



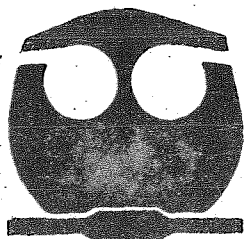
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**FORMACION Y POLIMERIZACION DE MEMBRANAS
DE LANGMUIR-BLODGETT DE DIACETILENOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A
M. EN C. MARIA DEL PILAR CARREON CASTRO**



MEXICO, D. F.

1997

M-252131



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CLASIF:

ADQUIS:

FECHA:

PROCED:

§



© U I M I C M
D.E.P.B.

J U R A D O

Presidente	Dr. Takesihi Ogawa Murata
Primer Vocal	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Segundo Vocal	Dr. Jesús Gracia Fadrique
Tercer Vocal	Dr. Roberto Salcedo Pintos
Secretario	Dra. María Eugenia Costas Basín
Primer Suplente	Dr. Roberto Olayo
Segundo Suplente	Dra. Alicia Negrón Mendoza

Este trabajo se desarrolló en el Departamento de Química de Radicaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la U.N.A.M.

ASESOR

Dra. Guillermina Burillo Amezcua



Como haberlo logrado sin ustedes a mi lado,
con amor mis PADRES: Fernando y María del Pilar,
por su constante apoyo y por su cariño.

A mis hermanos Magui, Fer y Pame,
por ser incondicionales.

Con cariño a mis cuñados Victor y Elizabeth,
y a mi querida sobrina Karlita.

Con cariño y admiración a la Familia Velázquez Aguilar.

A mi tia Chela,
quien ha sido una gran amiga.



Con todo mi amor para la persona
más importante en mi vida
con quien cada día vivo
una maravillosa aventura.

Gracias Víctor por amarme.

Tuya

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized 'V' or 'W' with a vertical line through it and some additional strokes at the bottom.



A G R A D E C I M I E N T O S

Al Dr. Octavio Castaños, por las facilidades brindadas para realizar esta tesis en el Instituto de Ciencias Nucleares.

A los Dres. Alicia Negrón, Ma. Eugenia Costas, Roberto Salcedo, Joaquín Palacios, Jesús Gracia y Roberto Olayo, por sus valiosos comentarios hechos a este trabajo de investigación.

A las licenciadas Sandra Rosas, Magdalena Sierra y Luz María Escamilla, encargadas de la biblioteca del ICN, por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.

Al Fís. Antonio Ramírez y a Miguel de Icaza, por su apoyo en el aspecto computacional.

A la M. en C. Susana Castillo Rojas, por sus consejos y ayuda.

A la Q. Ernestina Cervera y Q.F.B. Silvia Mendoza, por su colaboración en la determinación de los espectros de RMN ^1H , por su constante apoyo y acertados comentarios.

Al M. en C. Emilio Bucio, por su constante apoyo y ser tan excelente amigo.

Al Sr. Saúl Trujillo del Laboratorio de Macromoléculas, por su valiosa ayuda.

A Bertha Milla, por su ayuda y por ser tan buena amiga.

A mi amiga Salomé De la Parra por su amistad.

Desde que llegué a realizar mi servicio social al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del ICN y tuve la suerte trabajar al lado de una persona tan profesional, apasionada por el trabajo y comprometida con la investigación, no imaginaba la gama de posibilidades que se iniciaban.

Gracias Dra. Guillermina Burillo, por toda su paciencia, su asesoría y por creer en mí, ha sido muy formativo convivir con usted.



Agradezco muy especialmente al Dr. Takeshi Ogawa del Instituto de Investigaciones en Materiales, todo el apoyo y valiosas enseñanzas.

Agradezco a la DGAPA de la UNAM, por haberme distinguido con una beca para realizar mis estudios de Doctorado (1994 - 1996).

Agradezco al Centro de Investigación en Polímeros, por haberme distinguido con el "*Galardón de Excelencia a Estudiantes de Posgrado*".



Esta tesis fue apoyada parcialmente por los proyectos de investigación:

CONACyT: N^o 4264-E9406 “ Síntesis y estudio de materiales orgánicos para aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas y ópticas.”

DGAPA: IN-101793 “Síntesis de nuevos polímeros funcionales por condensación”.

Investigador responsable: Dr. Takeshi Ogawa



I N D I C E

Capítulo 1 INTRODUCCION	1
Capítulo 2 ANTECEDENTES HISTORICOS	5
Capítulo 3 PELICULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	9
3.1 Formación y estabilidad de monocapas	9
3.2 Presión superficial/Isotermas de área	10
3.3 Monocapas mezcladas	16
3.4 Moléculas conocidas para formar monocapas LB	18
3.4.1 Acidos grasos y sus derivados	18
3.4.2 Moléculas que contienen anillos de cinco y seis miembros	21
3.5 Polímeros y materiales polimerizables	21
3.5.1 Polímeros comerciales	21
3.5.2 Diacetilenos	25
3.5.3 Oxiranos	27
3.6 Excepciones	29
3.6.1 Multicapas que no son LB	29
3.6.2 Subfases no acuosas	30
3.7 Perspectivas	31
Capítulo 4 PREPARACION DE PELICULAS LB	35
4.1 Equipo	33
4.1.1 Mecanismos de compresión	35
4.1.2 Medición de la presión superficial	37
4.1.3 Sistemas de control	40
4.2 Consideraciones experimentales en la preparación de películas LB	40
4.2.1 Subfase	40
4.2.2 Ambiente del equipo	41
4.2.3 Preparación del sustrato	42
4.3 Principios de depósito	43
4.3.1 Técnicas experimentales para el depósito de monocapas	46
Capítulo 5 CARACTERIZACION Y PROPIEDADES	51
5.1 Estudios sobre la estructura	51
5.1.1 Evaluación del espesor de la membrana	51
5.1.2 Estructura de la película	53
5.2 Propiedades Ópticas	56
5.2.1 Índice de refracción	56
5.2.2 Efectos no lineales	57

5.3 Caracterización Eléctrica	57
5.3.1 Preparación de la muestra	57
5.4 Otros Fenómenos	58
5.4.1 Propiedades Mecánicas	58
Capítulo 6 POSIBLES APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS LB	61
Capítulo 7 DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
7.1 Síntesis de los monómeros	65
7.1.1 Síntesis de los ácidos <i>meta</i> -Alca-Diilnilbenzoicos	67
7.1.2 Síntesis de los ácidos <i>para</i> -Alca-Diilnilbenzoicos	69
7.1.3 Síntesis de las <i>meta</i> -Alca-diilnilbenzamidas	72
7.1.4 Síntesis de los ácidos 13-Ariltrideca-10,12-Diinoicos	75
7.2 Formación de monocapas L-B	78
7.3 Formación y Polimerización de las Multicapas LB	79
7.4 Caracterización y Propiedades de las Membranas LB	80
Capítulo 8 DISCUSION DE RESULTADOS	83
8.1 Síntesis de los compuestos diacetilénicos aromáticos	83
8.2 Formación de monocapas LB	86
8.2.1 Ácidos <i>m</i> -Alca-Diilnilbenzoicos[194,195]	86
8.2.2 Ácidos <i>p</i> -Alca-Diilnilbenzoicos[194]	91
8.2.3 <i>m</i> -Alca-Diilnilbenzamidas[193]	93
8.2.4 Ácidos 13-Ariltrideca-10,12-Diinoicos[196]	96
8.3 Fotopolimerización de multicapas LB	100
8.4 Propiedades ópticas	113
Capítulo 9 CONCLUSIONES	115
Apéndice A TERMODINAMICA DE SUPERFICIES	121
A.1 La interfase	121
A.2 Termodinámica de Superficie	124
A.3 Películas Superficiales en Líquidos	133
Bibliografía	137

Capítulo 1

INTRODUCCION

Recientemente las películas Langmuir-Blodgett (LB) han recibido mucha atención desde el punto de vista de su funcionalidad.

Las películas LB se construyen a partir de monocapas condensadas sobre una interfase agua-aire por múltiples depósitos sobre un soporte sólido. Esta técnica adquiere importancia por:

- a) Permitir controlar el espesor de la película, debido a que éste depende del tamaño del compuesto usado para formar la monocapa y del número de capas depositadas.
- b) Permitir obtener ensambles moleculares organizados con una orientación molecular bien definida.
- c) Proporcionar películas uniformes.

Actualmente, a partir de las membranas LB, los investigadores están diseñando y estudiando materiales novedosos con potenciales aplicaciones tecnológicas, tales como:

- 1) Aislantes sobre superficies semiconductoras, como en las celdas fotovoltaicas, debido a que el espesor es del orden de nanómetros.
- 2) En microlitografía, debido a la enorme reducción de las dimensiones de los circuitos integrados.
- 3) En microelectrónica.
- 4) En optoelectrónica.

- 5) Fenómenos de adhesión y catálisis.
 - 6) Biosensores.
- etc, etc.

Estos estudios fueron iniciados por Benjamín Franklin, Lord Rayleigh y Agnes Pockels, a finales del siglo pasado[4-6]. La técnica de transferir una monocapa insoluble sobre la superficie acuosa a un substrato sólido fue desarrollada en 1930's por I. Langmuir y K. Blodgett[1-3]. Recientes intentos por usar las monocapas y multicapas LB, para obtener aparatos funcionales, son derivados de los trabajos activos de Kuhn, Möbius y sus colaboradores[5].

Sin embargo, la mayoría de las multicapas LB son preparadas de compuestos de bajo peso molecular, tales como los ácidos grasos de larga cadena alquílica. Los mayores inconvenientes que presentan esas películas son: baja estabilidad térmica y mecánica, además de una baja resistencia a la disolución por solventes orgánicos, los cuales son los mayores obstáculos para aplicaciones prácticas.

La preparación de películas poliméricas LB ha sido empleada para aumentar la estabilidad térmica, mecánica y a la disolución[7]. Las películas poliméricas pueden ser preparadas por la selección de una molécula con una unidad polimerizable (dobles o triples enlaces) que puedan ser convertidos después de la formación de la película, en una estructura polimérica por un tratamiento térmico o por exposición de la película a radiación UV, electrones o γ .

Entre este tipo de compuestos se encuentran los diacetilenos, los cuales contienen dos triples enlaces en su cadena. La polimerización de diacetilenos fue estudiada por primera vez en estado sólido por Wagner[8,9]. Las fotopolimerizaciones de una gran variedad de anfilos diacetilénicos de cadenas alifáticas largas en la forma de películas LB han sido investigadas extensamente en las dos últimas décadas, principalmente por el grupo de Wegner y Tieke[10-12].

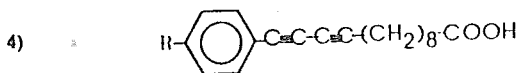
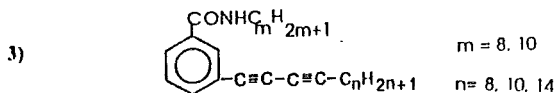
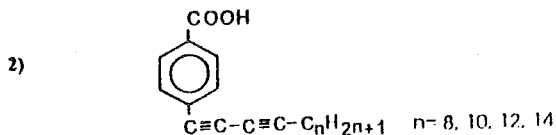
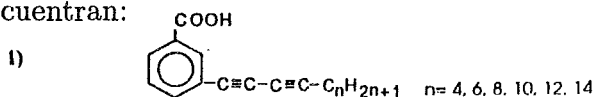
Los polidiacetilenos tanto en la forma de cristales como en la de películas LB han atraído la atención debido a sus superiores suscepti-

bilidades ópticas de tercer orden ($\chi^{(3)}$), con potenciales aplicaciones en electrónica, optoelectrónica y óptica. Se sabe que esos efectos radican en la deslocalización de los electrones π de la cadena polidiacetilénica. Nosotros consideramos que además del grupo polidiacetilénico, la incorporación de un grupo aromático a las películas LB, proporcionaría una estructura primaria para aplicaciones prácticas, ya que se incrementa la conjugación de la molécula.

En este trabajo de tesis intentamos investigar especialmente la influencia que tiene la estructura química sobre la estabilidad de las películas LB, así como sobre su polimerizabilidad, sintetizando nuevos compuestos anfifílicos que posean grupos diacetilénicos y aromáticos simultáneamente, comparando distintos grupos hidrofílicos, sustitución del anillo aromático y longitud de la cadena hidrofóbica, así como estudiar sus mono- y multicapas poliméricas. Este trabajo representa el primer intento para estudiar compuestos diacetilénicos aromáticos.

Considerando lo anterior este trabajo de investigación tiene como objetivos:

1) Establecer la influencia del anillo aromático unido directamente al grupo diacetilénico sobre la estabilidad de las películas LB. Para ello se sintetizaron una serie de compuestos, en donde se comparan distintas longitudes de las cadenas hidrofóbicas y distintos grupos hidrofílicos, entre los que se encuentran:



- 2) Determinar las condiciones óptimas para obtener monocapas estables de los compuestos sintetizados.
- 3) Estudiar la influencia de la estructura química sobre la polimerizabilidad de las películas LB.
- 4) Caracterizar las multicapas poliméricas LB, evaluando sus propiedades de estructura y ópticas no lineales de tercer orden.

Capítulo 2

ANTECEDENTES HISTORICOS

En 1774, Benjamín Franklin[4] leyó un artículo ante la Royal Society, describiendo las consecuencias de derramar aceite de oliva sobre una superficie de un estanque de Londres: “ el aceite, aunque sólo era una cucharadita produjo una calma instantánea en un espacio de varias yardas cuadradas, que se esparció de forma sorprendente, y se extendió de forma gradual hasta alcanzar la orilla protegida del viento, dejando toda aquella parte del estanque, quizá medio acre, tan lisa como un espejo”. Un cálculo a partir de los datos de Franklin proporciona un espesor de 24 \AA para la película de aceite, que es el orden de magnitud correspondiente a la longitud de una molécula de aceite de oliva, lo que indica una película superficial unimolecular.

En 1878, Gibbs publicó su análisis termodinámico de la adsorción y efectos de la tensión superficial[13].

En 1891, Agnes Pockels describió un método para la manipulación de películas aceitosas sobre agua, lo cual permitió la fundamentación para la generación de una investigación fructífera. Aún cuando A. Pockels fue una científica aficionada que llevó a cabo la mayor parte de su trabajo en la cocina[14]. En poco menos de diez años, basado en este tipo de experimentos, Lord Rayleigh propuso que las películas tenían solamente el grosor de una molécula[15].

En la década subsecuente, el interés en las propiedades de las "películas monomoleculares" se incrementó, aún cuando algunos investigadores no estaban de acuerdo en que el grosor fuera realmente de una molécula.

Devaux[16] introdujo métodos experimentales simples, pero elegantes, estudiando varios compuestos diferentes, notando que las películas tenían un comportamiento algunas veces como sólidos y otras como fluidos. Hardy[17] encontró que los aceites que no contenían grupos funcionales polares no se extendían de la misma manera que los aceites animales y vegetales.

Finalmente, en 1917, Irving Langmuir[18], considerado como el padre en este campo por sus contribuciones a la ciencia de superficies, desarrolló conceptos experimentales y teóricos, que fueron capaces de explicar el comportamiento de las moléculas en las monocapas insolubles. Demostró que los ácidos grasos forman películas sobre superficies acuosas, en las cuales las moléculas ocupan la misma área de la sección transversal $\cong 21 \text{Å}^2$ por molécula-, sin que afecte la longitud de la cadena. También concluyó que las moléculas se encuentran orientadas en la superficie del agua con el grupo funcional polar inmerso en el agua y a lo largo la cadena no polar dirigida casi verticalmente desde la superficie. Sus experimentos dan fuerte soporte para considerar la existencia de fuerzas de corto alcance y explica claramente las bases en las cuales ciertas moléculas forman o no películas o monocapas. Para las mediciones, desarrolló una balanza para películas superficiales, con la cual se asocia actualmente su nombre. En este arreglo, un flotador movable separa una superficie de agua limpia del área cubierta con una película; la deflexión del flotador da entonces una medida de las fuerzas involucradas. La fig. 2.1 ilustra esquemáticamente el comportamiento de una monocapa en la balanza de Langmuir, de acuerdo al concepto que él desarrolló.

En 1919, Katherine Blodgett e Irving Langmuir, mostraron que películas monomoleculares de sustancias insolubles tales como ácidos grasos sobre superficies acuosas podían ser transferidas a substratos sólidos (por ejemplo, vidrio o placas metálicas) por un simple pro-

cedimiento de inmersión[18]. Aproximadamente quince años después, Blodgett, anunció la posibilidad de transferir secuencialmente monocapas para formar películas de multicapas -las cuales son universalmente conocidas como películas de Langmuir-Blodgett o simplemente LB[4,19]. La técnica, como la desarrolló primeramente Blodgett, involucra extender la monocapa sobre agua y comprimirla a una presión superficial apropiada, donde las moléculas se empaquetan, manteniendo la presión constante, el substrato sólido, mantenido verticalmente, es sumergido dentro y fuera de la superficie acuosa a través de la película.

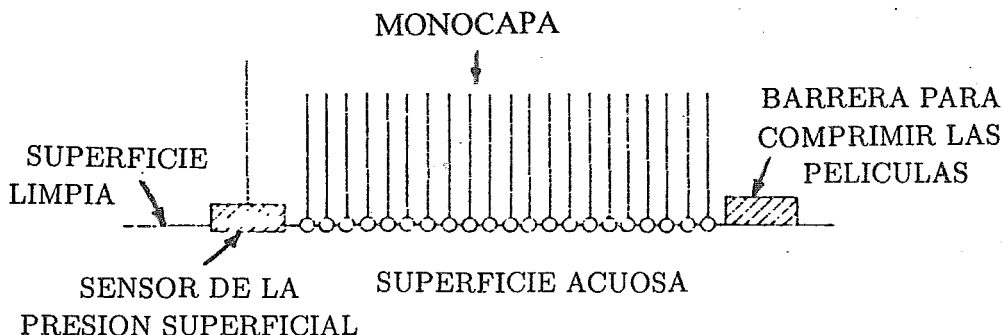


Figura 2.1: Diagrama esquemático de una monocapa en una balanza de películas de Langmuir

Las primeras multicapas estudiadas por Blodgett fueron ácidos grasos saturados de cadena larga, especialmente palmítico (C_{16}), esteárico (C_{18}) y araquídico (C_{20}), éstos se extendían en soluciones acuosas ligeramente alcalinas que contenían concentraciones bajas de cationes divalentes, tales como calcio, bario o cadmio, por lo que los ácidos grasos eran parcialmente convertidos a las sales de los iones divalentes. Entre las películas de Blodgett más estables, reproducibles y más extensamente estudiadas, destacan las de estearato de bario y araquidato de cadmio.

Blodgett aprovechó de los efectos de interferencia óptica para calcular el grosor de las películas construidas (21.5, 24.4 y 27.4 Å por capa, respectivamente, para las sales de calcio de los ácidos grasos de C₁₆, C₁₈ y C₂₀); ésto la llevó a desarrollar la primera aplicación práctica de las películas LB, como vidrios no reflejantes[20].

Por 1940 y finales de 1970's, el interés en las películas L-B para aplicaciones prácticas decayó, pero en los últimos quince años, éste ha resurgido, basicamente por el enorme potencial de nuevas aplicaciones en óptica y microelectrónica; este nuevo interés tiene como resultado una serie de conferencias internacionales[21] y dos libros recientes [6,22] dedicados a esta área. Esto ha permitido también la invención y desarrollo de nuevos aparatos que permitan el rápido y continuo depósito de las películas LB, las cuales podrían ser requeridas para aplicaciones prácticas comerciales a gran escala.

Capítulo 3

PELICULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

3.1 Formación y estabilidad de monocapas

Se emplea el término *películas de Langmuir-Blodgett* (películas LB) para denotar monocapas y multicapas transferidas de una interfase agua-aire (o interfase líquido-gas en general) sobre un sustrato sólido. La película monomolecular en una interfase agua-aire se denota simplemente como *película de Langmuir*. En el *apéndice A* se hace una revisión de la termodinámica de superficies entre dos fases. Para una revisión más amplia puede consultarse el libro de Gaines[4].

De nuestros conocimientos de química sabemos que existen materiales que son solubles en agua y otros que no lo son. Los materiales que son solubles en agua se conocen como *hidrofílicos*, lo cual significa afinidad con el agua, mientras que aquellos que se disuelven en solventes no polares son llamados *hidrofóbicos*, lo cual significa que no hay afinidad con el agua. Los *anfifilos* son moléculas que son insolubles en agua, con un extremo que es hidrofílico, y por tanto, está preferencialmente inmerso en el agua, y otro que es hidrofóbico, el cual preferencialmente reside en el aire (o en un solvente no polar). Un ejemplo clásico de un anfifilo es el ácido esteárico ($C_{17}H_{35}CO_2H$), el

cual tiene una larga "cola" hidrocarbonada ($C_{17}H_{35}$) que es hidrofóbica y un grupo "cabeza", el ácido carboxílico ($-CO_2H$), que es hidrofílico. Dado que los anfifilos tienen un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico, éstos tienden a localizarse en interfase tales como aire y agua, o entre aceite y agua. Esta es la razón por la cual éstos son llamados *tensoactivos* o *sufactantes* (superficie activa).

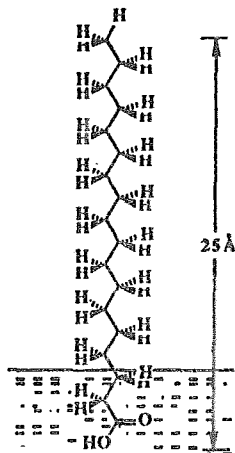


Figura 3.1: Molécula de ácido esteárico en una interfase agua-aire.

La tabla 3.1 resume las propiedades de diferentes grupos hidrofílicos para la formación de monocapas.

3.2 Presión superficial/Isotermas de área

Cuando una solución de ácido esteárico en un solvente inmisible al agua tal como el cloroformo es dispersada en una interfase agua-aire de un contenedor, la solución cubre el área disponible rápidamente. Como el solvente se evapora, la monocapa es formada por la naturaleza anfifílica del ácido esteárico, los grupos hidrofílicos quedan inmersos en la superficie acuosa y los grupos hidrofóbicos fuera, en lo que es llamado un *gas bidimensional*, debido a las distancias relativamente grandes. Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 3.2.

Tabla 3.1 El efecto de diferentes grupos funcionales sobre la formación de películas de de compuestos de C_{16} [4]

Muy débil (no hay película)	Débil (Película inestable)	Fuerte (Película estable con cadenas C_{16})	Muy Fuerte
$-\text{CH}_2\text{I}$ $-\text{CH}_2\text{Br}$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{NO}_2$	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ $-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{COOH}$ $-\text{CN}$ $-\text{CONH}_2$ $-\text{CH}=\text{NOH}$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $-\text{NHCONH}_2$ $-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{SO}_3^-$ $-\text{OSO}_3^-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4^-$ $-\text{NR}_4^+$

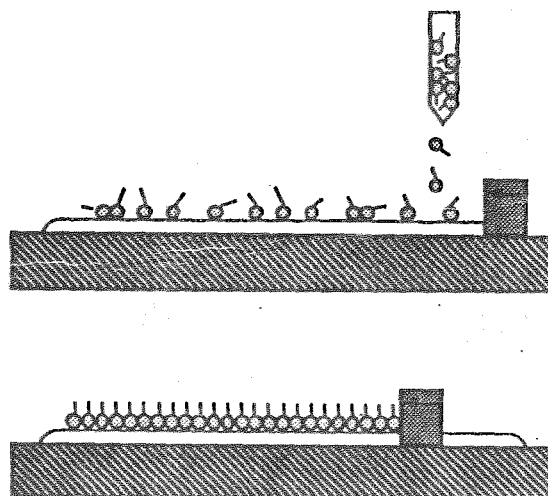


Figura 3.2: Monocapa de ácido esteárico sobre una superficie acuosa: en un gas hidimensional (arriba) y en la forma comprimida (abajo)

Bajo esas condiciones la superficie de la monocapa tiene relativamente poco efecto sobre la tensión superficial del agua. Si se usa una barrera para reducir el área de la superficie disponible para la monocapa, las moléculas ejercen un efecto repulsivo una sobre otra. Esta analogía bidimensional de una presión es normalmente llamada *presión superficial* y es denotada por la letra griega mayúscula (Π).

Para una superficie plana en equilibrio, tiene la siguiente relación

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3.1)$$

donde

γ_0 es la tensión superficial del agua pura y
 γ es el valor de la tensión superficial del agua cubierta con una monocapa.

La presión superficial, por tanto es la fuerza por unidad de longitud de la barrera (en N/m o din/cm). Cuando conocemos el número total de moléculas y el área total que la monocapa ocupa, podemos calcular el área por molécula (Å^2) y construir una isoterma Π -A que describe la presión superficial como una función del área por molécula.

El indicador más importante de las propiedades de la monocapa de un material está dado por la gráfica de presión superficial como una función del área de la superficie acuosa disponible para cada molécula. Esto se realiza a temperatura constante y es por ello que se conoce como presión superficial/isoterma de área, esto se abrevia frecuentemente como "isoterma". Una gráfica típica de presión/isoterma de área para el ácido esteárico se muestra en la figura 3.3

La isoterma nos proporciona información sobre la estabilidad de la monocapa en la interfase agua-aire, la reorientación de las moléculas en un sistema bidimensional, las transiciones de fase y las transformaciones conformaciones.

El área por molécula en el estado gaseoso" es grande, e idealmente en este estado no debería haber interacción (adhesión lateral) entre las moléculas, y por tanto, la presión superficial es baja. (Por ejem-

plo, a $\cong 50 \text{ \AA}^2$, la presión superficial es extremadamente baja, $\cong 0.1 - 0.5 \text{ mN/m}$). Para una fase gaseosa bidimensional, las moléculas deben tener un tamaño despreciable comparado con el área de la interfase, y entonces obedecerá la ecuación $\Pi A = kT$, la cual es la ecuación de un gas ideal bidimensional, donde A es el área por molécula, Π es la presión superficial, y T es la temperatura absoluta. Notar que A es equivalente a V , y Π es equivalente a P es la ecuación de gas ideal.

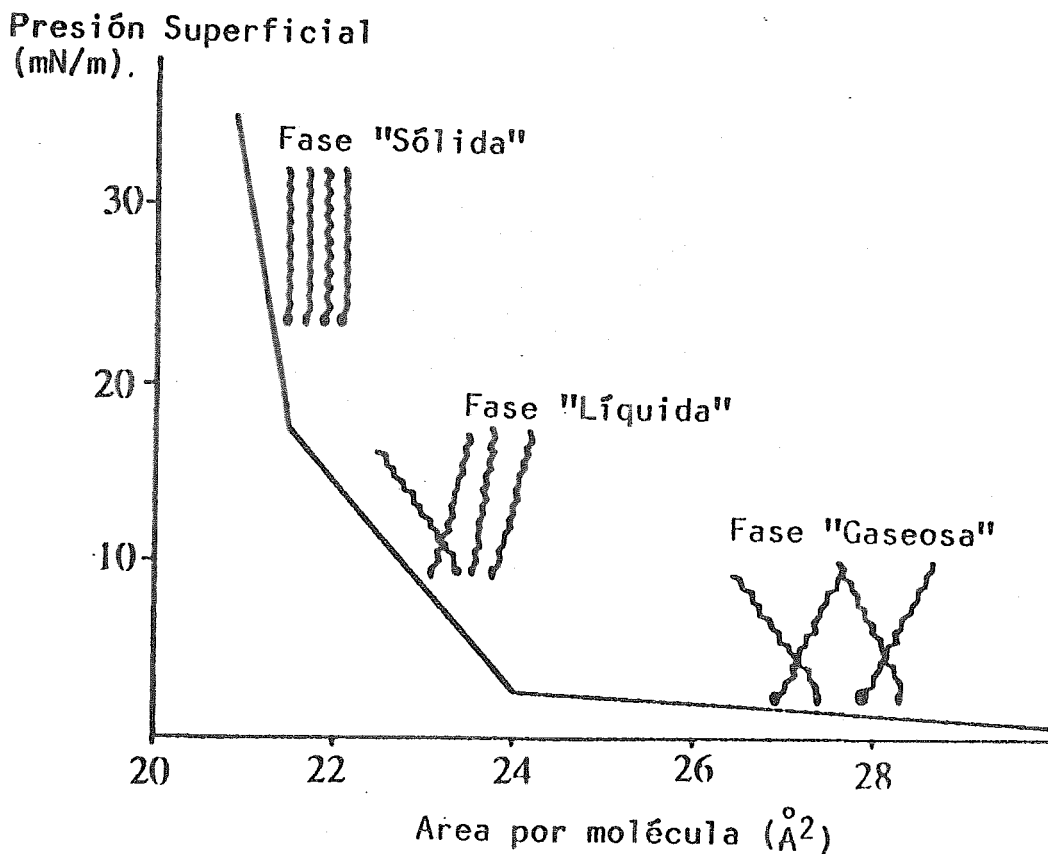
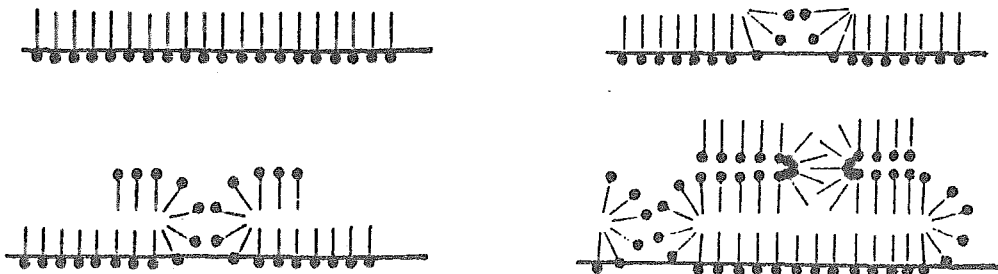


Figura 3.3: Presión superficial/isoterma de área del ácido esteárico

Cuando la barrera se mueve, las moléculas son comprimidas, la distancia intermolecular decrece, la presión superficial se incrementa, y en el caso del ácido esteárico, puede observarse una transición de fase. (Cabe mencionar que hay muchos casos en los que no pueden observarse transiciones de fase). Esta primera transición de fase es asignada a una transición del estado gaseoso" al estado líquido" (también conocido como estado de líquido expandido, LE), el cual ocurre a $\cong 24 \text{ \AA}^2$ para una molécula de ácido esteárico. En la fase líquida, las moléculas de la monocapa empiezan a ordenarse uniformemente. Cuando la barrera continúa comprimiendo la película, puede observarse una segunda transición de fase del estado líquido" al estado sólido" (también conocido como estado de líquido condensado, LC). En este estado, el área por molécula es $\cong 20\text{-}22 \text{ \AA}^2$. Este valor se obtiene cuando en esta porción de la isoterma se extrapola a una presión superficial de cero, la intersección da el área por molécula del ácido esteárico que podría esperarse para un estado hipotético de una capa incompresible totalmente empacada. Este valor de 20 nm^2 /molécula es cercano al que ocupan las moléculas de ácido esteárico en cristales simples, confirmando así la interpretación de una película compacta como un sólido en dos dimensiones.

Si se continúa aplicando presión a la monocapa, cerrando más la barrera, ésta se colapsa debido a la inestabilidad mecánica, observándose un descenso abrupto en la presión superficial, esto ocurre a áreas superficiales más pequeñas (figura 3.4). La presión de colapso (Π_c), es una función de la temperatura, del pH de la subfase, de la temperatura y de la velocidad de la barrera que se empleó para comprimir la monocapa. Hay materiales que muestran dos presiones de colapso u otros en los que no se alcanza a apreciar.



Cuando se estudian moléculas en las cuales la distribución de las cadenas hidrofóbicas causan dificultades en el empaquetamiento se observan diferentes isothermas. Un ejemplo típico se tiene con el ácido oleico y el ácido 2-etilpalmítico (figura 3.5)[29]

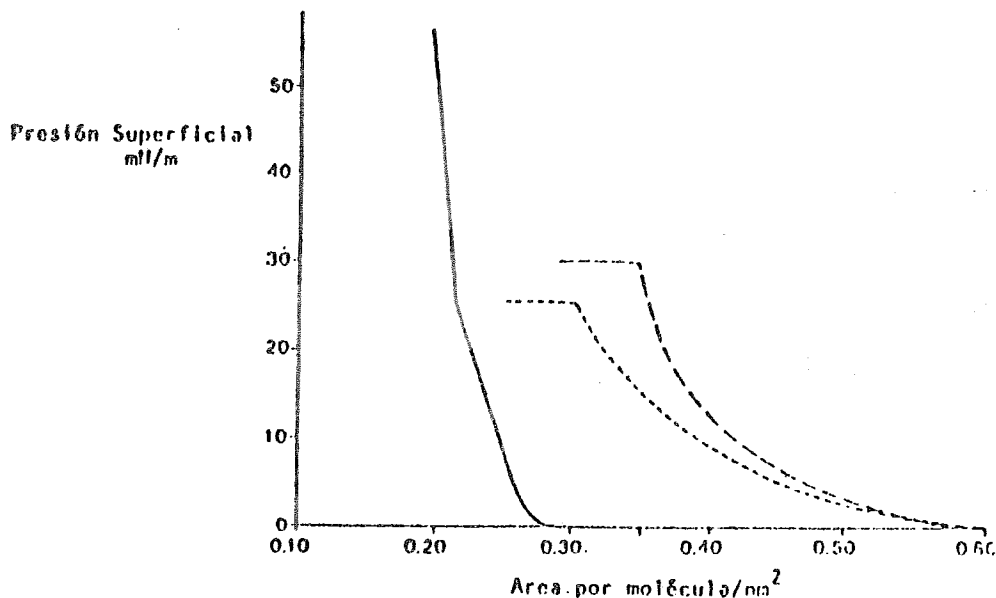


Figura 3.5: Comparación de la presión superficial/isoterma de área del ácido 2-etilpalmítico (· · ·) y el ácido oleico (- - -) con el ácido esteárico (—)[29]

La forma de la isoterma depende de la temperatura y del número de las diferentes transiciones de fase que puedan observarse si la temperatura se varía. Por ejemplo, al estudiar varios homólogos del ácido esteárico, se vió que la reducción en la longitud de la cadena puede, hasta cierto grado, ser cambiada por un incremento en la temperatura. En este sentido, es posible construir un modelo secuencial de isothermas que cubren una rango de temperatura más amplio (figura 3.6)

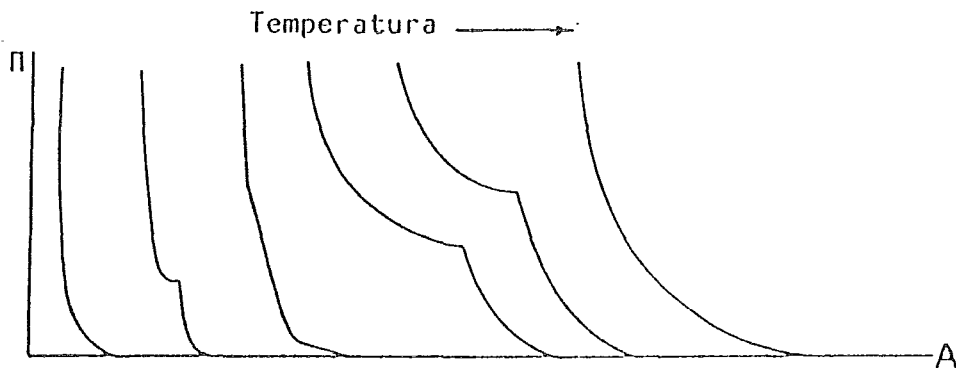


Figura 3.6: Cambio en la forma de las isoterma al incrementar la temperatura[30]

3.3 Monocapas mezcladas

Cuando la mezcla consiste en su mayoría de un solo componente “dopado” con una concentración baja de un segundo material, existe usualmente la duda de que el componente en menor proporción esté realmente disperso en el que se encuentra en mayor proporción, por que ambos componentes son anfífilicos. Es también posible extender monocapas de mezclas sobre una película anterior, tal como el ácido esteárico, con materiales que son o totalmente hidrofóbicos o grandemente hidrofílicos, en este tipo de “monocapa mezclada”, la segunda especie es arrojada hacia la región de la cabeza o de la cola.

Cuando hay dos (o más) componentes principales la cuestión de miscibilidad es un factor. Si los materiales son inmiscibles, los componentes existirán como dominio (figura 3.7) y aquellos que son suficientemente grandes serán representativos del volumen del material (por decir 1 mm por diámetro) y los más pequeños no serán resueltos para la determinación (por decir 0.1 mm de diámetro para las mediciones del potencial de superficie), entonces las propiedades arriba mencionadas serán simplemente un promedio del peso de los valores individuales. Si, por el contrario los materiales son miscibles, las propiedades podrán tener cualquier otro valor. Es por tanto, fácil establecer la miscibilidad en monocapas, por medio de varias mediciones que deben ser tomadas sobre las películas aparentemente inmiscibles para asegurar que la propiedad medida no es fortuitamente el peso promedio.

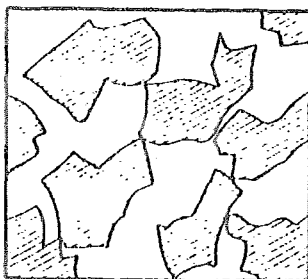


Figura 3.7: Dominios en una monocapa formada de dos componentes inmiscibles (diagramáticamente)

La presión de colapso es frecuentemente una guía útil para conocer a miscibilidad. Si dos componentes inmiscibles tienen presiones de colapso bien definidas y diferentes (determinadas sobre las monocapas separadas) la monocapa resultante deberá iniciar el colapso en un valor mucho menor; si la compresión se continua hasta el dominio del primer material que ha colapsado, la presión superficial debería elevarse hasta que se alcance la presión de colapso más alta (figura 3.8). Una mezcla verdadera dará solamente un colapso simple, probablemente a una presión diferente de cualquiera de los componentes[28].

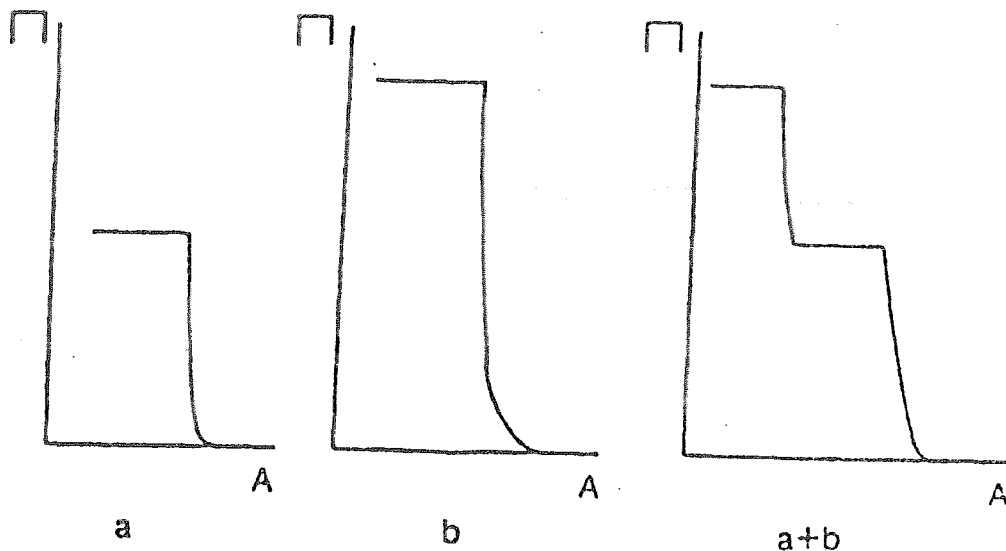


Figura 3.8: Presión superficial/isoterma de área de dos monocapas de materiales inmiscibles con diferentes presiones de colapso y la resultante de la monocapa mezclada

3.4 Moléculas conocidas para formar monocapas L-B

3.4.1 Ácidos grasos y sus derivados

Un ácido graso simple tal como el ácido esteárico consiste de una cadena lineal, saturada y alquílica (C_nH_{2n+1}) terminada por un grupo ácido carboxílico. El grupo carboxílico ($-COOH$) es considerado la parte hidrofílica y los grupos alquílicos son la parte hidrofóbica, y puede esperarse que la hidrofobicidad se incremente con la longitud del grupo alquílico (es decir, el valor de n). Esto es llevado a la práctica, procurando que el pH de la subfase sea suficientemente bajo, y que los ácidos contengan más de 13 átomos de carbono (es decir, $n > 12$), para que

3.4. MOLÉCULAS CONOCIDAS PARA FORMAR MONOCAPAS L-B19

puedan extenderse y formar una monocapa, sin embargo, la estabilidad varía grandemente con la longitud de la cadena[31].

Como su nombre lo implica, estos materiales son todos de carácter ácido; de hecho estos son ácidos débiles y cuando la subfase ha sido acidificada con un ácido mineral a pH 4, su ionización es completamente suprimida así que éstos se comportan como moléculas neutras. A pH más altos (es decir, subfases menos ácidas) la ionización ocurre para formar iones hidrógeno en la subfase y los iones carboxilato ($C_nH_{2n+1}COO^-$) en la película. Aunque el agua pura tiene un pH de 7, el dióxido de carbono de la atmósfera se disuelve en la subfase y lentamente la acidifica a un pH 5.8. El pH al cual la mitad de las moléculas de un ácido están ionizadas se conoce como pK_a del ácido; el valor esperado para el pKA del ácido esteárico en solución es 4.8, pero en la superficie acuosa es desplazado a 5.6, no obstante la situación es además complicada por la presencia de cationes metálicos en la fase acuosa[32].

A $pH < 7$ puede haber otros cationes presentes en la subfase aparte del H. Si esos cationes son monocargados (por ejemplo, Na^+ o K^+) la solubilidad del ácido se incrementa, y pueden ser formadas micelas a menos de que las mediciones sean tomadas muy rápidamente. El jabón es la sal de sodio de una mezcla de ácidos grasos; las películas de jabón y otras moléculas de detergentes han sido extensamente estudiadas en aceite/agua, en la cual una capa de aceite flota en la superficie del agua que estabiliza la monocapa en la interface. Si los cationes son bicargados (por ejemplo, Ca^{++} , Ba^{++} y Cd^{++}) los "jabones" resultantes son insolubles en agua y las monocapas son estables en la interfase aire/agua.

El alcance de la incorporación de iones en la película depender del pH y de la carga del ion incorporado[33].

Las películas rígidas obtenidas cuando hay iones triplemente cargados en la subfase no pueden normalmente ser depositadas por la técnica LB[34]. Concentraciones iguales o menores a 10^{-5} M de Al^{3+} en la subfase pueden impedir el depósito.

Los grupos alquílicos (C_nH_{2n+1}) de los ácidos grasos pueden ser reemplazados por cadenas que contengan uno o más dobles enlaces. Estos grupos insaturados son centros de reactividad química y son particularmente importantes en reacciones de polimerización[35].

El grupo ácido carboxílico puede también ser modificado, por ejemplo, por conversión a un éster ($-COOR$) o a una amida ($-COONH_2$).

Los lípidos son una clase particularmente importante de ésteres de ácidos grasos, debido a que éstos forman la matriz activa de membranas biológicas[36].

Los alcoholes grasos tienen una fórmula general $C_nH_{2n+1}OH$; y las propiedades de su monocapa siguen las mismas tendencias que los ácidos, excepto que éstos no sufren disociación en la subfase. Como en los ácidos, las monocapas son formadas por miembros de series con 13 átomos de carbono o más y la estabilidad se incrementa con la longitud de la cadena. Una diferencia significativa yace en el mecanismo de pérdida de la película; los ácidos carboxílicos pierden material principalmente por disolución en la subfase, mientras que los alcoholes pierden material principalmente por evaporación[37]. Otra diferencia yace en la dificultad en formar multicapas LB de los alcoholes.

Las aminas tienen el grupo cabeza ($-NH_2$). Estas han sido menos estudiadas, pero son de gran interés debido a que son bases, es decir, darán cationes en la presencia de ácidos. En particular, son más estables en las subfases con valores de pH altos y forman fácilmente monocapas expandidas disueltas sobre subfases ácidas[38].

Otros grupos cabeza que han sido estudiados incluyen al óxido de fosfina, varios derivados del ácido fosfórico, óxido de amina y el nitrilo[39].

3.4.2 Moléculas que contienen anillos de cinco y seis miembros

Las moléculas consideradas en esta sección son todas aromáticas, esto es, contienen un anillo de cinco o seis miembros que está totalmente insaturado, es decir, contiene tres dobles enlaces (si se trata de un anillo de seis miembros) o dos dobles enlaces y un par electrónico no apareado de un átomo de N, O o S (si se trata de un anillo de cinco miembros). El compuesto aromático típico es el benceno con un anillo de seis miembros; varios anillos pueden estar unidos como en el antraceno o bien cadenas alifáticas pueden reemplazar a los átomos de hidrógeno. Los anillos aromáticos son hidrofóbicos (aunque no tanto como las cadenas alquílicas que contienen el mismo número de átomos de carbono) y requieren la unión de grupos hidrofílicos para que se expandan en la superficie acuosa[40].

Anillos conteniendo átomos diferentes al carbono son llamados heterocíclicos. Reemplazar uno de los átomos de carbono en un anillo de benceno por un átomo de nitrógeno da a la molécula mucha más hidrofiliidad, y si el nitrógeno está cuaternizado por la adición de otro grupo, llega a cargarse y puede actuar como un grupo cabeza polar muy efectivo[41].

3.5 Polímeros y materiales polimerizables

3.5.1 Polímeros comerciales

Los polímeros pueden ser extendidos en las soluciones de la misma manera que los materiales monoméricos. Si hay suficientes grupos hidrofílicos para permitir el extendimiento pero insuficientes a causa de la solubilidad, pueden obtenerse monocapas estables. Los requerimientos estructurales para los polímeros son menores, y por tanto una amplia gama de materiales han sido examinados, incluyendo a los poliacrilatos[42-43], polimetacrilatos[44], poli(vinil butiral)[45], poli(vinil metil eter)[46], poli(vinil acetato)[47], poli(fluoruro de vinilo) y poli(fluoruro

de vinildeno)[48] y copolímeros de silicón[49]. La mayoría de los trabajos se han centrado en estudios de propiedades fisicoquímicas de los materiales y la relación entre soluciones bi y tri dimensionales de polímeros. Los polímeros muestran los mismos tipos de comportamiento que los monómeros; por ejemplo, forman películas expandidas y condensadas pero no muestran marcadas transiciones de fase. La compresibilidad de las películas condensadas varía marcadamente con la temperatura[42]. Monocapas mezcladas de polímeros compatibles pueden ser formados, así como monocapas mezcladas de polímeros y moléculas simples, tales como el poli(vinil estearato) y el ácido esteárico[50].

Puede extrañarnos que no fue sino hasta recientemente que los polímeros comerciales fueron depositados por la técnica L-B. Parte de la explicación puede yacer en el hecho de que muchas películas poliméricas son tan rígidas que cualquier intento al sumergir un substrato conduce a un hoyo en la monocapa. Sin embargo, Hodge, Tredgold y colaboradores[51] han reportado que las propiedades de la monocapa de una serie de copolímeros pueden exitosamente ser depositadas como multicapas L-B. Estos materiales son formados por una copolimerización del anhídrido maléico con una gama de compuestos conteniendo un doble enlace terminal. El polímero resultante puede ser transformado además para dar distintas variaciones en el grupo hidrofílico.

Uno de los requerimientos estructurales de los polímeros para dar películas estables y un buen depósito son: tener una cadena polimérica principal con grupos hidrofílicos regularmente distribuidos en intervalos cortos a lo largo de ésta; si hay secciones largas sin tales grupos, entonces éstos tenderán a formar lazos mal definidos en la superficie acuosa (figura 3.9). Los grupos cola hidrofóbicos de la estructura polimérica tienen una influencia marcada sobre las propiedades de la monocapa, pero en general hay muchas más tolerancias en la variación estructural que con los sistemas[52-53].

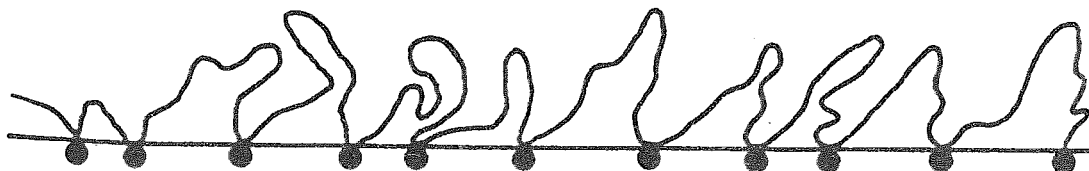


Figura 3.9: Un polímero con grupos hidrofílicos ampliamente espaciados que formará lazos irregulares sobre la superficie acuosa

Los copolímeros del anhídrido maleico son particularmente útiles debido a su distribución regular de grupos cabeza hidrofílicos, lo cual permite obtener diversos arreglos estructurales. El grupo cabeza del anhídrido da películas de gran área las cuales lentamente hidrolizan al diácido. Los diésteres colapsan, presumiblemente debido a que el grupo cabeza es insuficientemente hidrofílico, pero la amida del ácido y el éster del ácido, dan películas compactas muy estables. El éster del ácido es generalmente preferido, ya que la amida del ácido es menos soluble en solventes como el acetato de etilo o el formiato de etilo[54].

De la amplia gama de grupos cola investigados, quizá los más interesantes son los compuestos que contienen cristales líquidos (figura 3.10). Estos materiales han sido depositados como películas L-B (por lo menos 400 capas). Es importante notar que pequeñas variaciones en la estructura en esos polímeros (figura 3.10b y 3.10c) causan grandes cambios tanto en la forma de depósito como en la forma de la isoterma. Todos estos polímeros dieron películas de muy buena calidad.

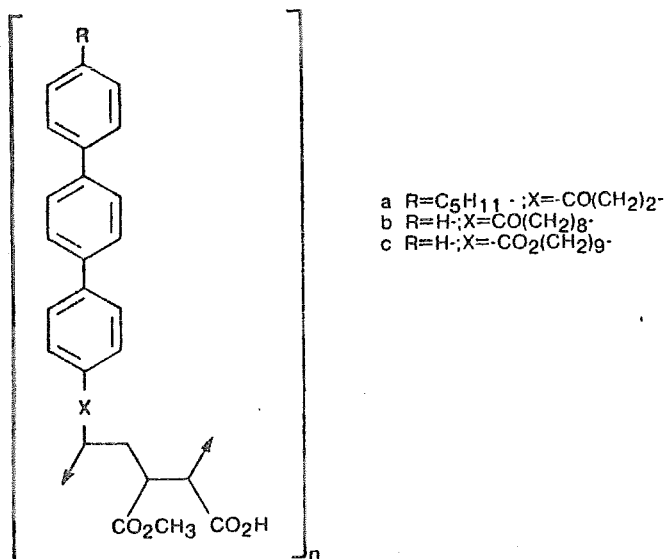


Figura 3.10: Cristales líquidos poliméricos

Los estudios de rayos X[55] han indicado que el empaquetamiento de polímeros aromáticos con grupos X es totalmente cerrado, mientras que en los alifáticos con grupos X tienden a dar películas con mucho mayor volumen libre. En ambos casos, hay una capa con estructura bien definida.

Algunos derivados de la celulosa han sido también depositados en substratos[56]. Estos forman películas extremadamente rígidas y el depósito se realizó por una técnica de desplazamiento horizontal. Aunque los acrilatos y los metacrilatos han sido reportados como menos convenientes para el depósito que los copolímeros del anhídrido maleico.

Un método novedoso[57] para preparar un monocapa de un polímero involucra extender una monocapa de una molécula precursora monomérica (figura 3.11a), que tenga largas cadenas adheridas a los grupos reactivos de cualquier lado del anillo. La subfase es una solución ácida diluida de una diamina aromática (figura 3.11b), la cual reacciona lentamente para dar una película polimérica de PPTA (figura 3.11c). Este polímero no puede ser extendido de otro modo sobre la superficie acuosa; las cadenas largas sirvieron para estabilizar la monocapa y fueron eliminadas como aminas durante la reacción y disueltas en la subfase ácida. Las multicapas han sido depositadas pero no han sido extensamente investigadas.

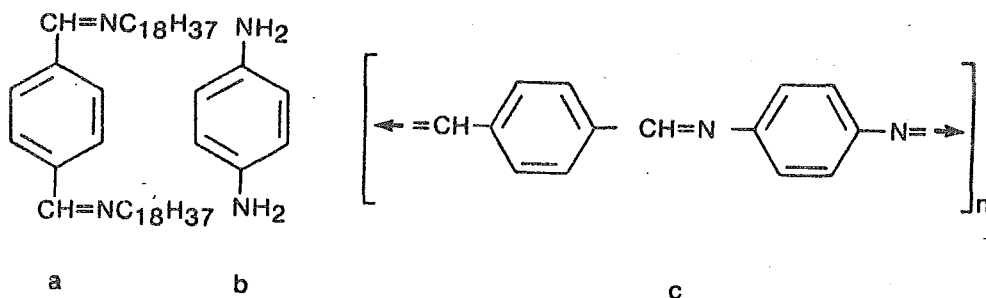


Figura 3.11: (a) La monocapa reacciona con fenilendiamina, (b) en la subfase da una película polimérica de PPTA, (c) la cual no es más larga que la cadena substituida

3.5.2 Diacetilenos

De todas las clases de materiales investigados para la polimerización en forma de monocapas y de películas L-B, los diacetilenos han sido

los más ampliamente estudiados. Tienen la fórmula general $R-C\equiv C-C\equiv C-X$ y polimerizan rápidamente por radiación γ o UV (fig. 3.12). Aunque el efecto de la reacción es similar a la adición de dobles enlaces, pero hay importantes diferencias. El intermediario es un carbeno, con dos electrones desapareados sobre el átomo de carbono, y la reacción procede tan rápidamente que el oxígeno no es problema. La polimerización ocurre en cristales de diacetilenos sencillos siempre y cuando los tamaños y las formas de los grupos R y X tengan una orientación conveniente para que reaccionen[58]. El polímero formado es de gran interés debido a que conserva la estructura cristalina del monómero, a causa de la cadena altamente conjugada.

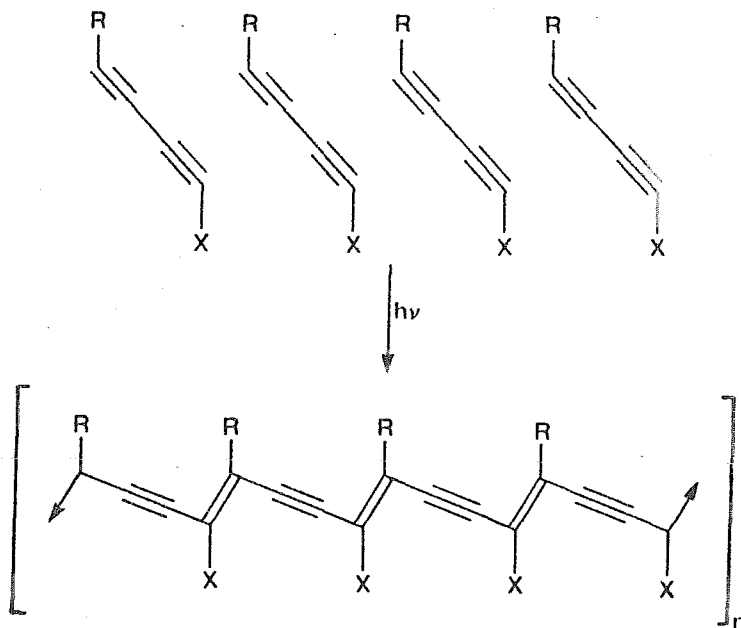


Figura 3.12: Polimerización de diacetilenos

Se han preparado cadenas largas de diacetilenos con grupos hidrofílicos sobre uno de los extremos para estudios de LB[59], tales como $C_{12}H_{25}-C\equiv C-C\equiv C-X$ donde $X = COOH$ [11], CH_2OH , ambos dan capas tipo Y de buena calidad; el segundo material es una excepción a la regla general acerca del pobre depósito de los alcoholes. Las películas LB polimerizan rápidamente para dar películas coloreadas (usualmente

amarillas) las cual son inusualmente rígidas y resistentes a los solventes. La habilidad de los diacetilenos para polimerizar en películas de LB está gobernada por una serie de reglas similares a aquellas que determinan la polimerización en cadena[61-62].

Las monocapas y multicapas de los diacetilenos y sus polímeros no son cristales simples, ya que consisten en un arreglo de dominios bidimensionales. Estas pueden ser observadas por difracción de electrones[60] o por microscopía óptica de luz polarizada[63]. Es importante remarcar que una monocapa simple de un polímero puede ser examinada por esta técnica óptica claramente, y esto ha facilitado el estudio de los factores que influyen en el tamaño del dominio. Los dominios parecen ser formados durante el extendimiento y la compresión de la monocapa y permanecen constantes durante la inmersión y la polimerización, a menos de que se use una velocidad de inmersión excesiva[64]. Parece que la vibración debida al mecanismo de inmersión del substrato puede causar algunos rearrreglos en las monocapas de los diacetilenos y puede conducir a variaciones en la extensión del área sobre la superficie acuosa durante la polimerización[65].

La estructura del dominio es un factor limitante para la utilidad de los diacetilenos en resistir rayos de electrones; la polimerización tiende a continuar la extremidad del dominio tanto que podría ser deseable obtener tamaños de dominios substancialmente más pequeños al rango que normalmente es observado 0.5 - 300 μm . Las aplicaciones ópticas[66], sin embargo, requiere del tamaño del dominio tan grande como sea posible, y ésto ha sido obtenido por la aplicación de un campo eléctrico[67] de tan sólo 10^4 V/m por encima de la superficie acuosa, lo cual incrementa el tamaño del dominio en el orden de 1 mm.

3.5.3 Oxiranos

Un oxirano es un anillo de tres miembros que incluye un átomo de oxígeno. Es más comunmente llamado un epóxido y este agrupamiento es bien conocido por entrar en reacciones de polimerización cuando son catalizados convenientemente. Hay un cambio relativamente pequeño

en el volumen durante la polimerización de un oxirano (figura 3.13), ya que la apertura del anillo del oxirano permite un incremento en el volumen el cual se compensa por la pérdida de volumen debida a la unión de las moléculas contiguas.

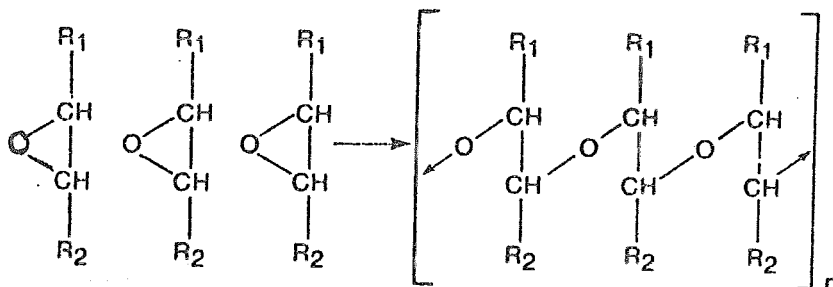


Figura 3.13: Polimerización de un anillo de oxirano

Las películas LB son una cadena larga del oxirano (figura 3.14) que han sido polimerizadas por irradiación con un haz de electrones y degradada por dosis más altas de este mismo. Aunque el cambio de volumen ofrece la promesa de estructuras libres de defectos, la sensibilidad del haz de electrones[68] de estos compuestos parece ser demasiado baja para aplicaciones.

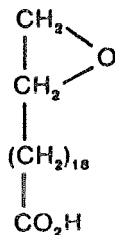


Figura 3.14: Polimerización de oxirano por irradiación con electrones

3.6 Excepciones

3.6.1 Multicapas que no son L-B

Sagiv y colaboradores[69-71] han hecho una investigación novedosa sobre la construcción de multicapas por adsorción sucesiva y la reacción de la moléculas apropiadas; el tipo de materiales usados y las estructuras se muestran en la figura 3.15.

Las moléculas adsorbidas forman una monocapa sobre la superficie; el grupo cabeza del triclorosilano reacciona con el sustrato par dar una unión química permanente, y cada capa subsecuente está químicamente unida a la anterior en una forma muy similar al usado en sistemas para la síntesis de proteínas.

La estructura tiende a deteriorarse muy rapidamente cuando el número de capas se incrementa. Uno de los otros problemas aparentes con la técnica es que el grupo cabeza reactivo es significativamente más largo que la cadena de carbonos, por lo que el empaquetamiento es menos cerrado que en una película LB.

Las moléculas que llegan a ser adsorbidas están restringidas para reaccionar con grupos específicos sobre el sustrato, y una vez que reaccionaron no puede ya moverse. Uno esperaría que esto permitiría la obtención de estructuras diferentes de las que se tiene por depósito de una monocapa LB, donde las moléculas están libres para ajustarse en distintas posiciones para aumentar el empaquetamiento total.

Por el momento podemos concluir que hay varios casos en los que es útil emplear la técnica de adsorción-reacción para poner una capa sencilla, la cual esté firmemente unida al sustrato, sin embargo, la técnica de inmersión es necesaria para la preparación de películas depositadas de más de tres capas y donde el ordenamiento y la calidad de las películas es importante.

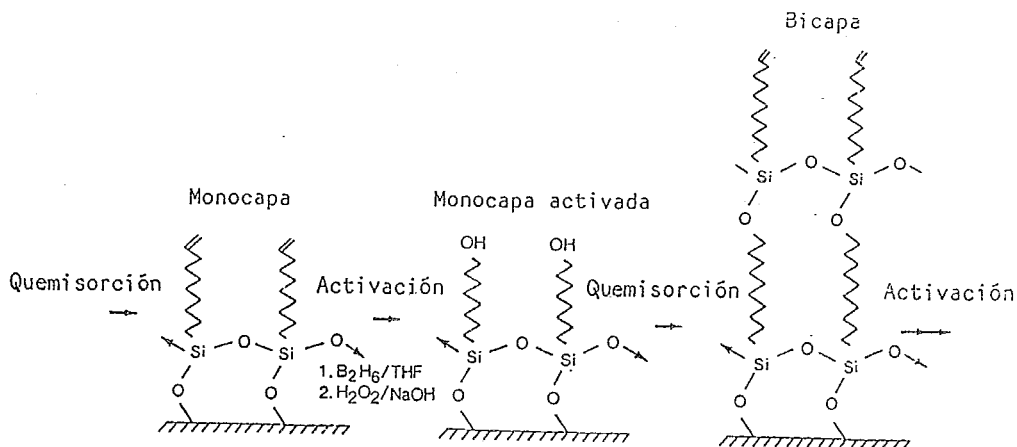


Figura 3.15: Preparación de multicapas poliméricas unidas químicamente empleando la técnica de Sagiv

3.6.2 Subfases no acuosas

El agua ofrece múltiples ventajas para utilizarse como subfase, sin embargo, pueden emplearse mezclas de agua con otros solventes, tales como el glicerol[72], el etanol, el butanol o el hexanol[73, 74]. El glicerol puro ha sido recientemente usado como una subfase con el acetonitrilo como solvente extendedor[75], pero debido a la alta viscosidad del glicerol la velocidad de compresión puede ser muy lenta. Las subfases de mercurio tienen una tensión superficial mucho más alta que el agua, por lo que el problema de que las soluciones de materiales orgánicos no se eleven, se soluciona con la adición de estándares como el ácido esteárico y para materiales solubles en agua con el ácido benzoico, para formar películas.

Es difícil que llegemos a encontrar una subfase mejor que el agua, ya que ésta es barata, abundante y relativamente fácil de purificar.

3.7 Perspectivas

Hemos visto que existe una amplia variedad de grupos hidrofílicos que resultan útiles para la formación de películas de Langmuir y un número más pequeño para el depósito LB. Hay algunas limitantes en el grupo cola, el cual debe tener una longitud suficiente para tener un carácter hidrofóbico.

Otra área que está en sus incios es el estudio del depósito de polímeros comerciales. El grupo de Tredgold ha sido pionero en este campo y están estableciendo las reglas generales en esta área. Indudablemente habrá que hacer estudios más amplios sobre los polímeros del anhídrido maleico y otros polímeros diseñados para la inmersión. La ruta alternativa para la formación de polímeros es por medio del depósito de monómeros y la subsecuente polimerización. Esto ha sido estudiado más ampliamente pero unicamente con un pequeño grupo de polímeros.

Capítulo 4

PREPARACION DE PELICULAS LB

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) fue la primera que permitió a los químicos la posibilidad para construir ensambles ordenados a nivel molecular. En este capítulo se revisarán brevemente los cuidados y precauciones que se deben de tener en la preparación de las películas LB, así como los principios de depósito.

4.1 Equipo

Fue Agnes Pockels quien fue la primera en diseñar un equipo con una barrera para la manipulación de la película en una interfase agua-aire[15]. Desde entonces, los contenedores han evolucionado considerablemente. Hoy, los contenedores están completamente computarizados[77]. En la figura 4.1 se presenta una descripción esquemática de un contenedor.

En este esquema, a es el baño, usualmente hecho de Teflón; b es una barrera móvil que permite el control de la presión aplicada sobre la monocapa; c , es un motor que mueve la barrera; d , es un dispositivo de control que obtiene información del sensor de presión sobre la superficie acuosa y controla la presión; e , es una balanza que mide la

presión superficial; f , es un motor con una caja de cambios que baja y sube el sustrato; y g , es un sustrato sólido.

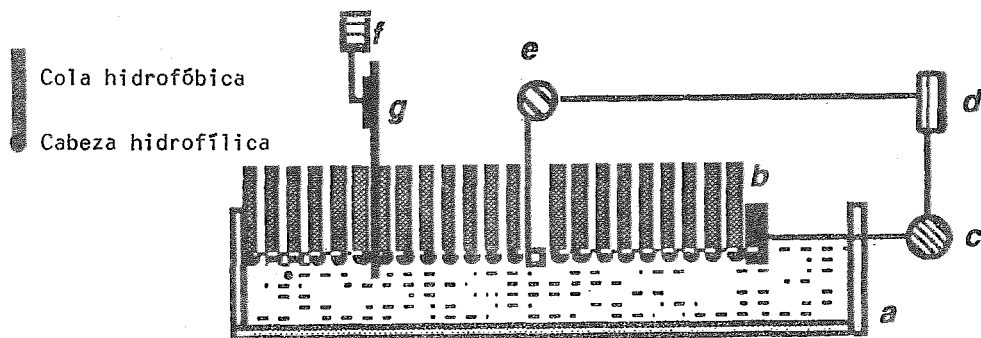


Figura 4.1: Equipo para depósito de monocapas sobre sustratos sólidos

El desarrollo de equipos totalmente automatizados para construir capas monomoleculares y multicapas empezó a mediados de los 1970's[78]. Desde entonces ha habido un continuo interés por desarrollar equipos que permitan depositar películas con una mejor calidad. El interés de los científicos por construir ensambles orgánicos de moléculas grandes y polímeros para formar películas muy viscosas ha traído la necesidad de desarrollar equipos que controlen la temperatura. Estos equipos permiten entender las transiciones de fases en las películas LB, lo cual proporciona una información más completa de la isoterma; estos también permiten el depósito de compuestos que no forman películas LB a temperatura ambiente[79].

La necesidad de construir películas orgánicas no-centrosimétricas para aplicaciones ópticas no lineales, trajo la necesidad de desarrollar equipos con dos baños, en los cuales una película de una molécula A se forma en un baño, y una película B en el otro. Diferentes geometrías y

mecanismos han sido sugeridos[80, 81].

En cuanto al baño del equipo, éste debe de ser de un material de de preferencia inerte e hidrofóbico para facilitar su limpieza. Los baños de vidrio no son completamente inertes y pueden reaccionar con la subfase acuosa y con el tiempo el agua se puede contaminar con impurezas provenientes de éstos. Las interacciones entre el vidrio y el agua son complejas y dependen de la composición exacta del vidrio y del pH del agua. Algunos materiales de uso común ara contenedores son materiales plásticos, nylon[82], polietileno[83], politetrafluoroetileno[84], etc., lo importante es que sean materiales hidrofóbicos.

4.1.1 Mecanismos de compresión

A continuación se muestran diversos mecanismos de compresión que se utilizan para el depósito de membranas de LB, (ver figuras de la 4.2 a la 4.6).

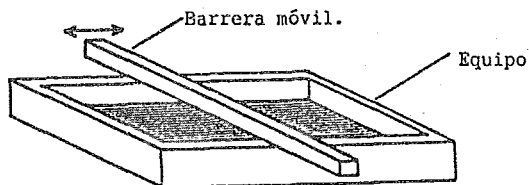


Figura 4.2: Equipo de LB con barrera móvil[85, 86]

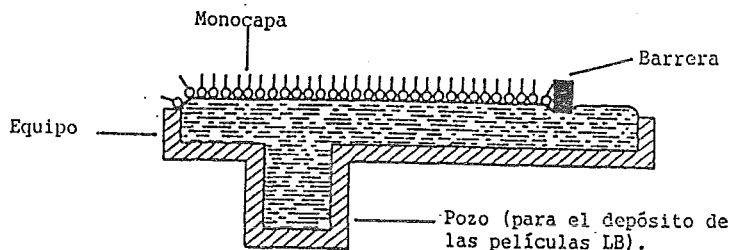


Figura 4.3: Sección transversal de un equipo con "pozo" el cual facilita el depósito de las películas LB[87]

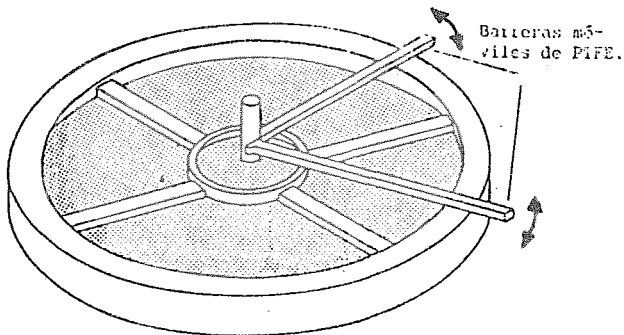


Figura 4.4: Versión simple de un equipo en forma circular con multi-compartimientos[88, 89]

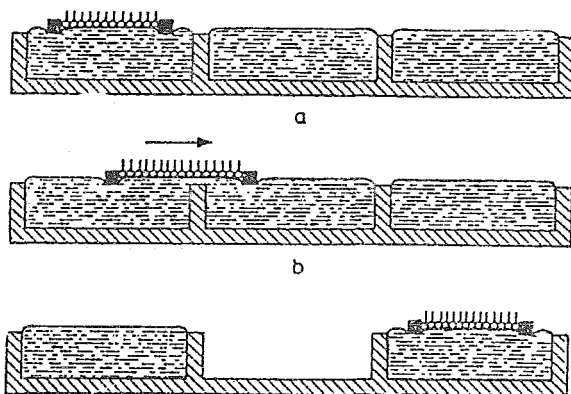


Figura 4.5: Manipulación de la monocapa utilizando un equipo de multicompartimientos[90, 91]

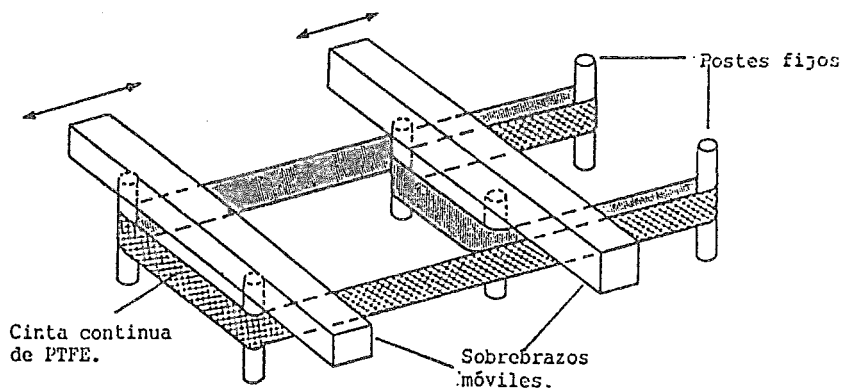


Figura 4.6: Diagrama esquemático de un sistema de barrera de com-

4.1.2 Medición de la presión superficial

Hay dos diferentes mecanismos o técnicas fundamentales para la medición de la presión superficial: la balanza de Langmuir y el plato de Wilhelmy.

El método de Wilhelmy es una técnica diferencial con una sensibilidad del orden de 10^{-3} mN/m; una porción limpia de la superficie de la subfase cubierta por la monocapa es separada del área de la subfase por partición y la fuerza que se necesita para hacer esto es la que se mide. La partición usualmente consiste de un flotante móvil, conectado a una balanza convencional en la cual se determina la magnitud de la fuerza.

En el método de Wilhelmy[93], la fuerza se determina por medio de la tensión superficial en un plato (plato de Wilhelmy) o bien, en otro objeto suspendido que es inmerso parcialmente en la subfase; esto se puede comparar con una medida absoluta en una superficie limpia. La sensibilidad de la técnica es aproximadamente 5×10^{-3} mN/m[94]. La figura 4.7 muestra el diagrama donde se ve este tipo de arreglo. Las fuerzas que actúan en el plato son la de la gravedad, la tensión superficial y la fuerza de flotación debida al agua desplazada hacia arriba.

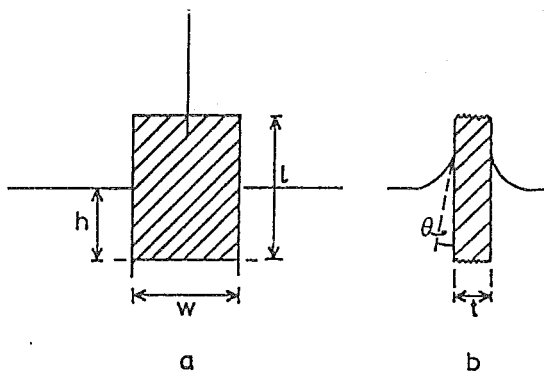


Figura 4.7: Diagrama que muestra las fuerzas que actúan sobre el plato de Wilhelmy: a) vista frontal, b) vista lateral

Para un plato de medidas rectangulares: l , w , y t , y para un material de densidad ρ_P , sumergido a una profundidad h , en un líquido de densidad ρ_L , la fuerza neta hacia abajo F está dada por:

$$F = \rho_P g l w t + 2\gamma(t+w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (4.1)$$

donde

γ es la tensión superficial del líquido,

θ es el ángulo de contacto en el plato sólido,

g es la constante de la gravedad.

Se requiere mantener el plato húmedo en el líquido y así medir el cambio de la fuerza F del plato estacionario o el cambio en la altura h para una fuerza constante aplicada, cuando la tensión superficial es alterada. El cambio en la fuerza, Π , está relacionado con el cambio en la tensión superficial, $\Delta\gamma$, por la ecuación:

$$\Delta\gamma = \Delta F / 2(t+w) \quad (4.2)$$

si el plato fuera lo suficientemente delgado para que $t \ll w$, entonces:

$$\Delta\gamma = \Delta F / (2w) \quad (4.3)$$

Se debe hacer notar que en los experimentos de monocapas, es normal referirse a mediciones de presión superficial. Esta, Π , es generalmente considerada igual a la reducción de la tensión de superficie del líquido puro:

$$\Pi = -\Delta\gamma \quad (4.4)$$

Sin embargo, el método de Wilhelmy presenta varias desventajas. El principal problema consiste en la medición del ángulo de contacto del líquido en el plato. Este ángulo debe conocerse para explicar la ecuación 4.1 y no debe de cambiar durante el experimento, pero esto es difícil de mantener cuando la monocapa se empieza a depositar en el plato. Para evitar esto, se pueden escoger materiales apropiados para el plato, tales como cuarzo, vidrio, mica o platino, estos materiales disminuyen el problema anterior. Uno de los mejores materiales es el papel filtro. Obviamente, se debe de usar un plato fresco para cada ex-

perimento, minimizando la contaminación y evitándose así problemas posteriores, ver figura 4.8.

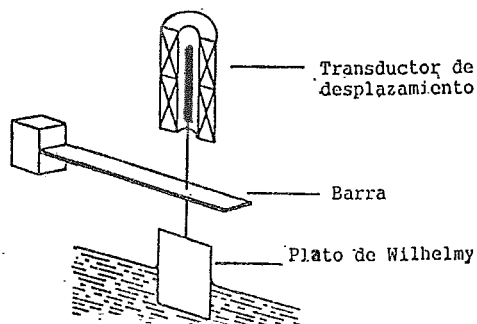


Figura 4.8: Sistema del plato de Wilhelmy para la medición de la presión de superficie

La balanza de Langmuir dirige corrientes o “chorros” de aire a la superficie del agua entre el flotador, que es un papel encerado, y los lados del contenedor de la subfase, la figura 4.9 nos muestra el equipo que se utiliza para esta técnica.

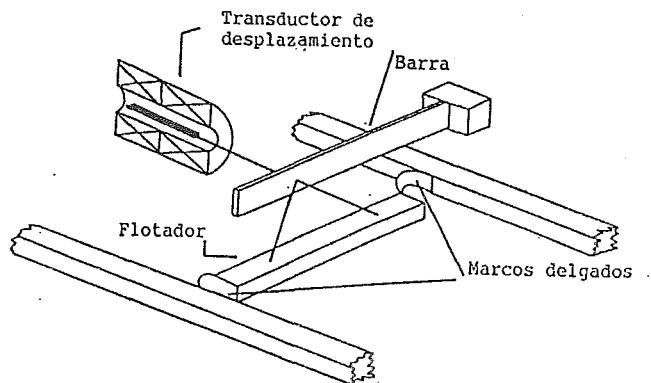


Figura 4.9: Sistema de la balanza de Langmuir para la medición de la presión superficial

4.1.3 Sistemas de control

Para el depósito de las capas LB en un soporte sólido, es importante no sólo saber medir la presión superficial de la monocapa, sino también controlar ésta. En este sentido, debe mantenerse una posición constante en la isoterma mientras el material se remueve de la superficie de la subfase. Los sistemas comerciales de control de equipos de LB, son capaces de mantener la presión superficial constante en un rango aproximado de 0.1 mN/m.

Es importante controlar el pH para el depósito de diferentes tipos de monocapas. También el estado termodinámico de una monocapa particular puede cambiar con una variación en la temperatura[95]. Para controlar el pH, se puede poner de una manera permanente un electrodo en la solución y para controlar la temperatura, se puede utilizar un baño de agua a temperatura constante o bien utilizando una base con termostato. En cualquier caso, se debe minimizar la presencia de corrientes de convección en la subfase.

4.2 Consideraciones experimentales en la preparación de películas LB

4.2.1 Subfase

Se han hecho numerosos experimentos de capas monomoleculares con diferentes subfases, tales como agua, mercurio[96], hidrocarburos, glicerol[97], etc., sin embargo la mayoría de los trabajos se realizan utilizando el agua como subfase.

La calidad del agua utilizada en capas LB es de gran importancia[95]. La cantidad (espesor) de monocaps formadas es generalmente de orden de microgramos, en cambio el volumen de la subfase puede ser hasta de litros. Por lo que una cantidad de impurezas del orden de ppb. (10^{-9}) en la subfase pueden ser un serio problema. Por ejemplo, se ha demostrado que la presencia de cationes, en concentraciones menores a

10^{-8}M , afectan las capas de ácidos grasos en la superficie del agua[98]. Lo que normalmente se acepta es usar agua que ha sido doblemente destilada en un equipo de vidrio o de cuarzo, utilizando permanganato de potasio como agente oxidante para oxidar las moléculas orgánicas[99]. También se puede utilizar agua desionizada, este tipo de agua reduce los contaminantes iónicos a un nivel aceptable, sin embargo, pueden aparecer impurezas orgánicas en la superficie, lo cual afecta el comportamiento de las monocapas en la superficie de agua. Una vez que se ha logrado reducir al mínimo los contaminantes del agua, el manejo de ésta es también importante. El agua recién destilada es estéril, pero no dura mucho tiempo así, a menos que se tenga un almacenamiento muy cuidadoso. Por otro lado, al estar en contacto con la atmósfera, el agua absorbe dióxido de carbono y cambia el pH.

Investigaciones sobre monocapas y sobre el depósito de las mismas han revelado que usualmente se requiere de la adición de otros materiales a la subfase, ya sea para variar el pH o producir la formación la formación de alguna sal en la monocapa. En todos los casos, se debe de tener sumo cuidado para asegurarse que las sustancias adicionadas a la subfase no sean una fuente de contaminación, esto se logra utilizando productos químicos de las más alta calidad.

4.2.2 Ambiente del equipo

Hay un gran número de factores que pueden afectar el arreglo regular de las moléculas en una monocapa compacta. Cualquiera de estos factores pueden deteriorar la calidad del depósito de las capas LB. Probablemente los parámetros más importantes, además de la temperatura, son la vibración, la contaminación por aire y la luz ambiental. El grado de aislamiento requerido, dependerá de la localización del equipo. Muchas veces es necesario poner el equipo en un soporte sólido o antivibracional, los aislantes neumáticos son comunmente usados, también se utiliza algo que es bastante bueno y económico: consiste en una tabla rígida soportada por un material de burbujas de polietileno, (el que se utiliza generalmente para empaques). La contaminación por aire es difícil de evitar, pero se pueden tomar precauciones tales como cubrir el equipo,

o poner un limpiador microelectrónico de ambiente. También es importante que los operadores del equipo tengan precaución utilizando batas, guantes (de fibras sintéticas como poliéster o nylon), e incluso mascarillas para evitar contaminaciones de la subfase.

El control de la luz ambiental es necesario sólo para ciertos materiales[100]. Por ejemplo, diacetilenos afillicos pueden polimerizar en la monocapa si se irradian con luz ultravioleta[101]. Por otro lado, si se desea polimerizar la membrana, esto se puede hacer instalando una lámpara de UV arriba de la superficie de la subfase, así incluso, se tendrá una polimerización controlada.

4.2.3 Preparación del sustrato

Las monocapas ya condensadas se pueden transferir a una gran variedad de sólidos. Algunos de estos sustratos se utilizan simplemente como soportes inertes para capas LB; otros son parte integral del sistema que se va a estudiar, ejemplo: electrodos metálicos, o semiconductores para medidas de conductividad. Para la producción de sistemas de multicapas, la adhesión de la primera capa al sólido es particularmente crítica, y por lo tanto, este paso debe de ser controlado con sumo cuidado. Hay muchos parámetros asociados con la superficie del sustrato que influyen en el depósito. Por ejemplo, la composición química exacta en capas de óxidos afecta el intercambio de iones en el depósito de la primera capa. Por otro lado, un pobre depósito provoca la recrystalización de la monocapa. La estructura física de la superficie del sustrato puede ser importante en la determinación de la calidad de la capa depositada.

En estudios de espectroscopía, el vidrio y el cuarzo son materiales utilizados comunmente como soportes de sistemas de monocapas. La superficie del vidrio se puede limpiar utilizando un tratamiento químico. El cuarzo se puede tratar con ácido, métodos de ultrasonido y lavados[102].

4.3 Principios de depósito

Hay un gran número de diferentes maneras en donde una monocapa flotando en una superficie que generalmente es acuosa, puede transferirse a un sustrato sólido. Una de las técnicas más aplicadas y desarrolladas para esto es la de Langmuir-Blodgett. El método anterior es una de las técnicas clásicas de la química de superficies, sin embargo, los mecanismos detallados por medio de los cuales las monocapas que flotan son transferidas al sustrato sólido son todavía poco entendidos[77].

Las interacciones moleculares involucradas en el depósito de la primera capa al sustrato son muy diferentes de aquellas que son responsables de la transferencia de las subsecuentes capas. Por ejemplo, cuando se forma una capa, se efectúa una reacción química entre la monocapa y el sustrato, provocándose una intensa fuerza de enlace con esta primera capa. Para algunos materiales, el depósito de membranas o capas parece estar asociado con un cambio de fase, por ejemplo, de una fase de cristal líquido en dos dimensiones, cuando se encuentra en la superficie acuosa, a un empaquetamiento sólido cristalino cuando se encuentra en el sustrato[104-107]. Con todo esto, podemos decir que no existe un profundo conocimiento de la formación de membranas de LB, por lo que todavía es un tema sujeto a grandes estudios e investigaciones.

La forma más común del depósito de membranas LB se muestra en la figura 4.10. En este ejemplo el sustrato es hidrofílico y la primera monocapa es transferida al sustrato mientras éste es levantado a través de la subfase (fig. 4.10b); para esto, el sustrato debió de haberse puesto en la subfase antes de que se depositara la monocapa. Posteriormente, la monocapa se deposita en la superficie del sustrato (fig. 4.10c). Se puede observar (fig. 4.10d) que este tipo de depósito da un empaquetamiento "cabeza-cabeza" y "cola-cola", a esto se le llama depósito tipo Y, son las que con mayor facilidad permiten la formación de monocapas.

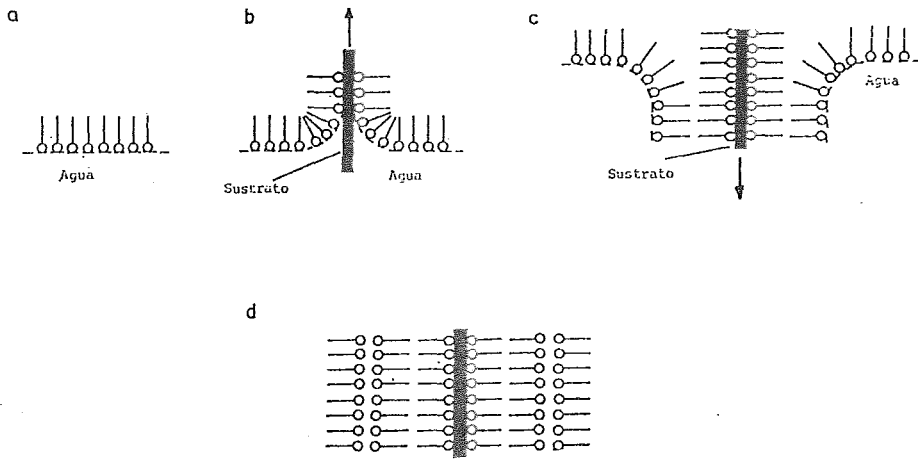


Figura 4.10: Depósito tipo Y en las películas L-B

Cuando el sustrato se introduce a la subfase se forma un arreglo tipo X y cuando el sustrato está previamente adentro de la subfase y se va sacando de ésta, se produce un arreglo tipo Z. En la figura 4.11 vemos estos dos tipos de arreglos.

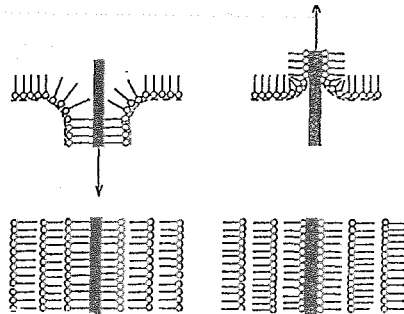


Figura 4.11: Depósito tipo X y depósito tipo Z

El depósito de capas se puede caracterizar de acuerdo a la relación dada por Langmuir[108]:

$$\tau = A_L/A_S \quad (4.5)$$

donde

τ es la razón de transferencia

A_L es el decremento en el área ocupada por la monocapa en la superficie del agua (a presión constante) y

A_S es el área cubierta en el sustrato sólido por la monocapa.

Una película tipo Y ideal es un sistema de multicapas con una razón de transferencia de uno, tanto cuando se deposita la monocapa cuando baja el sustrato como cuando se deposita cuando éste sube. Para una película tipo X ideal se tiene una razón de transferencia de uno cuando se introduce el sustrato y se deposita la monocapa y de cero cuando éste sube y no hay depósito; lo contrario se tiene para una película tipo Z ideal. En la práctica, hay desviaciones a estas definiciones ideales, por lo que hay casos en los que se tienen razones de transferencia menores a la unidad, pero constante para los sucesivos depósitos. En otros, la razón de transferencia no es igual para la subida del sustrato como para la bajada en el caso de películas tipo Y, o que no es cero cuando el sustrato sube y no hay depósito para las películas tipo X. Este caso es, de hecho, una mezcla entre películas tipo X-Y, lo cual fue observado recientemente en las películas X y Y por parecer ser idénticas en estructura. Esto es una clara manifestación de la inestabilidad inherente de las películas X, lo que sugiere que las moléculas en la película X se "mueven o través". El mecanismo de este proceso aún no es del todo claro, aunque han sido propuestos varios mecanismos[109].

En el caso de los ácidos grasos, las monocapas normalmente se depositan en empaquetamientos del tipo Y; las del tipo X se favorecen a pH altos. No es muy usual para depósitos del tipo X que se forme esta distribución al principio, pero conforme se van depositando más capas se va adoptando más este tipo de acomodamiento. Las del tipo Y se favorecen con una presión de superficie alta, a bajas temperaturas y con un corrimiento rápido entre el sustrato y la subfase. Las de tipo X se han reportado para: ácido oleico, fosfolípidos y para sales cuaternarias.

rias de amonio que están en un material de polibutadieno. También se ha visto que en los procesos que involucran radiación ultravioleta para iniciar entrecruzamientos de cadenas poliméricas se utilizan monocapas que han sido previamente transferidas de la subfase al sustrato. Debe de hacerse notar que los arreglos moleculares finales en una capa LB no siempre son como se muestran en las figuras 4.1 y 4.2. Para ácidos grasos, la difracción de rayos X ha revelado que el espacio entre los grupos hidrofílicos es aproximadamente el mismo, e igual a dos veces la longitud de la cadena hidrocarbonada, ya sea para el arreglo tipo X o Y. Las moléculas en el arreglo X se rearreglan, ya sea durante o después del depósito, por lo que la estructura final producida es esencialmente idéntica a la del tipo Y[110, 111]. En contraste, algunas cadenas largas de ésteres, como el vinil o etil estearato, han formado un arreglo tipo X. Se han publicado un gran número de transformaciones del arreglo tipo X al Y. En general, se puede decir, que la transferencia de la monocapa al sustrato depende del pH de la subfase y de la distribución de los cationes y aniones solubles entre la subfase la monocapa.

Los arreglos del tipo Z generalmente se observan en materiales aromáticos con cadenas cortas o incluso sin éstas, como ejemplos tenemos: derivados del antraceno[112], porfirinas[113], cristales líquidos con grupos ciano[114], ftalocianinas[115], polímeros[116], etc.

4.3.1 Técnicas experimentales para el depósito de monocapas

Una vez que la limpieza y la calibración del equipo se llevaron a cabo, es siempre recomendable verificar la reproducibilidad de la isoterma con una monocapa de material conocido, por ejemplo un ácido graso.

Limpieza de la superficie

Es esencial para obtener membranas de alta calidad una adecuada limpieza de la superficie de la subfase antes de que se agregue la solución para formar las monocapas. Sería recomendable limpiar la superficie

con un tubo capilar de vidrio que tenga acoplada una bomba para extraer el líquido. También se puede realizar la limpieza utilizando un solvente adecuado.

Difusión de la monocapa

La mayoría de los materiales que forman monocapas se aplican a la subfase disolviéndolos previamente en algún solvente. Generalmente se debe de disolver una cantidad adecuada del material a formar la monocapa, (aproximadamente una concentración de 0.1-1 mg/ml es lo común). Es importante que éste compuesto no reaccione químicamente con la subfase; finalmente, el solvente debe de evaporarse en un período de tiempo razonable para que no queden trazas de él en la monocapa una vez que se adhiere ésta al sustrato. Un solvente que se evapore demasiado rápido puede ser un problema, ya que eso puede evitar la determinación precisa de la concentración de la solución. Los diferentes solventes que se utilizan pueden tener influencia en las isotermas de presión/área de monocapas de materiales particulares[4].

Los solventes que son comúnmente usados para esparcir la monocapa son: n-hexano (p.e. = 69⁰C), benceno (p.e. = 80⁰C), cloroformo (p.e. = 61⁰C) y éter etílico (p.e. = 35⁰C). Para la difusión de materiales que no son solubles en estos solventes no polares, deben utilizarse técnicas especiales. Una forma sería usar mezcla de solventes, los cuales dan suficiente solubilidad al material de la monocapa, pero que no ocasiona problemas serios con la solubilidad del agua. Algunos ejemplos de mezclas son: hexano-etanol, benceno-etanol, cloroformo-metanol. Las mezclas de cloroformo-alcohol-agua se utilizan para la difusión de materiales biológicos.

También se pueden utilizar algunos solventes que tienen puntos de ebullición mayores a los ya mencionados. Un solvente que se utiliza con frecuencia en diferentes tipos de moléculas para obtener una distribución homogénea de éstas en una matriz inerte es el hecadecimalo; sin embargo, por otro lado se ha observado que el uso de éste solvente mezclado con cloroformo afecta marcadamente la morfología de las ca-

pas LB de diacetilenos.

Existe la posibilidad de que el solvente que se utiliza para la difusión se pueda quedar parte de él en la monocapa después del depósito de ésta en el sustrato.

La aplicación de la solución a la subfase generalmente se hace dejando caer algunas gotas de la solución con una microjeringa. La técnica usual es aplicar estas gotas en el centro de la subfase, permitiendo que cada gota se difunda y se evapore antes de que se aplique la siguiente.

Transferencia de la monocapa

Una de las más importantes variables experimentales durante el proceso de la transferencia de la capa es la velocidad a la cual el sustrato se mueve a través de la interface monocapa/aire. La monocapa flotante se transfiere al sustrato bastante rápido cuando éste se introduce bajándolo a la subfase. Un depósito "rápido" es aquel que depositando capas sucesivas a una velocidad promedio de 20 o más capas por minuto en un sustrato de vidrio de 2.5 cm de largo. Es normal transferir la monocapa inicial lentamente a una sustrato; velocidades de 10 $\mu\text{m/s}$ a mm/s son típicas. Sin embargo, velocidades más rápidas son posibles una vez que la monocapa inicial se ha transferido[1, 117].

Se ha dicho que la velocidad de drenaje puede depender del tamaño de los cristales de la monocapa flotantes, este factor se incrementa con el tiempo que la monocapa permanece en la superficie de la subfase. Los mejores ordenamientos de capas LB son de hecho producidos depositando la primera capa a partir de una monocapa "añejada" y las capas subsecuentes a partir de material recientemente esparcido.

Langmuir y Blodgett dicen que el tiempo de depósito es comúnmente mayor para la primera monocapa pero gradualmente disminuye el agregarse más monocapas. Este efecto depende del material de la monocapa.

Por otro lado, la influencia de la viscosidad de la monocapa en la velocidad del depósito de las capas LB es considerable. Hay una fuerte relación entre la velocidad de drenado y la viscosidad de la monocapa. La viscosidad de la superficie debe ser menor a cierto valor para un buen depósito. Una viscosidad muy alta es síntoma de una monocapa quebradiza, la cual se rompería al adicionarse al sustrato.

Una vez depositada la monocapa, es posible modificar las propiedades de ésta en diversas formas. Por ejemplo, materiales que se han depositado como monocapas pueden ser polimerizadas exponiéndolos a radiación de una longitud de onda apropiada[7]. Finalmente, se debe de tener cuidado de no exponer las monocapas o multicapas a un alto vacío por períodos prolongados, ya que se pueden desabsorber del sustrato, las capas LB pueden almacenarse en un desacador con una atmósfera inerte.

Capítulo 5

CARACTERIZACION Y PROPIEDADES

Las propiedades de las membranas LB se pueden estudiar subdividiéndolas básicamente en dos grupos: de acuerdo al tipo de material que forma la membrana o bien, según la técnica experimental utilizada para formarla. Las investigaciones que se hacen acerca de las monocapas o multicapas LB caen en tres amplias categorías: estudios sobre estructura, estudios sobre las propiedades ópticas y estudios sobre las propiedades eléctricas.

5.1 Estudios sobre la estructura

5.1.1 Evaluación sobre el espesor de la membrana

Uno de los principales atractivos de la técnica de LB es la habilidad para depositar membranas orgánicas con un control ultrafino del espesor las mismas. La evaluación de este parámetro es importante en cualquier estudio de capas de LB. Se debe de hacer notar que muchos métodos no dan una medida directa del espesor de la capa, sino que se tienen que determinar otros parámetros físicos con precisión para poder evaluar el espesor. Algunas de las técnicas utilizadas para conocer esta propiedad, se mencionan someramente a continuación.

a) Técnica de interferencia

En el trabajo original de Blodgett[1], el espesor de la membrana se determinaba por medio de franjas de interferencia producidas por reflexión de la luz monocromática desde la capa. Para una incidencia normal, el espesor de la capa t , daba una interferencia mínima evaluada por la siguiente ecuación:

$$t = m\lambda/4n \quad (6.1)$$

donde

λ es la longitud de onda,

n es el índice de refracción y

m es un número entero.

Blodgett determinó el índice de refracción midiendo el ángulo de polarización de las capas, dándose cuenta que las multicapas son birrefringentes.

Otra técnica para determinar el espesor de la capa es la interferometría, dicha técnica da el espesor óptico, pero para esto se debe de conocer previamente el índice de refracción de la capa o membrana orgánica[118].

b) Elipsometría

La técnica de elipsometría se basa en el hecho de que la luz linealmente polarizada se hace elípticamente polarizada al reflejarse desde la superficie de un metal. La presencia de la superficie de una película altera la razón, ψ , de los vectores eléctricos que vibran en el plano de incidencia y que son perpendiculares a dicho plano, así como a su diferencia de fase, Δ . La teoría de la elipsometría, correlaciona los parámetros ψ y Δ con el espesor óptico de la capa y con las constantes ópticas del metal[119].

c) Difracción de rayos X

Las técnicas de difracción de rayos X han sido ampliamente utilizadas con el fin de determinar el espesor de las monocapas de las películas LB. La mayoría de los trabajos se han concentrado en ácidos grasos de cadenas largas (saturados e insaturados)[120-134], sin embargo, los ésteres de cadenas largas[135-142], los compuestos aromáticos sustituidos[143-151], así como polímeros[152] y materiales biológicos[153-158] han sido también investigados. Otra de las cosas que se han podido determinar con ésta técnica, es la densidad electrónica perpendicular al plano del sustrato de las multicapas.

5.1.2 Estructura de la película

Como ya se había mencionado, la información sobre la estructura de las mono y multicapas se pueden obtener de diferentes maneras: por medio de la difracción de rayos X, difracción de electrones, birrefringencia óptica, espectroscopía infrarroja y Raman, etc. Dichas técnicas proveen información acerca de la orientación que tienen los grupos químicos en las películas LB.

a) Microscopía electrónica

Trabajos recientes han utilizado esta técnica para hacer estudios de compuestos biológicos, materiales poliméricos y películas LB que contienen grupos aromáticos[61, 62, 115, 159-161].

Hay una evidencia creciente de que la estructura de las primeras monocapas es diferente de las capas subsecuentes. Para películas delgadas, la estructura de las primeras capas es la misma, se retiene, y las subsecuentes capas desarrollan una inclinación en dirección ascendente con respecto a la normal del sustrato. Tal diferencia en el empaquetamiento de las cadenas hidrocarbonadas en capas ultradelgadas LB ha sido notada por diversos investigadores utilizando la difracción de electrones; también esto se ha observado utilizando otras técnicas, específicamente la espectroscopía infrarroja.

La difracción de electrones ha sido utilizada para estudiar capas LB poliméricas así como para investigar los cambios de fase como resultado del proceso de polimerización. En muchos casos la difracción de electrones en conjunción con la difracción de rayos X (y la espectroscopía infrarroja) se utilizan para obtener información más completa de la estructura de las multicapas LB.

Materiales como los ésteres de cadena larga y los ácidos diacetilénicos monocarboxílicos muestran que las estructuras cristalinas tanto del monómero como del polímero están controladas principalmente por el empaquetamiento de las cadenas laterales. La polimerización procede sin la destrucción de la monocapa LB y así las cadenas del polímero van creciendo en una dimensión para formar una estructura dominante. Se ha observado también que si el monómero original se calienta arriba de 60°C dentro de un microscopio electrónico, habrá un cambio irreversible en el patrón de difracción. Se piensa que esto es el resultado de una transformación de fase a una segunda forma monomérica.

La técnica de difracción de electrones ha sido estudiada para investigar las orientaciones de los grupos cromóforos y las cadenas alquílicas en las membranas LB que poseen propiedades ópticas no lineales[162-164].

b) Microscopía óptica

Una observación en el microscopio óptico de luz polarizada nos da una visión rápida de la estructura de las películas LB[165-173]. Para tener una sensibilidad razonable, esta técnica requiere un espesor de las membranas de aproximadamente 50 nm. En dichas películas se puede tener una resolución aceptable del empaquetamiento y de la orientación de los cristales. La orientación precisa esta determinada en parte por la monocapa inicial.

Con esta técnica se puede observar si hay algún defecto o daño en las capas LB, esto depende básicamente de la preparación de las capas, se ha observado, por ejemplo, que las monocapas que se trabajan en una superficie acuosa, al ser transferidas al sustrato no sufren mayor

alteración en la textura de su superficie.

c) Espectroscopía visible e infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una poderosa herramienta para investigar la orientación tanto de los componentes de cadenas alifáticas como de otros grupos funcionales que estén en las capas LB una vez que se han depositado en la superficie del sustrato. Uno de los problemas iniciales que se encontraron experimentalmente es lo débil de las señales de las capas con poca cantidad de material ($< 10^{16}$ moléculas).

La espectroscopía infrarroja ha sido utilizada para estudiar el proceso de polimerización en capas LB por ejemplo, en 1972, se estudio la polimerización en estado sólido de multicapas del vinil estearato[137]. La cinética de la reacción fue seguida por espectroscopía infrarroja y se encontró que seguía un mecanismo típico de polimerización por radicales libres. Se ha pensado, o sugerido que el empaquetamiento óptimo de las moléculas de monómeros de cristales líquidos para su polimerización es el de la estructura esmética.

En una gran cantidad de trabajos se ha utilizado la espectroscopía infrarroja y la visible para estudiar reacciones tanto químicas como fotoquímicas en las multicapas LB. Los cambios observados en los espectros después de tratamientos químicos o fotoquímicos están asociados con cambios en la estructura y con una posible reorientación de las moléculas en películas orgánicas.

Estas técnicas se han utilizado en particular para estudiar el proceso de polimerización por UV en diacetilenos de cadenas largas[61, 62, 175-178]. La polimerización se puede seguir directamente debido a que la estructura conjugada del diacetileno tiene una absorción fuerte en el visible. Se ha encontrado que la posición de la unidad diacetilénica en la cadena alifática es muy importante para determinar la fotoreactividad y la estabilidad de la monocapa. Por ejemplo, ácidos con la unidad diacetilénica en medio de la cadena alifática son altamente fotoreactivos, pero las capas monomoleculares son muy sensibles.

d) Dispersión Raman

La dispersión Raman es un proceso de naturaleza débil, por lo que es necesario un mecanismo de realce para una observación directa de las capas LB[179, 180]. Para realzar la señal, usualmente se depositan las películas en superficies de metales nobles como oro o plata, Aunque el fenómeno no está completamente entendido, es generalmente aceptado que el mayor incremento de la señal se atribuye al realce del campo de la radiación incidente y dispersada. Para materiales con transiciones electrónicas en el visible, la resonancia Raman se puede utilizar para realzar ciertas bandas.

e) Técnicas analíticas de superficie

Algunas técnicas de superficie se han utilizado para el estudio de películas LB, son: espectroscopía Auger, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, espectrometría de masas de iones secundarios. Para sistemas que contienen especies paramagnéticas, se puede utilizar la resonancia spin electrón. Otras técnicas utilizadas son espectroscopía fotoacústica y calorimetría diferencial de barrido.

5.2 Propiedades Ópticas

5.2.1 Índice de Refracción

El índice de refracción de los materiales se determina por el grado de polarización de sus átomos o moléculas; esto además, depende no sólo del campo eléctrico de la onda electromagnética incidente, sino que también de los dipolos eléctricos producidos en los átomos o moléculas vecinas. Por lo que el índice de refracción está determinado por la dirección del vector eléctrico incidente, por la estructura del cristal y por su densidad. En el caso de las películas LB, es por tanto, poco probable que los índices de refracción sean iguales a aquellos del material. Es más los valores pueden variar según las condiciones de depósito de las membranas y también con el número de capas depositadas. Por otro

lado, las constantes ópticas de las capas LB pueden ser también determinadas utilizando un método de espectroscopía de reflexión.

5.2.2 Efectos no lineales

La regularidad de las películas LB y el control de su espesor, permiten que tengan propiedades ópticas no lineales y éstas se pueden estudiar con mediciones de reflexión o transmisión.

Las moléculas conjugadas poseen electrones π , los cuales, bajo ciertas circunstancias, están debilmente ligados a las moléculas y pueden contribuir considerablemente a la polarizabilidad molecular. Como consecuencia, algunos materiales orgánicos exhiben los mayores coeficientes de susceptibilidad no lineal conocidos, incluso son mayores que aquellos de los materiales dieléctricos inorgánicos convencionales.

Las propiedades ópticas no lineales de segundo orden no son comunes en multicapas del tipo Y, más bien son para películas del tipo Z, aunque estas capas no son de muy buena calidad. Las propiedades ópticas no lineales de tercer orden se observan generalmente en poli-diacetilenos y se están haciendo muchos estudios sobre éstos[181-185]. Los cambios en las propiedades ópticas de materiales orgánicos pueden producirse aplicando campos eléctricos fuertes.

5.3 Caracterización Eléctrica

5.3.1 Preparación de la muestra

Los primeros intentos para investigar las propiedades eléctricas de las películas LB se hicieron a finales de 1930, pocos años después Katharine Blodgett reportó la técnica para construir estructuras de multicapas en platos o sustratos sólidos. Trabajos recientes han encon-

trado constantes problemas tales como la baja calidad de las películas, la dificultad de hacer buenos contactos eléctricos en una área conocida, polarización de las capas LB y la falta de sensibilidad de los equipos de medición. Las mediciones eléctricas de capas LB (particularmente monocapas), son probablemente las más rigurosas o estrictas pruebas de la calidad de las películas y posiblemente las más difíciles de todas las técnicas de caracterización. Aunque han habido varios reportes sobre la estructura y las propiedades ópticas de las capas LB en la segunda mitad del presente siglo, es sólo relativamente reciente que se han obtenido datos confiables y reproducibles sobre las propiedades eléctricas de estos materiales. Sin embargo, siguen existiendo una gran cantidad de problemas en esta área, por lo que el desarrollo de películas más estables, así como mayor atención a detalles experimentales de la formación de membranas es necesario realizar para lograr verdaderamente buenos resultados.

Algunas de las propiedades eléctricas a medir son:

- la conducción de corriente directa a través de las multicapas,
- conductancia,
- permitividad,
- rompimiento dieléctrico, etc.

5.4 Otros Fenómenos

5.4.1 Propiedades Mecánicas

Hay comparativamente pocos reportes acerca de las propiedades mecánicas de las mono y multicapas LB. Las siguientes propiedades de superficie: resistencia de corte, potencial, viscosidad y módulo elástico, muestran efectos extremos con espesores de 5 a 8 nm. Dos propiedades del material: viscosidad y módulo elástico, empiezan a ser independientes del espesor después de 8 nm (aproximadamente 4 monocapas).

Un parámetro que es extremadamente importante, particularmente para las aplicaciones de las películas LB, es la adhesión de la primera monocapa al sustrato, así como de las monocapas subsecuentes. Algunos métodos analíticos de superficie han sido utilizados para estudiar el enlace químico involucrado en esto, así como el estudio de posibles efectos macroscópicos.

Capítulo 6

Posibles aplicaciones de las membranas LB

La actividad en la investigación tanto en los laboratorios académicos como industriales se ha incrementado poco a poco, siendo básicamente grupos ingleses y franceses los que más se han dedicado a la investigación sobre las posibles aplicaciones de las membranas LB en el campo de la electrónica. Se han escrito varios artículos al respecto, sin embargo no se ha hecho nada en el aspecto comercial. Se acepta que tanto la industria de la microelectrónica como la de la optoelectrónica seguirá avanzando bastante durante el siglo XXI. Hasta ahora, se han investigado básicamente materiales inorgánicos tales como el silicón y el niobato de litio en forma de cristales simples, sin embargo, como es difícil encontrar estructuras o sistemas más complejos dentro de estos materiales, ha empezado a surgir fuerte interés en los materiales orgánicos en estado sólido.

Este tipo de materiales ofrecen un enorme potencial de aplicaciones comparados con los compuestos inorgánicos. Algunos ejemplos de materiales orgánicos que tienen ya un gran campo de aplicaciones son: los cristales líquidos, los cuales se usan ampliamente en pantallas y termómetros digitales, también tenemos a los polímeros pizeoeléctricos, polímeros fotoconductores, biosensores, etc. Con todo esto vemos que hay una gran cantidad de aplicaciones en el campo de la electrónica molecular y supramolecular, la única diferencia entre ambas es el tamaño

de los materiales, por ejemplo, se considera electrónica supramolecular cuando se utilizan equipos en la escala de nanómetros. Para todo este tipo de aplicaciones es muy importante que los materiales estén ensamblados con estructuras ordenadas y regulares, es por esto que la técnica LB es sumamente atractiva para lograr este tipo de ordenamientos, he aquí la importancia de su estudio. Además, se piensa que con esto se podrían substituir los materiales inorgánicos en la gran mayoría de los casos.

Sin embargo, el avance en las investigaciones en la técnica LB es muy lenta lo cual es un impedimento para la aplicación inmediata o a mediano plazo de este tipo de compuestos.

Se mencionarán a continuación algunas de las posibles aplicaciones que pueden tener este tipo de materiales:

- para la reproducción de imágenes,
- filtración ultrafina,
- sensores de sustancias específicas, básicamente biosensores,
- superficies de semiconductores,
- detectores piroeléctricos,
- procesos fotoquímicos y fotofísicos (interacción entre moléculas vía fotones, electrones o bien, transferencia de protones),
- monocapas magnéticas,
- aislantes,
- contenedores de cristales líquidos en su estructura,
- materiales ópticos,
- materiales optoelectrónicos,
- óptica no lineal (segundo y tercer orden),
- microlitografía,
- capas dieléctricas,
- sustitutos de materiales inorgánicos, etc., etc.

En el Reino Unido, hay desde 1980, una iniciativa gubernamental par el estudio de las películas LB y en muchos otros países se tienen ya arreglos financieros para la investigación de las mismas.

Las películas orgánicas delgadas son generalmente más frágiles que las de los compuestos inorgánicos, por lo que debe de hacerse un gran esfuerzo para investigar y mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y la estabilidad química de las mismas, si realmente se desea que tengan una oportunidad en el campo comercial.

El diseño de estructuras óptimas involucra un estudio multidisciplinario, tanto de físicos, químicos orgánicos, científicos especializados en superficies y coloides, biólogos, ingenieros, etc. Seguramente, el futuro de las películas LB descansa en el diseño de estructuras que desempeñen nuevas funciones, tales como transiciones novedosas de fases. Por todo esto, podemos darnos cuenta que el avance en las investigaciones que se hagan al respecto pueden fructificar en un futuro en un gran desarrollo de la tecnología.

Capítulo 7

Desarrollo Experimental

7.1 Síntesis de los monómeros

Previa a la formación de las membranas LB, fue necesario sintetizar en nuestro laboratorio, varias series de nuevos monómeros diacetilénicos aromáticos[193, 194, 196]. Nos interesó determinar la influencia del grupo hidrofílico, eligiendo para ello, dos de los que Gaines[4] ha publicado resultan ser efectivos para formar monocapas estables (*-COOH* y *-CONH-*), además se quiso estudiar la influencia que tiene la sustitución del grupo aromático y la posición de éste en la unidad diacetilénica en la formación de membranas poliméricas LB.

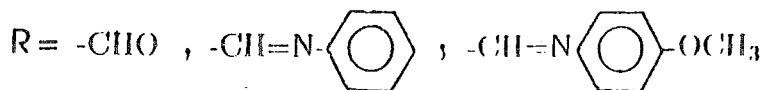
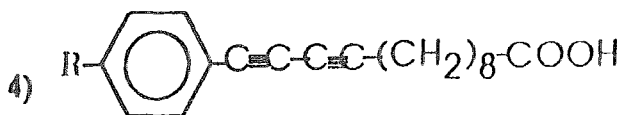
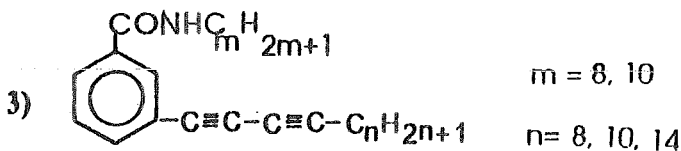
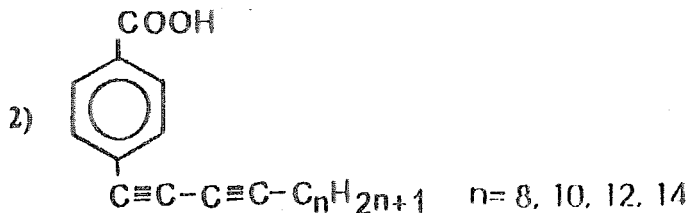
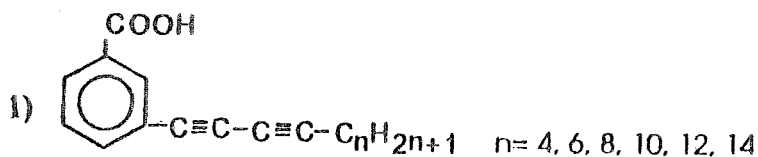
Debido a que el objetivo principal de este proyecto de investigación se centra en el estudio de la formación y polimerización de las membranas LB de los compuestos diacetilénicos aromáticos, sólo se presentará muy brevemente la serie de reacciones y las condiciones en las que se llevarán a cabo para obtener cada una de las series de los compuestos deseados.

El desarrollo de cada reacción se siguió por cromatografía en capa fina y FTIR. La caracterización y determinación de la pureza de los reactivos y productos obtenidos a lo largo de la síntesis se llevó a cabo por medio de sus constantes físicas; como son: punto de ebullición, punto de fusión y por espectroscopía FTIR y RMN ^1H y por análisis

elemental para los productos finales.

Todos los reactivos empleados fueron usados destilados y secos, de acuerdo a la referencia[186] provistos por *Aldrich*.

Las series de compuestos sintetizados son los siguientes:

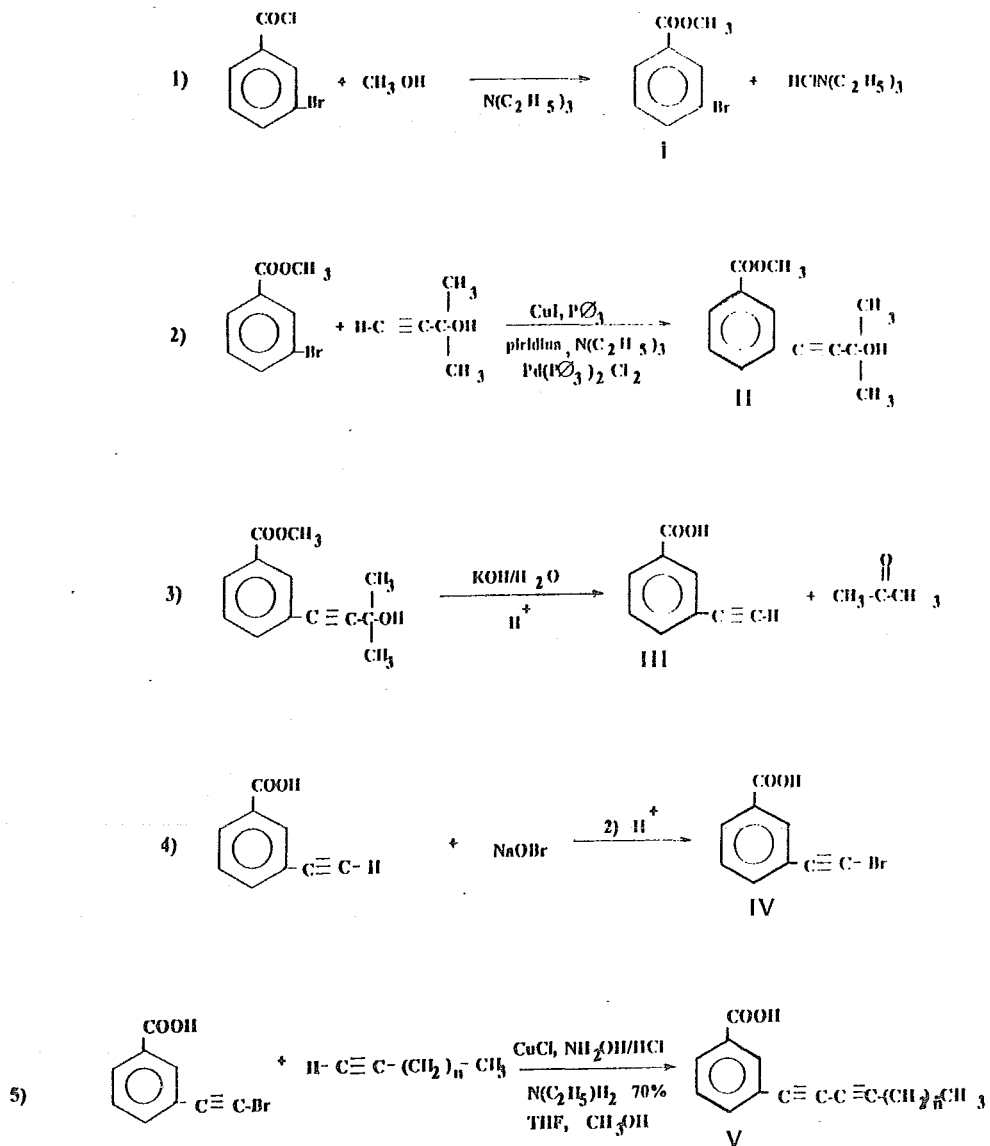


7.1.1 Síntesis de los ácidos *meta*-Alca-Diinilbenzoicos

Los ácidos *m*-Alca-Diinilbenzoicos fueron sintetizados del *m*-bromometilbenzoato y de los 1-alquinos, de acuerdo a las siguientes reacciones (Esquema 1).

100 g (0.465 mol) del *m*-bromometilbenzoato preparado del cloruro de 3-bromobenzoilo, un exceso de metanol y trietilamina; y 43 g (0.512 mol) de 2-metil-3-butin-2-ol fueron disueltos en una mezcla de 200 ml de trietilamina y 300 ml de piridina. Después de burbujear nitrógeno directamente en la solución, se adicionan 1 g de yoduro de cobre (I), de trifenilfosfina y de cloruro de bis(trifenilfosfina) de paladio (II), se deja reflujar la solución en atmósfera de nitrógeno por 24 horas. El precipitado correspondiente a la sal de trietilamina con el ácido bromhídrico desprendido, fue filtrado y lavado con trietilamina. Las aguas madres fueron evaporadas a presión reducida y el producto de reacción concentrado fue lavado con ácido clorhídrico diluido al 10%. La capa orgánica fue extraída con éter y lavada con agua. Después de adicionar carbón activado y sulfato de magnesio anhidro, los cuales fueron filtrados, se dejó evaporar el éter. Un líquido viscoso de color café fue obtenido con un 80% de rendimiento. Este fue disuelto en metanol y la solución fue adicionada gota a gota en dos litros de agua que contenían 100 g de hidróxido de potasio calentado a 85 °C. La mezcla se dejó reflujar por 24 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se acidificó con ácido clorhídrico diluido. El precipitado fue filtrado, lavado con suficiente agua y secado a vacío. El rendimiento fue del 90%. El ácido *m*-etinilbenzoico (III) que se obtiene fue recristalizado de benceno, obteniéndose un polvo ligeramente amarillo con un punto de fusión de 146 °C.

5.43 g (0.034 mol) de bromo fueron adicionados a 30 ml de una solución de hidróxido de sodio (0.137 mol NaOH) a 5 - 10 °C y entonces 5 g (0.034 mol) de (III) disueltos en 50 ml de una solución de hidróxido de sodio (0.04 mol) fueron adicionados a temperatura ambiente y la mezcla fue agitada por 24 horas en atmósfera de nitrógeno. La solución fue entonces acidificada con ácido clorhídrico diluido, obteniéndose un precipitado, el cual fue filtrado a vacío, lavado con agua y secado



$n = 4, 6, 8, 10, 12, 14$

a vacío; el rendimiento fue del 91%, el punto de fusión de 152 °C. La banda a 3350 cm⁻¹ debida al H-C≡C-, desapareció.

En atmósfera de nitrógeno fueron mezclados 0.0143 mol de un n-alquino, un exceso (1801 ml de metanol, una cantidad catalítica de cloruro de cobre (I), y una pequeña cantidad de cloruro de hidroxilamina. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 5 minutos, y entonces 0.013 mol de IV disueltos en una pequeña cantidad de trietilamina fueron adicionados gota a gota con agitación. La reacción fue exotérmica, por lo que el matraz de reacción fue enfriado ocasionalmente con un baño de agua-hielo, durante la adición de (IV), para evitar que la temperatura se elevase por arriba de los 27-29 °C. La mezcla se dejó agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Una pequeña cantidad de cianuro de potasio fue adicionado a la solución anterior, se vierte esta mezcla en 200 ml de agua, precipitándose el producto deseado, éste fue filtrado, lavado con agua y secado a vacío. La recristalización de metanol dió polvos cristalinos blancos a ligeramente amarillos. El rendimiento de esta reacción de acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz fue del 60 al 80%.

7.1.2 Síntesis de los ácidos *para*-Alca-Diinilbenzoicos

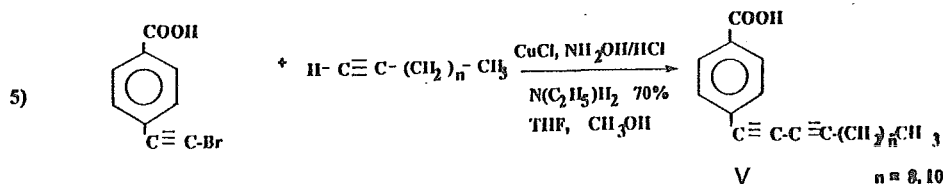
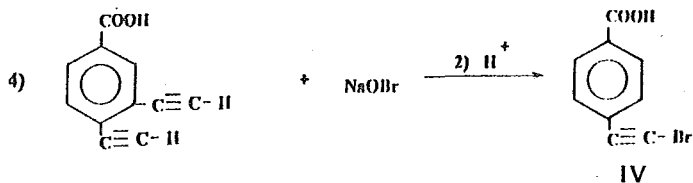
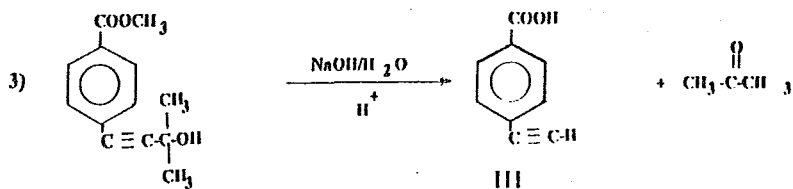
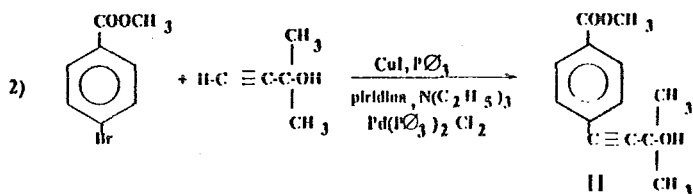
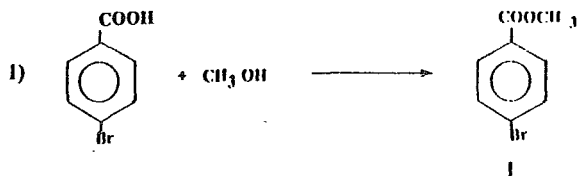
Los ácidos *para*-Alca-Diinilbenzoicos fueron obtenidos de acuerdo a las siguientes reacciones (Esquema 2), a partir del *p*-bromometilbenzoato y los 1-alquinos.

100 g (0.465 mol) del *p*-bromometilbenzoato preparado del ácido *p*-bromobenzoico, un exceso de metanol y ácido sulfúrico; y 43 g (0.512 mol) de 2-metil-3-butin-2-ol fueron disueltos en una mezcla de 200 ml de trietilamina y 300 ml de piridina. Después de burbujear nitrógeno directamente en la solución, se adicionan 1 g de yoduro de cobre (I), de trifenilfosfina y de cloruro de bis(trifenilfosfina) de paladio (II), se deja reflujar la solución en atmósfera de nitrógeno por 24 horas. El precipitado correspondiente a la sal de trietilamina con el ácido bromhídrico desprendido, fue filtrado y lavado con trietilamina. Las aguas madres fueron evaporadas a presión reducida y el producto de reacción concen-

trado fue lavado con ácido clorhídrico diluido al 10%. La capa orgánica fue extraída con éter y lavada con agua. Después de adicionar carbón activado y sulfato de magnesio anhidro, los cuales fueron filtrados, se dejó evaporar el éter. Un líquido viscoso de color café fue obtenido con un 80% de rendimiento. Este fue disuelto en metanol y la solución fue adicionada gota a gota en dos litros de agua que contenían 100 g de hidróxido de sodio calentado a 85 °C. La mezcla se dejó reflujar por 24 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se acidificó con ácido clorhídrico diluido. El precipitado fue filtrado, lavado con suficiente agua y secado a vacío. El rendimiento fue del 85%. El ácido *p*-etinilbenzoico (III) que se obtiene fue recristalizado de benceno, obteniéndose un polvo ligeramente amarillo con un punto de fusión de 165 °C. 5.43 g (0.034 mol) de bromo fueron adicionados a 30 ml de una solución de hidróxido de sodio (0.137 mol NaOH) a 5 - 10 °C y entonces 5 g (0.034 mol) de III disueltos en 50 ml de una solución de hidróxido de sodio (0.04 mol) fueron adicionados a temperatura ambiente y la mezcla fue agitada por 24 horas en atmósfera de nitrógeno. La solución fue entonces acidificada con ácido clorhídrico diluido, obteniéndose un precipitado, el cual fue filtrado a vacío, lavado con agua y secado a vacío; el rendimiento fue del 91%, el punto de fusión de 172 °C. La banda a 3350 cm⁻¹ debida al H-C≡C-, desapareció.

En atmósfera de nitrógeno fueron mezclado 0.0143 mol de un *n*-alquino, un exceso (180%) de una solución acuosa de etilamina al 70%, 1 ml de tetrahidrofurano, 1 ml de metanol, una cantidad catalítica de cloruro de cobre (I), y una pequeña cantidad de cloruro de hidroxilamina. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 5 minutos, y entonces 0.013 mol de IV disueltos en una pequeña cantidad de trietilamina fueron adicionados gota a gota con agitación. La reacción fue exotérmica, por lo que el matraz de reacción fue enfriado ocasionalmente con un baño de agua-hielo, durante la adición de IV, para evitar que la temperatura se elevase por arriba de los 27-29 °C. La mezcla se dejó agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Una pequeña cantidad de cianuro de potasio fue adicionado a la solución anterior, se vierte esta mezcla en 200 ml de agua, precipitándose el producto deseado, éste fue filtrado, lavado con agua y secado a vacío. La recristalización de metanol dió polvos cristalinos blancos a ligeramente

amarillos. El rendimiento de esta reacción de acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz fue del 60 al 80%.



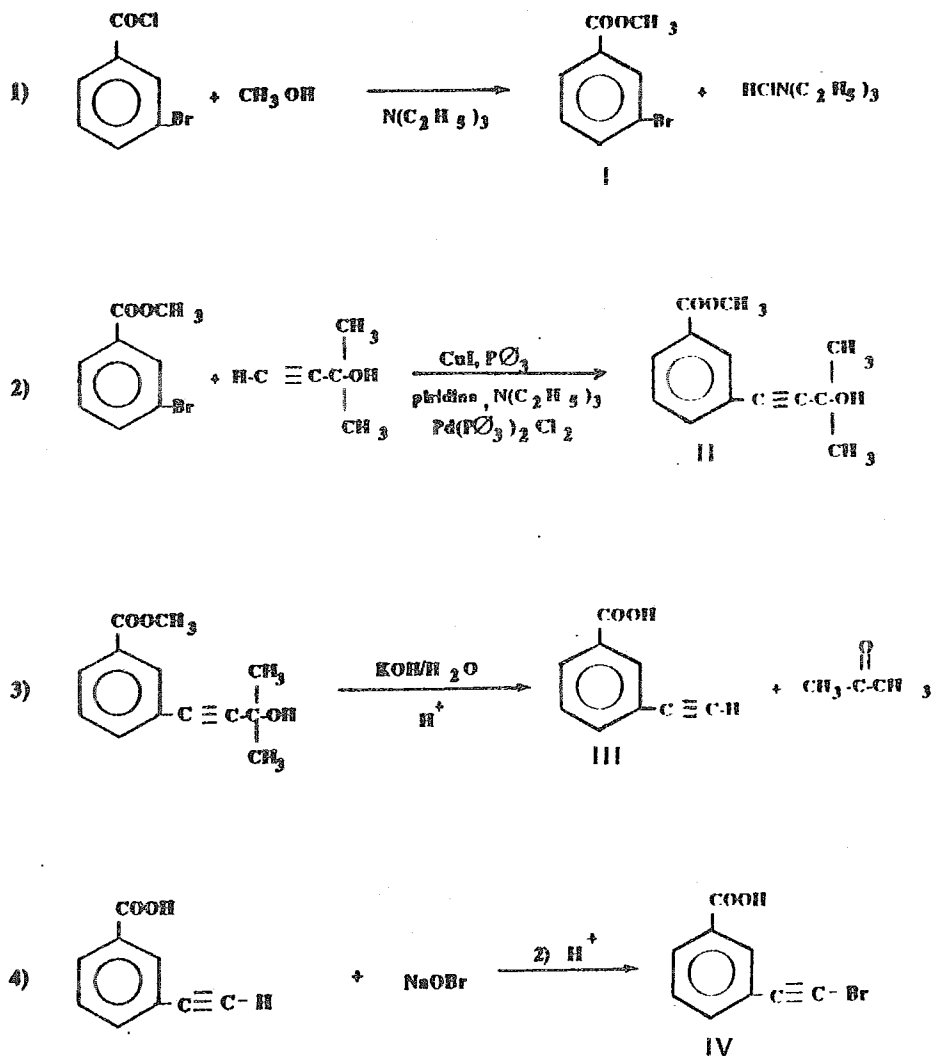
$n = 8, 10, 12, 14$

7.1.3 Síntesis de las *meta*-Alca-diinilbenzamidás

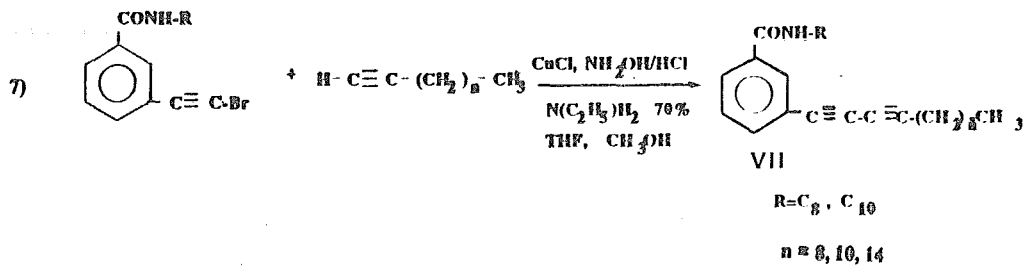
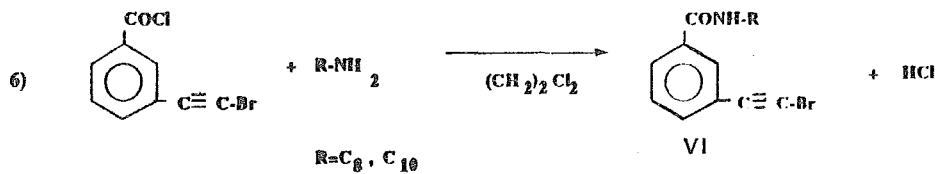
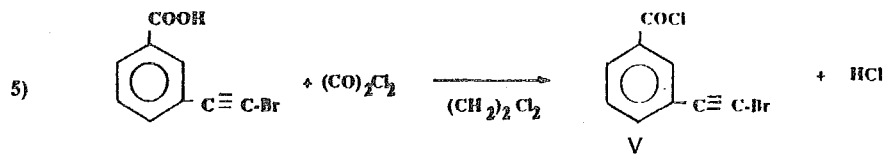
Las *m*-Alca-Diinilbenzamidás fueron sintetizados del *m*-bromometilbenzoato y de los 1-alquinos, de acuerdo a las siguientes reacciones (Esquema 3). El procedimiento es igual al de la obtención de los ácidos *m*-Alca-diinilbenzoicos, hasta la obtención del ácido *m*-bromoetinilbenzoico (IV).

A 250 ml de dicloroetano y 0.9 mol de cloruro de oxalilo, a una temperatura de 60 °C, se agregan poco a poco 0.0178 mol de IV. Se deja agitando por 24 horas, se destila a vacío el exceso del cloruro de oxalilo y dicloroetano, al residuo de esta destilación se le agrega poco a poco la amina correspondiente, disuelta en dicloroetano, hasta tener un pH básico; se deja reaccionar de dos a tres horas. Se elimina el exceso de dicloroetano, el producto se extrae con éter, lavando con agua acidificada con ácido clorhídrico, la fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se elimina color con carbón activado, se filtra y se deja evaporar el éter. Los productos obtenidos son sólidos de color amarillo pálido, con un rendimiento del 70%.

En atmósfera de nitrógeno fueron mezclado 0.0143 mol de un *n*-alquino, un exceso (180%) de una solución acuosa de etilamina al 70%, 1 ml de tetrahidrofurano, 1 ml de metanol, una cantidad catalítica de cloruro de cobre (I), y una pequeña cantidad de cloruro de hidroxilamina. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 5 minutos, y entonces 0.013 mol de VI disueltos en una pequeña cantidad de trietilamina fueron adicionados gota a gota con agitación. La reacción fue exotérmica, por lo que el matraz de reacción fue enfriado ocasionalmente con un baño de agua-hielo, durante la adición de VI, para evitar que la temperatura se elevase por arriba de los 27-29 °C. La mezcla se dejó agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Una pequeña cantidad de cianuro de potasio fue adicionado a la solución anterior, se vierte esta mezcla en 200 ml de agua, precipitándose el producto deseado, éste fue filtrado, lavado con agua y secado a vacío. La recristalización de metanol dió polvos cristalinos blancos a ligeramente amarillos. El rendimiento de esta reacción de acoplamiento de Cadot-Chodkievicz fue del 70 al 80%.



ESQUEMA 3A



7.1.4 Síntesis de los ácidos 13-Ariltrideca-10,12-Diinoicos

Los ácidos 13-Ariltrideca-10,12-Diinoicos se obtuvieron de acuerdo con las reacciones que se muestran en el Esquema 4, a partir del ácido 11-bromo-10-undecinoico.

3.10 g (48 mmoles) de bromo fue adicionado a 30 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.110 mol NaOH) a 5 - 10 °C, 5 g (27.5 mmoles) del ácido 10-undecinoico disueltos en 50 ml de una solución acuosa de hidróxido de sodio (27.5 mmoles NaOH) fueron adicionados a temperatura ambiente y la mezcla fue agitada por 24 horas. 7 g de Na₂SO₃, disueltos en 100 ml de agua, fueron agregados a la solución anterior para eliminar el hipobromito. La solución fue acidificada con ácido clorhídrico diluido; el precipitado que se obtiene fue filtrado, lavado con agua y secado al vacío, rendimiento del 90%, punto de fusión de 40 °C.

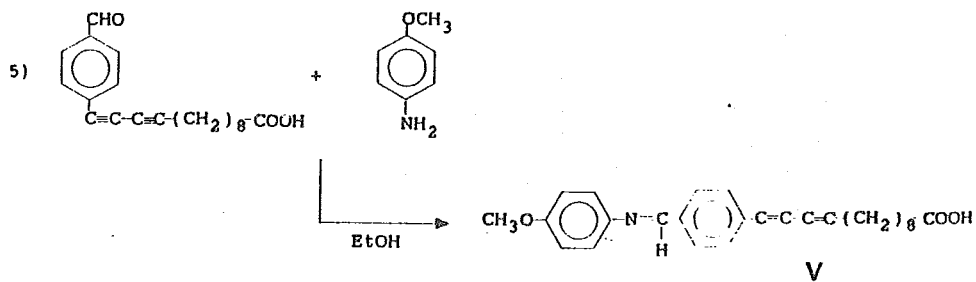
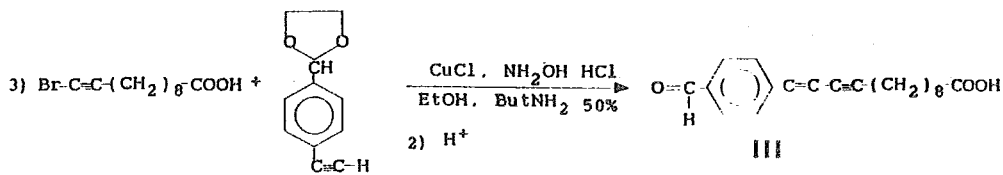
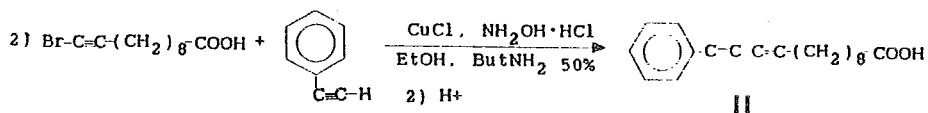
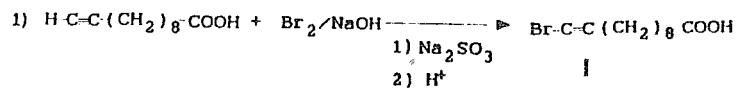
En atmósfera de nitrógeno fueron mezclados 10.34 mmoles de fenil-acetileno, un exceso (200%) de una solución acuosa al 50% de butilamina, 10 ml de etanol, una cantidad catalítica de cloruro de cobre (I), y una pequeña cantidad de clorhidrato de hidroxilamina. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 5 minutos, a la cual se le adicionó gota a gota 11.49 mmoles de I disuelto en un exceso de etanol. La reacción es exotérmica por lo que el matraz de reacción tuvo que ser enfriado ocasionalmente con un baño de hielo-agua durante la adición de I para evitar que la temperatura se elevase demasiado. La mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 horas. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se adicionó a 200 ml de agua, acidificando con ácido clorhídrico diluido, el producto insoluble se filtró, lavándolo con agua y secado al vacío, el rendimiento fue del 91%.

En atmósfera de nitrógeno fueron mezclados 10.34 mmoles del 2-[4'-(etinil)fenil]1,3-dioxolano, un exceso (200%) de una solución acuosa de butilamina, 10 ml de etanol, una cantidad catalítica de cloruro de cobre (I), y una pequeña cantidad de clorhidrato de hidroxilamina. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 5 minutos, a la cual se le

adicionó gota a gota 11.49 mmoles de I disuelto en un exceso de etanol. La reacción es exotérmica por lo que el matraz de reacción tuvo que ser enfriado ocasionalmente con un baño de hielo-agua durante la adición de I para evitar que la temperatura se elevase demasiado. La mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 horas. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se adicionó a 200 ml de agua, acidificando con ácido clorhídrico diluido, el producto insoluble se filtró, lavándolo con agua y secado al vacío, el rendimiento fue del 70%.

5 mmoles de (III) fueron disueltos en 20 ml de etanol, y 5 mmoles de anilina fueron adicionados gota a gota, agitando constantemente. La mezcla se dejó agitar a temperatura ambiente por 4 horas, el producto insoluble fue filtrado, lavado con etanol y secado al vacío, el rendimiento fue del 75%.

5 mmoles de (III) fueron disueltos en 20 ml de etanol, y 5 mmoles de *p*-anisidina fueron adicionados gota a gota, agitando constantemente. La mezcla se dejó agitar a temperatura ambiente por 4 horas, el producto insoluble fue filtrado, lavado con etanol y secado al vacío, el rendimiento fue del 75%.



ESQUEMA 4

7.2 Formación de monocapas LB

Para formar las monocapas de los compuestos sintetizados, se cuenta con un equipo tipo Miyata de pared móvil con balanza de plato de Wilhelmy NLE-LB240-MWA, fabricado por *NIPPON LASER & ELECTRONICS LAB.* con graficador.

Entre las variables que se estudiaron para determinar las condiciones óptimas para formar monocapas estables de nuestros compuestos se encuentran:

- solvente dispersante
- pH de la subfase acuosa
- cantidad depositada del compuesto
- concentración de las soluciones
- velocidad de la barrera

Debido a que estos compuestos no habían sido estudiados previamente, fue necesario estudiar cual era el mejor solvente para efectuar el extendimiento del compuesto en la subfase acuosa. El solvente debe de ser volátil y su solubilidad en el agua debe de ser baja, a continuación se presentan los solventes a estudiados (los solventes empleados fueron grado HPLC de Aldrich):

Solvente	Punto de fusión (⁰ C)	Punto de ebullición (⁰ C)	Solubilidad en agua (25(⁰ C))(g/1000 g H ₂ O)
n-hexano	-94	69	0.01
ciclohexano	6.5	81	0.07
benceno	5.5	80	1.8
cloroformo	-64	61	8
éter etílico	-116	35	75

Figura 7.1: Solventes volátiles para el extendimiento de monocapas

7.3. FORMACIÓN Y POLIMERIZACIÓN DE LAS MULTICAPAS LB79

La subfase empleada fue agua tridestilada, libre de contaminantes orgánicos, para lo cual se empleó una solución de permanganato básico, seguida de una segunda destilación en una solución de dicromato de potasio y una tercera destilación sin ningún aditivo. El agua tridestilada fue guardada en un recipiente de vidrio y sólo se empleó recién destilada para la formación de las monocapas para asegurar su esterilidad. Fue necesario ajustar el pH de la subfase acuosa; cuando se requerían pH ácidos se empleó HCl 0.1 M y en algunos casos se modificó el contenido iónico, empleando para ello CdCl_2 3×10^{-4} M para trabajar a un pH de 6.0.

La cantidad depositada y la concentración de los compuestos empleados, dependió del tipo de compuesto. Empleamos como referencia la concentración y cantidad del ácido esteárico, que es el compuesto que se empleó para efectuar la calibración del equipo.

La velocidad de la barrera móvil determina la calidad de la monocapa formada. El equipo permite cerrar la barrera a 0.5, 1.0, 2.0, 5.5 y 6.0 cm/min. Es conveniente elegir una velocidad intermedia, que asegure la mejor isoterma donde se distinga mejor la fase "sólida" de la monocapa. Para efectuar el depósito al sustrato sólido, se requiere que la velocidad sea baja, esto es necesario para permitir que la película formada se deposite satisfactoriamente en el sustrato.



S U I M I G A
D.S.P.B.

7.3 Formación y polimerización de las Multicapas LB

Una vez determinadas las condiciones óptimas para efectuar el depósito de las monocapas, se procedió a obtener las multicapas LB empleando como sustrato una placa de cuarzo. Se emplearon placas de cuarzo ultra-puras proporcionadas por Nippon Laser & Electronics Lab., previamente tratadas para asegurar una superficie hidrofílica, para ello se sumergieron en una mezcla recién preparada de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1 v/v) por 30 minutos, después en una solución de NaOH 2.5×10^{-4} M,

para finalmente lavarlas con agua tridestilada, dejándolas secar en un desecador[187].

El depósito que se efectuó fue de tipo Y. Para asegurarnos de que éste fue satisfactorio, el equipo evalúa en cada depósito de una monocapa la *razón de transferencia*, la cual nos confirma el tipo de depósito que se tiene.

Para polimerizar las multicapas se irradiaron con una lámpara de luz UV (de Hg) de presión media y chaqueta de enfriamiento de cuarzo de 450 W de Ace Glass Inc.

7.4 Caracterización y Propiedades de las Membranas LB

1) *Evaluación del espesor de la membrana:*

Uno de los principales atractivos de la técnica de LB es la habilidad para depositar membranas con un control ultrafino del espesor de las mismas, el cual se determinó por elipsometría, usando un elipsómetro Auto El-III de Rudolph Research Inc., polarizado elípticamente a una longitud de onda de 6328 Å a un ángulo de 70° de la vertical.

2) *Estructura de la película:*

Para realizar las determinaciones acerca de la estructura de las películas poliméricas LB se determinaron espectros de absorción UV/Vis y espectros FTIR.

Los espectros de absorción UV/Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 553 Fast Scan.

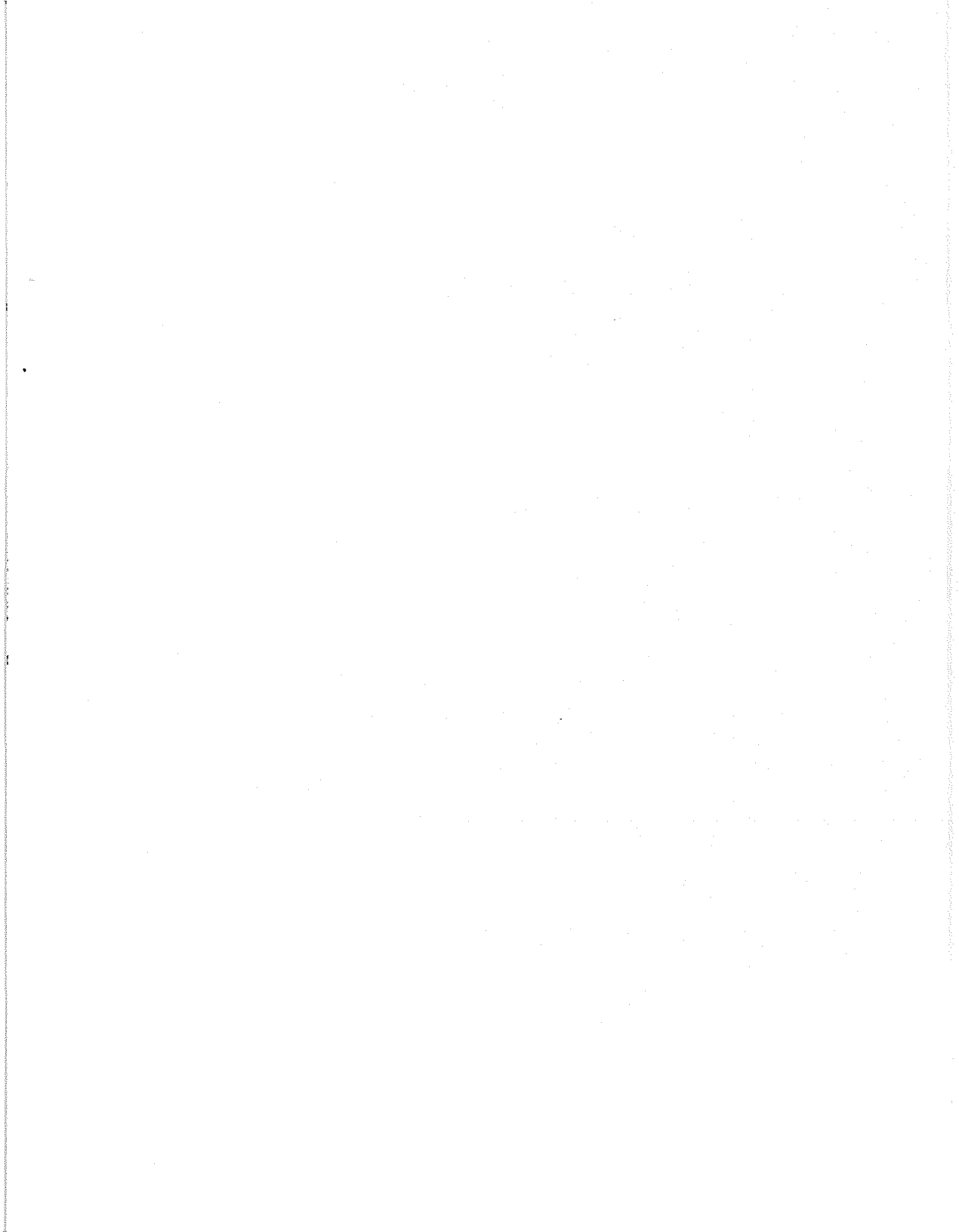
Los espectros de FTIR de las películas se efectuó en un equipo Perkin-Elmer 1600 usando el modo de Reflectancia Total Atenuada

7.4. CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS LB81

(ATR), empleando como sustrato un cristal de germanio. Los espectros fueron obtenidos a una resolución de 4 cm^{-1} con 256 barridos cada uno.

3) *Propiedades ópticas:*

Las susceptibilidades ópticas de tercer orden $\chi^{(3)}$ fueron evaluadas por la generación del tercer armónico (THG) a una longitud de onda fundamental de $1.9 \mu\text{m}$. Para realizar estas determinaciones se contó con la colaboración del Dr. Hiroyuki Sasabe del Institute of Physical and Chemical Research, en Wako, Saitama, Japón.



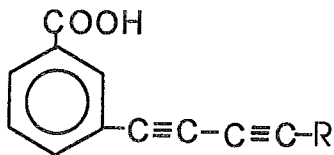
Capítulo 8

DISCUSION DE RESULTADOS

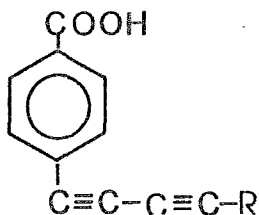
8.1 Síntesis de los compuestos diacetilénicos aromáticos

Se presentan a continuación los datos del punto de fusión, el código que se empleará para referirnos a cada uno de los compuestos sintetizados, así como los resultados del análisis elemental, de cada una de las series de los compuestos diacetilénicos finales.

(a) Acidos *meta*-alcadiinilbenzoicos



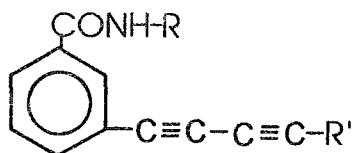
R	Código	p.f. (°C)	Análisis Experimental	elemental Teórico
n-C ₄ H ₉ -	mC4	143	C: 79.60 H: 6.22	C: 79.65 H: 6.19
n-C ₆ H ₁₃ -	mC6	127	C: 80.29 H: 7.10	C: 80.31 H: 7.09
n-C ₈ H ₁₇ -	mC8	118	C: 80.87 H: 7.83	C: 80.85 H: 7.80
n-C ₁₀ H ₂₁ -	mC10	106	C: 81.32 H: 8.37	C: 81.29 H: 8.39
n-C ₁₂ H ₂₅ -	mC12	98	C: 81.69 H: 8.89	C: 81.66 H: 8.87
n-C ₁₄ H ₂₉ -	mC14	85	C: 82.00 H: 9.25	C: 81.97 H: 9.29

(b) Acidos *para*-alcadiinilbenzoicos

R	Código	p.f. (°C)	Análisis Experimental	elemental Teórico
n-C ₈ H ₁₇ -	pC8	121	C: 80.81 H: 7.79	C: 80.85 H: 7.80
n-C ₁₀ H ₂₁ -	pC10	116	C: 81.26 H: 8.41	C: 81.29 H: 8.39
n-C ₁₂ H ₂₅ -	pC12	110	C: 81.70 H: 8.90	C: 81.66 H: 8.87
n-C ₁₄ H ₂₉ -	pC14	97	C: 81.99 H: 9.27	C: 81.97 H: 9.29

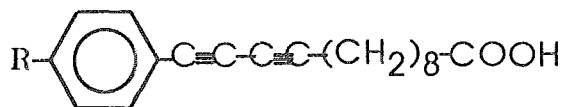
8.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DIACETILÉNICOS AROMÁTICOS 85


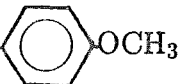
(c) *meta*-alcadiinilbenzamidias



R	R'	Código	p.f. (°C)	Análisis Experimental	elemental Teórico
n-C ₈ H ₁₇ -	n-C ₈ H ₁₇ -	C8C8	116	C: 81.35 H: 9.93 N: 4.65	C: 82.44 H: 9.92 N: 4.56
n-C ₈ H ₁₇ -	n-C ₁₀ H ₂₁ -	C8C10	113	C: 82.65 H: 10.11 N: 3.39	C: 82.66 H: 10.21 N: 3.33
n-C ₈ H ₁₇ -	n-C ₁₄ H ₂₉ -	C8C14	103	C: 83.00 H: 10.66 N: 3.33	C: 83.01 H: 10.69 N: 3.35
n-C ₁₀ H ₂₁ -	n-C ₈ H ₁₇ -	C10C8	66	C: 82.66 H: 10.23 N: 3.30	C: 82.66 H: 10.21 N: 3.33
n-C ₁₀ H ₂₁ -	n-C ₁₀ H ₂₁ -	C10C10	62	C: 81.90 H: 10.50 N: 3.13	C: 82.85 H: 10.47 N: 3.11
n-C ₁₀ H ₂₁ -	n-C ₁₄ H ₂₉ -	C10C14	58	C: 83.15 H: 10.86 N: 3.14	C: 83.17 H: 10.89 N: 3.17

(d) Acidos 13-Ariltrideca-10,12-diinoicos



R	Código	p.f. (°C)	Análisis Experimental	elemental Teórico
-H	ϕ DA	81	C: 80.58 H: 8.12	C: 80.56 H: 8.13
-CHO	ϕ DACHO	76	C: 76.91 H: 7.60	C: 76.92 H: 7.69
-CH=N- 	ϕ DAC=N	70	C: 81.23 H: 6.76 N: 4.50	C: 81.25 H: 6.77 N: 4.49
-CH=N- 	ϕ DAC=NOCH ₃	65	C: 78.08 H: 7.00 N: 3.37	C: 78.07 H: 6.99 N: 3.37

8.2 Formación de monocapas LB

Las isotermas nos proporcionan información acerca de la estabilidad de las monocapas formadas y de los cambios de fases involucrados, los cuales se observan por cambios en la pendiente. Dado que el objetivo principal de este trabajo de tesis es la formación y polimerización de las membranas LB, sólo empleamos las isotermas para determinar la fase "sólida", y de ésta la presión superficial de depósito (Π_d) a la cual se efectuará la transferencia de cada monocapa.

8.2.1 Acidos *m*-Alca-Diinilbenzoicos[194, 195]

Las condiciones óptimas para formar monocapas estables, dependieron, como era de esperarse, de las características químicas de cada una de las

series de compuestos estudiados. La figura 8.1 muestra la dependencia del pH en la formación de la monocapa para *mC10*. Se compararon tres diferentes pH, encontrando que la monocapa es más estable a pH=2. Como puede observarse en esta figura entre más ácido es el pH, el ácido benzoico puede formar una monocapa donde es más fácil distinguir en la isoterma correspondiente la fase "sólida", lo que indica que en estas condiciones existe un mejor empaquetamiento de las moléculas. Esto indica que a pH ácidos, el empaquetamiento se favorece si el ácido benzoico se encuentra en su forma no disociada.

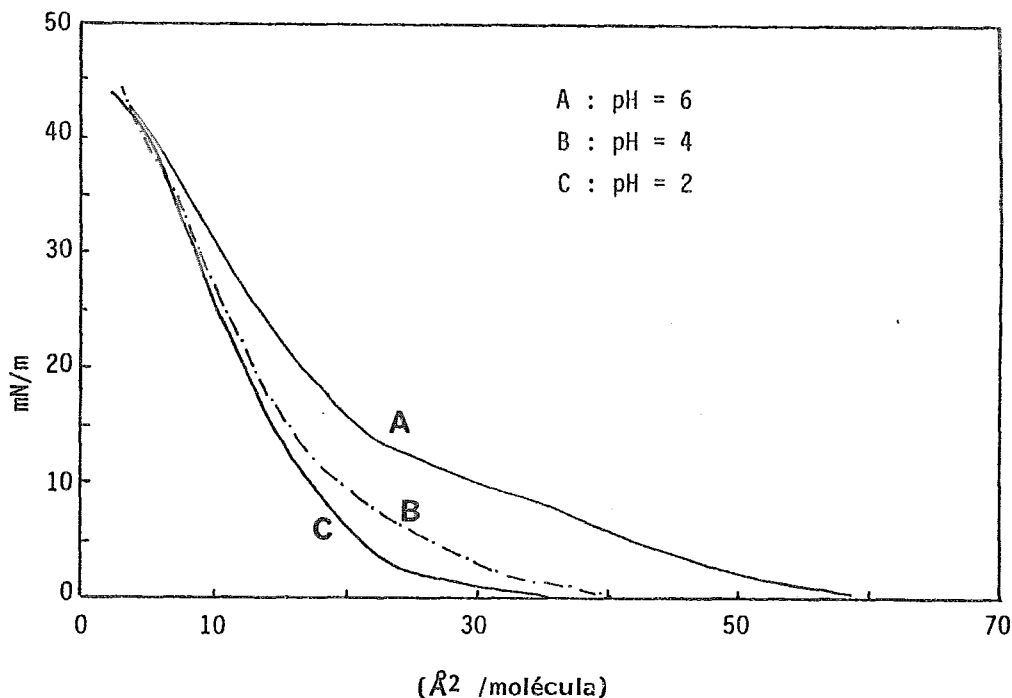


Figura 8.1: Isotermas de *mC10* a diferentes pH

En las isotermas (figura.8.2), puede observarse que un incremento en el número de átomos de la cadena hidrofóbica favorece la formación de la fase "sólida". Esto permite el depósito en un sustrato.

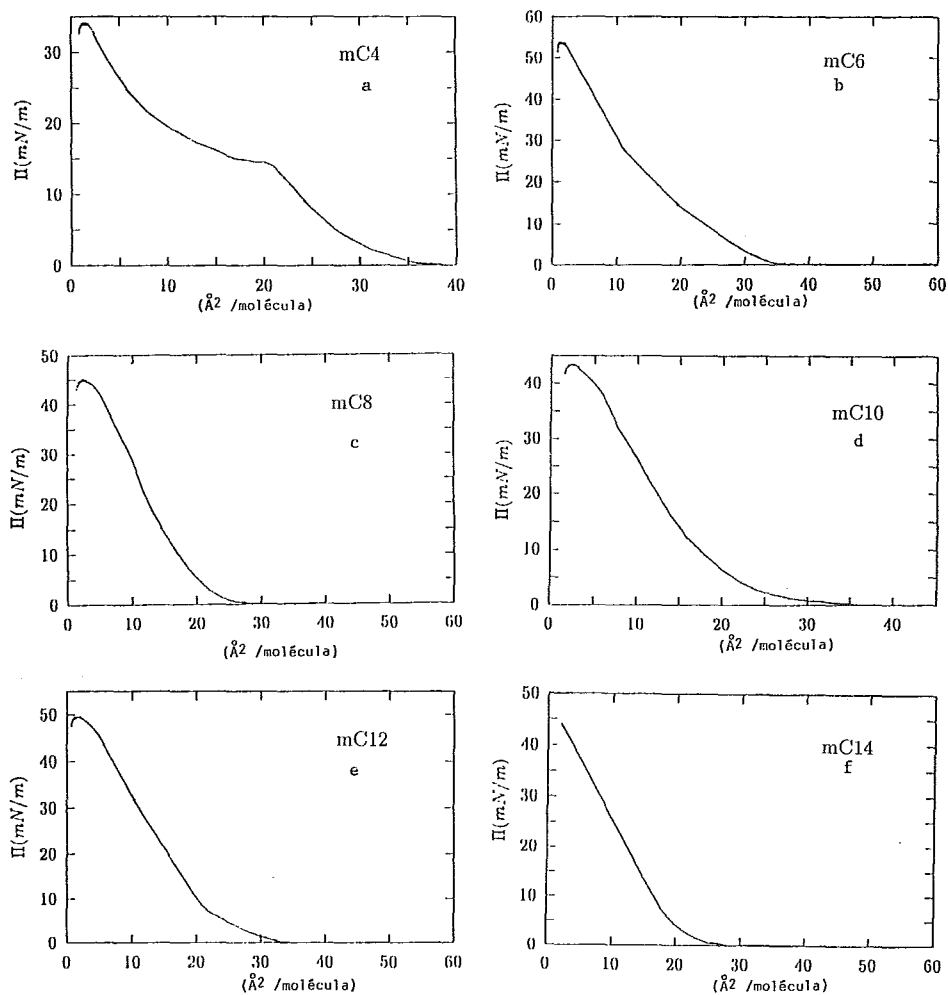


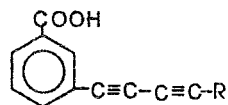
Figura 8.2: Isothermas de los ácidos m-Alca-Diinilbenzoicos

En los casos de *mC4* y *mC6* se observa una fase "sólida" poco definida (figuras 8.2a y 8.2b, respectivamente), predominando la fase "líquida" y "gaseosa", esto se aprecia mejor en el caso de *mC4*. Para los siguientes casos (figuras 8.c - 8.f), la fase "líquida" se encuentra menormente definida y la fase "sólida" adquiere relativamente mayor importancia. Tal es el caso que en *mC12* y *mC14*, la sección transversal puede calcularse más fácilmente.

Los valores determinados del área de la sección transversal por molécula (A_0) en los casos de *mC8* a *mC14* fueron de 20 - 23 Å²/molécula. La presión de colapso depende del número de átomos de carbono de la cadena alifática, como se observa en la figura 8.2.

De acuerdo a las isotermas de los ácidos benzoicos *meta* sustituidos, se determinaron las condiciones óptimas para el depósito de los compuestos *mC8* a *mC14*, esto se encuentra resumido en la tabla 8.1:

TABLA 8.1
Condiciones de depósito de



Solvente	1X10 ⁻³ M cloroformo
Subfase	Agua (HCl 0.1 M)
pH	2
Temperatura	20°C
Presión superficial	30 mN/m
Velocidad de depósito	1 cm/min

La razón de transferencia en el depósito de las monocapas de *mC8* a *mC14* tuvo un valor de 0.95 a 1.00 en todos los casos, tanto cuando sube el sustrato como cuando éste baja, lo cual nos indica que el depósito fue de tipo Y.

Los resultados de la elipsometría se muestran en la tabla 8.2. Tomando en cuenta los errores inherentes de esta técnica, los valores observados para las monocapas de los ácidos *meta* sustituidos son razonables.

TABLA 8.2
Espesor de monocapa

Nº carbonos de la cadena alquílica	Espesor por capa (Å)
4	16.0 ± 6
6	18.7 ± 3
8	20.9 ± 2
10	23.4 ± 3
12	25.3 ± 5
14	27.6 ± 3

La figura 8.3 muestra la relación que existe entre el espesor de una multicapa de *mC14* y el número de capas depositadas de éste, observando que existe una relación lineal entre estos dos parámetros, lo cual nos indica que las multicapas formadas son homogéneas y que existe reproducibilidad en la transferencia de la película. Este mismo comportamiento se observó también para *mC8*, *mC10* y *mC12*.

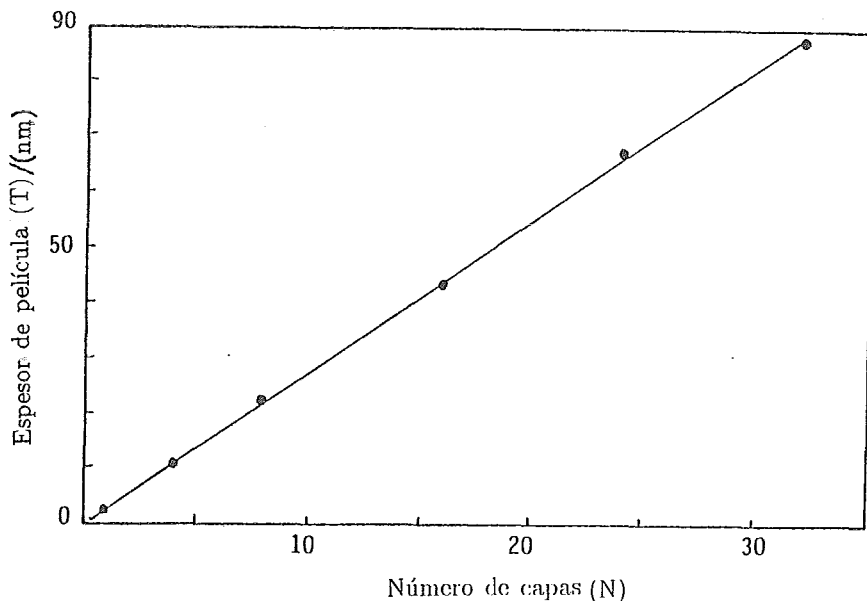


Figura 8.3: Espesor de película (T) en función del número de capas depositadas (N) del ácido *mC14*

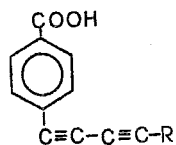
8.2.2 Ácidos *p*-Alca-Diinilbenzoicos[194]

En el caso de los ácidos benzoicos *para* sustituidos, se observaron resultados muy diferentes, comparados con los *meta* sustituidos. Para obtener monocapas estables se requirió trabajar con soluciones más concentradas y a velocidades de compresión y depósito menores.

La figura 8.4 muestra las isotermas para los ácidos benzoicos *para* sustituidos. Como se observa en esta figura, se obtuvieron isotermas con una fase "sólida" bien definida. Los cuatro ácidos mostraron isotermas muy similares. Al aumentar la longitud de la cadena hidrofóbica, se observa un decremento en la fase "líquida", predominando la fase "sólida". En todos los casos se observó el punto de colapso, el cual estuvo alrededor de 60 mN/m. El área de la sección transversal (A_0) tuvo un valor de de 23 - 26 Å²/molécula. Estas isotermas nos indican que es posible depositar las monocapas formadas a un sustrato sólido.

La tabla 8.3 muestra las condiciones óptimas para formar monocapas estables de los ácidos *para* sustituidos. La razón de transferencia de los ácidos *para* sustituidos fue de 0.9 a 0.95, indicándonos que el depósito fue tipo Y.

TABLA 8.3
Condiciones de depósito de



Solvente	1 mg/ml cloroformo
Subfase	Agua (HCl 0.1 M)
pH	2
Temperatura	20 ⁰ C
Presión superficial	30 mN/m
Velocidad de depósito	0.5 cm/min

La tabla 8.4 muestra los valores del espesor por capa de los ácidos *para* sustituidos.

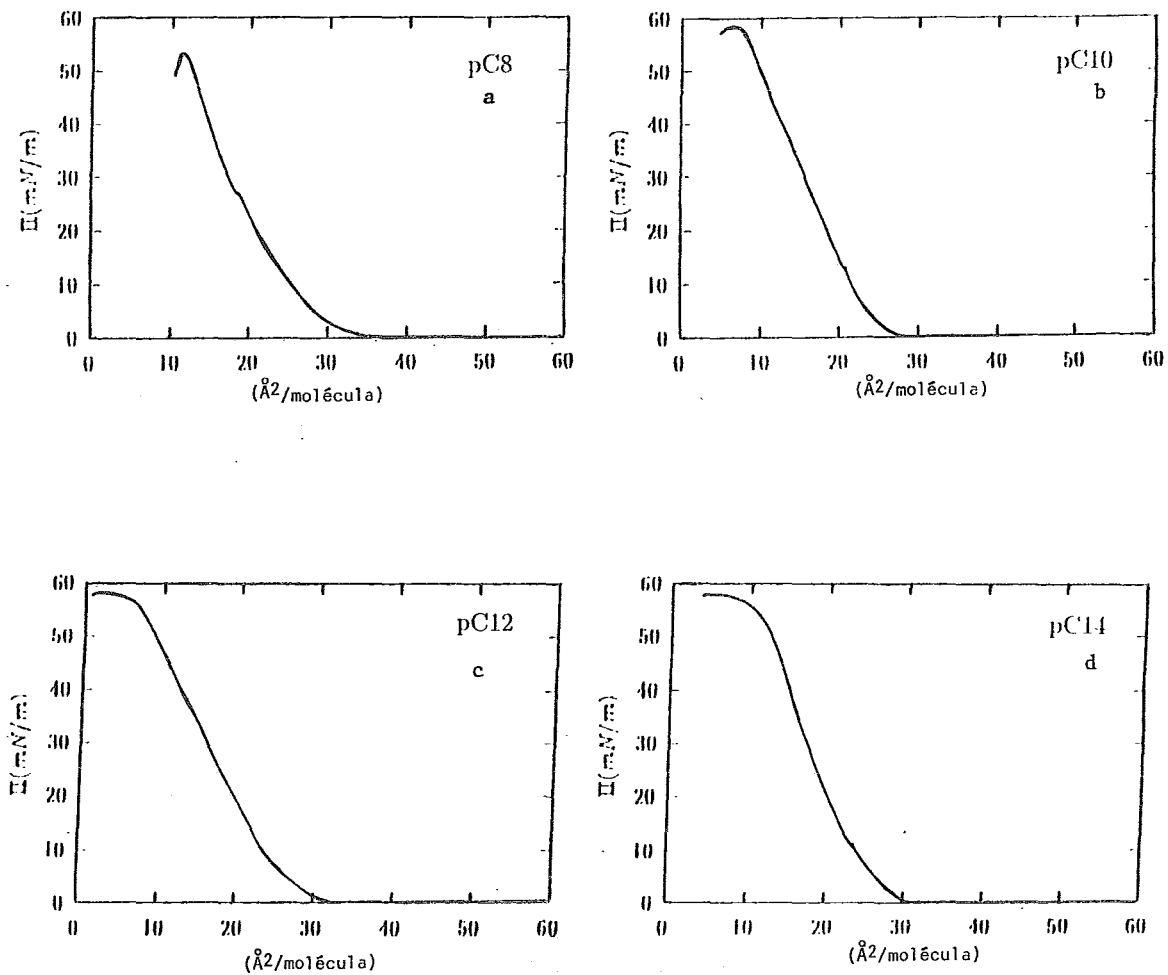


Figura 8.4: Isothermas de los ácidos para sustituidos

TABLA 8.4
Espesor de monocapa

N ^o carbonos de la cadena alquílica	Espesor por capa (Å)
8	22.1±3
10	25.3±5
12	28.4±5
14	30.7±2

Al realizar la gráfica del espesor en función del número de capas depositadas, se observó una buena relación lineal, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.987, un poco menor al obtenido para los ácidos *meta* sustituidos, lo que nos indica que la multicapa obtenida no es tan homogénea, y que pudieran haber irregularidades entre las capas depositadas.

8.2.3 *m*-Alca-diinilbenzamidias [193]

La figura 8.5 muestra las isotermas de las *meta* alcadiinilbenzamidias en las mejores condiciones encontradas, en este caso fue necesario trabajar con soluciones más concentradas y a pH neutros, debido a que a pH ácidos estos compuestos no son estables.

Se observan en todos los casos que la fase "gaseosa" tuvo una Π diferente de cero, la cual aumentó al aumentar la longitud de la cadena de la amida y de la cadena hidrofóbica. Se tiene la formación de la fase líquida de 30 a 35 Å²/molécula. La fase sólida empieza a formarse $\cong 25 \text{Å}^2$ /molécula para los compuestos con una cadena de C8 en la amida (fig. 8.5a - 8.5c), sin embargo, cuando se aumenta a C10, aumenta hasta 30 Å²/molécula, cuando se tiene la mayor longitud de la cadena hidrofóbica (fig. 8.5f). Esto nos indica que entre más grande es la cadena de la amida, le es más difícil a las moléculas empaquetarse adecuadamente, tal vez por la formación de puentes de hidrógeno de la amida.

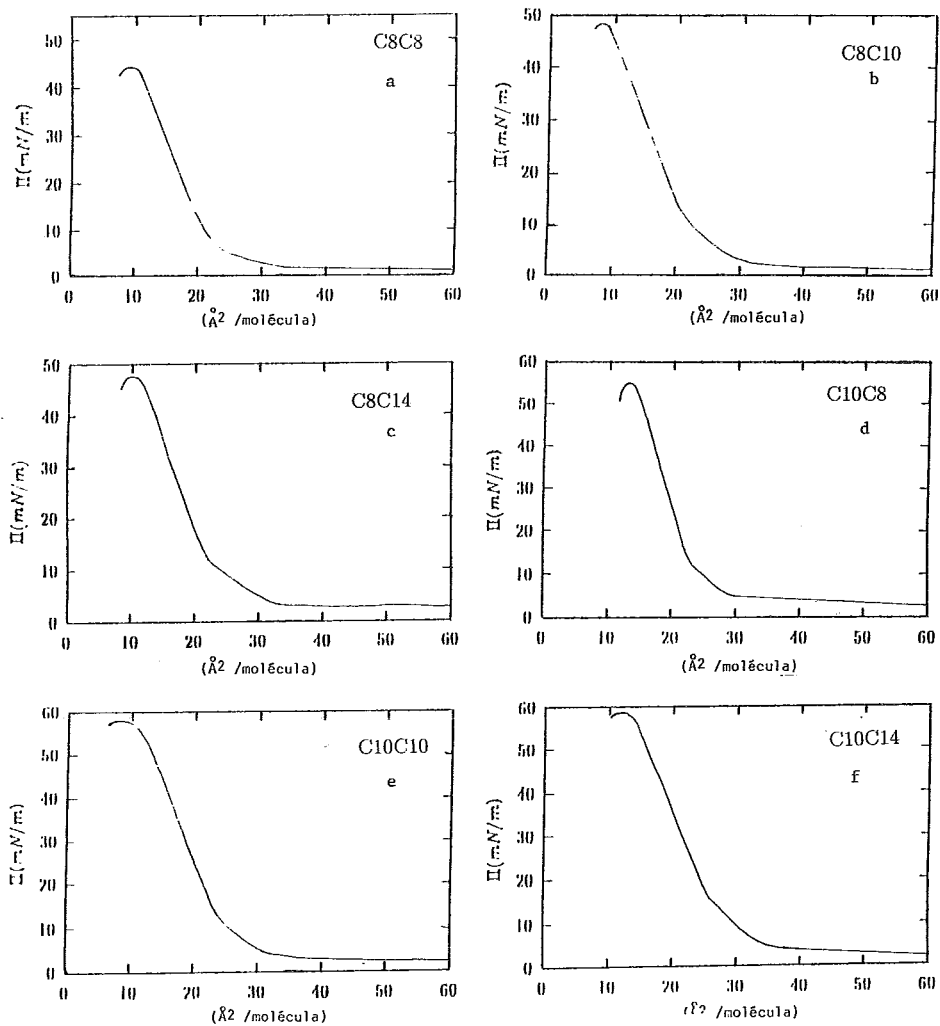
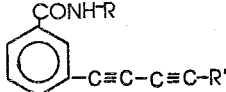


Figura 8.5: Isothermas de las meta-alcadienilbenzamidas

En todos los casos se observó el punto de colapso, el cual se registró a presiones superficiales de $\cong 50-55$ mN/m. En todos los casos es posible distinguir la fase "sólida", la cual predomina a las fases "líquida" y "gaseosa", lo que nos indicó la posibilidad de transferirlas a sustratos sólidos, sin embargo, fue necesario trabajar a presiones superficiales de depósito más pequeñas para lograr obtener una buena razón de transferencia, que nos asegurara un depósito tipo Y. Al efectuar la extrapolación a presión superficial cero, se obtuvieron valores de área de sección transversal de 25 a 30 Å^2 /molécula, lo que nos indica que este tipo de compuestos no pueden empaquetarse de la misma forma que lo hacen los ácidos benzoicos, debido a que tal vez forman puentes de hidrógeno.

La tabla 8.5 muestra las condiciones óptimas para el depósito de las *m*-alcadiinilbenzamidas.

TABLA 8.5
Condiciones de depósito de 

Solvente	1 mg/ml cloroformo
Subfase	Agua (HCl 0.1 M)
pH	6.8
Temperatura	20°C
Presión superficial	25 mN/m
Velocidad de depósito	0.5 cm/min

La tabla 8.6 nos proporciona los valores del espesor de las *m*-alcadiinilbenzamidas obtenidos por elipsometría.

TABLA 8.6
Espesor de monocapa

Código del compuesto	Espesor por capa (Å)
C8C8	26.4±2
C8C10	28.7±4
C8C14	32.3±1
C10C8	27.9±3
C10C10	30.2±2
C10C14	33.5±3

Cuando se graficó el espesor en función del número de capas depositadas, no se obtuvo una buena correlación lineal (0.886), lo que nos indica que no se obtuvieron multicapas homogéneas, porque éstas seguramente presentan irregularidades superficiales, con la formación gradual de dominios entre capas, confirmándonos que pueden haberse formado puentes de hidrógeno lo que imposibilita un buen empaquetamiento entre las moléculas. La razón de transferencia fue de 0.85 - 0.9, lo que nos indica que el depósito es de tipo Y.

8.2.4 Ácidos 13-Ariltrideca-10,12-diinoicos[196]

La figura 8.6 muestra las isotermas para los ácidos ϕ DA, ϕ DACHO, ϕ DAC=N, ϕ DAC=NOCH₃, para estos compuestos fue necesario adicionar iones de cadmio a la subfase acuosa para estabilizarlos, debido a que empleando solo agua pura a pH neutro no se logró obtener isotermas que mostraran la formación de una fase "sólida". Se sabe que la presencia de iones metálicos divalentes, como el cadmio, incrementa la estabilidad de los ácidos con un número de CH₂ menor a 16. Este efecto es debido a la formación de la sal, la cual depende a su vez del pH de la subfase acuosa [61, 62, 115, 176-178].

La adición de iones cadmio a la subfase acuosa tuvo diferentes resultados como lo muestran las figuras 8.6a - 8.6d. En el caso de ϕ DA

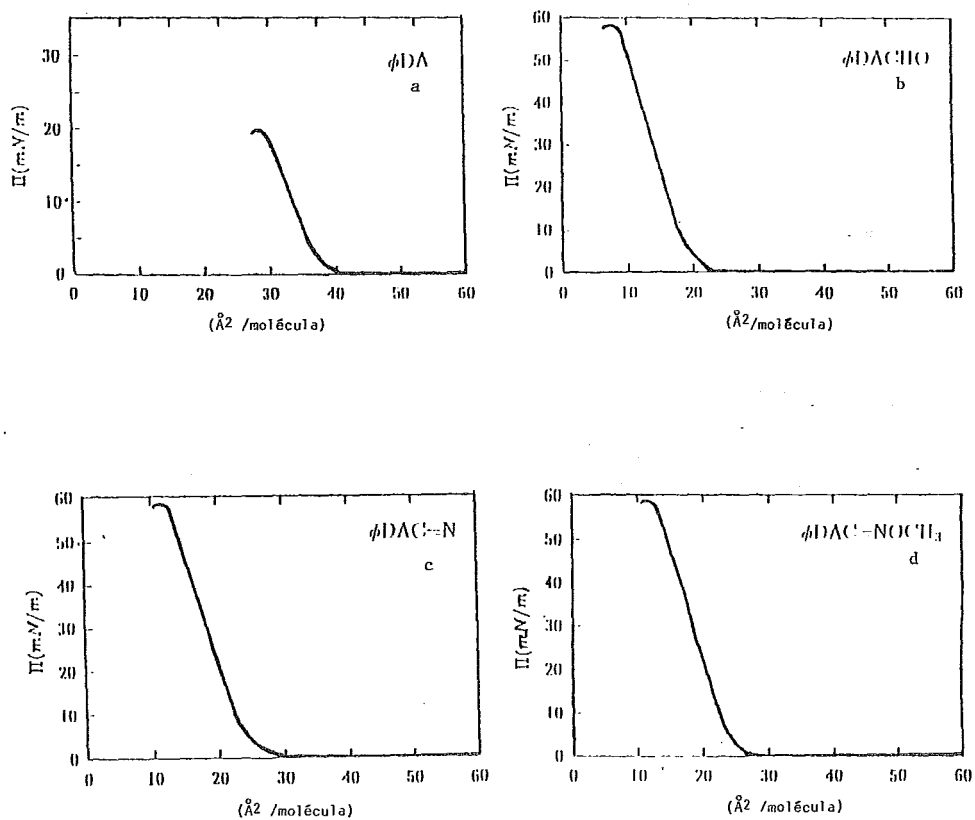
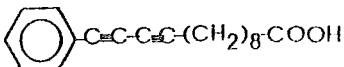


Figura 8.6: Isothermas de los ácidos $o\text{DA}$, $o\text{DACHO}$, $\phi\text{DAC}=\text{N}$ y $\phi\text{DAC}=\text{NOCH}_3$

(fig. 8.6a), se observó a una área de $40 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ la formación de la fase "líquida" y a $38 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ la fase "sólida" bien definida, pero con una presión de colapso $\cong 15 \text{ mN/m}$, lo que nos indica que este compuesto no tiene la rigidez necesaria para que su monocapa soporte presiones superficiales grandes sin romperse, esto se refleja en el valor que se obtuvo para el área de la sección transversal que tuvo un valor de $38 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, indicando que las moléculas en la monocapa no logran empaquetarse adecuadamente. En los casos de ϕDACHO , $\phi\text{DAC}=\text{N}$ y $\phi\text{DAC}=\text{NOCH}_3$, la formación de la fase "líquida" se observó $\cong 28 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y la fase "sólida" $\cong 21\text{-}25 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, la fase "sólida" predomina relativamente sobre las otras fases (fig. 8.6b - 8.6d). Las áreas extrapoladas a la presión superficial de cero tuvieron valores de $21 - 25 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, en estos casos se observó una presión de colapso, de $58 - 60 \text{ mN/m}$, lo que nos indica que este tipo de compuestos pueden formar monocapas más estables.

La tabla 8.7 muestra las condiciones de depósito para ϕDA . No fue fácil mantener una buena razón de transferencia ($0.8 - 0.88$) durante el depósito de este compuesto, debido a que mostró una presión de colapso muy pequeña.

TABLA 8.7 

 Condiciones de depósito de

Solvente	1 mg/ml cloroformo
Subfase	$3 \times 10^{-4} \text{ M CdCl}_2$ en agua
pH	6.0
Temperatura	20°C
Presión superficial	10 mN/m
Velocidad de depósito	0.5 cm/min

La tabla 8.8 proporciona las condiciones óptimas para el depósito de ϕDACHO , $\phi\text{DAC}=\text{N}$ y $\phi\text{DAC}=\text{NOCH}_3$. Para estos compuestos fue posible realizar una buena transferencia al sustrato sólido, registrándose valores de razón de transferencia de $0.95 - 1.00$, lo que indica que el depósito fue de tipo Y.

TABLA 8.8
 Condiciones de depósito de $\text{H-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$

Solvente	1 mg/ml cloroformo
Subfase	3×10^{-4} M CdCl_2 en agua
pH	6.0
Temperatura	20°C
Presión superficial	35 mN/m
Velocidad de depósito	0.5 cm/min

La tabla 8.9 nos proporciona los valores obtenidos por elipsometría del espesor por capa de estos compuestos.

TABLA 8.9
 Espesor de monocapa

Código del compuesto	Espesor por capa (Å)
ϕDA	25.1 ± 3
ϕDACHO	26.9 ± 2
$\phi\text{DAC}=\text{N}$	28.7 ± 5
$\phi\text{DAC}=\text{NOCH}_3$	30.9 ± 4

En el caso de ϕDA no se observó una buena relación lineal al realizar la gráfica del espesor en función de la capa depositada, no siendo así para el caso de ϕDACHO , $\phi\text{DAC}=\text{N}$ y $\phi\text{DAC}=\text{NOCH}_3$, lo que nos indica que es posible obtener multicapas homogéneas para estos tres últimos compuestos.

8.3 Fotopolimerización de las multicapas LB

En el caso de los ácidos *meta* sustituidos, éstos no polimerizan topoquímicamente en estado sólido[188], debido a que no se tiene un empaquetamiento favorable de los cristales. Sin embargo, en la forma de membranas de LB la polimerización topoquímica tuvo lugar. La figura 8.7 muestra el espectro de absorción UV/Vis de una película de 28 capas del ácido *mC14* irradiado con lámpara de luz UV a temperatura ambiente. Puede observarse como la densidad óptica se incrementa con el tiempo de irradiación, indicando que la polimerización tuvo lugar. Se observaron dos máximos de absorción alrededor de 600 y 640 nm, los cuales son típicos de los polidiacetilenos.

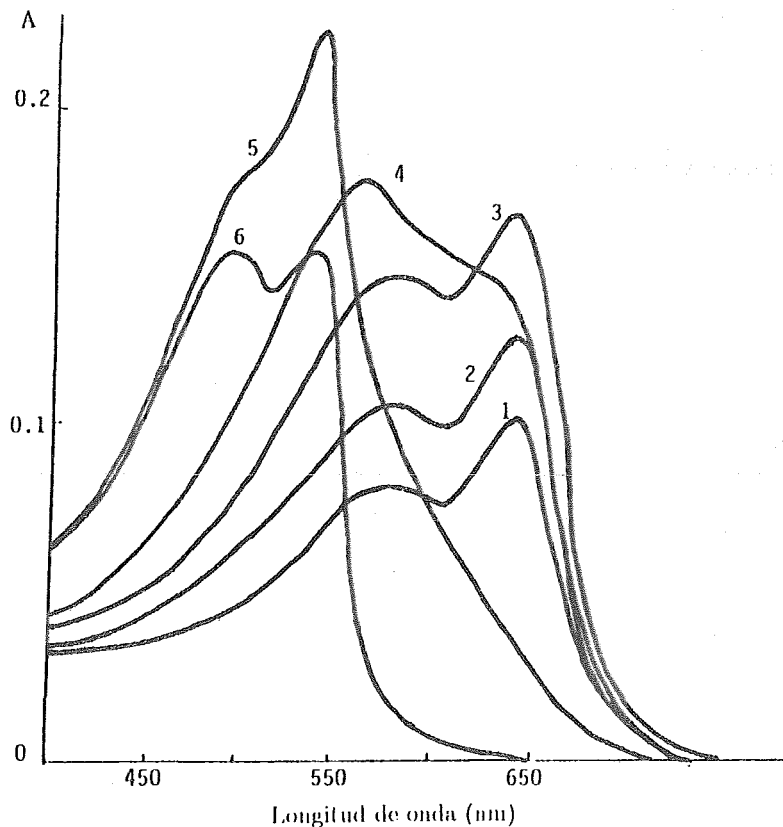


Figura 8.7: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 28 capas de *mC14* a diferentes tiempos de irradiación.

1: 5 min. 2: 10 min. 3: 20 min. 4: 30 min. 5: 40 min. 6: 70 min.

El ensanchamiento y el desplazamiento de los máximos de absorción, a longitudes de onda más pequeñas después de una irradiación prolongada, esto es, arriba de 20 minutos, nos indicó la fotoxidación de la membrana LB. Este comportamiento ha sido observado también por otros investigadores[177, 189, 190], para las películas LB de compuestos diacetilénicos.

La figura 8.8 muestra la relación que existe entre la absorbancia y el número de capas depositadas para el ácido *mC14*. Se observa claramente la relación lineal que existe entre la intensidad de absorción y el número de capas depositadas. Este comportamiento también se observó para *mC8*, *mC10* y *mC12*.

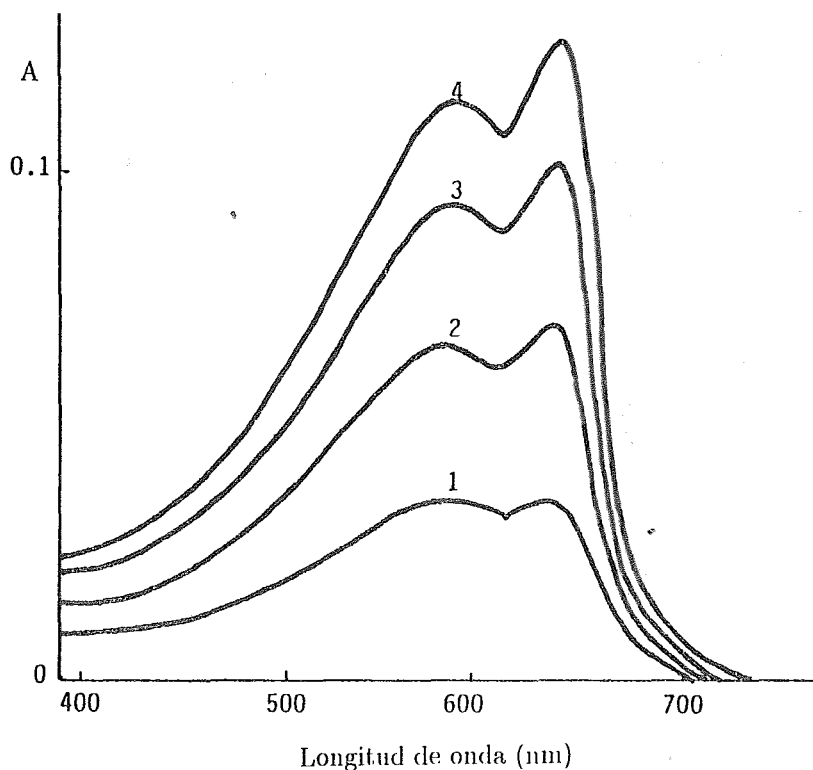


Figura 8.8: Relación entre el número de capas y la intensidad de absorción para una película de *mC14* con 20 minutos de irradiación.

1: 8 capas. 2: 16 capas 3: 24 capas 4: 28 capas

La figura 8.9 muestra los espectros de FTIR en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) para el ácido mC10 antes y después de la irradiación con luz UV, en la región donde aparecen las vibraciones diacetilénicas y acetilénicas. Los espectros mostraron que la polimerización topoquímica tuvo lugar, ya que antes de polimerizar, los diacetilenos muestran dos bandas $\cong 2150$ a 2240 cm^{-1} correspondientes a los triples enlaces del diacetileno, y al polimerizar se observa sólo una a $\cong 2200 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al triple enlace de la estructura acetilénica. La polimerización se completó después de 20 minutos de irradiación.

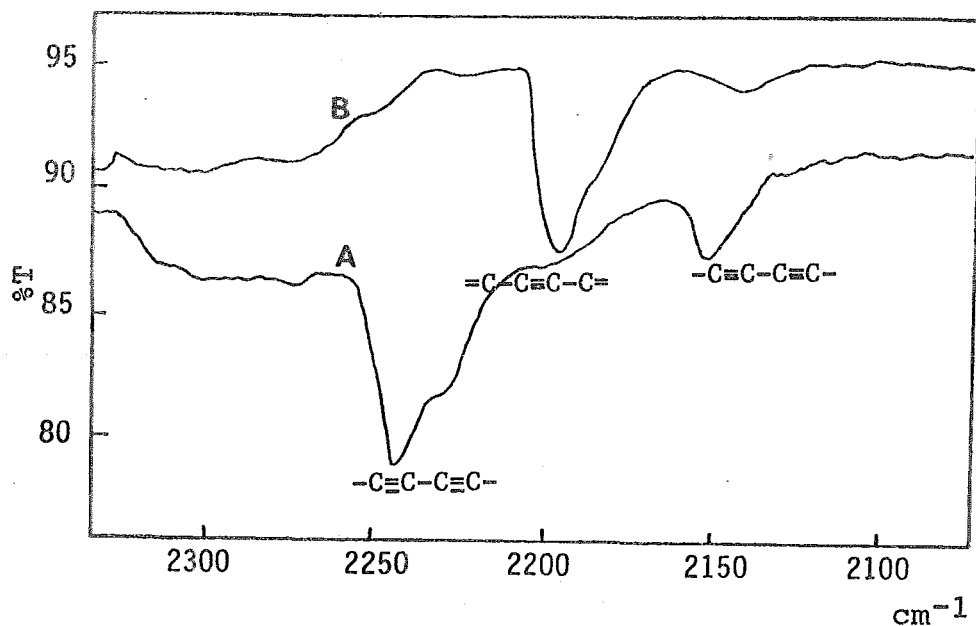


Figura 8.9: Espectro de FTIR de una película de 33 capas de mC10. A: antes y B: después de irradiarla con luz UV por 20 minutos

Los resultados de la irradiación con luz UV para los ácidos *mC10* y *mC4* se muestran en las figuras 8.10 y 8.11, respectivamente. El comportamiento de la polimerización del ácido *mC10* fue similar al observado para el ácido *mC14*, pero en el caso del ácido *mC4*, no se observó que la polimerización hubiera tenido lugar, ya que como se observa en la figura 8.11 no hay evidencia de los dos máximos de absorción, característicos de la polimerización de diacetilenos, esto es probablemente a que la membrana de *mC4* no forma la estructura cristalina favorable para la polimerización topoquímica. Esto era de esperarse, debido a que como se observó en la figura 8.2a, la fase sólida no era muy evidente, predominando principalmente la fase líquida, lo cual sugiere que no se tenía el empaquetamiento necesario para polimerizar.

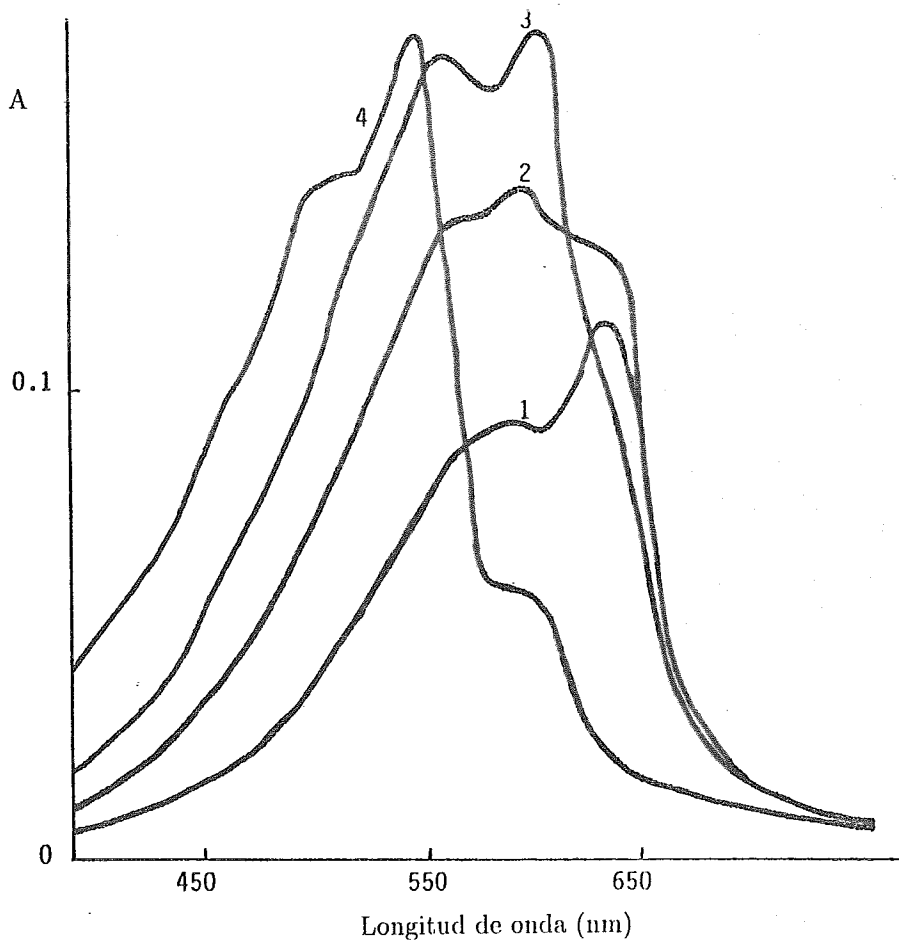
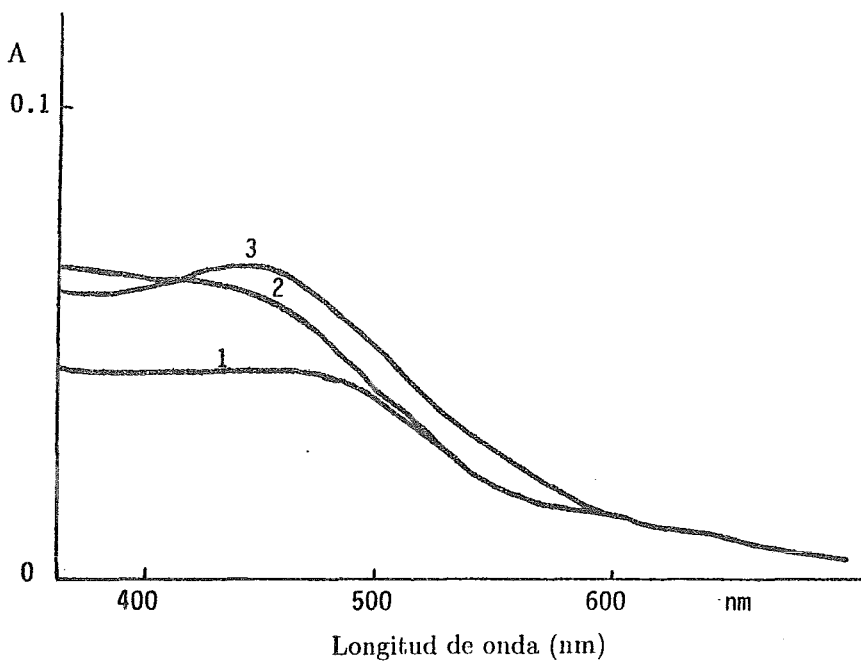


Figura 8.10: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 28 capas de *mC10* a diferentes tiempos de irradiación.

Figura 8.11: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 28 capas de mC4 a diferentes tiempos de irradiación.
1: 10 min. 2: 40 min. 3: 20 min.



En el caso de los ácidos *para* sustituidos, los espectros de absorción UV/Vis no mostraron evidencia de que la polimerización topoquímica hubiera tenido lugar, ésto se observa en la figura 8.12. Debido tal vez a que estos ácidos no forman una membrana con una estructura cristalina favorable es que no polimerizan topoquímicamente, aún cuando si se obtuvieron monocapas estables. Sin embargo, la formación de monocapas estables, no necesariamente resulta en una alta polimerización[7, 22, 170, 191].

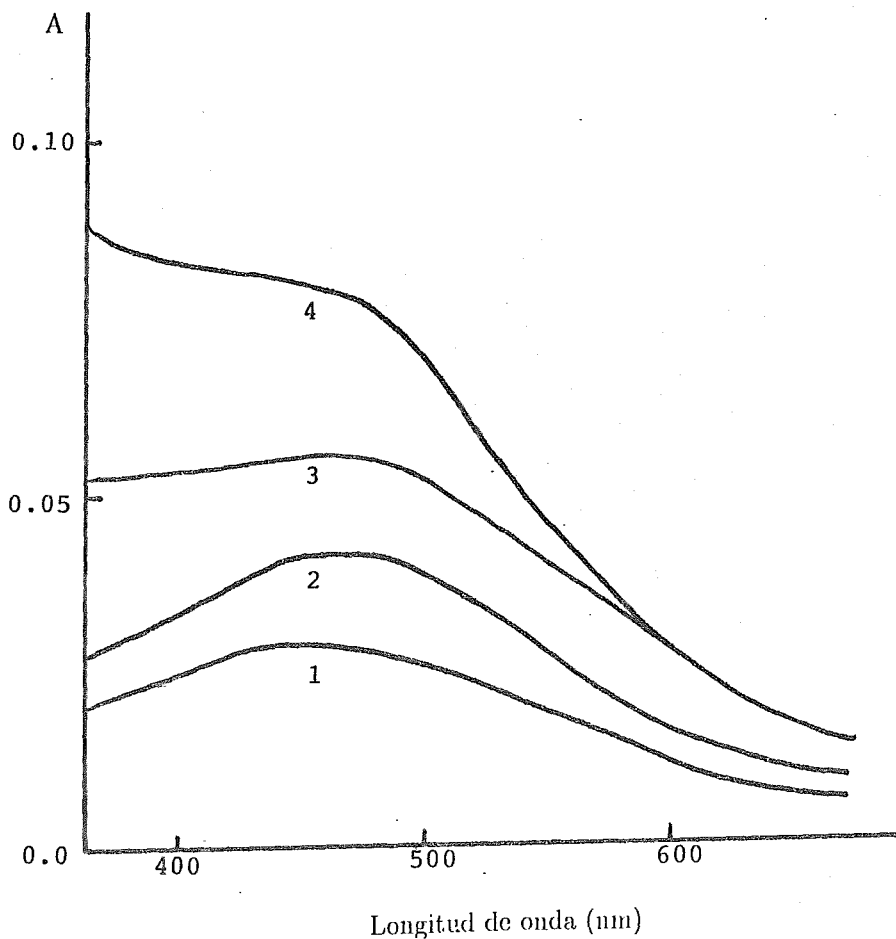


Figura 8.12: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 28 capas de pC14 a diferentes tiempos de irradiación.

1: 10 min. 2: 20 min. 3: 30 min. 4: 40 min.

En el caso de las *m*-alcadiinilbenzamidas, se observó un comportamiento similar al obtenido para los ácidos benzoicos *para* sustituidos. El espectro de absorción UV/Vis tampoco demostró evidencia de que se hubiera llevado a cabo la polimerización topoquímica, aún cuando si se obtuvieron monocapas estables, debido tal vez a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de una capa, lo que impidió la formación de la estructura cristalina favorable para la polimerización topoquímica, además de que la longitud de la cadena de la amida es grande, lo que impidió seguramente el ordenamiento adecuado. Debido a esto no se estudiaron las *para*-alcadiinilbenzamidas, ya que se sabe[61] que la polimerización se favorece cuando el anillo se encuentra *meta* sustituido.

Para estudiar la influencia de la *para* sustitución en el anillo aromático, se estudiaron los compuestos ϕ DA, ϕ DACHO, ϕ DAC=N y ϕ DAC=NOCH₃, encontrando que sí polimerizan topoquímicamente.

La figura 8.13 muestra el espectro de absorción UV/Vis de una película de 40 capas de ϕ DA, la cual demuestra que la fotopolimerización procede, observándose un incremento en la densidad óptica alrededor del máximo registrado en 540 nm: Este comportamiento es algo diferente al obtenido previamente para los ácidos benzoicos sustituidos. Esto es debido seguramente a la influencia del grupo fenilo terminal.

La figura 8.14 ilustra la dependencia del espectro de absorción UV/Vis de una película de 40 capas de ϕ DACHO con el tiempo de irradiación de la lámpara de luz UV. Se observaron dos máximos de absorción a 568 y 610 nm, los cuales son diferentes a los encontrados anteriormente para los polidiacetilenos (600 y 640 nm), lo cual nos indica que el grupo -CHO sobre el grupo fenilo tiene una marcada influencia sobre el empaquetamiento que tiene las monocapas al polimerizar, por ser el -CHO un grupo aceptador de electrones, se observó un desplazamiento a longitudes de onda menores. Después de 60 minutos de irradiación, la absorbancia de los dos máximos empieza a decrecer, lo cual nos indica que la película polimérica se está fotodegradando, como se observó en el caso de los ácidos benzoicos *meta* sustituidos (figura 8.7), sin embargo,

en este caso, se observa que la fotopolimerización procede más lentamente que en el caso de los ácidos benzoicos sustituidos, requiriéndose de 60 minutos para completar la polimerización y de sólo 20 para los ácidos benzoicos *meta* sustituidos, observándose que la reorientación de la cadena del polidiacetileno es impedida por la sustitución del grupo fenilo, por lo que la polimerización procede más lentamente.

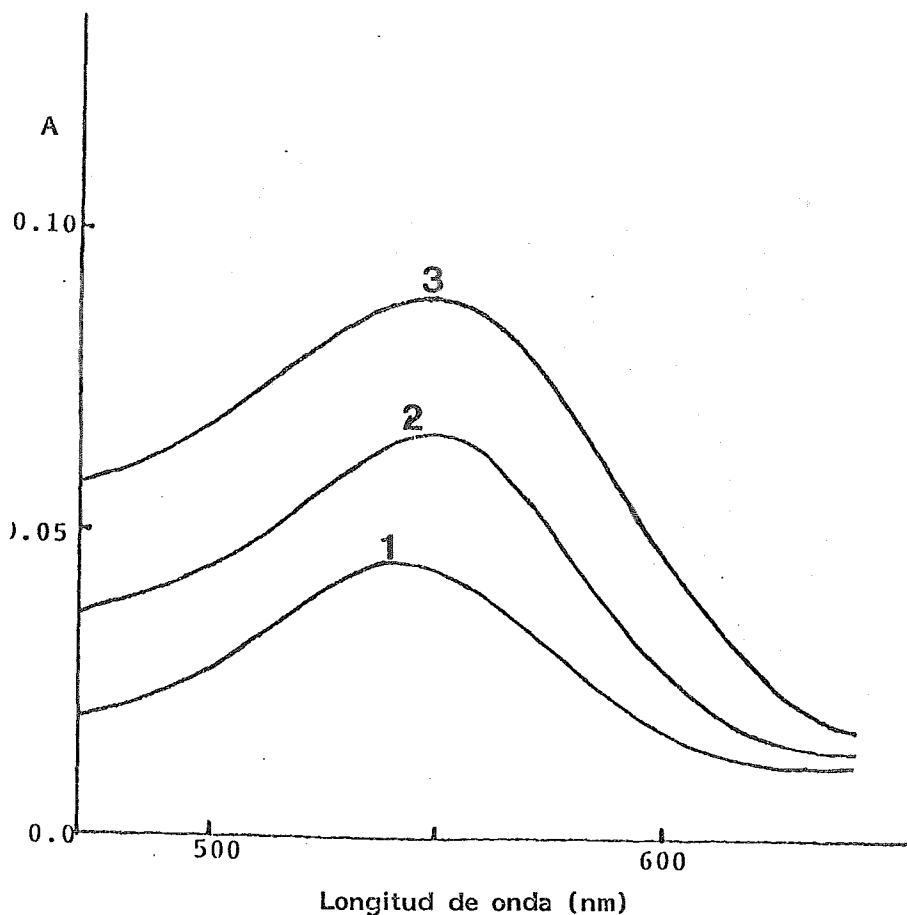
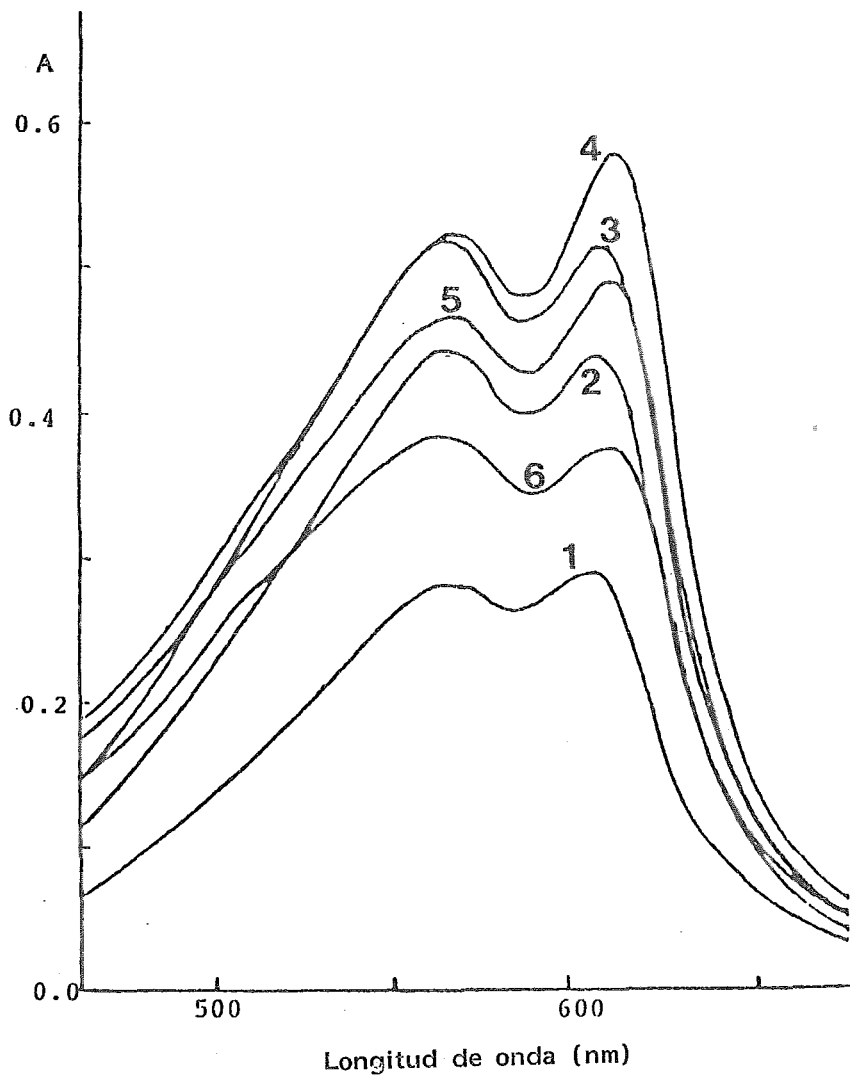


Figura 8.13: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 40 capas de ϕ DA a diferentes tiempos de irradiación. 1: 5 min. 2: 10 min. 3: 30 min.

Figura 8.14: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 40 capas de ϕ DACHO a diferentes tiempos de irradiación.

1: 10 min. 2: 20 min. 3: 30 min. 4: 60 min. 5: 100 min. 6: 120 min.



La figura 8.15 muestra el espectro de FTIR-ATR de ϕ DACHO, de una película de 40 capas, antes y después de la irradiación con luz UV, en la región donde aparecen las vibraciones diacetilénicas y acetilénicas, el cual demuestra que la polimerización topoquímica tuvo lugar, al observarse la desaparición de las dos bandas correspondientes a los dos triples enlaces del diacetileno y la aparición de sólo una banda aproximadamente en medio de las dos bandas anteriores, evidenciando la estructura acetilénica. La polimerización se completó a los 60 minutos de irradiación.

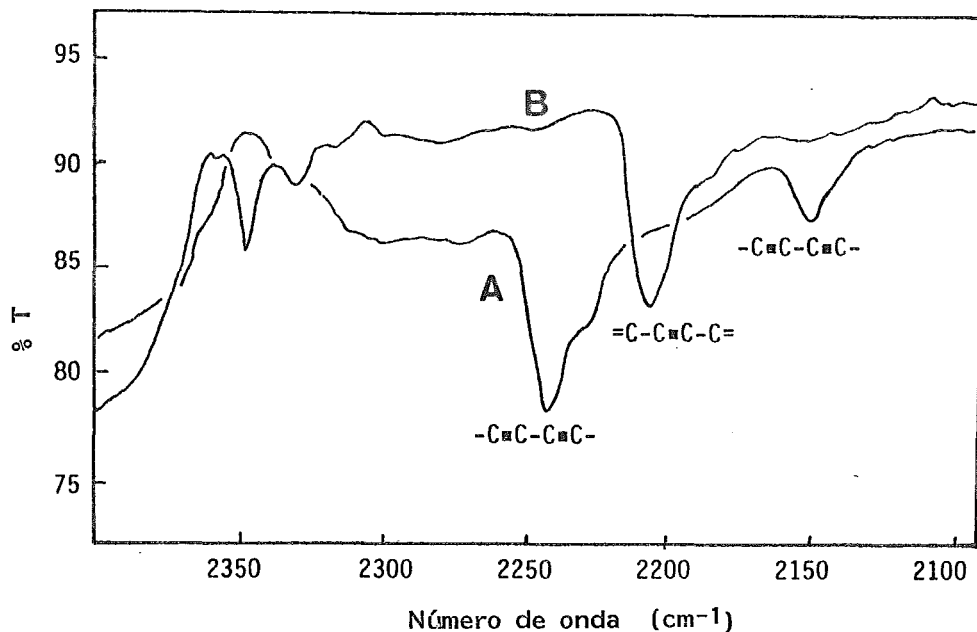


Figura 8.15: Espectro de FTIR de una película de 40 capas de ϕ DACHO
A: antes y B: después de irradiarla con luz UV por 60 minutos

La figura 8.16 muestra los cambios en el espectro de absorción UV/Vis de una película de 40 capas de ϕ DAC=N, en función de la variación del tiempo de irradiación con luz UV.

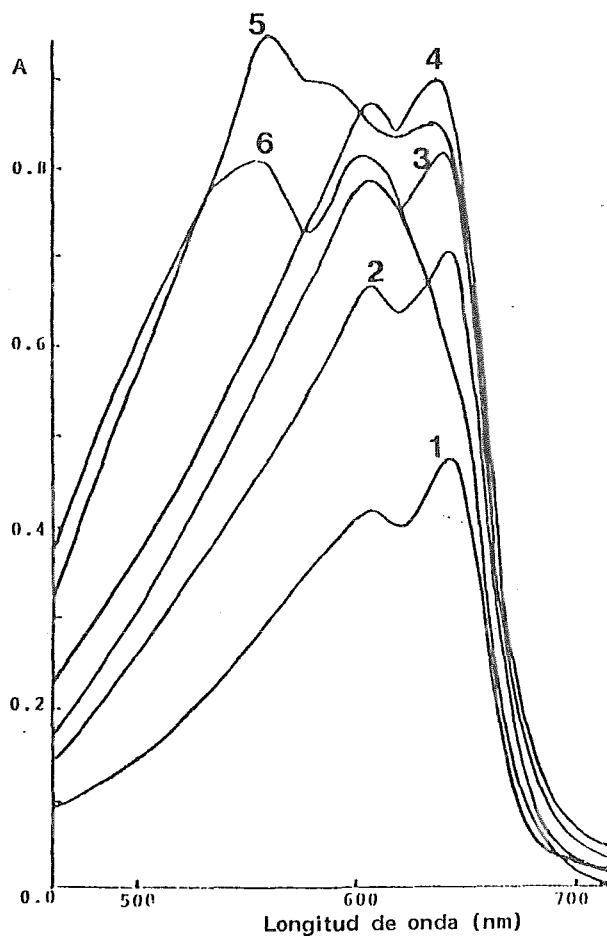


Figura 8.16: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 40 capas de ϕ DAC=N a diferentes tiempos de irradiación.

1: 10 min. 2: 20 min. 3: 30 min. 4: 60 min. 5: 100 min. 6: 150 min.

En el estado inicial de la fotopolimerización (fig. 8.16) se observan dos máximos de absorción, el primero a 600 y el segundo a 645 nm. La absorbancia de la película se incrementa al aumentar el tiempo de irradiación, con la retención del mismo modelo de absorción hasta 60 minutos de irradiación. Para tiempos mayores, las absorbancias de los máximos de 600 y 645 nm, decrecen. Al aumentar el tiempo de irradiación, se inicia la fotodegradación de la película polidiacetilénica, observada anteriormente en los otros compuestos que polimerizan.

El espectro de FTIR-ATR de este compuesto fue similar al observado anteriormente (fig 8.15), demostrándose que la polimerización topoquímica tuvo lugar y que se completó a los 60 minutos.

La figura 8.17 permite observar el espectro de absorción de una película de 40 capas del compuesto ϕ DAC=NOCH₃ en función del tiempo de irradiación con luz UV. En esta figura se aprecian claramente los dos máximos de absorción, registrados en 645 y 685 nm, este desplazamiento en la longitud de onda de ambos máximos, comparado con los valores observados típicamente en la polimerización de los polidiacetilenos, nos indica claramente la influencia del grupo -OCH₃ en el fenilo, por ser éste un grupo donador de electrones, se observó un desplazamiento de los dos máximos de absorción a longitudes de onda mayores. Como en los casos anteriores, se observa como la densidad óptica aumenta con el tiempo de irradiación hasta 40 minutos, al continuar irradiando por arriba de este tiempo se inicia la fotodegradación de la película, observándose claramente un desplazamiento de ambos máximos a longitudes de onda menores, con una gradual disminución de la absorbancia.

En este caso se completó la polimerización a los 40 minutos de irradiación, a diferencia de los dos compuestos anteriores, en los que se requirió irradiar 60 minutos. Esto nos indica claramente como el grupo OCH₃ (por ser un grupo donador de electrones), unido al fenilo, resulta ser más reactivo, por lo que la polimerización procede más rápidamente.

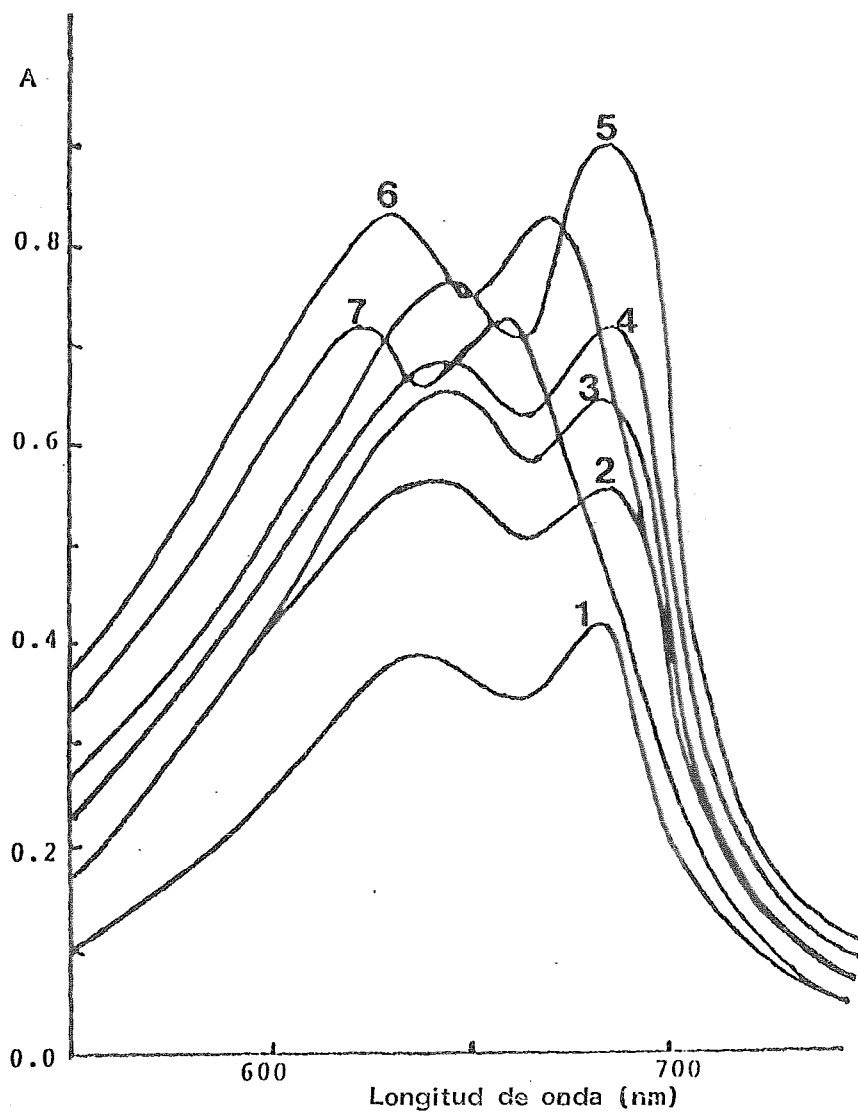


Figura 8.17: Espectro de absorción UV/Vis de una película de 40 capas de $\phi\text{DAC}=\text{NOCH}_3$ a diferentes tiempos de irradiación.
1: 5 min. 2: 10 min. 3: 20 min. 4: 30 min. 5: 40 min. 6: 60 min.
7: 100 min.

El espectro de FTIR-ATR, mostró un comportamiento similar a los registrados anteriormente, confirmándonos una vez más que la polimerización topoquímica había tenido lugar y que se había completado a los 40 minutos de irradiación con luz UV. Sin embargo, el hecho de que el anillo esté sustituido por un grupo donador de electrones hace que la polimerización proceda más rápidamente, en comparación con sus homólogos anteriores.

8.4 Propiedades ópticas

En el laboratorio de Nano-fotónica a cargo del Dr. Hiroyuki Sasabe, en el Instituto para la investigación física y química, mejor conocido como RIKEN, en Wako, Saitama, Japón, se realizaron las determinaciones de la susceptibilidad óptica de tercer orden ($\chi^{(3)}$) de los ácidos benzoicos *meta* sustituidos, que sí polimerizaron topoquímicamente (mC8 - mC14).

En todos los casos se obtuvieron valores de ($\chi^{(3)}$) del orden de 10^{-12} esu (valores del mismo orden a los observados por otros investigadores con polidiacetilenos alifáticos[181-185, 192]). Para ejemplificar los valores obtenidos, se eligió el ácido mC14, para una película de 31 capas, donde se observa la dependencia del valor de ($\chi^{(3)}$) en función del tiempo de irradiación con luz UV.

TABLA 8.10
Dependencia de $\chi^{(3)}$ en función del tiempo de irradiación

Tiempo de irradiación (min)	$(\chi^{(3)}) \times 10^{-12}$ (esu)
5	1.2
15	1.9
20	9.1
35	1.6

La tabla 8.10 muestra claramente como se obtiene el valor máximo de $\chi^{(3)}$ a los 20 minutos de irradiación con luz UV (tiempo al cual se comprobó por espectroscopia FTIR-ATR, que se había completado la polimerización), al evaluar $\chi^{(3)}$ a los 35 minutos (tiempo al cual se observó por espectrofotometria UV/Vis que se había iniciado la foto-oxidación), éste decreció.

Estamos muy interesados en investigar detenidamente el porqué de este fenómeno, por lo que se continuarán las determinaciones de $\chi^{(3)}$ de estos compuestos pero ahora en atmósfera inerte (gas Argón), a la cual esperamos que no haya foto-oxidación.

También se determinarán $\chi^{(3)}$ de los ácidos 13-Ariltrideca-10,12-diinoicos, comparando los valores obtenidos al polimerizar en aire y en argón.

Creemos que dado el espesor ultradelgado de las membranas LB, al evaluar $\chi^{(3)}$ con un rayo laser de alta potencia éste genera un daño considerable durante la determinación, motivo por el cual tal vez, los valores no son mejores a los obtenidos, por ello se intentará cubrir las membranas poliméricas LB con una delgada capa de un polímero, tal como polivinilacetato (el cual no tiene valor de $\chi^{(3)}$) y así evitar el daño causado por el laser.

Capítulo 9

CONCLUSIONES

Hace aproximadamente 70 años que Langmuir publicó su primer trabajo sobre el estudio de sistemas bidimensionales de películas monomoleculares en una interfase gas-líquido. Sin embargo, hace sólo aproximadamente veinte, que el interés en esta área empezó a crecer a un paso impresionante. Este interés resulta del hecho de que la optoelectrónica y la electrónica molecular hayan llegado a ser áreas de frontera en la ciencia de los materiales, en las que la técnica LB puede proporcionar monocapas ordenadas a nivel molecular, con un alto control sobre la orientación de ciertos grupos.

Entre los compuestos que se han estudiado empleando esta técnica se encuentran los diacetilenos, los cuales resultan ser interesantes, tanto porque son polimerizables, así como por sus superiores propiedades ópticas no lineales de tercer orden. En las últimas dos décadas, el grupo de Wegner y Tieke han estudiado una gran variedad de compuestos diacetilénicos alifáticos de cadenas hidrofóbicas largas, estableciendo que ácidos diacetilénicos con un número de átomos de carbono mayor a 20 en la cadena hidrofóbica y puntos de fusión $>45^{\circ}\text{C}$ eran útiles para formar multicapas LB estables.

Sin embargo, no se ha encontrado en literatura nada acerca de la formación de membranas LB de compuestos diacetilénicos aromáticos. Se sabe que los diacetilenos alifáticos no presentan características muy buenas respecto a su estabilidad térmica y por acción de la luz, por lo

que resulta interesante estudiar compuestos diacetilénicos aromáticos, ya que éstos presentan mucho mayor estabilidad en condiciones ambientales extremas de luz y calor, además de que pueden presentar mejores propiedades de óptica no lineal de tercer orden, debido a su mayor conjugación.

La motivación de este trabajo de tesis fue la de investigar si con la incorporación de un grupo aromático a las películas LB, además del grupo diacetilénico, se obtendría una estructura primaria para aplicaciones prácticas.

Fue necesario sintetizar cuatro series de nuevos anfifilos diacetilénicos, en los que se compararan distintos grupos hidrofílicos, sustitución del anillo aromático y distintas longitudes de las cadenas hidrofóbicas, así como estudiar sus mono- y multicapas poliméricas.

En general se alcanzaron los objetivos propuestos para este trabajo de investigación:

(1) Es posible obtener monocapas estables de compuestos diacetilénicos aromáticos, debido a la rigidez que impone a la molécula el que la unidad diacetilénica se encuentre unida directamente al anillo aromático, independientemente de la longitud de la cadena hidrofóbica.

(2) Las condiciones para obtener monocapas estables, dependió de la estructura química del anfifilo. En todos los casos el mejor solvente dispersante fue el cloroformo; el pH de la subfase acuosa fue ajustada a 2, cuando el grupo hidrofílico $-COOH$, estaba unido directamente al anillo aromático, como sucedió con los ácidos benzoicos *meta* y *para* sustituidos. Para las *meta*-alcadiinilbenzamidadas, fue necesario trabajar a pH neutro y en el caso de que exista una cadena hidrofóbica entre el grupo hidrofílico $-COOH$ y el grupo diacetilénico, es necesario adicionar iones $Cd^{(+2)}$ para obtener monocapas estables.

La presencia de iones metálicos divalentes (tales como el $Cd^{(+2)}$), en la subfase acuosa, incrementa considerablemente la estabilidad de la monocapa de los ácidos que tienen menos de 16 unidades de CH_2 entre

el grupo hidrofílico y el grupo diacetilénico[61]. El efecto es debido a la formación de una sal y así en gran medida, éste depende del pH de la subfase (la ionización del grupo carboxílico es completa a valores de pH mayores a 6.5).

La velocidad de depósito, influye directamente en la calidad de la monocapa LB formada, requiriéndose que ésta sea lo más baja posible (0.5 cm/min. La razón de transferencia en todos los casos tuvo un valor cercano a la unidad, lo que nos confirma que el depósito fue de tipo Y.

(3) Las multicapas LB de los ácidos benzoicos *meta* sustituidos, cuyas cadenas hidrofóbicas tuvieran un mínimo de ocho átomos de carbono, polimerizaron topoquímicamente al ser irradiadas con luz UV[194], observando que la longitud de la cadena hidrofóbica, si bien no influye en la formación de monocapas estables, si lo hace al polimerizar topoquímicamente.

Sin embargo los ácidos *para* sustituidos no polimerizaron topoquímicamente en la forma de membranas LB, debido tal vez a que no se tiene un empaquetamiento favorable para esto. Wagner[191], publicó que existe un mayor rendimiento en la polimerización de compuestos *orto* y *meta* sustituidos; esto puede deberse a que este tipo de posiciones mantienen los centros reactivos de la molécula (triples enlaces) más cercanos, no encontrándose una explicación más satisfactoria para explicar este fenómeno.

Las *m*-alcadiinilbenzamidas, tampoco polimerizaron topoquímicamente, más, en este caso, influyó la formación de puentes de hidrógeno y la longitud de la cadena de la amida, lo cual impidió el empaquetamiento adecuado[193]. Notando que a formación de una monocapa estable, no necesariamente resulta en una alta polimerización.

Los compuestos ϕ DA, ϕ DACHO, ϕ DAC=N y ϕ DAC=NOCH₃, si polimerizaron topoquímicamente, debido a que la cadena hidrofóbica entre el grupo hidrofílico y el diacetilénico, le da a la molécula la flexibilidad necesaria para lograr un empaquetamiento óptimo, sin embargo se observaron marcadas diferencias en la fotorreactividad; encontrando

claramente la influencia del grupo aromático terminal, así como la sustitución de éste por grupos aceptores y donadores de electrones, encontrando desplazamientos de los dos máximos de absorción localizados típicamente en 600 y 640 nm, en el caso de los polidiacetilenos: si se tiene un grupo aceptador de electrones unido directamente al anillo aromático terminal, se desplazan los dos máximos a menores longitudes de onda (requiriéndose de mayores de tiempo de irradiación UV), mientras que si se tiene uno donador de electrones, entonces el desplazamiento se observa a mayores longitudes de onda (obteniéndose una estructura más fotorreactiva, por lo que se requirió de menores tiempos de irradiación). En este tipo de compuestos, también influyó el que a la subfase acuosa se le hubiera adicionado iones $\text{Cd}^{(+2)}$, para obtener monocapas estables. La formación de una sal cambia el empaquetamiento de los monómeros significativamente, y entonces se inducen variaciones en las fotorreactividades. Este comportamiento confirma el cuidado que se debe tener en el pH de la subfase, debido a que puede influir en la polimerización vía la formación de la sal de los ácidos.

Con base a lo anterior, puede decirse que:

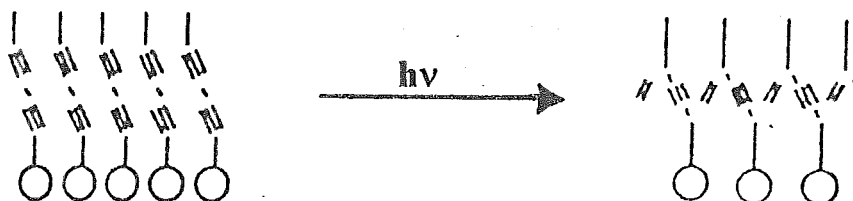
- cuando se encuentra el grupo hidrofílico unido directamente al anillo aromático, y éste a su vez posee unido el grupo diacetilénico en meta sustitución, entonces se obtiene una estructura química muy fotorreactiva (se requiere de 20 minutos para polimerizar totalmente),
- cuando se tiene una cadena hidrofóbica entre el grupo hidrofílico y el diacetilénico, se obtiene una estructura química que polimeriza en estado sólido (aún en *para* sustitución); la fotorreactividad disminuye, en parte por la formación de la sal de estos compuestos, así como por la influencia del grupo aromático terminal y la sustitución de éste por grupos aceptadores o donadores de electrones.

(4) Al caracterizar las multicapas poliméricas LB, observamos cómo la técnica de elipsometría resultó ser muy útil para determinar los espesores de las monocapas depositadas, así como para evaluar si una multicapa tenía o no irregularidades, al hacer la gráfica del espesor por capa (T) en función del número de capas depositadas.

La determinación del espectro de absorción UV/Vis nos permite

monitorear la polimerización, al obtener el espectro a diferentes tiempos de exposición de radiación UV. Cuando las películas polimerizan, éstas se tornan azules, es decir, absorben en el rojo, igual que la mayoría de los diacetilenos cristalinos que polimerizan en estado sólido, observando dos máximos de absorción, alrededor de 600 y 640 nm. De los espectros de absorción UV/Vis se observó que la estructura de capa de las membranas LB, es construida vía fotopolimerización y rota vía fotodegradación.

La espectroscopía FTIR en el modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR), es una buena herramienta para estudiar la polimerización de las películas LB. Los cambios en el espectro del monómero al polímero, nos da idea del mecanismo de la polimerización. Esta técnica nos permitió monitorear las bandas correspondientes a las vibraciones de los dos triples enlaces, mientras se está llevando a cabo la polimerización. Analizando los espectros FTIR-ATR de las multicapas LB antes y después de la polimerización, pudimos observar que el principal cambio ocurrió en la desaparición de una de las dos vibraciones correspondientes a los triples enlaces, para la formación de una sola banda, correspondiente a la triple ligadura acetilénica, aproximadamente en medio de las dos vibraciones anteriores, lo cual nos indica que la polimerización procede topoquímicamente, de acuerdo al siguiente esquema:



Al evaluar las susceptibilidades ópticas de tercer orden ($\chi^{(3)}$), se obtuvieron valores de 10^{-12} esu, los cuales son del mismo orden a los obtenidos por otros investigadores en membranas LB de compuestos diacetilénicos alifáticos, esto es debido a que en el caso de polidiacetilenos aromáticos, el rango de la conjugación π llega a ser más corto en la forma de membranas LB que en la de cristales, por el deterioro fotoquímico, motivo por el cual muestran solamente valores pequeños

de $\chi^{(3)}$. Se espera que este valor pueda ser mejorado, al incrementar la conjugación π (Aún falta por determinar el valor de $\chi^{(3)}$ de los compuestos ϕ DA, ϕ DACHO, ϕ DAC=N y ϕ DAC=NOCH₃, el cual se espera sea mayor a los observados en los ácidos *meta* sustituidos).

En el futuro continuaremos investigando acerca de la influencia de la atmósfera al polimerizar las películas LB por irradiación con luz UV. Consideramos que dado el comportamiento de foto-oxidación que estas mostraron al irradiarlas en aire, estudiaremos la polimerización en una atmósfera inerte, empleando para ello gas Argón. Creemos que si se polimerizan en atmósfera inerte evitaremos la fotodegradación.

Se continuará la determinación de las susceptibilidades ópticas de tercer orden. Consideramos que tal vez emplear un rayo laser de 1.9 μ m puede causar daños a las películas ultradelgadas, por ello se emplearán rayos laser de 700 y 1064 nm.

Estamos también interesados en completar la caracterización de las membranas LB, empleando técnicas como la microscopía de absorción atómica, para evaluar las propiedades de superficie.

Muchas instituciones académicas e industriales interesadas en desarrollar una alta tecnología, se encuentran trabajando activamente en el campo de las películas LB. La riqueza de la variedad de los materiales orgánicos útiles para el depósito de películas LB ofrece la posibilidad de reemplazar a los materiales inorgánicos en ciertas áreas de aplicación.

A

TERMODINAMICA DE SUPERFIES

A.1 La interfase

Antes de proceder a discutir las monocapas insolubles en detalle, es necesario considerar brevemente las propiedades fundamentales de las superficies líquidas[23-26].

En algunos casos puede considerarse que cualquier fase de un sistema termodinámico es estrictamente homogénea, con propiedades intensivas constantes a lo largo de toda la fase. Sin embargo cuando se tienen en cuenta los efectos superficiales, es evidente que cada fase no es homogénea en toda su extensión. Por ejemplo, en un sistema compuesto por las fases α y β (fig. A.1), las moléculas que se encuentran muy próximas a la zona de contacto entre las fases α y β tienen claramente un entorno molecular distinto al de las moléculas que se encuentran en el interior de cada una de las fases. La región tridimensional de contacto entre las fases α y β , en la cual las moléculas interactúan con moléculas de ambas fases, se denomina **capa interfacial**, **capa superficial** o **interfase**. El espesor de esta región es de unas pocas moléculas siempre que no existan iones presentes. (las fuerzas intermoleculares entre moléculas neutras son despreciables a partir de la distancia equivalente a tres diámetros moleculares). Dado que el espesor de la capa interfa-

cial es igual a unos pocos diámetros moleculares, en la mayoría de los casos sólo una fracción extremadamente pequeña de las moléculas del sistema se incluyen en esta capa, y la influencia de los efectos superficiales sobre las propiedades del sistema es prácticamente despreciable.

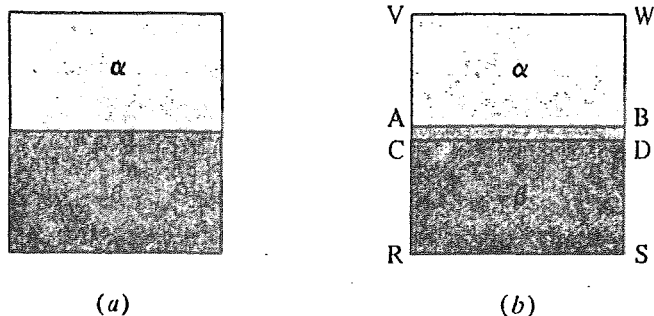


Figura A.1: (a) Sistema bifásico. (b) Capa interfacial entre dos fases

La capa interfacial es una zona de transición entre las fases α y β , y no es homogénea. Por el contrario, sus propiedades varían desde aquellas que corresponden a la fase α hasta las que caracterizan la fase β .

Debido a las diferencias en las interacciones intermoleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción intermolecular distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase. Por tanto, un cambio adiabático en el área de la superficie interfacial existente entre α y β cambiará la energía U del sistema.

Sea A el área de la superficie interfacial comprendida entre las fases α y β . El número de moléculas contenidas en la región interfacial es proporcional a A . Supongamos que se lleva a cabo un proceso mecánico reversible que aumenta el área de la superficie interfacial en una cantidad dA . El aumento en el número de moléculas en la región de la interfase es proporcional a dA y, por tanto, el trabajo necesario para aumentar el área interfacial es proporcional a dA . Para la constante de proporcionalidad se empleará el símbolo $\gamma^{\alpha\beta}$, donde los superíndices

indican que el valor de esta constante depende de la naturaleza de las fases en contacto. El trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial es entonces $\gamma^{\alpha\beta} dA$. La magnitud $\gamma^{\alpha\beta}$ se denomina **tensión interfacial** o **tensión superficial**. Cuando una de las fases es un gas, el término *tensión superficial* es el que se usa con mayor frecuencia. Como es necesario un trabajo positivo para aumentar A , el valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es positivo. Cuanto mayores son las interacciones intermoleculares en un líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas desde el interior del líquido hasta la superficie, por lo que el valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es también mayor.

Además del trabajo $\gamma^{\alpha\beta} dA$ necesario para cambiar la superficie interfacial, existe un trabajo $-PdV$ asociado con cualquier cambio de volumen, siendo P la presión en el interior de cada fase y V el volumen total del sistema. Por tanto, el trabajo realizado sobre un sistema cerrado formado por la fases α y β es

$$dw_{\text{rev}} = -P dV + \gamma^{\alpha\beta} d\mathcal{A}, \quad \text{interfase plana} \quad (\text{A.1})$$

Tomaremos (A.1) como definición de $\gamma^{\alpha\beta}$ para un sistema bifásico cerrado con una superficie interfacial plana. Como vamos a considerar sistemas con una sola interfase, de aquí en adelante vamos a simbolizar $\gamma^{\alpha\beta}$ simplemente mediante γ .

La tensión superficial γ tiene unidades de trabajo (o energía) por superficie. Las unidades para γ en el sistema cgs son erg/cm² o, lo que es lo mismo, dina/cm, ya que 1 erg = 1 dina cm. La unidad del SI para γ es J/m² = N/m.

Para la mayoría de los líquidos orgánicos e inorgánicos, los valores de γ a temperatura ambiente se encuentran comprendidos entre 15 y 50 dinas/cm. Para el agua, γ tiene un valor muy alto, 73 dinas/cm a 20 °C, debido a la intensidad de las fuerzas intermoleculares asociadas con el enlace de puentes de hidrógeno.

A.2 Termodinámica de Superficie

Existen dos aproximaciones diferentes a la termodinámica de los sistemas cuyos efectos superficiales son significativos. En 1940, Guggenheim[27] consideró la capa interfacial como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, energía interna, entropía, etc. En 1878, Gibbs[13] substituyó el sistema real por un sistema hipotético en el que se introduce la presencia de la interfase por medio de una fase superficial bidimensional con volumen nulo, pero valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas. Comparado con el modelo de Gibbs, el método de Guggenheim es más sencillo de visualizar y más próximo a la situación física real. Sin embargo, el método de Gibbs está más extendido, y es el que se va a adoptar aquí.

De acuerdo a la aproximación de Gibbs, el sistema real de la figura 3.2a (formado por las fases α y β y su correspondiente interfase) se substituye por el modelo hipotético de la figura 3.2b. En el modelo, las fases α y β se encuentran separadas por una superficie de espesor nulo,

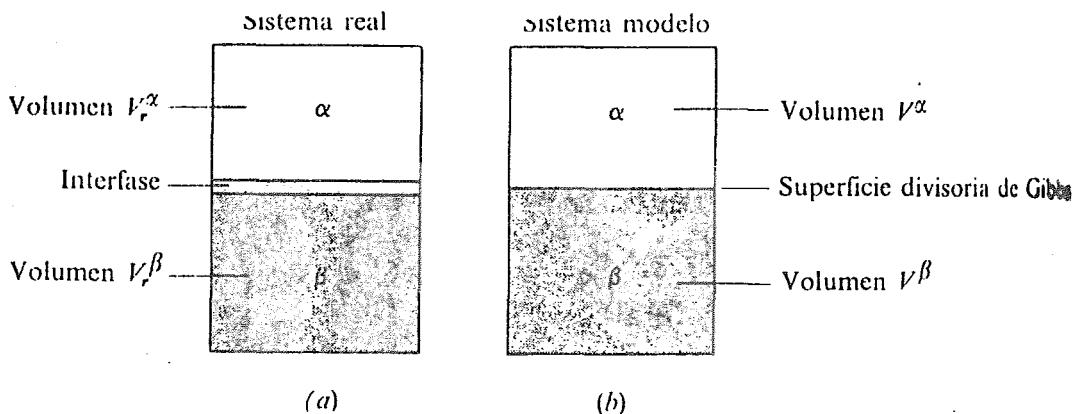


Figura A.2: (a) Sistema bifásico. (b) El modelo de Gibbs correspondiente

la **superficie divisoria de Gibbs**. Las fases α y β que se encuentran a cada lado de la superficie divisoria se definen de tal forma que tengan las mismas propiedades intensivas que existen en el interior de las fases α y β , respectivamente, del sistema real. La localización de la superficie divisoria en el modelo es, en cierto sentido, arbitraria,

pero normalmente se sitúa en el interior o muy cerca de la interfase del sistema real. Las magnitudes medibles experimentalmente deben ser independientes de la localización de la superficie divisoria que se elija, ya que ésta es sólo una abstracción mental. Esto se restringirá a una interfase plana.

El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para hacer que el modelo hipotético tenga volumen total, energía, entropía y cantidades de los componentes iguales que las que existen en el sistema real. Utilizaremos el superíndice σ para indicar las propiedades termodinámicas de la superficie divisoria. La superficie divisoria tiene espesor nulo y volumen nulo, $V^\sigma = 0$. Si V es el volumen del sistema real, y V^σ y V^β son los volúmenes de las fases α y β en el modelo, es necesario que $V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma$, es decir

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (\text{A.2})$$

Sean U^α_r y V^α_r la energía y el volumen de la fase α en el interior real. La magnitud intensiva U^α_r / V^α_r es la energía por unidad de volumen (la densidad de energía) en el interior de la fase real α . Por definición, la densidad de energía en la fase α del modelo es igual a la densidad de energía U^α_r / V^α_r en el interior de la fase α del sistema real. Como la fase α del modelo tiene un volumen V^α , la energía U^α de la fase α del modelo es

$$U^\alpha = \left(\frac{U^\alpha_r}{V^\alpha_r} \right) V^\alpha \quad (\text{A.3})$$

con una ecuación similar para la energía U^β de la fase β del modelo. La energía interna total para el modelo es $U^\alpha + U^\beta + U^\sigma$, donde U^σ (la **energía interna de exceso superficial**) es la energía interna asociada a la superficie divisoria. Por definición, la energía total debe ser igual a la energía interna total U del sistema real:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad \text{o} \quad U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta \quad (\text{A.4})$$

Los mismos razonamientos se pueden aplicar a la entropía, resultando

$$S^\alpha = (S_r^\alpha/V_r^\alpha)V^\alpha, \quad S^\beta = (S_r^\beta/V_r^\beta)V^\beta, \quad S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \quad (\text{A.5})$$

donde S es la entropía total del sistema real y S^α , S^β y S^σ son las entropías del modelo correspondientes a las fases α , β y a la superficie divisoria.

Aplicando estos argumentos a la cantidad de componente i se obtiene

$$n_i^\alpha = c_i^\alpha V^\alpha, \quad n_i^\beta = c_i^\beta V^\beta \quad (\text{A.6})$$

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \quad \text{o} \quad n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \quad (\text{A.7})$$

donde c_i^α es la concentración molar del componente i en el interior de la fase α del sistema real (y, por definición, en la fase α del modelo), n_i^α y n_i^β son el número de moles del componente i en las fases α y β del modelo, n_i^σ es el número de moles del componente i en la superficie divisoria, y n_i es el número de moles del componente i en el sistema real (y en el modelo). La magnitud n_i^σ , denominada **cantidad de exceso superficial** del componente i , puede ser positiva, negativa o cero.

La definición

$$n_i^\sigma \equiv n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \quad (\text{A.8})$$

establece que la cantidad de exceso superficial n_i^σ es la diferencia entre la cantidad de i en el sistema real y la cantidad de i que existiría en el sistema si la homogeneidad de las fases α y β se extendiera hasta la superficie divisoria.

El valor de n_i^σ depende de la posición de la superficie divisoria, al igual que U^σ y S^σ , por lo que estas magnitudes no pueden medirse físicamente en la mayoría de los casos. También tiene que quedar claro que la superficie divisoria es una entidad hipotética, y que no pretende representar a la interfase real.

La primera ley de la termodinámica establece $dU = dQ + dW$ para un sistema cerrado. Para un proceso reversible, $dQ = T dS$. En un sistema bifásico la ecuación (A.1) queda $dw_{rev} = -PdV + \gamma dA$. Por tanto,

$$dU = T dS - P dV + \gamma dA \quad (\text{A.9})$$

Para un sistema abierto se tienen que añadir los siguientes términos

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (\text{A.10})$$

a la ecuación (3.9), siendo μ_i^α , μ_i^β y μ_i^σ los potenciales químicos de i en la fase α , en la fase β y en la fase superficial del modelo. En el equilibrio, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$. Sea μ_i el potencial químico de i en cualquier punto del sistema. La ecuación (3.10) pasa a ser, en el equilibrio,

$$\sum_i \mu_i dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma = \sum_i \mu_i d(n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma) = \sum_i \mu_i dn_i$$

donde se ha utilizado (3.7). Entonces, para un sistema bifásico en equilibrio,

$$dU = T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{proceso reversible.} \\ \text{interfase plana} \end{array} \right. \quad (\text{A.11})$$

La presencia de la interfase conduce al término adicional γdA en dU . Para las fases α y β del modelo de Gibbs, las ecuaciones son:

$$\begin{aligned} dU^\alpha &= T dS^\alpha - P dV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha, \\ dU^\beta &= T dS^\beta - P dV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

La ecuación (A.4) indica $dU^\sigma = dU - dU^\alpha - dU^\beta$. Empleando (A.11) y (A.12) junto con $dS^\sigma = dS - dS^\alpha - dS^\beta$, $dV^\sigma = dV - dV^\alpha - dV^\beta$ y $dn_i^\sigma = dn_i - dn_i^\alpha - dn_i^\beta$, resulta

$$dU^\sigma = T dS^\sigma + \gamma d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma, \quad \text{proceso reversible} \quad (\text{A.13})$$

Se puede integrar la ecuación (A.13) para un proceso en el que el tamaño del sistema en el modelo aumenta manteniendo constantes P , T y las concentraciones de las fases, pasando de un estado 1 a un estado 2. En estas condiciones, las variables intensivas T , γ y los potenciales μ_i son constantes, y se pueden sacar fuera de la integral. Por tanto,

$$\int_1^2 dU^\sigma = T \int_1^2 dS^\sigma + \gamma \int_1^2 d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i \int_1^2 dn_i^\sigma, \quad T, P \text{ conc. ctes.}$$

$$U_2^\sigma - U_1^\sigma = T(S_2^\sigma - S_1^\sigma) + \gamma(\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_1) + \sum_i \mu_i(n_{i,2}^\sigma - n_{i,1}^\sigma)$$

Supongamos que el estado 1 corresponde al límite al que se llega cuando el tamaño del sistema en el modelo tiende a cero. Todas las propiedades extensivas son cero en este estado, por lo que los términos con el superíndice 1 desaparecen. El estado 2 es un estado genérico, y suprimiendo el subíndice 2, nos queda

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma\mathcal{A} + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (\text{A.14})$$

La ecuación (A.14) es válida para cualquier estado del sistema.

La diferencial total de (A.14) es

$$dU^\sigma = T dS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A} d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (\text{A.15})$$

Igualando el segundo miembro de las ecuaciones (A.13) y (A.15) obtenemos

$$S^\sigma dT + \mathcal{A} d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (\text{A.16})$$

La ecuación (A.16) es análoga a la ecuación de Gibbs-Duhem

$$\sum_i n_i d\mu_i + S dT - V dP = 0$$

para la fase superficial hipotética del modelo de Gibbs.

A temperatura constante, (A.16) pasa a ser

$$\mathcal{A} d\gamma = -\sum_i n_i^\sigma d\mu_i$$

que se denomina **isoterma de adsorción de Gibbs**. La **concentración superficial (de exceso)** Γ_i^σ del componente i se define como

$$\Gamma_i^\sigma \equiv n_i^\sigma / \mathcal{A} \tag{A.17}$$

La isoterma de adsorción de Gibbs se transforma en

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i, \quad T \text{ constante} \tag{A.18}$$

Los valores de n_i^σ (y, por tanto, los de Γ_i^σ) dependen de la superficie divisoria y no son magnitudes observables experimentalmente. Para obtener magnitudes con significado físico, escogemos una superficie divisoria en concreto y referimos los Γ_i^σ a esa superficie. La superficie divisoria escogida es aquella que hace n_1^σ (y, por tanto, Γ_1^σ) igual a cero, siendo el componente 1 un componente determinado del sistema (normalmente el disolvente). Sea $\Gamma_{i(1)}$ (denominado **adsorción relativa** del componente i respecto al componente 1) el valor de Γ_i^σ = n_i^σ / \mathcal{A} para la superficie divisoria que hace $n_1^\sigma = 0$. Se encuentra que $\Gamma_{i(1)}$ en función de c_i^α , c_i^β , c_1^α , c_1^β , n_i , n_1 , \mathbf{A} y V . Todas estas magnitudes se pueden medir experimentalmente en el sistema real, y son independientes de la posición de la superficie divisoria hipotética. Por tanto, $\Gamma_{i(1)}$ se puede determinar experimentalmente.

Para la superficie divisoria que hace n_1^σ y Γ_1^σ cero, la isoterma de adsorción de Gibbs (A.18) toma la forma

$$dy = - \sum_{i \neq 1} \Gamma_{i(1)} d\mu_i, \quad T \text{ constante} \quad (\text{A.19})$$

Todas las magnitudes de esta ecuación son medibles experimentalmente.

Las aplicaciones más frecuentes de la isoterma de adsorción de Gibbs se centran en los sistemas bifásicos en los cuales las concentraciones de los componentes 1 e i en la fase β son mucho menores que las existentes en la fase α ; $c^\beta_1 \gg c^\alpha_1$ y $c^\beta_i \gg c^\alpha_i$.

Para estos sistemas se encuentra

$$\Gamma_{i(1)} = \frac{n^s_1}{n^s_1} \left(\frac{n^s_i}{n^s_1} - \frac{n^{\alpha}_i}{n^{\alpha}_{1,r}} \right), \quad \text{cuando } c^\alpha_i \gg c^\beta_i \text{ y } c^\alpha_1 \gg c^\beta_1 \quad (\text{A.20})$$

donde n^s_i y n^s_1 son el número de moles de las sustancias i y 1 en la interfase del sistema real (no del modelo) y n^{α}_i y $n^{\alpha}_{1,r}$ son el número de moles de i y 1 en la fase α del sistema real (fig. A.2a). Cuando la adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ del soluto i es positiva, la relación entre las cantidades de soluto y disolvente n^s_i/n^s_1 en la interfase del sistema es mayor que la relación correspondiente $n^{\alpha}_i/n^{\alpha}_{1,r}$ de la fase α , y se dice que el componente i está *adsorbido (positivamente)* en la interfase. Cuando $\Gamma_{i(1)}$ es negativo, i se encuentra *adsorbido negativamente en la interfase*. La *adsorción* consiste en el enriquecimiento de un componente en la interfase en comparación con el interior de la fase.

Para un sistema de dos componentes, (A.19) indica

$$dy = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2, \quad T \text{ constante, sistema binario} \quad (\text{A.21})$$

Al menos una de las dos fases debe ser un sólido o un líquido; llamemos a esta fase α . Para ella,

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T, P) + RT \ln a_2^\alpha \quad (\text{A.22})$$

La dependencia de μ^{0,α_2} con la presión es poco acusada para una fase condensada; más aún, la tensión superficial se mide con frecuencia en presencia de aire a presión constante de 1 atm. Por tanto, a T constante, podemos considerar $d\mu_2 = RT d \ln a_2^\alpha$, y (A.21) se transforma en

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2^\alpha} \right)_T, \quad \text{sistema binario} \quad (\text{A.23})$$

Si se emplean unidades de concentración molar para el soluto 2, su actividad en la fase α es $a_2^\alpha = \gamma_{c,2}^\alpha c_2^\alpha / c^0$. Si la fase α está lo suficientemente diluida como para poder considerarla idealmente diluida, entonces $a_2^\alpha = c_2^\alpha / c^0$ (donde $c^0 \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$), y (A.23) se transforma en

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln (c_2^\alpha / c^0)} \right)_T \begin{cases} \text{sistema binario,} \\ \text{disolución diluida ideal} \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

La pendiente de la gráfica de la tensión superficial γ de la disolución frente a $\ln (c_2^\alpha / c^0)$ a una temperatura dada es igual a $-RT \Gamma_{2(1)}$ y permite el cálculo de $\Gamma_{2(1)}$. Si la disolución no es idealmente diluida, es necesario disponer de datos de los coeficientes de actividad para calcular $\Gamma_{2(1)}$.

La ecuación (A.24) establece que $\Gamma_{2(1)}$ es positivo cuando la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de soluto, y es negativo si γ aumenta al aumentar c_2^α . El comportamiento observado para los solutos en disolución acuosa se puede clasificar en tres tipos (fig A.3). Los solutos de tipo I dan lugar a un ligero aumento de γ cuando aumenta su concentración; entre ellos se encuentran la mayoría de sales inorgánicas y la sacarosa. El aumento de γ en las disoluciones salinas se puede explicar observando que las atracciones entre iones de distinto signo son más probables en el interior de la fase que en la capa superficial (fig. A.5), por lo que el número de iones en la capa superficial disminuye, y esta adsorción negativa provoca un aumento de γ .

Los solutos de tipo II dan lugar a un descenso continuo y pronunciado de γ cuando la concentración aumenta; a este tipo de solutos pertenecen la mayor parte de los compuestos orgánicos con una cierta solubilidad en agua. Los compuestos orgánicos solubles en agua suelen contener una parte polar (por ejemplo, un grupo OH o COOH) y una parte hidrocarbonada no polar. Estas moléculas tienden a acumularse en la capa superficial, donde se orientan con sus grupos polares dirigidos hacia las moléculas polares de agua de la disolución, interaccionando con ellas, mientras que la parte no polar intenta evitar la disolución (fig. A.5). La tensión resultante provoca una disminución de γ .

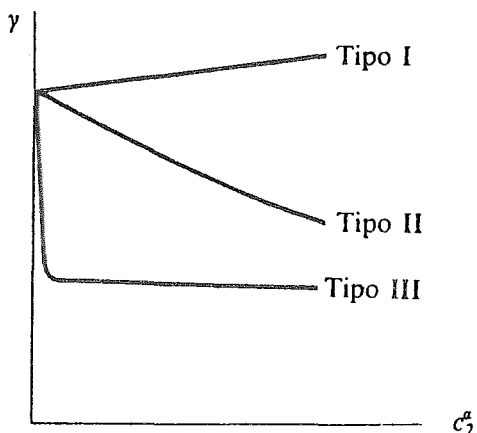


Figura A.3: Curvas características de la tensión superficial frente a la concentración para disoluciones acuosas.

En los solutos de tipo III, γ inicia un descenso muy pronunciado y a continuación adquiere bruscamente un valor constante cuando aumenta la concentración. Son ejemplos las sales de los ácidos orgánicos con cadenas de longitud media (jabones, RCOO^-Na^+), sales de sulfatos de alquilo ($\text{ROSO}_2\text{OO}^-\text{Na}^+$), sales de aminas cuaternarias [$(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-$], sales de sulfonatos de alquilo ($\text{RSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+$) y compuestos de polioxietileno [$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n está comprendido entre 5 y 15]. Los solutos de tipo III se adsorben fuertemente en la interfase. (El valor constante de γ aparece al alcanzar la concentración micelar crítica).

Se dice que un soluto es un agente em tensoactivo o surfactante cuando da lugar a un descenso significativo de la tensión superficial. Los

solutos de tipo III actúan como detergentes y son surfactantes destacados; por ejemplo, γ disminuye de 72 a 39 dinas/cm en una solución acuosa de concentración 0.008 mol/l de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ a 25°C. El descenso de γ facilita la eliminación de las partículas grasientas de suciedad de las superficies sólidas.

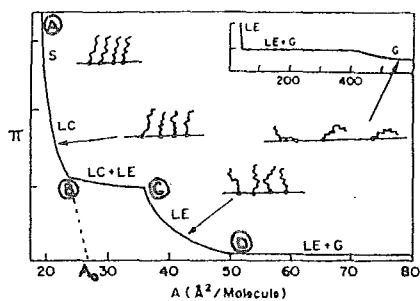
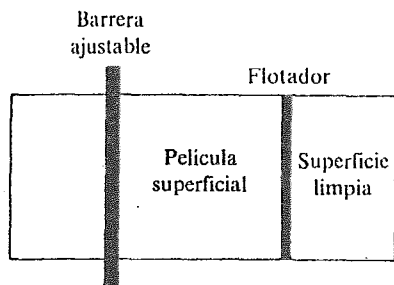
A.3 Películas Superficiales en Líquidos

Muchos compuestos orgánicos insolubles en agua, que contienen cadenas hidrocarbonadas de mediana longitud con un grupo polar en uno de sus extremos, se extienden de forma espontánea sobre una superficie acuosa, produciendo una película superficial. Ejemplos típicos son $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (ácido esteárico), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ (alcohol laúrico) y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5$ (palmitato de etilo). El espesor de estas películas es normalmente de una molécula; estas películas superficiales se denominan *monocapas*.

La longitud considerable de las cadenas de los hidrocarburos hace que la solubilidad de estos compuestos en agua sea extremadamente baja. A temperatura ambiente, son sólidos o líquidos de alto punto de ebullición, con presiones de vapor muy bajas. Por tanto, las cantidades de soluto i presentes en las fases (agua y aire) son despreciables en comparación con las cantidades de i que se encuentran en la interfase formando una monocapa. Con $n_i^\alpha = 0 = n_i^\beta$, las ecuaciones (A.7) y (A.17) pasan a ser $n_i^\alpha = n_i^\beta$ y $\Gamma_i^\sigma = n_i/A$, siendo n_i (en buena aproximación) el número total de moles de i en el sistema. Para estos sistemas, Γ_i^σ es independiente de la situación de la superficie divisoria de Gibbs y tiene un significado físico claro. La adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ es igual a Γ_i^σ y es positiva. Por tanto, la tensión superficial disminuye debido a la presencia de la película.

Se pueden estudiar las películas superficiales empleando una *balanza superficial* (fig. A.4a); una barrera flotante (flotador) separa una superficie de agua limpia de otra superficie de agua que contiene la monocapa. La fuerza ejercida sobre el flotador puede medirse a partir

de la torsión de un alambre unido al mismo.



(a)

GAS (G) LIQUIDO EXPANDIDO (LE) LIQUIDO CONDENSADO (LC)
SOLIDO (S)

Figura A.4: (a) Esquema de una balanza superficial. (b) Curva clásica de la presión superficial frente al área para una película superficial

Sean γ^* y γ las tensiones superficiales del agua pura y del agua cubierta por la monocapa, respectivamente. La tensión superficial del agua pura origina una fuerza γ^* por unidad de longitud que tira del flotador hacia la derecha de la figura 3.4a, mientras que la tensión superficial del agua cubierta por la monocapa da lugar a una fuerza γ por unidad de longitud que tira del flotador hacia la izquierda. Como γ es menor que γ^* , existe una fuerza neta por unidad de longitud, $\gamma^* - \gamma$, dirigida hacia la derecha; esta fuerza se denomina *presión superficial* π ; por tanto, $\pi \equiv \gamma^* - \gamma$. La presión superficial tiene unidades de fuerza por longitud.

Supongamos que la barrera ajustable de la figura A.4a se desplaza hacia la derecha. Esto reduce el área A accesible a las moléculas de la monocapa e incrementa su adsorción, $\Gamma_i^\sigma = n_i/A$. El incremento en la adsorción de estas moléculas tensoactivas hace disminuir aún más γ y aumenta la presión superficial π . Una curva típica de π frente a A para una temperatura fija se muestra en la figura A.4b.

En la figura A.4b, π aumenta de forma muy suave conforme disminuye el área hasta que se alcanza el punto B, a partir del cual un mayor descenso de A provoca un aumento brusco de π . En el punto B, la película se ha comprimido tanto que sus moléculas se encuentran prácticamente en contacto entre sí, por lo que ofrece una resistencia considerable a que prosiga la compresión. Si el área A_0 correspondiente al punto B (denominado punto de Pockels) se divide entre el número de moléculas N_i de la especie i presentes en la monocapa, se puede obtener una estimación del área de la sección transversal de cada molécula.

Para cada uno de los ácidos $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, con $n = 14, 16$ y 24 , Langmuir encontró que A_0/N_i es 21 \AA^2 . Este valor coincide con el que se obtiene para el área de la sección transversal por molécula a partir de la difracción de rayos X de los cristales. La independencia de A_0/N_i con la longitud de la cadena demuestra que, en el punto de Pockels, las moléculas de la monocapa se encuentran orientadas verticalmente; los extremos polares COOH se dirigen hacia la fase acuosa (y así pueden interactuar con las moléculas polares del agua), mientras que los extremos hidrocarbonados no polares se orientan hacia la fase vapor (fig. A.5). Se dice que la parte polar de la molécula es **hidrofílica** (*amante del agua*) y que la parte hidrocarbonada es **hidrofóbica** (*odia el agua*). Las moléculas que poseen tanto grupos hidrofílicos como hidrofóbicos se denominan **anfipáticas** o **anfifílicas** (del griego *amphi*, dual, *pathos*, sentimiento, *philos*, amante). La parte polar prefiere disolventes polares, y la parte no polar prefiere disolventes apolares.

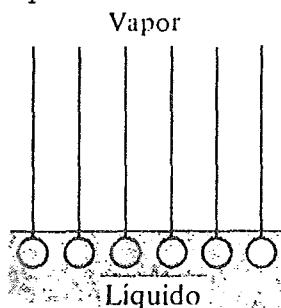


Figura A.5: Moléculas anfipáticas de una molécula superficial en el punto de Pockels

Para el segmento CD de la isoterma (fig. A.4b) a presiones superficiales bajas, las moléculas de ácido de la monocapa se encuentran bastante alejadas unas de otras, por lo que existe poca interacción entre las mismas. La situación de las moléculas de ácido de la monocapa en la zona CD es semejante a la de un gas bidimensional. Para presiones superficiales elevadas, segmento BA, las moléculas de ácido se encuentran bastante próximas y su situación es análoga a la de un líquido bidimensional. El segmento aproximadamente horizontal BC de la isoterma se puede interpretar como un estado en el que algunas de las moléculas de ácido se encuentran en la situación de un líquido bidimensional y el resto en la situación de un gas bidimensional. A lo largo de BC, un número considerable de moléculas de agua separan unas moléculas de ácido de otras, y se puede considerar la monocapa como una disolución bidimensional de agua y ácido.

Bibliografia

- [1] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
- [2] K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
- [3] K. B. Blodgett, *J. Phys. Chem.*, **41**, 975 (1937).
- [4] G. L. Gaines, Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley-Interscience, N.Y., 1966.
- [5] H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher. *Physical Methods of Chemistry*. Vol. 1 (A. Weissberger and B. W. Rossiter Eds.), Part III-B, Chap. VII, Wiley-Interscience, N.Y. (1990).
- [6] G. Roberts, (ed.), *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, N.Y., 1990.
- [7] T. Miyashita, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 263 (1993).
- [8] G. Wagner, *Z. Naturforsch. Teil B*, **24**, 824 (1969).
- [9] G. Wagner, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 443 (1977).
- [10] G. Wegner, Recent progress in the chemistry and physics of poly(diacetylenes), in W. E. Hollfield (ed), *Molecular Metals*, Plenum, N. Y., 1979.
- [11] B. Tieke, H. J. Graf, G. Wegner, B. Naegele, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day, and J. B. Lando, *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 521 (1977).
- [12] B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 764 (1976).
- [13] J. W. Gibbs. *Collected Works*, Vol. 1, Yale University Press, New Haven, (1948).
- [14] M. E. Derrick, *J. Chem. Educ.*, **50**, 1030 (1982).
- [15] Lord Rayleigh. *Phil. Mag.*, **48**, 337 (1899).
- [16] H. Devaux, *Smithsonian Inst., Ann. Rept.*, 261 (1913).
- [17] W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A86**, 610 (1912).
- [18] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, **15**, 62 (1920).
- [19] G. L. Gaines, Jr., *Thin Solid Films*, **99**, IX, (1983).
- [20] K. B. Blodgett, *Science*, **89**, 60 (1939); *Phys. Rev.*, **55**, 391 (1939); U.S. Patent 2, 220, 861 (1940).
- [21] Proceedings of the First through Fifth International Conferences on LB Films, *Thin Solid Films*, **99** (1983), 132-134 (1985), 159-160 (1988), 178-180 (1989), and 210-211 (1992).

- [22] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, San Diego, 1991.
- [23] N. K. Adam. The physics and chemistry of surfaces.
- [24] A. W. Adamson. Physical Chemistry of Surfaces.
- [25] J. T. Davies and E. K. Rideal. Interfacial Phenomena.
- [26] I. Levine. Fisicoquímica. Cap. 13, 3a. ed., McGraw Hill, 1990.
- [27] E. A. Guggenheim, Thermodynamics, 4th edition, 1959.
- [28] G. L. Gaines, Jr., *J. Chem. Phys.*, **69**, 924 (1978).
- [29] J. F. Baret, H. Hasmonay, J. L. Firpo, J. J. Dupin, and M. Dupeyrat, *Chem. Phys. Lipids*, **30**, 177 (1982).
- [30] R. H. Tredgold and G. W. Smith, *Thin Solid Films*, **99**, 215 (1983).
- [31] L. Ter Minassian Saraga, *J. Chem. Phys.*, **52**, 18 (1955).
- [32] J. J. Betts and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1581 (1956).
- [33] B. M. Abraham, J. B. Ketterson, K. Miyano, and A. Kueny, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3137 (1981).
- [34] G. Fariss, J. B. Lando, and S. E. Rickert, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3323 (1983).
- [35] R. D. Newman, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 161 (1975).
- [36] I.R. Petterson, G. Veale, and C. M. Montgomery, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 527 (1986).
- [37] F. Grunfeld and C. W. Pitt, *Thin Solid Films*, **68**, 101 (1980).
- [38] J. G. Petrov, H. Kuhn, and D. Möbius, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 66 (1979).
- [39] W. Rettig, C. Koth, and H. D. Duerfler, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 345 (1982).
- [40] C. Naselli, J. P. Rabe, J. F. Rabolt, and J. D. Swalen, *Thin Solid Films*, **134**, 173 (1985).
- [41] M. Fujihara, K. Fukuda, and M. Sato, *Thin Solid Films*, **132**, 77 (1985).
- [42] A. Takahashi, A. Yoshida, and M. Kawaguchi, *Macromolecules*, **15**, 1196 (1982).
- [43] M. Kawaguchi, A. Yoshida, and A. Takahashi., *Macromolecules*, **16**, 956 (1983).
- [44] G. Gabrielli, M. Puggelli, and P. Baglioni, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 485 (1982).

- [45] M. Koyama, R. Tomioka, M. Ueno, and M. Meguro, *Colloid Polym Sci.*, **252**, 372 (1974).
- [46] D. D. Eley, M. J. Hey, and J. Speight, *J. Chem. Soc.*, **79**, 755 (1983).
- [47] G. Gabrielli, P. Baglioni, and E. Ferroni, *J. Colloid Polym. Sci.*, **257**, 121 (1979).
- [48] E. Ferroni, G. Gabrielli, and M. Puggelli, *Chim. Ind.*, **42**, 147 (1967).
- [49] G. L. Gaines, Jr., *Adv. Chem. Ser.*, **144**, 338 (1975).
- [50] K. Fukuda, T. Kato, S. Machida, and Y. Shimizu, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 82 (1979).
- [51] R. H. Tredgold and C. S. Winter, *J. Phys. D.*, **15**, L55-58 (1982).
- [52] P. Hodge, E. Khoshdel, R. H. Tredgold, A. J. Vickers, and C. S. Winter, *Br. Polym. J.*, **17**, 368 (1985).
- [53] C. S. Winter, R. H. Tredgold, A. J. Vickers, E. Khoshdel, and P. Hodge, *Thin Solid Films*, **134**, 49 (1985).
- [54] A. J. Vickers, R. H. Tredgold, E. Khoshdel, P. Hodge, and I. Girilig, *Thin Solid Films*, **134**, 43 (1985).
- [55] R. H. Tredgold, A. J. Vickers, A. Hoorfar, P. Hodge, and E. Khoshdel, *J. Phys. D.*, **18**, 1139 (1985).
- [56] T. Kawaguchi, N. Nakahara, and K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 290 (1985).
- [57] A. K. Engel, T. Yoden, K. Sunui, and N. Ogata, Trabajo presentado en Second International Conference on Langmuir-Blodgett Films, Schenectady, NY, U.S.A. (July 1-4, 1985).
- [58] R. H. Baughman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1511 (1974).
- [59] I. R. Peterson and G. J. Russell, *Br. Polym. J.*, **17**, 364 (1985).
- [60] B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele, and H. Ringsdorf, *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 521 (1977).
- [61] B. Tieke, G. Lieser, and K. Weiss, *Thin Solid Films*, **99**, 95 (1983).
- [62] B. Tieke, and G. Lieser, *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 471 (1982).
- [63] D. Day and H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 16 (1978).

- [64] G. Faris, J.Lando, and S. Rickert, *Thin Solid Films*, **99**, 305 (1983).
- [65] G. Veale, D. R. J. Milverton, and M. N. Wybourne, *Thin Solid Films*, **136**, 141 (1986).
- [66] C. W. Pitt and L. M. Walpita, *Thin Solid Films*, **68**, 101 (1980).
- [67] F. Grunfeld and C. W. Pitt, *Thin Solid Films*, **99**, 249 (1983).
- [68] B. Boothroyd, P. A. Delaney, R. A. Hann, R. A. W. Johnstone, and A. Ledwith, *Br. Polym. J.*, **17**, 360 (1985).
- [69] L. Netzer and J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 674 (1983).
- [70] L. Netzer, R. Iscovici, and J. Sagiv, *Thin Solid Films*, **99**, 235 (1983).
- [71] L. Netzer, R. Iscovici, and J. Sagiv, *Thin Solid Films*, **100**, 67 (1983).
- [72] D. A. Cadenhead and R. J. Demchak, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 484 (1967).
- [73] G. G. Roberts, M. C. Petty, S. Baker, M. T. Fowler, and N. J. Thomas, *Thin Solid Films*, **132**, 113 (1985).
- [74] M. Nakagake and H. Ichihashi, *Fac. Pharm. Sci.*, **98**, 577 (1978).
- [75] A. Barraud, J. Leloup, and P. Lesieur, *Thin Solid Films*, **133**, 113 (1985).
- [76] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 495 (1934).
- [77] G. L. Gaines, Jr., *Thin Solid Films*, **68**, 1 (1980).
- [78] A. Barraud, C. Rosilio, and A. Ruadel-Textier, *Thin Solid Films*, **68**, 7 (1980).
- [79] T. A. Mann, Jr., and R. S. Hansen, *Rev. Sci. Instrum.*, **34**, 702 (1963).
- [80] R. M. Mendenhall and A. L. Mendenhall, Jr., *Rev. Sci. Instrum.*, **34**, 1350 (1963).
- [81] G. Munger and R. M. Leblanc, *Rev. Sci. Instrum.*, **51**, 710 (1980).
- [82] T. G. Jones, B. A. Pethica, and D. A. Walker, *J. Colloid Sci.*, **18**, 485 (1963).
- [83] A. Barraud and M. Vandevyver, *Thin Solid Films*, **99**, 221 (1983).
- [84] H. W. Fox and W. A. Zisman, *Rev. Sci. Instrum.*, **19**, 274 (1948).

- [85] J. H. Clint and T. Walker, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 172 (1974).
- [86] H. Kuhn, D. Möbius, and H. Büchner, Spectroscopy of monolayer assemblies, in: *Techniques of Chemistry* (A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds.), Vol. I, Part IIIB, Wiley, NY, 1972.
- [87] J. F. Stephens, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 557 (1972).
- [88] M. H. Nathoo, *Thin Solid Films*, **16**, 215 (1973).
- [89] T. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 509 (1968).
- [90] P. Fromherz, *Biochim. Biophys. Acta*, **225**, 382 (1971).
- [91] P. Fromherz and D. Marcheva, *FEBS Lett.*, **49**, 329 (1975).
- [92] L. Blight, C. W. N. Cumper, and V. Kyte, *J. Colloid Sci.*, **20**, 393 (1965).
- [93] L. Wilhelmy, *Ann. Phys. Chem.*, **119**, 177 (1863).
- [94] D. O. Jordan and J. E. Lane, *Aust. J. Chem.*, **17**, 7 (1964).
- [95] J. Mingins and N. F. Owens, *Thin Solid Films*, **152**, 9 (1987).
- [96] A. H. Ellison and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **60**, 416 (1956).
- [97] E. P. Honig, J. H. Hengst, and D. den Engelsen, *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 92 (1973).
- [98] O. Albrecht, *Thin Solid Films*, **99**, 227 (1983).
- [99] H. Büchner, O. V. Elsner, D. Möbius, P. Tillmann, and J. Wegand, *Z. Phys. Chem.*, **65**, 152 (1969).
- [100] G. Golian, R. S. Hales, J. G. Hawke, and J. M. Gebicki, *J. Phys. E.*, **11**, 787 (1978).
- [101] G. Lieser, B. Tieke, and G. Wegner, *Thin Solid Films*, **68**, 77 (1980).
- [102] L. Holland, *The properties of Glass Surfaces*, Chapman and Hall, London, 1964.
- [103] D. Naegele, J. B. Lando, and H. Rinsdorf, *Macromolecules*, **16**, 235 (1983).
- [104] M. Lösche, J. Rabe, A. Fischer, B. U. Rucha, W. Knoll, and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **117**, 269 (1984).
- [105] M. Lösche, C. Helm, H. D. Mattes, and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **133**, 51 (1985).
- [106] I. R. Peterson and G. J. Russell, *Br. Polym. J.*, **17**, 364 (1985).

- [107] I. R. Peterson and G. J. Russeoll, *Thin Solid Films*, **134**, 143 (1985).
- [108] I. Langmuir, V. K. Schaefer, and H. Sobotka, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1751 (1937).
- [109] E. Stenhagen, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1328 (1938).
- [110] E. P. Honig, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 66 (1973).
- [111] J. C. Watkins, *Biochim. Biophys. Acta*, **152**, 293 (1968).
- [112] P. S. Vincent, W. A. Barlow, F. T. Boyle, J. A. Finney, and G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, **60**, 265 (1979).
- [113] R. Jones, R. H. Tredgold, and P. Hodge, *Thin Solid Films*, **99**, 25 (1983).
- [114] M. F. Daniel, O. C. Lettington, and S. M. Small, *Thin Solid Films*, **99**, 61 (1983).
- [115] S. J. Mumby, J. F. Rabolt, and J. D. Swalen, *Thin Solid Films*, **133**, 161 (1985).
- [116] Y. Nishikata, M. Katimoto, A. Morikawa, and Y. Imai, *Thin Solid Films*, **160**, 15 (1988).
- [117] I. Langmuir and V. J. Schaefer, *J. Franklin Inst.*, **235**, 119 (1943).
- [118] K. H. Drexhage, *Prog. Opt.*, **12**, 163 (1974).
- [119] F. P. Mertens, P. Theroux, and R. C. Plumb, *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 788 (1963).
- [120] C. Holley, *Phys. Rev.*, **51**, 1000 (1937).
- [121] V. K. Srivastava and A. R. Verma, *Solid State Commun.*, **4**, 367 (1966).
- [122] G. L. Clark, R. R. Sterrett, and P. W. Leppla *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 330 (1935).
- [123] G. L. Clark and P. W. Leppla, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2199 (1936).
- [124] C. Holley and S. Bernstein, *Phys. Rev.*, **49**, 403 (1936).
- [125] C. Holley and S. Bernstein, *Phys. Rev.*, **52**, 525 (1937).
- [126] S. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1511 (1938).
- [127] I. Frankuchen, *Phys. Rev.*, **53**, 909 (1938).
- [128] A. E. Alexander, *J. Chem. Soc. London*, **1**, 777 (1939).
- [129] D. C. Bisset and J. Iball, *Proc. Phys. Soc. London A.*, **67**, 315 (1954).
- [130] B. L. Henke, *Adv. X-Ray Anal.*, **7**, 460 (1964).

- [131] R. C. Ehlert, *J. Colloid Sci.*, **20**, 387 (1965).
- [132] D. S. Kapp and N. Wainfan, *Phys. Rev.*, **138**, 1490 (1965).
- [133] M. W. Charles and B. A. Cooke, *J. Sci. Instrum.*, **44**, 976 (1967).
- [134] K. Larsson, M. Lundquist, S. Ställberg-Stenhagen, *J. Colloid Sci.*, **29**, 268 (1969).
- [135] E. Stenhagen, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1328 (1938).
- [136] G. Knott, J. H. Schulman, and A. F. Wells, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, **176**, 534 (1940).
- [137] A. Cemel, T. Fort, Jr., and J. B. Lando, *J. Polym. Sci.*, **10**, 2061 (1972).
- [138] M. Puterman, T. Fort, Jr., and J. B. Lando, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 705 (1974).
- [139] V. Enkelmann and J. B. Lando, *J. Polym. Sci.*, **15**, 1843 (1977).
- [140] D. Naegele, J. B. Lando, and H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **10**, 1339 (1977).
- [141] K. Fukuda and T. shiozawa, *Thin Solid Films*, **68**, 55 (1980).
- [142] A. Banerjee and J. B. Lando, *Thin Solid Films*, **68**, 67 (1980).
- [143] G. W. Smith, M. F. Daniel, J. W. Barton, and N. Ratcliffe, *Thin Solid Films*, **132**, 125 (1985).
- [144] P. S. Vincentt and W. A. Barlow, *Thin Solid Films*, **71**, 305 (1980).
- [145] A. Barraud, A. Ruaudel-Textier, M. Vandevyver, and P. Lesieur, *Nouv. J. Chim.*, **9**, 365 (1985).
- [146] R. H. Tredgold, A. J. Vickers, A. Hoorfar, P. Hodge, and E. Khoshdel, *J. Phys. D.*, **18**, 1139 (1935).
- [147] R. Jones, R. H. Tredgold, A. Hoofar, and R. A. Allen, *Thin Solid Films*, **134**, 89 (1985).
- [148] B. Belbeoch, M. Roulliy, and M. Tournarie, *Thin Solid Films*, **134**, 89 (1985).
- [149] M. J. Cook, A. J. Dunn, M. F. Daniel, R. C. O. Hart, R. M. Richardson, and S. J. Roser, *Thin Solid Films*, **159**, 395 (1988).
- [150] Y. Yoshioka, H. Nakahara, and K. Fukuda, *Thin Solid Films*, **133**, 11 (1985).

- [151] Y. Kawabata, T. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Nakamura, H. Komizu, M. Matsumoto, E. Manda, M. Saito, M. Sugi, and S. Izima, *Thin Solid Films*, **133**, 175 (1985).
- [152] W. T. Astbury, F. O. Bell, E. Gorter, and J. Van Ormondt, *Nature*, **142**, 33 (1938).
- [153] Y. K. Levine, A. I. Bailey, and M. H. F. Wilkins, *Nature*, **220**, 577 (1968).
- [154] Y. K. Levine and M. H. F. Wilkins, *Nat. New Biol*, **230**, 69 (1971).
- [155] J. P. Green, M. C. Phillips, and G. G. Shipley, *Biochim. Biophys. Acta*, **330**, 243 (1973).
- [156] N. P. Franks and K. A. Snook, *Thin Solid Films*, **99**, 139 (1983).
- [157] T. Foruno, H. Sasabe, R. Nagata, and T. Akaike, *Thin Solid Films*, **133**, 141 (1985).
- [158] V. V. Erokhin, R. L. Kayushina, Y. M. Lvov, and L. A. Feigin, *Stud. Biophys.*, **131**, 120 (1989).
- [159] M. W. Charles, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 268 (1969).
- [160] T. Fukui, A. Matsuda, M. Sugi, and S. Izima *Bull. Electrotech. Lab.*, **141**, 423 (1977).
- [161] B. Tieke and G. Lieser, *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 230 (1981).
- [162] J. D. Earls, I. R. Peterson, G. J. Russell, I. R. Girling, and N. A. Cade, *J. Mol. Elec.*, **2**, 85 (1986).
- [163] D. B. Neal, G. J. Russell, M. C. Petty, G. G. Roberts, M. M. Ahmad, and W. J. Feast, *J. Molec. Elec.*, **2**, 135 (1986).
- [164] D. Heard, G. G. Roberts, B. Holcroft, and M. J. Goringe, *Thin Solid Films*, **160**, 491 (1988).
- [165] S. Hirota, U. Itoh, and M. Sugi, *Thin Solid Films*, **134**, 67 (1985).
- [166] B. Tieke, G. Lieser, and K. Weiss, *Thin Solid Films*, **99**, 95 (1983).
- [167] I. R. Petterson and G. J. Russell, *Br. Polym. J.*, **17**, 364 (1985).
- [168] I. R. Petterson and G. J. Russell, *Thin Solid Films*, **134**, 143 (1985).

- [169] S. C. Steele, M. N. Wybourne, and Möbius, *Thin Solid Films*, **99**, 117 (1983).
- [170] F. Grunfeld and C. W. Pitt, *Thin Solid Films*, **99**, 249 (1983).
- [171] I. R. Peterson, *Thin Solid Films*, **116**, 357 (1984).
- [172] G. Veale, I. R. Girling, and I. R. Peterson, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 178 (1985).
- [173] G. Veale, I. R. Girling, and I. R. Peterson, *Thin Solid Films*, **127**, 293 (1985).
- [174] K. Fukuda, Y. Shibasaki, and H. Nakahara, *Thin Solid Films*, **99**, 87 (1983).
- [175] B. Tieke, G. Lieser, and G. Wegner, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1631 (1971).
- [176] B. Tieke, V. Enkelmann, H. Kapp, G. Lieser, and G. Wegner, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **15**, 1045 (1981).
- [177] G. Lieser, B. Tieke, and G. Wegner, *Thin Solid Films*, **68**, 77 (1980).
- [178] B. Tieke, H. J. Graf, G. Wegner, B. Naegele, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day, and J. B. Lando, *Colloid Polym. Sci.*, **54**, 430 (1976).
- [179] W. Knoll, M. R. Philpott, and W. G. Golden, *J. Chem. Phys.*, **77**, 219 (1982).
- [180] B. Tieke and D. Bloor, *Makromol. Chem.*, **180**, 2275 (1979).
- [181] G. M. Carter, Y. J. Chen, and S. K. Tripathy, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials* (D. J. Williams, ed.), pp. 213-228, Am. Chem. Soc., 1983.
- [182] G. M. Carter, Y. J. Chen, and S. K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 891 (1983).
- [183] F. Kajzar, J. Messier, J. Zyss, and I. Ledoux, *Opt. Commun.*, **45**, 133 (1983).
- [184] F. Kajzar and J. Messier, *Thin Solid Films*, **132**, 11 (1985).
- [185] J. Zys, *J. Mol. Electron.*, **1**, 25 (1985).
- [186] D. D. Perrin, W.L.F. Armarego and D. R. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 1980.
- [187] G. L. Gaines, Jr., *J. Coll. Interface Sci.*, **54**, 430 (1976).
- [188] G. Burillo, S. Torres, M. P. Carreón, M. E. Aguirre, and T. Ogawa, *J. Applied Polym. Sci., Applied Polym. Sym.*, **49**, 1 (1991).
- [189] S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, and M. Kato, *Thin Solid Films*, **179**, 423 (1989).

[190] J. P. Fouassier, B. Tieke, and G. Wegner, *Israel J. Chem.*, **18**, 227 (1979).

[191] G. Wegner, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 443 (1977).

[192] F. Kajzar and G. Messier, *Thin Solid Films*, **99**, 109 (1983).

[193] M. P. Carreón, G. Burillo (Asesor). **Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas Estudios espectroscópicos de IR sobre la polimerización de m-alcadiinilbenzamidas**, (1993).

[194] M. P. Carreón, G. Burillo, V. Agagekov, and T. Ogawa, *Polym. J.*, **29**, 103 (1997).

[195] R. Salcedo, M. P. Carreón, G. Burillo, and T. Ogawa, *Journal of Molecular Structure.*, (aceptado en Junio de 1997).

[196] M. P. Carreón, G. Burillo, and T. Ogawa, *Polymer J.*, (enviado a publicación en Mayo de 1997).