



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

MODIFICACION DE POLIMETILMETACRILATO POR
INSERCIÓN QUÍMICA DE CROMÓFOROS LUMINISCENTES

ESTAMPADO: ESTA TESIS DE LA BIBLIOTECA DE LA BIBLIOTECA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

NELSON VARGAS ALFREDO

ASESORES: DRA. LARISSA NIKOLAEVNA ALEXANDROVA
DR. DMITRI LIKHATCHEV
M. EN C. FEDERICO ROMAN GUZMAN

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2005

m340556



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS.

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares,
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Modificación de Polimetilmetacrilato por Inserción Química de
Cromóforos Luminiscentes.

que presenta el pasante: Nelson Vargas Alfredo
con número de cuenta: 9656757-7 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de Marzo de 2004

PRESIDENTE Dr. José Luis Arias Téllez

VOCAL Dra. Larissa Nikolaevna Alexandrova

SECRETARIO MC. Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo

PRIMER SUPLENTE Q. Susana García Rodríguez

SEGUNDO SUPLENTE Dra. Esther Agacino Valdés

*Este trabajo esta
dedicado a:*

*Dios por haberme dejado
vivir.*

*A mis padres y abuelos
por todo el amor, cariño
y apoyo que siempre me
brindaron.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Dmitri Likhatchev por la enseñanza y el apoyo que me brindó durante la realización de mi tesis.

Agradezco a la Dra. Larissa Alexandrova por el apoyo que me brindó durante la realización de mi tesis.

Agradezco al M. en C. Federico Román Guzmán por la confianza, la enseñanza y el apoyo que me brindó durante la realización de mi tesis.

Agradezco al C. Gerardo Cedillo por la ayuda que me brindo en la realización de mis análisis de Resonancia Magnética Nuclear durante la realización de mi tesis.

Agradezco al Q. Miguel Ángel Canseco por la ayuda que me brindo en la realización de mis análisis de TGA y DSC durante la realización de mi tesis.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme permitido ingresar a sus aulas, permitirme formarme como profesionista y como persona y por ser un centro educativo de excelencia y de libertad de pensamiento.

Agradezco la confianza y el apoyo que me brindó el Centro de Investigación en Polímeros (CIP-COMEX) para la realización de mi tesis.

Agradezco el amor, el cariño, la confianza y el apoyo incondicional que siempre me brindaron mis padres: Celestino Vargas Lucas y Estefanía Alfredo Gutiérrez quienes no dudaron del sueño que hoy se cumple y por que estuvieron, están y estarán siempre con migo y que sin su ayuda no habría podido realizar mi carrera, GRACIAS.

Agradezco la confianza, el afecto y el apoyo que siempre me brindaron todos mis hermanos: César, Omar, Celestino e Isaac.

Agradezco la confianza, el afecto y el apoyo que siempre me dieron mis primos: Anel, Edgar y demás familiares.

Agradezco la confianza, el afecto y el gran apoyo que me brindaron mi tía Lucia y mi tío Marcos ya que sin su ayuda no habría podido realizar mi carrera.

Agradezco la confianza, el afecto y el apoyo que siempre me brindaron todos mis amigos que conocí en el laboratorio del Instituto de Investigaciones en Materiales: Octavio, Diego, Ignacio, Luz María, Gabriela, Efrain, Sergio, Salvador, Rosa María, Estela, Alberto y Lizbeth a demás de: Ismael, Pablo, Norma, Saúl, Juan Manuel, Berenice algunos de los cuales son de la carrera.

Agradezco a Dios por haberme dejado vivir, por haberme dado las fuerzas, las esperanzas y la sabiduría para poder ser mejor cada día, por estar con migo ahora y siempre. GRACIAS.

INDICE

| | Página |
|---|--------|
| Índice de tablas..... | iv |
| Índice de figuras..... | vi |
| Glosario..... | xii |
| Resumen..... | xiv |
| Introducción..... | 1 |
| Objetivos..... | 3 |
| Materiales de investigación..... | 5 |
| Capitulo 1.- Antecedentes. | |
| 1.1.- Colorantes tradicionales para los materiales poliméricos..... | 6 |
| 1.2.- Inconvenientes de los métodos de coloración tradicionales..... | 7 |
| 1.3.- Nuevo enfoque de coloración de polímeros..... | 8 |
| 1.4.- Pigmentos tipo perinonas..... | 9 |
| 1.5.- Métodos de síntesis de colorantes tipo perinona y bencimidazol..... | 10 |
| 1.5.1.- Método por reflujo en ácido acético..... | 11 |
| 1.5.2.- Método vía ciclación intramolecular de Wittig..... | 14 |
| 1.5.3.- Método por ciclodeshidratación catalítica..... | 17 |
| 1.6.- Modificación de poliestireno con cromóforos tipo perinona..... | 18 |
| Capitulo 2.- Desarrollo Experimental. | |
| 2.1.- Materias primas..... | 21 |

| | |
|---|----|
| 2.1.1.- Reactivos empleados en la síntesis de cromóforos..... | 21 |
| 2.1.2.- Reactivos empleados en la síntesis de copolímeros..... | 22 |
| 2.1.3.- Purificación de los reactivos..... | 23 |
| 2.1.3.1.- 1,8-Diaminonaftaleno, 1,2-Fenilendiamina..... | 24 |
| 2.1.3.2.- Anhídrido succínico, anhídrido maléico y anhídrido itáconico..... | 25 |
| 2.1.3.3.- Metilmetacrilato..... | 25 |
| 2.2.- Síntesis de cromóforos..... | 25 |
| 2.2.1.- Síntesis de cromóforos y compuestos modelo..... | 25 |
| 2.2.2.- Protonación del cromóforo Maleiperinona..... | 29 |
| 2.3.- Síntesis de copolímeros..... | 30 |
| 2.3.1.- Síntesis de copolímeros en masa..... | 30 |
| 2.3.2.- Síntesis de copolímeros en solución..... | 33 |
| 2.3.3.- Cinética de copolimerización maléiperinona-metilmetacrilato..... | 36 |
| 2.4.- Caracterización..... | 36 |
| 2.4.1.- Caracterización de cromóforos, compuestos modelo y copolímeros..... | 36 |
| 2.4.1.1.- Determinación de punto de fusión..... | 37 |
| 2.4.1.2.- Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)..... | 37 |
| 2.4.1.3.- Espectrometría de masas..... | 37 |
| 2.4.1.4.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)..... | 37 |
| 2.4.1.5.- Espectroscopia de UV-Visible..... | 38 |
| 2.4.1.6.- Determinación del coeficiente de extinción $[\epsilon]$ | 38 |
| 2.4.1.7.- Espectroscopia de Fluorescencia..... | 39 |
| 2.4.1.8.- Determinación de eficiencia cuántica de los cromóforos $[\Phi_F]$ | 39 |
| 2.4.1.9.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 42 |
| 2.4.1.10.- Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 42 |
| 2.4.1.11.- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)..... | 42 |

Capítulo 3.- Resultados y Discusión.

| | |
|--|----|
| 3.1.- Síntesis de cromóforos y compuestos modelo..... | 43 |
| 3.1.1.- Determinación de la estructura química..... | 45 |
| 3.1.2.- Propiedades ópticas de los cromóforos..... | 62 |
| 3.1.2.1.- Protonación de la Maleiperinona..... | 67 |
| 3.1.2.2.- Propiedades luminiscentes de los cromóforos..... | 68 |
| 3.1.3.- Propiedades térmicas de los cromóforos..... | 71 |

| | |
|--|----|
| 3.2.- Reacciones de copolimerización..... | 76 |
| 3.2.1.- Modificación de poli(metilmacrilato) por inserción química de cromóforos..... | 76 |
| 3.2.2.- Efecto de los cromóforos sobre el peso molecular de los copolímeros..... | 84 |
| 3.2.3.- Efecto de los cromóforos sobre las propiedades térmicas de los copolímeros... | 85 |
| 3.2.4.- Efecto de los cromóforos sobre las propiedades ópticas de los copolímeros..... | 87 |
| 3.3.- Cinéticas de polimerización y copolimerización..... | 91 |

Capitulo 4.- Conclusiones.

Bibliografía.

INDICE DE TABLAS

| | Página |
|---|--------|
| Tabla 2.1 | |
| Reactivos empleados en la síntesis de cromóforos..... | 21 |
| Tabla 2.2 | |
| Reactivos empleados en la síntesis de copolímeros..... | 23 |
| Tabla 2.3 | |
| Puntos de fusión de los reactivos antes y después de su purificación..... | 24 |
| Tabla 2.4 | |
| Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleiperinona en masa..... | 31 |
| Tabla 2.5 | |
| Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con itaconiperinona en masa..... | 31 |
| Tabla 2.6 | |
| Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleibencimidazol en masa..... | 31 |
| Tabla 2.7 | |
| Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleiperinona en solución..... | 33 |
| Tabla 2.8 | |
| Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con itaconiperinona en solución..... | 33 |
| Tabla 2.9 | |
| Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleibencimidazol en solución..... | 34 |
| Tabla 3.1 | |
| Compuestos heterocíclicos fusionados tipo perinona obtenidos por el método a baja a baja temperatura..... | 44 |

| | |
|---|----|
| Tabla 3.2 | |
| Compuestos heterocíclicos fusionados obtenidos tipo becimidazol..... | 45 |
| Tabla 3.3 | |
| Propiedades ópticas básicas de los cromóforos IP, MP y SP..... | 62 |
| Tabla 3.4 | |
| Datos de fluorescencia para el cromóforo SP..... | 68 |
| Tabla 3.5 | |
| Resultados de la inserción de cromóforos en el PMMA en masa..... | 82 |
| Tabla 3.6 | |
| Resultados de la inserción de cromóforos en el PMMA en solución..... | 83 |
| Tabla 3.7 | |
| Pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en masa..... | 84 |
| Tabla 3.8 | |
| Pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en solución..... | 85 |
| Tabla 3.9 | |
| Resultados de la cinética de copolimerización del sistema MMA-MP..... | 92 |

INDICE DE FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Figura 1.1 | |
| Los 2 anillos de benceno del Naftaleno están fusionados en posición orto..... | 9 |
| Figura 1.2 | |
| El Fenaleno es considerado un compuesto de 3 anillos de benceno cada uno esta fusionado en posición orto y peri a los otros dos..... | 10 |
| Figura 1.3 | |
| Síntesis de perinonas por el método de reflujo en ácido acético..... | 11 |
| Figura 1.4 | |
| Ruta sintética de diperinonas..... | 12 |
| Figura 1.5 | |
| Perinonas como colorantes para poliolefinas..... | 13 |
| Figura 1.6 | |
| Estructura química de la Naftaloperinona..... | 13 |
| Figura 1.7 | |
| Reacción intramolecular de Wittig..... | 14 |
| Figura 1.8 | |
| Obtención de compuestos heterocíclicos fusionados por pirólisis..... | 15 |
| Figura 1.9 | |
| Mecanismo de reacción propuesto por Zimmer para la obtención de compuestos heterocíclicos fusionados..... | 15 |
| Figura 1.10 | |
| Compuestos sintetizados con el método vía ciclación intramolecular de Wittig..... | 16 |

| | |
|---|----|
| Figura 1.11 | |
| Nueva ruta sintética a baja temperatura..... | 17 |
| Figura 1.12 | |
| Compuestos obtenidos por el método de síntesis a baja temperatura..... | 18 |
| Figura 1.13 | |
| Reacción de transferencia de cadena favorecida por el radical poco reactivo de la maleiperinona..... | 19 |
| Figura 2.1 | |
| Descripción del método de síntesis de perinonas a baja temperatura empleado por Granados..... | 26 |
| Figura 2.2 | |
| Descripción del método de síntesis de perinonas a baja temperatura empleado en este trabajo..... | 27 |
| Figura 2.3 | |
| Estructuras de cromóforos sintetizados tipo <i>perinona</i> | 28 |
| Figura 2.4 | |
| Descripción del método de síntesis de compuestos heterocíclicos fusionados tipo <i>bencimidazol</i> | 28 |
| Figura 2.5 | |
| Estructuras de cromóforos sintetizados tipo <i>bencimidazol</i> | 29 |
| Figura 2.6 | |
| Reacción de protonación de la Maleiperinona..... | 30 |
| Figura 2.7 | |
| Reacciones de copolimerización de MMA con los cromóforos en masa..... | 32 |
| Figura 2.8 | |
| Reacciones de copolimerización de MMA con los cromóforos en solución..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.9 | |
| Espectro de absorción y características del Coumarin 152..... | 40 |
| Figura 2.10 | |
| Espectro de absorción y características del Coumarin 6H..... | 40 |
| Figura 2.11 | |
| Espectro de absorción y características de la Rhodamina 6G..... | 41 |
| Figura 3.1 | |
| Estructura química y nombre IUPAC para las perinonas sintetizadas..... | 43 |
| Figura 3.2 | |
| Estructura química y nombre IUPAC para los bencimidazoles sintetizados..... | 45 |
| Figura 3.3 | |
| Espectro de Infrarrojo de la Succinilperinona..... | 47 |
| Figura 3.4 | |
| Espectro de RMN de ^{13}C de la Succinilperinona..... | 48 |
| Figura 3.5 | |
| Espectro de Infrarrojo de la Maleiperinona..... | 50 |
| Figura 3.6 | |
| Espectro de RMN de ^{13}C de la Maleiperinona..... | 51 |
| Figura 3.7 | |
| Espectro de Infrarrojo de la Itaconiperinona..... | 53 |
| Figura 3.8 | |
| Espectro de RMN de ^{13}C de la Itaconiperinona..... | 54 |
| Figura 3.9 | |
| Espectro de Infrarrojo de Succinilbencimidazol..... | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.10 | |
| Espectro de RMN de ^1H de Succinilbencimidazol..... | 58 |
| Figura 3.11 | |
| Espectro de infrarrojo de Maleibencimidazol..... | 60 |
| Figura 3.12 | |
| Espectro de RMN de ^{13}C de Maleibencimidazol..... | 61 |
| Figura 3.13 | |
| Espectro de UV-Vis de Succinilperinona..... | 64 |
| Figura 3.14 | |
| Espectro de UV-Vis de Maleiperinona..... | 65 |
| Figura 3.15 | |
| Espectro de UV-Vis de Itaconiperinona..... | 65 |
| Figura 3.16 | |
| Espectro de UV-Vis de Succinilbencimidazol..... | 66 |
| Figura 3.17 | |
| Espectro de UV-Vis de Maleibencimidazol..... | 66 |
| Figura 3.18 | |
| Espectros de UV-Vis de la protonación de Maleiperinona..... | 68 |
| Figura 3.19 | |
| Curva de calibración de Maleibencimidazol..... | 69 |
| Figura 3.20 | |
| Espectros de fluorescencia de la Rhodamina 6G, MP e IP..... | 69 |
| Figura 3.21 | |
| Espectros de emisión de fluorescencia del Coumarin 6H y de SP..... | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.22 | |
| Espectros de absorción y emisión de Succinilperinonna..... | 71 |
| Figura 3.23 | |
| DSC de Succinilperinona..... | 72 |
| Figura 3.24 | |
| DSC de Maleiperinona..... | 73 |
| Figura 3.25 | |
| DSC de Itaconiperinna..... | 73 |
| Figura 3.26 | |
| DSC de Maleibencimidazol..... | 74 |
| Figura 3.27 | |
| TGA de Maleiperinona..... | 74 |
| Figura 3.28 | |
| TGA de Itaconiperinona..... | 75 |
| Figura 3.29 | |
| TGA de Maleibencimidazol..... | 75 |
| Figura 3.30 | |
| Confirmación de la inserción de MP en la cadena polimérica de MMA..... | 77 |
| Figura 3.31 | |
| Confirmación de la inserción de MP en la cadena polimérica de MMA..... | 77 |
| Figura 3.32 | |
| Confirmación de la inserción de IP en la cadena polimérica de MMA..... | 79 |
| Figura 3.33 | |
| Confirmación de la inserción de IP en la cadena polimérica de MMA..... | 79 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.34 | |
| Confirmación de la inserción de MB en la cadena polimérica de MMA..... | 81 |
| Figura 3.35 | |
| Confirmación de la inserción de MB en la cadena polimérica de MMA..... | 81 |
| Figura 3.36 | |
| Estructuras tridimensionales de la Maleiperinona e Itaconiperinona..... | 83 |
| Figura 3.37 | |
| Propiedades térmicas de copolímeros obtenidos en masa..... | 86 |
| Figura 3.38 | |
| Propiedades térmicas de copolímeros obtenidos en solución..... | 86 |
| Figura 3.39 | |
| Espectro de UV-Vis del copolímero MMA-MP..... | 88 |
| Figura 3.40 | |
| Espectro de UV-Vis del copolímero MMA-IP..... | 88 |
| Figura 3.41 | |
| Espectro de UV-Vis del copolímero MMA-MB..... | 89 |
| Figura 3.42 | |
| Espectro de emisión del copolímero MMA-MP..... | 90 |
| Figura 3.43 | |
| Espectro de emisión del copolímero MMA-IP..... | 90 |
| Figura 3.44 | |
| Espectros de emisión del PMMA, MMA-MP y MMA-IP..... | 91 |
| Figura 3.45 | |
| Gráfica de conversión vs. tiempo para el homopolímero PMMA y el copolímero MMA-MP con 2% en mol de cromóforo..... | 92 |

GLOSARIO

| | |
|----------------------|---|
| APT | Prueba de protones unidos (Attached Proton Test). |
| (Aco) ₂ O | Anhídrido acético. |
| CONV | Conversión. |
| °C | Grado Celsius. |
| D | Polidispersidad. |
| DMF | N,N-Dimetilformamida. |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido. |
| eV | Electrón volts. |
| ϵ | Coefficiente de extinción o de absortividad molar. |
| FT-IR | Espectroscopia de infrarrojo. |
| Φ_F | Eficiencia cuántica. |
| GPC | Cromatografía de permeacion en gel. |
| IUPAC | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. |
| IP | Itaconiperinona. |
| MMA | Metilmetacrilato. |
| MP | Maleiperinona. |
| min | Minutos. |
| MB | Maleibencimidazol. |
| μm | Micrometros. |
| mg | Miligramos. |
| Mn | Peso molecular promedio en número. |
| Mw | Peso molecular promedio en peso. |
| MMA-MP | Copolímero de metilmetacrilato con maleiperinona. |
| MMA-IP | Copolímero de metilmetacrilato con itaconiperinona. |
| MMA-MB | Copolímero de metilmetacrilato con maleibencimidazol. |
| nm | Nanómetro. |
| PBO | Peróxido de benzoilo. |
| Py | Piridina. |
| PMMA | Polímetilmetacrilato. |
| RMN | Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. |
| SP | Succinilperinona. |

| | |
|--------|---|
| SB | Succinilbencimidazol. |
| St-MP | Copolímero de estireno con maleiperinona. |
| St-IP | Copolímero de estireno con itaconiperinona. |
| THF | Tetrahidrofurano. |
| Torr | Toricelli. |
| T A | Temperatura ambiente. |
| TGA | Análisis termogravimétricos. |
| Tg | Temperatura de transición vítrea. |
| UV-VIS | Ultravioleta y visible. |

RESUMEN

En este trabajo se optimizó una ruta de síntesis a baja temperatura utilizada para la síntesis de compuestos heterocíclicos fusionados tipo perinona y siguiendo dicha ruta de síntesis se sintetizaron tres cromóforos tipo perinona que son succinilperinona, maleiperinona e itaconiperinona, además se sintetizaron por una ruta alterna dos cromóforos mas tipo bencimidazol que son succinilbencimidazol y maleibencimidazol, en total se sintetizaron cinco cromóforos de los cuales tres tienen dobles enlaces potencialmente polimerizables. En este trabajo también se emplea un nuevo enfoque tecnológico el cual permite dar color intrínseco a polímeros mediante su modificación por inserción química de cromóforos tipo perinona y bencimidazol con un doble enlace potencialmente polimerizable. Se realizaron reacciones de polimerización en masa y en solución utilizando metilmetacrilato como monómero de prueba copolimerizándolo con los cromóforos maleiperinona, itaconiperinona y maleibencimidazol adicionando el 2% en mol de cromóforo en cada caso. Los resultados obtenidos indican que en la polimerización en masa se logra insertar el 1.9% de maleiperinona, 0.5% de itaconiperinona y no se realizó la reacción con maleibencimidazol ya que este cromóforo no es miscible con el MMA. Mientras que en la polimerización en solución se logra insertar el 1.6% de maleiperinona, 0.3% de itaconiperinona y no se cuantificó el porcentaje de maleibencimidazol ya que este cromóforo al reaccionar pierde su color dejando ver a simple vista que ha reaccionado y pierde importancia para aplicaciones prácticas, por eso sólo se sabe de forma cualitativa que es más reactivo que los otros dos ya que su estructura química es menos conjugada con respecto a los otros y así el radical que se forma es más reactivo. Y bien con este nuevo enfoque se logró dar color intrínseco al polimetilmetacrilato siendo para la maleiperinona e itaconiperinona un color rojo intenso, y el polímero modificado presenta en ambos casos fluorescencia en la región azul.

INTRODUCCION

Los polímeros son sustancias que desde mediados del siglo pasado se han venido utilizando y sobre todo en los últimos años han adquirido una enorme importancia dado el gran campo de aplicación que estos materiales tienen y que cada vez se incrementa más.

Sin embargo prácticamente todos los polímeros de interés comercial son incoloros utilizándose de esta forma, pero, existen áreas en los que la tonalidad es un atributo importante y entonces se procede a darles color utilizando diferentes tipos de pigmentos orgánicos e inorgánicos y colorantes, empleando para esto los métodos de coloración por mezclado [1].

Sin embargo, algunos de dichos materiales por estar teñidos de manera física presentan algunos problemas de servicio como son el de la migración del colorante fuera de la matriz polimérica causando la pérdida de la intensidad del color con el tiempo bajo exposiciones a temperaturas elevadas, sustancias agresivas e tc., como suele ocurrir en muchos productos textiles entre otros, además muchos colorantes son tóxicos lo que restringe el uso de estas resinas en la industria de alimentos, cosméticos, perfumes, etc.

La mejor manera para evitar la migración de los cromóforos es insertarlos químicamente al polímero como unidades de la cadena principal o grupos laterales, para lo cual es necesario que el cromóforo tenga un doble enlace potencialmente polimerizable o algún otro grupo funcional que así lo permita.

Los ejemplos exitosos de este enfoque fueron reportados para poliamidas, poliésteres y poliolefinas [2-8].

En los dos últimos años en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM), fue desarrollado un nuevo método para la preparación de cromóforos polimerizables tipo perinona con el que se sintetizó maleiperinona un cromóforo con las propiedades ópticas requeridas [9]. Este tipo de cromóforos han sido usados como tintas para fibras textiles desde los años 20's y como pigmentos para resinas sintéticas como poliésteres y poliamidas desde los años 60's. Dicho cromóforo fue usado para modificación de poliestireno. Los

resultados obtenidos muestran que cantidades tan pequeñas de maleiperinona del orden de 2-3% en mol son suficientes para dar a la resina un intenso color intrínseco. Además las resinas modificadas presentan fotoluminiscencia en la región azul.

La presente propuesta esta enfocada a la evaluación de la posibilidad de uso de estos cromóforos polimerizables a partir de compuestos heterocíclicos fusionados tipo bencimidazoles y perinonas para la modificación de polimetilmetacrilato un monómero utilizado ampliamente en la industria de recubrimientos.

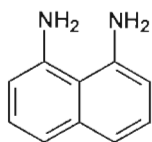
OBJETIVO GENERAL

Evaluar los posibles métodos y técnicas de polimerización para la copolimerización de metilmetacrilato con cromóforos luminiscentes para obtener copolímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes.

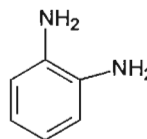
OBJETIVOS PARTICULARES

Para cumplir con el objetivo general propuesto se han planteado los siguientes objetivos particulares:

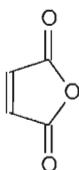
- a) Sintetizar y caracterizar 3 cromóforos que contengan dobles enlaces potencialmente polimerizables y 2 compuestos modelo, a partir de 1,8-Diaminonaftaleno o 1,2-Fenilendiamina y anhídrido maléico o anhídrido itacónico.



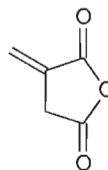
1,8-Diaminonaftaleno



1,2-Fenilendiamina



Anhídrido Maléico



Anhídrido Itacónico

- b) Optimizar la ruta de síntesis de perinonas a baja temperatura.

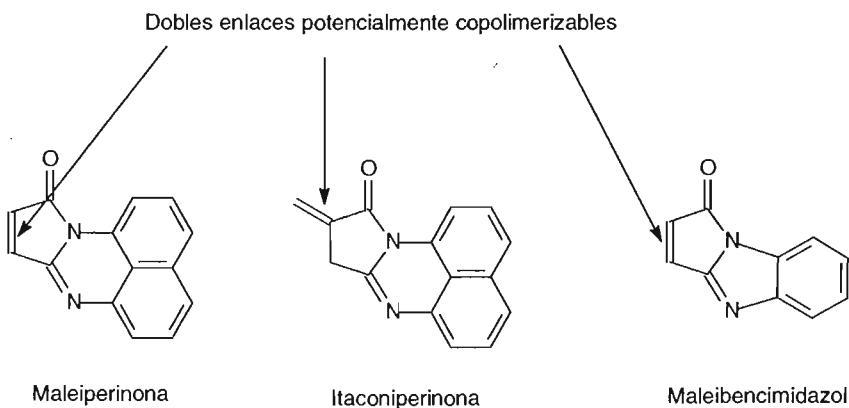
- c) Evaluar la posibilidad de copolimerizar tanto en masa como en solución el metilmetacrilato con los cromóforos obtenidos a partir de los reactivos anteriores.

- d) Estudiar el efecto que tiene la incorporación de los cromóforos sobre el peso molecular, las propiedades térmicas y ópticas de los copolímeros obtenidos.

MATERIALES DE INVESTIGACION

La resina que se utilizará como polímero de prueba para este nuevo enfoque es el polimetilmetacrilato, este material resulta atractivo debido a la facilidad de manipulación y a la disponibilidad de información con respecto al polímero sin modificar. Además de estas características, el polimetilmetacrilato resulta atractivo como material de investigación porque su copolimerización puede realizarse en condiciones relativamente suaves y no requiere infraestructura complicada.

Los cromóforos tipo perinona que se utilizarán para esta evaluación son derivados de la ftaloperinona en los que se ha sustituido uno de los anillos aromáticos de este cromóforo por estructuras que contienen un doble enlace potencialmente copolimerizable con otros compuestos insaturados, uno de ellos es el cromóforo maleiperinona ya utilizado en otro trabajo por Granados [9] y buscando tener mayor reactividad se sintetizarán dos cromóforos más en uno tratando de alejar su doble enlace copolimerizable del sistema conjugado itaconiperinona y en el otro maleibencimidazol con un solo anillo aromático en su estructura para disminuir el sistema conjugado.



Capítulo 1. Antecedentes.

Prácticamente todos los polímeros de interés comercial, como las fibras naturales o sintéticas y los plásticos como el polietileno, el poliestireno o el polimetilmetacrilato son incoloros. Con el objeto de aumentar su valor agregado y hacerlos útiles para aplicaciones en las que el color es un atributo importante se agregan colorantes a estos materiales.

1.1.- Colorantes tradicionales para los materiales poliméricos.

Existen dos tipos de colorantes utilizados comúnmente para polímeros, los tintes y los pigmentos, esta clasificación se basa en la forma en que los colorantes se incorporan al material. Los tintes son cromóforos solubles en la matriz polimérica y en general son moléculas orgánicas, mientras que los pigmentos son compuestos insolubles, que deben ser dispersados por medios físicos y pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica.

Los plásticos pueden ser coloreados usando las dos alternativas: los tintes o los pigmentos orgánicos e inorgánicos. Los tintes deben disolverse por completo, sin dejar manchas ni turbidez alguna, mientras que los pigmentos se trituran hasta obtener partículas finas que serán dispersadas homogéneamente en el material [1,10]. Los polímeros que serán utilizados como fibras son coloreados usando tintes, es decir, colorantes que son solubles en la matriz polimérica.

La solubilidad de los colorantes depende de su compatibilidad con el plástico o fibra con el que será mezclado. En el caso de las poliolefinas no polares, como el polietileno, el polipropileno o el poliestireno, los colorantes insolubles serán los compuestos altamente polares, mientras que los colorantes solubles serán los poco polares. De una manera semejante, los colorantes altamente polares podrán disolverse en los polímeros que contengan grupos polares como el policarbonato, los poliésteres, las poliamidas o el polimetilmetacrilato, mientras que los colorantes con baja polaridad serán insolubles en estos materiales.

Los materiales termoplásticos son polimerizados completamente y después son procesados y coloreados a temperaturas cercanas o iguales a su Tg. Algunos polímeros pueden ser retritirados y remodelados una vez que han sido coloreados, como por ejemplo, el poliestireno, el polietileno, el policloruro de vinilo (PVC), los poliacetales, los acrílicos y los nilones. En el caso de las resinas termofijas, el colorante se añade antes de que la reacción de polimerización se haya completado y esta concluye durante el proceso de moldeo del material o mediante un tratamiento catalítico. Debido a esto, el colorante suele añadirse al monómero menos reactivo, lo cual facilita una disolución o dispersión completa del tinte o el pigmento antes de entrecruzar el material. El resultado final es un polímero entrecruzado infusible y colorido que no puede ser reprocesado, tal es el caso de las resinas epóxicas, fenólicas, urea-formaldehído o melamina-formaldehído y los poliésteres termofijos [1,10].

En todos los casos, el colorante puede degradarse o reaccionar con el plástico a las temperaturas de procesamiento, de manera que esta temperatura debe seleccionarse dejando un margen adecuado para no comprometer la estabilidad térmica del cromóforo [10].

1.2.- Inconvenientes de los métodos de coloración tradicionales.

Las técnicas de coloración existentes, aunque útiles, presentan ciertas desventajas que pueden complicar o limitar su utilización en algunos casos.

Los tintes o pigmentos se degradan y/o reaccionan con el polímero durante el procesamiento. Esto limita el uso de algunos colorantes para teñir o pigmentar ciertos materiales, ya que deben seleccionarse de manera que la temperatura de procesamiento del polímero no comprometa su estabilidad térmica o favorezca reacciones secundarias del colorante con el polímero.

La molécula de cromóforo utilizada para teñir o pigmentar puede difundir fuera de la matriz polimérica, haciendo que el material pierda intensidad o brillo en el color con el paso del tiempo.

Muchos de los colorantes que se utilizan son compuestos tóxicos, así que debe tenerse especial cuidado con aquellos que tiendan a sublimar durante el

procesamiento. El manejo de polvos implica un riesgo de absorción y/o ingestión del compuesto así que su uso se ha minimizado lo más posible. En el caso de los empaques para alimentos o cosméticos, debe demostrarse mediante una serie elaborada de pruebas de extracción que los colorantes no migran hacia la comida o el maquillaje. Sólo algunos pigmentos inorgánicos como el dióxido de titanio (blanco), los óxidos de hierro (negro, rojo, amarillo y café) y el aluminosilicato de sodio (azul ultramarino) cumplen con este requisito. Una cantidad muy limitada de pigmentos pueden usarse en la industria farmacéutica o cosmética y muy pocos tintes son permitidos en la industria alimenticia. Sin embargo, estos tintes tienen una estructura que, además de hacerlos poco tóxicos, los hace especialmente susceptibles a la degradación térmica durante el procesamiento final del material.

1.3.- Nuevo enfoque de coloración de polímeros.

Una manera en la que pueden resolverse la mayoría de los inconvenientes inherentes a las técnicas de coloración tradicionales consiste en incorporar el cromóforo a la cadena del polímero durante la polimerización o mediante un tratamiento posterior. Este enfoque elimina el riesgo de migración, extracción y lavado del colorante y en algunos casos aumenta la resistencia térmica de los cromóforos [1].

La posibilidad de obtener polímeros coloridos se ha venido estudiando desde mediados de los años 60's, estos materiales no presentan las desventajas típicas de los polímeros teñidos o pigmentados y pueden ser utilizados en las industrias cosmética y alimenticia. Los primeros polímeros intrínsecamente coloridos que se sintetizaron con el objeto de ser aplicados en la industria fueron patentados entre 1967 y 1969 [2-8].

De esta manera es posible dar color intrínseco a los polímeros, no obstante es necesario utilizar cromóforos que presenten grupos funcionales o funcionalizar cromóforos ya sintetizados para que reaccionen con el monómero correspondiente y poder incorporarlos de manera efectiva.

Los cromóforos heterocíclicos fusionados tipo bencimidazoles y perinonas han sido usados como tintas para fibras textiles desde los años 20's [11-19] y como pigmentos para resinas sintéticas como poliésteres y poliamidas desde los años 60's [10]. La estructura muy conjugada de estos compuestos resulta en una intensa

absorción en la región visible y esto los hace atractivos para aplicaciones en la industria de los recubrimientos. Además, muchos bencimidazoles y perinonas muestran propiedades fotoluminiscentes lo que permite usárseles como cromóforos fluorescentes [14]. Sin embargo, la expansión de estos cromóforos en la industria de los recubrimientos, está restringida por desventajas de los métodos de coloración convencionales, relacionados con el fenómeno de la migración del cromóforo fuera de la matriz polimérica durante los procesos de la manufactura, procesamiento, y/o servicio. Esto resulta en la pérdida de la intensidad y del tono de color inicial con el tiempo, bajo exposiciones a temperaturas elevadas, sustancias agresivas, etc. Además, algunos de estos son tóxicos lo que restringe el uso de estas sustancias en las resinas utilizadas en la industria de alimentos, cosméticos, perfumes, etc. A continuación se explica con más detalle acerca de este tipo de colorantes así como sus métodos de síntesis.

1.4.- Pigmentos tipo perinonas.

Las perinonas son colorantes heterocíclicos fusionados, con un anillo de 5 o 6 miembros. Generalmente la posición *peri* corresponde a las posiciones 1,8- del naftaleno [20]. Sin embargo, en la literatura este termino se extiende a arilenos los cuales contienen 2 o más anillos de benceno fusionados.

La palabra *peri* deriva del griego que significa “alrededor”. Así, siguiendo la nomenclatura según las reglas de la IUPAC para compuestos heterocíclicos, tenemos que una estructura fusionada concierne a dos representaciones dimensionales de un anillo pericíclico; el proceso de unir 2 anillos se define como fusión [21].

Sistema orto-fusionado: Son 2 anillos que tienen solo 2 átomos y un enlace en común, ejemplo de ello tenemos al naftaleno [Figura 1.1].

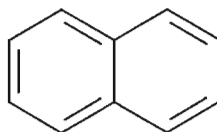


Figura 1.1.- Los 2 anillos de benceno del Naftaleno están fusionados en posición orto.

Sistema orto y peri-fusionado: Es un compuesto policíclico con un anillo orto-fusionado a otros 2 anillos que también son orto-fusionados [Figura 1.2].

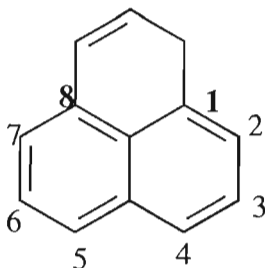


Figura 1.2.- El Fenaleno es considerado un compuesto de 3 anillos de benceno cada uno esta fusionado en posición orto y peri a los otros dos.

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

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

1.5.- Métodos de síntesis de colorantes tipo perinona y bencimidazol.

Entre los métodos de síntesis de perinonas y bencimidazoles más conocidos están:

- El método por reflujo en ácido acético.
- El método de ciclación intramolecular de Wittig.
- El método de síntesis a baja temperatura o de ciclodeshidratación.

1.5.1.- Método por reflujo en ácido acético.

El anillo de una perinona se forma por la reacción del ácido naftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico o su anhídrido con *o*-diaminas aromáticas [20,22]. Un ejemplo típico es la reacción de *o*-fenilendiamina con dianhídrido naftalen-4,5-dicarboxílico la cual se lleva a cabo en ácido acético glacial a 120 °C durante 6 horas, obteniéndose una mezcla de isómeros *cis* y *trans* de la perinona [Figura 1.3], y un rendimiento del 83% [23].

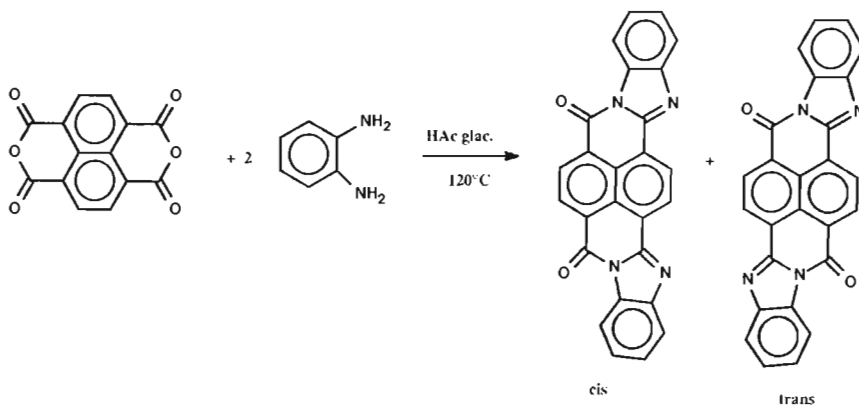


Figura 1.3.- Síntesis de perinonas por el método de reflujo en ácido acético [23].

Dietz et al. [24] propusieron una variante al método para obtener estos isómeros, para lo cual, agregaron los reactivos en ácido acético glacial y agua, los colocaron en un autoclave y calentaron a 110°C durante 4 horas para la precondensación, posteriormente elevaron la temperatura hasta 160°C durante 6 horas para concluir la condensación. Obteniendo un rendimiento del 98% del cual 63% corresponde al isómero *trans*, que comercialmente se conoce con el nombre de colorante Vat Orange 7, y 37% corresponde al isómero *cis*, conocido comercialmente como colorante Vat Red 15. La mezcla de ambos isómeros es conocida comercialmente como colorante Vat Red 14.

Otra variante del método por reflujo de ácido acético fue descrito por Edward E. Jaffe de Du Pont [25] quien reportó la obtención de diperinonas luminiscentes, cuya ruta sintética se presenta a continuación [Figura 1.4].

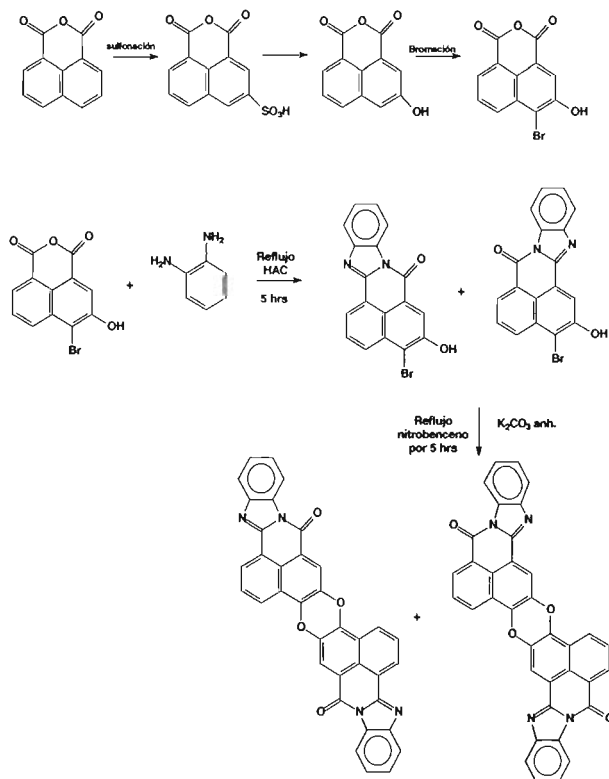


Figura 1.4.- Ruta sintética de diperonas [24].

Papenfus et al. [26] reportaron otro tipo de perinonas con el método por reflujo en ácido acético, para ello utilizaron anhídrido 3,6-dihidroinaftálico y *o*-fenilendiamina ó 1,8-diaminonaftaleno, la mezcla es calentada hasta reflujo con ácido acético durante 6 horas para obtener las respectivas perinonas [Figura 1.5]. En este caso Papenfus introduce grupos funcionales en las perinonas que les permitirán incorporarse a poliolefinas por extrusión a 250 °C.

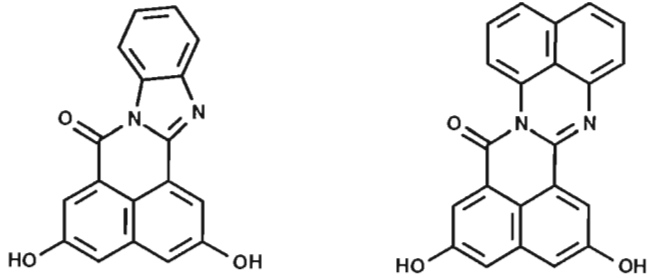


Figura 1.5.- Perinonas como colorantes para poliolefinas [26].

Roschger, de Bayer [27] propuso un proceso para la preparación de perinonas y su uso para la coloración de plásticos, en el cual mezcló anhídrido naftalen-1,2-dicarboxílico con 1,8-diaminonaftaleno en ácido acético glacial. Calentó la mezcla a 75°C durante 5 minutos y obtuvo una perinona cuya estructura química se presenta [Figura 1.6].

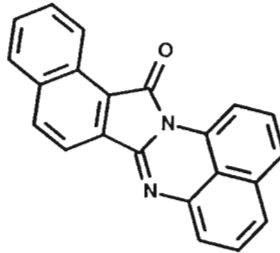


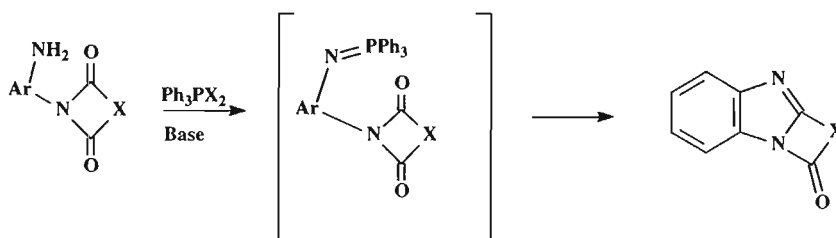
Figura 1.6.- Estructura química de la Naftaloperinona [28].

Además utilizando el mismo método, describió la obtención de una serie de naftaloperinonas sustituidas, las cuales incorporo a la cadena de poliestireno por inyección a 240°C.

En otro trabajo de Roschger, él emplea el mismo método para obtener ftaloperinonas con sutituyentes tales que les permitan ser procesadas con poliestireno por inyección a 240 °C [29].

1.5.2.- Método vía ciclación intramolecular de Wittig.

Zimmer & Al-Khathlan reportan un método vía ciclación intramolecular para la síntesis de compuestos heterocíclicos condensados entre los que se encuentran algunas perinonas y bencimidazoles [30]. En este trabajo Zimmer compara su método de ciclación con la reacción intramolecular de Wittig, la cual se representa a continuación [Figura 1.7], y argumenta que aún cuando esta reacción ha sido reportada previamente [30-32], la reacción entre un grupo carbonilo de una imida y una fosfinimina no ha sido observada.



Ar = varias especies aromaticas
X= varios grupos

Figura 1.7.- Reacción intramolecular de Wittig [30].

Adicionalmente menciona una ruta de síntesis por pirólisis para obtener estos compuestos heterocíclicos, la cual se ilustra a continuación [Figura 1.8].

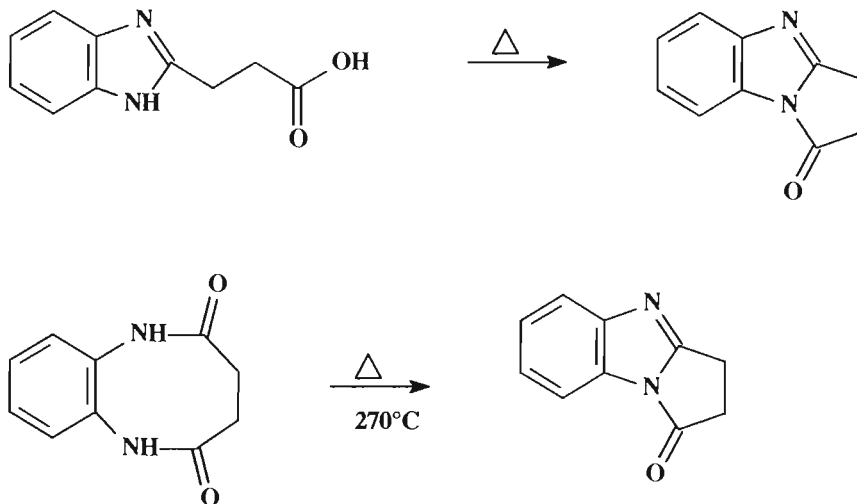


Figura 1.8.- Obtención de compuestos heterocíclicos fusionados por pirólisis.

Sin embargo, aun cuando Zimmer & Al-Khathlan pretenden presentar un nuevo procedimiento, lo que han reportado es solo un mecanismo de reacción distinto para el método de Wittig, que en esencia se trata del mismo método de obtención, pues emplean los reactivos, dibromotrifetilfosforano Ph_3PBr_2 y trietilamina Et_3N , que también se pueden usar en la reacción de Wittig. [Figura 1.9].

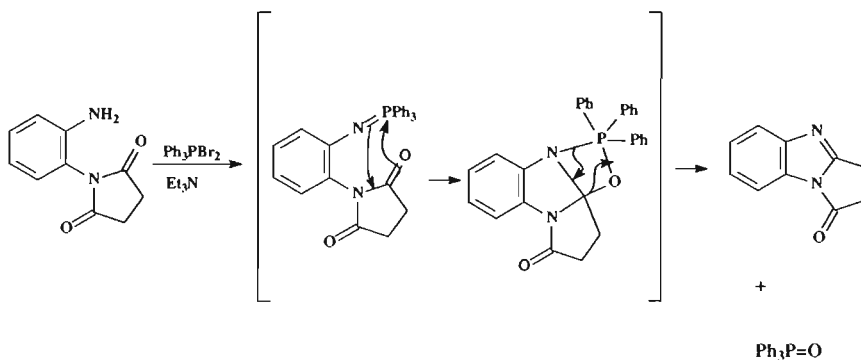


Figura 1.9.- Mecanismo de reacción propuesto por Zimmer para la obtención de compuestos heterocíclicos fusionados [30].

Del método presentado por Zimmer & Al-Khathlan, podemos deducir que es un método laborioso, pues primero se obtienen las aminas N-sustituidas por reflujo en THF durante 10 horas de la amina apropiada con algún anhídrido y posteriormente estas aminas N-sustituidas son agregadas a una solución de trifenilfosfina y trietilamina en cloruro de metileno, esta mezcla se deja a reflujo durante 12 horas, después el producto se extrae con agua para posteriormente desecar la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y por último destilar el disolvente. Más adelante se muestran las estructuras de los compuestos reportados por Zimmer [Figura 1.10].

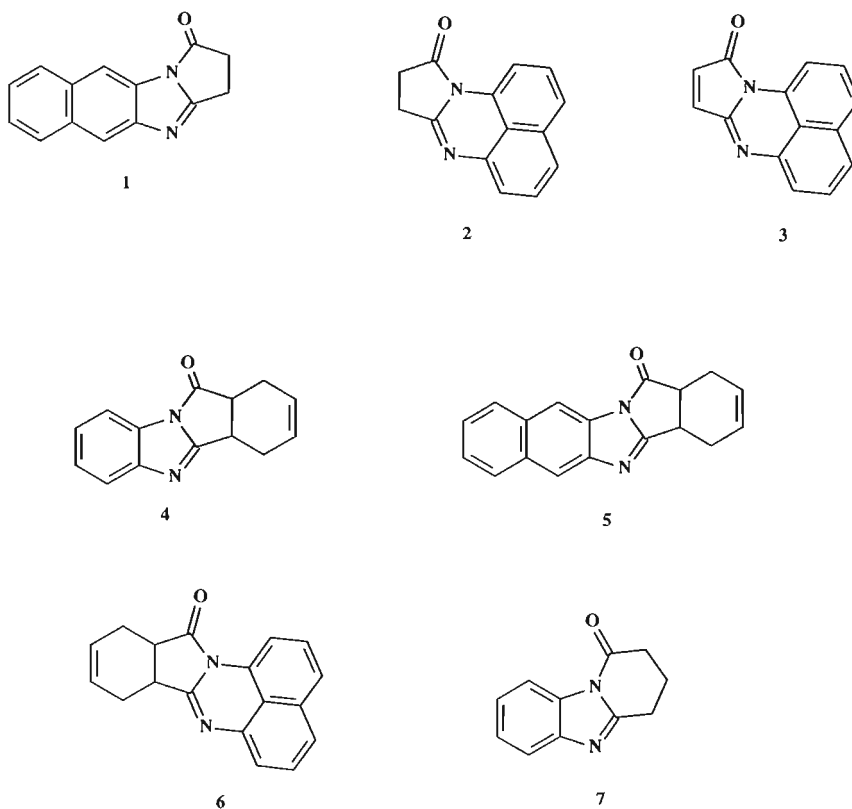


Figura 1.10.- Compuestos sintetizados con el método vía ciclación intramolecular de Wittig [30].

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

1.5.3.- Método por ciclodeshidratación catalítica.

Si analizamos detalladamente los métodos de síntesis de perinonas reportados en la literatura, observaremos que en los compuestos obtenidos por el método a reflujo en ácido acético, no figura ningún compuesto con un enlace insaturado polimerizable (derivados del anhídrido maléico o tetrahidrofáltico) y los compuestos que se obtienen por este método son incorporados a la cadena de un polímero por extrusión o por inyección a elevadas temperaturas (200-250 °C), por otra parte entre los compuestos reportados por Zimmer, sí aparecen compuestos con un enlace insaturado polimerizable, pero estos son sintetizados con un rendimiento bajo (25%). Además, realizando una búsqueda bibliográfica exhaustiva en todas las bases de datos del chem abstracts, se encontró solo una referencia para la obtención de este tipo de perinonas con un doble enlace polimerizable, la cual corresponde a una patente asignada a James Dassingny en Francia en 1954, cuyo proceso implica altas temperaturas (220°C) para la condensación [31,32].

Una alternativa a los métodos de síntesis tradicionales para este tipo de compuestos fue presentada por Likhatchev & Granados [9,33] quienes desarrollaron una nueva ruta de síntesis para estas estructuras que permite obtenerlas a temperatura ambiente en condiciones suaves [Figura 1.11].

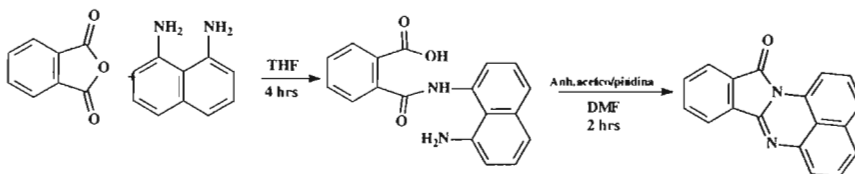


Figura 1.11.- Nueva ruta sintética a baja temperatura [9,33].

Este nuevo enfoque sintético ha hecho posible obtener nuevos compuestos con el mismo sistema de anillos heterocíclicos fusionados, entre los que se encuentran compuestos con dobles enlaces potencialmente polimerizables. En el trabajo realizado por Granados [9,33] se describe la síntesis de 3 compuestos utilizando el nuevo método y partiendo de anhídrido maleico, succínico y norbornendicarboxílico, condensados con 1,8-diaminonaftaleno [Figura 1.12].

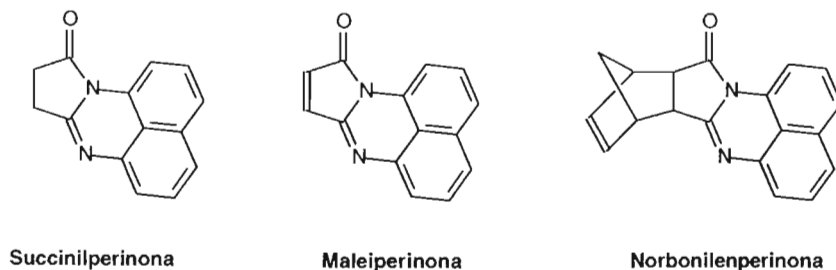


Figura 1.12.- Compuestos obtenidos por el método de síntesis a baja temperatura [9,33].

De los resultados obtenidos al caracterizar estos compuestos se encontró que el espectro UV-Vis de la maleiperinona presenta una banda de absorción ancha con un máximo a 480 nm, atribuible a un complejo de transferencia de carga (CTC) entre el anillo naftalénico rico en electrones y los anillos heterocíclicos fusionados deficientes en electrones, cabe mencionar que los espectros UV-Vis de la succinilperinona y la norbonilperinona no presentan esta banda de absorción a 480 nm y por lo tanto no existe el complejo de transferencia de carga (CTC).

1.6.- Modificación de poliestireno con comóforos tipo perinona.

En el trabajo de Granados también se estudio la inserción química de la maleiperinona y la norbonilperinona en poliestireno, por polimerización vía radicales libres en masa y solución. Entre los resultados que se obtuvieron, se observó que las reacciones de copolimerización en solución resultaron poco eficientes obteniéndose conversiones menores del 40% y la cantidad de cromóforo incorporada fue menor de la mitad con respecto a la cantidad que se pretendía incorporar (entre 1 y 5% en mol). En las reacciones de copolimerización en masa se obtuvieron copolímeros coloridos y

luminiscentes solo en el caso de la maleiperinona, no así de la norbonilenperinona que resulto menos reactiva. Una conclusión importante derivada del trabajo de Granados fue que al incrementar la cantidad de maleiperinona en las reacciones de copolimerización con estireno la velocidad de reacción disminuía, fenómeno atribuible a la capacidad de la maleiperinona dada su estructura altamente conjugada para formar radicales libres poco reactivos que favorecen las reacciones de transferencia de cadena como se muestra [Figura 1.13]. Esta propuesta de la reacción de transferencia de cadena provocada por la maleiperinona se ve reforzada por el hecho de que al aumentar la concentración de este compuesto en la reacciones de copolimerización con estireno, el peso molecular del copolímero obtenido disminuye. Del resultado de la búsqueda bibliográfica podemos concluir que el proceso de síntesis de colorantes tipo perinona es novedoso y aunque se reportan algunos compuestos similares no se reporta alguna aplicación para estos por lo que la polimerización de estos colorantes con monómeros vinílicos también es novedosa.

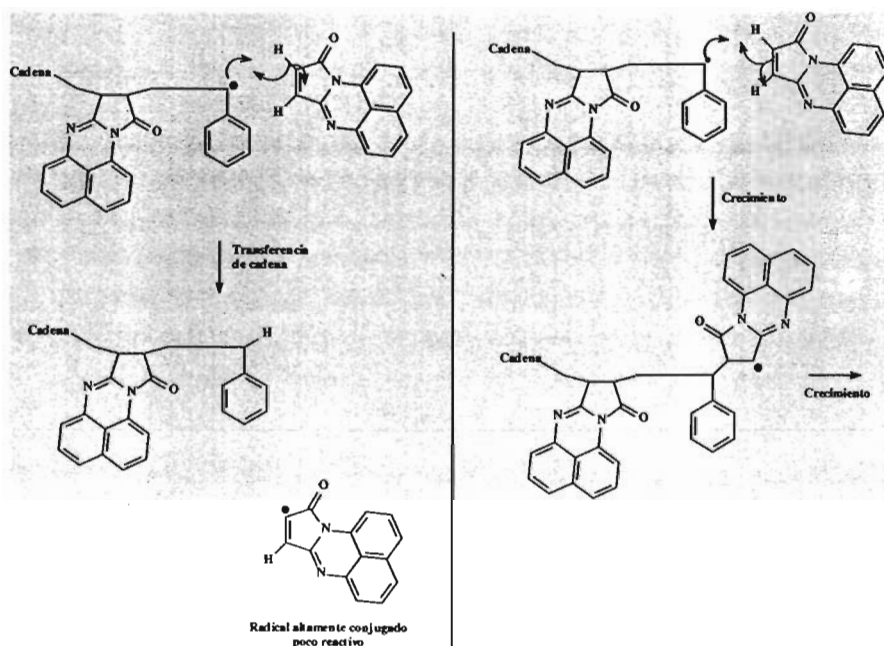


Figura 1.13.- Reacción de transferencia de cadena favorecida por el radical poco reactivo de la Maleiperinona [9,33].

Por último se concluye en el trabajo de Granados que la inserción química de este tipo de estructuras heterocíclicas fusionadas en la cadena de poliestireno da como resultado materiales intrínsecamente coloridos y luminiscentes; motivando la continuación del estudio de este tipo de sistemas, originando así el presente trabajo de investigación, que tiene dentro de sus objetivos particulares el de optimizar la ruta de síntesis de perinonas a baja temperatura desarrollada por Granados & Likhatchev [9,33] y el de evaluar la posibilidad de obtener polímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes mediante la inserción química de cromóforos tipo perinona y bencimidazol.

Capítulo 2. Desarrollo experimental.

2.1.- Materias primas.

2.1.1.- Reactivos empleados en la síntesis de cromóforos.

En la tabla 2.1 se enlistan los reactivos empleados en la síntesis de cromóforos.

Tabla 2.1.- Reactivos empleados en la síntesis de cromóforos.

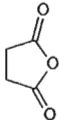
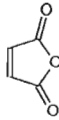
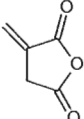
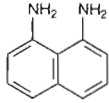
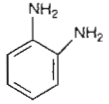
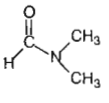

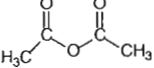
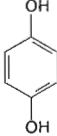
| REACTIVO | DESCRIPCION |
|--|--|
|  | Anhídrido Succínico (Dihidro -2,5-furandiona) P.M. 100.07 g/mol p.f. 118-120 °C Pureza: 98% Proveedor: SIGMA |
|  | Anhídrido Maléico (2,5-Furandiona) P.M. 98.06 g/mol p.f. 54-56 °C Pureza: 99% Proveedor: ALDRICH |
|  | Anhídrido Itacónico (Anhídrido 2-metilensuccínico) P.M. 112.08 g/mol p.f. 70-72 °C Pureza: 95% Proveedor: ALDRICH |

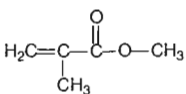
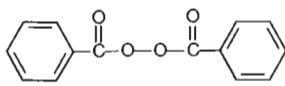
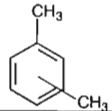
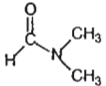
Tabla 2.1.- Reactivos empleados en la síntesis de cromóforos (continuación).

| REACTIVO | DESCRIPCION |
|--|--|
|  | 1,8-Diaminonaftaleno (1,8-Naftalendiamina) P.M. 158.20 g/mol p.f. 63-67 °C Pureza: 99% Proveedor: ALDRICH |
|  | 1,2-Fenilendiamina P.M. 108.14 g/mol p.f. 103 °C Pureza: 99 % Proveedor: ALDRICH |
|  | N,N-Dimetilformamida P.M. 73.09 g/mol p.eb. 153 °C Pureza: 99.8% Proveedor: ALDRICH |
|  | Piridina P.M. 79.10 g/mol p.eb. 115 °C Pureza: 98.7% Proveedor: ALDRICH |
|  | Anhídrido Acético P.M. 102.09 g/mol Pureza: 98% Proveedor: J.T.BACQUER |
|  | Hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno) P.M. 110.11 g/mol p.f. 175 °C Pureza: 99 % Proveedor: ALDRICH |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ | Etanol P.M. 61.10 g/mol p.eb. 78 °C Pureza: Grado Industrial Proveedor: REASOL |

2.1.2.- Reactivos empleados en la síntesis de copolímeros.

En la tabla 2.2 se enlistan los reactivos empleados en la síntesis de copolímeros.

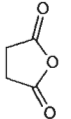
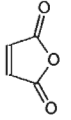
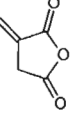
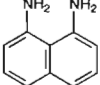
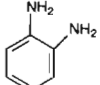
Tabla 2.2.- Reactivos empleados en la síntesis de copolímeros.

| REACTIVOS | DESCRIPCIÓN |
|---|--|
|  | Metilmetacrilato (MMA) P.M. 100.12 g/mol p. eb. 100 °C Pureza: 99% Proveedor: Akzo Nobel |
|  | Peróxido de Benzoílo (PBO) P.M. 242.23 g/mol Pureza: 99% Proveedor: ALDRICH |
|  | Xilol P.M. 122.21 g/mol p. eb. 130 °C Pureza: Grado Industrial |
|  | N,N-Dimetilformamida P.M. 73.09 g/mol p. eb. 153 °C Pureza: 99.8% Proveedor: ALDRICH |

2.1.3.- Purificación de los reactivos.

Únicamente se purificaron los reactivos empleados en la síntesis de cromóforos. En la tabla 2.3 se presentan los puntos de fusión de los reactivos antes y después de su purificación.

Tabla 2.3.- Puntos de fusión de los reactivos antes y después de su purificación.

| SUSTANCIA | PUREZA | P.F. SIN PURIFICAR (°C) | P.F. PURIFICADA (°C) |
|---|--------|-------------------------|----------------------|
|  Anhídrido succínico | 98 | 118-119 | 120-121 |
|  Anhídrido maléico | 99 | 54-56 | 56 |
|  Anhídrido itacónico | 95 | 70-72 | 74 |
|  1,8-Diaminonaftaleno | 99 | 60-63 | 66 |
|  1,2-Fenilendiamina | 98 | 100-102 | 104 |

2.1.3.1.- 1,8-Diaminonaftaleno, 1,2-Fenilendiamina.

La purificación de estas diaminas se llevó a cabo por recristalización de metanol de la siguiente manera. Una mezcla de 1,8-Diaminonaftaleno o 1,2-Fenilendiamina (10% peso/volumen) y metanol se mantuvo a 70 °C hasta que toda la diamina se disolvió. La solución resultante, aún caliente, se filtró, utilizando un embudo Büchner, para eliminar todas las impurezas insolubles. Una vez filtrada, la solución madre se dejó enfriar para favorecer la cristalización del compuesto de interés.

2.1.3.2.- Anhídrido succínico, anhídrido maléico y anhídrido itacónico.

La purificación de los anhídridos se llevó a cabo por medio de sublimación a presión reducida. El polvo seco se introdujo en un sublimador equipado con un condensador enfriado con nitrógeno líquido, el interior del sistema se evacuó hasta tener una presión de 6×10^{-4} torr y se calentó a una temperatura entre 10 y 20°C por debajo de su temperatura de fusión. Una vez que se hubo acumulado una buena cantidad del anhídrido en el condensador, el polvo se sacó del sublimador y se almacenó a vacío en ampollitas de vidrio para evitar su hidrólisis.

2.1.3.3.- Metilmetacrilato.

Generalmente los monómeros que pueden polimerizarse vía radicales libres como el metilmetacrilato se venden con algún inhibidor quinónico para evitar una polimerización parcial durante su almacenamiento. Sin embargo en este caso no se purificó el monómero sino que se utilizó tal como se recibió del proveedor.

2.2.- Síntesis de cromóforos.

2.2.1.- Síntesis de cromóforos y compuestos modelo.

En el presente trabajo junto con el de Barrientos [34,35] se realizan algunos ajustes a la ruta sintética a baja temperatura utilizada por Granados [9] es decir, se utiliza una variante pues en ese método primero se aísla el precursor del cromóforo que es un ácido amico que se obtiene después de que reaccionan los respectivos anhídridos y 1,8-Diaminonaftaleno en THF y 4h de agitación a temperatura ambiente y después se disuelve nuevamente en DMF y se le agrega una mezcla de $(Ac)_2O/Py$ y se agita 2h a temperatura ambiente para obtener el cromóforo final [figura 2.1].

Mientras que en este trabajo se disuelve el respectivo anhídrido y 1,8-Diaminonaftaleno en DMF desde el inicio y la mezcla se agita 4h a temperatura ambiente formando así el ácido amico precursor del cromóforo el cuál ya no se aísla como lo hizo Granados sino que en seguida se le agrega la mezcla de $(Ac)_2O/Py$ como en el primer método. Con esta ruta alternativa se evita el uso de THF, se elimina un

paso y por lo tanto trabajo [figura 2.2]. Más adelante se describe con detalle como se realiza la síntesis en este trabajo.

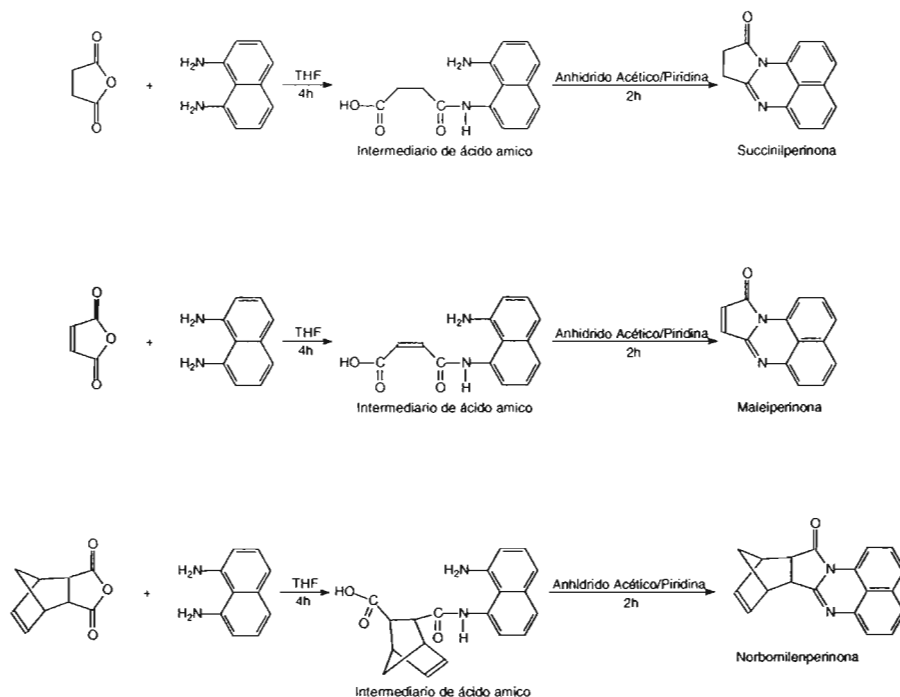


Figura 2.1.- Descripción del método de síntesis de perinonas a baja temperatura empleado por Granados [9,33].

En la figura anterior también se muestran las perinonas sintetizadas por Granados [9,33].

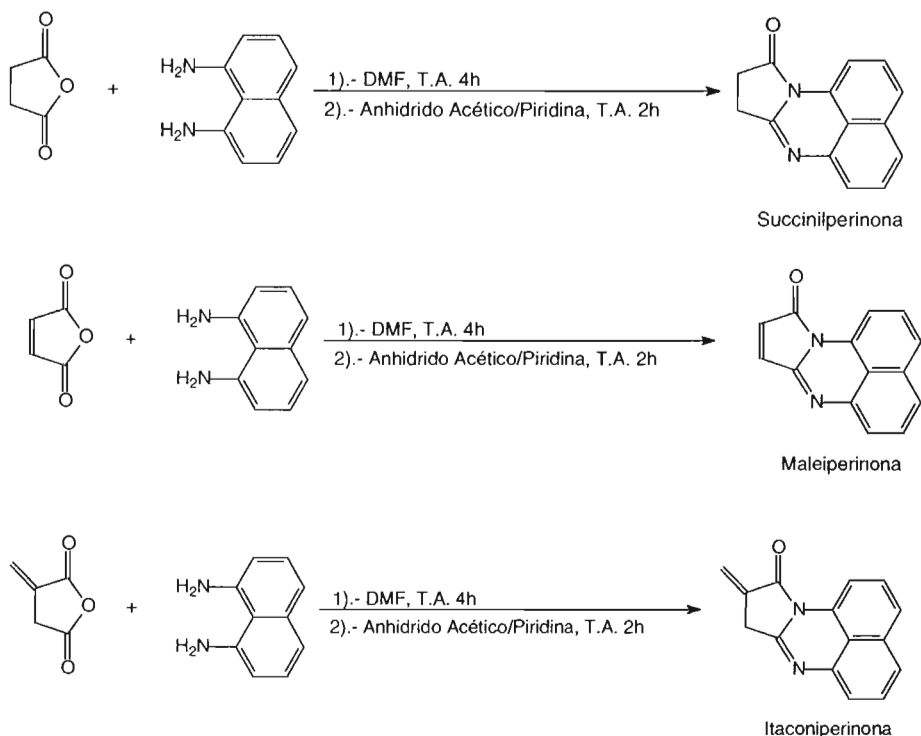


Figura 2.2.- Descripción del método de síntesis de perinonas a baja temperatura empleado en este trabajo.

Los monómeros heterocíclicos fusionados, maleiperinona e itaconiperinona, así como el compuesto modelo, succinilperinona, se obtuvieron como se describe.

A una solución en DMF de 1,8-Diaminonaftaleno se le agregó una cantidad equimolar del anhidrido correspondiente, la solución resultante con 10% de sólidos se agitó por cuatro horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo se le agregó una cantidad igual, al de DMF, de una mezcla 50/50 (V/V) de piridina/anhidrido acético. La mezcla de reacción se agitó por 2 horas y al terminó de este tiempo se agregó agua para precipitar completamente el producto resultante. Los productos obtenidos fueron precipitados de color beige para el caso del compuesto a partir de anhidrido succínico, rojo intenso para el caso de los compuestos a partir de anhidrido maléico e itacónico. Los precipitados se filtraron, se secaron hasta peso constante y se purificaron por recristalización de etanol para su posterior caracterización por punto de

fusión, FT-IR, UV-Vis, RMN, DSC, TGA y Espectrometría de masas. Las estructuras de la succinilperinona (SP) I, maleiperinona (MP) II, itaconiperinona (IP) III se muestran abajo [figura 2.3].

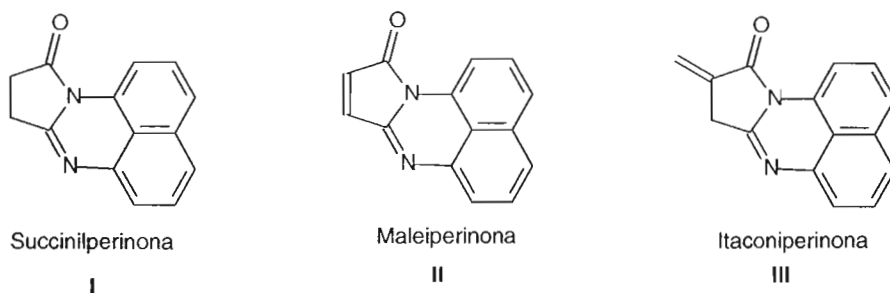


Figura 2.3.- Estructuras de cromóforos sintetizados tipo *perinona*.

El monómero heterocíclico fusionado, maleibencimidazol así como el compuesto modelo, succinilbencimidazol, se obtuvieron según el siguiente método de síntesis [figura 2.4].

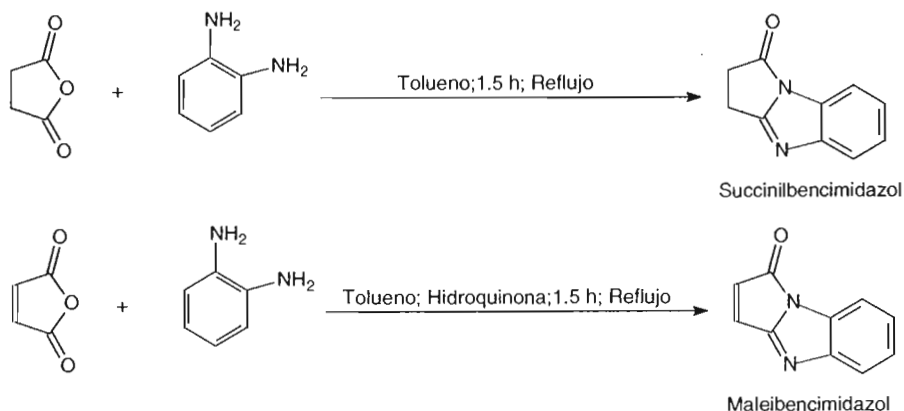


Figura 2.4.- Descripción del método de síntesis de compuestos heterocíclicos fusionados tipo *bencimidazol*.

En un matraz se colocan cantidades equimolares de anhídrido maléico o anhídrido succínico y de 1,2-fenilendiamina la reacción es en tolueno al 10% de sólidos. En el caso de que se utilice anhídrido maléico se agregan 6 gotas de hidroquinona al 0.01% (P/V) en etanol por cada 10 ml de tolueno. En ambos casos la reacción se pone a reflujo durante 1.5h. Los productos obtenidos fueron precipitados de color blanco para el caso del compuesto obtenido a partir de anhídrido succínico y amarillo claro para el caso del compuesto obtenido a partir de anhídrido maléico. Los precipitados se filtraron, se secaron hasta peso constante y se purificaron por recristalización de etanol para su posterior caracterización por punto de fusión, FT-IR, UV-Vis, RMN, DSC, TGA y espectrometría de masas. Las estructuras del succinilbencimidazol (SB) **IV** y maleibencimidazol (MB) **V** se muestran abajo [figura 2.5].



Figura 2.5.- Estructuras de cromóforos sintetizados tipo *bencimidazol*.

2.2.2.- Protonación del cromóforo Maleiperinona.

Una vez sintetizada y caracterizada la maleiperinona se realizó la protonación de esta con el fin de ver el efecto que tenía en sus propiedades ópticas [figura 2.6].

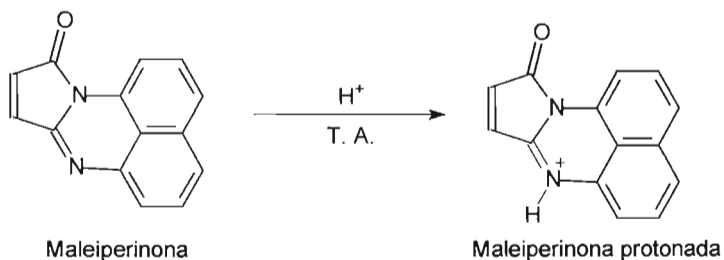


Figura 2.6.- Reacción de protonación de la Maleiperinona.

A 100 mg (0.1 g) de maleiperinona se le adicionaron 5 ml de ácido trifluoro acético concentrado, la mezcla de reacción se dejó reposar durante 1 h. Después de transcurrido este tiempo se tomó una pequeña cantidad de la mezcla y se diluyó en cloroformo y se le sacó un espectro de UV-visible para ver el efecto causado. Después se precipitó el cromóforo con agua desionizada, se filtró, se lavó varias veces con más agua desionizada, se dejó secar y se le sacó otro espectro de UV-visible en cloroformo.

2.3.- Síntesis de copolímeros.

2.3.1.- Síntesis de copolímeros en masa.

Las copolimerizaciones de maleiperinona, itacoperinona y maleibencimidazol con MMA se realizaron por polimerización vía radicales libres [Figura 2.7]. Para ello en un matraz de bola de 25 ml de capacidad se agregó MMA y posteriormente el cromóforo correspondiente cuya relación molar se muestra en las tablas 2.4, 2.5 y 2.6. A la mezcla de reacción se le agregó 0.01% en mol de peróxido de benzoilo como iniciador. La reacción se llevó a cabo durante 4 horas a 90 °C. Transcurrido el tiempo de reacción, el copolímero obtenido se disolvió en THF y se precipitó en etanol, este paso se repitió 3 veces para eliminar el cromóforo que no reaccionó.

Tabla 2.4.- Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleiperinona en masa.

| COMPOSICIÓN % EN MOL MMA/MP | METILMETACRILATO (g) | MALEIPERINONA (g) |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| 98/2 | 9.57 | 0.43 |

Tabla 2.5.- Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con itaconiperinona en masa.

| COMPOSICIÓN % EN MOL MMA/IP | METILMETACRILATO (g) | ITACONIPERINONA (g) |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 98/2 | 9.54 | 0.46 |

Tabla 2.6.- Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleibencimidazol en masa.

| COMPOSICIÓN % EN MOL MMA/MB | METILMETACRILATO (g) | MALEIBENCIMIDAZOL (g) |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 98/2 | 9.67 | 0.33 |

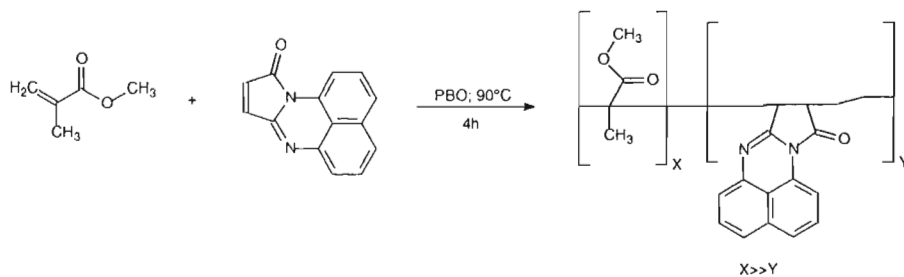


Figura 2.7a.- Copolimerización de MMA con maleiperinona en masa.

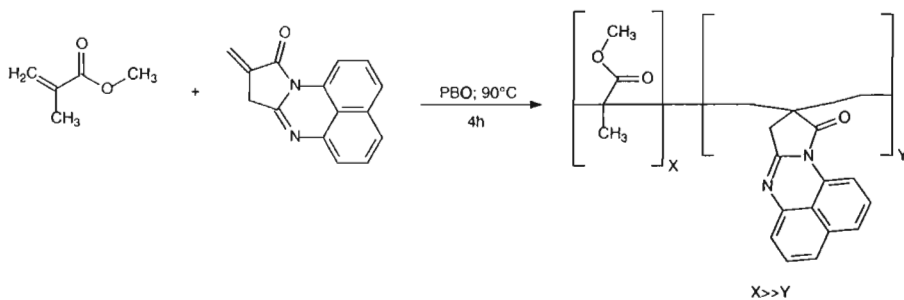


Figura 2.7b.- Copolimerización de MMA con itaconiperinona en masa.

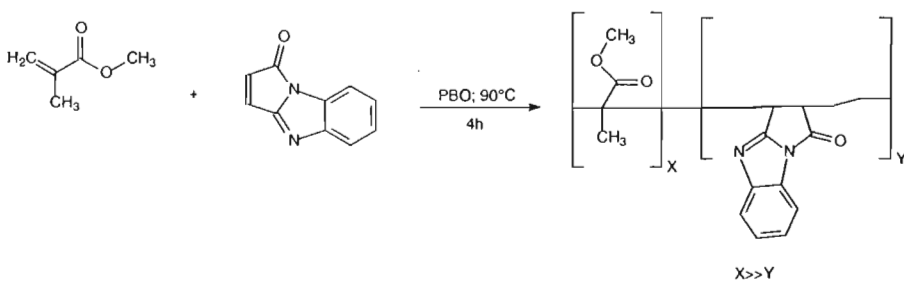


Figura 2.7c.- Copolimerización de MMA con maleibenzimidazol en masa.

Figura 2.7.- Reacciones de copolimerización de MMA con los cromóforos en masa.

2.3.2.- Síntesis de copolímeros en solución.

Las copolimerizaciones de maleiperinona, itaconiperinona y maleibencimidazol con MMA se realizaron por polimerización vía radicales libres en solución de xilol para maleiperinona y de DMF para itaconiperinona y maleibenzimidazol respectivamente [figura 2.8]. Las reacciones se realizaron al 15% de sólidos en un proceso semicontinuo.

Primero se colocan 21.67g de xilol en un matraz de bola de 100 ml para el caso de la copolimerización de MMA-maleiperinona y se pone a ebullición, 47.67g de DMF para el caso de las copolimerizaciones de MMA-itaconiperinona y de MMA-maleibenzimidazol se calienta hasta 130 °C y luego se pesan en un vaso de precipitados las cantidades de MMA y cromóforo cuya relación molar se muestra en las tablas 2.7, 2.8 y 2.9 según corresponda.

Tabla 2.7.- Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleiperinona en solución.

| COMPOSICIÓN % EN MOL MMA/MP | METILMETACRILATO (g) | MALEIPERINONA (g) |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| 98/2 | 9.57 | 0.43 |

Tabla 2.8.- Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con itaconiperinona en solución.

| COMPOSICIÓN % EN MOL MMA/IP | METILMETACRILATO (g) | ITACONIPERINONA (g) |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 98/2 | 9.54 | 0.46 |

Tabla 2.9.- Cantidades para obtener 10 g de polímero modificado con maleibencimidazol en solución.

| COMPOSICIÓN % EN MOL MMA/MB | METILMETACRILATO (g) | MALEIBENCIMIDAZOL (g) |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| 98/2 | 9.67 | 0.33 |

Se añade en todos los casos 0.01% en mol de iniciador peróxido de benzoílo y se adicionaron al vaso de precipitados 35 g de xilol en el caso de la maleiperinona para ayudar a su disolución y 9 g de DMF en el caso de la itaconiperinona y del maleibencimidazol para ayudar a su disolución.

Una vez disuelto el cromóforo la mezcla de monómeros se dosifico sobre el xilol en ebullición en el caso de la copolimerización de MMA-maleiperinona o sobre la DMF a 130 °C en el caso de las copolimerizaciones de MMA-maleiperinona y de MMA-maleibencimidazol usando una bomba de jeringa en un periodo de 3 h, al termino de la dosificación se dio una hora mas de agotamiento.

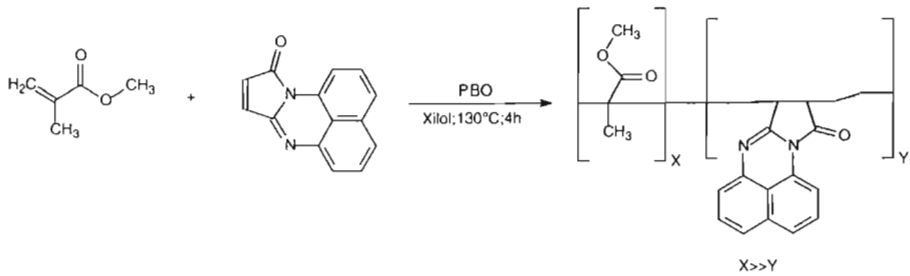


Figura 2.8a.- Copolimerización de MMA con maleiperinona en solución.

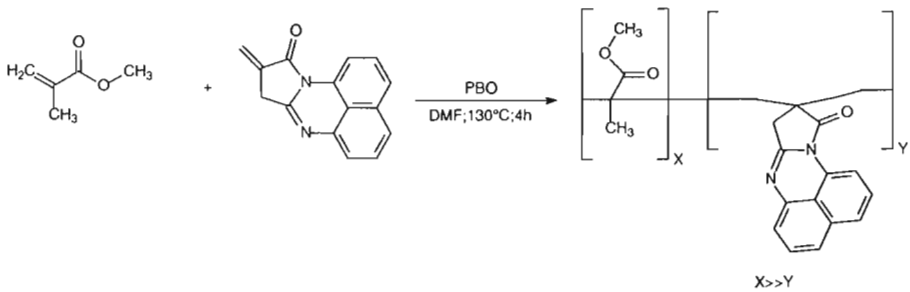


Figura 2.8b.- Copolimerización de MMA con itaconiperinona en solución.

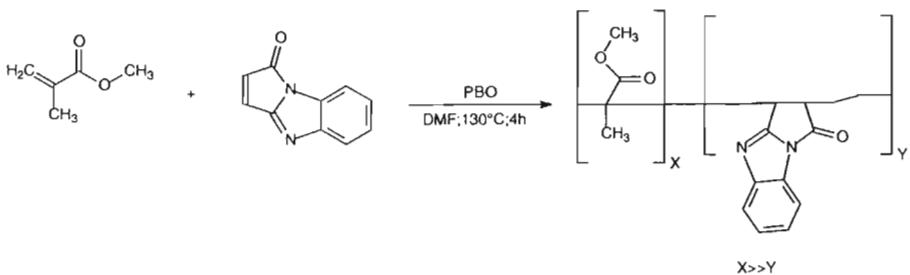


Figura 2.8c.- Copolimerización de MMA con maleibenzimidazol en solución.

Figura 2.8.- Reacciones de copolimerización de MMA con los cromóforos en solución.

2.3.3.- Cinética de copolimerización maleiperinona-metilmetacrilato.

El estudio cinético de las reacciones de copolimerización se realizó en solución de xilol al 15% de sólidos en un sistema semicontinuo bajo las mismas condiciones de copolimerización, con la variante de realizar un blanco o estándar de metilmetacrilato, con el fin de comparar el efecto del colorante sobre la velocidad de reacción. El experimento se llevo a cabo para una relación porcentual en mol de MMA/MP de 98/2 para una síntesis de 10 g de copolímero. La reacción se realizó en un matraz de 25 ml como se describió anteriormente (en las reacciones de copolimerización en solución para este cromóforo) y se tomó 1g de muestra cada 30 minutos las cuales se enfriaron en un baño de agua con hielo, se agregaron 3 gotas de solución de hidroquinona en etanol al 0.01 % en peso para inhibir la polimerización y se determinó la conversión por gravimetría; para lo cual se tomó 1 gramo de muestra, se disolvió en THF y se precipito en etanol, repitiendo el proceso hasta eliminar el cromóforo que no reaccionó, el polímero obtenido se seco hasta peso constante, el peso del polímero se divide entre el peso de la muestra y se multiplica por un factor de 100, con lo que se obtiene el porcentaje de sólidos que representa el porcentaje de conversión de cada muestra. La agitación y temperatura se mantuvieron constantes durante todo el tiempo de reacción. Una vez obtenidos los datos se realizó un gráfico de conversión vs tiempo para conocer el efecto de la concentración del cromóforo en la velocidad de polimerización.

2.4.- Caracterización.

2.4.1.- Caracterización de cromóforos, compuestos modelo y copolímeros.

Los cromóforos heterocíclicos fusionados y los copolímeros obtenidos fueron caracterizados por punto de fusión, espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN), UV-visible, espectroscopía de fluorescencia, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) además de cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados se discutirán en el siguiente capítulo.

2.4.1.1.- Determinación de punto de fusión.

El punto de fusión se determinó a los cromóforos sintetizados en un aparato Electrothermal 9100, con rango de 0-400°C utilizando un capilar.

2.4.1.2.- Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

Los análisis por espectroscopia infrarroja se realizaron tanto a los cromóforos como a los copolímeros en un equipo FT-IR *Equinox 55* de Bruker con una resolución de 2 cm⁻¹ con 20 barridos para cada muestra. Las muestras de cromóforos y compuestos modelo completamente secas fueron analizadas en forma de pastilla utilizando KBr como soporte. Los copolímeros fueron analizados como películas de entre 5 y 20 μm de espesor. Este análisis permite identificar los grupos funcionales presentes en los cromóforos, además proporciona una evidencia de la existencia de un enlace covalente entre la cadena polimérica y los cromóforos. Las asignaciones se hicieron con ayuda de tablas de caracterización [36] y ChemWindow®, software de Biorad Laboratories.

2.4.1.3.- Espectrometría de masa.

Los análisis se realizaron únicamente a los cromóforos en un cromatógrafo de gases HP 6890 con pirolizador acoplado a un espectrómetro de masas HP 5973 y con una fuente de impacto de iones de 70 eV. Se utilizaron 5 miligramos de muestra sólida para los análisis, en el aparato la muestra fue pirolizada a 650 °C y enseguida pasa por una columna HP-5MS (5%) difenil (95%) dimetilsiloxano o inyector cuya temperatura inicial era de 50 °C y se calentó hasta 260 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, manteniendo una isoterma a 260 °C por 10 min. Estos análisis ayudaron a elucidar las estructuras de los compuestos heterocíclicos.

2.4.1.4.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los análisis por resonancia magnética nuclear se realizaron únicamente a los cromóforos se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance 400 con una sonda BBI 400 multinuclear de 5 mm utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Las

asignaciones se hicieron con ayuda de tablas de caracterización [36], ChemWindow®, software de Biorad Laboratories y ChemDraw Ultra® software de ChemOffice 2002. Los análisis se realizaron para complementar la identificación de la estructura de los cromóforos, con ayuda de otras técnicas.

2.4.1.5.- Espectroscopia de UV-Visible.

Los análisis por espectroscopia UV-visible fueron hechos tanto a los cromóforos como a los copolímeros en un espectrofotómetro Cary 400 de Varian. Todos los análisis se realizaron utilizando disoluciones del cromóforo en cuestión en etanol para medir la eficiencia cuántica y en THF para medir la inserción de cromóforo en la cadena del polímero ya que éste no es soluble en etanol. Las concentraciones se determinaron en un intervalo que cumpliera la ley de Lambert-Beer. Se utilizaron disolventes de pureza grado espectroscópico además de utilizar celdas de cuarzo de 1 cm de espesor. El barrido se realizó en el intervalo de 200 a 900 nm. Estos análisis se efectuaron para poder medir las propiedades ópticas básicas de los cromóforos (eficiencia cuántica, desviación de Stokes y coeficiente de extinción); así como para conocer la cantidad de cromóforo insertado químicamente en la cadena del respectivo polímero.

2.4.1.6.- Determinación del coeficiente de extinción [ε].

Para determinar el coeficiente de extinción [ε] del cromóforo que no se le había medido, se realizó una curva de calibración, se prepararon soluciones del compuesto en DMF cuya concentración satisficiera la ley de Lambert-Beer, posteriormente se obtuvo la absorbancia de cada solución en el espectrofotómetro UV-Vis, una vez obtenidos los datos se hizo una gráfica de concentración vs absorbancia cuyo análisis por regresión lineal nos proporcionó el valor de [ε] para el compuesto según la ecuación (2).

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

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

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

2.4.1.7.- Espectroscopía de Fluorescencia.

Los análisis por espectroscopia de fluorescencia se realizaron tanto a los cromóforos como a los copolímeros en un espectrofotómetro *Perkin Elmer LS-50B* con unidad óptica incorporada a una fuente de xenón de 8.3 watt (50 Hz); un monocromador para excitación en un intervalo de 200 a 800 nm y otro monocromador para emisión en el intervalo de 200 a 650 nm. Los análisis se realizaron utilizando disoluciones del cromóforo en cuestión en etanol y en el caso de los copolímeros se realizaron las mediciones utilizando películas entre 5 y 20 μm de espesor. Las mediciones por espectroscopia de fluorescencia nos permitieron conocer la longitud de onda de emisión de los cromóforos para medir eficiencia cuántica y desplazamiento de Stokes; y la longitud de emisión de los copolímeros lo cual es indicativo de fluorescencia provocada por la presencia del cromóforo en la cadena polimérica.

2.4.1.8.- Determinación de eficiencia cuántica de los cromóforos [Φ_F].

La eficiencia del proceso de fluorescencia es medida por la eficiencia cuántica. La determinación de Φ_F comenzó con la elección del estándar correcto. Para ello se considero la absorbancia de los cromóforos, siempre es ventajoso elegir un estándar con bandas de absorción y emisión próximas al colorante y excitar ambos compuestos a la misma longitud de onda. La medición de la absorbancia es mas precisa cuando se toma sobre una meseta que sobre la punta del espectro, excepto cuando se utiliza un espectrofotómetro de diodo. Por lo anterior se eligió al coumarin 6H [37,38] y coumarin 152 [38,39] como estándares para SP; y a la Rhodamine 6G como estándar para la maléipernona e itacoperinona [37,38] [Figuras 2.9 a 2.11].

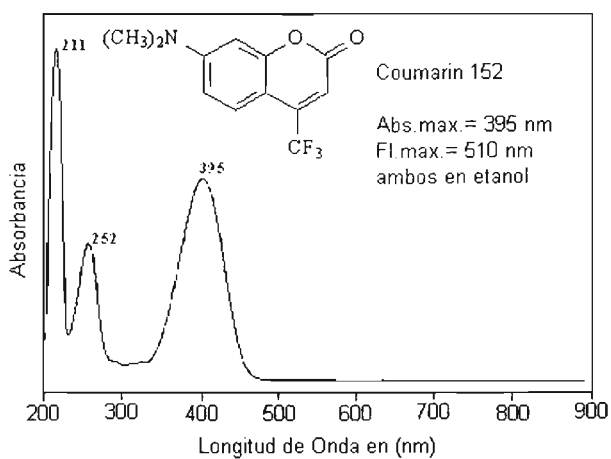


Figura 2.9.- Espectro de absorción y características del Coumarin 152.

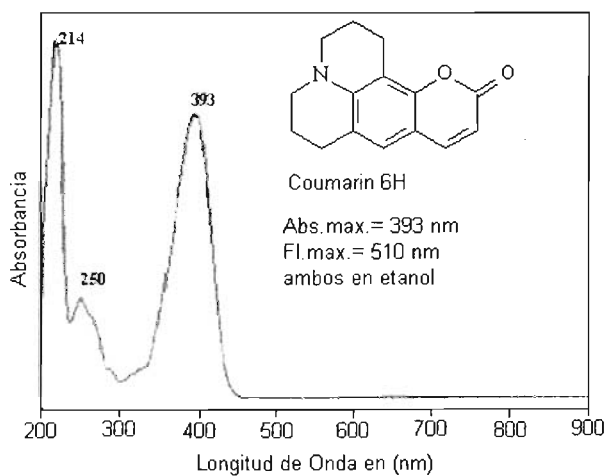


Figura 2.10.- Espectro de absorción y características del Coumarin 6H.

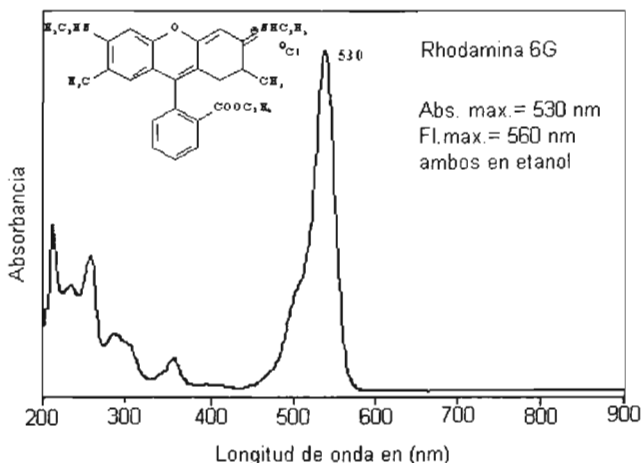


Figura 2.11.- Espectro de absorción y características de la Rhodamina 6G.

Una vez que se seleccionaron los estándares, se prepararon soluciones a concentración 0.001 M de estos y de los cromóforos, se determinó la absorbancia de cada uno en un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard modelo 8453, utilizando etanol grado analítico. De la información obtenida de los espectros de absorción se determinó que la longitud de onda de excitación para la SP sería de 350 nm y la longitud de onda de excitación para la maleiperinona e itacoperinona de 500 nm. Finalmente, se obtuvieron los espectros de emisión de las soluciones en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS50B, trabajando a las longitudes de onda de excitación seleccionadas. Los espectros de emisión de las soluciones sirvieron para medir el área bajo la curva por integración utilizando el software del espectrofluorómetro. La absorbancia ideal para medir la fluorescencia esta situada entre 0.05 y 0.04, cuando la absorbancia esta por encima de 0.05 la intensidad de emisión no puede ser asumida como proporcional a la concentración del analito. Por otra parte, si la concentración es muy baja, las impurezas del medio pueden ser significativas con respecto a la cantidad del analito [40]. Una vez obtenidos los datos de eficiencia cuántica del estándar [Φ_F [s]], absorbancia [A], área bajo la curva [F], tanto del estándar [s] como de nuestra muestra [x] e índice de refracción [n] del disolvente utilizado, se empleó la ecuación (1) para determinar la eficiencia cuántica de los cromóforos heterocíclicos fusionados.

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

2.4.1.9.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El punto de fusión de los compuestos heterocíclicos fusionados así como la temperatura de transición vítrea (Tg) de los copolímeros se determinaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un calorímetro TA Instruments modelo Q1000. Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. el peso de la muestra no sobrepaso los 10 mg. El intervalo de temperatura para los cromóforos fue de 25 a 300 °C, y para los polímeros fue de 25 a 200 °C.

2.4.1.10.- Análisis Termogravimétrico (TGA).

Estas mediciones se realizaron en un analizador Termogravimétrico de alta resolución Q500 de TA instruments. Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, se utilizaron 40 mg de muestra sólida para los análisis.

2.4.1.11.- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Para conocer el peso molecular de los copolímeros obtenidos y compararlos con el peso molecular de los homopolímeros de estireno y MMA se utilizo la técnica de GPC, esta información nos permite conocer el efecto del cromóforo sobre el peso molecular del copolímero en cuestión entre otras cosas. Las mediciones de peso molecular se efectuaron en un equipo con un inyector Waters 717 plus autosampler, un detector de índice de refracción Waters 410-N-411 y columnas Styragel HR3(10³-10⁴ dalton), HR4(10⁴-10⁵ dalton) y HR5(10⁵-10⁶ dalton). Las muestras se diluyeron en DMF grado analítico y los pesos moleculares se refirieron a estándares de poliestireno.

Capítulo 3. Resultados y Discusión.

Los resultados de este trabajo están divididos en dos partes como sigue:

La primera comprende todos los detalles relacionados con la síntesis y caracterización de los nuevos cromóforos, es decir, moléculas heterocíclicas fusionadas con un doble enlace potencialmente polimerizable.

La segunda parte agrupa todas las observaciones derivadas de la interacción de estos nuevos monómeros con el metilmetacrilato.

3.1.- Síntesis de cromóforos y compuestos modelo.

En este trabajo se sintetizaron los cromóforos succinilperinona (SP), maleiperinona (MP) e itaconiperinona (IP) empleando una variante del método de Granados [9,33] quien ha reportado ya los dos primeros cromóforos y también se sintetizaron 3 nuevos compuestos heterocíclicos de los cuales 2 son reportados por Barrientos [34,35] y la itaconiperinona (IP) se sintetizó en conjunto por Barrientos y en este trabajo. Así las perinonas que se sintetizaron en este trabajo son las siguientes [Figura 3.1].

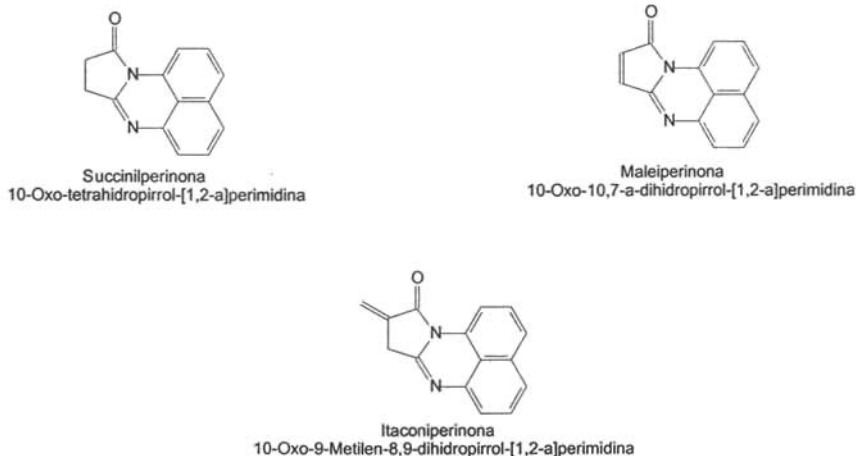
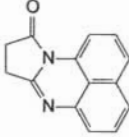
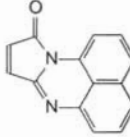
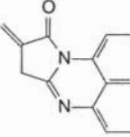


Figura 3.1.- Estructura química y nombre IUPAC para las perinonas sintetizadas.

En la Tabla 3.1 se proporcionan los resultados y características de los cromóforos heterocíclicos sintetizados por el método a baja temperatura en este trabajo.

Tabla 3.1.- Compuestos heterocíclicos fusionados tipo perinona obtenidos por el método a baja temperatura.

| | | |
|--|--|--|
|  <p>Succinilperinona (SP) P.F. 176 °C $\epsilon = 12\,368\text{ L/mol.cm}$ Rend.= 68 %</p> |  <p>Maleiperinona (MP) P.F. 162 °C $\epsilon = 6\,300\text{ L/mol.cm}$ Rend.= 98 %</p> |  <p>Itaconiperinona (IP) P.F. 165 °C $\epsilon = 6\,997\text{ L/mol.cm}$ Rend.= 65 %</p> |
|--|--|--|

De los resultados obtenidos para perinonas, comparando el rendimiento de los cromóforos sintetizados por el método de síntesis a baja temperatura ya optimizado que se empleo en este trabajo con el rendimiento que reporta Zimmer para el método de ciclación intramolecular de Wittig para la maleiperinona y la succinilperinona, cuyo método se describió en el capítulo 1 de este trabajo, se observó, que nuestro método además de aportar sencillez en el procedimiento y bajo costo en el proceso nos brinda mejores rendimientos para la obtención del producto con respecto al de ciclación intramolecular de Wittig, ya que mientras Zimmer reporta el 25% de rendimiento con su proceso el nuestro arroja mas del 90 % de rendimiento para la maleiperinona y 68% para succinilperinona, es decir, se obtienen los mismos rendimientos que Granados pero de manera más fácil y más rápida.

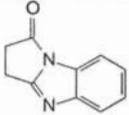
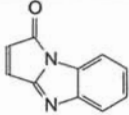
También se sintetizaron dos compuestos más que son también cromóforos heterocíclicos fusionados pero tipo *bencimidazol*, uno de los compuestos es el compuesto modelo succinilbencimidazol (SB) y el otro es el maleibencimidazol (MB), [Figura 3.2].



Figura 3.2.- Estructura química y nombre IUPAC para los bencimidazoles sintetizados.

En la Tabla 3.2 se proporcionan los resultados y características de los cromóforos heterocíclicos tipo bencimidazol sintetizados en este trabajo.

Tabla 3.2.- Compuestos heterocíclicos fusionados obtenidos tipo bencimidazol.

| | |
|---|--|
|  <p>Succinilbencimidazol (SB) P.F. 218 °C $\epsilon = \text{---}$ Rend.= 40 %</p> |  <p>Maleibencimidazol (MB) P.F. 206 °C $\epsilon = 9\ 739\ \text{L} / \text{mol.cm}$ Rend.= 40 %</p> |
|---|--|

3.1.1.- Determinación de la estructura química.

Para determinar la estructura de los cromóforos sintetizados se emplearon diversas técnicas analíticas ya descritas en el capítulo anterior.

La integración de estas técnicas nos permitió identificar la estructura de los cromóforos.

Los análisis por espectroscopia de infrarrojo se realizaron con el propósito de identificar los grupos funcionales presentes en los cromóforos y junto con los demás análisis poder afirmar que se obtuvo el compuesto deseado.

Una vez obtenido el espectro característico para cada compuesto, se identificaron las bandas correspondientes a cada grupo funcional con la ayuda de tablas de datos espectrales [36] y con ayuda de ChemWindow®, software de Biorad Laboratories.

Los análisis por espectroscopia de RMN ^{13}C se realizaron con el propósito de identificar la estructura más exacta para cada compuesto una vez obtenido el espectro característico para cada compuesto, se identificaron las bandas correspondientes a cada tipo de átomo de carbono presente en la molécula, la asignación se realizó con la ayuda de tablas de datos espectrales [36] y de ChemWindow®, software de Biorad Laboratories y ChemDraw Ultra® software de ChemOffice 2002.

. Succinilperinona:

En el espectro de FT-IR de la succinilperinona [figura 3.3], se muestran las señales características esperadas de acuerdo a la estructura propuesta. Así mismo en el espectro de RMN ^{13}C APT para la succinilperinona [figura 3.4] se muestran los desplazamientos característicos esperados de acuerdo a la estructura propuesta.

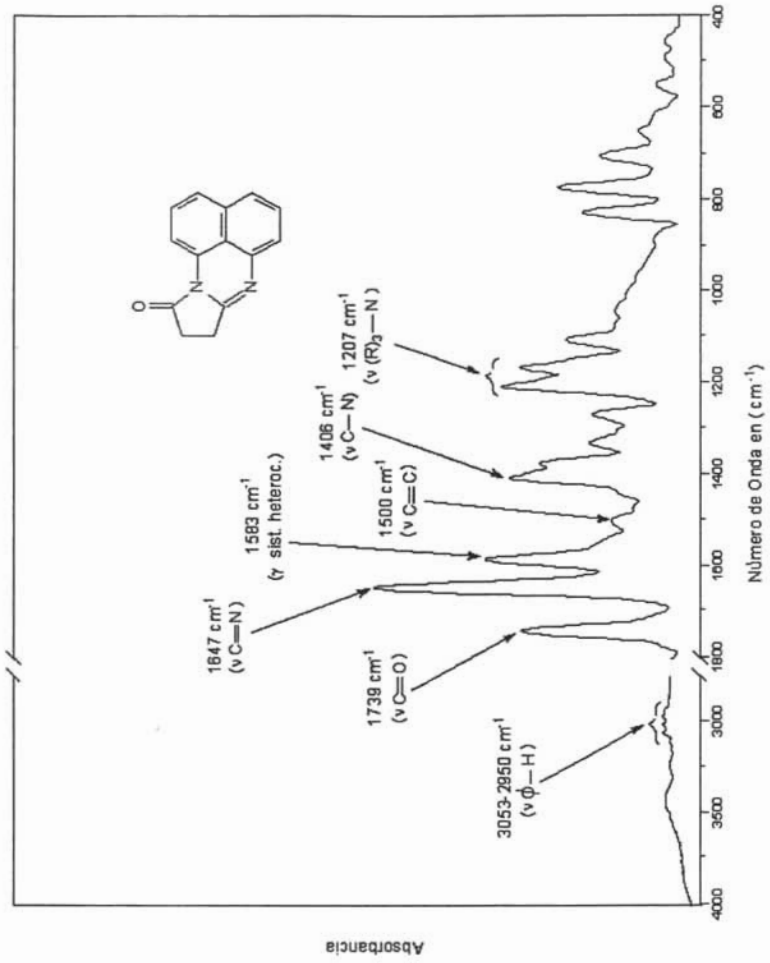


Figura 3.3.- Espectro de Infrarrojo de la Succinilperinona

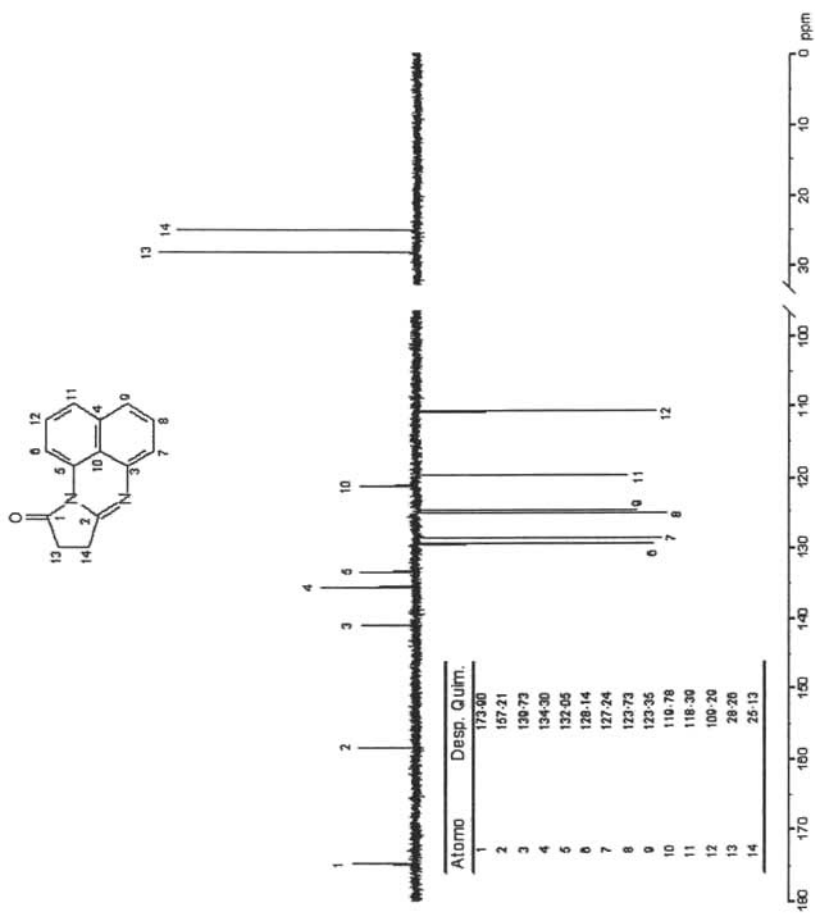


Figura 3.4.- Espectro de RMN de ¹³C de la Succinilpermona

El espectro FT-IR muestra señales en el intervalo de 3053-2950 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) de los enlaces aromáticos tipo Φ -H, una señal a 1739 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una señal intensa en 1647 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una señal en 1583 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos, una señal en 1500 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) de los enlaces C=C del sistema aromático, una señal en 1406 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N y una señal en 1207 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) del conjunto de enlaces (R)₃-N, es decir de los enlaces entre el N y el carbonilo, el anillo aromático y a un carbono sp^2 (grupo imidazol con el anillo aromático).

En el espectro de RMN ^{13}C APT para la succinilperinona [figura 3.4]. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) de acuerdo a lo encontrado en tablas de caracterización [36] coinciden con la estructura propuesta para la SP, además también se comparó con el RMN ^{13}C del naftaleno y el patrón de señales que se tiene para ambos compuestos es hasta cierto punto similar, las diferencias observadas de tal comparación son causadas por la estereoquímica de la molécula de cromóforo respecto del naftaleno. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol es de 176°C. El análisis por espectrometría de masas mostró el ión molecular esperado con una relación m/z de 222.

Maleiperinona:

En el espectro de FT-IR de la maleiperinona [figura 3.5], se muestran las señales características esperadas de acuerdo a la estructura propuesta. Así mismo en el espectro de RMN ^{13}C APT para la maleiperinona [figura 3.6] se muestran los desplazamientos característicos esperados de acuerdo a la estructura propuesta.

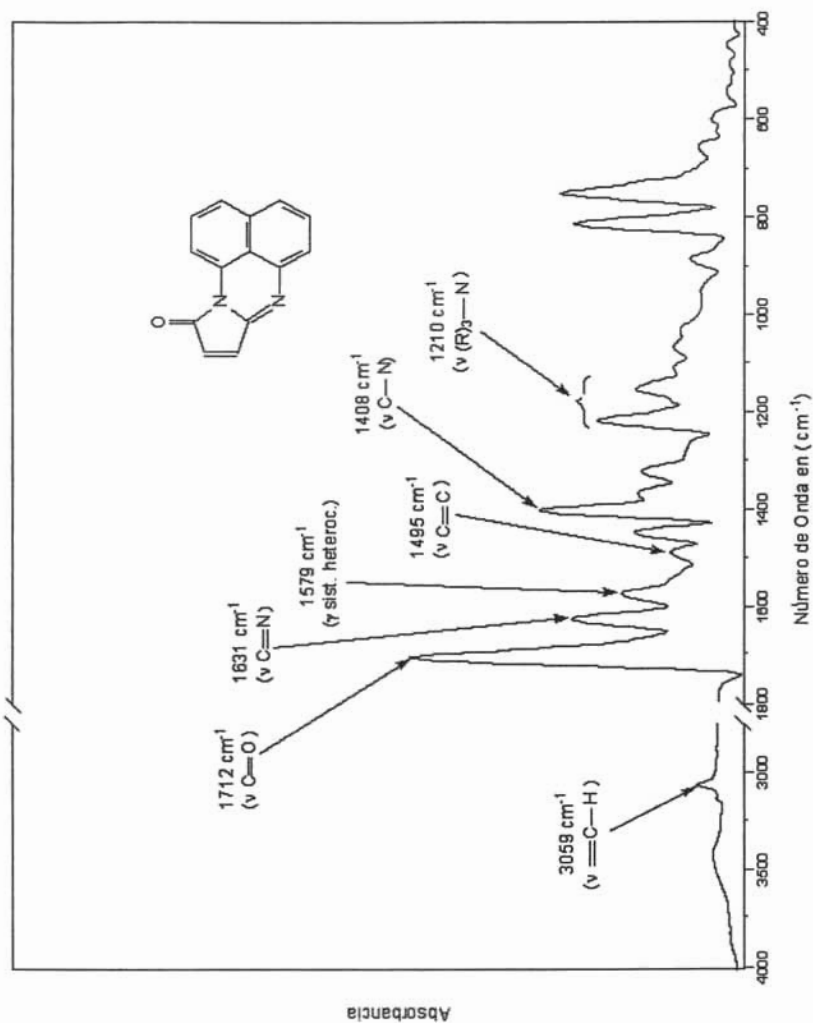


Figura 3.5.- Espectro de infrarrojo de la Maleiperitona

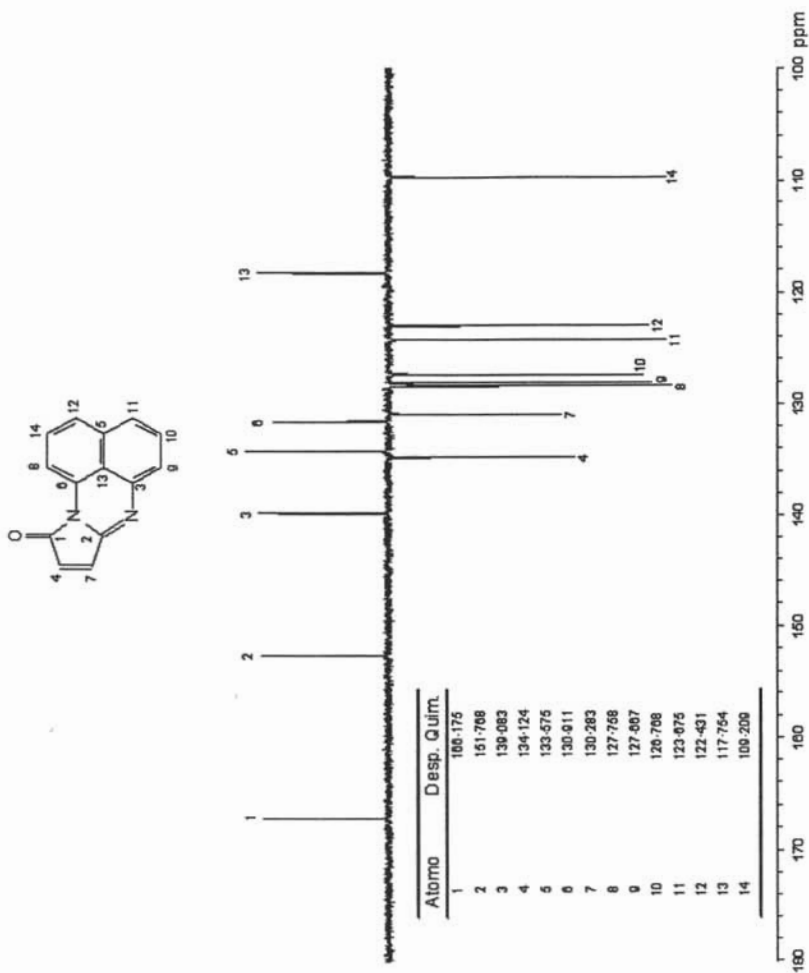


Figura 3.6.- Espectro de RMN de ¹³C de la Malepiperona

El espectro FT-IR muestra una señal en 3059 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace =C-H, una señal en 1712 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una señal intensa en 1631 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una señal en 1579 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos, una señal en 1495 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) de los enlaces C=C del sistema aromático, una señal en 1408 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N y una señal en 1210 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) del conjunto de enlaces (R)₃-N, es decir de los enlaces entre el N y el carbonilo, el anillo aromático y a un carbono sp² (grupo imidazol con el anillo aromático).

En el espectro de RMN ¹³C APT para la maleiperinona [figura 3.6]. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ¹³C (APT) de acuerdo a lo encontrado en tablas de caracterización [36] coinciden con la estructura propuesta para la MP, además también se comparó con el RMN ¹³C del naftaleno y el patrón de señales que se tiene para ambos compuestos es hasta cierto punto similar, las diferencias observadas de tal comparación son causadas por la estereoquímica de la molécula de cromóforo respecto del naftaleno. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol es de 162°C. El análisis por espectrometría de masas mostró el ión molecular esperado con una relación m/z de 220.

Itaconiperinona:

En el espectro de FT-IR de la itaconiperinona [figura 3.7], se muestran las señales características esperadas de acuerdo a la estructura propuesta. Así mismo en el espectro de RMN ¹³C APT para la itaconiperinona [figura 3.8] se muestran los desplazamientos característicos esperados de acuerdo a la estructura propuesta.

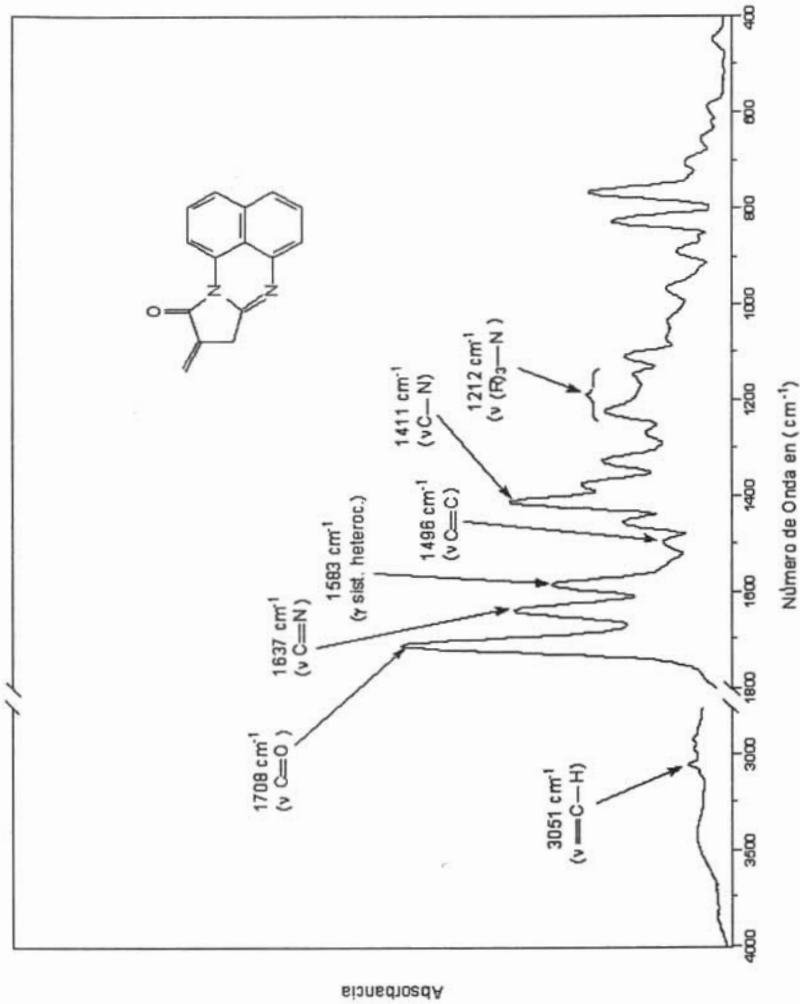


Figura 3.7.- Espectro de infrarrojo de la Itaconiperfona

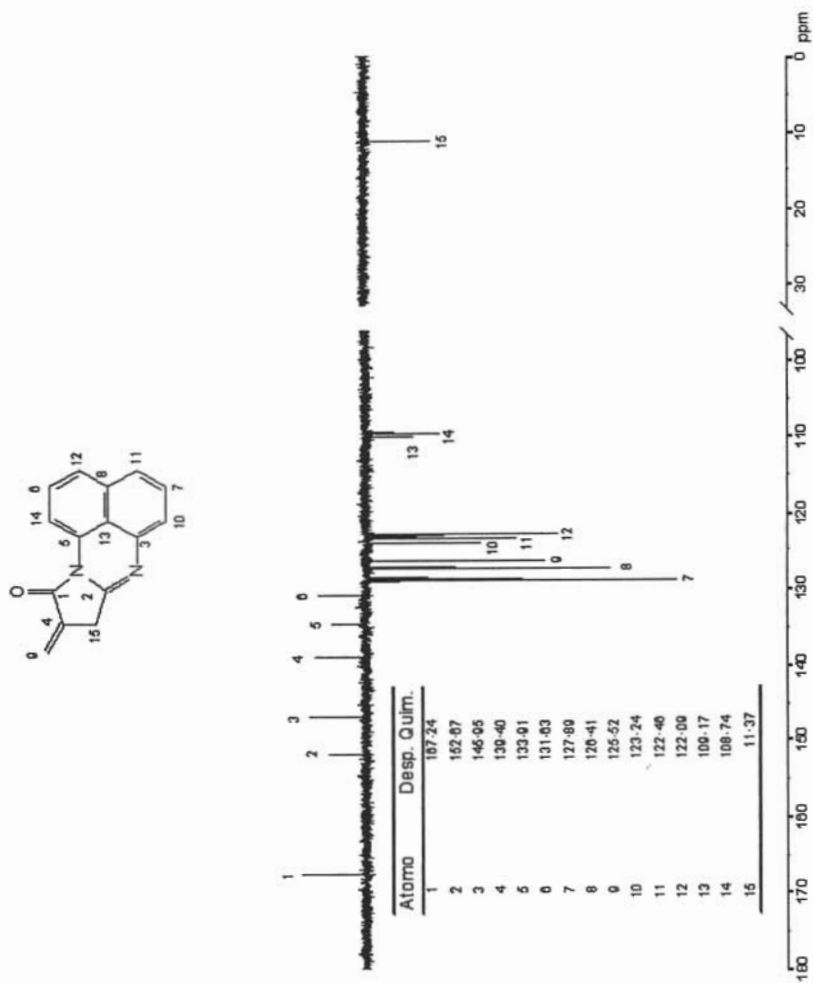


Figura 3.8.- Espectro de RMN de ¹³C de la itaconipipitona

El espectro de FT-IR muestra una señal en 3051 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace =C-H, una señal en 1708 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una señal en 1637 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una señal en 1583 cm^{-1} atribuible a la vibración esqueletal (ν) de los anillos heterocíclicos, una señal en 1496 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) de los enlaces C=C del sistema aromático, una señal en 1411 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N y una señal en 1212 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) del conjunto de enlaces (R)₃-N, es decir de los enlaces entre el N y el carbonilo, el anillo aromático y a un carbono sp^2 (grupo imidazol con el anillo aromático).

En el espectro de RMN ^{13}C APT para la itaconiperinona [figura 3.8]. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) de acuerdo a lo encontrado en tablas de caracterización [36] coinciden con la estructura propuesta para la IP, además también se comparó con el RMN ^{13}C del naftaleno y el patrón de señales que se tiene para ambos compuestos es hasta cierto punto similar, las diferencias observadas de tal comparación son causadas por la estereoquímica de la molécula de cromóforo respecto del naftaleno. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol es de 165°C . El análisis por espectrometría de masas mostró el ión molecular esperado con una relación m/z de 234.

Haciendo un análisis general de los tres espectros de FT-IR anteriormente mostrados [figuras 3.3, 3.5 y 3.7] se puede observar tomando en cuenta cada uno de ellos que todos los cromóforos tienen bandas de absorción similares, pero particularmente la banda que está comprendida entre $1207\text{-}1212\text{ cm}^{-1}$ según el espectro es atribuible a los estiramientos (ν) del conjunto de enlaces (R)₃-N, es decir de los enlaces entre el grupo imidazol y el anillo aromático, esta se presenta de forma distinta en los tres espectros y se puede ver en el espectro de FT-IR de la succinilperinona que esta banda es muy intensa, mientras que en la maleiperinona disminuye de intensidad y en la itaconiperinona disminuye aún más de intensidad, es decir varía en intensidad con la estructura del cromóforo. Una explicación para este comportamiento es que influye la estereoquímica del cromóforo, porque, entre más vibran los enlaces del grupo imidazol unido al anillo aromático más intensa es la absorción y debido a que los tres cromóforos adoptan una conformación espacial diferente para disminuir su tensión angular, torcional y estérica, con ello disminuye la intensidad de las vibraciones de dichos enlaces y la intensidad de absorción, la cual disminuye de manera regular de la succinilperinona a la maleiperinona y a la

itaconiperinona, quién por tener un doble enlace en la posición α al carbonilo y fuera del anillo esta vibración es menor con respecto a la de los otros dos y así su banda de absorción es la menos intensa. Lo anterior también se puede comprobar haciendo un análisis similar en los espectros de RMN de ^{13}C y comparando los patrones de los desplazamientos químicos (δ), se puede observar que las señales correspondientes a la parte del anillo heterocíclico y naftalénico no son equivalentes dentro de cada estructura sean succinilperinona, maleiperinona e itaconiperinona ya que varían hacia valores bajos de δ , es decir mayor intensidad de campo ya que los desplazamientos químicos (δ) dependen de la presencia de grupos electronegativos y del ambiente estérico entonces esto muestra que estos átomos de carbono están más protegidos y se requiere mayor intensidad de campo.

Succinilbencimidazol:

En el espectro de FT-IR del succinilbencimidazol [figura 3.9], se muestran las señales características esperadas de acuerdo a la estructura propuesta. Así mismo en el espectro de RMN ^1H del succinilbencimidazol [figura 3.10] se muestran los desplazamientos característicos esperados de acuerdo a la estructura propuesta.

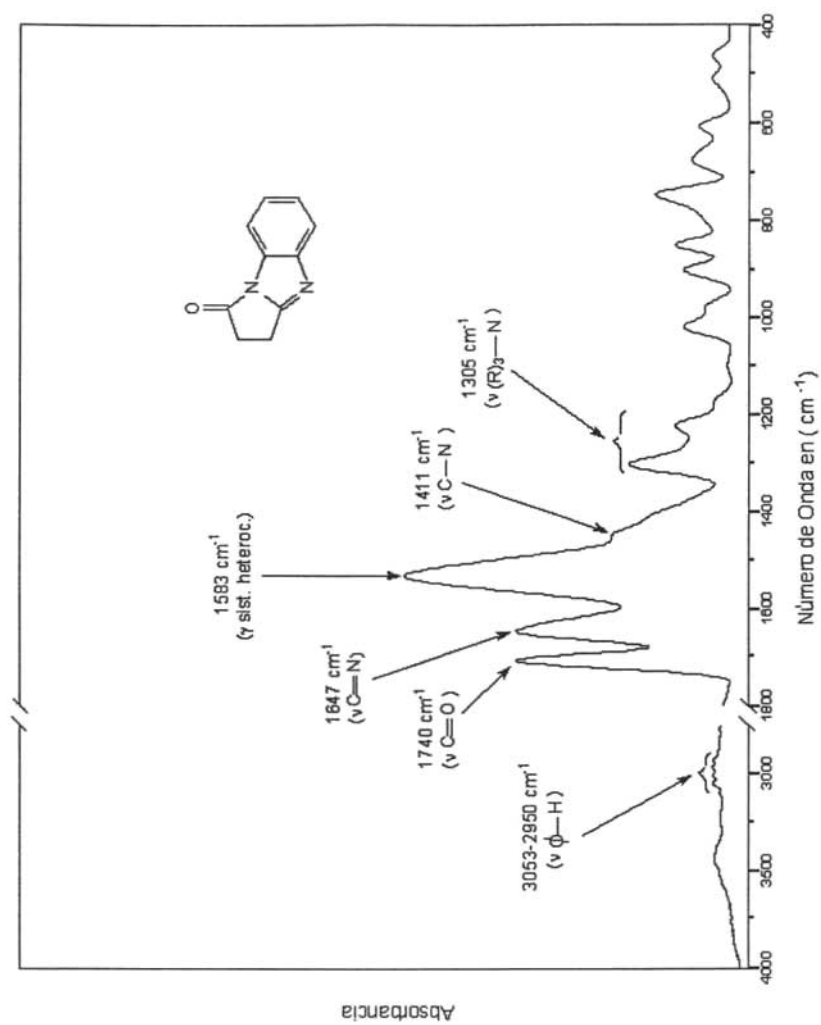


Figura 3.9.- Espectro de Infrarrojo de Succinilbencimidazol

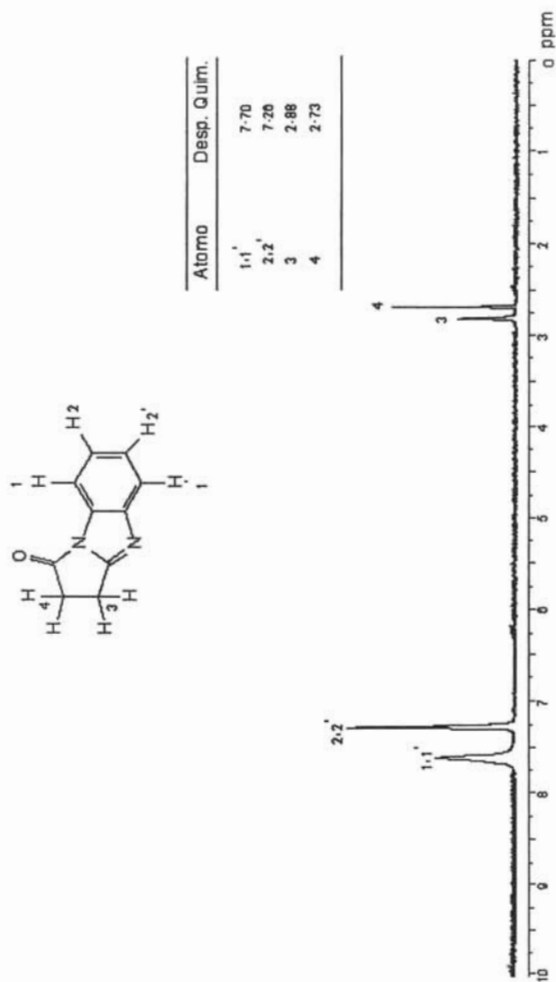


Figura 3.10.- Espectro de RMN de ¹H de Succinilbencimidazol

El espectro FT-IR muestra señales en el intervalo de 3053-2950 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) de los enlaces aromáticos tipo Φ -H, una señal en 1740 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una señal en 1647 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una señal a 1583 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos, una señal a 1411 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N y una señal en 1305 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) del conjunto de enlaces $(R)_3\text{-N}$, es decir de los enlaces entre el N y el carbonilo, el anillo aromático y a un carbono sp^2 (grupo imidazol con el anillo aromático).

El espectro de RMN ^{13}C APT para el succinilbencimidazol no se determinó ya que la muestra es muy insoluble y no se disolvió la cantidad necesaria (20 mg/ml) para realizarlo. Pero el RMN ^1H se muestra en la figura 3.10. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^1H de acuerdo a lo encontrado en tablas de caracterización [36] coinciden con la estructura propuesta para el SB. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol es de 218°C. El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 172.

Maleibencimidazol:

En el espectro de FT-IR del maleibencimidazol [figura 3.11], se muestran las señales características esperadas de acuerdo a la estructura propuesta. Así mismo en el espectro de RMN ^{13}C APT del maleibencimidazol [figura 3.12] se muestran los desplazamientos característicos esperados de acuerdo a la estructura propuesta.

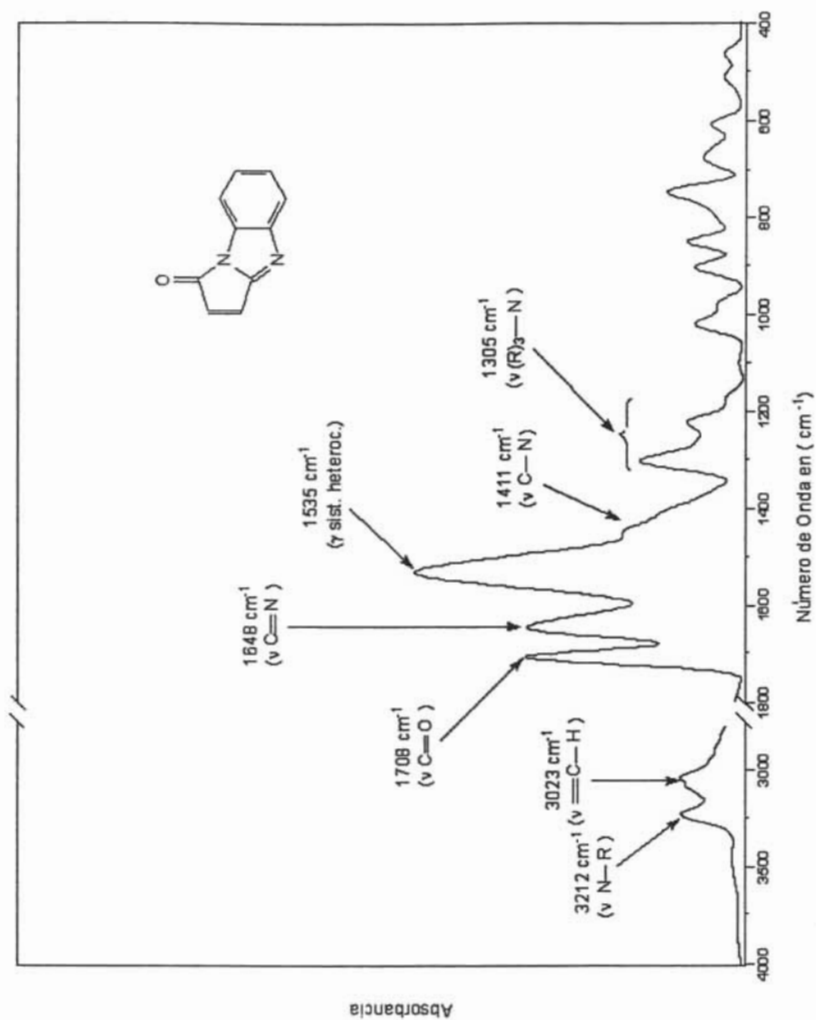


Figura 3.11.- Espectro de Infrarrojo de Maleleimidazol

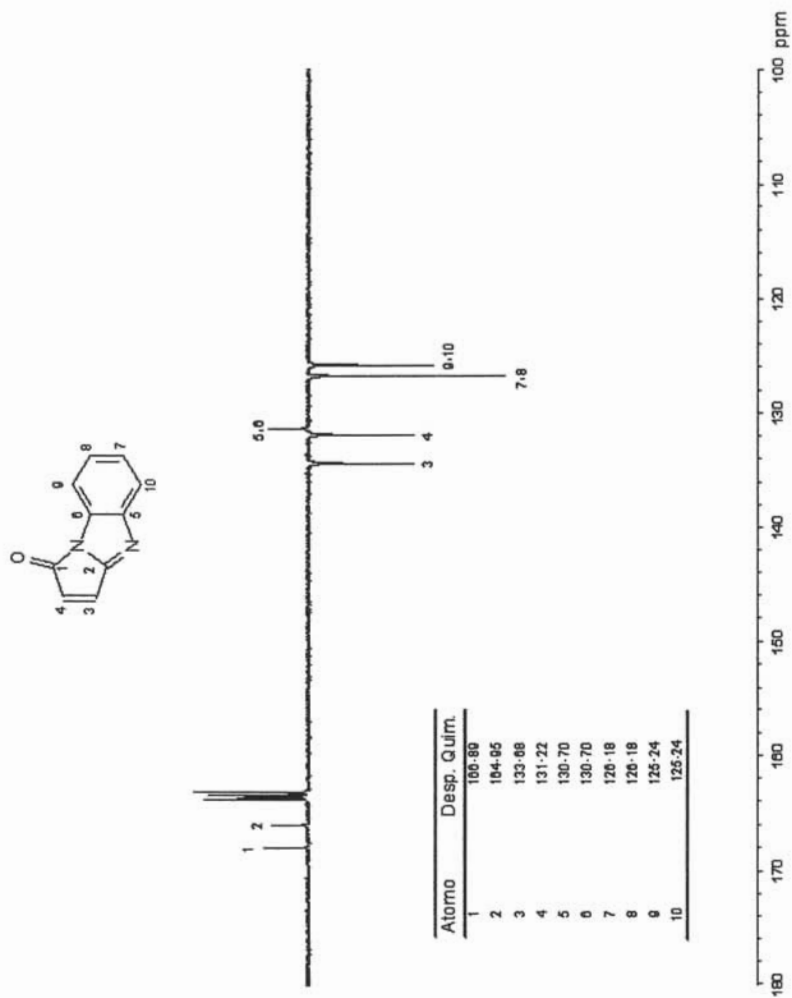


Figura 3.12.- Espectro de RMN de ¹³C de Malebencimidazol

El espectro de FT-IR muestra una señal en 3212 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace N-R (donde R puede ser el anillo aromático) del grupo imidazol, una señal en 3060 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace =C-H, una señal en 1708 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una señal en 1648 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una señal en 1535 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (ν) de los anillos heterocíclicos, una señal en 1411 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C-N y una señal en 1305 cm^{-1} atribuible a los estiramientos (ν) del conjunto de enlaces (R)₃-N, es decir de los enlaces entre el N y el carbonilo, el anillo aromático y a un carbono sp^2 (grupo imidazol con el anillo aromático).

En el espectro de RMN ¹³C APT para el maleibencimidazol [figura 3.12]. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ¹³C (APT) de acuerdo a lo encontrado en tablas de caracterización [36] coinciden con la estructura propuesta para el MB. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol es de 206°C. El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 170.

3.1.2.- Propiedades ópticas de los cromóforos.

Las propiedades ópticas esenciales para estos compuestos llamados cromóforos fueron evaluadas por espectroscopia de UV-Visible y de Fluorescencia, esta última principalmente para los cromóforos tipo perinona. En la Tabla 3.3 se presentan las propiedades ópticas básicas de los cromóforos sintetizados con el método a baja temperatura. Los resultados se obtuvieron a partir de disoluciones de los cromóforos en etanol. En esta tabla también se presentan los valores de absorción máxima en el estado fundamental ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$), la mitad del ancho de la banda de absorción ($\Delta\nu_{1/2}$), el logaritmo del coeficiente de extinción ($\log \epsilon$) y la fuerza de oscilador (f).

Tabla 3.3.- Propiedades ópticas básicas de los cromóforos IP, MP y SP.

| CROMOFORO | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm) | $\log \epsilon$ | $\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1}) | f |
|----------------------|--|-----------------|--|--------|
| Itacoperinona, IP | 480 | 3.8449 | 4427 | 0.1338 |
| Maleiperinona, MP | 480 | 3.7993 | 4710 | 0.1281 |
| Succinilperinona, SP | 331 | 4.0922 | 5309 | 0.2836 |
| Naftalimida, NI [41] | 401 | 4.0080 | 5023 | 0.2210 |

Los valores de fuerza de oscilador son una medida de la intensidad de color y fueron calculados para los cromóforos investigados utilizando la siguiente fórmula [42]:

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

Donde ϵ es el coeficiente de extinción en $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho de la banda de absorción en cm^{-1} a $\epsilon_{\max}/2$. Tanto mayor es el valor del parámetro f , mayor es la intensidad de la transición electrónica, y por lo tanto, del color observado. De los valores de la Tabla 3.3, observamos que las transiciones electrónicas son muy parecidas entre la MP y la IP como era de esperarse, y en el caso de la SP las transiciones electrónicas son un poco diferentes, lo cual es porque no tiene un doble enlace α al carbonilo y no hay en la SP una conjugación total que juegue un papel importante en dichas transiciones. En la misma tabla también se presentan los valores de absorción máxima y $\log \epsilon$, los cuales se obtienen por espectroscopia UV-Vis. Como ya sabemos, la absorción molecular en la región UV y visible del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula. La absorción de energía esta cuantizada, dando como resultado una elevación de los electrones en los orbitales desde el estado fundamental a orbitales de energía mas altos en un estado excitado. La energía total de una molécula es la suma de sus energías (electrónica, vibracional y rotacional). La energía absorbida en la región UV produce cambios en la energía electrónica de la molécula dando como resultado transiciones de los electrones de valencia; estas transiciones consisten en la excitación de un electrón de un orbital molecular ocupado (normalmente un orbital p no enlazado o un orbital π de enlace) al siguiente orbital de energía mas alto (un orbital de antienlace π^* o σ^*). Adelante se muestran los espectros de absorción UV-Vis para la SP, MP, IP SB y MB [Figuras 3.13 a 3.17]. Para el caso de la MP y la IP observamos en ambos espectros de absorción UV-Vis un máximo a 225-226 nm, que sugiere una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas etilénicas (bandas E) del anillo aromático del naftaleno [41], un máximo a 293 nm que sugiere una transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ hacia el anillo aromático del naftaleno y una banda de absorción a 480 nm producto del complejo de transferencia de carga de los electrones π del doble enlace de los cromóforos hacia el anillo heterocíclico. En los complejos de transferencia de carga siempre hay un donador y un aceptor de electrones. El donador puede donar un par de electrones sin compartir (donador n) o un par de electrones en un orbital π de un doble enlace o sistema aromático (donador π) en este caso particular no esta claro quién es el donador y aceptor. Una prueba de la presencia de un complejo de transferencia de carga es el espectro electrónico (llamado espectro de transferencia de carga). Debido a que el primer estado excitado

del complejo de transferencia de carga esta relativamente cercano al estado fundamental, existe un pico en la región UV-Vis y el complejo muchas veces esta coloreado [43,44].

En el caso de la succinilperinona, el máximo presentado para este se encuentra en 245 nm y sugiere una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas E del anillo aromático del naftaleno y el máximo de absorción a 331 nm sugiere una transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ hacia el anillo aromático del naftaleno.

En el caso del succinilbencimidazol, el máximo presentado a 225 nm sugiere una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas etilénicas (bandas E) del anillo aromático mientras que no presenta más bandas debido a que no hay un sistema conjugado muy extendido ya que no posee enlace doble en la posición α al carbonilo.

En el caso del maleibencimidazol, el máximo presentado a 222 nm sugiere una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas etilénicas (bandas E) del anillo aromático mientras que la banda que presenta a 290 nm sugiere una transición electrónica igualmente del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de las bandas E hacia el anillo aromático además de que el sistema conjugado está más extendido que en el succinilbencimidazol.

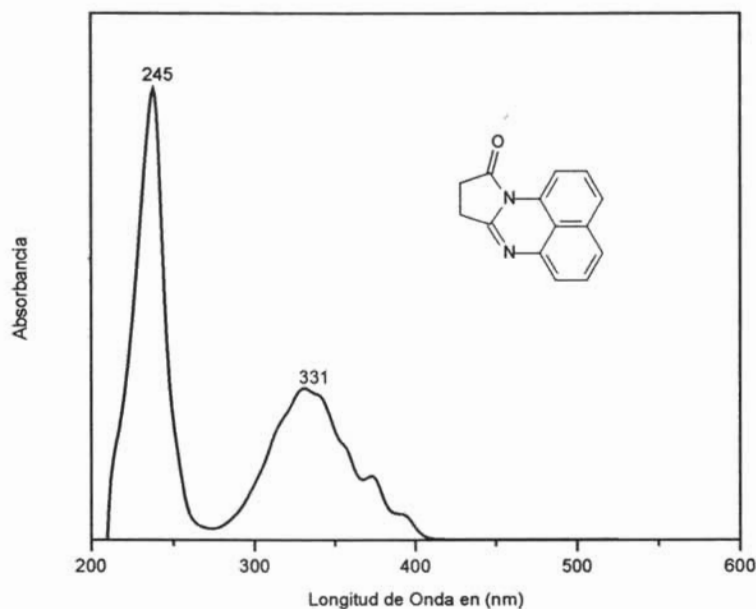


Figura 3.13.- Espectro de UV-Vis de Succinilperinona

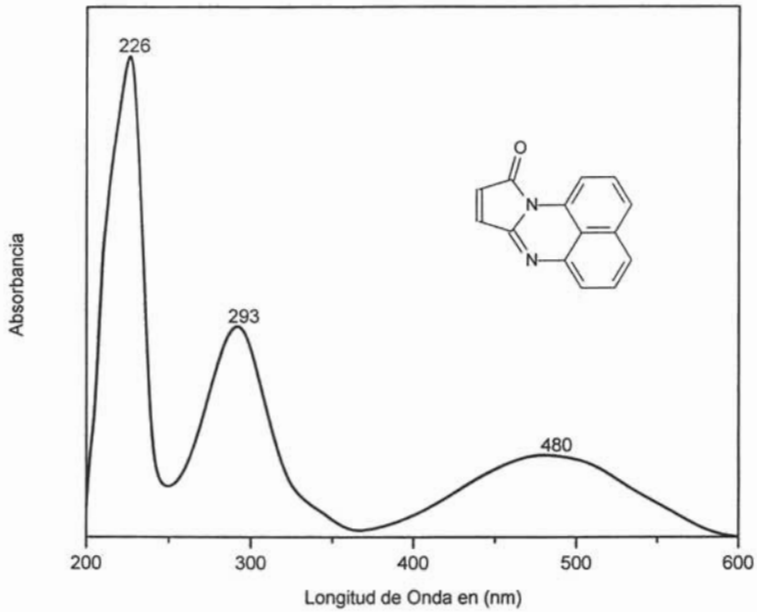


Figura 3.14.- Espectro de UV-Vis de Maleiperinona

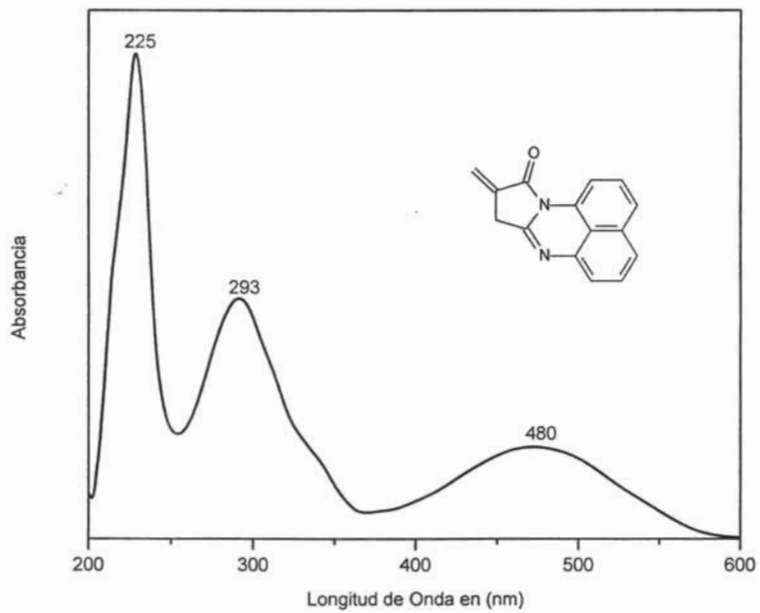


Figura 3.15.- Espectro de UV-Vis de Itaconiperinona

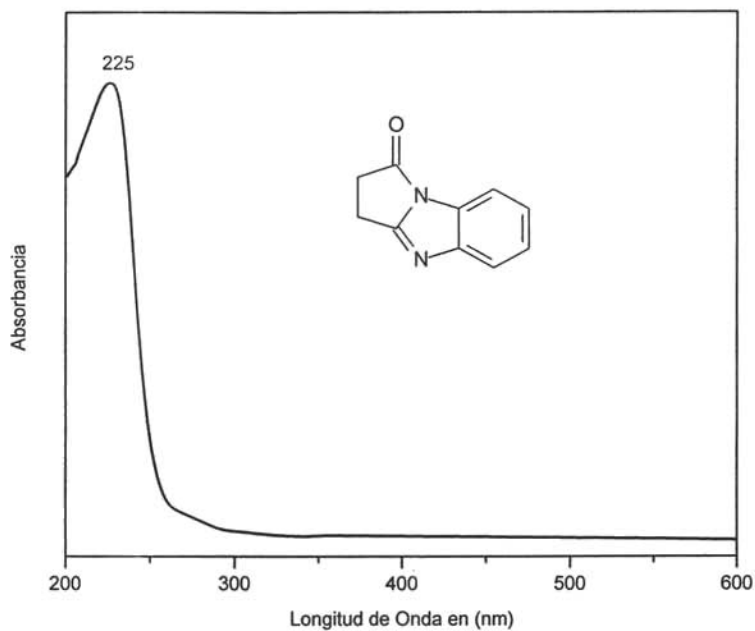


Figura 3.16.- Espectro de UV-Vis de Succinilbencimidazol.

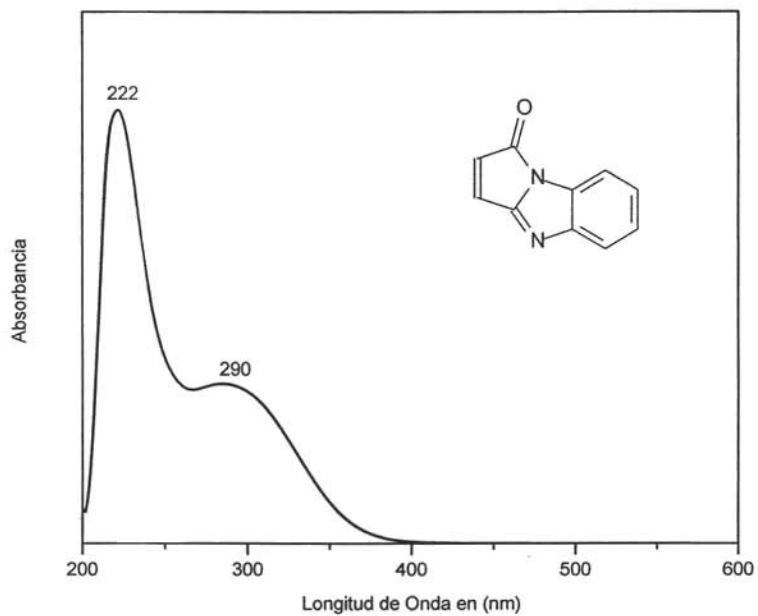


Figura 3.17.- Espectro de UV-Vis de Maleilbencimidazol

Una de las aportaciones importantes de este trabajo, es la corroboración de la existencia del complejo de transferencia de carga producido por el doble enlace potencialmente polimerizable presente en la maleiperinona, ya que en el trabajo que antecede a éste se sugirió la presencia de tal complejo en la maleiperinona pues la banda de absorción a 480 nm no aparece en la succinilperinona; con la síntesis de la itacoperinona se observa que el doble enlace es responsable de la aparición del complejo de transferencia de carga, pero solamente cuando este se encuentra cerca del anillo heterocíclico, pues al alejar [34] y/o quitar este doble enlace como es el caso de la SP el complejo de transferencia de carga no aparece.

Estos resultados acerca de las transiciones electrónicas de nuestros cromóforos se ven complementados con los valores de $\log \epsilon$, cuyos valores se obtienen a partir de los coeficientes de extinción determinados anteriormente [9,34] y donde encontramos que las transiciones electrónicas representativas en los cromóforos son aquellas que se llevan a cabo en el anillo heterocíclico. La curva de calibración para la determinación del coeficiente de extinción ϵ del maleibencimidazol se presenta más adelante [figura 3.19].

3.1.2.1.- Protonación de la Maleiperinona.

Dada la estructura y las propiedades ópticas de la maleiperinona se realizó la protonación del nitrógeno sp^2 presente en la molécula utilizando ácido trifluoro acético concentrado; el resultado fue que sufrió una transición de color pasando de su color rojo intenso en su estado no protonado a un color azul intenso en su estado protonado, a nivel electrónico lo que ocurrió fue que la banda correspondiente a la absorción del complejo de transferencia de carga localizada a 480 nm experimenta un desplazamiento gradual según la adición del ácido hacia longitudes de onda más grandes llegando a un desplazamiento máximo hasta 554 nm, en este punto las transiciones electrónicas requieren menor energía por lo que se sigue tratando del complejo de transferencia de carga (transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$) el resultado lógico es el cambio de color ya mencionado, resulta muy interesante que dicho proceso es reversible lo que abre aún más el campo de aplicación de este cromóforo. A continuación se muestra el cambio en el espectro de absorción durante este proceso [figura 3.18].

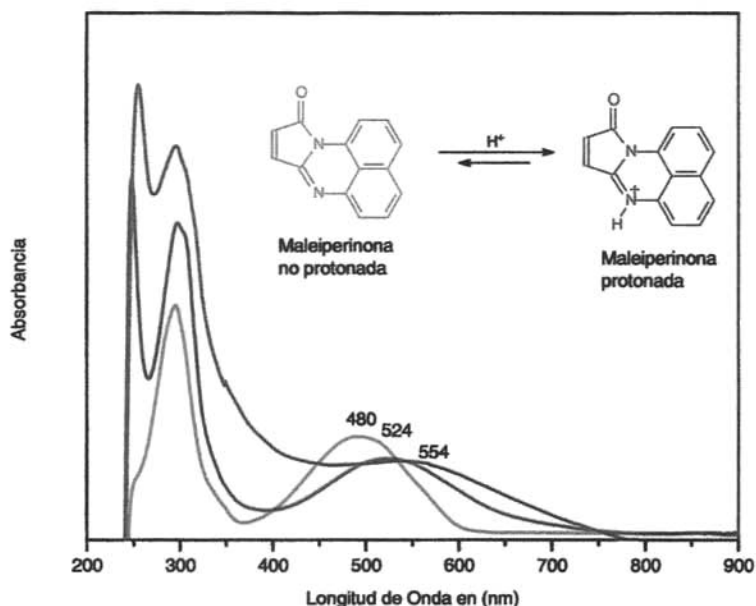


Figura 3.18.- Espectros de UV-Vis de la protonación de Maleiperinona.

3.1.2.2.- Propiedades luminiscentes de los cromóforos.

En la Tabla 3.4 se presentan los valores de longitud de onda de fluorescencia máxima ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$), longitud de onda de absorción máxima ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$), desviación de Stock ($\Delta\nu$), área bajo la curva del espectro de emisión (F) y eficiencia cuántica relativa de fluorescencia (Φ_F). Todos estos datos se obtienen manipulando los resultados generados a partir de los análisis de espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia, como se describió en el capítulo anterior.

Tabla 3.4.- Datos de fluorescencia para el cromóforo SP.

| MUESTRA | $A_{\lambda_{\text{exc}}}$ | F(área) | $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}(\text{nm})$ | $\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}(\text{nm})$ | $\Delta\nu [\text{cm}^{-1}]$ | Φ_F |
|-------------------|----------------------------|--------------------------|---|---|------------------------------|----------|
| Coumarin 6H | 0.056 | 6.41991×10^{10} | 463 | 396 | 3654 | 0.78 |
| Succiniliperinona | 0.0485 | 2.83733×10^9 | 468 | 331 | 8843 | 0.04 |

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

En la Tabla 3.4 no se presentan los datos de fluorescencia para la maleiperinona y la itaconiperinona, pues estos cromóforos no presentan fluorescencia como se muestra adelante [Figura 3.20], el pico que se presenta a 500 nm para estos compuestos corresponde a una absorción, ya que estamos excitando a $\lambda = 500$ nm.

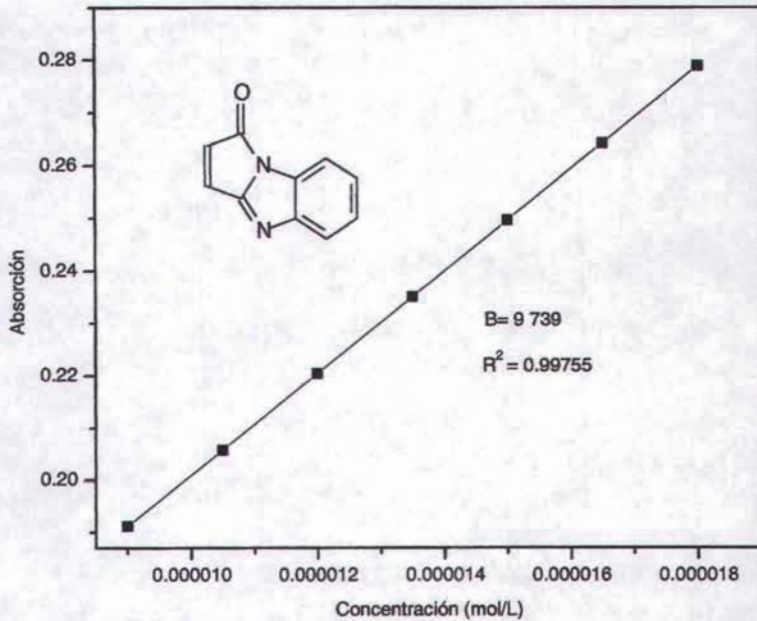


Figura 3.19.- Curva de calibración de Maleibencimidazol

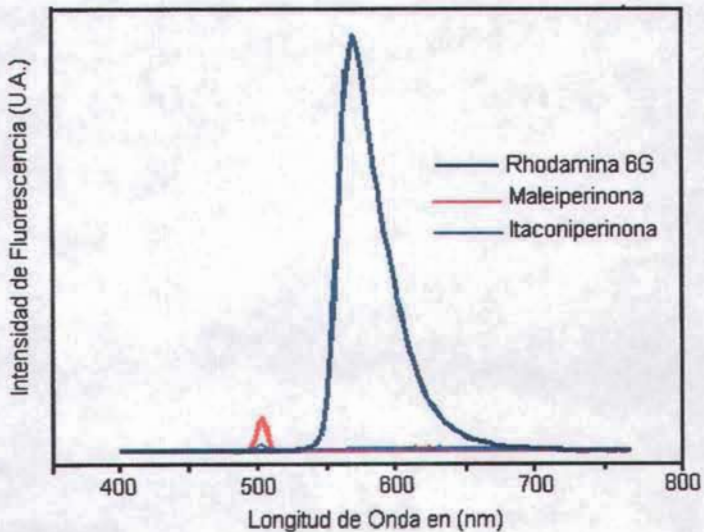


Figura 3.20.- Espectros de fluorescencia de la Rhodamina 6G, MP e IP.

Los datos de la eficiencia cuántica relativa de la SP están reportados en base a la eficiencia cuántica del coumarin 6H, estándar que tiene $\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$ muy cercana a este cromóforo.

Adelante [Figura 3.21] se presentan los espectros de emisión de fluorescencia de estos cromóforos, el espectro del estándar esta atenuado x 100 para poder ser comparado con la SP.

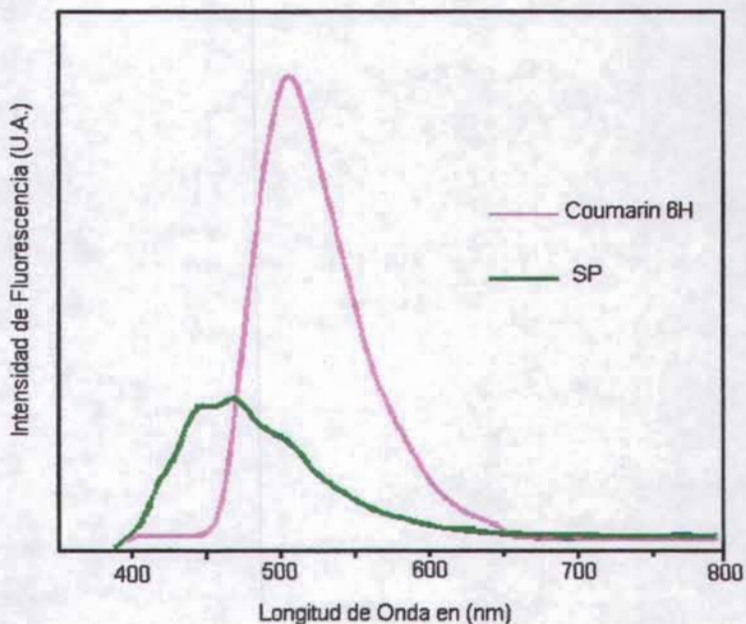


Figura 3.21.- Espectros de emisión de fluorescencia del Coumarin 6H y de SP.

Por otra parte, se presenta el espectro de absorción y de emisión de fluorescencia para la SP [Figura 3.22], mismo que fue de utilidad para determinar la desviación de Stokes de dicho compuesto. Adicionalmente, es posible afirmar que la propiedad fluorescente del compuesto es conferida por la estructura del anillo heterocíclico, ya que las moléculas aromáticas o aquellas que contienen dobles enlaces conjugados generan fluorescencia debido a los electrones π deslocalizados. Los grupos donadores de electrones como el grupo amino realiza la fluorescencia y las moléculas rígidas tienden a fluorescer más fuertemente que aquellas no tan rígidas.

Retomando lo observado anteriormente [Figura 3.20] y lo dicho en el párrafo anterior sobre las características necesarias para que una molécula sea fluorescente, deberíamos esperar entonces que la MP e IP también fueran fluorescentes, pues incluso sus estructuras son más planas y rígidas que las estructuras de la SP. Sin embargo, como ya lo mencionamos, ni la MP ni la IP presentan luminiscencia, esto se debe a que el complejo de transferencia de carga que se forma en estos 2 compuestos, además de ser responsable del color, interactúa directamente con el sistema de electrones π , ya que la estructura de estos cromóforos esta compuesta de un anillo heterocíclico (donador de electrones) que contiene nitrógeno como heteroátomo. La carga sobre el heteroátomo esta deslocalizada entre el anillo heterocíclico y el sistema aromático del naftaleno, lo que da como resultado la inhibición de las propiedades fluorescentes [45-47].

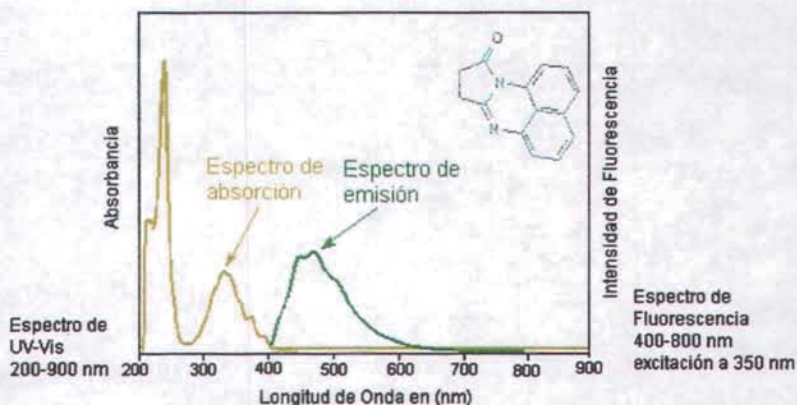


Figura 3.22.- Espectros de absorción y emisión de Succinilperinona.

3.1.3.- Propiedades térmicas de los cromóforos.

Los puntos de fusión que se reportan en este trabajo para los cromóforos sintetizados se determinaron tanto por calorimetría diferencial de barrido (DSC) como por el método capilar, solo para el caso del succinilbencimidazol el punto de fusión se determinó exclusivamente por el método capilar. Más adelante se presentan las curvas de DSC para cada cromóforo [Figuras 3.23 a 3.26], en ellas se denota el pico endotérmico característico de una fusión; estas curvas también muestran de manera implícita la pureza de los cromóforos.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron únicamente para los cromóforos con enlace doble copolimerizable para saber su resistencia térmica dado que son los que se copolimerizan. Más adelante también se presentan los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) [Figuras 3.27 a 3.29], en donde se observan las curvas que representan la descomposición de los cromóforos en una sola fase, según la derivada, aquí podemos apreciar los límites de estabilidad de los cromóforos.

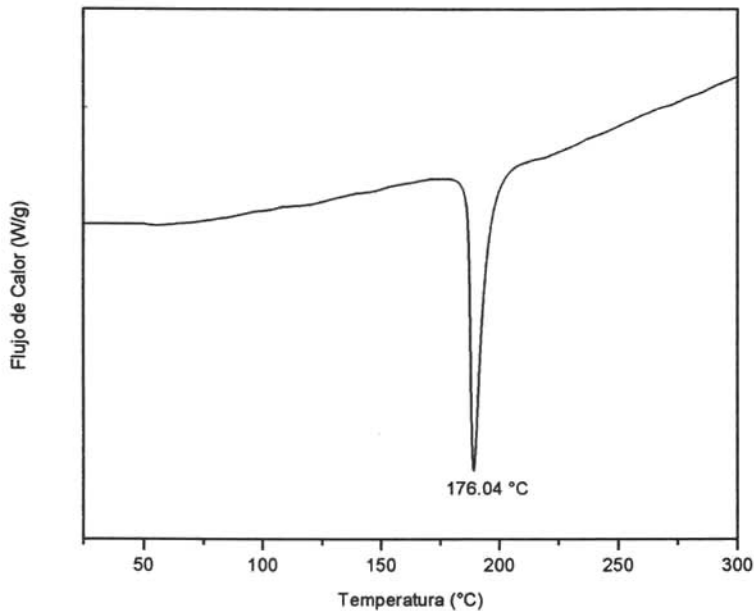


Figura 3.23.- DSC de Succinilperinona.

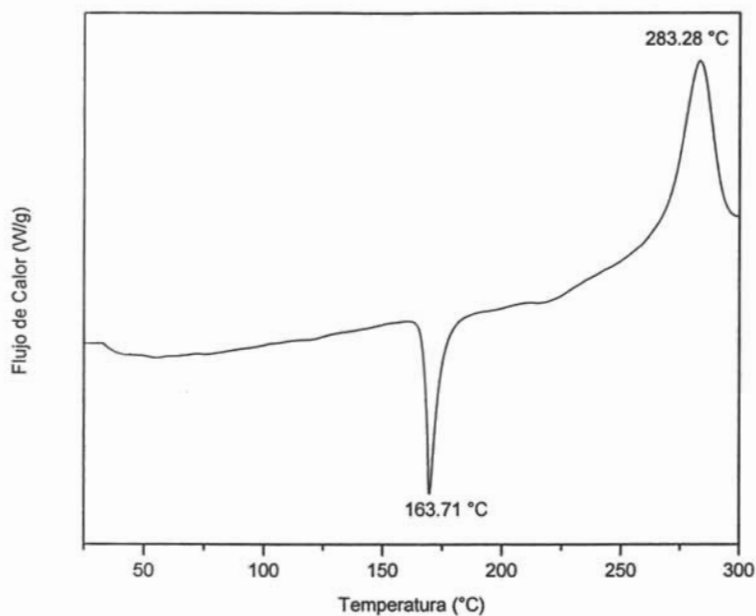


Figura 3.24.- DSC de Maleiperinona

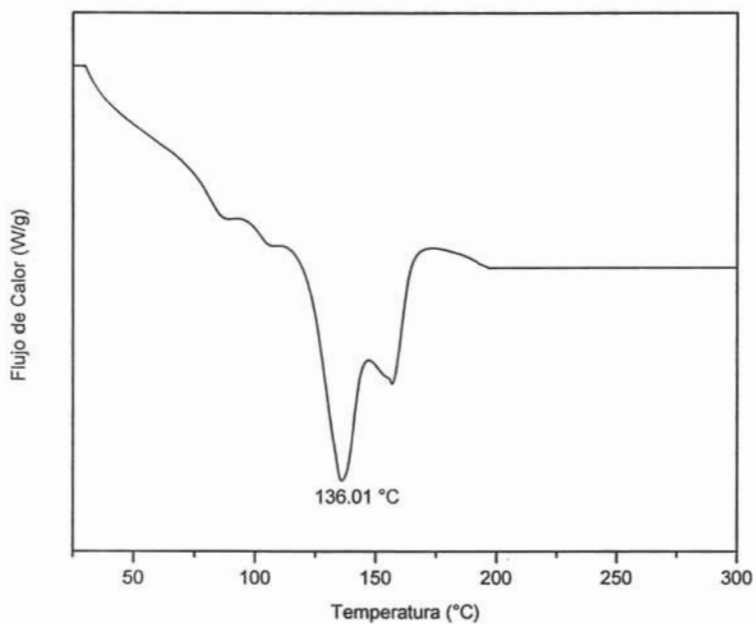


Figura 3.25.- DSC de Itaconiperinona

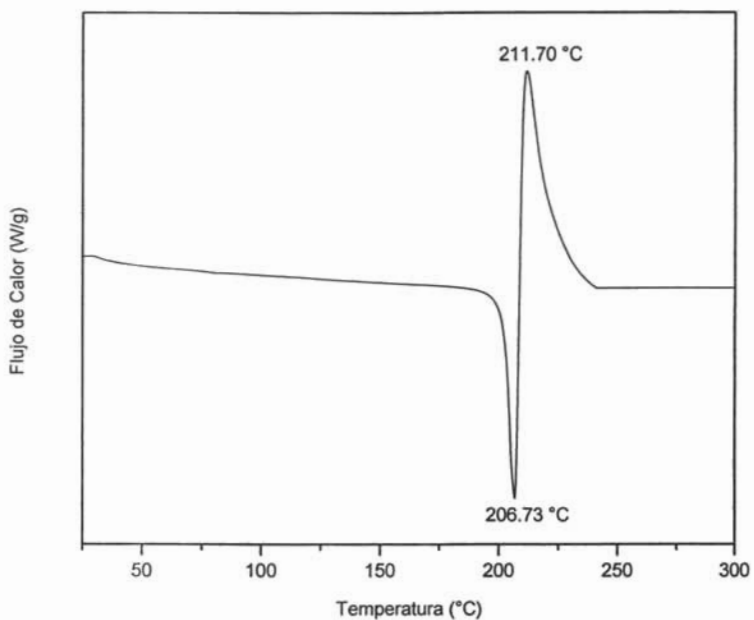


Figura 3.26.- DSC de Maleibencimidazol

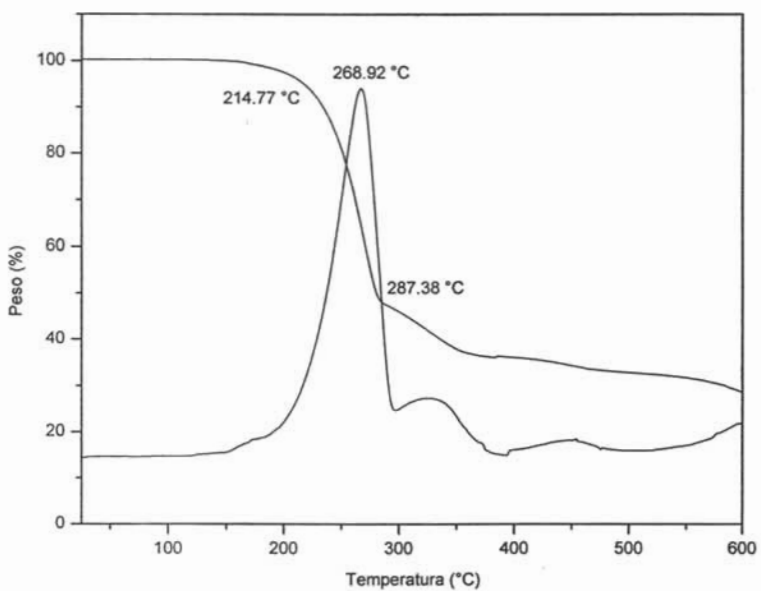


Figura 3.27.- TGA de Maleiperinona

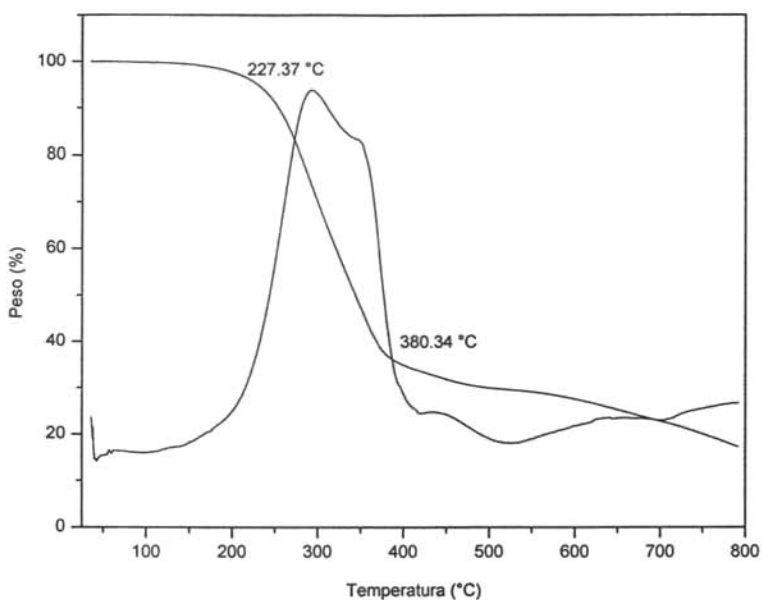


Figura 3.28.- TGA de Itaconiperinona

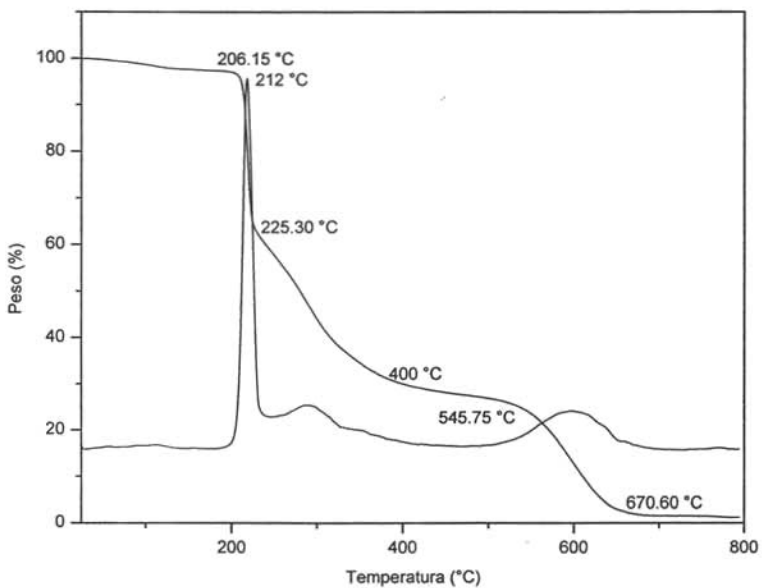


Figura 3.29.- TGA de Maleibencimidazol

Con respecto a los TGA en todos los casos la primera derivada de la curva nos confirma la degradación en una sola fase, esta se obtiene con el fin de encontrar alguna otra fase que no es fácilmente apreciable. La información de la estabilidad térmica de los cromóforos es de gran utilidad a la hora de planear las reacciones de copolimerización, ya que esta información nos permitirá conocer a que temperatura podemos trabajar sin que el cromóforo comience a degradarse.

3.2.- Reacciones de copolimerización.

Una vez sintetizados y caracterizados los cromóforos se realizaron las reacciones de polimerización para ver su capacidad para copolimerizar, las reacciones de copolimerización se realizaron entre el metilmetacrilato (MMA) y los cromóforos Maleiperinona (MP), Itaconiperinona (IP) y Maleibencimidazol (MB) respectivamente, las reacciones se realizaron en masa y en solución.

3.2.1.- Modificación de poli(metilmetacrilato) por inserción química de cromóforos.

Una vez realizadas las reacciones de copolimerización se purifica el copolímero como fue descrito en el capítulo anterior y la confirmación de la inserción del cromóforo en la cadena de MMA se realiza tanto por FT-IR como por UV-Vis, en este último caso se compara con un compuesto modelo.

Copolímero MMA-MP.

A continuación se muestran los espectros de FT-IR y de UV-Vis para el copolímero ya purificado [figuras 3.30 y 3.31]. Se realizan además las comparaciones respectivas entre el compuesto modelo y el MMA puro.

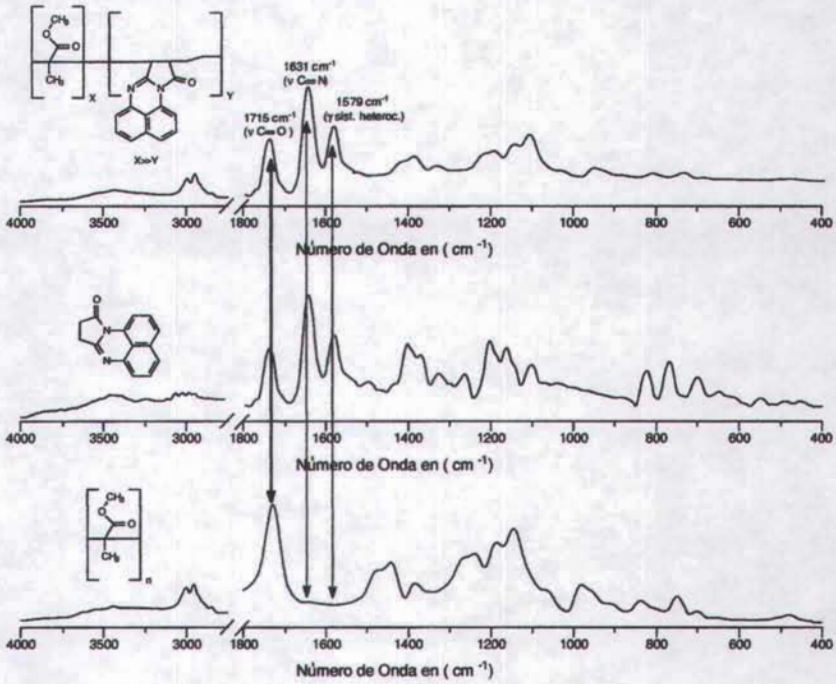


Figura 3.30.- Confirmación de la inserción de MP en la cadena polimérica de MMA.

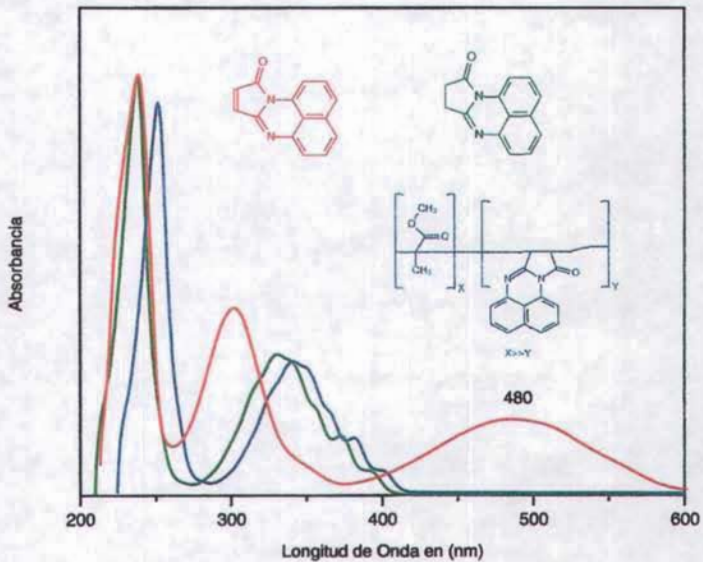


Figura 3.31.- Confirmación de la inserción de MP en la cadena polimérica de MMA.

Los espectros FT-IR del copolímero MMA-MP, del compuesto modelo SP y del cromóforo MP que se presentan [figura 3.30], sugieren que la MP ha sido insertada en la cadena de PMMA. En el espectro FT-IR del copolímero MMA-MP se observan las absorciones esperadas para una cadena de PMMA a la que se le han insertado unidades de cromóforo, una señal en 1715 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una absorción intensa en 1631 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1579 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos, además, no se presenta la señal a 3059 cm^{-1} atribuible a un estiramiento (ν) fuera del plano del enlace =C-H lo cual indicaría que las señales anteriormente asignadas corresponderían a MP residual y no a señales similares a las del compuesto modelo SP.

La caracterización por espectroscopia UV-Vis es una técnica apropiada para evidenciar la existencia de un enlace químico entre el metilmetacrilato y la MP, debido a que los espectro UV-Vis de los tres materiales presentan bandas diferentes lo cual es indicativo que el cromóforo ha copolimerizado, principalmente lo que se refiere a la banda a 480 nm de la maleiperinona que es indicativo de que no ha reaccionado dado que esta banda es una consecuencia del complejo de transferencia de carga el cual existe cuando el cromóforo tiene aún el doble enlace polimerizable, cuando el cromóforo ha reaccionado este doble enlace desaparece y la banda a 480 nm también desaparece quedando el espectro de UV-Vis como el del compuesto modelo succinilperinona, el cual es compuesto modelo porque simula la estructura de la maleiperinona copolimerizada, con estas evidencias no queda ninguna duda de que el cromóforo maleiperinona si ha reaccionado con el MMA [figura 3.31].

Copolímero MMA-IP.

A continuación se muestran los espectros de FT-IR y de UV-Vis para el copolímero ya purificado [figuras 3.32 y 3.33]. Se realizan además las comparaciones respectivas entre el compuesto modelo y el MMA puro.

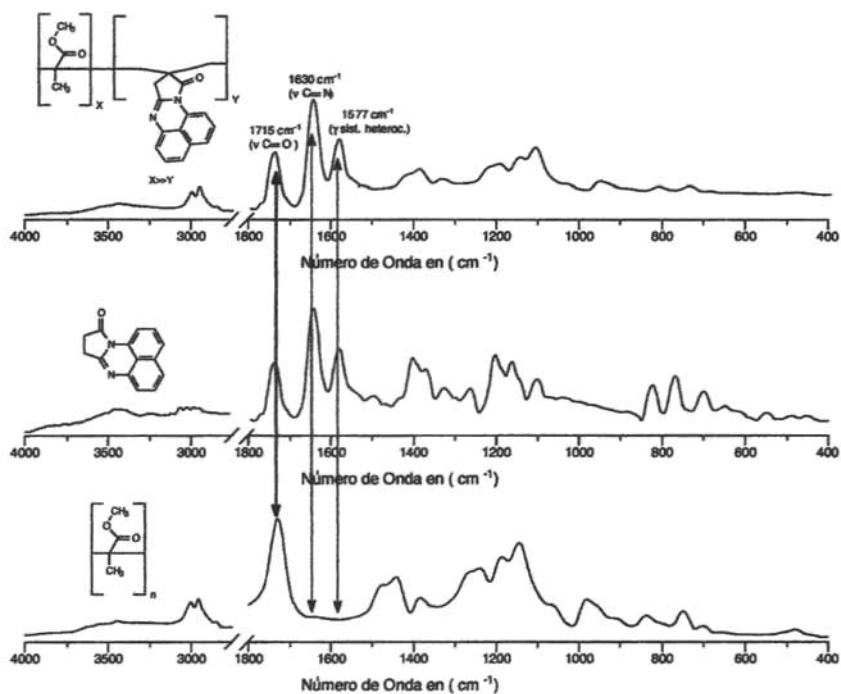


Figura 3.32.- Confirmación de la inserción de IP en la cadena polimérica de MMA.

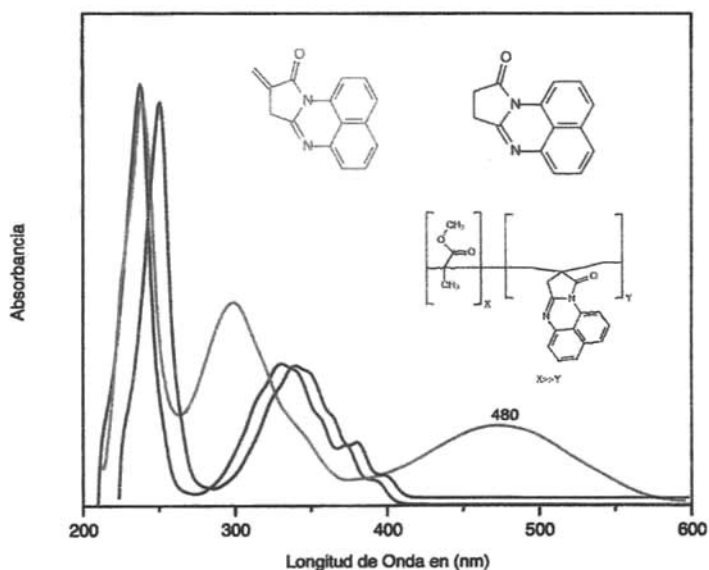


Figura 3.33.- Confirmación de la inserción de IP en la cadena polimérica de MMA. 79

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Los espectros FT-IR del copolímero MMA-IP, del compuesto modelo SP y del cromóforo IP que se presentan [figura 3.32], sugieren que la IP ha sido insertada en la cadena de PMMA. En el espectro FT-IR del copolímero MMA-IP se observan las absorciones esperadas para una cadena de PMMA a la que se le han insertado unidades de cromóforo, una señal en 1715 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una absorción intensa en 1630 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1577 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos, además, no se presenta la señal a 3051 cm^{-1} atribuible a un estiramiento (ν) fuera del plano del enlace =C-H lo cual indicaría que las señales anteriormente asignadas corresponderían a IP residual y no a señales similares a las del compuesto modelo SP.

La caracterización por espectroscopia UV-Vis es una técnica apropiada para evidenciar la existencia de un enlace químico entre el metilmetacrilato y la IP, debido a que los espectro UV-Vis de los tres materiales presentan bandas diferentes lo cual es indicativo que el cromóforo ha copolimerizado, principalmente lo que se refiere a la banda a 480 nm de la itaconiperinona que es indicativo de que no ha reaccionado dado que esta banda es una consecuencia del complejo de transferencia de carga el cual existe cuando el cromóforo tiene aún el doble enlace polimerizable, cuando el cromóforo ha reaccionado este doble enlace desaparece y la banda a 480 nm también desaparece quedando el espectro de UV-Vis como el del compuesto modelo succinilperinona, el cual es compuesto modelo porque simula la estructura de la itaconiperinona copolimerizada, con estas evidencias no queda ninguna duda de que el cromóforo itaconiperinona sí ha reaccionado con el MMA [figura 3.33].

Copolímero MMA-MB.

A continuación se muestran los espectros de FT-IR y de UV-Vis para el copolímero ya purificado [figuras 3.34 y 3.35]. Se realizan además las comparaciones respectivas entre el compuesto modelo y el MMA puro.

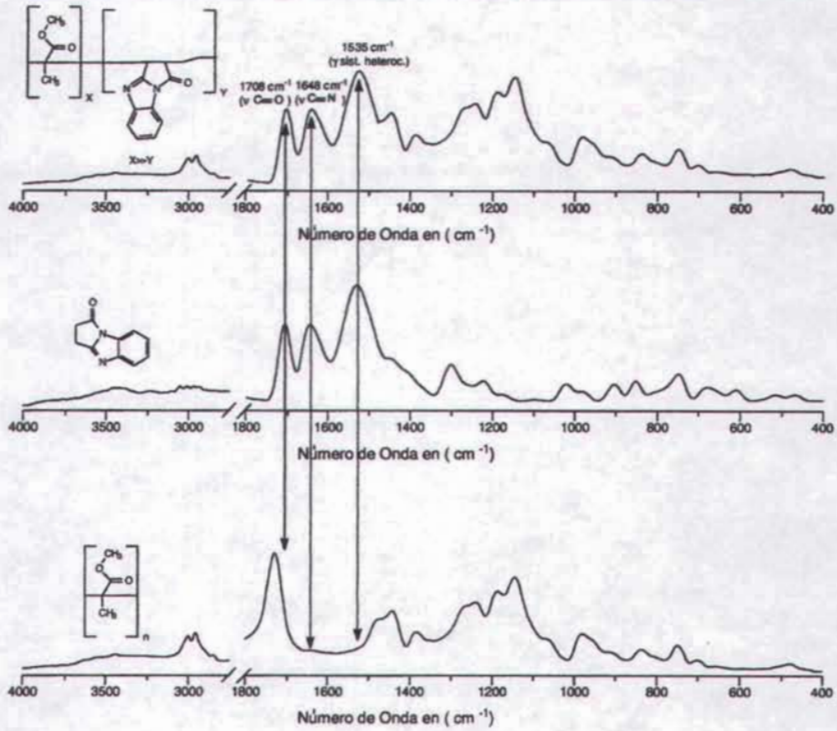


Figura 3.34.- Confirmación de la inserción de MB en la cadena polimérica de MMA.

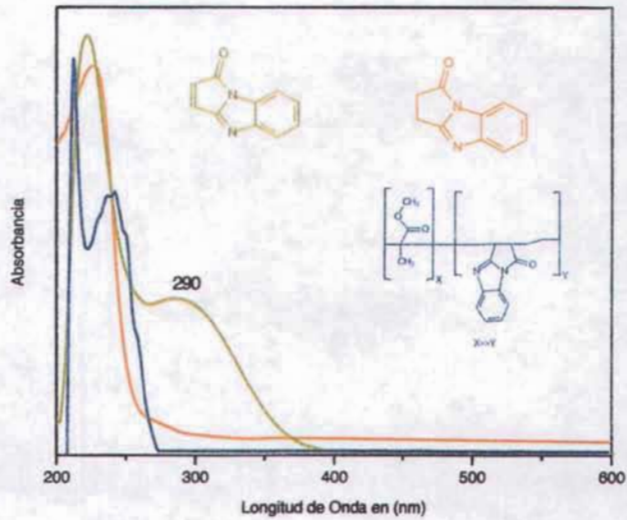


Figura 3.35.- Confirmación de la inserción de MB en la cadena polimérica de MMA.

Los espectros FT-IR del copolímero MMA-MB, del compuesto modelo SB y del cromóforo MB que se presentan [figura 3.34], sugieren que el MB ha sido insertado en la cadena de PMMA. En el espectro FT-IR del copolímero MMA-MB se observan las absorciones esperadas para una cadena de PMMA a la que se le han insertado unidades de cromóforo, una señal en 1708 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O, una absorción intensa en 1648 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=N, una absorción en 1535 cm^{-1} atribuible a la vibración esquelética (γ) de los anillos heterocíclicos, además, no se presentan las señales en números de onda mayores atribuible a un estiramiento (ν) fuera del plano del enlace =C-H lo cual indicaría que las señales anteriormente asignadas corresponderían a MB residual y no a señales similares a las del compuesto modelo SB.

La caracterización por espectroscopia UV-Vis es una técnica que en este caso puede ser apropiada para evidenciar la existencia de un enlace químico entre el metilmetacrilato y el MB, debido a que los espectro UV-Vis de los tres materiales presentan bandas diferentes lo cual es indicativo que el cromóforo ha copolimerizado, principalmente en la banda a 290 nm del maleibencimidazol que es indicativo de que no ha reaccionado dado que esta banda es una consecuencia de la deslocalización de los electrones desde el anillo aromático hasta el doble enlace perteneciente al residuo de anhídrido maléico cuando el cromóforo tiene aún el doble enlace polimerizable, cuando el cromóforo ha reaccionado este doble enlace desaparece y la banda a 290 nm también desaparece quedando el espectro de UV-Vis como el del compuesto modelo succinilbencimidazol, el cual es compuesto modelo porque simula la estructura del maleibencimidazol copolimerizado, con estas evidencias no queda ninguna duda de que el cromóforo maleibencimidazol si ha reaccionado con el MMA. Una vez que se determinó que los cromóforos han reaccionado se procedió a calcular la cantidad de cromóforo que reaccionó. La cuantificación se realizó por UV-Vis aprovechando que el cromóforo que ha reaccionado cambia su espectro. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.5 y 3.6.

Tabla 3.5.- Resultados de la inserción de cromóforos en el PMMA en masa.

| COPOLÍMERO | % MOL DE CROMÓFORO ADICIONADO | % MOL DE CROMÓFORO INSERTADO |
|------------|-------------------------------|------------------------------|
| MMA-MP | 2 | 1.9 |
| MMA-IP | 2 | 0.5 |
| MMA-MB | ---- | ---- |

Tabla 3.6.- Resultados de la inserción de cromóforos en el PMMA en solución.

| COPOLÍMERO | % MOL DE CROMÓFORO ADICIONADO | % MOL DE CROMÓFORO INSERTADO |
|------------|-------------------------------|------------------------------|
| MMA-MP | 2 | 1.6 |
| MMA-IP | 2 | 0.3 |
| MMA-MB | 2 | ---- |

Los resultados indican que los cromóforos maleiperinona (MP) e itaconiperinona (IP) son ambos más reactivos en la copolimerización en masa que en solución, un resultado que era de esperarse dado que ambos son muy conjugados y el radical que se forma durante la reacción de polimerización esta estabilizado por resonancia lo que lo hace ser muy estable y por lo tanto si la reacción es en solución el disolvente interviene de dos formas, la primera es estabilizando aún más el radical y la segunda es en reacciones de transferencia de cadena del radical formado hacia el disolvente. Pese a ello como se puede observar en los resultados de inserción de ambos cromóforos, la maleiperinona es más reactiva que la itaconiperinona la explicación más clara parece ser que tiene que ver con la estereoquímica de la itaconiperinona, a pesar de que ambos cromóforos parecen iguales se ha llegado a la conclusión de que el enlace doble de la itaconiperinona esta localizado fuera del plano de la molécula [Figura 3.36] y esto perjudica la reactividad de la misma por que impide que reaccione de manera efectiva debido a un impedimento estérico.

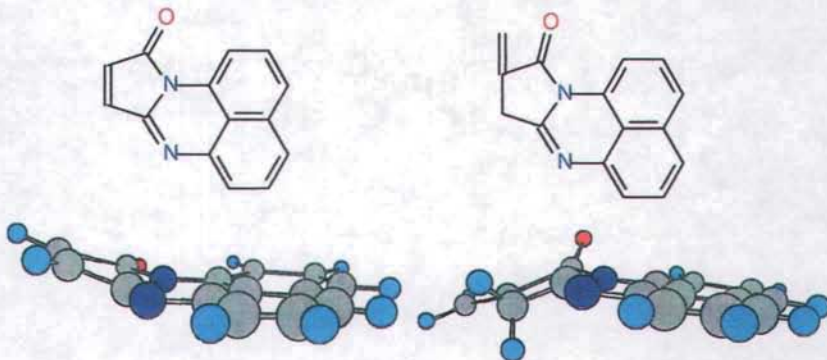


Figura 3.36.- Estructuras tridimensionales de la Maleiperinona e Itaconiperinona.

En cuanto al cromóforo maleibencimidazol (MB), la reacción no se pudo realizar en masa debido a que es totalmente inmisible con el MMA, por este motivo solo se realizó la reacción en solución, sin embargo, no se calculó la cantidad de

cromóforo que reaccionó debido a que pierde su utilidad como cromóforo al perder su doble enlace polimerizable que juega un papel importante en el poco color que tiene. El cromóforo maleibencimidazol es amarillo claro, ya que no tiene una banda de absorción fuerte en la región del visible, las dos bandas que posee pertenecen a la región del UV quedando solo una pequeña parte de la segunda banda en el principio del espectro visible es por ello que su color es muy tenue, por lo tanto cuando el doble enlace que posee en la posición α al carbonilo reacciona, la extensión del sistema de conjugación disminuye quedando su estructura y sus propiedades ópticas igual al de su compuesto modelo succinilbencimidazol, es decir, el color desaparece quedando blanco y perdiendo su capacidad de cromóforo, dada esta situación el copolímero resultante no posee color siendo esta la evidencia más clara de que ha reaccionado. No obstante debido a que esta es menos conjugado que la maleiperinona por tener un anillo aromático menos, por ello es de esperar que su reactividad sea mucho mayor que la reactividad de la MP, afirmación que se puede comprobar si se observan los DSC tanto de la MP como del MB donde existe en ambos una exoterma que en el caso del MB se presenta a una temperatura menor y representan ambas una cristalización para estos cromóforos respectivamente, indicativo de que hay reacción entre las mismas moléculas de cada cromóforo dando la formación de dímeros, trímeros etc. los que se forman cuando hay suficiente reactividad en los compuestos por lo que se puede decir que los radicales formados por el MB son más reactivos y se producen a menor temperatura que los de la MP dando así una diferencia de reactividad de ambos cromóforos.

3.2.2.- Efecto de los cromóforos sobre el peso molecular de los copolímeros.

Una vez que los cromóforos han reaccionado con el MMA es imperativo saber como cambio las propiedades del material final, principalmente en este caso el peso molecular del copolímero obtenido, tomando en cuenta desde luego el sistema en masa y en solución.

Tabla 3.7.- Pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en masa.

| COPOLÍMEROS | % MOL DE CROMÓFORO ADICIONADO | % MOL DE CROMÓFORO INSERTADO | % CONV. | Mn (GPC) | Mw (GPC) | D | Tg (°C) |
|-------------|-------------------------------|------------------------------|---------|----------|----------|------|---------|
| PMMA | --- | --- | 90 | 181445 | 546899 | 3.01 | 103 |
| MMA-MP | 2 | 1.9 | 80 | 180354 | 578936 | 3.21 | 105 |
| MMA-IP | 2 | 0.5 | 70 | 179253 | 604651 | 3.37 | 106 |
| MMA-MB | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

Tabla 3.8.- Pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en solución.

| COPOLIMÉROS | % MOL DE CROMÓFORO ADICIONADO | % MOL DE CROMÓFORO INSERTADO | CONV. | Mn (GPC) | Mw (GPC) | D | Tg (°C) |
|-------------|-------------------------------|------------------------------|-------|----------|----------|------|---------|
| PMMA | --- | --- | 70 | 17109 | 51500 | 3.01 | 103 |
| MMA-MP | 2 | 1.6 | 60 | 3100 | 6830 | 2.20 | 75 |
| MMA-IP | 2 | 0.3 | 50 | 2192 | 6675 | 3.04 | 73 |
| MMA-MB | 2 | --- | 65 | 3147 | 7521 | 2.39 | 72 |

Como puede observarse en las tablas anteriores los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en masa son más altos que los de los copolímeros obtenidos en solución, esto se debe a que como ya se mencionó anteriormente los cromóforos actúan hasta cierto punto como inhibidores de la polimerización por que son muy conjugados y el efecto se hace más notorio en solución que en masa, es por ello que los pesos moleculares de los copolímeros en solución son mucho más bajos que los copolímeros en masa, es importante señalar que 80% de la maleiperinona reacciona en la copolimerización en solución y un 95% para copolimerización en masa, pese a que el cromóforo reacciona de manera efectiva en ambos sistemas, en el caso de la copolimerización en masa el peso molecular es mucho más alto que en solución en donde reacciona efectivamente pero forma preferentemente oligómeros por la inclusión de solvente en el sistema.

Por otra parte como era de esperarse en el caso de maleibencimidazol este cromóforo es más reactivo que los otros dos lo que da como resultado un peso molecular que si bien es bajo es también ligeramente mayor que el del copolímero de MMA-MP y el de MMA-IP.

3.2.3.- Efecto de los cromóforos sobre las propiedades térmicas de los copolímeros.

A continuación se muestran los análisis térmicos realizados por DSC para los copolímeros en masa y en solución respectivamente [figuras 3.37 y 3.38].

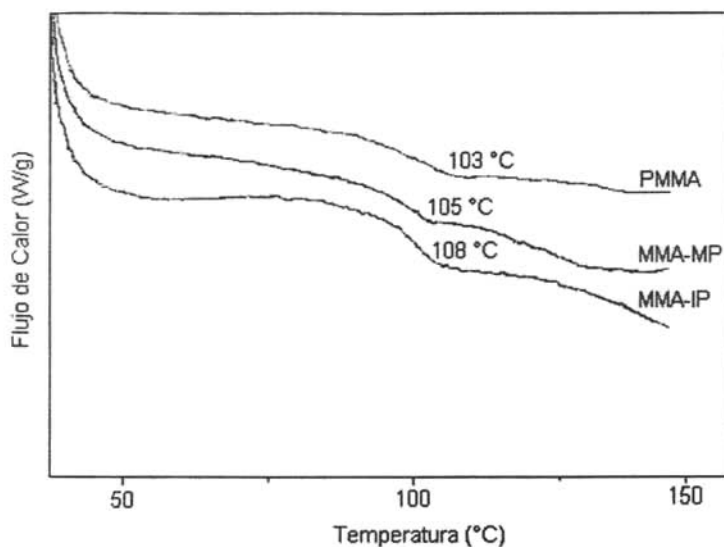


Figura 3.37.- Propiedades térmicas de copolímeros obtenidos en masa.

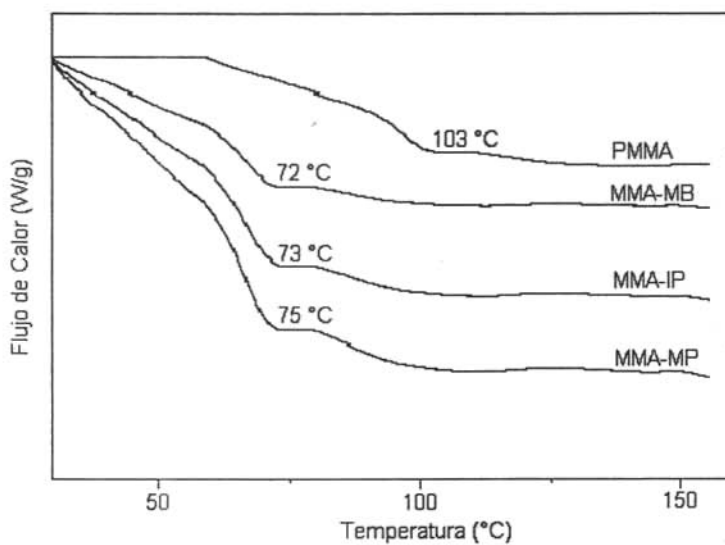


Figura 3.38.- Propiedades térmicas de copolímeros obtenidos en solución.

De los resultados anteriores puede observarse que los Tg de los copolímeros en masa como se esperaba no varían apreciablemente con respecto al polimetilmetacrilato sin cromóforo, este resultado es corroborado con los resultados de Granados [9] y Barrientos [34] obtenidos para los sistemas St-MP y St-IP en los que tampoco las propiedades térmicas de sus copolímeros varían con la inserción de los cromóforos maleiperinona e Itaconiperinona. Por el contrario en los copolímeros obtenidos en solución si existe variación de los Tg con respecto al metilmetacrilato obtenido también en solución pero sin cromóforo, sin embargo tomando en cuenta los pesos moleculares obtenidos para los mismos copolímeros es notable que se trata de oligómeros en vez de polímeros, por lo tanto el Tg se hace dependiente del peso molecular es decir ya no es una propiedad constante, por esto debe notarse entonces que la disminución de los Tg no es causa directa de la inserción de los cromóforos en las cadenas de PMMA si no más bien del bajo peso molecular causado como ya se mencionó anteriormente por la inclusión del disolvente en el sistema de polimerización disminuyendo así la reactividad del cromóforo y actuando este como inhibidor de la polimerización.

3.2.4.- Efecto de los cromóforos sobre las propiedades ópticas de los copolímeros.

Una vez obtenidos los copolímeros se evaluaron sus propiedades ópticas para lo cual se les realizaron pruebas de UV-Vis y de fluorescencia obteniendo los siguientes resultados [figuras 3.39 a 3.41].

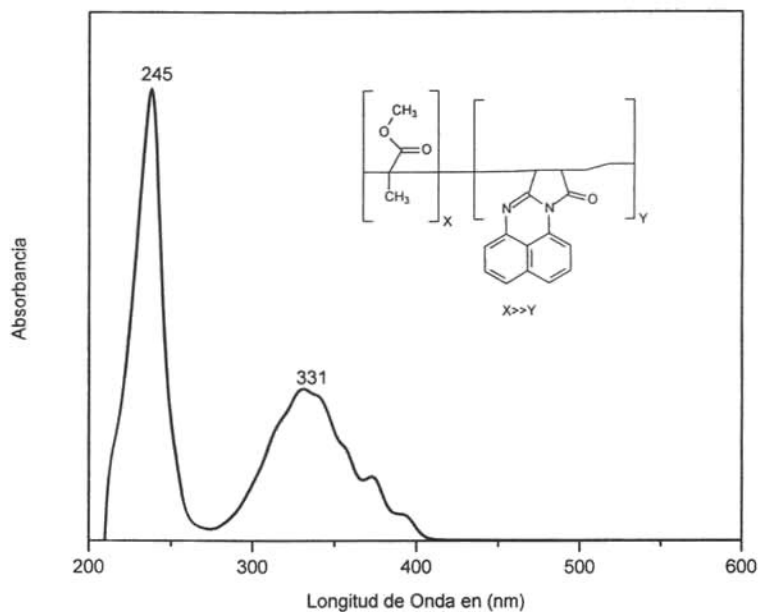


Figura 3.39.- Espectro de UV-Vis del copolímero MMA-MP.

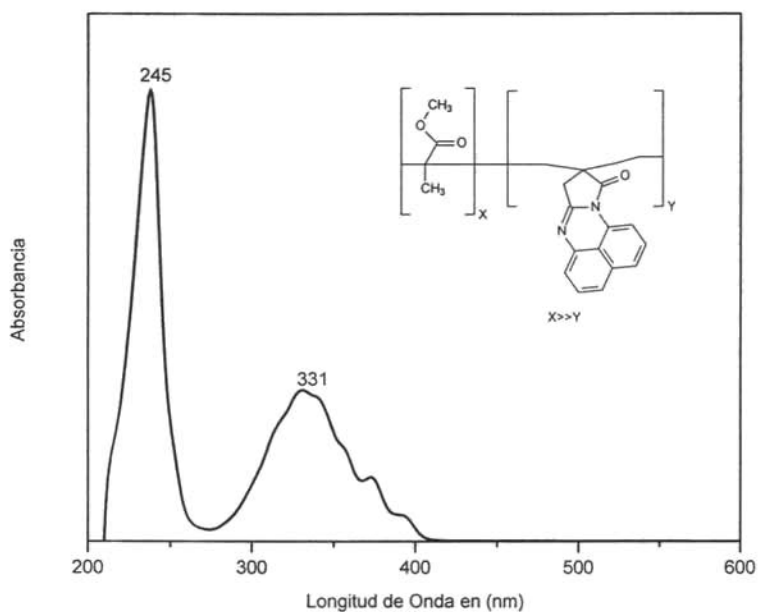


Figura 3.40.- Espectro de UV-Vis del copolímero MMA-IP.

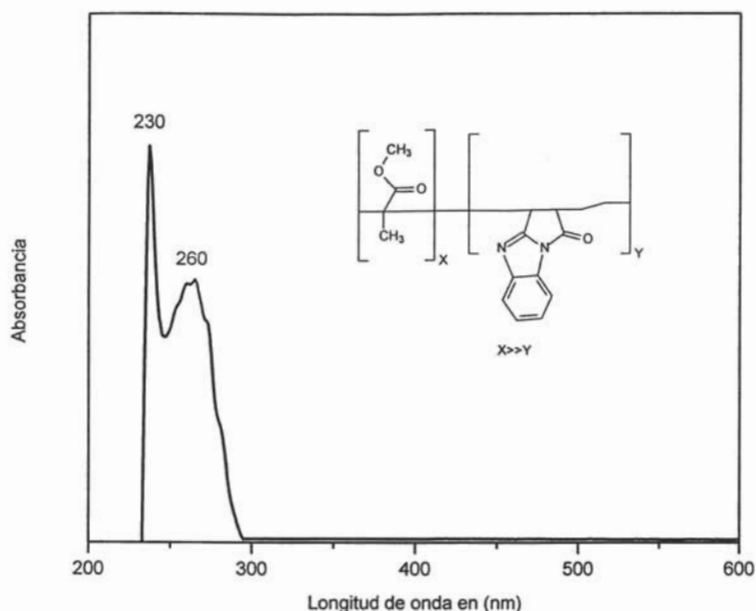


Figura 3.41.- Espectro de UV-Vis del copolímero MMA-MB.

Los espectros de UV-Vis se determinaron para tener más certeza del color de los copolímeros, de esto se tiene que el copolímero MMA-MP tiene un color vino tinto dado que el MP ha perdido un doble enlace y por consiguiente su banda de absorción a 480 nm que le daba un color rojo intenso, lo mismo sucede con el copolímero MMA-IP que igualmente posee un color de vino tinto. En el caso del copolímero MMA-MB como se puede observar en su espectro no tiene presencia en el visible confirmando con esto la falta de color del copolímero porque el cromóforo ha perdido un enlace doble que era el que le daba un ligero color amarillo. A continuación se muestran los resultados de fluorescencia [figuras 3.42 a 3.44].

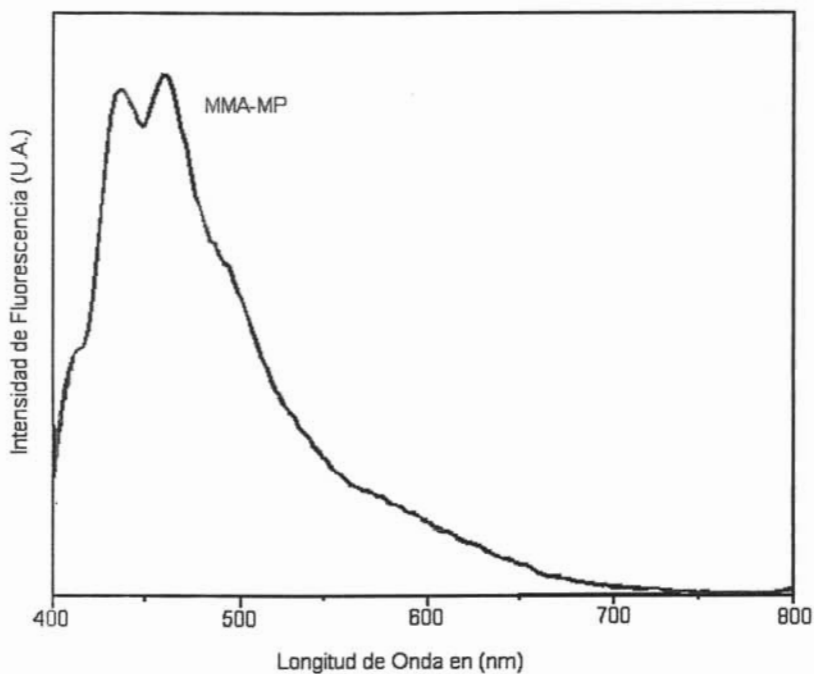


Figura 3.42.- Espectro de emisión del copolímero MMA-MP.

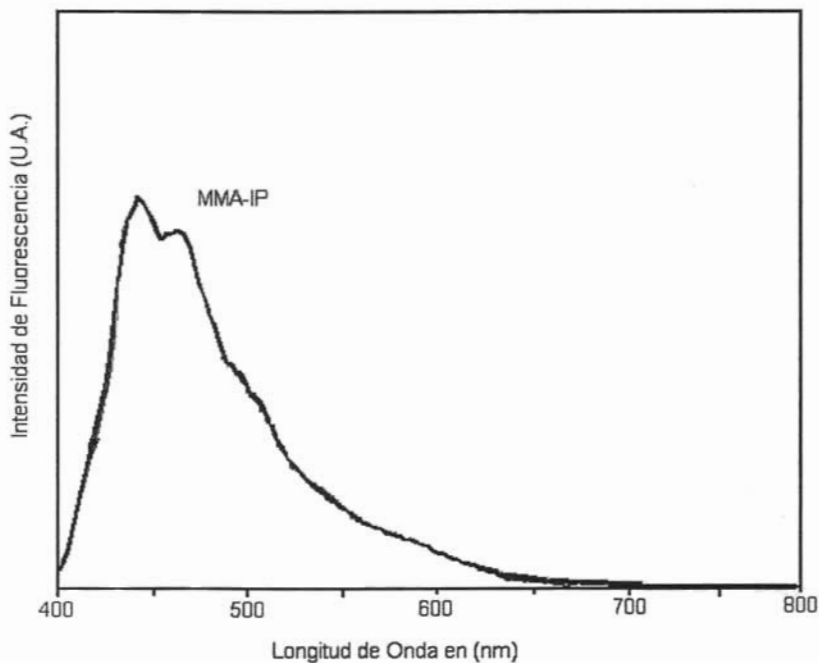


Figura 3.43.- Espectro de emisión del copolímero MMA-IP.

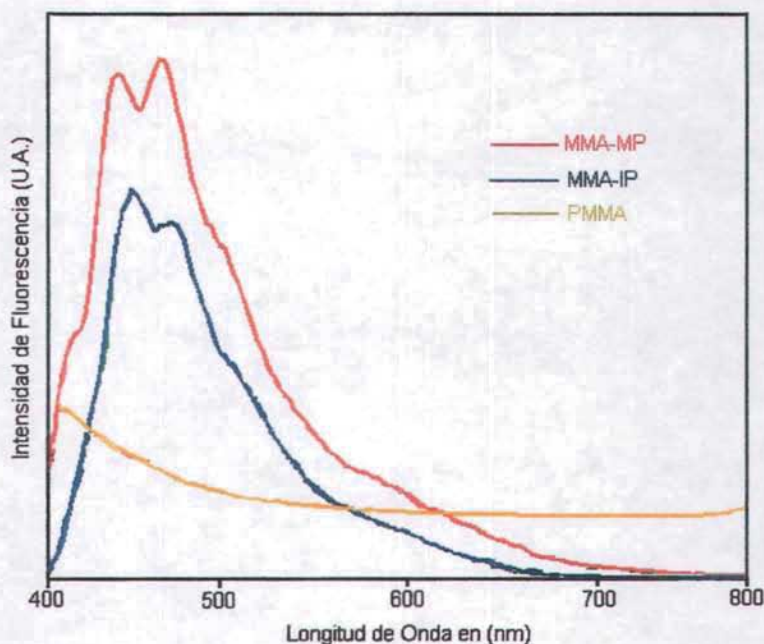


Figura 3.44.- Espectros de emisión del PMMA, MMA-MP y MMA-IP.

Las pruebas de fluorescencia no se realizaron para el copolímero MMA-MB debido a que no posee color y su utilidad es mínima de esta forma. Las pruebas de fluorescencia para los copolímeros MMA-MP y MMA-IP se realizaron excitando a la muestra a 350 nm y resultaron positivas según se esperaba y como se puede observar en los espectros anteriores, ambos copolímeros tanto MMA-MP como MMA-IP son fluorescentes emitiendo a 450 nm que corresponde en el espectro visible a una luz azul, con esto se comprobó que los copolímeros obtenidos son luminiscentes y por este motivo el campo de aplicación de estos materiales se abre, teniendo aplicaciones adicionales a las tradicionales como lo es la industria fotoelectrónica por citar alguna además de que su valor agregado aumenta también.

3.3.- Cinéticas de polimerización y copolimerización.

Con el fin de ver como la incorporación del cromóforo en el sistema de polimerización disminuye la velocidad de reacción se realizó una cinética en donde se compara la homopolimerización del MMA con la copolimerización de MMA-MP, los

resultados de la velocidad de reacción se muestran en la tabla 3.9; a partir de estos datos se puede trazar una gráfica de % de conversión vs. tiempo [Figura 3.45].

Tabla 3.9.- Resultados de la cinética de copolimerización del sistema MMA-MP.

| TIEMPO (min) | % CONVERSIÓN MMA | % CONVERSIÓN MMA-MP |
|--------------|------------------|---------------------|
| 30 | 38.23 | 5.84 |
| 60 | 59.94 | 13.58 |
| 90 | 71.84 | 29.26 |
| 120 | 78.16 | 40.61 |
| 150 | 80.61 | 51.77 |
| 180 | 85.69 | 58.66 |
| 240 | 90.21 | 87.46 |

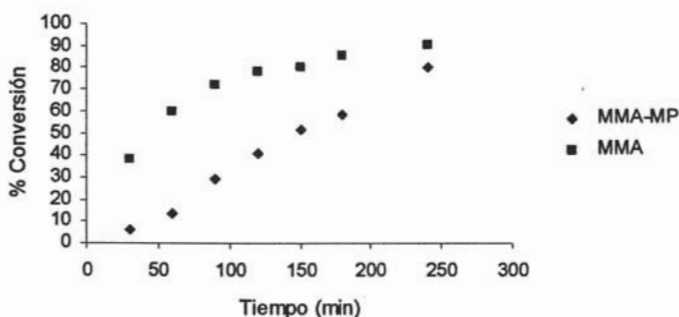


Figura 3.45.- Gráfica de conversión vs. tiempo para el homopolímero PMMA y el copolímero MMA-MP con 2% en mol de cromóforo.

En esta gráfica vemos que aunque la MP si reacciona también disminuye la velocidad de polimerización como era esperado dada su alta conjugación siendo más notable la diferencia al inicio de la reacción que al final en donde finalmente las conversiones del PMMA y del copolímero MMA-MP son muy similares. Una explicación a esto es que a medida que se consume el cromóforo deja de inhibir la reacción y esta se hace más rápida sin alcanzar por supuesto el mismo valor que la conversión del PMMA porque siempre que da algo de cromóforo sin reaccionar que aún inhibe la polimerización no obstante, es importante señalar que la reacción se realiza con el 2% en mol de cromóforo ya que es una concentración a la que el

copolímero obtenido aún posee un intenso color vino tinto y las propiedades del copolímero aún no se dañan tanto ya que a concentraciones mayores la reacción se hace mucho más lenta y las propiedades del copolímero obtenido como son el peso molecular disminuye mucho.

Capítulo 4.- Conclusiones.

En este trabajo se evaluó la posibilidad de obtener poli (metacrilato de metilo) modificado por injerto químico de cromóforos heterocíclicos fusionados tipo perinona y bencimidazol, para obtener polímeros con color intrínseco y propiedades fluorescentes.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que si es posible insertar químicamente grupos cromóforos bajo las condiciones de polimerización empleadas, sobretudo es recomendable la polimerización en masa ya que no daña mucho el peso molecular de los copolímeros, por el contrario la polimerización en solución es mucho menos efectiva en este aspecto. Las propiedades térmicas del PMMA y de los copolímeros MMA-MP y MMA-IP obtenidos en masa demuestran que la temperatura de transición vítrea (T_g) no cambia significativamente entre los copolímeros, es claro entonces, que la concentración de cromóforos empleada es la más adecuada ya que no altera las propiedades térmicas del PMMA y logra darle un intenso color intrínseco.

La modificación de poli (metacrilato de metilo) utilizando cromóforos tipo perinona como la maleiperinona e itaconiperinona, produce materiales intrínsecamente coloridos y fluorescentes que emiten luz en la región azul. La capacidad de esos materiales para emitir energía como luz visible los hace atractivos para su utilización en aplicaciones en la industria óptica y optoelectrónica.

En cuanto a los copolímeros de MMA-MB no se adentra tanto en ellos dado que no tienen color y por lo tanto no tienen mayor utilidad que la de probar que un compuesto heterocíclico fusionado con un solo anillo aromático es más reactivo que uno con dos como es el caso de las perinonas.

De acuerdo a la cinéticas de polimerización realizadas del metilmetacrilato solo y con 2% en mol de maleiperinona es evidente que la adición del cromóforo disminuye la velocidad de reacción por que debido a su baja reactividad actúa como inhibidor, sin embargo el efecto no es lo suficientemente grande a concentraciones bajas como la utilizada, así es recomendable utilizar esta concentración o menores para modificar el polimetilmetacrilato sin dañar las propiedades finales del polímero.

Finalmente de las propiedades de los copolímeros obtenidos sobre todo en masa, como lo son: el peso molecular, las propiedades térmicas y ópticas, el potencial campo de aplicación de estos materiales se hace muy amplio, no obstante son más recomendables para emplearse en el campo de los recubrimientos dado que es de los campos más amplios a nivel industrial y tecnológico, además de que este trabajo es un estudio preliminar para tal uso.

En este trabajo también se optimizó la ruta de síntesis catalítica a baja temperatura desarrollada por Granados & Likhatchev para la obtención de cromóforos heterocíclicos fusionados tipo perinona con enlaces insaturados polimerizables. Los cromóforos obtenidos por esta ruta fueron: Succinilperinona [SP], Maleiperinona [MP] e itaconiperinona [IP]. También se obtuvieron dos cromóforos tipo bencimidazol; Succinilbencimidazol [SB] y Maleibencimidazol [MB] por otro método.

Los resultados presentados indican que con el método de síntesis a baja temperatura, es posible obtener compuestos heterocíclicos fusionados tipo perinona con un doble enlace polimerizable con rendimientos cercanos al 100%, los cuales son susceptibles de reaccionar con otros monómeros como fue demostrado en el presente trabajo.

Por otra parte los resultados de las síntesis de cromóforos tipo bencimidazol utilizando un método por reflujo en tolueno en presencia de un inhibidor indican que es posible obtener estos compuestos con rendimientos del 40%.

Se realizó un experimento de protonación del cromóforo maleiperinona, la que cambio de color rojo intenso a un color azul intenso, proceso que es reversible lo que sumado a su capacidad de copolimerizar que es mayor que la de la itaconiperinona y que a diferencia del maleibencimidazol si conserva color intenso ya copolimerizada, se erige entonces como el mejor cromóforo de los empleados en este trabajo ya que el campo de aplicación aumenta pudiéndose emplear en la industria de recubrimientos para la fabricación de recubrimientos intrínsecamente coloridos, en la industria óptica y optoelectrónica aprovechando que los copolímeros obtenidos son luminiscentes y se puede utilizar como sensor químico ácido base.

BIBLIOGRAFIA.

1. Allen G. A., Kuhn H.H., 1970, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers, Vol 15, 314-319.
2. Kalopissis G., Viout A., 1968 Belg. Pat. 716,565; *Chem. Abstr* 71, 53468f (1969).
3. Kalopissis G., 1969 Belg. Pat. 718,865; *Chem. Abstr* 71, 42172d (1969).
4. Kalopissis G., 1968 Fr. Pat. 1,547,495; *Chem. Abstr* 71, 82718t (1969).
5. Kalopissis G., Viout A., 1968 Fr. Pat. 1,527,405; *Chem. Abstr* 71, 92630x (1969).
6. Utsumi I., Ida T., Takahashi S., 1966, Japan Pat 17,065; *Chem abstr* 66, 47312f (1967).
7. Ida T., Takahashi S. y Utsumi I., 1969, *Yakugaku Zasshi*, 89, 517; *Chem abstr* 71, 51214w (1969).
8. Ida T., Watanabe S., Takahashi S. y Utsumi I., 1969, *Yakugaku Zasshi*, 89, 524; *Chem abstr* 71, 51215x (1969).
9. Granados, S. Tesis de Maestría, IIM-UNAM. México D.F. 2002.
10. Salomone, *Enciclopedia of Polymeric Materials*, Vol 3, 746-758.
11. Chakravarti G.C., 1924, *Quart. J. Indian Chem Soc.* 1, 19-26.
12. Bistrzycki a., Risi J., 1925, *Helvetica Chim. Acta*, 8, 810-820.
13. Okazaki M., J., 1955, *Soc. Org. Synthet. Chem. Japan*, 13, 80-84.
14. Arient J., Marhan J., 1960, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 25, 124-129.
15. Sparatore F., Bignardi G., 1962, *Gazz. Chim. Ital.* 92 606-620.
16. Arient J., Marhan J., 1963, *Collection Czech. Chem. Commun.* 28 3352-3361.
17. Arient J., Marhan J., 1965, Musilova L., Horyna J., *Czech* 113, 214.
18. Manukian B.K., 1965, *Helv. Chim. Acta* 48(8). 1999-2004.
19. Young P.R., 1972, *J. Heterocyclic Chem.*, 9 371.
20. Roschger, et al. US patent, US 5530130, jun. 25, 1996.
21. IUPAC nomenclature of organic chemistry sections A & B 4th edition; 1979.
22. L.G. Wade. *Organic Chemistry*, 1^{er} ed. Prentice Hall Inc. USA. (1995).
23. Herzog, H.; et al. EP 0104530, april 4, 1984.
24. Dietz, E.; et al. US patent, US 5074919.
25. Jaffe, E.; US patent, US 3622581, nov. 23, 1971.
26. Papenfush, T.; et al. US patent, US 4097450, jun. 27, 1978.
27. Roschger, P.; US patent, US 5466805, nov. 14, 1995.
28. Burdeska, K. US patent, US 3819632, jun. 25, 1971.
29. Roschger, et al. US patent, US 5530130, jun. 25, 1996.
30. Zimmer, H.; & Al-Khathlan, H. *J. Heterocyclic Chem.* 25, 1047-1049 (1988).
31. Dassingny, J. French patent, FR 1075110 (1954).

32. Dassingny, J. French patent, FR 62491 (1955).
33. Likhatchev, D.; Granados, S.; & Alexandrova, L. *High Performance Polymer*, 11 (4) 1-11 (1999).
34. Barrientos, S. Tesis de Maestría, IIM-UNAM. México D. F. 2003.
35. Barrientos, S.; Revilla, J.; Martinez, E.; & Likhatchev, D. Abstracts SLAP 2002, Acapulco Mex.
36. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; & Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds*, Tables of spectral data. 3th ed. Springer-Verlag, Berlin (2000).
37. Telle, H.; Hüffer, W.; & Bastin, D. *Opt. Commun.* 38 (5,6), 403 (1981).
38. Lambda Physik. Data Sheet 1980.
39. Fletcher, A. *Appl. Phys.* 14, 295 (1977).
40. Fery-Forgues, S.; & Lavre, D. *J. Chem. Education*, 76 (9), 1260-1264 (1999).
41. Silverstein, R.; Bassler, G.; & Morrill, T. *Spectrometric Identification of organic compound*. 5th ed. John Wiley & Sons. Inc. USA (1991).
42. Gordon, P.; & Gregory, P. *Organic Chemistry in Color*, Springer, Berlin (1983).
43. March, J. *Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms, and structure*. 3th ed. John Wiley & Sons publisher, USA (1985).
44. Jaffé, J.; & Orchin M. *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley & Sons publisher, USA (1965).
45. Kricheldorf, H.; Schwarz, G.; Domschke, A.; & Linzer, V. *Macromolecules*, 26, 5161 (1993).
46. Arango, A.; Brock, J.; & Carter, S. *Appl. Phys. Lett.* 74, 1698-1700, (1999).
47. Bortolus, P.; Galiazzo, G.; Gennari, G.; & Monti, S. *Abstr. XVIIIth Int. Conf. On Photochemistry*, Warsaw, Poland (1997).

" SOLO ES SABIO QUIEN AMA A DIOS "

NELSON VARGAS ALFREDO