. Estos radicales pueden

experimental polimerización de monómeros vinílicos como cloruro de acrilóilo (CA) o de meta-acrilóilo (CMA), los cuales se adhieren a la cadena principal de polímero produciendo materiales modificados que portan a su vez grupos funcionales capaces de llevar a cabo reacciones posteriores. Se obtienen mejores resultados utilizando cloruro de acrilóilo durante el proceso de ramificación.⁴¹ Los polímeros así obtenidos se pueden esterificar en presencia de compuestos reactivos como alcoholes, aminas, grupos azo, entre otros.

En un trabajo previo, se describió la síntesis y caracterización de 4 nuevos monómeros azoicos que contenían espaciadores flexibles de oligoetilenglicol y su posterior incorporación en películas de PE ramificadas con cloruro de acrilóilo.³⁷ El esquema 5 muestra un ejemplo del proceso de síntesis de un polímero fotoluminiscente. Como puede verse, después de obtener el polímero precursor, se lleva a cabo una esterificación en presencia de CH_2Cl_2 para adherir el injerto (en este ejemplo un colorante azoico) que contiene un espaciador flexible de oligoetilenglicol, ya que de esta manera el injerto adquiere un grupo OH que le permite llevar a cabo la reacción de esterificación y unirse covalentemente al cloruro de ácido del polímero precursor.



Esquema 5: Síntesis de PE ramificado (Polímero Precursor) y posterior incorporación de la unidad cromofora (Colorante-Azo).

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

a. Síntesis

Los reactivos utilizados para la síntesis del monómero fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y utilizados sin ningún tratamiento previo. Los disolventes se adquirieron en Sigma-Aldrich y J. T. Backer, los cuales fueron secados mediante una destilación simple.

Para la síntesis del injerto, se utilizaron películas de polietileno de baja densidad (PE), el proveedor de este material es PEMEX. Las películas utilizadas tienen un espesor promedio de 0.08 mm y se cortaron con dimensiones de 1 cm de ancho por 5 cm de alto, las cuales para ser utilizadas se lavan previamente con metanol y se secan al vacío hasta obtener un peso constante.

El monómero utilizado es cloruro de acrilóilo (AC), el cual se seca y destila a presión reducida para eliminar inhibidores, impurezas y principalmente humedad.

Disolventes utilizados: diclorometano, tolueno, metanol, los cuales son previamente secados con CaCl_2 , Na y CaSO_4 , respectivamente. Posteriormente, se realizó una destilación simple para eliminar la humedad presente en éstos.

b. Reactivos

- Benzaldehído
- Carbonato de potasio
- Éter corona (18-corona-6)
- Imidazol
- Iodo

- *p*-hidroxibenzaldehído
- Sulfato de magnesio
- Tetraetilenglicol
- Trietilamina
- Trifenilfosfina

c. Disolventes

- Acetato de etilo
- Acetona
- Cloroformo
- Diclorometano
- Hexano

d. Equipos

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los productos se obtuvieron en solución de CDCl_3 en un instrumento Bruker Advance 300 UltrashieldTM, operado a 300 MHz y 75.56 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente, a temperatura ambiente.

Los espectros FTIR de los injertos fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet modelo 6700 con base de diamante y ATR Modelo Smart Orbit.

Los copolímeros de injerto se prepararon utilizando el método directo, variando la dosis absorbida, utilizando una fuente de rayos gamma de ^{60}Co (Gammabeam 651PT)

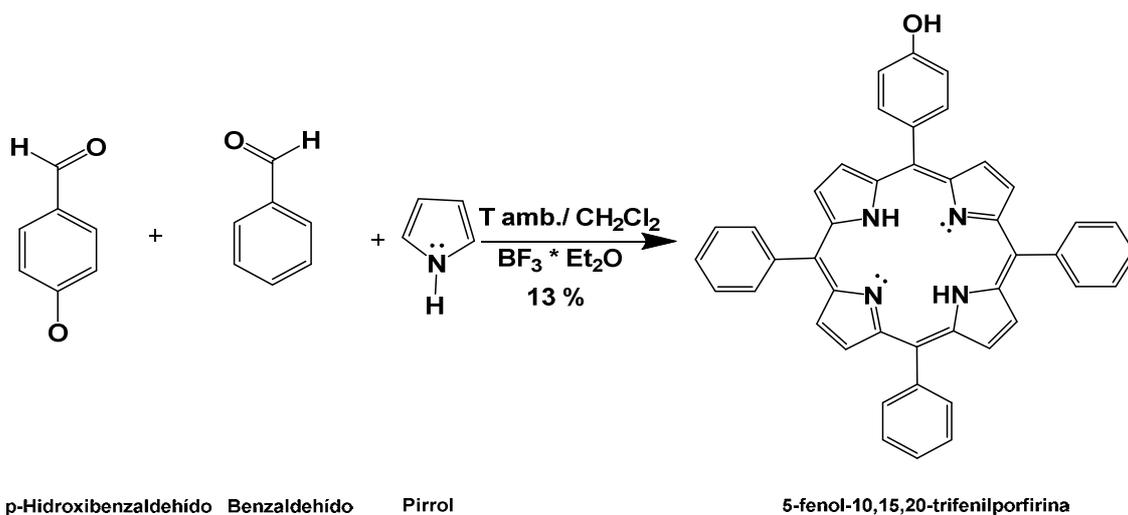
Los espectros de absorción de las películas injertadas UV-vis de sólidos se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro UNICAM UV-300.

Los espectros de emisión de sólidos de las películas injertadas fueron registrados a temperatura ambiente en un fluorímetro Horiba Fluorolog FL3C-11.

Las imágenes de AFM de las películas injertadas se tomaron a temperatura ambiente en un equipo JSPM-4210 Scanning Probe Microscope.

3.2 SÍNTESIS DEL MONÓMERO

3.2.1 Síntesis de la porfirina (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina)



Esquema 6: Ruta de síntesis de Porphirina asimétrica (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina).

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado por Lindsey y colaboradores,⁴³ en el cual se usa *p*-hidroxibenzaldehído (2.44 g, 19.9 mmol), benzaldehído (6.36 g, 59.9 mmol, 6.36 mL) y pirrol (5.36 g, 79.8 mmol, 5.44 mL) en 600 mL de diclorometano anhidro, además trifluoruro de boro eterato de

dietilo ($\text{BF}_3\text{-OEt}_2$) (1.13 g, 79.2 mmol, 0.978 mL). La mezcla se agita vigorosamente y se observa un cambio de coloración a rosa oscuro con la subsecuente formación de un precipitado, la reacción se prolonga durante 15 min. Acto seguido, se agrega 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona (DDQ) (10.88 g, 48.6 mmol); la reacción se deja en agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 1 h, se observa un cambio de coloración a negro. Por último, se agrega trietilamina (2.178 g, 21.5 mmol, 3 mL) para detener la reacción. (Esquema 6)

Se realizó la respectiva purificación del compuesto obtenido utilizando cromatografía en columna con sílica gel y utilizando una mezcla de eluyentes hexano-cloroformo en proporciones 7:3 (vol/vol), aumentando en un gradiente la polaridad. El producto puro fue un polvo de color purpura del cual se obtuvieron 1.66 g. Rendimiento: 13 %.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) (Figura 20, a) σ : 8.86 (dd, $J = 9.7, 4.0$ Hz, 2H, H_2), 8.86 (dd, $J = 9.7, 4.0$ Hz, 6H, H_1), 8.26 – 8.16 (m, 6H, H_6), 8.31 – 7.90 (m, 9H, H_3), 8.07 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H_4), 7.75 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, H_5), -2.79 (s, 2H, H_7).

RMN de ^{13}C (75.56 MHz, CDCl_3 , 298 K) (Figura 20, b) σ : 158.7 (1C, C^{13}), 142.3 (3C, C^4), 135.6 (4C, C^3), 134.8 (1C, C^{10}), 134.7 (8C, C^7), 129.3 (2C, C^{11}), 127.8 (3C, C^1), 126.8 (6C, C^2), 120.2 (2C, C^8), 120.1 (2C, C^5), 112.9 (2C, C^{12}).

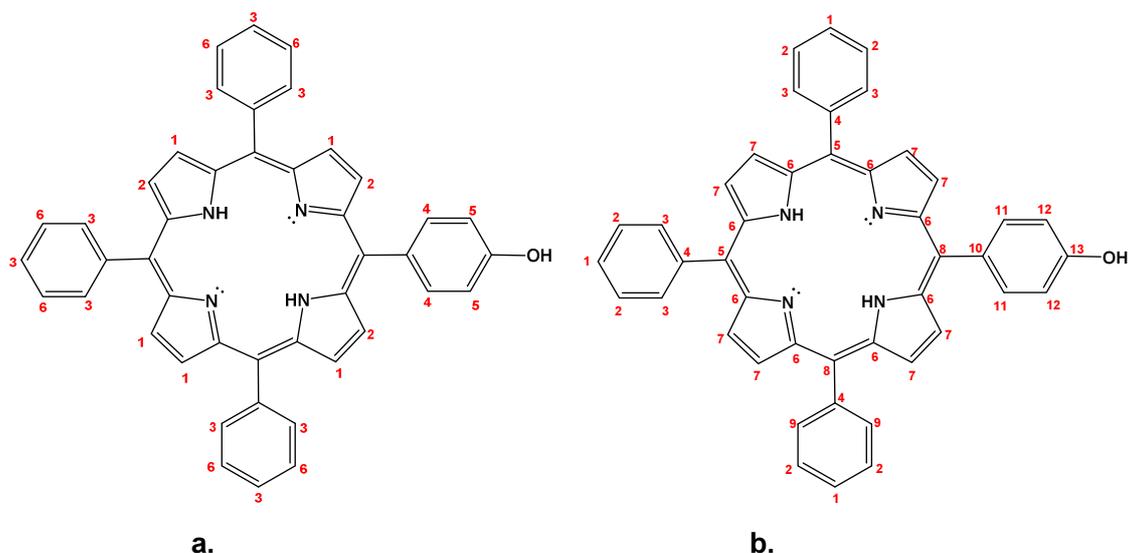
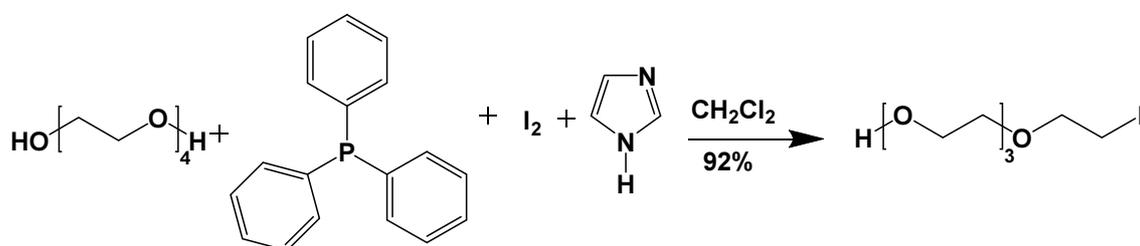


Figura 20: Numeración de 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina para la asignar las señales de: **a.** ^1H **b.** ^{13}C

3.2.2 Iodación del tetraetilenglicol para la obtención de 2-{2-[2-(2-iodoetoxi)etoxi]etoxi}etanol.



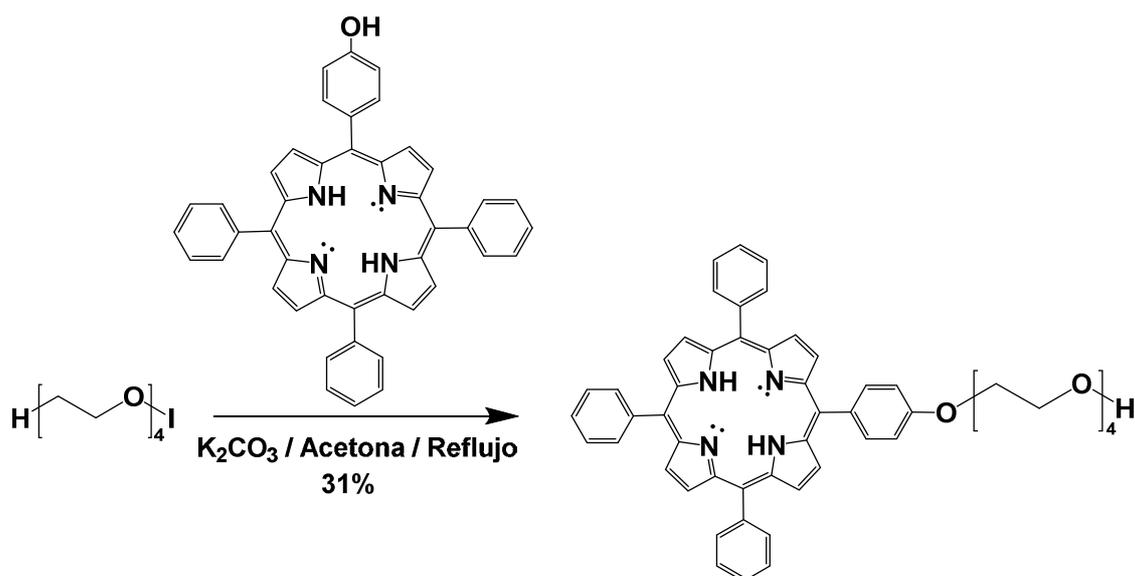
Esquema 7: Ruta de síntesis iodación del tetraetilenglicol para la obtención de 2-{2-[2-(2-iodoetoxi)etoxi]etoxi}etanol.

Inicialmente se pesaron yodo (3.9 g, 15.3 mmol), imidazol (1.04 g, 15.2 mmol) y trifenilfosfina (4.04 g, 15.4 mmol). Estos reactivos se colocaron en un matraz redondo y se adicionaron 50 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, en otro matraz se agregaron otros 50 mL de diclorometano anhidro al cual se le agregó tetraetilenglicol (2 g, 10.3 mmol). Esta última disolución se añadió a la

solución que contenía yodo, imidazol y trifetilfosfina (Esquema 7); se dejó en agitación durante 4 h a temperatura ambiente. Trascurrido este tiempo, se procede a realizar lavados con agua, colectando las fases orgánicas, las cuales se secaron con sulfato de magnesio.⁴⁴

Los extractos orgánicos combinados se concentraron y el residuo se purificó por cromatografía en columna utilizando sílica gel y una mezcla de eluyentes hexano-cloroformo en proporciones 7:3 (vol/vol), con lo que se logró eliminar el exceso de trifetilfosfina. Una vez removida ésta, se procedió a aumentar la polaridad hexano-acetato de etilo en proporciones 7:3 (vol/vol). Se obtuvo el producto deseado, obteniendo 2.87 g. de un aceite café. Rendimiento: 92 %

3.2.3 Reacción de Williamson



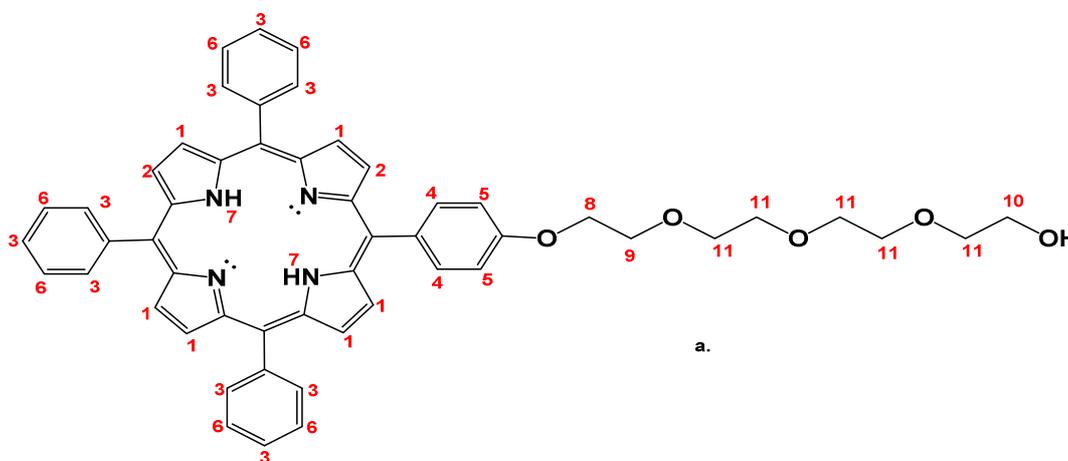
Esquema 8: Reacción de Williamson para la obtención de PORPEG4.

En un matraz redondo se colocó el producto iodado (2-{2-[2-(2-iodoetoxi)etoxi]etoxi}etanol) (2.87 g, 94.4 mmol) al cual se le añadieron porfirina (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina) (1.5 g, 24.7 mmol), carbonato de potasio (8.3 g, 60.05 mmol) en 100 mL de acetona (anhidra), y éter 18-corona-6 en cantidad catalítica⁴⁴ (Esquema 8).

La reacción se calentó a reflujo durante 24 h; después de transcurrido este tiempo se monitoreo por cromatografía de capa fina observando que la reacción ya se había llevado a cabo; por lo tanto se dejó enfriar el matraz y se procedió a purificar la muestra por cromatografía en columna utilizando sílica gel y una mezcla de eluyentes hexano-cloroformo en proporciones 7:3 (vol/vol), donde se extrajo la porfirina que quedó sin reaccionar. Después se cambió la mezcla de elución aumentando la polaridad del eluyente hexano-acetato de etilo en proporciones 7:3 (vol/vol), colectando el producto esperado. Las fracciones recolectadas fueron unidas y concentradas a presión reducida. Se obtuvieron 1.6 g de un aceite muy viscoso color purpura. Rendimiento: 31%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) (Figura 21, a) σ (ppm): 8.92 – 8.77 (m, 6H, H_1), 8.27 – 8.17 (m, 6H, H_6), 8.12 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H_4), 7.76 (d, $J = 6.7$ Hz, 9H, H_3), 7.37 – 7.16 (m, 2H, H_5), 4.46 – 4.35 (m, 2H, H_8), 4.09 – 3.98 (m, 2H, H_9), 3.87 (dd, $J = 6.2, 3.3$ Hz, 2H, H_{10}), 3.81 – 3.58 (m, 10H, H_{11}), -2.76 (s, 2H, H_7).

RMN de ^{13}C (76 MHz, CDCl_3 , 298 K) (Figura 21, b) σ (ppm): 142.5 (3C, C^4), 135.6 (4C, C^3), 134.9 (1C, C^{10}), 134.6 (8C, C^7), 128.7 (2C, C^{11}), 127.8 (3C, C^1), 126.7 (6C, C^2), 120.1 (2C, C^8), 120.08 (2C, C^5), 112.9 (2C, C^{12}), 70,03 (1C, C^{14}), 112.9 (1C, C^{12}), 72.5 (1C, C^{15}), 70.8 (4C, C^{16}), 70.4 (1C, C^{17}), 61.9 (1C, C^{18}).



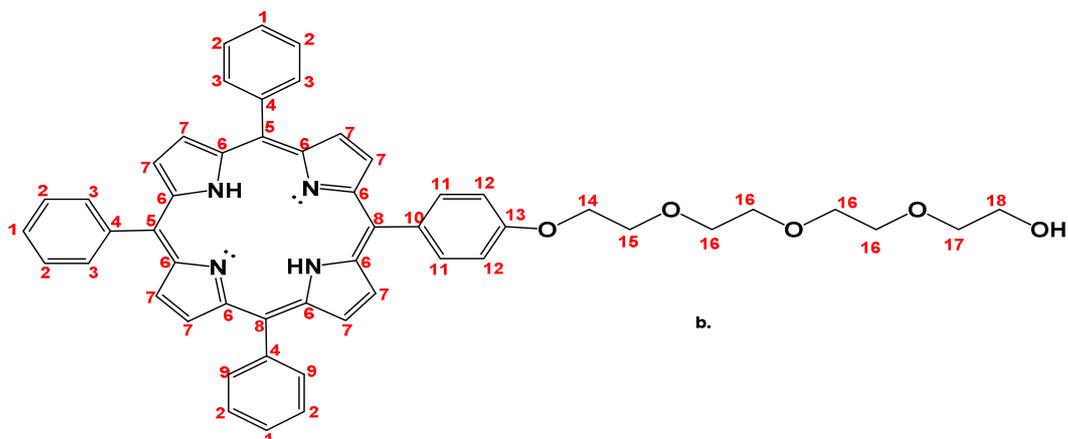
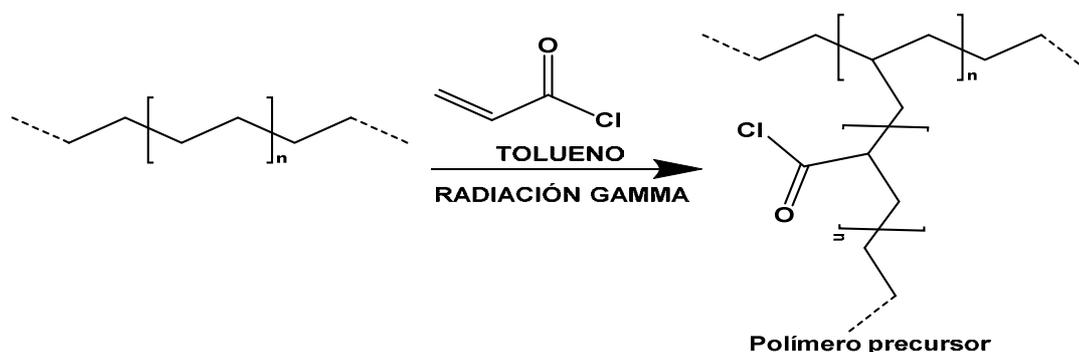


Figura 21: Numeración de PORFPEG4 para la asignar las señales de: a. ^1H b. ^{13}C .

3.3 Síntesis del precursor (polímero a base de una matriz de polietileno (PE) y una solución de cloruro de acrilóilo (AC))



Esquema 9: Esquema Síntesis del precursor.

3.3.1 Preparación de los copolímeros de injerto

En trabajos previos se ha estudiado el mejor método para realizar la copolimerización con acrilatos funcionales encontrando que el método directo es el más apropiado.⁴⁴

Para evitar la formación de peróxidos y/o hidroperóxidos, se procedió a eliminar la humedad, el oxígeno e impurezas presentes en el aire a través del proceso de desgasificación de las películas de polietileno sumergidas en una solución de cloruro de acrilóilo (CA) el cual actúa como monómero y tolueno (50/50) siendo este el disolvente en ampollitas de vidrio. Este proceso consiste en

congelar con nitrógeno líquido el sistema película-solución, eliminando el aire residual mediante una línea de vacío; este procedimiento se repitió 5 veces para cada una de las ampollitas, finalmente estas fueron selladas.

Como el proceso de desgasificación es el primer paso en la aplicación del método de irradiación para obtener el copolímero injerto empleando el método directo, implica los siguientes pasos previos:

1. Lavar las películas de polietileno con metanol y secarlas hasta obtener un peso constante.
2. Pesar las películas de polietileno y ponerlas en una ampollita.
3. Colocar en cada una de las ampollitas 8 mL de la solución cloruro de acrililo-tolueno (50/50).
4. Desgasificar cada una de las ampollitas con nitrógeno líquido en una línea de vacío.
5. Sellar las ampollitas.
6. Irradiar las ampollitas; 8 películas de polietileno fueron irradiadas a diferentes dosis y diferente tiempo como se describe en la Tabla 1. (Esquema 9).
7. Abrir las ampollitas, extraer las películas y poner a lavar en un frasco con diclorometano, agitando durante 24 h. para eliminar el homopolímero adherido a cada una de las películas.

Tabla 1: Tiempo y dosis a irradiar las películas de PE.

Películas	Dosis (KGy)	Tiempo (min)
MeO-AC-g-PE-2KGy	2	20
PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy	2	20
MeO-AC-g-PE-4KGy	4	40
PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy	4	40
MeO-AC-g-PE-6KGy	6	59
PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy	6	59
MeO-AC-g-PE-8KGy	8	79
PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy	8	79

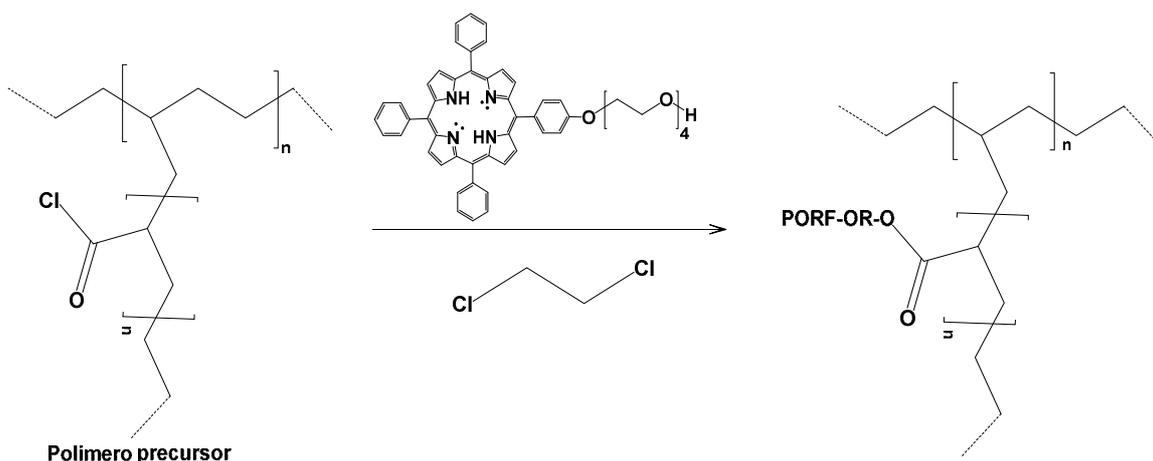
3.3.2 Esterificación

Como las ampolletas fueron irradiadas en muestras pares, se tomaron como referencia las impares a las cuales se les realizó una esterificación con metanol y las pares se esterificaron con PORFPEG4 .

3.3.2.1 Esterificación con PORFPEG4

Las películas de polietileno se sacan de la solución de diclorometano y se colocan en una solución que contiene PORFPEG4 disuelto en diclorometano (0.235 g, 0.299 mmol de PORFPEG4 en 1 L de CH_2Cl_2). De acuerdo a estudios previos en el grupo de investigación se determinó que la concentración adecuada de cromóforo para realizar la esterificación era de 0,003 M.^{37, 38, 39} Se agregó 1% de trietilamina y se dejaron en agitación constante durante 24 h.

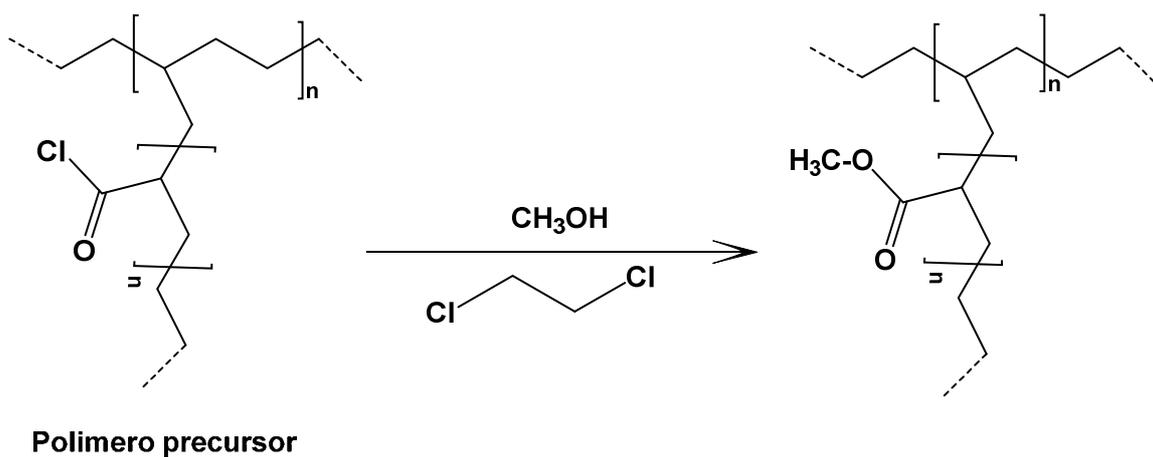
Transcurrido este tiempo, las películas se extraen y se sumergen en una solución con metanol añadiendo unas gotas de trietilamina y se dejan en agitación constante durante 24 h, este último paso se realiza para esterificar por completo la película de polietileno.



Esquema 10: Esquema esterificación con PORFPEG4.

3.3.2.2 Esterificación con metanol

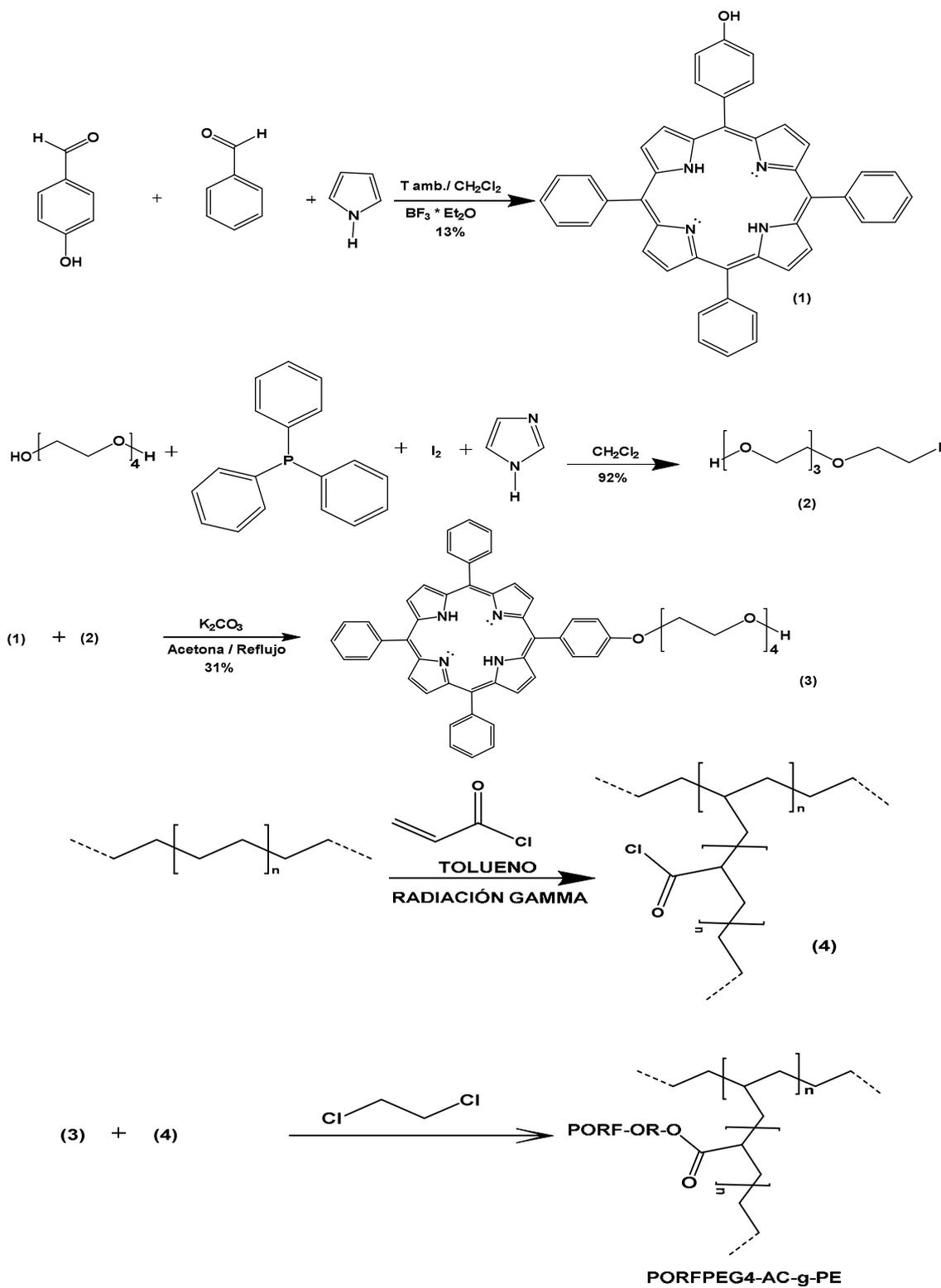
Las películas de polietileno se sacan de la solución de diclorometano y se colocan en una solución que contiene metanol, se agregó 1% de trietilamina y se dejaron en agitación constante durante 48 h.



Esquema 11: Esquema esterificación con metanol.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Esquema 12: Esquema general de síntesis PORFPEG4-AC-g-PE.

4.1 CARACTERIZACIÓN

4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

4.1.1.1 Síntesis de la porfirina (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina)

La secuencia sintética empleada para esta síntesis ya fue descrita en detalle en la parte experimental de esta tesis (Esquema 6).

La porfirina obtenida fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C ; los resultados se presentan a continuación. Las estructuras mostradas en las Figuras 22 y 24 corresponden a la asignación de protones y carbonos para los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C , respectivamente.

En el espectro de RMN ^1H (Figura 23) se pueden apreciar las señales características para este compuesto como lo son:

En la zona aromática se puede observar un doble de dobles, en la región de 8.86 ppm el cual corresponde a los hidrógenos H_1 ($J = 9.7, 4.0$ Hz). También se pueden observar dos multipletes correspondientes a los hidrógenos H_6 y H_3 , los cuales podemos ver en las siguientes regiones: 8.26–8.16 y 8.31–7.90 ppm respectivamente. Además, se encuentran dos dobles, el primero a 8.07 ppm correspondiente a los hidrógenos H_4 ($J = 8.6$ Hz) y en la región de 7.75 ppm se puede ver el segundo correspondiente a los hidrógenos H_5 ($J = 6.6$ Hz). Confirmando la presencia de la porfirina, se puede ver un singulete a -2.79 ppm correspondiente a los hidrógenos H_7 presentes en la estructura interna del anillo.

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 25) se pueden apreciar las siguientes señales características para el compuesto 5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina:

En la región de 158.7 ppm se puede apreciar una señal que corresponde a un carbono C^{13} , también se puede ver una señal característica de los tres carbonos C^4 a 142.3 ppm, los cuatro carbonos C^3 se observan en la región de 135.6 ppm, el carbono C^{10} se ve en 134.85 ppm, en la región 134.70 ppm se identifica una señal correspondiente a ocho carbonos C^7 , en 129.3 y 112.9 ppm se aprecian dos señales características para los dos carbonos C^{11} y C^{12} respectivamente, a 127.8 ppm se observan los tres carbonos C^1 , en la región de 126.8 ppm se identifica una señal intensa correspondiente a seis carbonos C^2 , como también se encuentran las señales correspondientes a los carbonos C^8 y C^5 en las regiones 120.2 y 120.1 ppm.

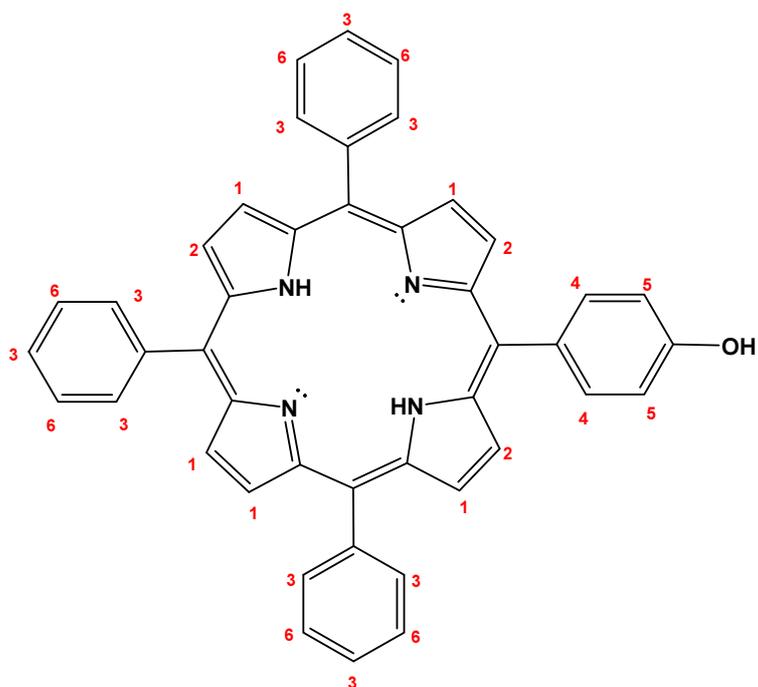


Figura 22: Estructura de la porfirina asimétrica (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina) con asignación de protones.

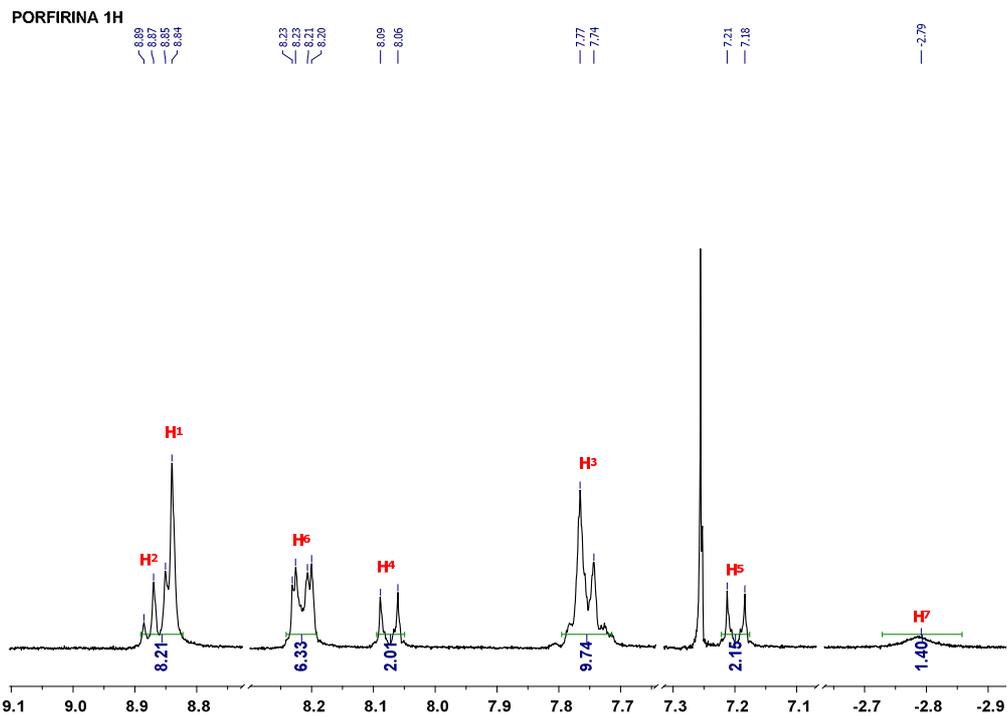


Figura 23: Espectro de RMN ^1H de la porfirina asimétrica (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina).

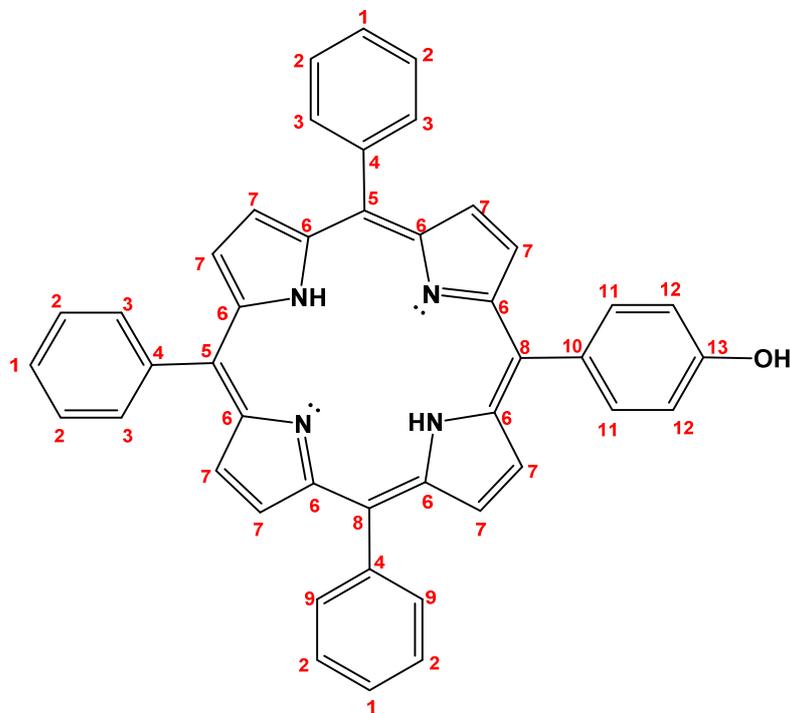


Figura 24: Estructura de la porfirina asimétrica (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina) con asignación de carbono.

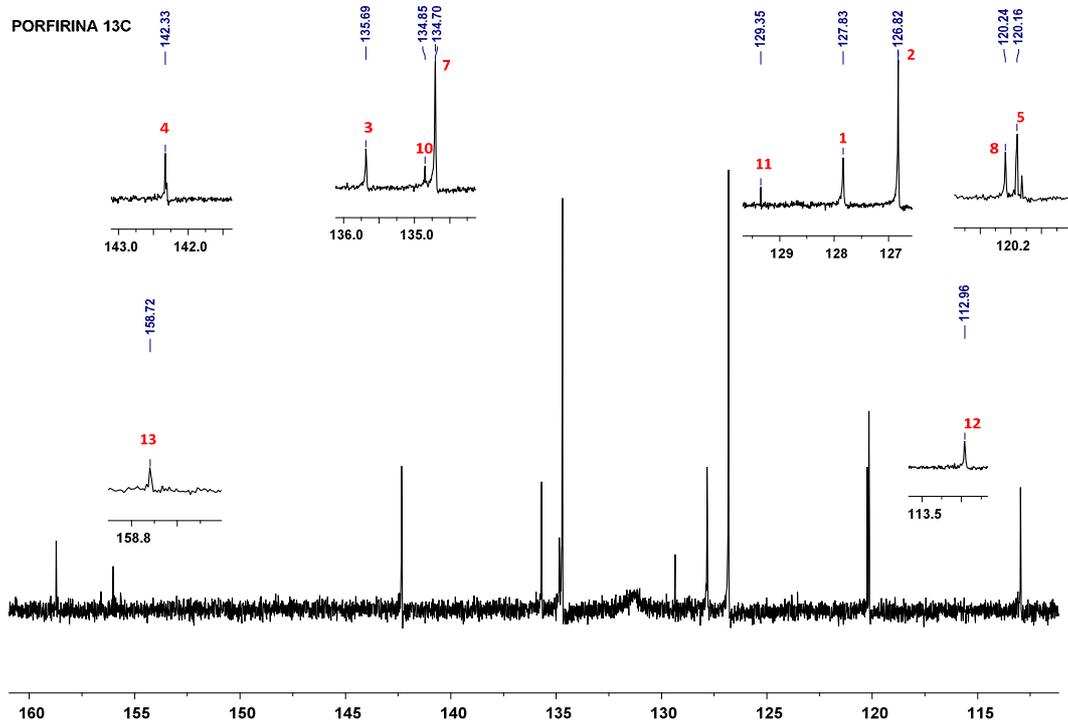


Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C de la porfirina asimétrica (5-fenol-10,15,20-trifenilporfirina).

4.1.1.2 Síntesis del compuesto precursor PORFPEG4 (5-tetraetoxi-hidroxi-10,15,20-trifenilporfirina)

La secuencia sintética empleada para la obtención del cromóforo precursor PORFPEG4, ya fue previamente descrita detalladamente en la parte experimental de esta tesis.

Esta síntesis se realizó en dos etapas; la primera de ellas consistió en la reacción de iodación sobre el tetraetilenglicol y posteriormente la síntesis de Williamson entre la porfirina y el intermediario iodado del tetraetilenglicol.

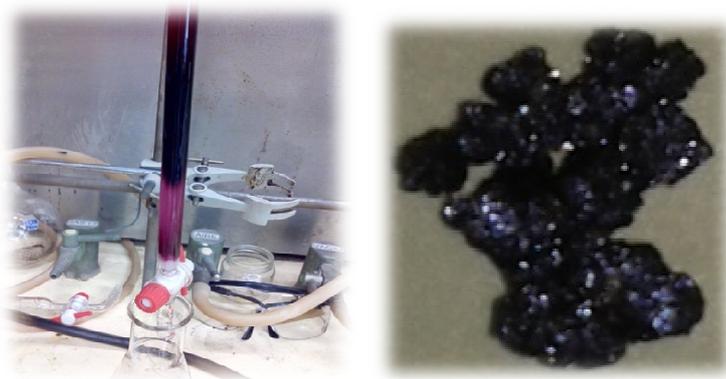


Figura 26: Separación y producto final (PORFPEG4)

La porfirina con una cadena lateral de tetraetilenglicol (PORFPEG4) fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C ; los resultados se presentan a continuación. Las estructuras mostradas en las Figuras 27 y 29 corresponden a la asignación de protones y carbonos para los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , respectivamente.

En el espectro de RMN ^1H (Figura 28) además de encontrarse las señales del anillo de la porfirina, también se pueden ver las señales características a la cadena alifática para el compuesto precursor PORFPEG4 (5-tetraetoxi-hidroxi-10,15,20-trifenilporfirina) como lo son:

En las regiones 4.46 – 4.35 y 4.09 – 3.98 ppm se pueden observar dos multipletes correspondientes a los hidrógenos H_8 y H_9 , en 3.87 se encuentra un doble de dobles específico de los hidrógenos H_{10} ($J = 6.2, 3.3 \text{ Hz}$), y también se puede apreciar en la región 3.81 – 3.58 ppm un multiplete característico para los diez hidrógenos H_{11} .

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 30) además de encontrarse las señales correspondientes a los carbonos del anillo de la porfirina, también se pueden ver las señales correspondientes a la cadena alifática para el compuesto precursor:

En las regiones 70.03, 112.9, 72.5, 70.49 y 61.9 ppm se pueden apreciar las señales características para los carbonos C^{14} , C^{12} , C^{15} , C^{17} y C^{18} respectivamente,

así como también se encuentra una señal para los cuatro carbonos C¹⁶ e la región del espectro de 70.84 ppm.

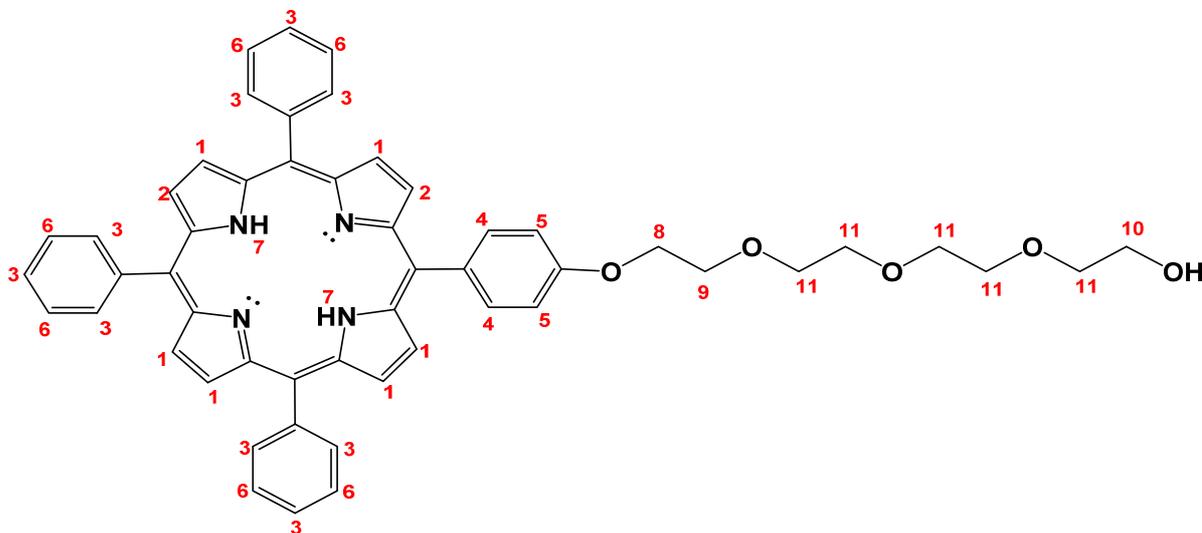


Figura 27: Estructura de la PORFPEG4 con asignación de protones.

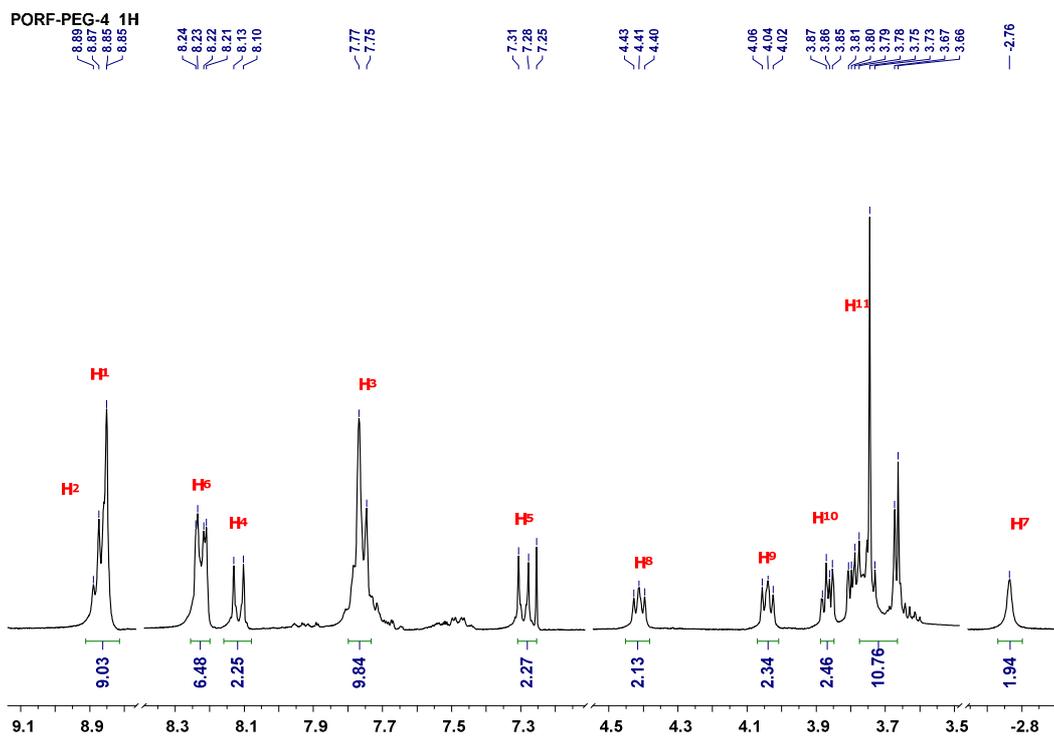


Figura 28: Espectro de RMN ¹H de POR-PEG-4.

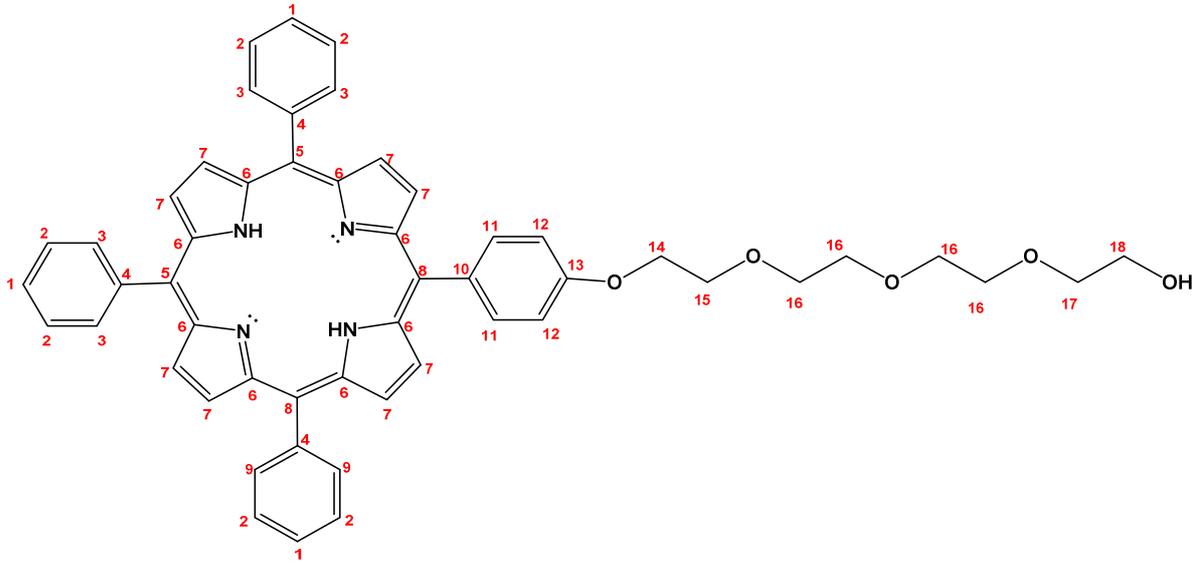


Figura 29: Estructura de la PORFPEG4 con asignación de carbono.

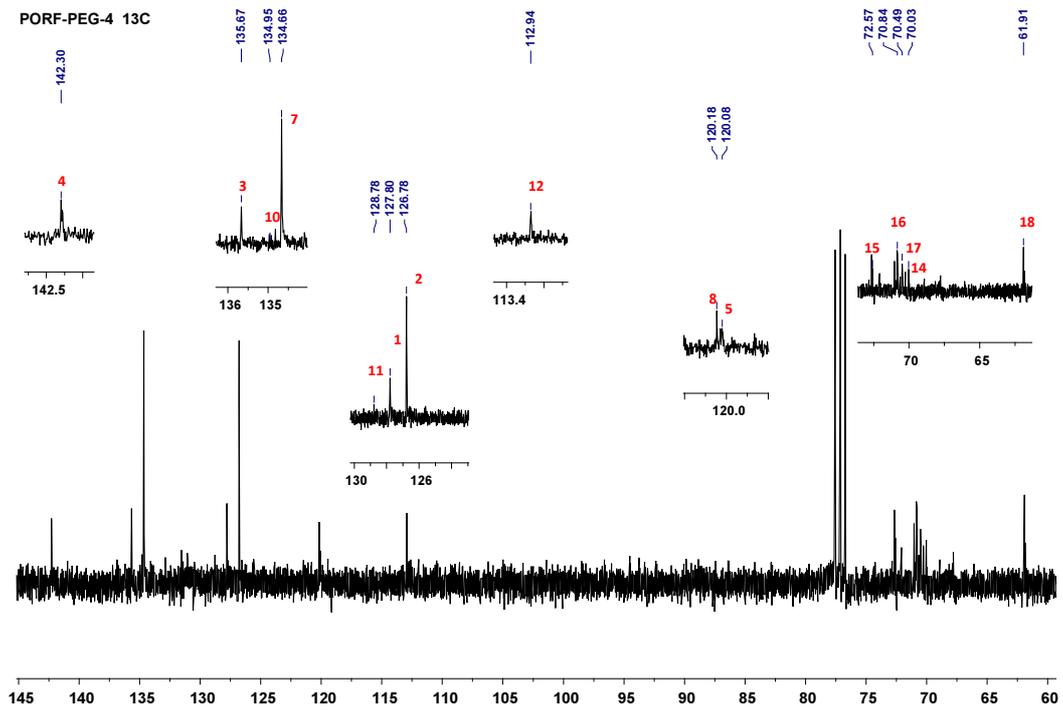


Figura 30: Espectro de RMN ^{13}C de PORFPEG4.

4.1.2 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS INJERTADOS



Figura 31: Lavado películas después de ser irradiadas.

Para la síntesis de los polímeros injertados, se emplearon películas de PE de baja densidad, las cuales fueron irradiadas en presencia de cloruro de acrililo (AC) en el Gamma Beam previamente descrito, usando diferentes dosis. Después de ser irradiadas las películas para dar el polímero injertado precursor con cloruros de ácido, éstas fueron esterificadas con metanol y con PORFPEG4. Se produjeron algunos cambios tales como: mayor altura y mayor peso que el inicial, las películas de mayor dosis de irradiación mostraron menor flexibilidad (Tabla 2).

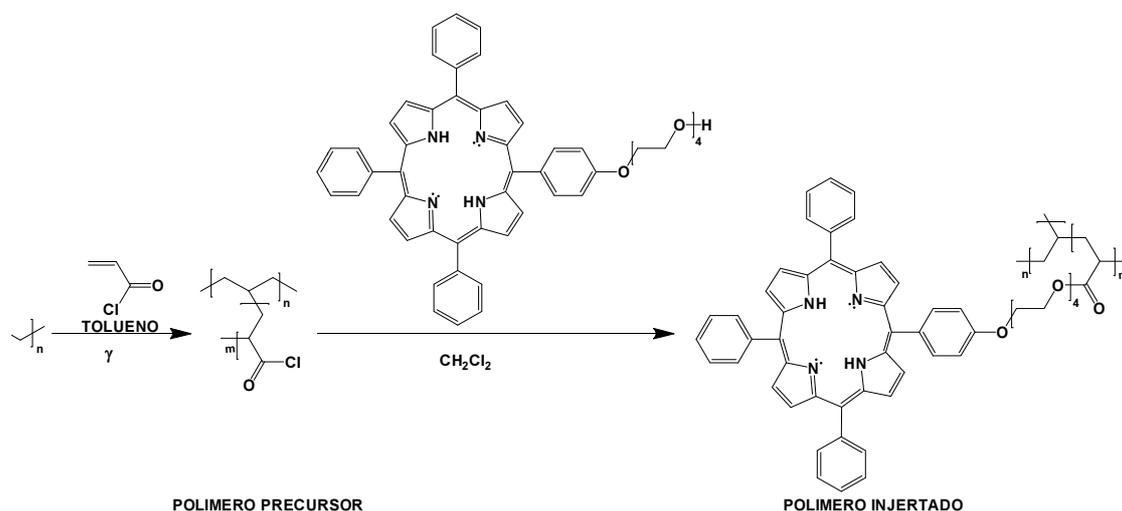


Figura 32: Esquema sintético de las películas de injerto.

Tabla 2: Cambios en las películas después de ser irradiadas.

Películas	W (g)	W_f (g)	W_f - W (g)	L_i (cm)	L_f (cm)	n_{injertadas} (x 10⁻⁵)
MeO-AC-g-PE-2KGy	0.0461	0.0527	0.0066	5	5.4	0.842
PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy	0.0461	0.0535	0.0074	5	5.4	0.944
MeO-AC-g-PE-4KGy	0.0456	0.0661	0.0205	5	5.6	2.615
PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy	0.0451	0.0668	0.0217	5	5.6	2.768
MeO-AC-g-PE-6KGy	0.0462	0.0753	0.0291	5	5.8	3.712
PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy	0.0448	0.0791	0.0343	5	5.8	4.375
MeO-AC-g-PE-8KGy	0.0455	0.0802	0.0347	5	6	4.426
PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy	0.0459	0.0975	0.0516	5	6	6.582

Donde:

W: Peso de las películas de PE antes de irradiar.

W_f: Peso de las películas después de irradiar.

L_i: Longitud de las películas de PE antes de irradiar.

L_f: Longitud de las películas de PE después de irradiar.

n_{injertadas}: Moles de injerto incorporado en la película de PE.

4.1.2.1 Porcentaje de Injerto

Después de irradiar el PE con radiación gamma en presencia de cloruro de acrilóilo, se calculó el porcentaje de injerto comparando el peso inicial y el peso final de éstas, utilizando la siguiente fórmula:

$$\%INJERTO = 100 \frac{(W_f - W)}{W}$$

Donde:

W: Peso de las películas de PE antes de irradiar.

W_f: Peso de las películas de PE después de irradiar.

Tabla 3: Porcentaje y Dosis de las películas injertadas.

Películas	Dosis (KGy)	%
MeO-AC-g-PE-2KGy	2	14.3167
PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy	2	16.0521
MeO-AC-g-PE-4KGy	4	44.9561
PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy	4	48.1153
MeO-AC-g-PE-6KGy	6	62.9870
PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy	6	76.5625
MeO-AC-g-PE-8KGy	8	76.2637
PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy	8	112.4183

En la Tabla 3 se puede observar que el porcentaje de injerto aumenta en las películas injertadas con PORFPEG4 a la misma dosis de radiación que aquellas injertadas y esterificadas con metanol; con relación a los datos obtenidos podemos encontrar el porcentaje de PORFPEG4 incorporado en las películas de PE con una diferencia de pesos entre las películas esterificadas con metanol y las esterificadas con el cromóforo. Tabla 4

$$\%PORFPEG4_{INCORPORADO} = 100 (W_{PORFPEG4} - W_{MeOH})$$

Tabla 4: Porcentaje de PORFPRG4 incorporado.

Películas	%
PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy	1.735
PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy	3.159
PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy	13.575
PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy	36.155

4.1.2.2 Influencia de la dosis

En la Figura 33 se puede apreciar el porcentaje de PORFPEG4 incorporado en el copolímero de injerto de AC en PE en función de la dosis de radiación empleada. En esta gráfica observamos que a mayor dosis de irradiación mayor es el porcentaje de injerto de PORFPEG4 en la matriz polimérica.

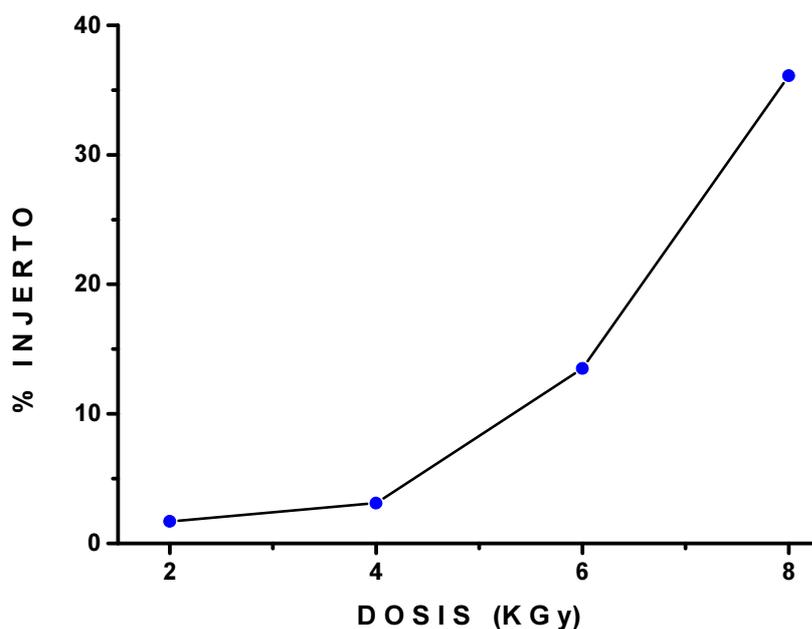


Figura 33: Porcentaje de injerto PORFPEG4 según dosis de radiación.

4.1.2.3 Caracterización por espectroscopía FTIR

Los polímeros obtenidos (PORFPEG4-AC-g-PE) fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Como patrón de referencia a continuación se muestra el espectro de infrarrojo FTIR del polietileno sin injertar usado como matriz (Figura 34).

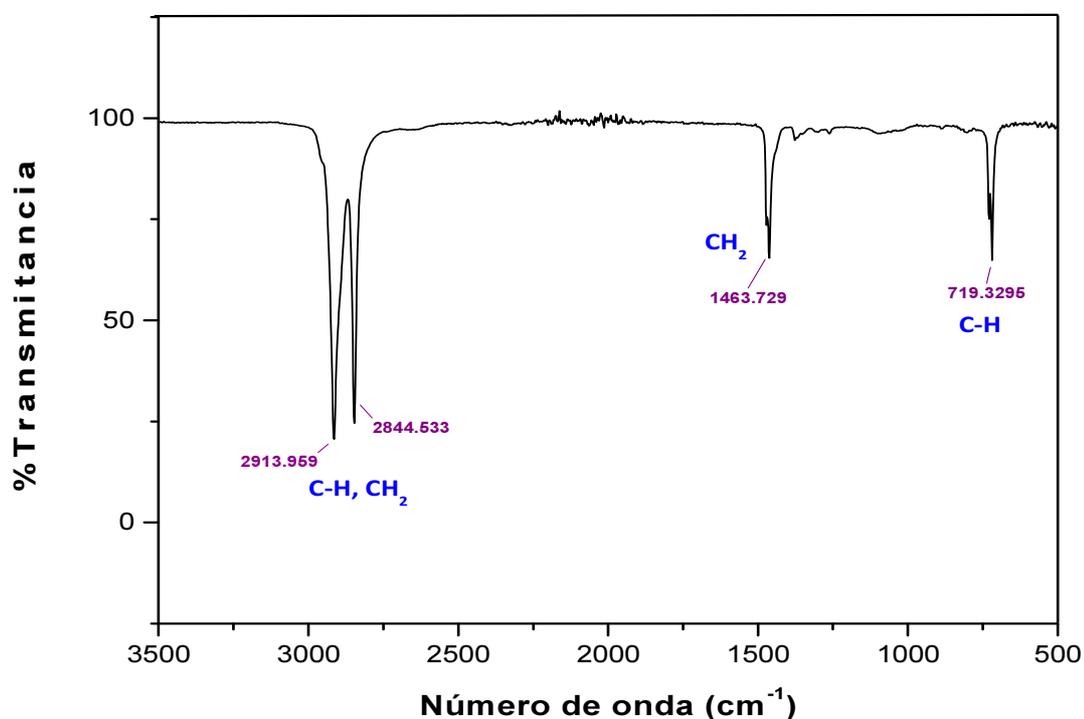


Figura 34: Espectro de infrarrojo matriz de polietileno sin inyectar.

En el espectro FTIR del polietileno sin inyectar se aprecian dos bandas intensas a 2913 y 2844 cm^{-1} correspondientes a estiramientos en los enlaces C-H y CH_2 presentes en la cadena alifática del polietileno; también se puede observar una banda adicional a 1463 cm^{-1} característica de los grupos CH_2 (tijereta); confirmando la estructura alifática del polietileno de baja densidad en el espectro de infrarrojo, se puede observar una banda en 719 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H en alcanos de cadena larga (rock).

En las Figuras 35 y 36 se pueden observar los espectros FTIR de los polímeros inyectados esterificados con PORFPEG4 y los que fueron esterificados con metanol con matrices de polietileno. Al observar las películas irradiadas con respecto al PE sin irradiar, se puede observar que las muestras

MeO-AC-g-PE-2KGy, PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy, MeO-AC-g-PE-4KGy, PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy, MeO-AC-g-PE-6KGy, PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy, MeO-AC-g-PE-8KGy, PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy absorben en otras regiones del espectro.

En el espectro FTIR de las películas injertadas y esterificadas con MeOH (MeO-AC-g-PE) se pueden observar las señales previamente descritas para la cadena alifática del polietileno de baja densidad.

Adicionalmente se pueden observar una serie de bandas en la región de $1750-1753\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, indicando la presencia del grupo carbonilo del ester en las películas. Además, se aprecia una banda alrededor de 1249 cm^{-1} característica del enlace C-O del mismo grupo funcional.

Así mismo, se puede observar la formación de una banda ancha en la región de 1168 cm^{-1} correspondiente al grupo funcional C-O del alcohol.

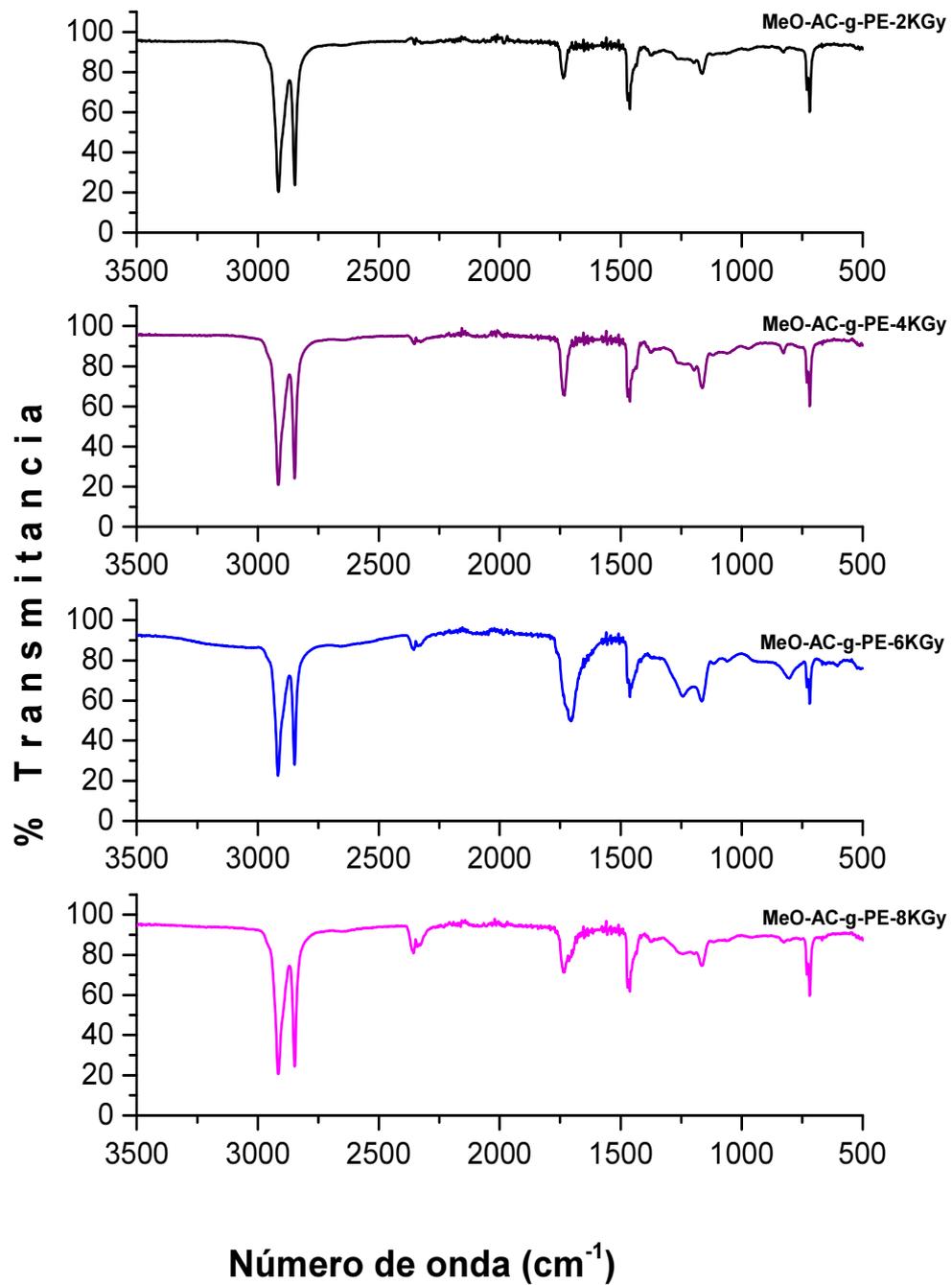


Figura 35: Espectros de IR películas de PE irradiadas y esterificadas con MeOH.

En el espectro FTIR de las películas injertadas y esterificadas con PORFPEG4 (PORFPEG4-Ac-g-PE) se pueden observar las señales previamente descritas para la cadena alifática del polietileno de baja densidad.

Adicionalmente, se pueden observar una serie de bandas en la región de 1400-1600 cm^{-1} , debidas a los enlaces C=C de anillos aromáticos presentes en la porfirina.

Adicionalmente, se pueden observar una banda en la región de 2461 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de los enlaces =C-H presentes en la estructura de la porfirina.

Asimismo, se pueden observar bandas en la región de 1750-1753 cm^{-1} aproximadamente, indicando la presencia del grupo carbonilo del éster en las películas. Además, se aprecia una banda a aproximadamente a 1200 cm^{-1} característica del enlace C-O del mismo grupo funcional.

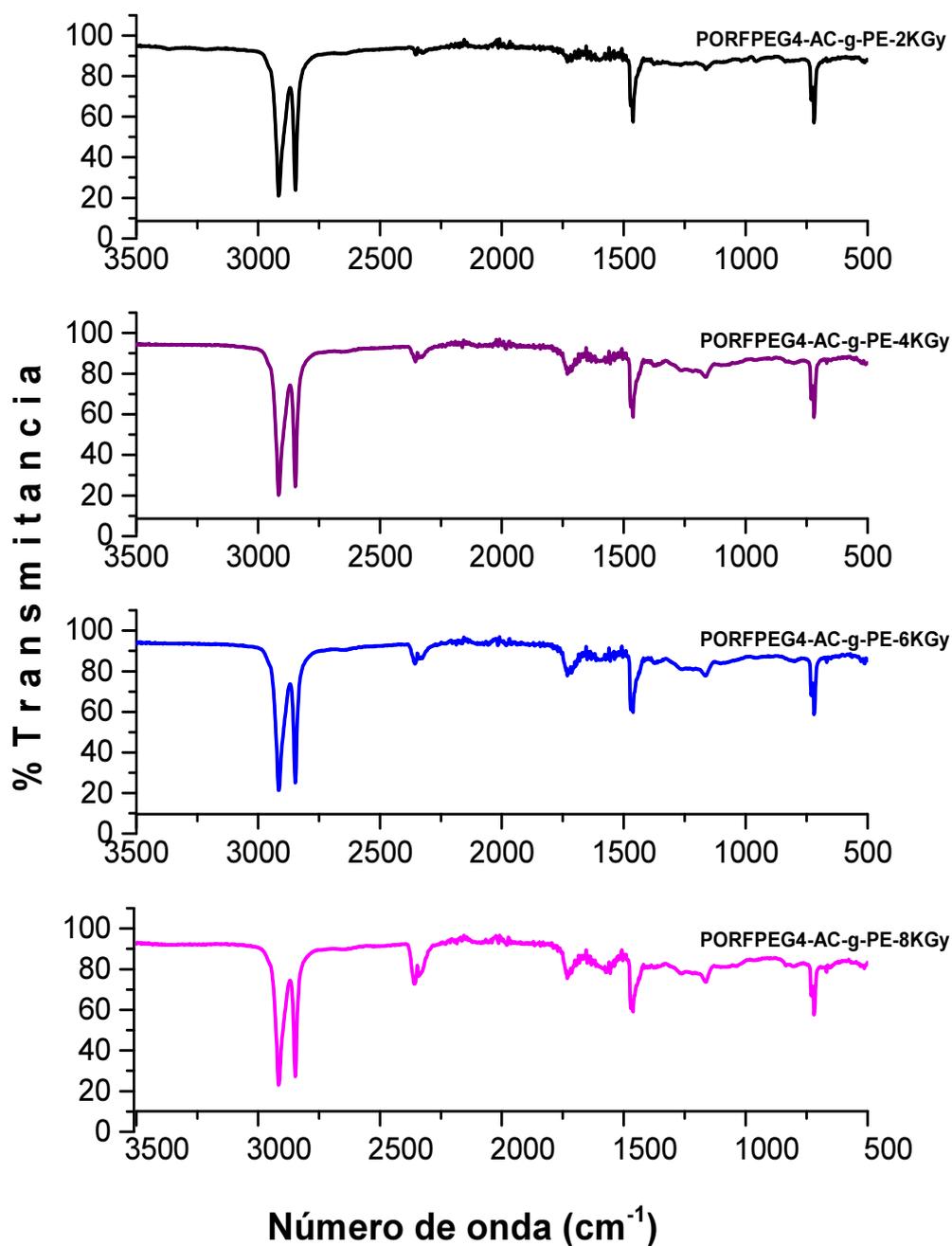


Figura 36: Espectros de IR películas de PE irradiadas y esterificadas con PORFPEG4.

4.2 PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

4.2.1 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los polímeros injertados obtenidos se estudiaron utilizando espectroscopia de absorción y emisión en estado sólido. En la Figura 37 se puede observar el espectro de UV-vis obtenido para las películas injertadas PORFPEG4-Ac-g-PE. Dichos polímeros injertados presentaron las 5 bandas características, correspondientes a la unidad de porfirina que actúa como cromóforo (Tabla 5).

Primeramente, se observa una banda intensa que es la banda Soret correspondiente a la transición al segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), la cual aparece a $\lambda = 420$ nm. La absorbancia para cada una de las películas fue diferente, dado que influye la dosis de radiación a la cual fue expuesta y el porcentaje de injerto presente en éstas. Por lo tanto, la absorbancia disminuye de 3.69 a 0.32 para PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy y PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy películas con mayor y menor dosis de radiación y porcentaje de injerto, respectivamente. También, se pueden observar las bandas Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 de menor energía e intensidad, las cuales se deben a la transición al primer estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$), las cuales aparecen a $\lambda = 516, 551, 595$ y 650 nm, respectivamente. En estas bandas, se puede observar también una disminución en la absorbancia de acuerdo a la dosis de radiación y el porcentaje de injerto.

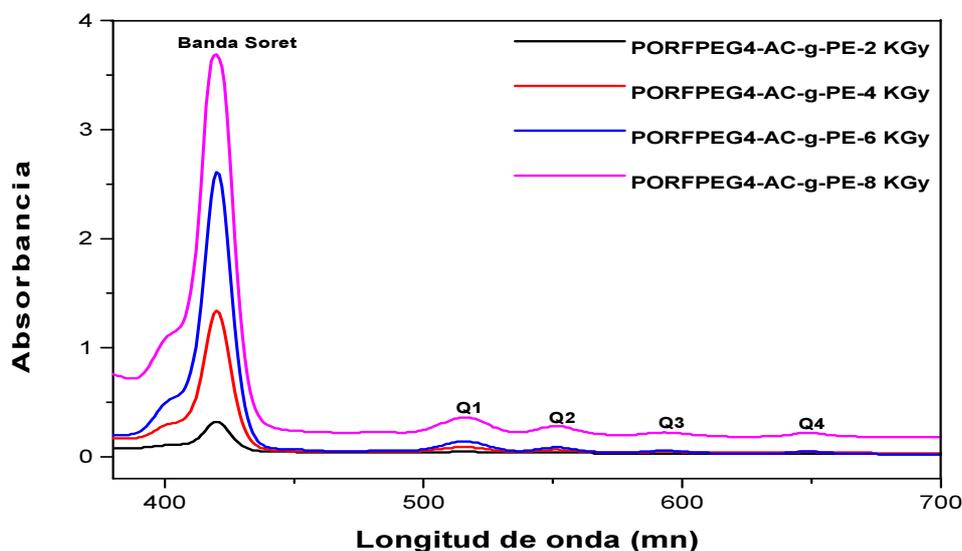


Figura 37: Espectros de UV-VIS para las películas injertadas con PORFPEG4.

Por otro lado, se estudiaron las propiedades de emisión de los polímeros injertados mediante espectroscopia de fluorescencia. Por lo general, los espectros de emisión de las porfirinas base libre se caracterizan por presentar dos zonas de emisión: la primera situada entre 400 y 500 nm, que corresponde a las transiciones $S_2 \rightarrow S_0$ y la segunda ubicada entre 550 y 800 nm, debida a las transiciones $S_1 \rightarrow S_0$, las cuales son de menor energía.

En la Figura 38 se puede observar el espectro de fluorescencia para las películas injertadas PORFPEG4-AC-g-PE, mostrando las señales debidas a las transiciones previamente mencionadas. La transición $S_2 \rightarrow S_0$ aparece a $\lambda = 664$ nm, mientras que la transición $S_1 \rightarrow S_0$ se observa a $\lambda = 718$ nm.

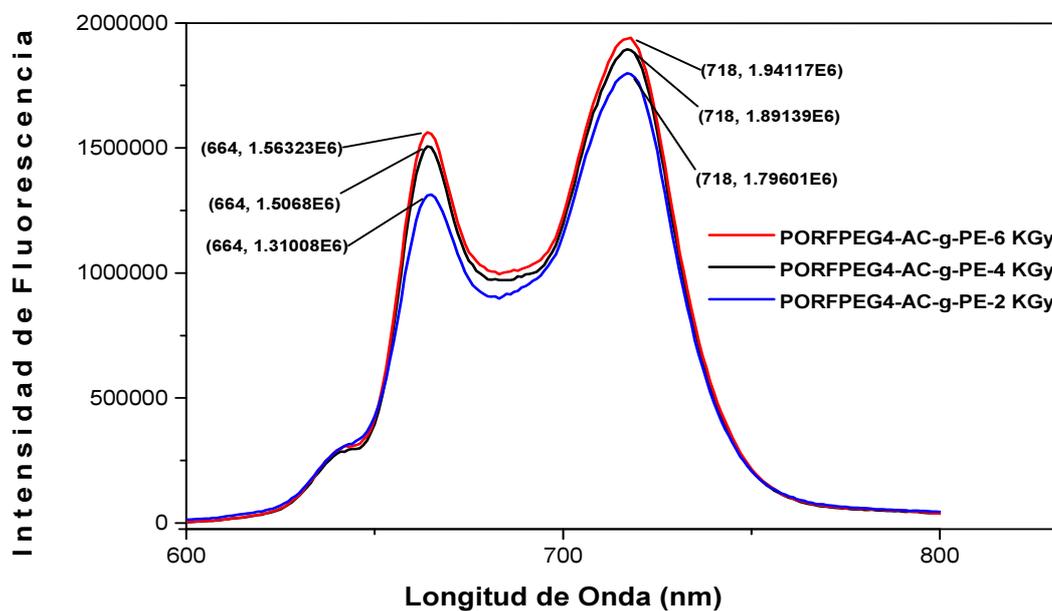


Figura 38: Espectros de Fluorescencia para las películas de 2, 4, y 6 KGy injertadas con PORFPEG4.

Tabla 5: Propiedades Ópticas y Térmicas de los Polímeros injertados

Polímero	T ₅ (°c)	T ₁₀ (°c)	T _m (°c)	λ (nm)				
				Soret	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy	271.9	371.99	106	420	516.2	551	595	650
PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy	203.36	294.07	106.5	420	516	551.3	595	650.2
PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy	258.67	310.59	106	420	516.4	551	595.4	650
PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy	159.2	261.04	105.6	420	516	551	595.4	650

4.2.2 Morfología de las películas de polímero (AFM)

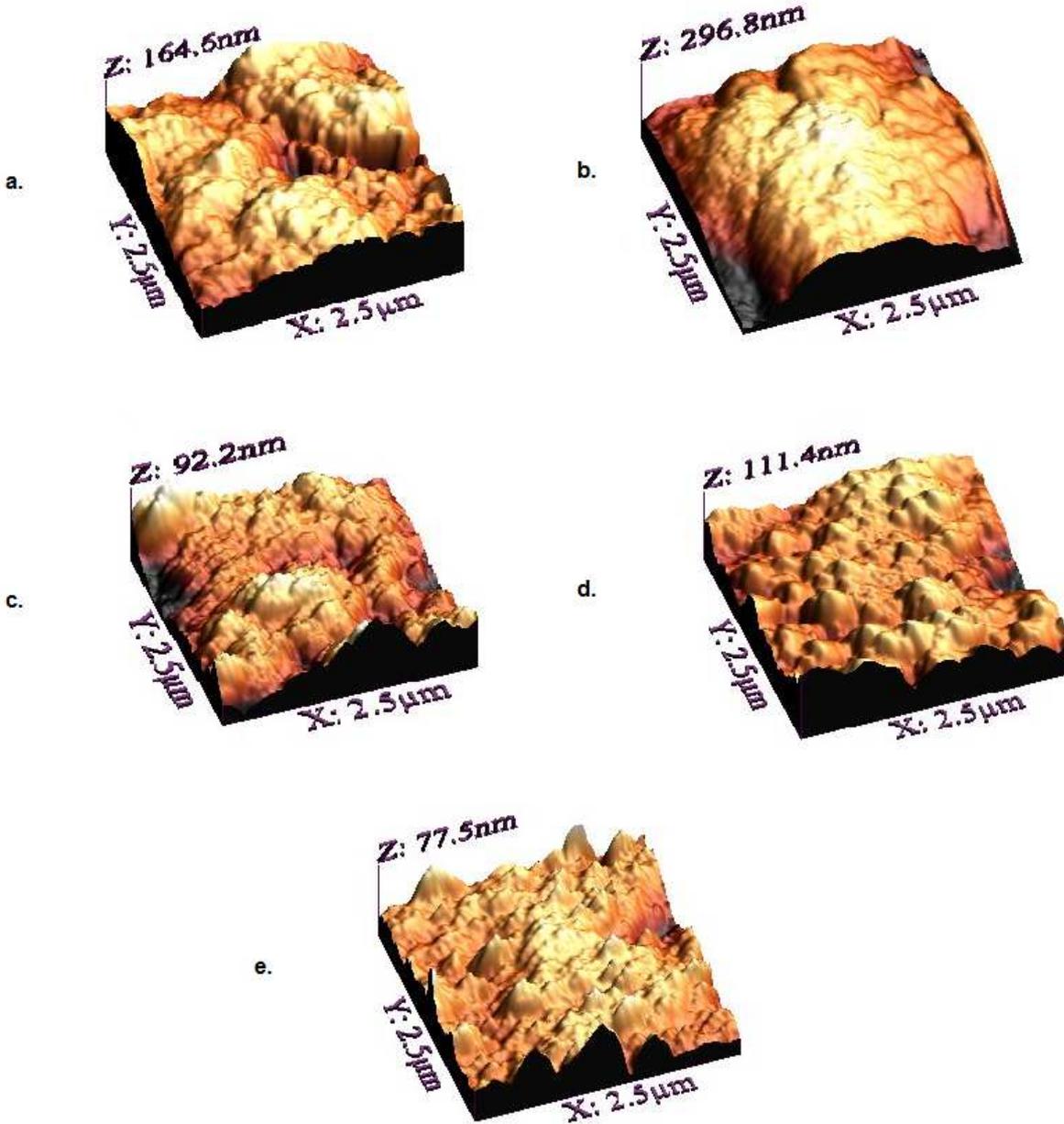


Figura 39: Imágenes de AFM a 500 nm. a.) Película de polietileno sin injertar. b.) MeO-AC-g-PE-2KGy c.) PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy d.) MeO-AC-g-PE-8KGy e.) PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy.

La morfología en las superficies de las películas de los polímeros injertados PORFPEG4-AC-g-PE fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). En la Figura 39, se puede ver la superficie del polietileno sin injertar, y la de las películas MeO-AC-g-PE-2KGy, PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy, MeO-AC-g-PE-8KGy, PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy a menor y mayor dosis de irradiación injertadas con metanol y con PORFPEG4, respectivamente.

Se puede observar que existe una gran diferencia en la topografía de la película de polietileno de partida y las películas injertadas, ya que la película de polietileno sin injertar mostró una superficie extremadamente irregular con cavidades, grietas profundas y protuberancias prominentes, con una rugosidad promedio de 23 nm.

En la película MeO-AC-g-PE-2KGy se puede observar una superficie uniforme y más plana al compararla con la PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy. Ambas películas fueron irradiadas el mismo tiempo y empleando la misma dosis, y presentan también una rugosidad promedio de 57.3 y 13 nm respectivamente, mostrando un aumento significativo en la película injertada con metanol.

Al analizar las películas MeO-AC-g-PE-8KGy y PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy, las cuales fueron obtenidas con el mismo tiempo y dosis de irradiación, se pueden apreciar aglomerados más grandes e irregulares sobre sus superficies, presentando una rugosidad promedio de 15.4 y 9.8 nm, respectivamente. Se ve un cambio significativo entre las películas de mayor y menor dosis de irradiación, por lo tanto a mayor dosis de irradiación se obtiene una menor rugosidad en las películas de polietileno, ya que la superficie se vuelve más uniforme. Esto se puede atribuir al porcentaje y el tamaño del injerto.

Cabe mencionar que se observa una altura promedio mayor en las películas que fueron injertadas con metanol al compararlas con las que fueron injertadas con PORFPEG4.

4.2.3 Propiedades térmicas

Se estudiaron las propiedades térmicas de las películas injertadas, así como las del polietileno sin injertar mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) de 20 a 800 °C y mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) de 20 a 400 °C.

El análisis termogravimétrico del polietileno sin injertar (Figura 40) mostró que este polímero es termoestable hasta aproximadamente 400 °C, presentando un valor de T_{10} (temperatura a la que el polímero pierde 10 % de su peso) de 427 °C.

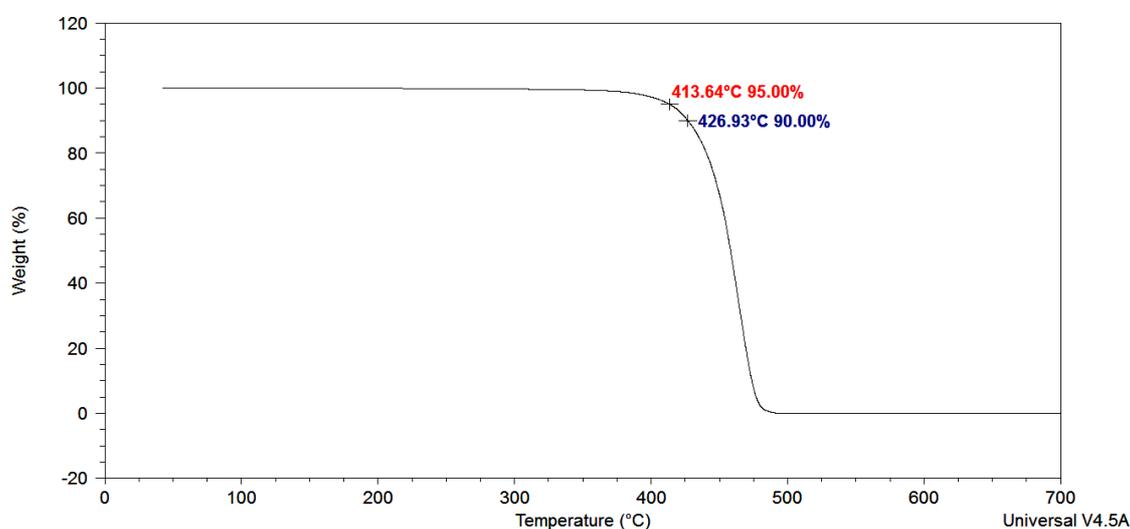


Figura 40: TGA de la matriz de polietileno.

Asimismo, se llevó a cabo el análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial del polietileno base (Figura 41), el cual mostró un punto de fusión de 107 °C.

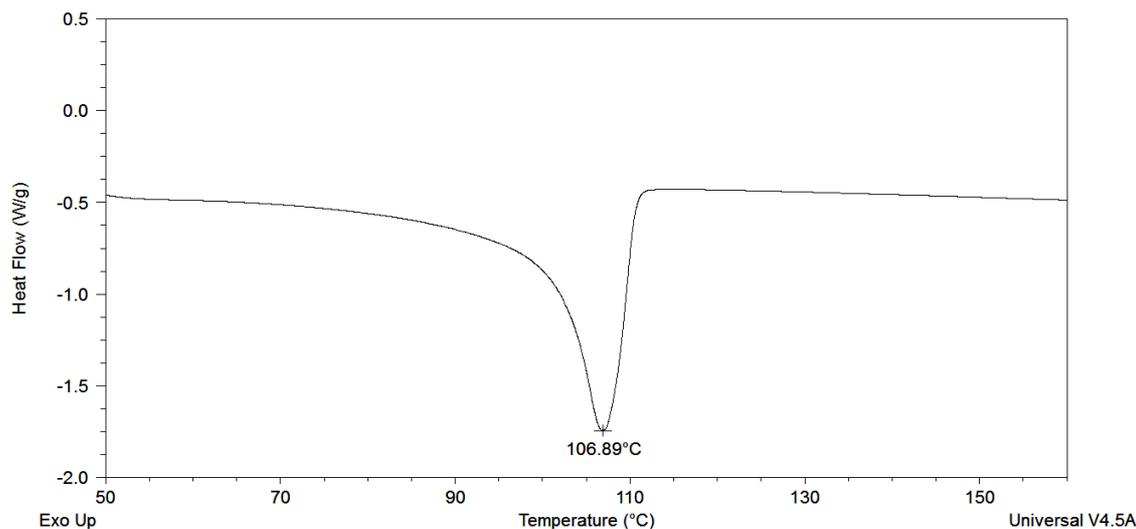


Figura 41: DSC de la matriz de polietileno.

Por otro lado, se realizaron los análisis termogravimétricos para los polímeros injertados con PORFPEG4 empleando diferente dosis de irradiación. Los polímeros injertados con bajas dosis de irradiación a 2 y 4 kGy mostraron ser termoestables hasta antes de los 400 °C, mientras que los polímeros obtenidos con mayor dosis de irradiación 6 y 8 kGy mostraron ser termoestables hasta 275 y 106 °C, respectivamente.

En el análisis termogravimétrico de la películas PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy (Figura 42) se puede apreciar una pérdida de peso del 14 % (0.94 mg, 1.203×10^{-6} moles), en un intervalo de temperatura de 96.5 - 416 °C. Esta pérdida de peso puede deberse a la cantidad de injerto quimisorbido por el polietileno a una dosis de irradiación de 2 kGy. La siguiente etapa de descomposición en el termograma se debe a la degradación del polietileno que funge como matriz. PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy mostró un valor de $T_{10} = 372$ °C, es decir, una estabilidad ligeramente menor a la del PE sin injertar.

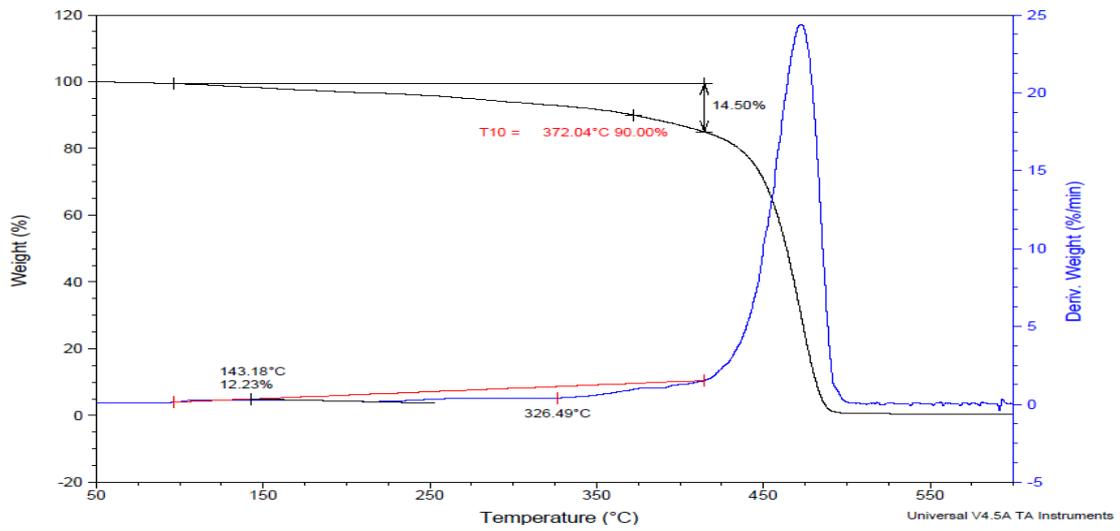


Figura 42: TGA de la película PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy.

En el análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial de la película PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy (Figura 43) se determinó un punto de fusión de 106 °C.

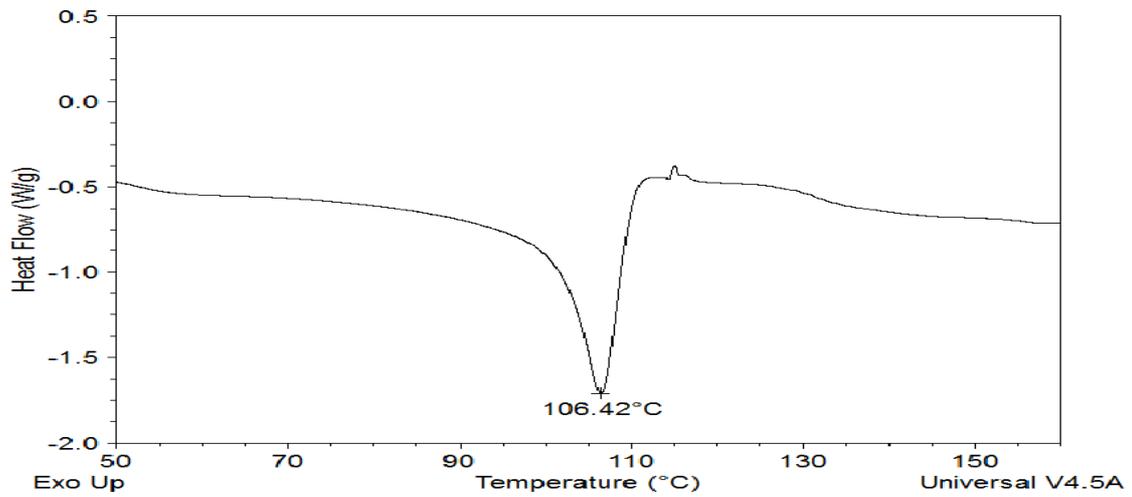


Figura 43: DSC de la película PORFPEG4-AC-g-PE-2KGy.

En el análisis termogravimétrico de la películas PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy (Figura 44) se puede observar una pérdida de peso del 27.56 % (2.16 mg, 2.74×10^{-6} moles) en un intervalo de temperaturas de 84.99 - 419.81 °C. Esta pérdida de peso puede deberse también a la cantidad de injerto quimisorbido por el polietileno a una dosis de irradiación de 4 kGy. El siguiente paso de descomposición en el termograma se atribuye a la degradación de la matriz de polietileno. PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy mostró una menor estabilidad térmica un valor de $T_{10} = 294$ °C.

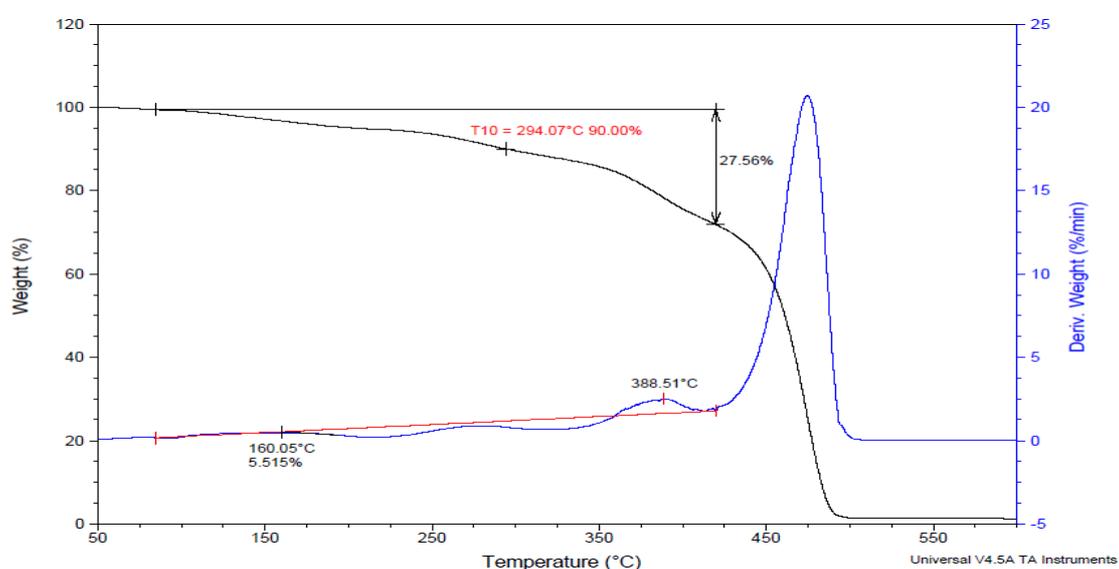


Figura 44: TGA de la película PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy.

En el análisis de DSC de la película PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy (Figura 45) se obtuvo un punto de fusión de 106.5 °C.

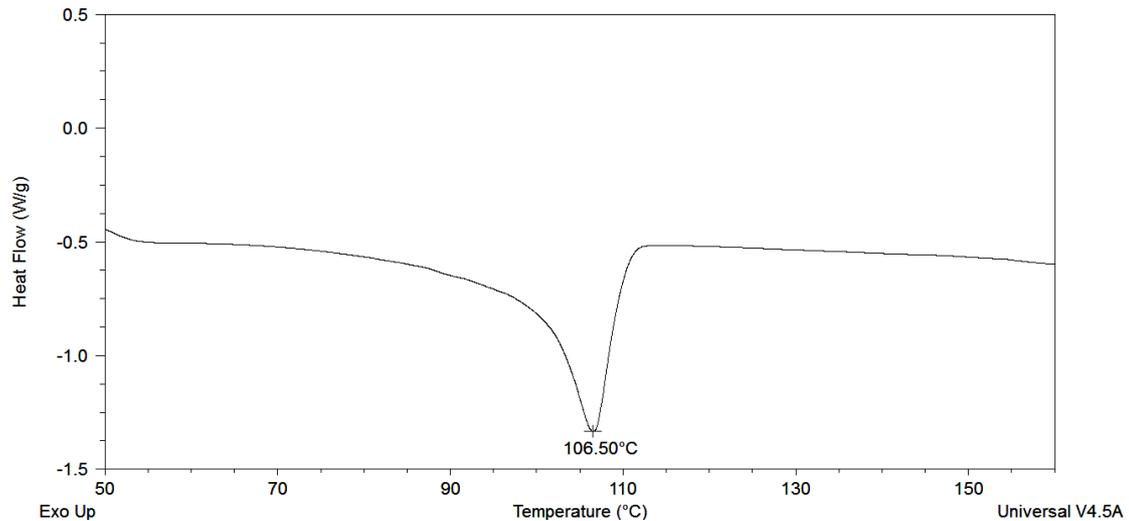


Figura 45: DSC de la película PORFPEG4-AC-g-PE-4KGy.

En el análisis termogravimétrico de la películas PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy (Figura 46) se puede ver una pérdida de peso del 35.85 % (2.549 mg, 3.25×10^{-6} moles) en un intervalo de temperatura de 80 - 422 °C. Esta pérdida de peso se relaciona con la cantidad de injerto quimisorbido por el polietileno a una dosis de irradiación de 6 kGy. Después se aprecia una etapa de descomposición en el termograma debida a la degradación del polietileno. PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy mostró un una buena estabilidad térmica con un valor de $T_{10} = 310.59$ °C.

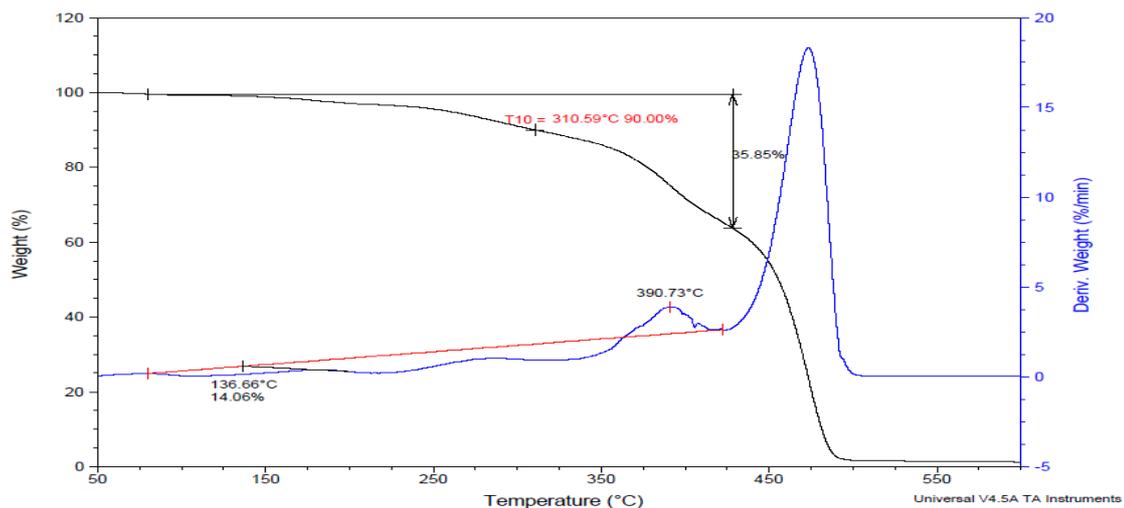


Figura 46: TGA de la película PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy.

En el análisis de calorimetría de barrido diferencial de la película PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy (Figura 47) se determinó un punto de fusión de 106 °C.

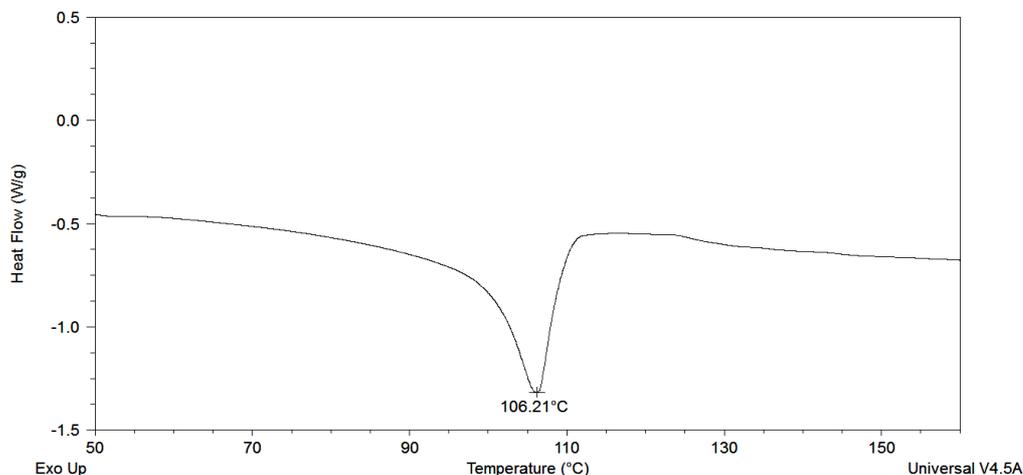


Figura 47: DSC de la película PORFPEG4-AC-g-PE-6KGy.

En el análisis termogravimétrico de la película PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy (Figura 48) se puede apreciar una pérdida de peso del 47 % (5.311 mg, 6.77×10^{-6} moles) en un intervalo de temperatura de 99.5 - 428.3 °C. Esta pérdida de peso se debe a lo mismo que en los casos anteriores para el polímero obtenido con una dosis de irradiación de 8 kGy. La siguiente etapa de descomposición en el termograma se debe a la degradación del polietileno matriz. PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy exhibió una menor estabilidad térmica debido al mayor contenido de porfirina, con un valor de $T_{10} = 261$ °C.

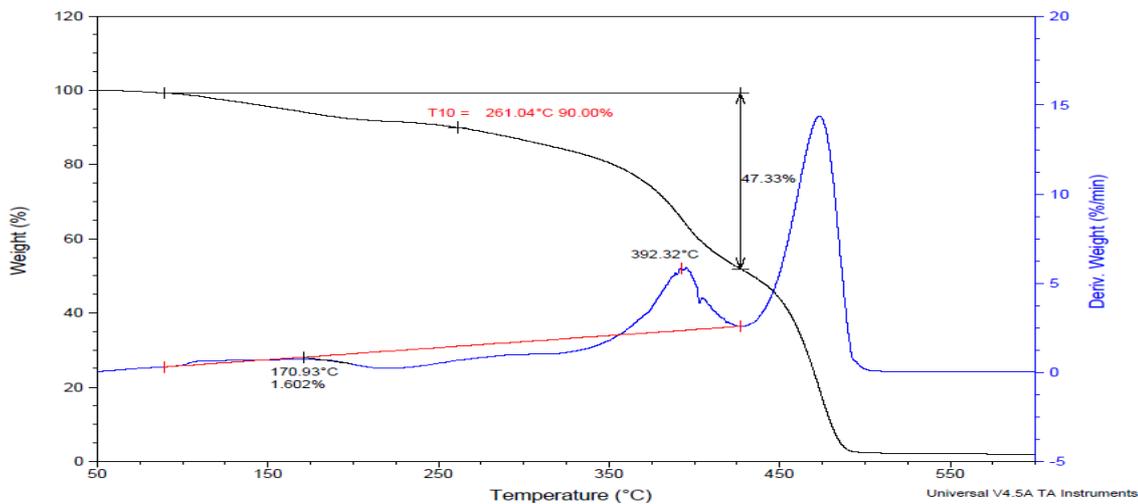


Figura 48: TGA de la película PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy.

En el análisis de DSC de la película PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy (Figura 49) se determinó un punto de fusión de 105.6 °C

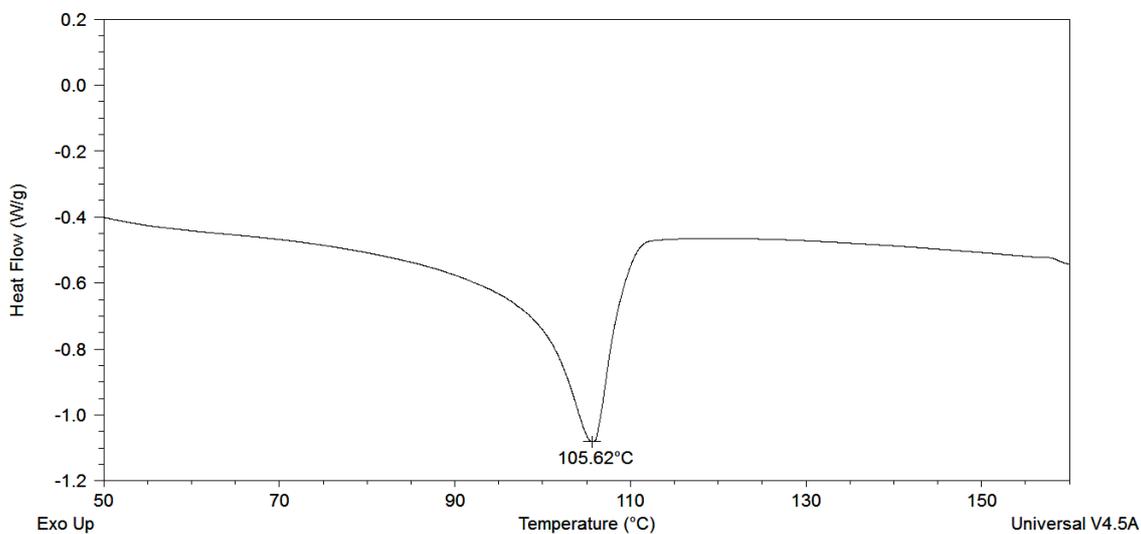


Figura 49: DSC de la película PORFPEG4-AC-g-PE-8KGy.

Como se puede apreciar, las propiedades térmicas están regidas principalmente por la matriz de polietileno. La estabilidad térmica se ve disminuida por los dominios de injerto, los cuales son más susceptibles a la degradación debido a la presencia de grupos funcionales lábiles, los cuales no están presentes en la matriz. El punto de fusión del polietileno prácticamente no varía al ser injertado, ya que la cristalinidad proviene principalmente de la matriz.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se logró sintetizar exitosamente el cromóforo a base de tetrafenil porfirina meso-sustituida que contiene una cadena lateral de tetraetilénglicol (PORFPEG4), el cual se caracterizó mediante espectroscopias FTIR, RMN de ^1H y ^{13}C .
2. Se obtuvieron satisfactoriamente dos polímeros injertados; uno con el cromóforo de porfirina (PORFPEG4-AC-g-PE), el cual presenta propiedades fotoluminiscentes y el otro con metanol (MeO-AC-g-PE); mediante copolimerización de injerto utilizando radiación gamma con posterior esterificación.
3. Se observó que a mayor dosis y tiempo de radiación la altura y el peso de las películas aumenta, mientras la flexibilidad de las mismas disminuye. Además, se aprecia un cambio significativo de pesos en las películas de PE después de ser irradiadas y esterificadas con el respectivo injerto, observándose un mayor peso y mayor número de moles injertados en los polímeros a base de porfirina.
4. Se observó un incremento significativo al estudiar la influencia de la dosis de radiación con respecto al porcentaje de injerto de PORFPEG4 en la matriz de PE, observándose que a mayor dosis de radiación el porcentaje de injerto es mayor.
5. Se obtuvo una gran similitud en las propiedades ópticas de las películas injertadas y el cromóforo inicial; aumentando la emisión y la absorción a mayor dosis de radiación.

6. Al comparar la topografía de las películas de PE se puede observar que el PE inicial muestra mayor irregularidad en la superficie que las películas injertadas, independientemente del compuesto injertado. La rugosidad para las películas injertadas con metanol es mayor que las películas injertadas con porfirina, independientemente de la dosis utilizada; esto se puede atribuir a un rearrreglo estructural en la superficie de la matriz del PE.
7. Los polímeros injertados presentaron una T_{10} menor que el PE inicial; esta pérdida de peso se relaciona con la cantidad de injerto quimisorbido por el polietileno a las diferentes dosis de radiación. El punto de fusión del polietileno prácticamente no varía al ser injertado, puesto que la cristalinidad proviene principalmente de la matriz de polietileno inicial.

Capítulo 6

BIBLIOGRAFIA

1. R.J. Woods, A.K. Pikaev. Wiley & Sons Inc, New York, **1994**.
2. E. Bucio, G. Cedillo, G. Burillo, T. Ogawa, *Polym. Bull.* **46**, **2001**, 115.
3. G. Burillo, E. Bucio, M.P. Carreón-Castro, S. Castillo-Rojas, *Polym. Bull.* **55**, **2005**, 191.
4. E. Bucio, G. Burillo, M.P. Carreón-Castro, T. Ogawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, **2004**, 172.
5. R. Aliev, M.P. Carreón-Castro, M. Rivera, G. Burillo, *Polym. Bull.* **52**, **2004**, 73.
6. E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, R. Salazar, G. Huerta, C. Becerril, L. Rivera, *Polymer* **48**, **2007**, 3420–3428.
7. J. Stephen Weininger, Frank R. Stermitz. *Organic Chemistry*. Editorial Reverté, S.A., **1988**.
8. K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard., *The porphyrin Handb.* London, vol. I. **2000**.
9. J.B Kim; Leonard, J.J.; Longo, F.R. Mechanistic study of the synthesis and spectral of meso-tetrarylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3986-3992, **1972**.
10. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 1935, 57,.
11. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 625.
12. M. Calvin, R. H. Ball, S. Aronoff., *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 2278.
13. R. H. Ball, G. D. Dorough, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2278.
14. A. Petit, A. Loupy, Ph. Maillard, M. Momenteau, *Syn. Commun.*, **1992**, 22, 1137.

15. a) A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3145. b) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, M. G. Finarelli. *J. Heterocycl. Chem.*, **1968**, 5, 669. c) J. B. Kim, A. D. Adler, F. R. Longo., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 3986.
16. G. H. Barnett, M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2887.
17. D. Dolphin., *J. Heterocycl. Chem.*, **1970**, 7, 275.
18. B. Evans, K. M. Smith, J. H. Fuhrhop., *Tetrahedron Lett.*, **1977**. 443.
19. J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz., *J. Org. Chem.* **1987**, 57, 827
20. J. S Lindsey, K. A MacCrum, J. S. Tyhonas, Y. Chuang., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 579.
21. H. Dupont Durst George W., *Experimental Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, **2007**
22. A. Douglas, *Principles Of Instrumental Analysis F.* James Skoog & Stanley R: Crouch, **2006**
23. J. Lakowicz, *Principle of Fluorescence Spectroscopy*, Springer: Singapore, **2006**.
24. K.V. Dingrando, Gregg, N. Hainen, C. Wistrom, *Química. Materia y Cambio*, Mc Graw Hill, México., **2009**
25. Ebbing, *Química General*, MC Graw Hill, México., **1996**
26. V. Ivanov., *S. Radiation chemistry of polymers.*, **1992**.
27. W. Zhen, Shan, N.; Yu, L.; Wang, X., *Dyes and Pigments*, **2008**, 77, 153.

28. H.L. Anderson, Building molecular wires from the colors of life: conjugated porphyrin oligomers. *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
29. D.J. Quimby, Longo, F.R. Luminiscence studies on several tetraarylporphyrins and their zinc derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5111-5117.
30. J. Casabo, *Estructura atómica de enlace químico*, Ed. REVERTÉ, España **1999**.
31. C. Montero, *Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros de injerto que contienen unidades de rojo disperso-1*. **2007**.
32. M. Navarrete, Cabrera, L. & Mazari, M. *Introducción al estudio de los radioisótopos*. Ed. Porcia, Segunda edición, México **1993**.
33. V.S. Ivanov, *Radiation chemistry of polymers*, **1992**.
34. R. L. Clough, & Shalaby, S. W. *Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications*. American Chemical Society, **1996**.
35. N. Betz, A. Le Moël, *ionizing radiation and polymers*, Elsevier Science B.V., Holanda, **2001**.
36. R.L. Clough, S. W. Shalaby, *Irradiation of Polymers Fundamentals and Technological Applications*, American Chemical Society, USA, **1996**.
37. E. Rivera, M.P. Carreon-Castro, R. Salazar, G. Huerta, C. Becerril, L. Rivera, *Polymer* **48**, **2007**, 3420–3428.

38. A. Gelover, M. A. Fowler, J. Yip, J. Duhamel, G. Burillo, E. Rivera. *Polymer Matrix.*, **2012**, 116, 6203-6214.
39. A. Gelover, M. A. Fowler, J. Yip, J. Duhamel, G. Burillo, E. Rivera. *Polymer Matrix.*, **2012**, 116, 6203-6214.
40. M. Carreón-Castro, E. Rivera, J. Cruz, G. Zavaleta, M. Gutiérrez-Nava *Thin Solid Films* 518, **2010**, 4136–4141
41. R.J. Woods, A.K. Pikaev. Wiley & Sons Inc, New York, **1994**.
42. E Bucio. G. Cedillo. G. Burillo. T. Ogawa. *Polym. Bull.* 46, **2001**, 115.
43. F. Li ,Kexin Yang ,John S. Tyhonas ,Kristy A. MacCrum ,Jonathan S. Lindsey. *Tetraedro.*37, **1997**, 27695-8204.
44. E. Aguilar-Ortíz ,G. Zaragoza ,N. Solladié ,R. Rein ,M. Aguilar, N. Ruvalcaba, E. Rivera. *Synthetic Metals.* 162, **2012**, 1000-1009.
45. F. Lagugné-Labarthe, S. Freberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules*, **2000**, 33, 6815.