



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS FLUORESCENTES QUE
CONTIENEN UNIDADES DE FLUORESCÉINA

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JAIR AZAEL ESQUIVEL GUZMÁN



TUTOR: Dr. ERNESTO RIVERA GARCÍA

AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría. No. de Registro: **235540**

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (**ICyTDF**) por el soporte económico brindado.

A esta gran institución, la Universidad Nacional Autónoma de México (**UNAM**), por dejarme formar profesionalmente dentro de sus instalaciones.

Al **Posgrado en Ciencias Químicas** por darme la oportunidad de crecer académicamente al aceptarme dentro de su programa de maestría.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales** por abrirme sus puertas para poder realizar el trabajo de investigación sobre el cual se basó esta tesis.

Mis más sinceros agradecimientos al **Dr. Ernesto García Rivera** por su apoyo total y gran paciencia. Agradezco sus consejos y su disposición de resolver mis dudas, así como, todo el tiempo que dedicó a la supervisión de mi trabajo.

A los integrantes de mi jurado: **Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, Dr. Jorge Peón Peralta, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Humberto Vázquez Torres y Dr. José Alfredo Vázquez Martínez**, por el tiempo dedicado a la revisión de mi tesis.

Al **I.Q. Gerardo Cedillo Valverde** por su apoyo técnico en la parte de RMN.

Al **M. en C. Esteban Fregoso Israel** por su colaboración en las pruebas de análisis térmico.

Al **Q. Miguel Ángel Canseco Martínez** por su asistencia en los análisis por espectroscopia de IR y UV-vis.

A la **Dra. Carmen Adriana Gelover Santiago** por su asistencia en la parte de espectroscopia de emisión.

A ustedes papá y mamá por ser el hombro sobre el cual siempre he encontrado apoyo.

A mis hermanas y hermano por su gran cariño.

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio E-102 perteneciente al Departamento de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dicho trabajo fue presentado bajo el título "Synthesis and characterization of novel poly(methyl methacrylates)s containing fluorescein and rhodamine B units" en el *XIX International Materials Research Congress* con sede en Cancún en Agosto de 2010.

Índice

| | |
|---|----|
| Capítulo 1. Introducción | 1 |
| Capítulo 2. Generalidades | 3 |
| 2.1 La Fluoresceína | 3 |
| 2.2 Luminiscencia | 4 |
| 2.2.1 Tipos de transiciones electrónicas en moléculas poliatómicas | 5 |
| 2.2.2 Fluorescencia | 9 |
| 2.3 Polímeros fluorescentes | 12 |
| 2.4 Polímeros con fluoresceína | 13 |
| 2.4.1 Polímeros con fluoresceína como materiales de conversión de luminiscencia | 15 |
| 2.4.2 Polímeros fluorescentes como láseres de colorantes en estado sólido | 17 |
| 2.4.3 Síntesis de polímeros con fluoresceína vía ATRP | 19 |
| Capítulo 3. Objetivo | 21 |
| Capítulo 4. Desarrollo experimental | 22 |
| 4.1 Condiciones generales | 23 |
| 4.2 Síntesis de monómeros derivados de fluoresceína | 25 |
| 4.2.1 Síntesis del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) | 25 |
| 4.2.2 Síntesis del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA) | 26 |
| 4.3 Síntesis de polímeros con unidades de fluoresceína | 27 |
| 4.3.1 Síntesis de copolímeros utilizando Flu-MA como comonómero | 29 |
| 4.3.2 Síntesis de copolímeros con Flu-DMA | 30 |
| 4.3.3 Síntesis de polímeros acrílicos con fluoresceína dispersada | 30 |
| 4.4 Caracterización de monómeros derivados de fluoresceína y de polímeros con unidades de fluoresceína | 31 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 5. Resultados y discusión | 33 |
| 5.1 Caracterización de monómeros de fluoresceína | 34 |
| 5.1.1 Caracterización del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) | 34 |
| 5.1.2 Caracterización del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA) | 37 |
| 5.1.3 Propiedades ópticas de los monómeros derivados de fluoresceína | 40 |
| 5.2 Caracterización de polímeros que contienen unidades de fluoresceína | 44 |
| 5.2.1 Pruebas de solubilidad | 47 |
| 5.2.2 Polímeros con matriz de etilenglicol fenil éter acrilato (EGFEA) | 49 |
| 5.2.3 Polímeros de etilenglicol fenil éter metacrilato (EGFEM) | 54 |
| 5.2.4 Polímeros con matriz de poli(etilenglicol) metil éter acrilato (PEMEA) y de poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEMEM) | 57 |
| 5.2.5 Propiedades térmicas | 61 |
| 5.2.6 Propiedades ópticas | 64 |
| Capítulo 6. Conclusiones | 68 |
| Capítulo 7. Anexo | 70 |
| Capítulo 8. Bibliografía | 73 |

Índice de esquemas

| | |
|--|-----------|
| Esquema 2.1 Síntesis de von Baeyer para la obtención de fluoresceína | 3 |
| Esquema 2.2 Ruta de síntesis seguida por Kamogawa para formar polímeros fluorescentes | 13 |
| Esquema 2.3 Síntesis de polímeros fluorescentes con la formación de fluoresceína y polimerizando de manera simultánea | 14 |
| Esquema 2.4 Monómeros formados mediante la condensación de fluoresceína y bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo | 20 |
| Esquema 4.1 Síntesis del metacrilato de fluoresceína | 25 |
| Esquema 4.2 Síntesis del dimetacrilato de fluoresceína | 26 |
| Esquema 4.3 Reacción general de copolimerización de un monómero acrílico y uno marcado con un grupo fluorescente | 28 |
| Esquema 4.4 Diagrama general de la síntesis de copolímeros con metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) | 29 |
| Esquema 4.5 Diagrama general de síntesis de copolímeros con dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA) | 30 |

Índice de figuras

| | |
|---|-----------|
| Figura 2.1 Tipos de interacciones entre la luz y la materia | 5 |
| Figura 2.2 Niveles de energía de orbitales moleculares en el formaldehído y posibles transiciones electrónicas. | 7 |
| Figura 2.3 Distinción entre estados singuletes y tripletes utilizando al formaldehído como ejemplo | 9 |
| Figura 2.4 Billetes que contienen aditivos fluorescentes para evitar su falsificación | 10 |
| Figura 2.5 Timbres postales que contienen marcadores fluorescentes | 11 |
| Figura 2.6 Diferentes polímeros fluorescentes sintetizados por Uthirakumar | 15 |
| Figura 2.7 a) colorante de fluoresceína alílico y b) dendrímero de carbosilano sintetizados para dopar una matriz polimérica con un colorante fluorescente | 18 |
| Figura 2.8 Láser de colorante en estado sólido tipo sándwich | 18 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.9 Espectros de absorción y fluorescencia de a) películas de alil-FL/PMMA y b) películas de alil-FL/dendrímico/PMMA | 19 |
| Figura 4.1 Diagrama de bloques de la experimentación realizada en este proyecto de tesis | 22 |
| Figura 5.1 Diagrama general de la síntesis de monómeros y polímeros con fluoresceína | 33 |
| Figura 5.2 Espectro de FT-IR del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) | 34 |
| Figura 5.3 Espectro de ^1H RMN del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) | 35 |
| Figura 5.4 Espectro de ^{13}C RMN del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) | 36 |
| Figura 5.5 Espectro de FT-IR del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA) | 38 |
| Figura 5.6 Espectro de ^1H RMN del dimetacrilato de fluoresceína | 39 |
| Figura 5.7 Espectro de ^{13}C RMN del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA) | 40 |
| Figura 5.8 Espectro de absorción UV-vis del Flu-MA, Flu-DMA y la fluoresceína (3×10^{-4} M) en MeOH | 41 |
| Figura 5.9 Espectro de absorción UV-vis del Flu-MA, Flu-DMA y la fluoresceína en la región de 300-600 nm | 42 |
| Figura 5.10 Espectro de emisión de fluoresceína (3×10^{-5} M) en MeOH, $\lambda_{\text{exc}} = 450\text{nm}$ | 42 |
| Figura 5.11 Espectro de emisión del Flu-MA y del Flu-DMA (3×10^{-4} M) en MeOH, $\lambda_{\text{exc}} = 450\text{nm}$ | 43 |
| Figura 5.12 Comparativo entre los espectro FT-IR de los polímeros formados con matriz de poli(EGFEA) | 49 |
| Figura 5.13 Espectro de ^1H RMN del poli(EGFEA-co-Flu-MA) | 50 |
| Figura 5.14 Espectro de ^1H RMN del poli(EGFEA-co-Flu-DMA) | 52 |
| Figura 5.15 Comparativo entre los espectros de ^1H RMN del poli(EGFEA) con dispersión de fluoresceína y sin dicho fluoróforo | 53 |
| Figura 5.16 Comparativo entre los espectros de FT-IR de los polímeros con matriz de poli(EGFEM) | 54 |
| Figura 5.17 Espectro de ^1H RMN del poli(EGFEM-co-Flu-MA) | 55 |
| Figura 5.18 Comparativo entre los espectros de ^1H MRN del poli(EGFEM) con y sin fluoresceína | 56 |
| Figura 5.19 Comparativo entre los espectros de FT-IR de los polímeros con matriz de poli(PEMEA) | 57 |
| Figura 5.20 Espectro de ^1H RMN del poli(PEMEA-co-Flu-MA) | 58 |

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Figura 5.21 | Espectro de ^1H RMN del poli(PEMEA-co-Flu-DMA) | 59 |
| Figura 5.22 | Espectro de ^1H RMN del poli(PEMEM-co-Flu-DMA) | 60 |
| Figura 5.23 | Curvas de TGA de los polímeros con matriz de EGFEA | 62 |
| Figura 5.24 | Curvas de TGA de los polímeros con matriz de PEMEA | 63 |
| Figura 5.25 | Espectro de absorción UV-vis de los diferentes copolímeros con Flu-MA obtenidos | 64 |
| Figura 5.26 | Espectro de absorción UV-vis de los homopolímeros con dispersión de Fluoresceína | 65 |
| Figura 5.27 | Espectro de emisión del poli(EGFEA-co-Flu-MA) en solución de CHCl_3 | 66 |
| Figura 5.28 | Espectro de emisión de los polímeros de PEMEA | 67 |
| Figura 5.29 | Fotografía de polímeros fluorescentes sintetizados irradiados con luz UV a) poli(PEMEM-co-Flu-DMA), b) poli(PEMEM-co-Flu-MA), c) poli(PEMEM) disp. Flu | 67 |
| Figura 7.1 | Estructuras geométricas para los arreglos de transiciones dipolares en agregados | 71 |
| Figura 7.2 | Diagramas de niveles de energía para los diferentes agregados de cromóforos | 72 |

Índice de tablas

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Tabla 5.1 | Copolímeros con unidades de fluoresceína | 46 |
| Tablas 5.2 | Resultados pruebas de solubilidad de los polímeros formados | 48 |
| Tabla 5.3 | Propiedades térmicas de los polímeros obtenidos | 61 |

Abreviaturas

| | |
|-----------------------|---|
| AIBN | 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo) |
| DMSO | Dimetilsulfóxido. |
| EGFEA | Etilenglicol fenil éter acrilato |
| EGFEM | Etilenglicol fenil éter metacrilato |
| Flu | Fluoresceína |
| Flu-DMA | Dimetacrilato de fluoresceína |
| Flu-MA | Metacrilato de fluoresceína |
| PEMEA | Poli(etilenglicol) metil éter acrilato |
| PEMEM | Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato |
| THF | Tetrahidrofurano |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido |
| FT-IR | Espectroscopia de Infrarrojo |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| TGA | Análisis Termogravimétrico |
| T₅ | Temperatura a la cual el polímero pierde 5% de su peso |
| T₁₀ | Temperatura a la cual el polímero pierde 10% de su peso |
| T_g | Temperatura de transición vítrea |

Introducción

Una de las muchas aplicaciones de los polímeros, es su uso como recubrimientos sobre superficies, ya que forman películas delgadas translúcidas u opacas, las cuales pueden servir como una capa protectora o aislante de la luz, del fuego, de la electricidad o de la humedad.

Si al llevar a cabo la polimerización de un monómero, este es mezclado con compuestos fluorescentes que absorben en la región del UV-visible (400 a 800 nm), es posible obtener películas fluorescentes que pueden ser utilizadas como marcadores, sensores de luz, láseres de colorante en estado sólido, etc.

Los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, por ejemplo, etil acrilato y metil metacrilato, experimentan rápidamente polimerización por adición en presencia de iniciadores de radicales libres, tales como los peróxidos. Disueltos en disolventes orgánicos, estos polímeros se utilizan en la formulación de lacas claras y pigmentadas. Las dispersiones en agua o disolventes orgánicos nos proveen látex y recubrimientos del tipo “organosol” respectivamente. Los polimetacrilatos son más duros y menos flexibles que los acrilatos correspondientes. La dureza disminuye con el incremento de la cadena alquílica que está unida a la funcionalidad acrílica. Sin embargo, aquellos monómeros de cadena muy larga después de ser polimerizados presentan un incremento en la dureza debido a la cristalización de las cadenas. Los acrilatos y metacrilatos de cadena ramificada producen resinas más duras y menos flexibles que sus contrapartes de cadena lineal.

Los polimetacrilatos son más resistentes que los poliácrlatos frente a la acción degradativa de la luz solar y el oxígeno atmosférico debido a que carecen de hidrógenos terciarios a lo largo de la cadena polimérica. Sin embargo, ambas series de polímeros tienen excelente resistencia a atmósferas corrosivas y resisten la hidrólisis tanto en ambientes ácidos como en alcalinos. Los polímeros más blandos muestran mejores características de adhesión que los polímeros duros debido a que fluyen mejor y desarrollan mejor contacto con el sustrato. La introducción de grupos hidroxilos dentro de la estructura del

polímero provee una base para el entrecruzamiento con resinas amino. Los esmaltes acrílicos están basados en dichas combinaciones.

El presente proyecto se enfocó en realizar la síntesis y caracterización de nuevos materiales fluorescentes a base de polímeros, para su aplicación como recubrimientos plásticos fluorescentes sobre superficies, teniendo como propósito principal su utilización en señalización vial.

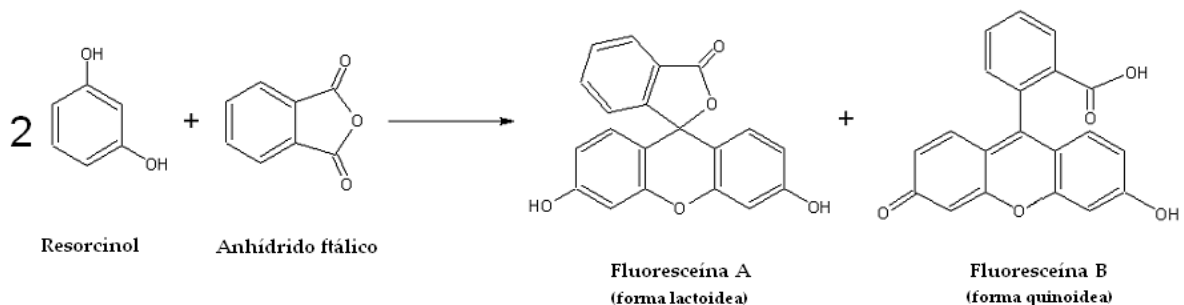
Generalidades

2.1 La Fluoresceína

La fluoresceína es un importante colorante derivado del xanteno con una gran variedad de aplicaciones técnicas. Es un compuesto altamente fluorescente y uno de los indicadores ácido-base más utilizados. La fluoresceína por sí misma sólo es ligeramente fluorescente en disoluciones de alcohol. En contraste, la sal básica obtenida por adición de base exhibe la conocida fluorescencia amarillo-verdosa característica del dianión fluoresceína (uranina).^[1]

La elevada fluorescencia que posee este compuesto incluso a altas diluciones, lo hace ideal para el rastreo de flujos de agua, para detectar fugas y como marcador para localizar aviones caídos en el mar y barcos perdidos.^[2]

La fluoresceína fue sintetizada por primera vez por von Baeyer en 1871 (Esquema 2.1), cuando realizó la condensación de dos moles de resorcinol con una molécula de anhídrido ftálico en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Dependiendo de las condiciones de reacción, el producto puede ser aislado tanto en la forma lactoide A, como en la forma quinoidea B.



Esquema 2.1 Síntesis de von Baeyer para la obtención de fluoresceína.

Este compuesto absorbe luz a $\lambda_{\text{max}} = 492 \text{ nm}$ y emite a $\lambda_{\text{em}} = 517 \text{ nm}$ en agua. Su intensidad de emisión y de absorción están correlacionadas con el equilibrio de disociación protónica en disoluciones acuosas y es altamente dependiente del pH. Por ésto último, la fluoresceína y sus derivados son ampliamente utilizados como sondas de pH fluorescentes.

Debido a su gran absorción en el intervalo del visible, alto rendimiento cuántico de fluorescencia y la disponibilidad de una variedad de propiedades químicas que pueden ser empleadas para conjugarla y funcionalizar biomoléculas, la fluoresceína es ampliamente usada como fluoróforo en las biociencias. Las propiedades fotofísicas de la fluoresceína dependen altamente de su entorno.^[3]

2.2 Luminiscencia^[1]

Luminiscencia es el nombre dado, generalmente, a la emisión de luz por un material como consecuencia de su absorción de energía.^[4] La fluorescencia y la fosforescencia son casos particulares de luminiscencia. El modo de excitación se da por la absorción de un fotón, el cual lleva a la molécula que absorbe a un estado electrónico excitado.

La emisión de fotones acompañada de una desexcitación se conoce como fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia o fluorescencia retardada), la cual es uno de los efectos físicos que resultan de la interacción de la luz con la materia.

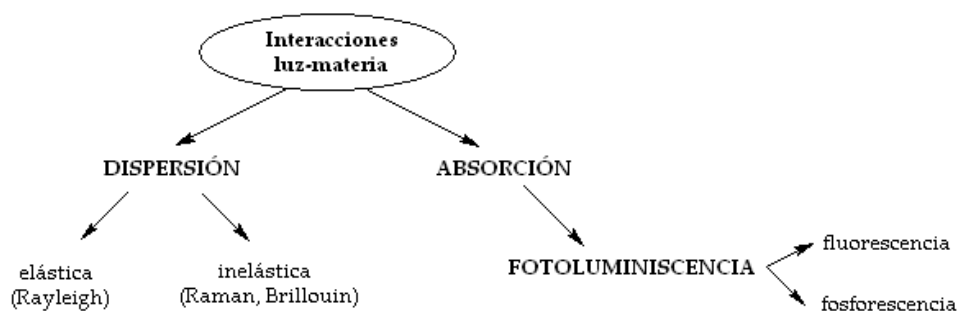


Figura 2.1 Tipos de interacciones entre la luz y la materia.

Una vez que una molécula es excitada por la absorción de un fotón, ésta puede regresar a su estado basal con emisión de fluorescencia, pero existen muchas otras vías de desexcitación. Estas vías de desexcitación pueden competir con la emisión de fluorescencia, si éstas tienen lugar en una escala de tiempo durante el cual las moléculas se encuentran en el estado excitado. Este tiempo promedio representa la *ventana de tiempo experimental* para la observación de procesos dinámicos. Las características de la fluorescencia (espectro, rendimiento cuántico, tiempo de vida media), que se ven afectadas por cualquier proceso de excitación de estado que implica interacciones de la molécula excitada con su entorno cercano, pueden proveer información de tal microambiente.

2.2.1 Tipos de transiciones electrónicas en moléculas poliatómicas

Una transición electrónica ocurre cuando un electrón en una molécula es promovido de su estado fundamental a un orbital desocupado, debido a la absorción de un fotón; cuando sucede esta promoción, se dice que la molécula se encuentra en un estado excitado.^[1]

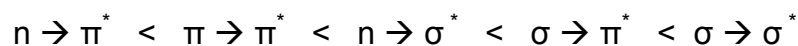
La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región visible del espectro y en el ultravioleta lejano. Los puntos de absorción se expresan comúnmente en unidades de longitud de onda (nm). Si un compuesto absorbe en el visible es colorido y posee el color complementario al que absorbe. Un grupo que absorbe se conoce como cromóforo.

Un orbital molecular σ puede ser formado ya sea a partir de dos orbitales atómicos s , de un orbital atómico s y uno p o de dos orbitales p que posean un eje de simetría colineal. Un orbital molecular π está formado a partir de dos orbitales atómicos p que se encuentran traslapados lateralmente.

La absorción de un fotón de energía apropiada puede promover uno de los electrones π hacia un orbital de antienlace denotado como π^* . Esta transición es llamada $\pi \rightarrow \pi^*$. En el caso de la promoción de un electrón σ la energía requerida es muy grande, para que esto ocurra se necesita una absorción en el intervalo del UV lejano.

Una molécula puede poseer también electrones de no enlace localizados en heteroátomos como oxígeno o nitrógeno. Los orbitales moleculares correspondientes son llamados orbitales n . La promoción de un electrón de no enlace a un orbital de antienlace es posible y la transición asociada se denota como $n \rightarrow \pi^*$.

Un pico de absorción en el UV o en el visible se debe a dichas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Así, un grupo funcional simple como $C=C$ absorbe siempre en la misma área.^[46] Las energías de estas transiciones electrónicas sigue, generalmente, el siguiente orden:



Otros dos importantes tipos de orbitales que se consideran en estas transiciones son el orbital molecular ocupado de mayor energía denominado HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital molecular desocupado de menor energía denominado LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ambos orbitales se refieren al estado fundamental de la molécula. Como ejemplo, en la Figura 2.2 se muestran los niveles de energía de los orbitales atómicos en el formaldehído, así como sus posibles transiciones electrónicas.^[47]

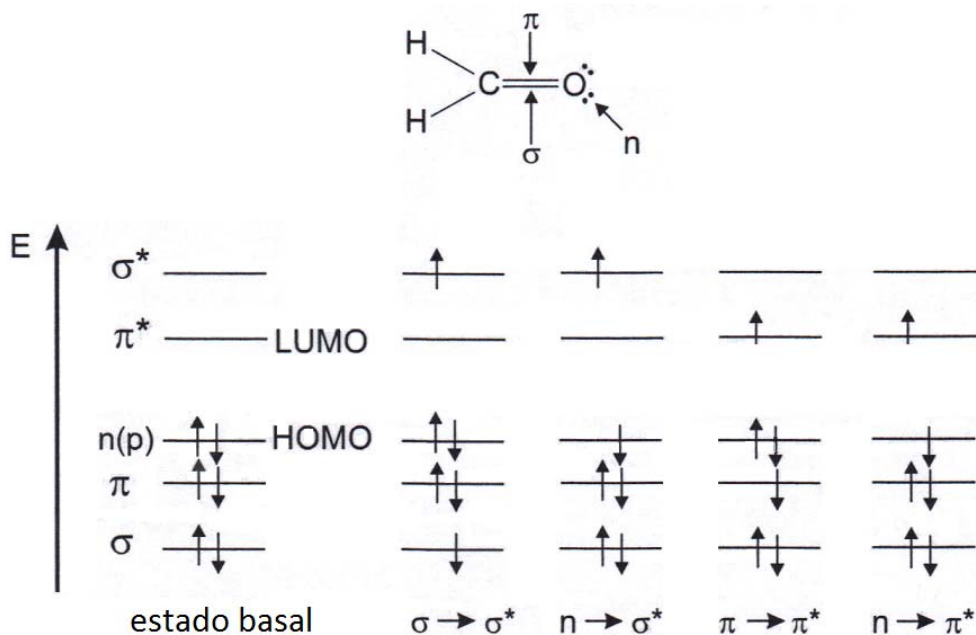


Figura 2.2 Niveles de energía de orbitales moleculares en el formaldehído y posibles transiciones electrónicas.

Cuando uno de dos electrones se promueve a un orbital de mayor energía, ambos electrones ya no comparten el mismo orbital y el electrón promovido puede mantener la misma configuración de spin (“spin arriba” o “spin abajo”) que antes o bien adoptar la opuesta. Se les llamará α y β respectivamente a estos estados de spin y se considerará que son accesibles a los dos electrones conjuntamente, dichos electrones se numerarán como 1 y 2. Las posibles combinaciones de los estados individuales de spin son las siguientes:

$$\alpha(1) \cdot \alpha(2) \quad \alpha(1) \cdot \beta(2) \quad \alpha(2) \cdot \beta(1) \quad \beta(1) \cdot \beta(2)$$

La primera y la última son automáticamente simétricas respecto a un intercambio de los dos electrones, pero la segunda y la tercera, como los productos $\psi_A \psi_B$ de las funciones no son simétricas ni antisimétricas. Sin embargo, a partir de dichos segundo y tercer productos se pueden construir otras dos funciones de spin que tengan propiedades de simetría definidas:

$$\text{Simétrica} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

Antisimétrica $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$

Observamos entonces que tenemos un total de cuatro estados de spin con simetría de intercambio definida, tres de los cuales son simétricos y uno antisimétrico.

Uno de los estados de spin *simétricos* describe ambos spines hacia arriba, otro describe ambos spines hacia abajo y el otro es una superposición de spines arriba y abajo. Los valores de la componente z del spin *combinado* definido por estas funciones corresponde a las componentes z resultantes del spin iguales a +1, 0, -1. En contraste, la función de spin *antisimétrica* con su superposición por igual de spines hacia arriba y hacia abajo corresponde a una componente de spin z de valor cero.

Así, para dos electrones existen dos tipos básicos de spin: un grupo de tres estados simétricos (un *triplete*) correspondiente a S=1 y un estado antisimétrico (un *singlete*) correspondiente a S=0. Estas funciones de spin pueden denotarse como χ_s y χ_a .

La función de onda total para dos partículas idénticas es el producto de la función espacial ψ y una de las funciones posibles de spin χ . Para dos electrones, la función de onda total es siempre antisimétrica con respecto al intercambio completo. Existen cuatro formas de que esto ocurra: $\psi_s\chi_a$ con una función espacial simétrica ψ_s para la cual existe un solo estado de spin antisimétrico χ_a (un estado singlete); o $\psi_a\chi_s$ con una función espacial antisimétrica ψ_a para la cual existen tres estados de spin simétricos (un estado triplete). En la Figura 2.3 se representa la diferencia entre un estado singlete y un estado triplete.

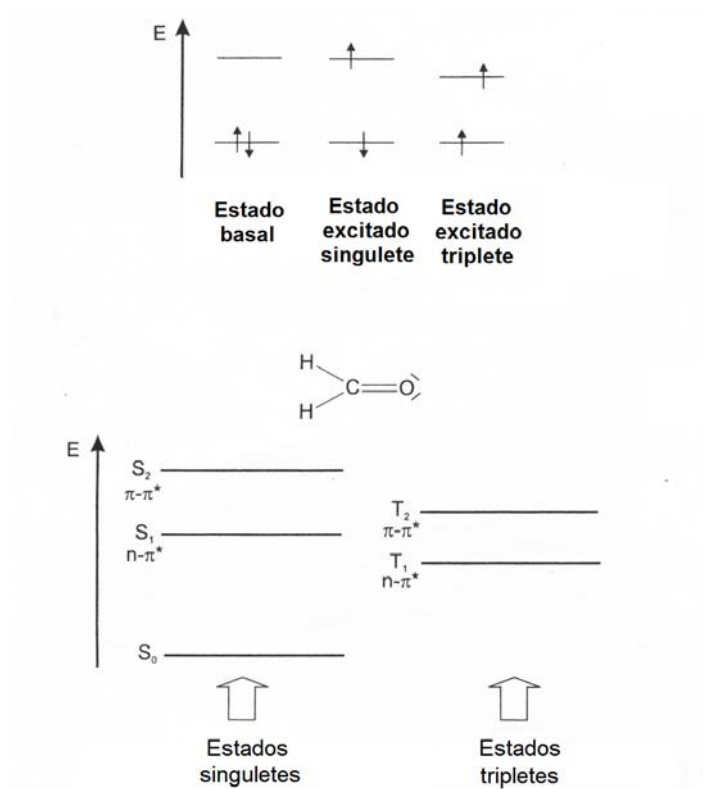


Figura 2.3 Distinción entre estados singuletes y tripletes utilizando al formaldehído como ejemplo.

De acuerdo a la regla de Hund, el estado triplete tiene una energía menor que aquella del estado singlete de la misma configuración.

2.2.2 Fluorescencia

La fluorescencia se define como la transición emisiva entre estados de multiplicidad idéntica. Salvo unas pocas excepciones, la emisión de fluorescencia ocurre de $S_1 \rightarrow S_0$ y, por tanto, sus características (excepto polarización) no dependen de la longitud de onda de excitación, siempre y cuando solo una especie exista en el estado basal.

Uno de los ejemplos más llamativos de fluorescencia ocurre cuando un material resplandece al ser irradiado con luz ultravioleta (UV) de onda larga o corta.

Debe hacerse notar que la emisión de un fotón es tan rápida como su absorción ($\approx 10^{-15}$ s). Sin embargo, las moléculas excitadas permanecen cierto tiempo en el estado S_1 (decenas de picosegundos a centenas de nanosegundos dependiendo de la molécula y el medio) antes de regresar al estado basal. Este lapso transcurrido entre el momento de la absorción y la emisión, es imperceptible a nivel macroscópico; por tanto, para un observador, la fluorescencia cesa tan pronto como la fuente de excitación es eliminada.

Desde mediados del siglo pasado (siglo XX), muchos fabricantes de papel comenzaron a incorporar en sus procesos de producción del papel ciertos componentes o aditivos conocidos como blanqueadores ópticos y agentes abrillantadores, con el propósito de obtener papeles más blancos y de blancura más permanente. Estos componentes o aditivos podían ser integrados directamente en la pasta de papel o en alguna etapa del proceso de producción.

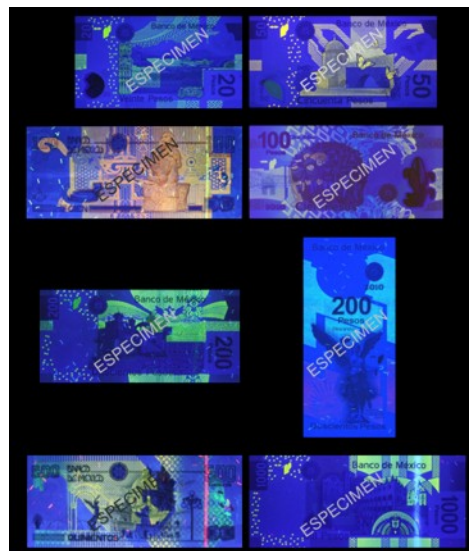


Figura 2.4 Billetes que contienen aditivos fluorescentes para evitar su falsificación.

Por ejemplo, el desarrollo de la impresión *offset* hizo de esta cualidad de blancura una característica apreciada en el papel, pues con ella se lograban mejores resultados en la impresión, mejorando la intensidad y riqueza cromática de los colores.



Figura 2.5 Timbres postales que contienen marcadores fluorescentes.

Algunos de los componentes o aditivos más utilizados en la industria del papel para impresión de sellos han sido:

- Blanqueadores de tipo *azzurant* óptico (el papel resplandece con fulgor blanco azulado bajo la luz UV).
- Silicato de zinc (resplandor blanco grisáceo intenso).
- *Lumogen* (resplandor amarillo, muy común en sellos alemanes).
- *Blankophro* (resplandor blanco radiante intenso).

En otros casos, estos aditivos se han incorporado a cierto tipo de papel para hacerlo fluorescente con el propósito de dificultar su falsificación y evitar fraudes al sistema postal o monetario (Figura 2.4).

Actualmente, el fenómeno de fluorescencia es relevante en el desarrollo de nuevos materiales láseres, diodos emisores de luz y materiales fluorescentes utilizados en lámparas y tubos de televisión. Las impurezas y los defectos dentro del material han sido identificados también utilizando instrumentos fluorométricos. En lo que refiere a las aplicaciones bioquímicas, los grupos químicos fluorescentes se usan para etiquetar compuestos en procesos inorgánicos.^[5]

El éxito de la fluorescencia como una herramienta de investigación en el estudio de la estructura y la dinámica de la materia o su utilización en sistemas vivos, se debe a la gran sensibilidad de las técnicas fluorométricas, la especificidad de las características de fluorescencia, debido al microambiente de la molécula emisora y su habilidad para brindar información espacial y temporal.

2.3 Polímeros fluorescentes

Durante las últimas décadas, ha habido una enorme demanda de materiales fluorescentes y la investigación sobre polímeros fluorescentes ha atraído gran atención científica debido a sus propiedades fascinantes e importante aplicación en los campos de materiales y vida científica.

Existen diferentes métodos para clasificar a los polímeros fluorescentes. Por ejemplo, basados en su solubilidad, los polímeros fluorescentes pueden dividirse en tres tipos: hidrofóbicos, hidrofílicos y anfifílicos.

El último progreso en la investigación sobre polímeros fluorescentes está enfocado en la formación y fotoluminiscencia de polímeros fluorescentes con nueva arquitectura.

Se han desarrollado varios métodos de diseño y síntesis de polímeros fluorescentes.^[6] Dentro de estas técnicas están:

- Polimerización de monómeros funcionales que contengan una unidad fluorescente.
- Utilización de compuestos fluorescentes como iniciador.
- Uso de compuestos fluorescentes como agentes de transferencia de cadena.
- Formación de un enlace químico entre grupos fluorescentes y polímeros.
- Polimerización de monómeros no fluorescentes funcionales.

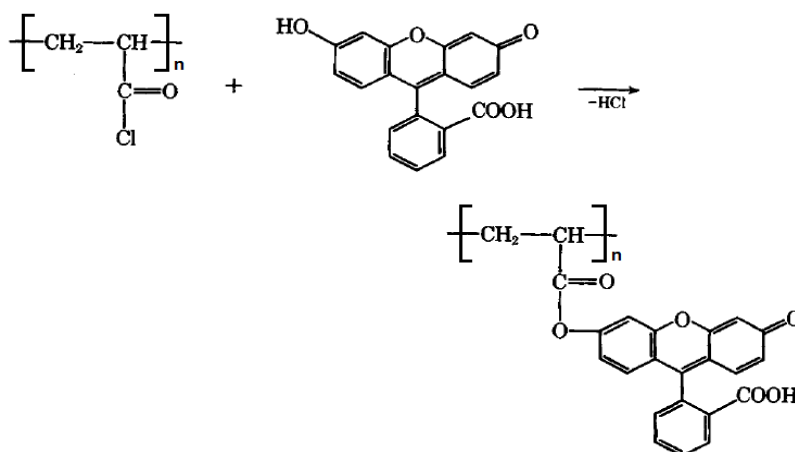
Los polímeros fluorescentes son macromoléculas funcionales con una enorme serie de aplicaciones importantes. Sus aplicaciones emergentes comprenden los campos de sondas fluorescentes, máquinas poliméricas inteligentes, quimiosensores fluorescentes, termómetros moleculares fluorescentes, formación de imágenes fluorescentes, portadores en la liberación de fármacos y muchos más usos.

La utilización de polímeros es conveniente debido al hecho de que son fácilmente procesables, pueden formarse con ellos partículas pequeñas y películas delgadas que pueden depositarse sobre fibras ópticas y guías de onda para la fabricación de sensores. Los sensores se colocan normalmente en una terminal de una fibra óptica y su luminiscencia es llevada a un detector que se encuentra en la otra terminal.

Estrategias avanzadas como el ensamblaje electrostático capa por capa y el autoensamblaje de copolímeros en bloque anfífilos que contienen cromóforos también se han utilizado para la formación de sistemas fluorescentes.^[6]

2.4 Polímeros con fluoresceína

Dentro de los primeros polímeros con fluoresceína reportados se encuentran los sintetizados por Kamogawa *et al.*,^[7] cuya preparación fue mediante la funcionalización con fluoresceína de polímeros formados a partir de cloruro de acrililoilo (Esquema 2.2).

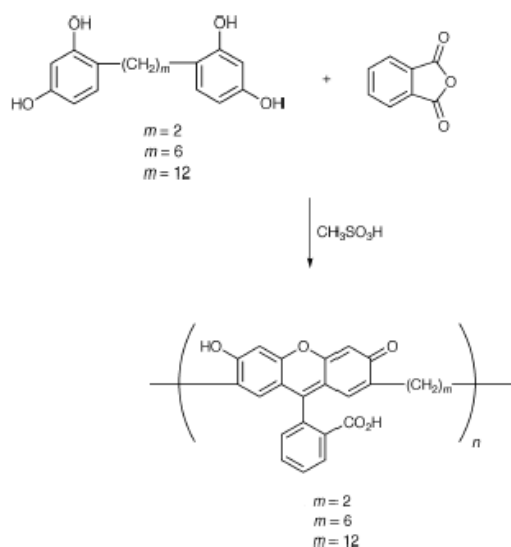


Esquema 2.2 Ruta de síntesis seguida por Kamogawa para formar polímeros fluorescentes.

Los polímeros obtenidos emitían una fluorescencia extremadamente sensible a la luz en presencia de agua o alcoholes.

Una forma muy interesante de obtener polímeros con una unidad de fluoresceína dentro de su cadena principal la desarrollaron Silcoff y sus colaboradores,^[10] este método de síntesis conlleva la formación de fluoresceína de manera simultánea, con el crecimiento de la cadena polimérica.

Para ello, se bifuncionalizó una cadena alquílica para obtener dos moléculas de resorcinol terminales. La longitud de la cadena espaciadora utilizada varió entre 2, 6 y 12 átomos de carbono.



Esquema 2.3 Síntesis de polímeros fluorescentes con la formación de fluoresceína y polimerizando de manera simultánea.

Basándose en la reacción clásica de formación de fluoresceína propuesta por Baeyer, la cadena bifuncionalizada se hizo reaccionar con anhídrido ftálico en ácido metansulfónico (Esquema 2.3), formándose de esta manera la fluoresceína y llevándose a cabo al mismo tiempo la polimerización.

Los polímeros obtenidos de esta manera fueron solubles en disolventes polares orgánicos, además presentaron básicamente las mismas características ópticas que la fluoresceína, con la ventaja de que poseen una mayor estabilidad fotoquímica que ésta.

2.4.1 Polímeros con fluoresceína como materiales de conversión de luminiscencia

Cuando se combina un diodo emisor de luz (LED), el cual posee una luz de onda corta, con un material luminiscente, el primero puede actuar como fuente primaria de luz y excitar al segundo para subsecuentes emisiones de luz de longitudes de onda más largas. El material luminiscente se conoce como material de conversión de luminiscencia (LUCO) y puede ser orgánico o inorgánico. El utilizar un material LUCO orgánico, en especial un polímero fluorescente, posee ventajas desde el punto de vista de minimizar costos, fácil fabricación y sintonía de color.

Uthirakumar *et al.*^[8] sintetizaron algunos poliésteres con unidades de fluoresceína en su estructura (Figura 2.6). Para ello, hicieron reaccionar la fluoresceína con cloruro de tereftaloilo, en presencia y en ausencia de bisfenol A, obteniéndose así polímeros y copolímeros por policondensación. En algunos casos los grupos hidroxilos terminales fueron protegidos utilizando cloruro de benzoilo.

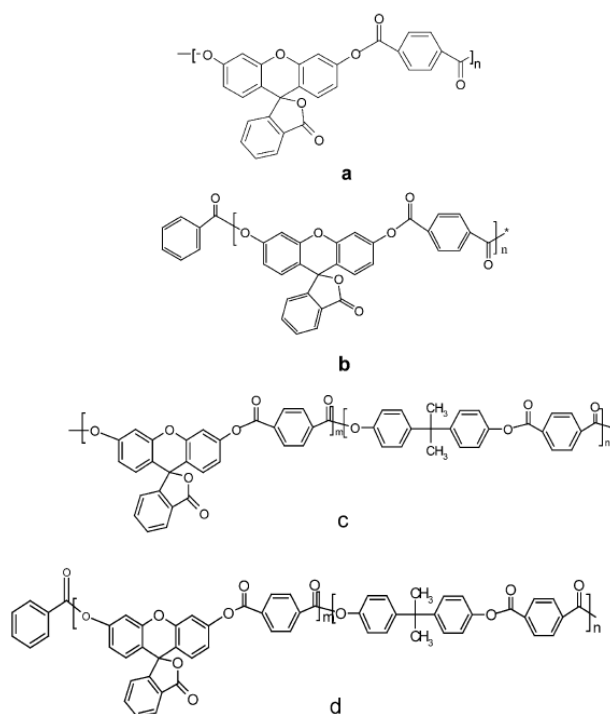


Figura 2.6 Diferentes polímeros fluorescentes sintetizados por Uthirakumar.

La determinación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC) indicó que los polímeros sintetizados fueron de bajo peso molecular. Cabe mencionar que en el caso de los polímeros donde se protegieron los hidroxilos terminales, los pesos moleculares fueron dos o tres veces mayores que los respectivos sin proteger. Sin embargo, cuando se obtuvieron los pesos moleculares por espectrometría de masas mediante la técnica MALDI-TOF, se encontró que no había una diferencia considerable entre los polímeros con grupos hidroxilo protegidos y los no protegidos. Esta discrepancia entre pesos moleculares, obtenidos por ambos métodos, se atribuye a una diferencia de conformación en disolución de los polímeros correspondientes.

El análisis termogravimétrico reveló que los polímeros obtenidos son más estables térmicamente que la molécula de fluoresceína por sí misma, además, se observó que estos polímeros son lo suficientemente estables como para ser utilizados en LUCO LEDs. También se observó que los polímeros protegidos presentan mayor estabilidad que los correspondientes no protegidos, esto se atribuye a una mayor rigidez debida a la introducción de los grupos benzoilo terminales. Los copolímeros presentaron una mayor estabilidad térmica que los polímeros, gracias a la rigidez que provee la parte debida al bisfenol A dentro de la cadena polimérica.

Además, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó que la presencia de los grupos benzoilo terminales provoca un aumento en la T_g de los polímeros, que puede ser debida a una mayor rigidez y una mayor restricción en la rotación de los grupos terminales.

El espectro de absorción de los polímeros fluorescentes formados es muy parecido al que presenta la fluoresceína. En cambio, en los espectros de fluorescencia y de fotoluminiscencia de polvos si existen diferencias, se puede observar que las bandas que presentan los polímeros están desplazadas hacia la región del azul en comparación con las bandas de la fluoresceína; esto se explica por la presencia de unidades no fluorescentes en las cadenas

poliméricas, lo cual prohíbe cualquier interacción cercana entre las unidades de fluoresceína.

Los polímeros sintetizados son materiales LUCO promisorios para la generación de luz blanca a partir de una fuente de luz azul.

2.4.2 Polímeros fluorescentes como láseres de colorantes en estado sólido

En años recientes, se ha dedicado un esfuerzo intensivo en impregnar colorantes orgánicos dentro de varias matrices sólidas, con el fin de obtener láseres de colorantes en estado sólido. (SSDL). Los SSDL's tienen ventajas sobre los láseres de colorantes líquidos, tales como: no volatilidad, no inflamabilidad, no toxicidad, compactibilidad y estabilidad mecánica. Estos materiales pueden ser obtenidos por la incorporación de colorantes láseres sobre una matriz sólida, incluyendo polímeros.^{[12], [49]}

Para el polímero dopado con colorante, la concentración de colorante debe mantenerse a bajos niveles (1-2% en peso) con el propósito de obtener una alta eficiencia de fluorescencia, debido a que la energía de transferencia intermolecular disminuye severamente la fluorescencia a concentraciones de colorante altas.

Para prevenir la interacción entre las unidades activas fluorescentes y con ello mejorar la eficiencia de fluorescencia y la autoextinción Li *et al.*^[9] sintetizaron dendrímeros de carbosilano capaces de encapsular moléculas de colorante alilo derivado de la fluoresceína (Figura 2.7). Una vez encapsulado el colorante, éste fue utilizado para dopar poli(metil metacrilato).

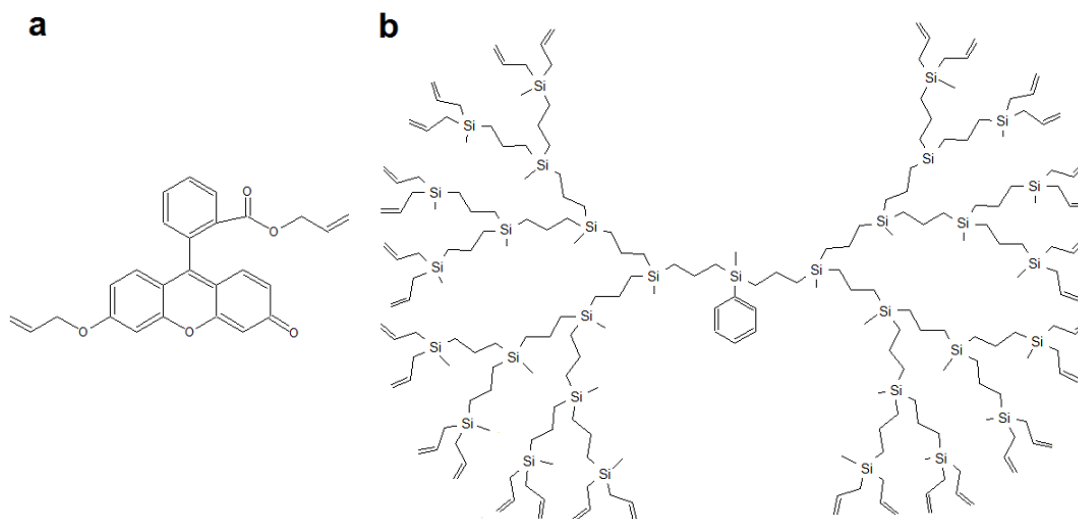


Figura 2.7 a) colorante de fluoresceína alílico y b) dendrímero de carbosilano sintetizados para dopar una matriz polimérica con un colorante fluorescente.

Se formó un láser tipo sándwich al introducir una película de polímero dopado en una cavidad de resonancia, que estuvo compuesta por dos piezas de materiales de brecha de banda fotónica (PBG) y se observó la actividad láser (Figura 2.8).

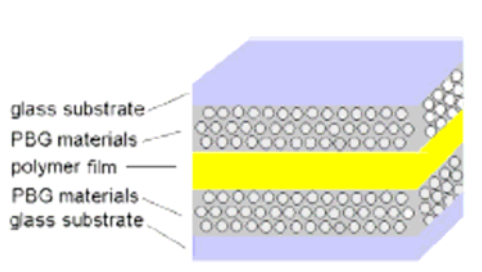


Figura 2.8 Láser de colorante en estado sólido tipo sándwich.

El estudio de absorción a diferentes concentraciones indicó que la absorbancia crece conforme aumenta la concentración de colorante presente en las películas. En cambio, en el estudio de fluorescencia se observa que la intensidad sólo aumentan al incrementar la cantidad de dopante hasta cierta concentración, en la cual existe una saturación de la intensidad de fluorescencia causado por una absorción interna significativa, además de la agregación de moléculas de colorante (Figura 2.9).

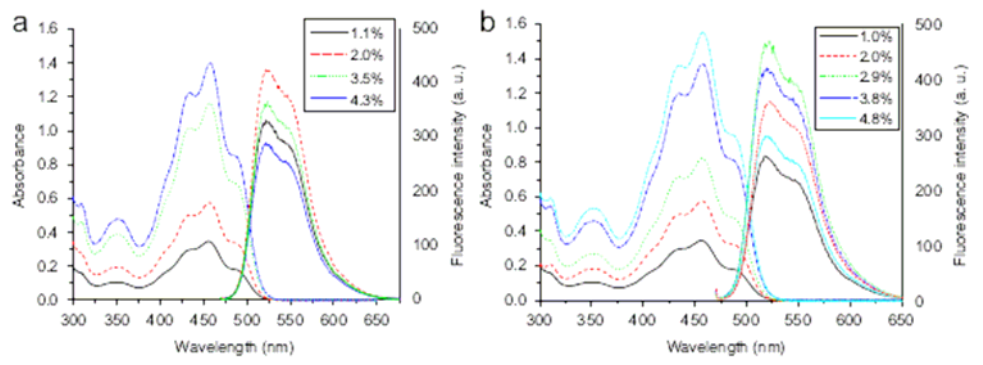


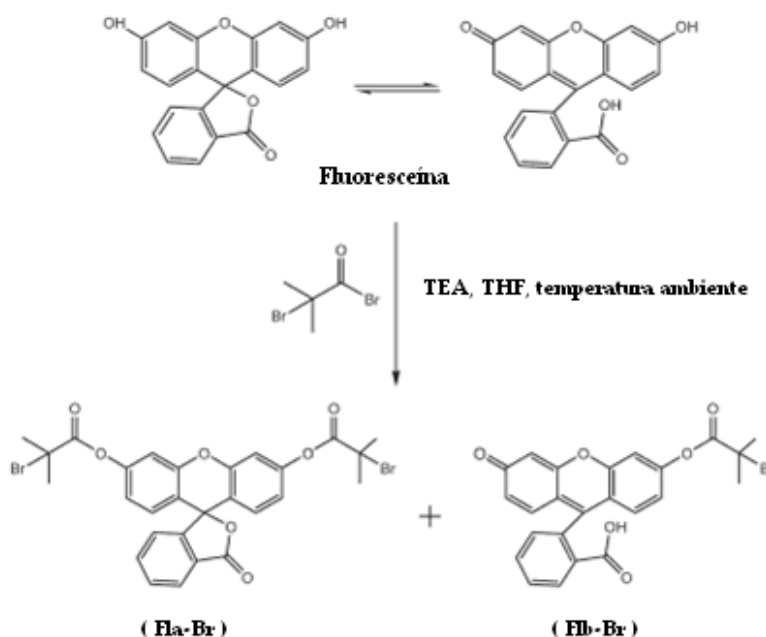
Figura 2.9 Espectros de absorción y fluorescencia de a) películas de alil-FL/PMMA y b) películas de alil-FL/dendrímtero/PMMA.^[9]

Las películas dopadas con colorante encapsulado presentan una saturación de fluorescencia a una mayor concentración de colorante. Además, se alcanzó un máximo en la intensidad de fluorescencia de mayor valor que el alcanzado por las películas dopadas con colorante sin encapsular.

2.4.3 Síntesis de polímeros con fluoresceína vía ATRP

Una manera de controlar los pesos moleculares y de obtener una estructura bien definida en polímeros fluorescentes fue estudiada por Li y sus colaboradores.^[17] Su trabajo se basó en copolimerizar metil metacrilato (MMA) con monómeros derivados de fluoresceína vía polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).

Se obtuvieron dos monómeros derivados de fluoresceína, uno bifuncionalizado y otro monofuncionalizado. Dichos compuestos fueron sintetizados mediante la condensación de fluoresceína y bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo (Esquema 2.4). La polimerización de MMA por ATRP se llevó a cabo utilizando los monómeros de fluoresceína como iniciadores funcionales y CuBr/PMDETA como catalizador.



Esquema 2.4 Monómeros formados mediante la condensación de fluoresceína y bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo.

Las polidispersidades alcanzadas mediante esta técnica fueron relativamente pequeñas, todas ellas menores a 1.42, cuando la conversión de monómero fue por arriba de 90%, lo cual es indicio de que la polimerización se realizó de manera controlada.

En el presente trabajo se busca sintetizar nuevos monómeros derivados de fluoresceína que puedan ser copolimerizados con monómeros acrílicos comerciales vía radicalaria para formar polímeros que contengan unidades de fluoresceína en la cadena polimérica principal. Se espera que dichos monómeros presenten una solubilidad mayor que la fluoresceína lo cual permita una obtención más sencilla de los polímeros deseados.

El propósito de incorporar las unidades de fluoresceína de manera covalente en los polímeros es obtener materiales que muestren mayor estabilidad térmica y que mantengan propiedades ópticas similares a las de los homopolímeros con fluoresceína dispersa correspondientes.

Objetivo

Sintetizar nuevos polímeros acrílicos tipo peine y reticulados que contengan unidades de fluoresceína en su estructura, para su posible futura utilización como recubrimientos fluorescentes.

Objetivos particulares

- Sintetizar el metacrilato y el dimetacrilato de fluoresceína para ser empleados como monómeros fluorescentes.
- Copolimerizar los monómeros derivados de fluoresceína sintetizados con cuatro diferentes monómeros acrílicos comerciales.
- Estudiar las propiedades térmicas y ópticas de los copolímeros obtenidos.
- Comparar las propiedades presentadas por los copolímeros fluorescentes con aquellas presentadas por los homopolímeros correspondientes con fluoresceína dispersa en su matriz.

Desarrollo Experimental

El presente trabajo de tesis fue elaborado de acuerdo al siguiente diagrama de actividades desarrollado por etapas:

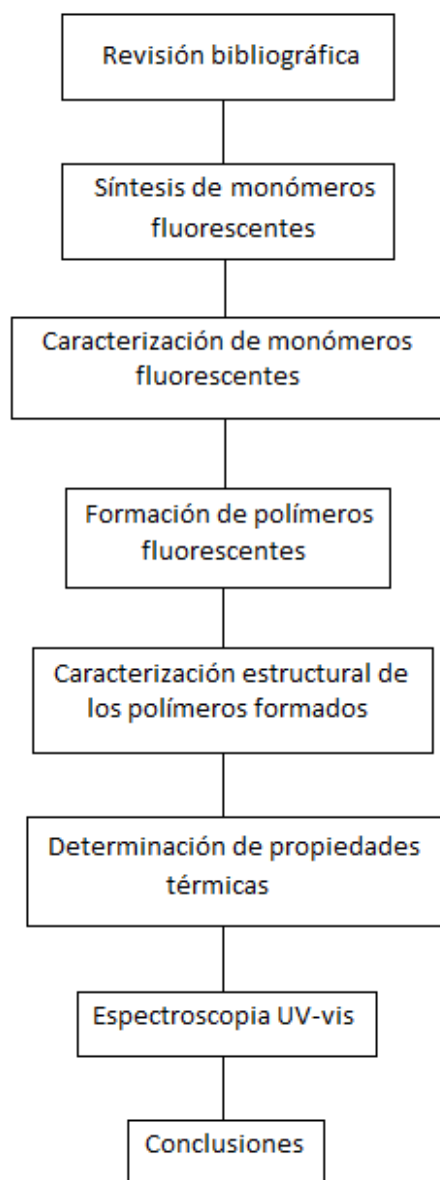


Figura 4.1 Diagrama de bloques de la experimentación realizada en este proyecto de tesis.

4.1 Condiciones generales

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de Aldrich y se utilizaron como se recibieron, sin purificación previa.

- Fluoresceína, con peso molecular de 332.31 g/mol
- Trietilamina, $\rho = 0.726$ g/mL
- Cloruro de metacrilato, $\rho = 1.08$ g/mL
- Hidroquinona
- 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo), conocido como AIBN
- Etilenglicol fenil éter metacrilato, contiene 150-250 ppm de hidroquinona como inhibidor
- Etilenglicol fenil éter acrilato, contiene 100 ppm de hidroquinona como inhibidor
- Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato, M_n promedio= 475, contiene 100 ppm de MEHQ y 200 ppm de BHT como inhibidores, 1.08 g/mL at 25 °C.
- Poli(etilenglicol) metil éter acrilato, M_n promedio= 480, contiene 100 ppm de BHT y 100 ppm de MEHQ como inhibidores, 1.09 g/mL at 25 °C.

A continuación se presentan los disolventes empleados:

- Tetrahidrofurano (THF)⁽²⁾
- Cloroformo⁽¹⁾
- Acetona⁽¹⁾
- Metanol⁽¹⁾
- Hexano⁽¹⁾
- Dimetilsulfóxido (DMSO)⁽²⁾
- Tolueno⁽²⁾

(1) Comprados de Tecsiquim

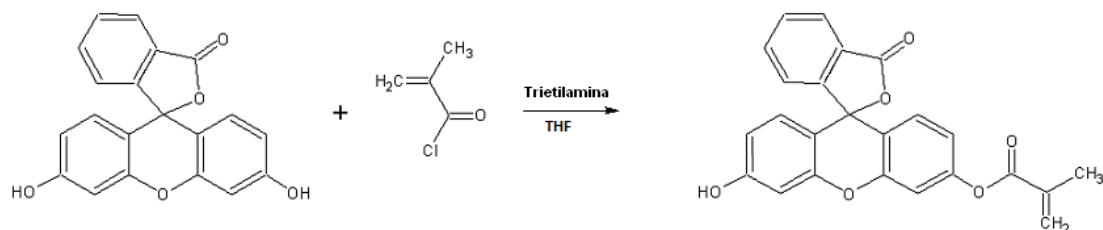
(2) Comprados de Aldrich

Los monómeros obtenidos se disolvieron en CH₃OH grado espectrofotométrico marca Aldrich para analizarlos mediante espectroscopia UV-Vis y espectroscopia de fluorescencia. Los espectros FT-IR se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 6700, provisto de un detector ATR Modelo Smart Orbit. Los espectros de ¹H-RMN y de ¹³C-RMN de los monómeros en solución y de los polímeros en gel, se realizaron en espectrofotómetro Bruker Avance 400, operado a 400 MHz.

Las propiedades térmicas de los compuestos tales como estabilidad térmica (T₁₀), se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un aparato Hi-Res TGA 2950 Instrument, de 0 a 600°C. La temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), en un aparato Jeol modelo JSM-70, con un equipo de análisis de imágenes Quantiment 500 de Leica, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los espectros de absorción de los polímeros se registraron en un espectrómetro UNICAM UV-300. La preparación de las muestras para cada polímero se llevó a cabo polimerizando entre dos cubreobjetos, el estudio se realizó haciendo pasar el haz de luz en forma perpendicular a cada placa. Los espectros de emisión de las muestras en estado sólido se determinaron en un fluorímetro Cary Eclipse de la marca Varian a una temperatura de trabajo de (21±1 °C).

4.2 Síntesis de monómeros derivados de fluoresceína

4.2.1 Síntesis del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA)



Esquema 4.1 Síntesis del metacrilato de fluoresceína.

Para la preparación de este monómero, se disolvió fluoresceína (0.332 g, 1 mmol) en THF anhidro (100 mL). Una vez disuelta la fluoresceína la mezcla se enfrió en baño de hielo y se adicionó trietilamina (0.108 g, 1.07 mmol), (150 μ L).

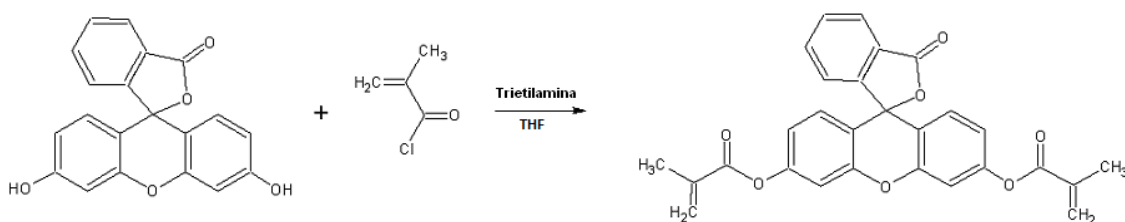
Por otro lado, en un embudo de adición, se disolvió cloruro de metacrilato (0.108 g, 1.03 mmol), (100 μ L) en THF anhidro (5 mL). Esta mezcla se añadió gota a gota a la disolución de fluoresceína previamente preparada. Una vez concluida la adición, el sistema se purgó, realizando varios ciclos N₂-vacío para mantener una atmósfera inerte. La mezcla de reacción se dejó en el baño de hielo con agitación vigorosa por una hora y posteriormente se dejó reaccionar a temperatura ambiente por otras 23 h. El avance de la reacción fue monitoreado por cromatografía en capa fina (CCF) a las 1, 3 y 24 h de reacción.

Después de 24 h, se eliminó el disolvente con ayuda de un rotavapor a 40 °C. El producto obtenido se redisolvió en la cantidad mínima de cloroformo, se filtró y se purificó por cromatografía en columna, utilizando inicialmente cloroformo como eluyente. La polaridad se fue incrementando hasta terminar de eluir con una mezcla cloroformo-acetona en una proporción 97:3 (v/v).

Las fracciones obtenidas se concentraron a presión reducida, obteniéndose así un sólido amarillo fino (0.292 g, 0.73 mmol) equivalente a un rendimiento de

73%. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 8.05-8.04 (d, J =7.3, 1H), 7.66-7.64 (m, 2H), 7.15-7.13 (d, J =9.5, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.73-6.72 (m, 1H), 6.67-6.65 (d, J =8.6, 1H), 6.57-6.54 (dd, J =8.6, 2.1, 1H), 6.39 (s, 1H), 5.82 (s, 1H), 2.09 (s, 3H) ppm. ^{13}C RMN (DMSO-d_6 , 400 MHz) δ = 169.13 (1C, C^x), 165.42 (1C, C^d), 160.13 (1C, C^m), 152.73 (1C, C^r), 152.41 (1C, C^e), 152.01 (1C, C^k), 151.64 (1C, C^j), 136.34 (1C, C^t), 135.40 (1C, C^b), 130.84 (1C, C^o), 129.55 (1C, C^s), 129.46 (1C, C^u), 128.81 (1C, C^c), 126.19 (1C, C^w), 125.32 (1C, C^v), 124.44 (1C, C^g), 118.57 (1C, C^h), 117.07 (1C, C^f), 113.59 (1C, C^n), 110.86 (1C, C^i), 109.57 (1C, C^p), 102.78 (1C, C^l), 82.53 (1C, C^q), 18.41 (1C, C^a) ppm. IR (ATR): 3391 (s; OH), 3070 (s; CH), 1764 (s; C=O), 1736 (s; C=O), 1612, 1464, 1426 (s; anillo aromático), 1247, 1115 (s; C-O) y 1165 (s; C-O) cm^{-1} .

4.2.2 Síntesis del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA)



Esquema 4.2 Síntesis del dimetacrilato de fluoresceína.

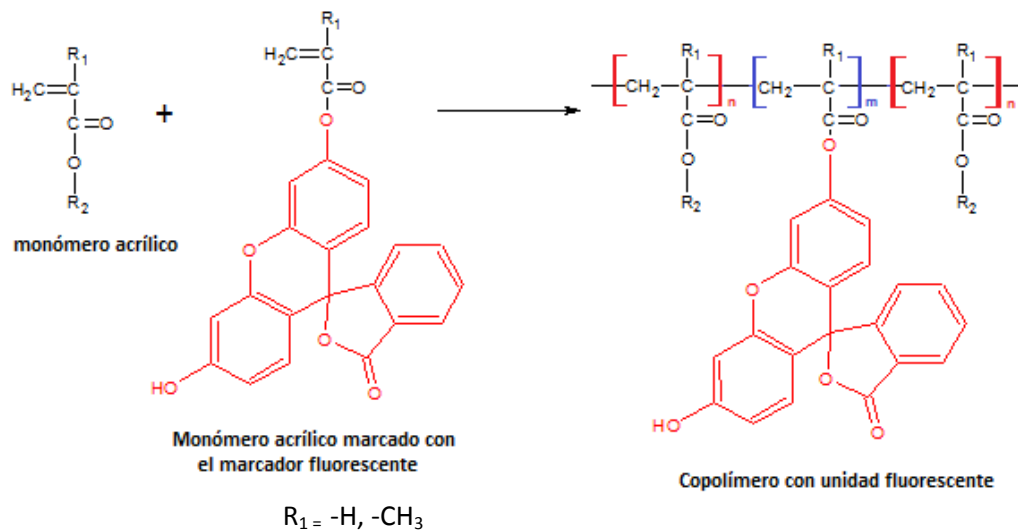
Se colocó fluoresceína (0.332 g, 1 mmol) en un matraz bola de dos bocas y se añadió THF anhídrido (100 mL). La solución se mezcló con agitación constante y se colocó en un baño de hielo. Posteriormente, se adicionó trietilamina (0.362 g, 3.58 mmol), (500 μL). Con la ayuda de un embudo de adición se agregó cloruro de metacrililoilo (0.269 g, 2.57 mmol), (250 μL) gota a gota previamente disuelto en THF (5 mL). Una vez terminada la adición, el sistema se purgó con nitrógeno para llevar a cabo la reacción bajo atmósfera inerte. La mezcla se dejó reaccionar durante una hora en el baño de hielo y posteriormente por 19 h a temperatura ambiente.

Terminado el tiempo de reacción, se adicionó hidroquinona en trazas y se llevó el matraz a un baño de hielo, posteriormente se eliminó el disolvente a temperatura ambiente en el rotavapor. El producto crudo obtenido se redisolvió en cloroformo (3 mL) se filtró y se purificó mediante cromatografía en columna. La elución se realizó usando una mezcla cloroformo-acetona 99:1 (v/v). La solución del producto puro se concentró a presión reducida. Se obtuvo el producto deseado (0.358 g, 0.76 mmol) en forma de cristales transparentes, lo que equivale a un rendimiento del 77%. ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 8.07 (d, $J=7.1$, 1H), 7.71-7.66 (m, 6.5, 2H), 7.21 (t, $J=8.1$, 1H), 7.15 (s, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.87 (s, 2H), 6.80 (m, 1H), 6.38 (s, 2H), 5.81 (s, 2H), 2.08 (s, 6H) ppm. ^{13}C RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 169.14 (1C, C^r), 165.26 (2C, C^d), 152.97 (1C, C^l), 152.35 (2C, C^e), 151.62 (2C, Cⁱ), 136.55 (1C, Cⁿ), 135.31 (2C, C^b), 130.11 (1C, C^o), 130.06 (1C, C^m), 128.96 (2C, C^c), 126.12 (1C, C^q), 125.24 (1C, C^p), 124.11 (2C, C^g), 117.93 (2C, C^h), 116.39 (2C, C^f), 110.47 (1C, C^j), 81.13 (1C, C^k), 18.37 (1C, C^a) ppm. IR (ATR): 3075 (s; CH), 3022 (s; CH), 2962 (s; CH), 1770 (s; C=O), 1739 (s; C=O), 1613, 1493, 1421 (s; anillo aromático), 1240, 1120 (s; C-O) y 1156 (s; C-O) cm^{-1} .

4.3 Síntesis de polímeros con unidades de fluoresceína

La síntesis de los polímeros se realizó mediante la copolimerización de uno de los monómeros de fluoresceína previamente sintetizados en presencia de un monómero acrílico, utilizando 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador radicalario.

Como condiciones generales de reacción, las copolimerizaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 60 °C, bajo atmósfera inerte y en ausencia de luz con un tiempo de reacción de 90 h.^[11] A continuación (Esquema 4.3) se presenta la reacción general de las copolimerizaciones realizadas:

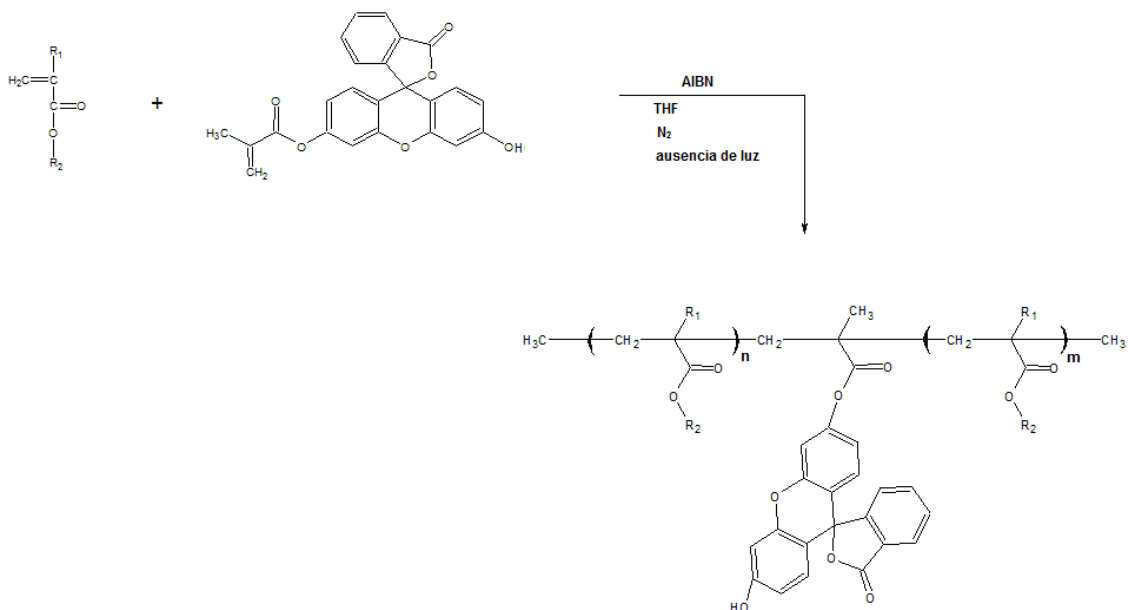


Esquema 4.3 Reacción general de copolimerización de un monómero acrílico y uno marcado con un grupo fluorescente.

Los monómeros acrílicos utilizados fueron los siguientes:

| Monómero acrílico | Estructura |
|--|-----------------|
| Etilenglicol fenil éter metacrilato EGFEM | |
| Etilenglicol fenil éter acrilato EGFEA | |
| Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato PEMEM | $M_n = 475$ |
| Poli(etilenglicol) metil éter acrilato PEMEA | $M_n = 480$ |

4.3.1 Síntesis de copolímeros utilizando Flu-MA como comonómero



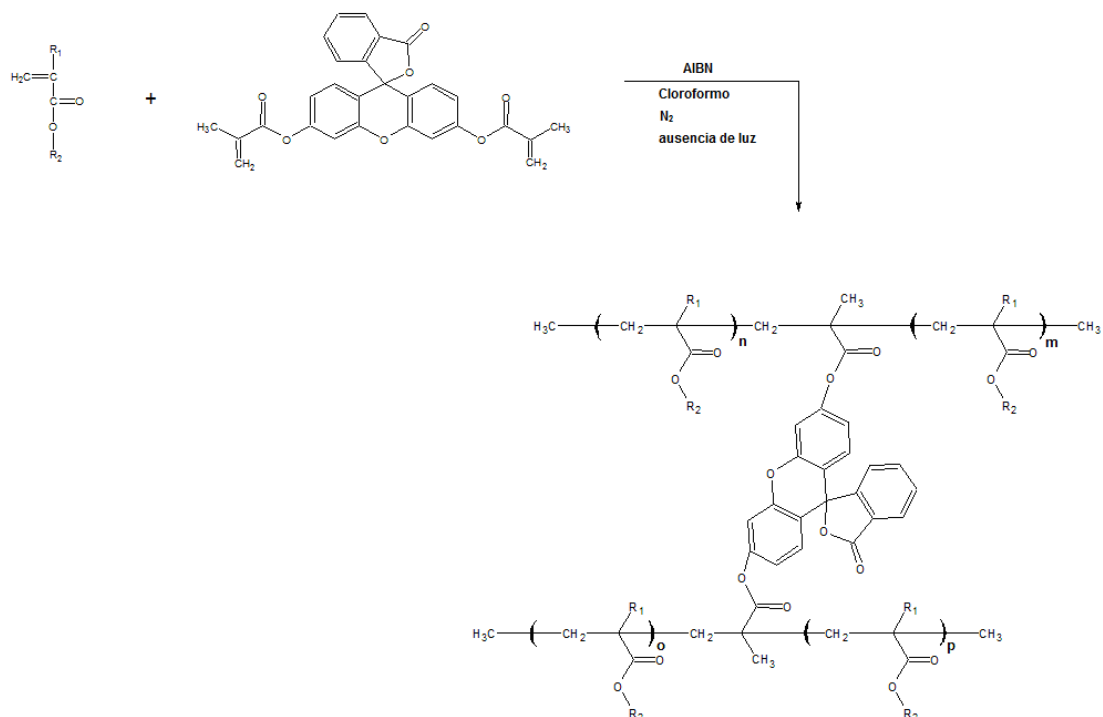
Esquema 4.4 Diagrama general de la síntesis de copolímeros con metacrilato de fluoresceína (Flu-MA)

Para la preparación de estos polímeros, se disolvió Flu-MA (0.0256 g, 0.0641 mmol) en THF (4 mL) y posteriormente se añadió monómero acrílico (500 μL).

| 500 μL | Mmol |
|-------------------|-------|
| EGFEM | 2.61 |
| EGFEA | 2.87 |
| PEMEM | 1.137 |
| PEMEA | 1.135 |

A cada mezcla, se adicionaron 20 mg (0.12 mmol) de AIBN y se conectó un refrigerante cubierto con aluminio. La reacción se dejó bajo atmósfera inerte, calentando en un baño de aceite a una temperatura de 60 °C, durante 90 h. Para poli(EGFEA-co-Flu-MA): ^1H RMN (400 MHz) δ = 8.02 (1H), 7.58 (2H), 7.27 (36H), 6.90 (55H), 4.35 (35H), 4.05 (38H), 2.51 (19H), 1.71 (22H) ppm.

4.3.2 Síntesis de copolímeros con Flu-DMA



Esquema 4.5 Diagrama general de síntesis de copolímeros con dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA).

Esta serie de polímeros se preparó disolviendo Flu-DMA (0.030 g, 0.0641 mmol) en cloroformo (4 mL). Ya disuelto el monómero, se agregó monómero acrílico (500 μL) y AIBN (0.02 g, 0.12 mmol). El matraz se cubrió con papel aluminio y se le colocó un refrigerante. La mezcla de reacción se dejó reaccionar a 60 $^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno durante 90 h. Para poli(EGFEA-co-Flu-DMA): ^1H RMN (400 MHz) δ = 8.06 (1H), 7.64 (2H), 7.27 (33H), 6.90 (46H), 4.39 (30H), 4.05 (28H), 2.49 (16H), 1.70 (23H) ppm.

4.3.3 Síntesis de polímeros acrílicos con fluoresceína dispersa

Se disolvió fluoresceína (0.0213 g, 0.0641 mmol) en THF (4 mL) y se adicionó monómero acrílico (500 μL) y AIBN (0.02 g, 0.12 mmol) como iniciador radicalario. La mezcla se dejó reaccionar durante 90 h a 60 $^\circ\text{C}$ bajo atmósfera inerte y en ausencia de luz.

Adicionalmente, bajo las mismas condiciones de polimerización previamente descritas se sintetizaron los homopolímeros acrílicos sin presencia de fluoróforo, esto con el fin de tener un polímero de referencia o estándar, con el cual comparar los cambios producidos sobre el polímero debido a la presencia de las unidades fluorescentes.

4.4 Caracterización de monómeros derivados de fluoresceína y de polímeros con unidades de fluoresceína

Los polímeros obtenidos se sometieron a pruebas de solubilidad con el propósito de encontrar un par de disolventes adecuados para realizar su purificación. Se buscó también el disolvente en el cual fueran solubles para realizar posteriormente una adecuada caracterización. Los disolventes con los cuales se realizó dicho ensayo fueron:

- Tolueno
- THF
- Cloroformo
- DMSO
- Metanol
- Acetona

De manera general, los copolímeros formados son insolubles en los disolventes probados, aunque presentan cierto hinchamiento en cloroformo. Por esta razón, la purificación se realizó haciendo hinchar los copolímeros con cloroformo para después añadir metanol. Este procedimiento se repitió para cada polímero, hasta que al realizar el lavado con metanol la disolución ya no presentara turbidez.

La caracterización estructural de los monómeros y polímeros de fluoresceína se llevó a cabo por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN). Adicionalmente, los monómeros

sintetizados fueron estudiados por resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C RMN).

Por otra parte, a los polímeros formados se les evaluaron sus propiedades térmicas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además, se estudiaron sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción y emisión en el rango del UV-vis.

Resultados y discusión

En el presente trabajo de tesis, se sintetizaron dos nuevos monómeros derivados de la fluoresceína, los cuales se prepararon a partir de una reacción de esterificación de los grupos hidroxilos de la fluoresceína con cloruro de metacrililo, empleando trietilamina como base. Se obtuvieron el metacrilato y el dimetacrilato de fluoresceína, respectivamente. Dichos monómeros se copolimerizaron en presencia de cuatro diferentes monómeros acrílicos comerciales, para obtener una serie de nuevos polímeros fluorescentes. Las polymerizaciones se llevaron a cabo en disolución, utilizando AIBN como iniciador y THF o cloroformo como disolvente.

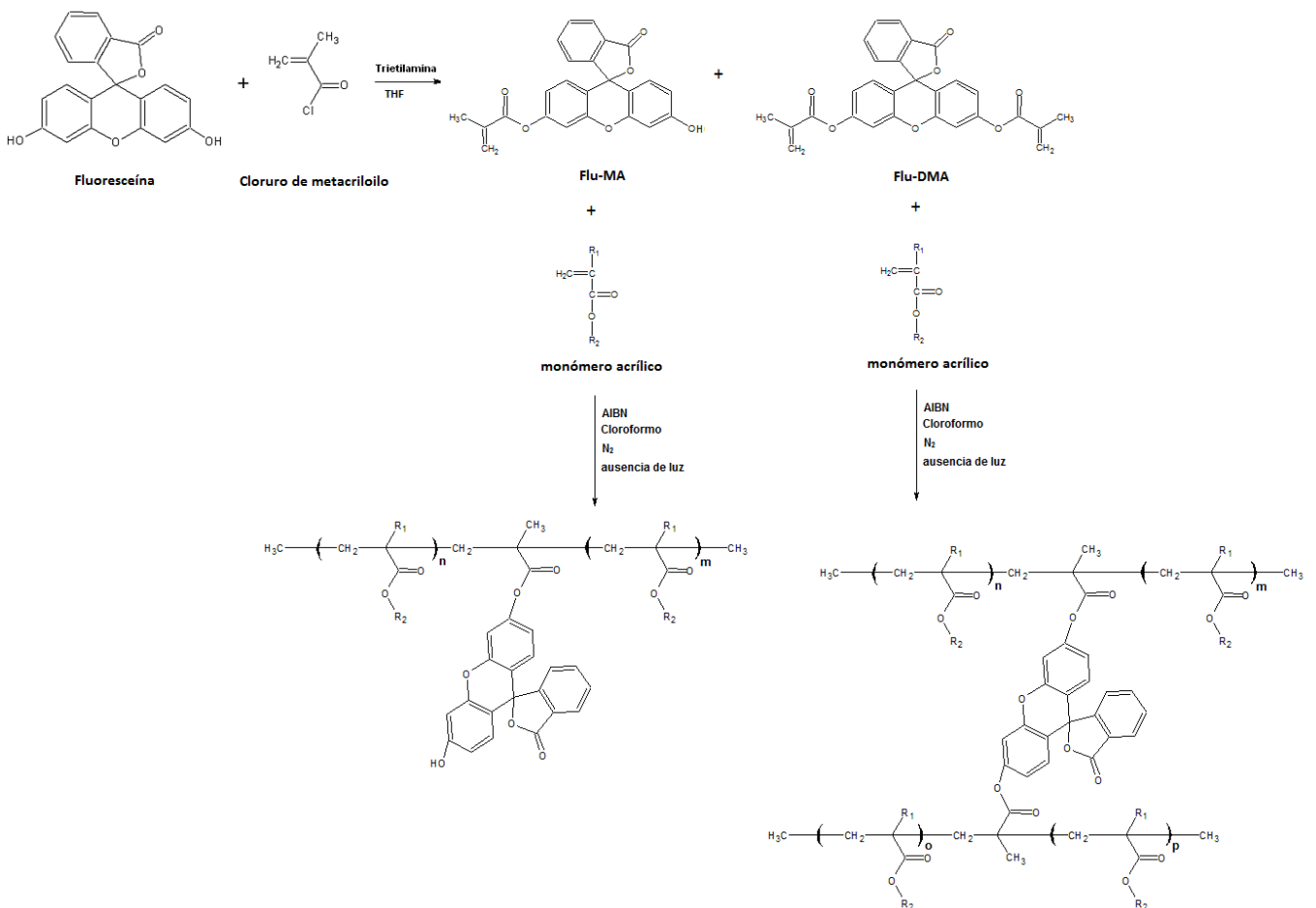


Figura 5.1 Diagrama general de la síntesis de monómeros y polímeros con fluoresceína.

5.1 Caracterización de monómeros de fluoresceína

Los monómeros derivados de fluoresceína obtenidos fueron caracterizados estructuralmente por medio de espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón ^1H RMN y de carbono ^{13}C RMN. Adicionalmente, se determinaron sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción y de emisión en el intervalo UV-vis en metanol.

5.1.1 Caracterización del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA)

Para llevar a cabo la síntesis del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA), se realizó una reacción de esterificación con cloruro de metacrililo sobre uno de los grupos hidroxilo de la fluoresceína, empleándose trietilamina como base. La fluoresceína y el cloruro de metacrililo fueron añadidos en cantidades equimolares. El producto se purificó por cromatografía en columna y se obtuvo un polvo amarillo con un rendimiento del 73%.

El espectro de FT-IR del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) se muestra en la Figura 5.2:

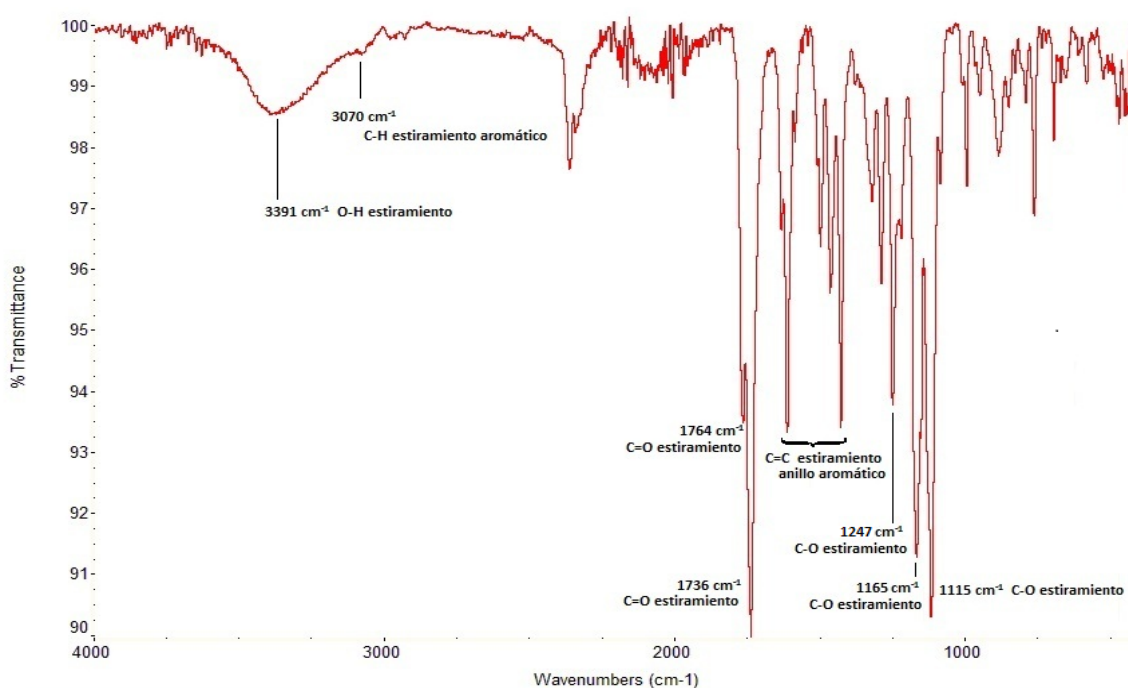


Figura 5.2 Espectro de FT-IR del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA).

Se puede observar una banda a 3391 cm^{-1} debida al grupo O-H, lo cual nos indica que la fluoresceína se monoesterificó con cloruro de metacrililo y aún permanece un grupo OH libre.

Por otro lado, a 3070 cm^{-1} se observa una señal débil producida por el estiramiento del enlace C-H en los anillos aromáticos. A 1764 y 1736 cm^{-1} se aprecian dos bandas debidas a carbonilos de diferente naturaleza, uno de ellos perteneciente al grupo metacrilato y el otro a la lactona del esqueleto de fluoresceína. Se distingue también una serie de bandas entre 1400 y 1610 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento C=C de anillos aromáticos. Adicionalmente, se pueden observar dos bandas intensas a 1247 y 1115 cm^{-1} debidas al enlace C-O del éster del metacrilato, mientras que, a 1165 cm^{-1} se encuentra una banda atribuida al enlace C-O de la lactona.^[21]

En la Figura 5.3 se presenta el espectro ^1H RMN del monómero metacrilato de fluoresceína:

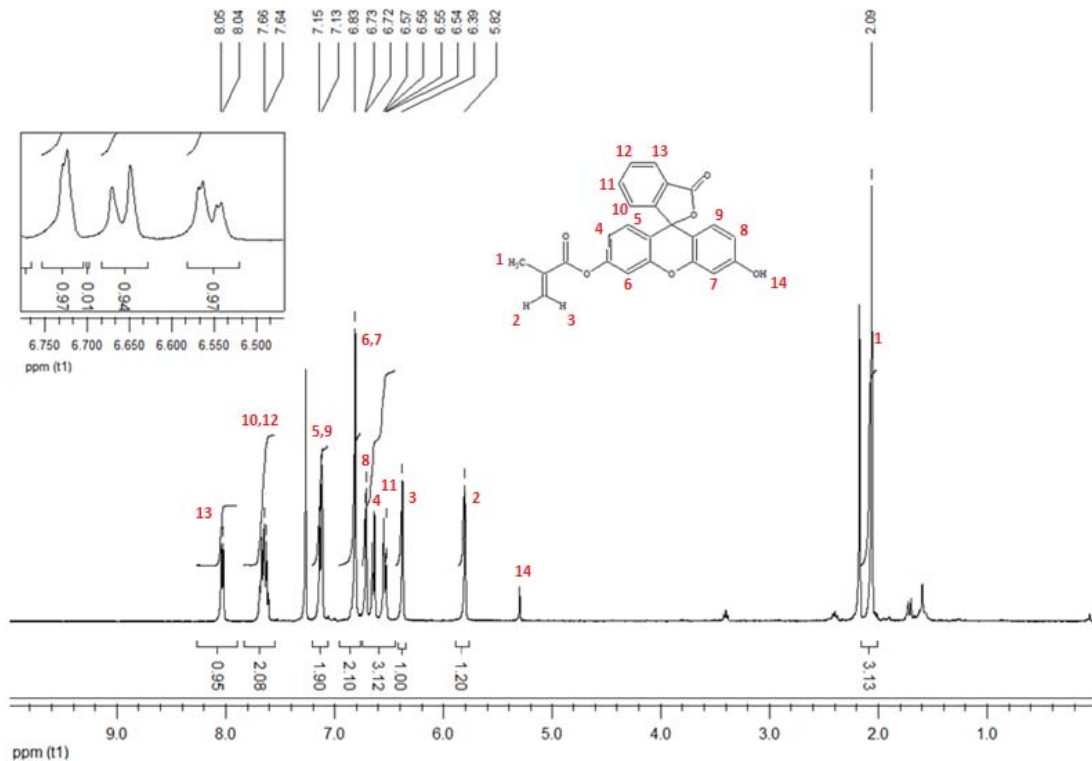


Figura 5.3 Espectro de ^1H RMN del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA).

En la región aromática, se observa una serie de señales a 8.05-8.04, 7.66-7.64, 7.15-7.13, 6.83, 6.73-6.72, 6.67-6.65 y 6.57-6.54 ppm, debidas a los protones aromáticos H¹³, (H¹⁰, H¹²), (H⁹, H⁵), (H⁷, H⁶), H⁸, H⁴ y H¹¹ presentes en el monómero.

Por otro lado en la región vinilica, se distinguen 2 señales, una a 6.39 ppm y otra a 5.82 ppm, pertenecientes a los protones 2 y 3 respectivamente. La señal a 5.82 ppm se atribuye al protón que se encuentra en la posición *trans* al carbonilo del metacrilato, mientras que, la señal que aparece a 6.39 ppm se asigna al protón en posición *cis* respecto al mismo. Finalmente, se observa una señal a 2.1 ppm, debida a los protones del metilo del grupo metacrilato.^[21]

El espectro de ¹³C RMN del Flu-MA se muestra en la Figura 5.4, en él se pueden distinguir a 169.13 y 165.42 ppm las señales debidas a dos diferentes tipos de carbonilo, uno de ellos perteneciente a la lactona del esqueleto de fluoresceína y el otro al metacrilato.

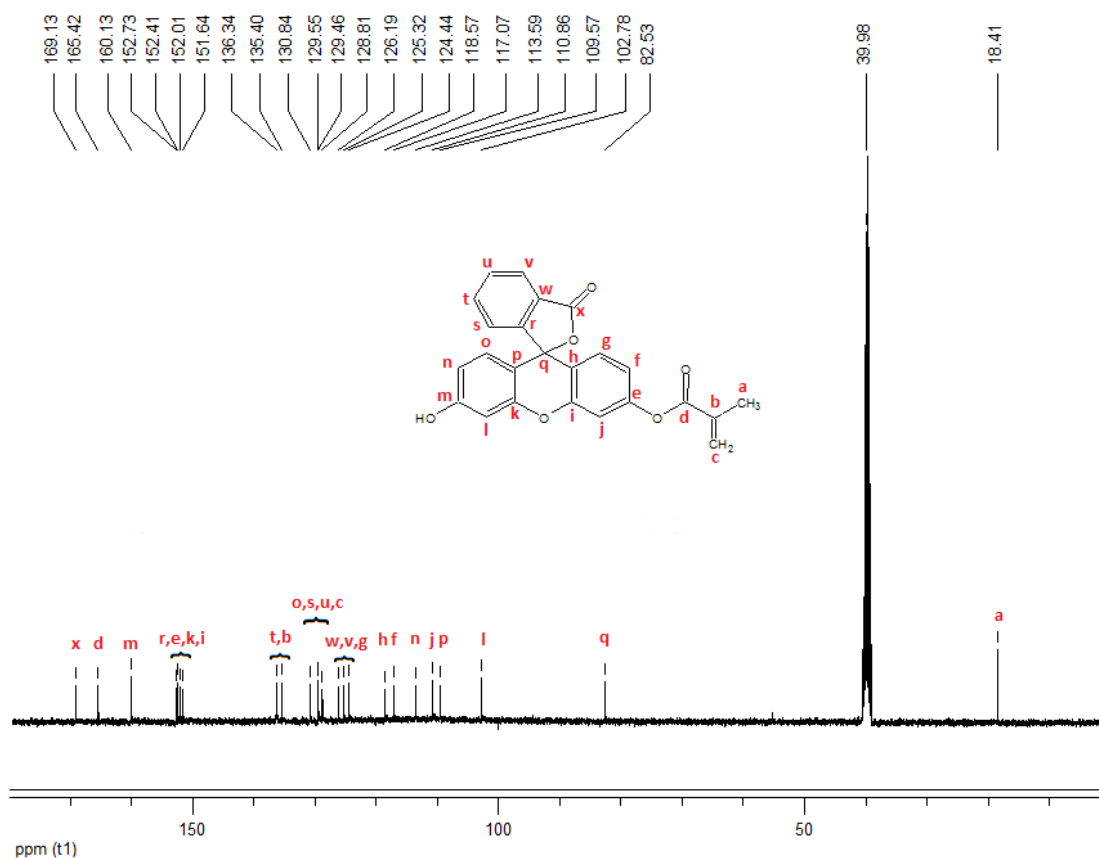


Figura 5.4 Espectro de ¹³C RMN del metacrilato de fluoresceína (Flu-MA).

Se observan 18 señales producidas por los carbonos aromáticos C^m, C^r, C^e, C^k, Cⁱ, C^t, C^o, C^s, C^u, C^w, C^v, C^g, C^h, C^f, Cⁿ, C^j, C^p y C^l de la parte de fluoresceína y que aparecen a 160.13, 152.73, 152.41, 152.01, 151.64, 136.34, 130.84, 129.55, 129.45, 126.19, 125.32, 124.44, 118.57, 117.07, 113.59, 110.85, 109.57 y 102.78 ppm, respectivamente. Los carbonos C^c y C^b del doble enlace en el metacrilato se distinguen a 135.40 y 128.81 ppm, mientras que el carbono C^a del metilo aparece a 18.41 ppm.^[21]

5.1.2 Caracterización del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA)

El dimetacrilato de fluoresceína se obtuvo mediante la esterificación de los dos grupos hidroxilos de la fluoresceína con cloruro de metacrililoilo, utilizando como base trietilamina. El cloruro de metacrililoilo se empleó en una razón estequiométrica de 3:1 con respecto a la fluoresceína.

Antes de purificar el producto fue necesario agregar hidroquinona a la mezcla para inhibir la polimerización en el momento de concentrar dicha mezcla en el rotavapor. La purificación se realizó por cromatografía en columna, el producto final fue obtenido en forma de cristales transparentes con un rendimiento del 76%.

El espectro FT-IR del monómero dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA), (Figura 5.5) muestra una banda de intensidad baja en 3075 cm⁻¹ que se atribuye al estiramiento del enlace C-H de anillos aromáticos. En 3022 cm⁻¹ se aprecia una banda debida al estiramiento del enlace C-H en la doble ligadura de los grupos metacrilato.

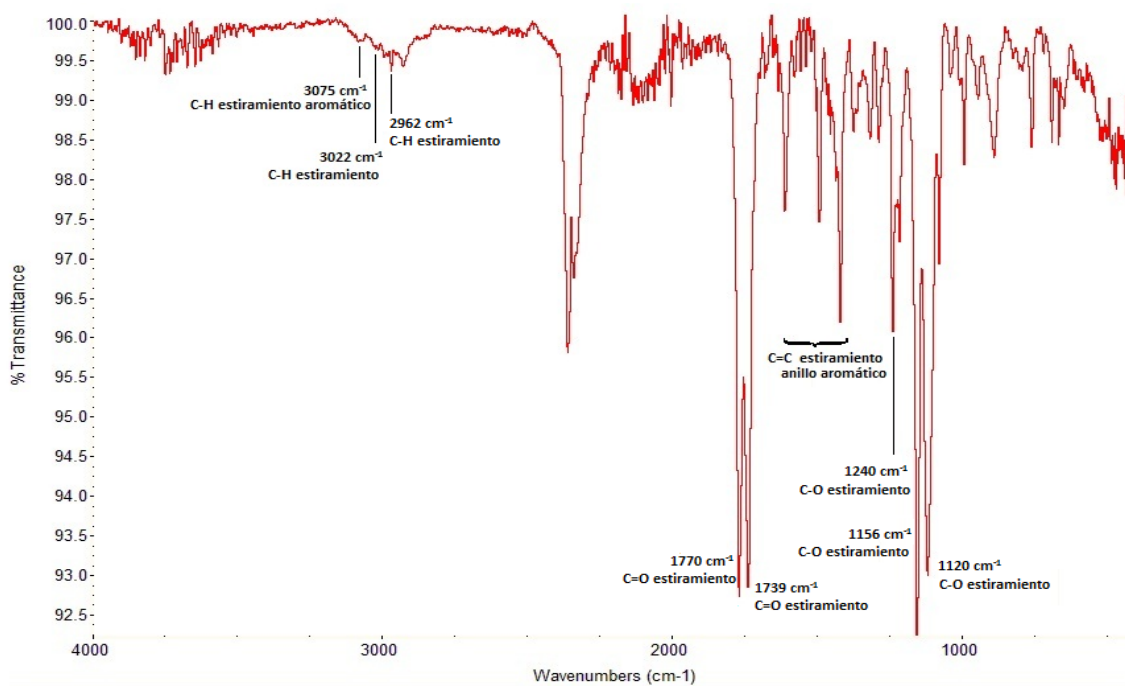


Figura 5.5 Espectro de FT-IR del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA).

También se observan dos bandas de intensidad similar a 1770 y 1739 cm^{-1} , las cuales nos indican la existencia de dos tipos de carbonilo diferentes, uno de ellos presente en los grupos metacrilato y el otro en la lactona de la fluoresceína.

Por otro lado, podemos observar tres bandas entre 1610 y 1400 cm^{-1} , producidas por el estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ de los anillos aromáticos de la fluoresceína. A 1240 y 1129 cm^{-1} se distinguen dos bandas intensas debidas al enlace $\text{C}-\text{O}$ de los metacrilatos, mientras que, a 1156 cm^{-1} se observa una banda debida al enlace $\text{C}-\text{O}$ de la lactona.

El espectro ^1H RMN del monómero dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA) se muestra en la Figura 5.6. En la región aromática, se puede observar una serie de señales a 8.07 , $7.71\text{-}7.66$, $7.21\text{-}7.10$, 6.87 y 6.80 ppm debidas a los protones H^{13} , (H^{12} , H^{10}), (H^9 , H^8, H^5 , H^4), (H^7 , H^6) y H^{11} presentes en los anillos aromáticos de la fluoresceína. Se puede apreciar un leve desplazamiento hacia campos más bajos con respecto al monómero monoesterificado Flu-MA.

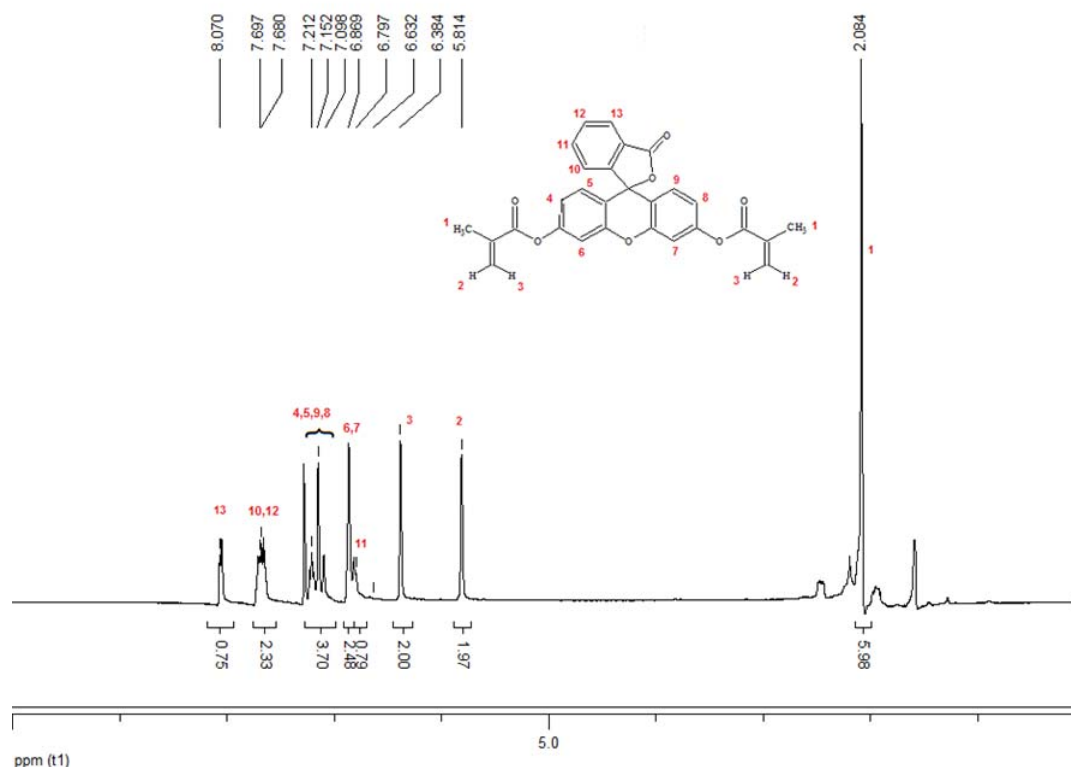


Figura 5.6 Espectro de ^1H RMN del dimetacrilato de fluoresceína.

Por otro lado, en la región vinílica, aparecen dos señales a 6.38 y 5.81 ppm debidas a los protones del doble enlace presente en la parte del grupo funcional metacrilato, donde el protón H^3 que se encuentra en posición cis al grupo carbonilo aparece a campos más bajos. Finalmente a 2.08 ppm se observa un singlete debido a los protones H^1 del metilo del metacrilato.

En el espectro de ^{13}C RMN del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA), (Figura 5.7), se aprecian a 169.14 y 165.26 ppm las señales producidas por los carbonos de carbonilo C^r y C^d . También se observan 12 señales a 152.97, 152.35, 151.62, 136.55, 130.11, 130.06, 126.12, 125.24, 124.11, 117.93, 116.39 y 110.47 ppm, debidas a los carbonos aromáticos C^l , C^e , C^i , C^n , C^o , C^m , C^q , C^p , C^g , C^h , C^f y C^j .

Las señales de los carbonos C^b y C^c de la doble ligadura presente en los metacrilatos aparecen a 135.31 y 128.96 ppm, respectivamente. Por otra parte los carbonos pertenecientes a los metilos producen una señal a 18.37 ppm.

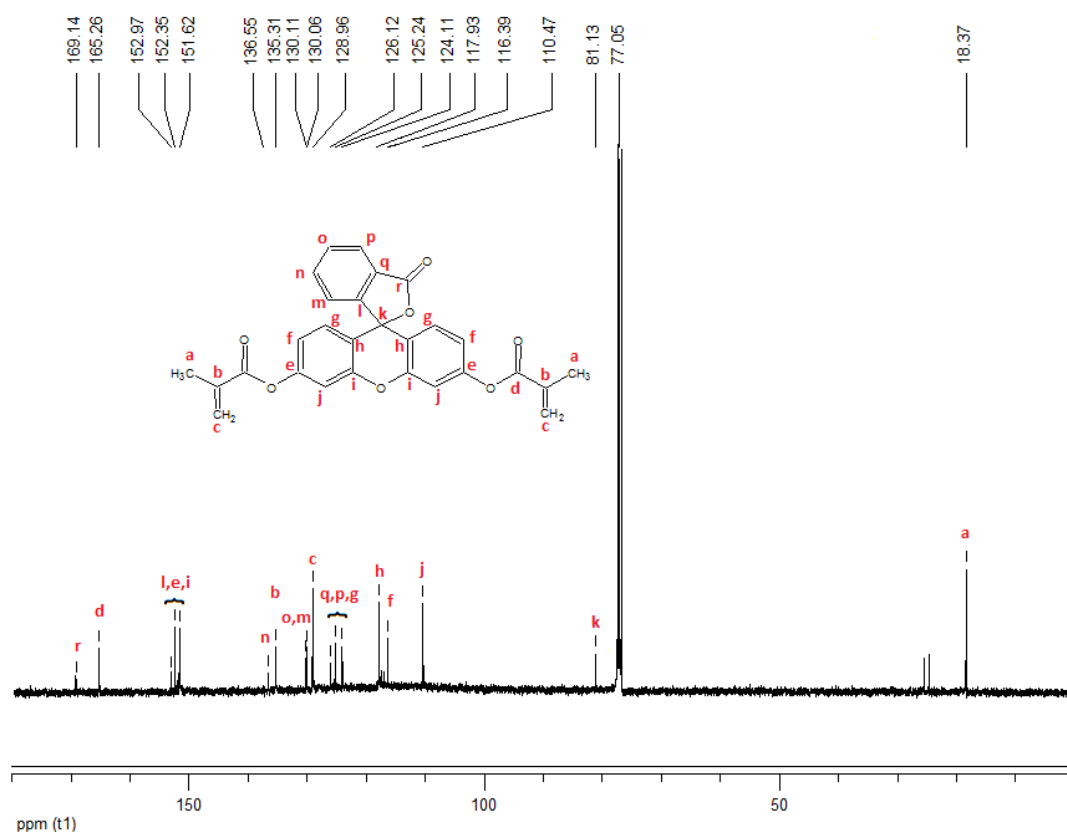


Figura 5.7 Espectro de ¹³C RMN del dimetacrilato de fluoresceína (Flu-DMA).

5.1.3 Propiedades ópticas de los monómeros derivados de fluoresceína

Los espectros de absorción de la fluoresceína, el monómero Flu-MA y el monómero Flu-DMA se muestran en la Figura 5.8. Como se puede observar, la fluoresceína exhibe dos bandas de absorción a $\lambda = 278 \text{ nm}$ ($\pi\text{-}\pi^*$) y $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ ($n\text{-}\pi^*$) debidas a las transiciones $S_2 \leftarrow S_0$ y $S_1 \leftarrow S_0$ respectivamente.

Por su parte el monómero monosustituido presenta un comportamiento similar y exhibe estas mismas bandas de absorción a $\lambda = 276 \text{ nm}$ ($\pi\text{-}\pi^*$) y $\lambda = 452 \text{ nm}$ ($n\text{-}\pi^*$), debidas a las transiciones antes mencionadas.

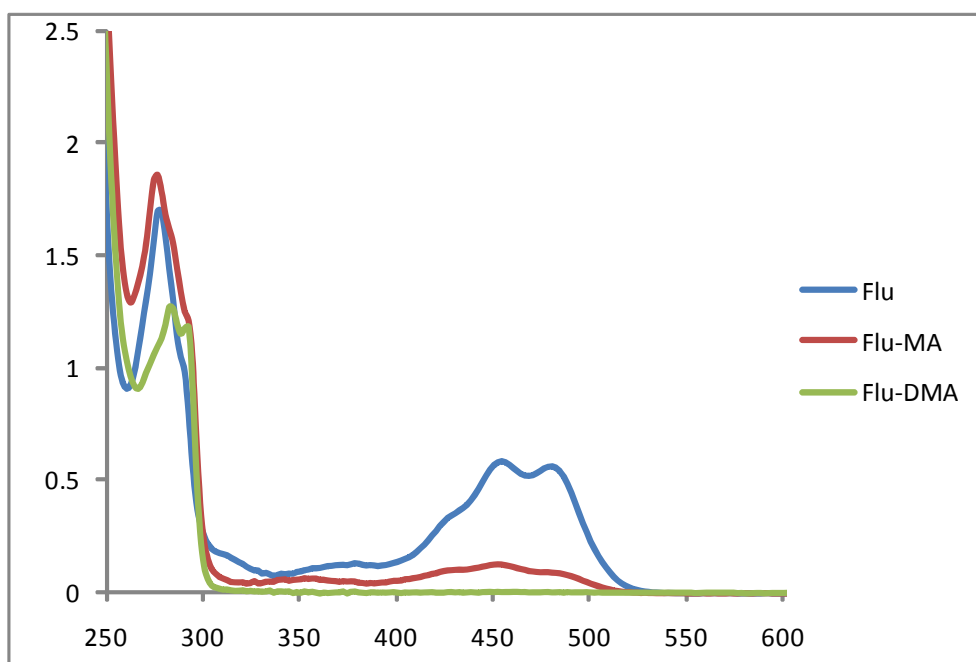


Figura 5.8 Espectro de absorción UV-vis del Flu-MA, Flu-DMA y la fluoresceína (3×10^{-4} M) en MeOH.

Aparentemente, el monómero Flu-DMA presenta una sola banda de absorción a $\lambda = 288$ nm ($\pi-\pi^*$) debida a la transición $S_2 \leftarrow S_0$. En este caso, la banda $n-\pi^*$ vista en los espectros de absorción de la fluoresceína y Flu-MA no se observa. Esto se debe a que la transición $n-\pi^*$ tiene lugar en los oxígenos de la fluoresceína y a medida que se esterifican los grupos hidroxilo disminuye notablemente el efecto auxocromo positivo de éstos, hasta extinguir por completo la intensidad de esta banda de absorción.

Este fenómeno se puede apreciar mejor en la Figura 5.9, donde se muestra una amplificación del espectro UV-vis en la región comprendida entre 300 y 600 nm.

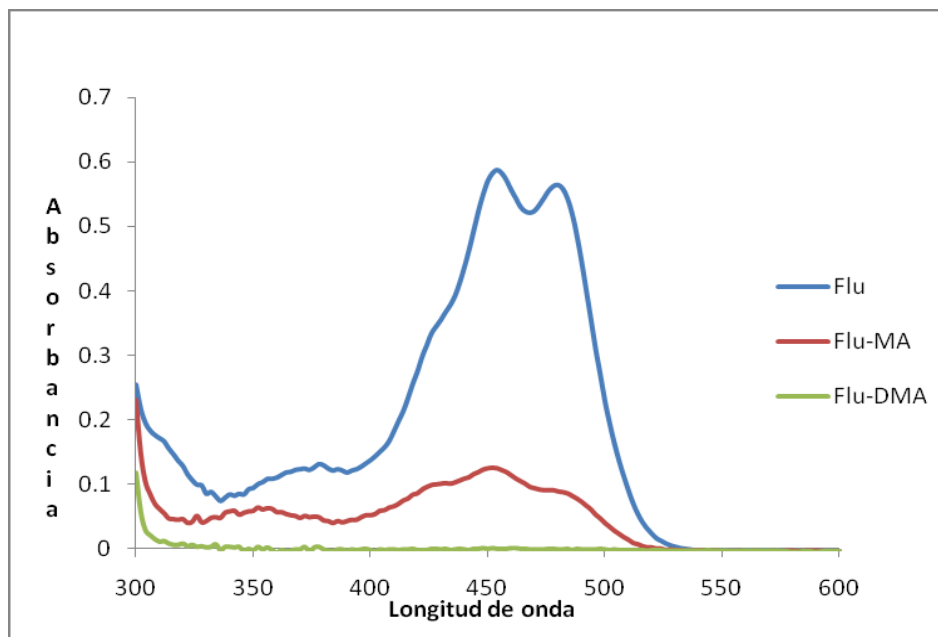


Figura 5.9 Espectro de absorción UV-vis del Flu-MA, Flu-DMA y la fluoresceína en la región de 300-600 nm.

Se registraron los espectros de emisión de los monómeros de fluoresceína y de la fluoresceína en solución de metanol. De acuerdo a la literatura,^[50] la fluoresceína muestra una banda de emisión a $\lambda_F = 500$ nm en etanol, al excitar a $\lambda_{exc} = 470$ nm. En la Figura 5.10 se muestra el espectro de emisión de la fluoresceína en metanol excitando a $\lambda_{exc} = 450$ nm.

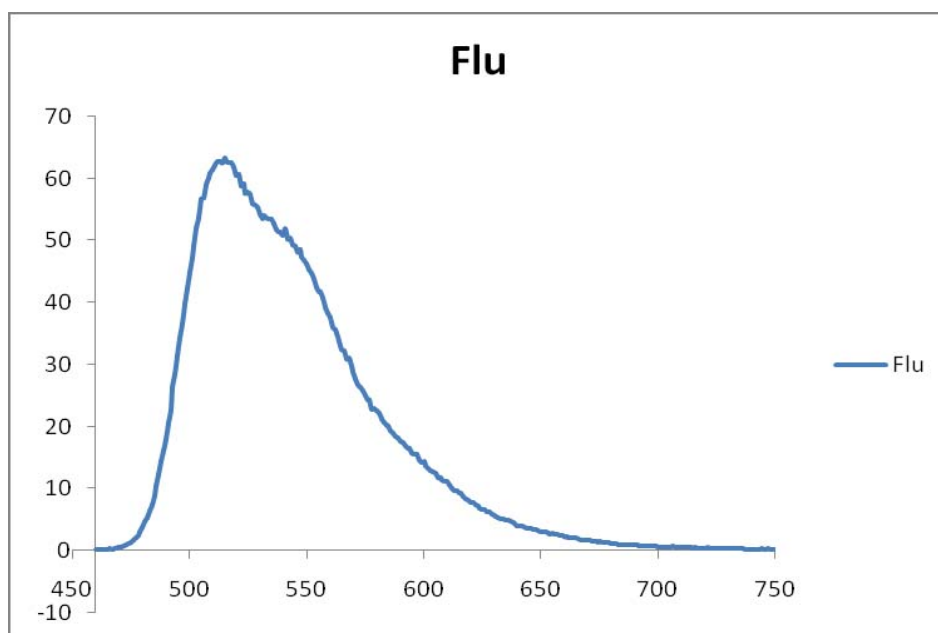


Figura 5.10 Espectro de emisión de fluoresceína (3×10^{-5} M) en MeOH, $\lambda_{exc} = 450$ nm.

En este caso, se puede observar una banda a $\lambda_F = 515$ nm, seguida de un hombro discreto a 541 nm; esta banda se debe a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, para este cromóforo.

Los espectros de emisión de los monómeros de fluoresceína Flu-MA y Flu-DMA (Figura 5.11) en solución de metanol mostraron un comportamiento muy similar al del cromóforo precursor. Tanto Flu-MA como Flu-DMA mostraron una banda de emisión a $\lambda_F = 519$ nm, ligeramente desplazada ahacia el rojo con respecto a la de la fluoresceína, seguida de un hombro a 541 nm.

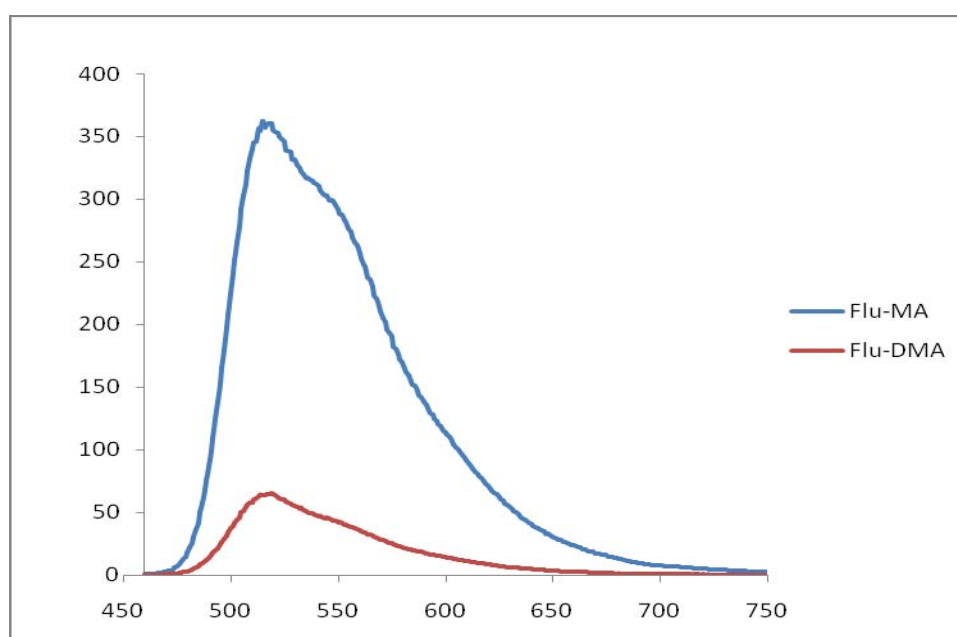
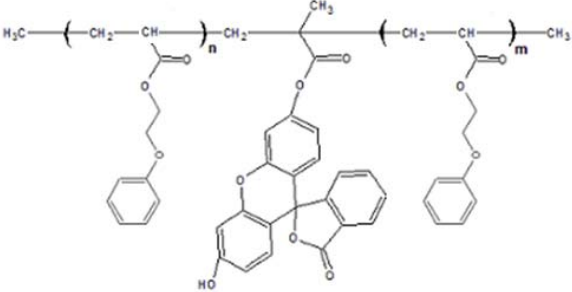
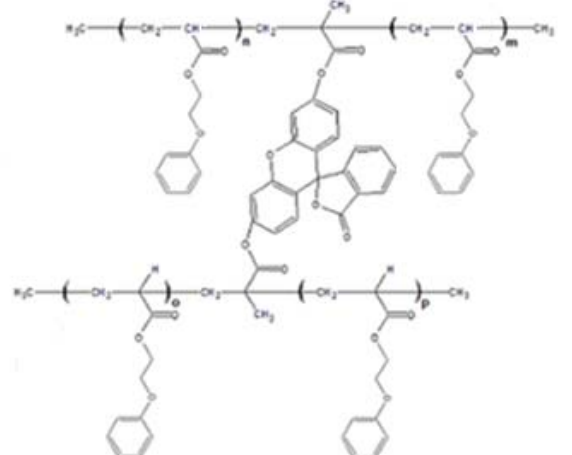


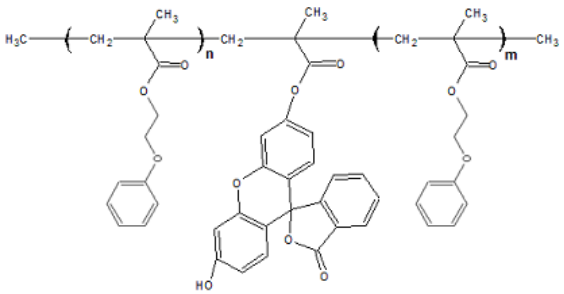
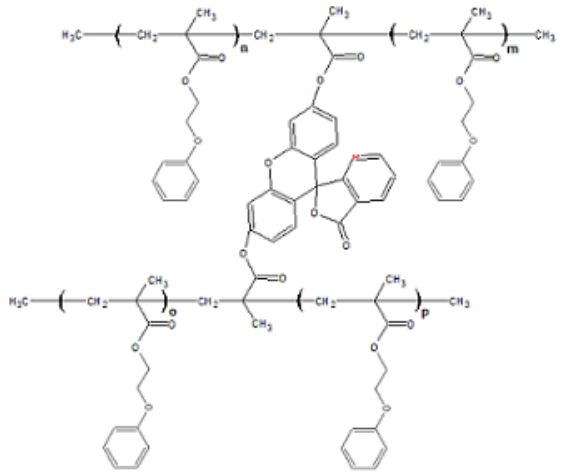
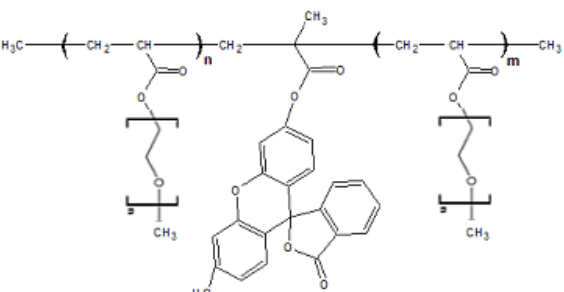
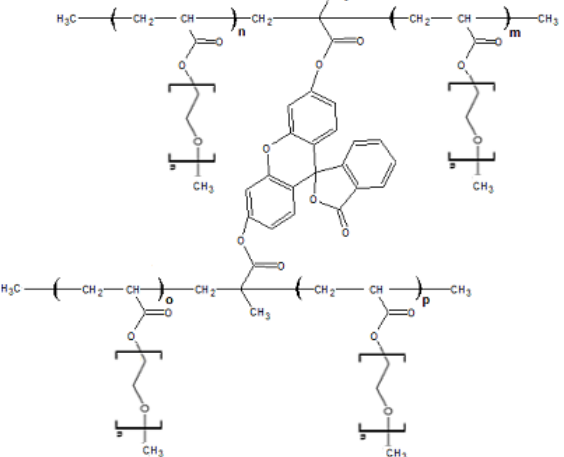
Figura 5.11 Espectro de emisión del Flu-MA y del Flu-DMA (3×10^{-4} M) en MeOH, $\lambda_{exc} = 450$ nm.

Ambos monómeros mostraron la banda típica de la transición $S_1 \rightarrow S_0$ para el cromóforo de fluoresceína. No obstante, se puede apreciar que la intensidad de la banda de emisión de Flu-MA es mayor que la observada para Flu-DMA, lo cual indica un efecto de apagamiento por parte del grupo metacrilato en el monómero.

5.2 Caracterización de los polímeros que contienen unidades de fluoresceína.

En el presente trabajo se copolimerizaron los monómeros Flu-MA y Flu-DMA con los monómeros comerciales etilenglicol fenil éter acrilato (EGFEA), etilenglicol fenil éter metacrilato (EGFEM), poli(etilenglicol) metil éter acrilato (PEMEA) y poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEMEM). Dicha copolimerización se realizó en disolución, utilizando cloroformo o THF como disolvente y AIBN como iniciador. Los polímeros obtenidos se ilustran en la Tabla 5.1.

| Polímero | Estructura |
|--------------------------------------|--|
| <p>Poli(EGFEA-co-Flu-MA)</p> |  |
| <p>Poli(EGFEA-co-Flu-DMA)</p> |  |

| | |
|--------------------------------------|---|
| <p>Poli(EGFEM-co-Flu-MA)</p> |  <p>The structure shows a copolymer backbone consisting of methyl methacrylate units. The backbone is represented as $H_3C-(CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-)_n-CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-_m-CH_3$. The central fluorene-based moiety is attached to the backbone via ester linkages. It features a hydroxyl group (-OH) on one of the fluorene rings.</p> |
| <p>Poli(EGFEM-co-Flu-DMA)</p> |  <p>The structure shows a copolymer backbone consisting of methyl methacrylate units. The backbone is represented as $H_3C-(CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-)_n-CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-_m-CH_3$. The central fluorene-based moiety is attached to the backbone via ester linkages. It features a hydroxyl group (-OH) on one of the fluorene rings.</p> |
| <p>Poli(PEMEA-co-Flu-MA)</p> |  <p>The structure shows a copolymer backbone consisting of methyl methacrylate units. The backbone is represented as $H_3C-(CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-)_n-CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-_m-CH_3$. The central fluorene-based moiety is attached to the backbone via ester linkages. It features a hydroxyl group (-OH) on one of the fluorene rings.</p> |
| <p>Poli(PEMEA-co-Flu-DMA)</p> |  <p>The structure shows a copolymer backbone consisting of methyl methacrylate units. The backbone is represented as $H_3C-(CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-)_n-CH_2-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)-_m-CH_3$. The central fluorene-based moiety is attached to the backbone via ester linkages. It features a hydroxyl group (-OH) on one of the fluorene rings.</p> |

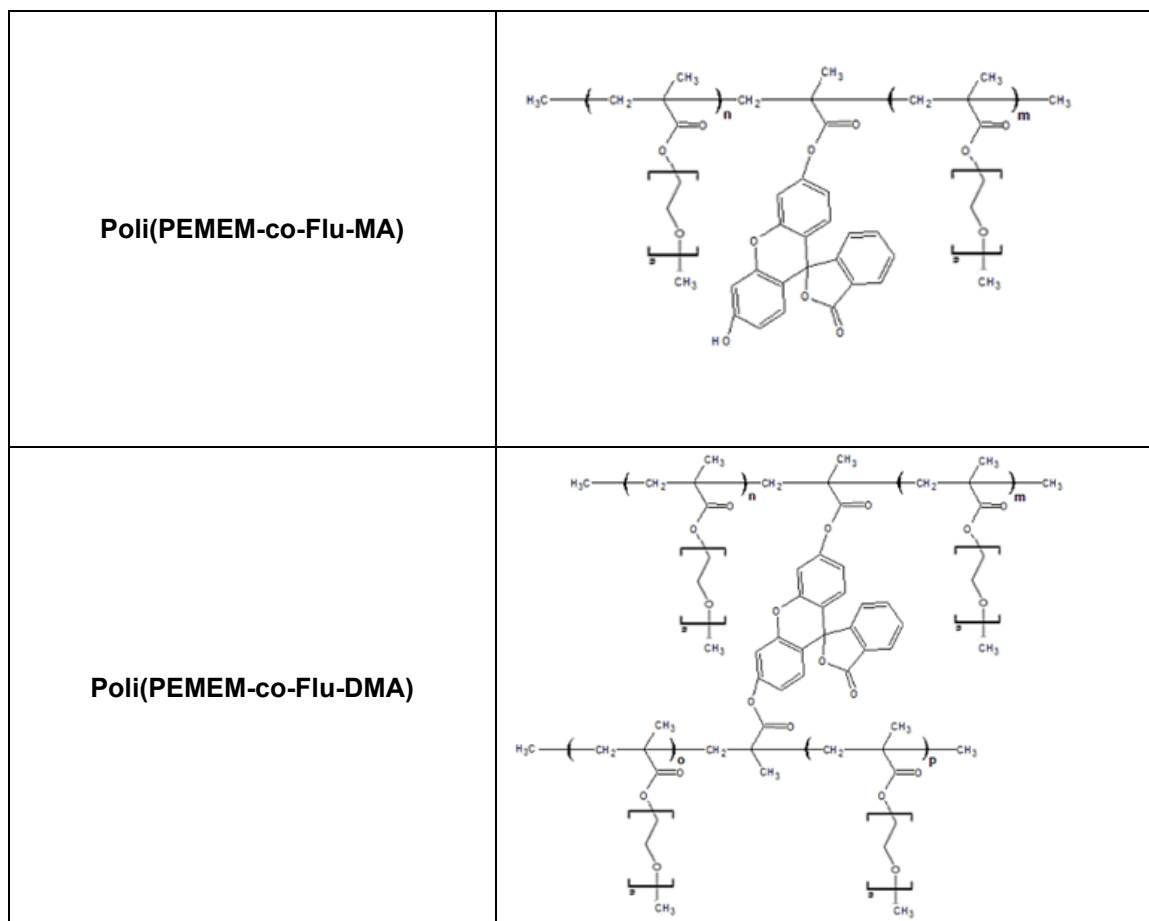


Tabla 5.1 Copolímeros con unidades de fluoresceína.

Con el fin de estudiar las diferencias existentes en los polímeros obtenidos con Flu-DMA, Flu-MA y con fluoresceína dispersa, se llevó a cabo la caracterización de los mismos, la cual se reporta haciendo una comparación entre aquellos que contienen la misma matriz polimérica. Dicha caracterización se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética de protón (^1H RMN). Además, se obtuvieron los espectros de absorción y emisión de los polímeros en estado sólido; las propiedades térmicas fueron determinadas por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se pudo observar que bajo las mismas condiciones de polimerización (60 °C, 90 h, atmósfera inerte y ausencia de luz), todos los copolímeros de Flu-DMA y de Flu-MA obtenidos fueron productos sólidos. En contraste, las dispersiones de fluoresceína en poli(EGFEA) y poli(PEMEA), así como el poli(PEMEA) sin marcador fluorescente fueron productos líquidos, lo cual es indicio de que la

polimerización no se completó en su totalidad. Este comportamiento hace suponer que los monómeros derivados de fluoresceína propician que la polimerización se acelere, en cambio la presencia de fluoresceína como simple colorante retarda en cierta medida la polimerización. Esto se debe a que los grupos OH de la fluoresceína pueden matar los radicales libres presentes en la reacción de polimerización, retardando la misma.

5.2.1 Pruebas de solubilidad

Para poder realizar una purificación y posteriormente una caracterización adecuada de los polímeros obtenidos, se realizaron pruebas de solubilidad de los mismos. Los resultados se resumen en la Tabla 5.2:

| Polímeros con EGFEA | Tolueno | THF | CHCl₃ | DMSO | MeoH | Acetona |
|-------------------------------|----------------|------------|-------------------------|-------------|-------------|----------------|
| poli(EGFEA-co-Flu-DMA) | - + | - + | - + | X | X | X |
| poli(EGFEA-co-Flu-MA) | - + | - + | + - | X | X | X |
| poli(EGFEA) dispersion de Flu | - + | ++ | ++ | | ++ | ++ |
| poli(EGFEA) | - + | + - | + - | | X | X |

| Polímeros con EGFEM | Tolueno | THF | CHCl₃ | DMSO | MeoH | Acetona |
|-------------------------------|----------------|------------|-------------------------|-------------|-------------|----------------|
| poli(EGFEM-co-Flu-DMA) | - + | X | - + | X | X | X |
| poli(EGFEM-co-Flu-MA) | - + | - + | - + | X | X | X |
| poli(EGFEM) dispersion de Flu | - + | - + | + - | X | X | X |
| poli(EGFEM) | - + | - + | + - | X | X | X |

| Polímeros con PEMEA | Tolueno | THF | CHCl₃ | MeOH | Acetona |
|-------------------------------|----------------|------------|-------------------------|-------------|----------------|
| poli(PEMEA-co-Flu-DMA) | X | - + | + - | - + | X |
| poli(PEMEA-co-Flu-MA) | X | - + | + - | - + | X |
| poli(PEMEA) dispersion de Flu | | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Poli(PEMEA) | | ++ | ++ | ++ | ++ |

| Polímeros con PEMEM | Tolueno | THF | CHCl₃ | MeOH | Acetona |
|-------------------------------|----------------|------------|-------------------------|-------------|----------------|
| poli(PEMEM-co-Flu-DMA) | X | + - | + - | - + | X |
| poli(PEMEM-co-Flu-MA) | X | + - | + - | - + | X |
| poli(PEMEM) dispersion de Flu | | | + - | - + | X |
| poli(PEMEM) | | | + - | - + | X |

Tablas 5.2 Resultados pruebas de solubilidad de los polímeros formados. (++) Soluble, (+-) hinchamiento del polímero, (-+) ligera absorción de disolvente, (X) insoluble.

Como se puede ver, la mayoría de los polímeros resultaron ser insolubles en disolventes orgánicos; sin embargo, de manera general los polímeros cuya matriz fue poli(EGFEM) y poli(EGFEA) presentaron hinchamiento en cloroformo, mientras que los polímeros de matriz poli(PEMEM) y poli(PEMEA) son capaces de formar geles en dicho disolvente.

5.2.2 Polímeros con matriz de etilenglicol fenil éter acrilato (EGFEA)

En la Figura 5.12 se muestran los espectros FT-IR de los polímeros cuya matriz está conformada por poli(EGFEA). En todos ellos se observa una banda a 2950 cm^{-1} debida a los enlaces C-H de los metilenos y metinos presentes en la cadena polimérica principal.

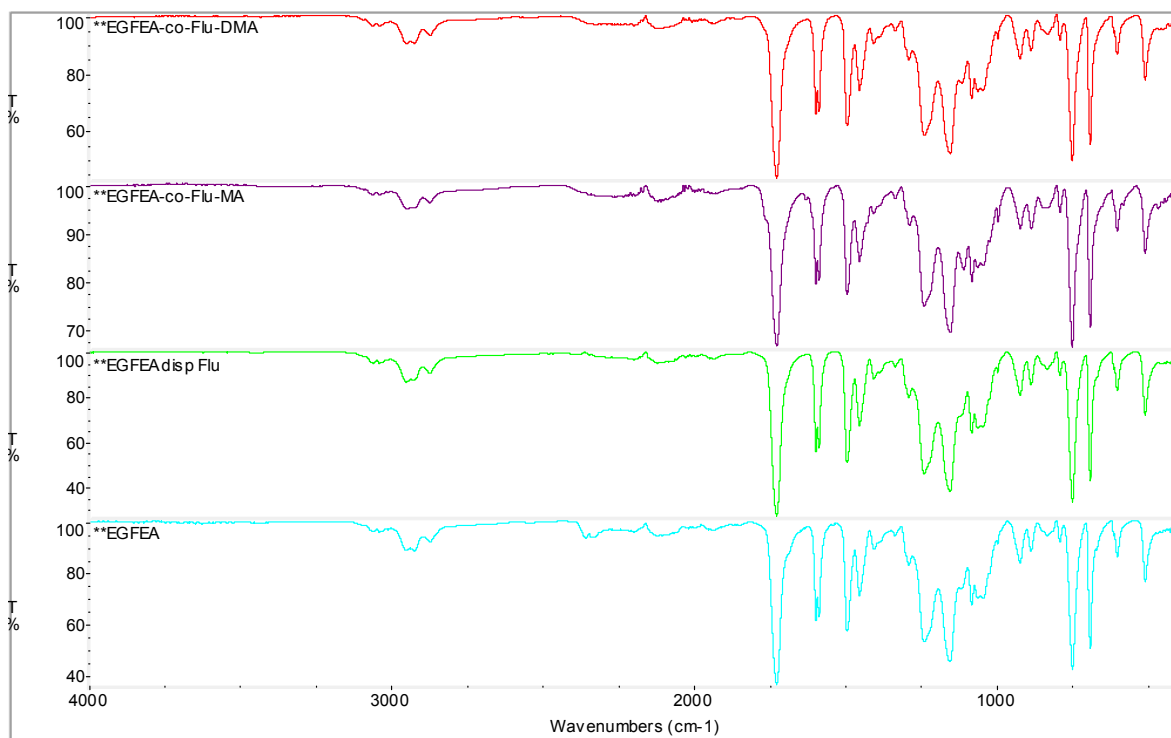


Figura 5.12 Comparativo entre los espectro FT-IR de los polímeros formados con matriz de poli(EGFEA).

Además se observa una banda intensa a 1720 cm^{-1} debida a los grupos carbonilo, seguida de una serie de bandas entre 1450 y 1600 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a los enlaces C=C presentes en los anillos aromáticos de la parte del EGFEA. Por otro lado, se observan dos bandas a 1240 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} , las cuales se deben al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-O-C de los arilalquil éteres, respectivamente.

Poli(EGFEA-co-Flu-MA)

El espectro de ^1H RMN del copolímero formado entre EGFEA y Flu-MA se muestra en la Figura 5.13.

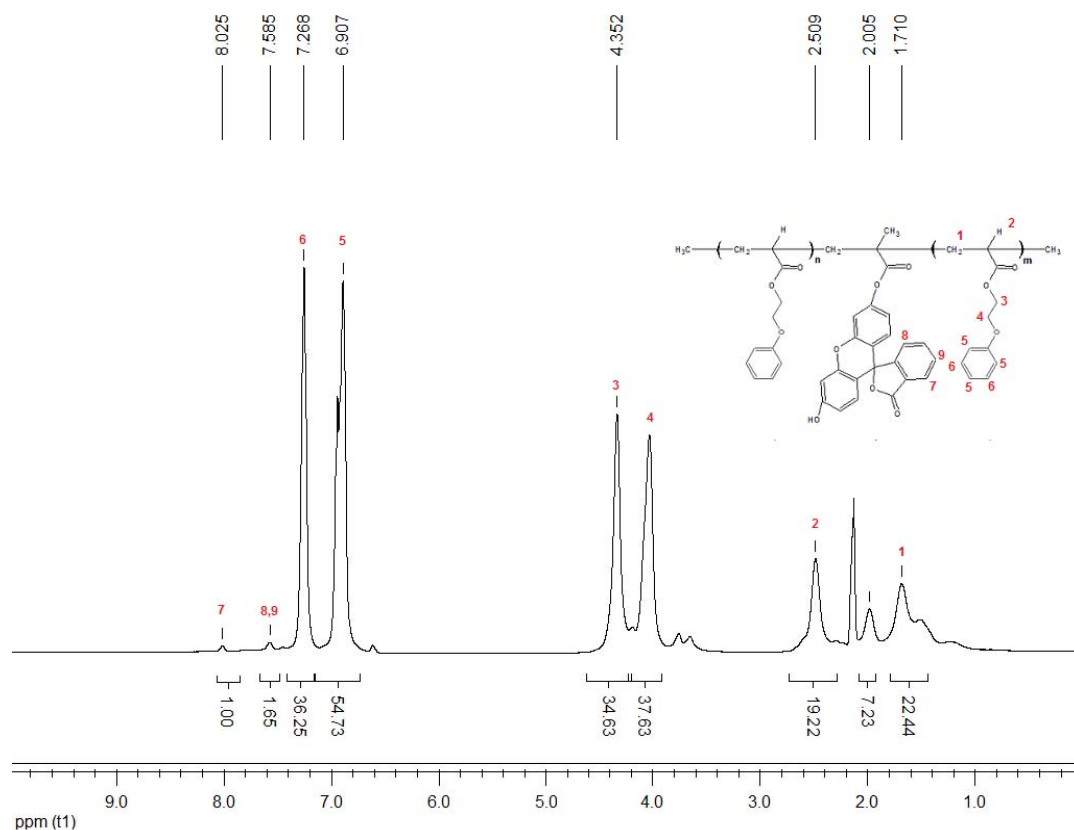


Figura 5.13 Espectro de ^1H RMN del poli(EGFEA-co-Flu-MA).

En la región aromática entre 8.02 y 7.58 ppm se distinguen las señales debidas a los protones aromáticos H^7 , (H^8 , H^9) de la unidad de fluoresceína proveniente del monómero Flu-MA. Se distinguen también las señales debidas a los protones del anillo aromático del EGFEA, a 7.27 ppm, así como la señal de los protones H^6 , los cuales se encuentran en posición *meta* a la sustitución de dicho anillo. La señal de los protones *orto* y *para* H^5 del fenilo del EGFEA se observa a 6.90 ppm.

Realizando una comparación entre las integraciones de las señales de los protones H^7 y H^6 , y tomando como base una integración de 1 para la señal del protón H^7 , puede calcularse la proporción de cada monómero en el copolímero.

La proporción encontrada fue de EGFEA/Flu-MA (18:1). Dicha proporción de Flu-MA es mayor que aquella de (45:1) presentada por los monómeros antes de ser iniciada la copolimerización. Este resultado sugiere que existió una mayor reactividad del monómero derivado de fluoresceína que del monómero acrílico EGFEA.

Cabe mencionar que no aparecen señales en la región vinílica debidas a insaturaciones, por lo cual puede afirmarse que el polímero se encuentra puro y libre de monómero sin reaccionar. Por otro lado, a 4.35 y 4.0 ppm se pueden ver las señales correspondientes a los protones H³ y H⁴ de los metilenos del etilenglicol presente en la estructura del EGFEA. Además, a 2.51 ppm aparece una señal debida al protón del metino designado como H². Finalmente, a 1.71 ppm se observa la aparición de la señal que se atribuye a los metilenos que forman parte de la cadena polimérica principal.

Poli(EGFEA-co-Flu-DMA)

La Figura 5.14 muestra el espectro ¹H RMN del copolímero de EGFEA y Flu-DMA. Como se puede ver, a 8.06 y 7.64 ppm se encuentran las señales de los protones H⁷, H⁸ y H⁹, los cuales se encuentran localizados en la unidad de fluoresceína.

Si se comparan de las integraciones para las señales H⁶ y H⁷, se puede ver que la proporción entre EGFEA/Flu-DMA es de (16:1). La proporción del monómero derivado de fluoresceína en el copolímero es mayor que la proporción inicial de monómeros utilizados en la reacción (45:1).

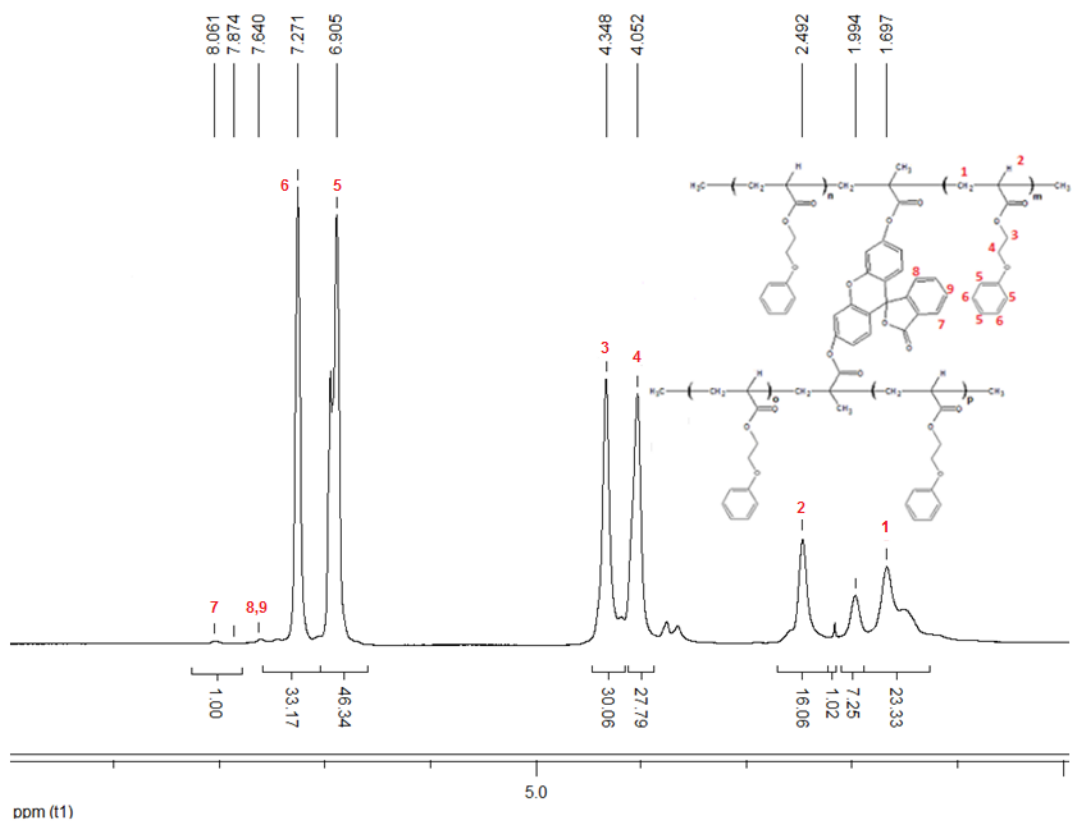


Figura 5.14 Espectro de ¹H RMN del poli(EGFEA-co-Flu-DMA).

La señal que se localiza a 6.90 ppm se atribuye a los protones H⁵ que se encuentran en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático de EGFEA con respecto a la sustitución, mientras que la señal que aparece en 7.27 ppm se atribuye a los protones en posición *meta*.

Por otro lado, los protones H³ y H⁴ pertenecientes a los metilenos de etilenglicol en el EGFEA se pueden ver claramente a 4.35 y 4.05 ppm, respectivamente. Además, a 2.49 ppm se observa la señal del protón H² del metino de las unidades de EGFEA. Finalmente, a 1.70 ppm se distingue una señal, debida a los protones de los metilenos que conforman la cadena polimérica principal.

Poli(EGFEA) con fluoresceína dispersa

En el espectro de ^1H RMN del poli(EGFEA) con fluoresceína dispersa (Figura 5.15), no se alcanzan a distinguir las señales aromáticas de fluoresceína. Al realizar el comparativo con el poli(EGFEA) sin marcador fluorescente, se observa que ambos espectros presentan las mismas señales con una intensidad equivalente. Por tanto, puede inferirse que lo que se aprecia en el espectro del polímero con fluoresceína es únicamente la matriz de poli(EGFEA). Esto se debe a que la fluoresceína es insoluble en cloroformo.

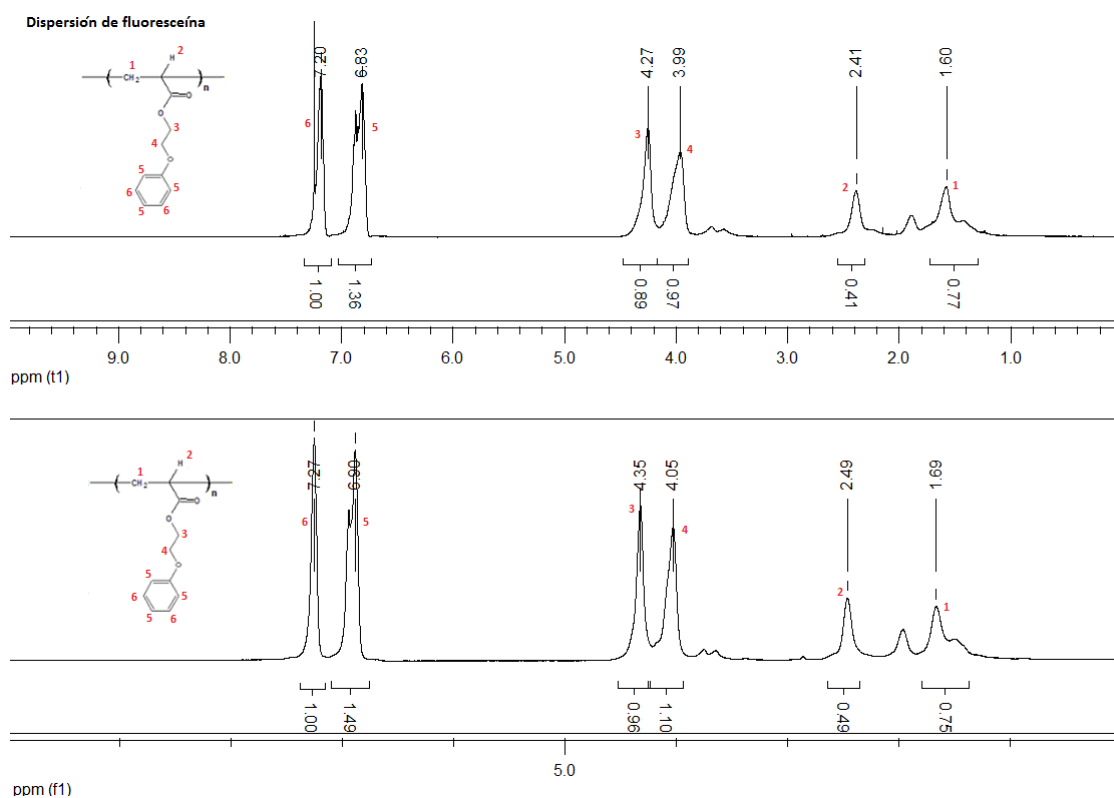


Figura 5.15 Comparativo entre los espectros de ^1H RMN del poli(EGFEA) con dispersión de fluoresceína y sin dicho fluoróforo.

5.2.3 Polímeros de etilenglicol fenil éter metacrilato (EGFEM)

Comparando los espectros FT-IR de las muestras derivadas de poli(EGFEM), (Figura 5.16), no es posible distinguir alguna señal debida a la incorporación de marcador fluorescente en los polímeros. Se distinguen únicamente las bandas debidas a la matriz polimérica. Esto se debe a que el contenido de monómero fluorescente presente es muy bajo con respecto al de la matriz.

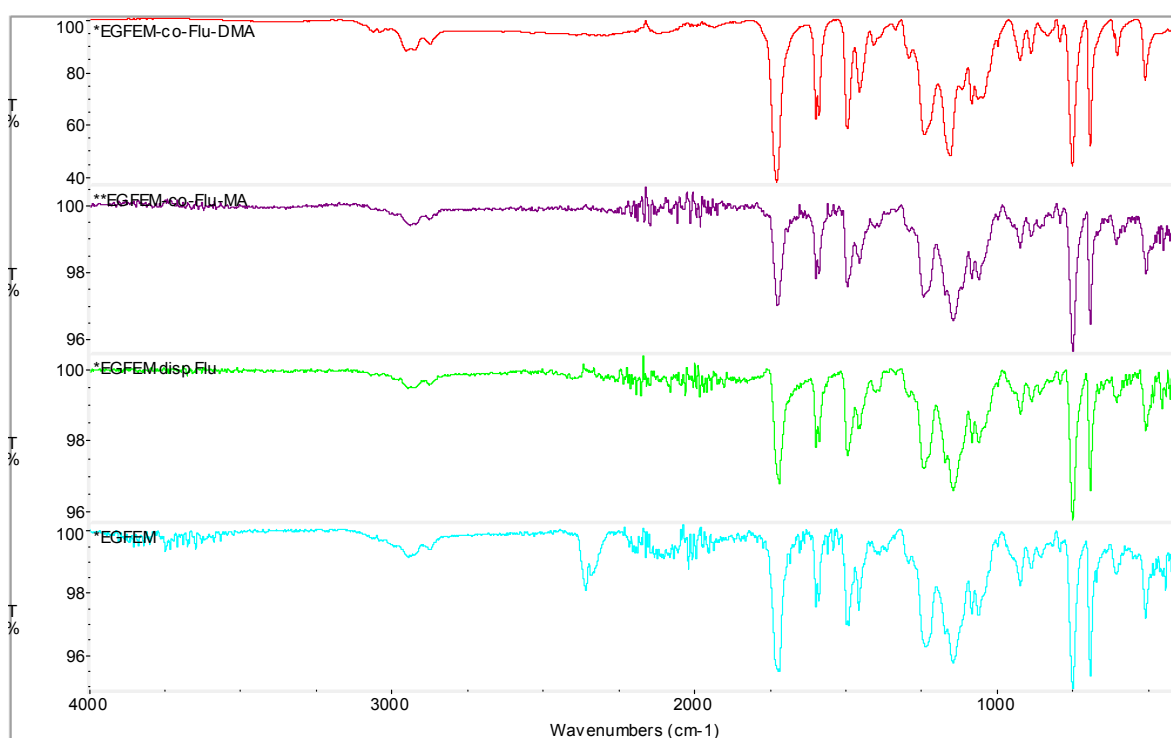


Figura 5.16 Comparativo entre los espectros de FT-IR de los polímeros con matriz de poli(EGFEM).

Poli(EGFEM-co-Flu-MA)

En la Figura 5.17 se muestra el espectro de ^1H RMN del copolímero de EGFEM y Flu-MA. Los protones aromáticos H^9 y (H^7 , H^8) del Flu-MA aparecen a 8.05 y 7.63 ppm. Por otro lado, en 6.9 y 7.26 ppm se pueden observar dos señales correspondientes a los protones aromáticos H^5 y H^6 de la parte del EGFEM. Los protones H^5 son aquellos que se encuentran en las posiciones *orto* y *para* con respecto a la sustitución, mientras que, los H^6 están en la posición *meta*.

Además, los protones H³ y H⁴ pertenecientes a los metilenos del etilenglicol aparecen en 4.06 ppm.

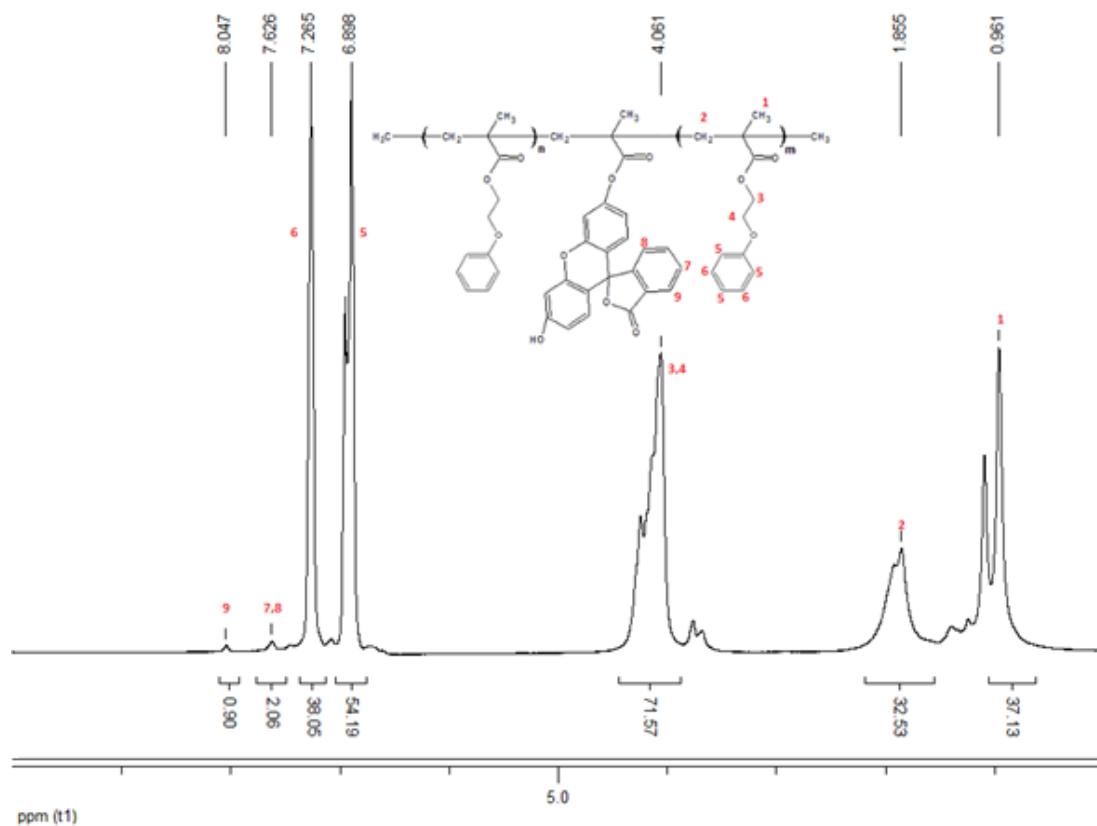


Figura 5.17 Espectro de ¹H RMN del poli(EGFEM-co-Flu-MA).

Finalmente, se puede apreciar una señal a 1.85 ppm que se atribuye a los protones H² pertenecientes a los metilenos que forman parte de la cadena polimérica principal, seguida de otra señal a 0.96 ppm debida a los protones H¹ de los metilos de la funcionalidad metacrilato del EGFEM.

Al comparar las intensidades relativas entre los protones H⁶ y H⁹ se encontró que la proporción entre monómeros dentro del polímero es de 21:1 EGFEM/Flu-MA.

Poli(EGFEM) con fluoresceína dispersa

En la Figura 5.18 se muestra el comparativo entre los espectros ^1H RMN del poli(EGFEM) con fluoresceína dispersa y del poli(EGFEM).

Se puede observar que ambos espectros presentan una gran similitud entre sus señales, así como, del desplazamiento al cual aparecen. La presencia de la fluoresceína no se puede determinar por la técnica de RMN en geles utilizando cloroformo para hinchar los polímeros.

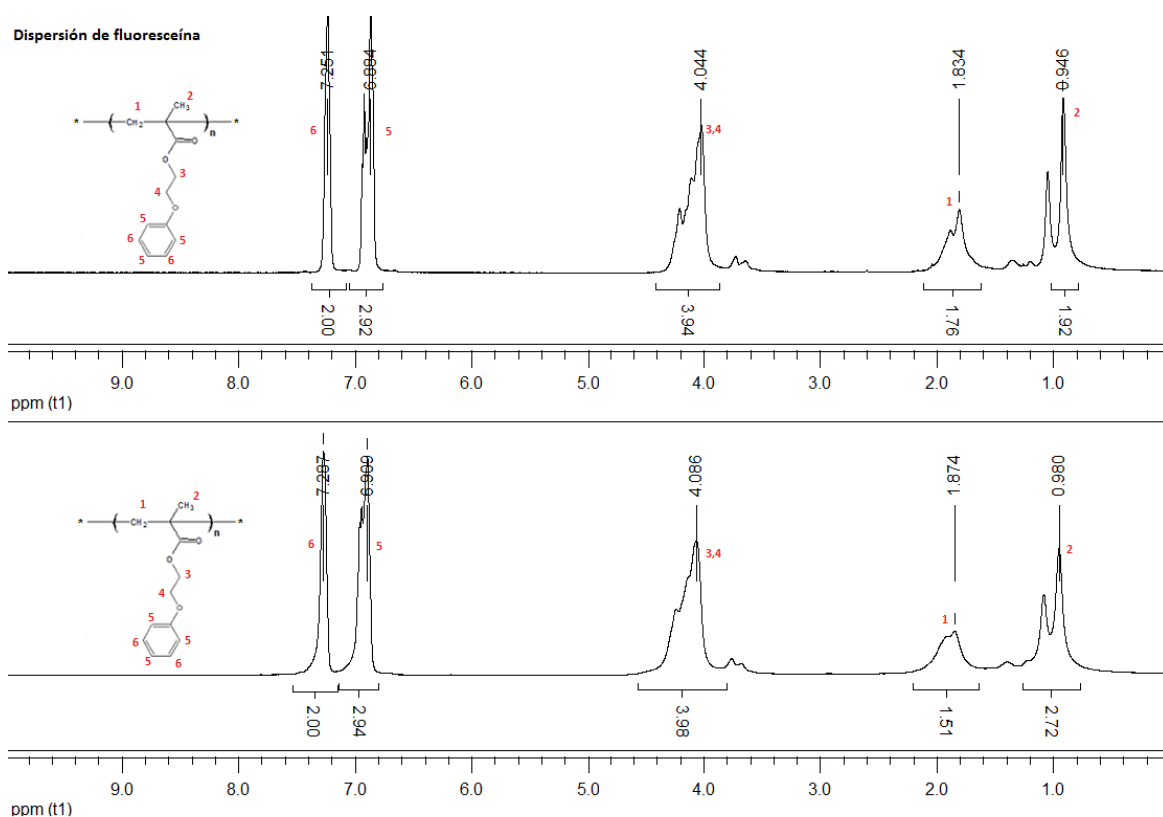


Figura 5.18 Comparativo entre los espectros de ^1H MRN del poli(EGFEM) con y sin fluoresceína.

5.2.4 Polímeros con matriz de poli(etilenglicol) metil éter acrilato (PEMEA) y de poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEMEM)

En el análisis por espectroscopia de FT-IR de los copolímeros fluorescentes con matriz de poli(PEMEA) y poli(PEMEM), (Figura 5.19), se puede observar que las señales que prevalecen son las de la matriz polimérica y no se puede distinguir banda alguna debida a la incorporación de fluoróforo, debida a la baja concentración de éste.

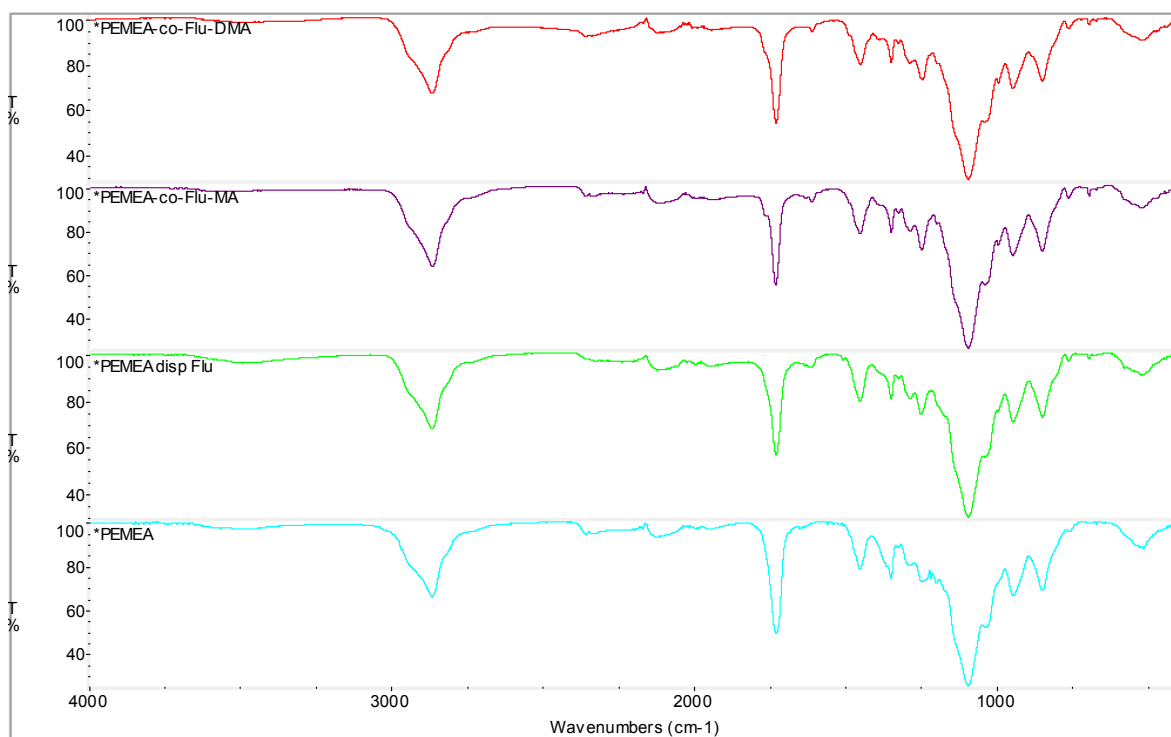


Figura 5.19 Comparativo entre los espectros de FT-IR de los polímeros con matriz de poli(PEMEA).

Poli(PEMEA-co-Flu-MA)

En el espectro de ^1H RMN del poli(PEMEA-co-Flu-MA) (Figura 5.20), a 7.86-7.78 ppm se distingue una señal debida al protón aromático H^6 presente en el Flu-MA. A 3.41 ppm se observa una señal intensa perteneciente a los protones H^3 y H^4 que se encuentran en la cadena de polietilenglicol del PEMA. Los protones H^5 de los metilos terminales de la cadena de polietilenglicol aparecen

a 3.14 ppm, mientras que, los protones de los metinos (H^2) y los metilenos (H^1) de la cadena polimérica principal aparecen a 2.73 y 2.14 ppm, respectivamente.

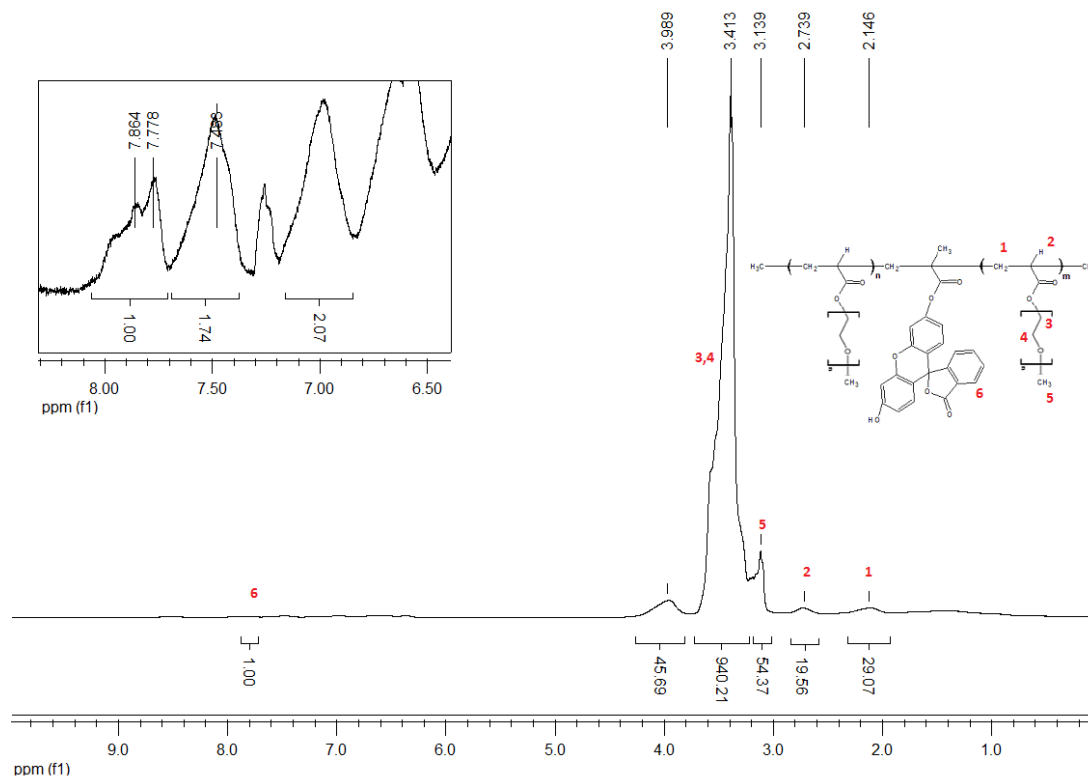


Figura 5.20 Espectro de 1H RMN del poli(PEMEA-co-Flu-MA).

Comparando las intensidades relativas de las señales de protones H^6 y (H^3 y H^4), se encontró que la proporción de PEMEA/Flu-MA dentro del copolímero es de 26:1. En este caso, el metacrilato de fluoresceína se encuentra en una proporción menor que la de 18:1 inicial.

Poli(PEMEA-co-Flu-DMA)

En el caso del espectro ^1H RMN del poli(PEMEA-co-Flu-DMA), (Figura 5.21), es posible observar a 7.99 ppm, 7.10 ppm y 6.75 ppm las señales producidas por los protones aromáticos H^6 , (H^7 y H^8) y H^9 , respectivamente, presentes en el monómero fluorescente. La señal que aparece a 3.54 ppm es causada por los protones H^3 y H^4 de los metilenos de las cadenas laterales de polietilenglicol. Dichas cadenas en sus terminales presentan grupos metilo cuyos protones (H^5) producen una señal que se distingue a 3.27 ppm.

A 2.79 ppm puede observarse una señal atribuida a los protones de metileno H^2 , mientras que, a 2.20 ppm aparece una señal debida a los metilenos H^1 de la cadena polimérica principal.

La proporción de monómeros PEMEA/Flu-DMA encontrada dentro del copolímero fue de 7.5:1, dicha proporción de dimetacrilato de fluoresceína es superior a aquella antes de llevarse a cabo la polimerización 18:1.

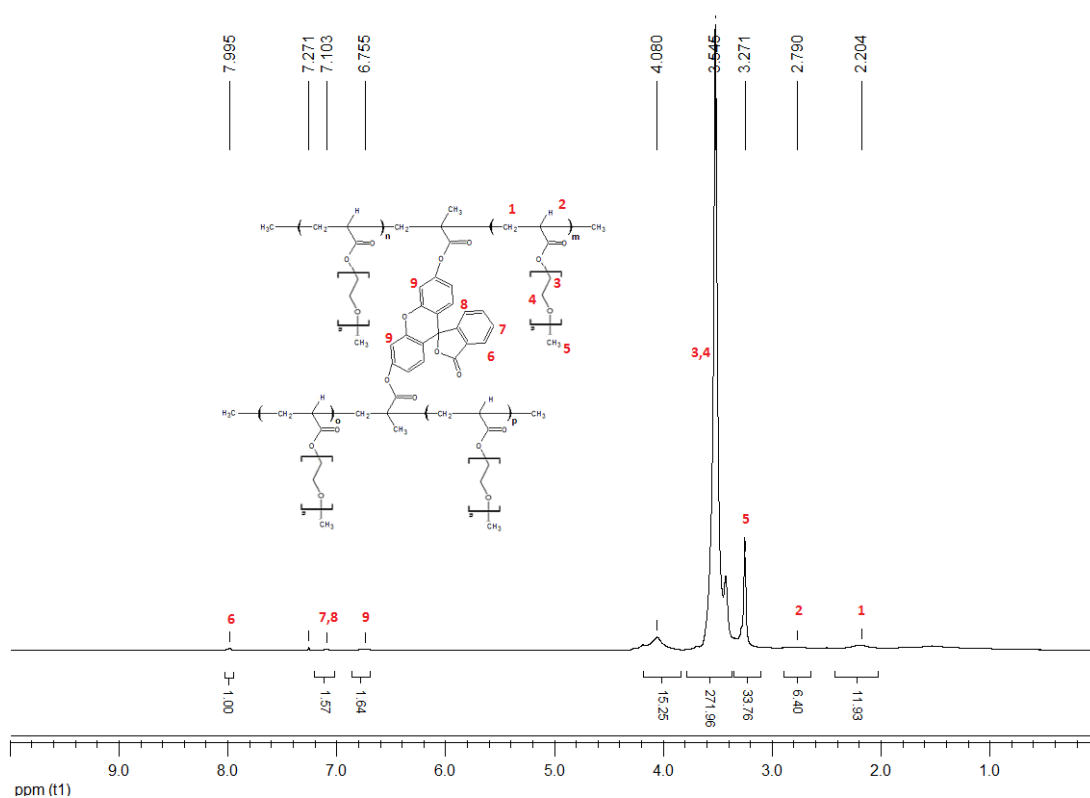


Figura 5.21 Espectro de ^1H RMN del poli(PEMEA-co-Flu-DMA).

Poli(PEMEM-co-Flu-DMA)

En la figura 5.22 se muestra el espectro de ^1H RMN del poli(PEMEM-co-Flu-DMA). En él se distingue una señal a 8.0 ppm del protón aromático H^5 del dimatacrilato de fluoresceína.

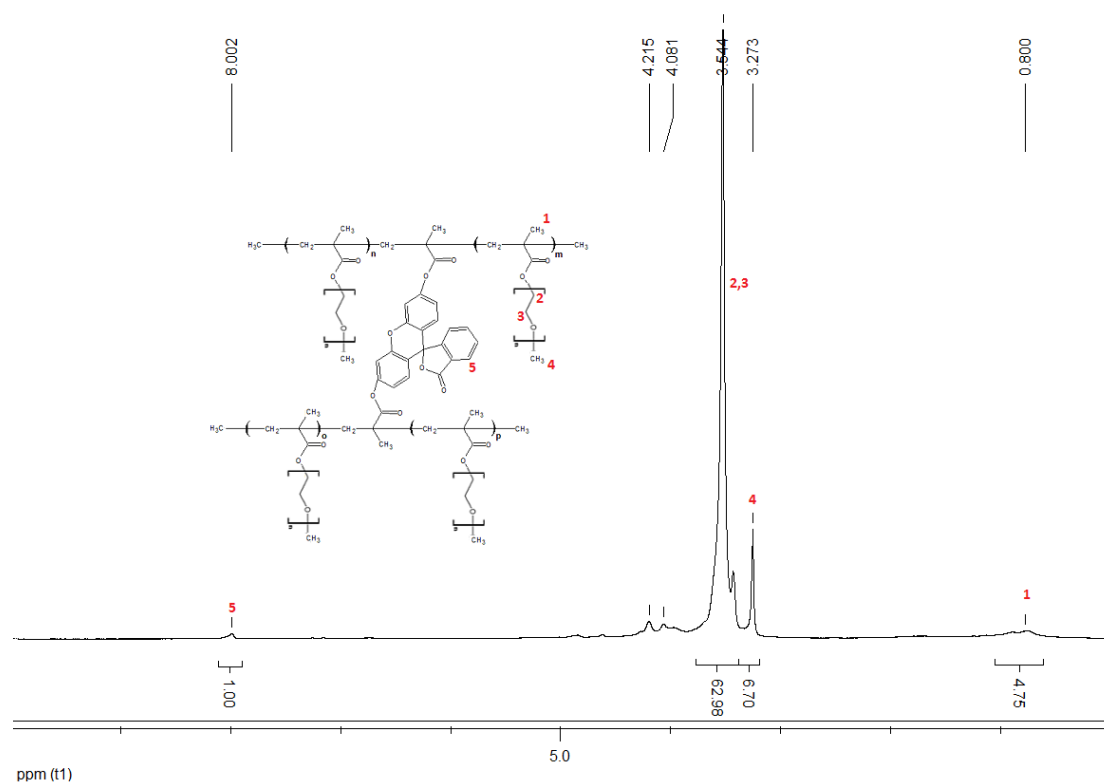


Figura 5.22 Espectro de ^1H RMN del poli(PEMEM-co-Flu-DMA).

A 3.54 ppm aparece la señal de los protones H^2 y H^3 de los metilenos de la cadena de polietilenglicol del PEMEM. Asimismo, en 3.27 ppm se observa la señal de los protones de los metilos terminales H^4 en dichas cadenas. Finalmente, la señal producida por los protones de los metilos H^1 aparece a un desplazamiento de 0.80 ppm.

5.2.5 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los copolímeros y de los polímeros obtenidos se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 0 a 600 °C y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de -50 a 200 °C empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En la tabla siguiente (Tabla 5.3) se muestran los resultados de dichos análisis.

| Polímero | T₅ (°C) | T₁₀ (°C) | T_g (°C) |
|------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Poli(EGFEA-co-Flu-MA) | 308 | 352 | 19 |
| Poli(EGFEA-co-Flu-DMA) | 315 | 361 | 18 |
| Poli(EGFEA) disp. Flu | 311 | 355 | 12 |
| Poli(EGFEA) | 332 | 360 | 15 |
| Poli(EGFEM-co-Flu-MA) | 140 | 209 | 51 |
| Poli(EGFEM) disp. Flu | 175 | 223 | 44 |
| Poli(EGFEM) | 165 | 199 | 42 |
| Poli(PEMEA-co-Flu-MA) | 222 | 328 | - |
| Poli(PEMEA-co-Flu-DMA) | 117 | 166 | - |
| Poli(PEMEA) disp. Flu | 162 | 217 | - |
| Poli(PEMEA) | 151 | 210 | - |
| Poli(PEMEM-co-Flu-MA) | 159 | 230 | - |
| Poli(PEMEM-co-Flu-DMA) | 110 | 138 | - |
| Poli(PEMEM) disp. Flu | 156 | 226 | - |
| Poli(PEMEM) | 112 | 162 | - |

Tabla 5.3 Propiedades térmicas de los polímeros obtenidos.

En lo que refiere a los polímeros obtenidos con EGFEA (Figura 5.23), las curvas de TGA presentan un comportamiento muy parecido entre sí, mostrando un valor de T_{10} (temperatura a la cual el polímero pierde 10% de su peso) alrededor de 350–360 °C. Todos los polímeros obtenidos con EGFEA mostraron degradación drástica entre 350 y 450°C

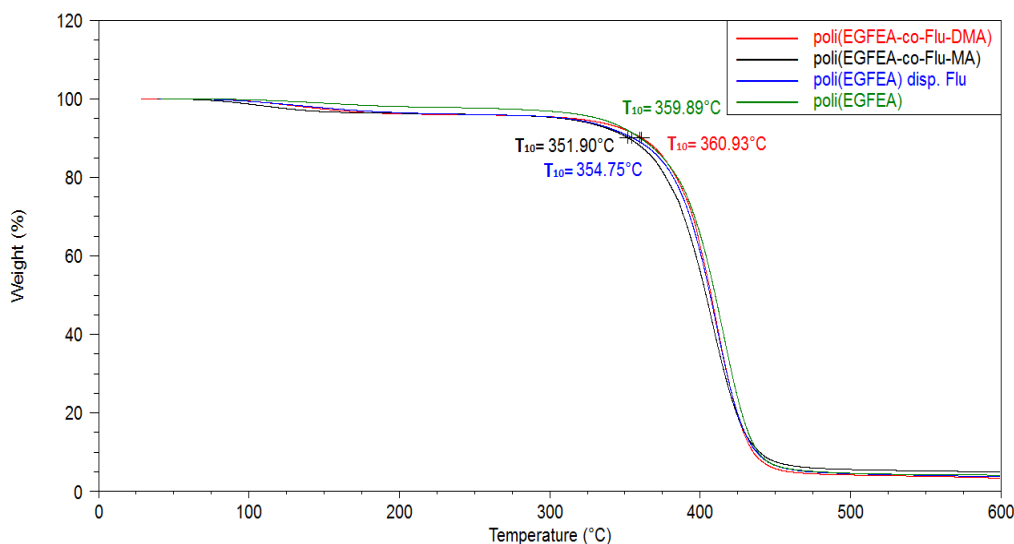


Figura 5.23 Curvas de TGA de los polímeros con matriz de EGFEA.

En la Figura 5.24 se muestra el comparativo de las curvas de TGA para los polímeros formados con PEMEA. Se puede observar que el copolímero formado con el metacrilato de fluoresceína (Flu-MA) presenta mayor estabilidad térmica que los demás polímeros de esta serie. Sus valores de T_5 y T_{10} son 222°C y 328°C respectivamente, es decir, 60 y 110°C mayores que los del poli(PEMEA) con fluoresceína dispersa, el cual es el polímero de PEMEA con la segunda mejor estabilidad térmica.

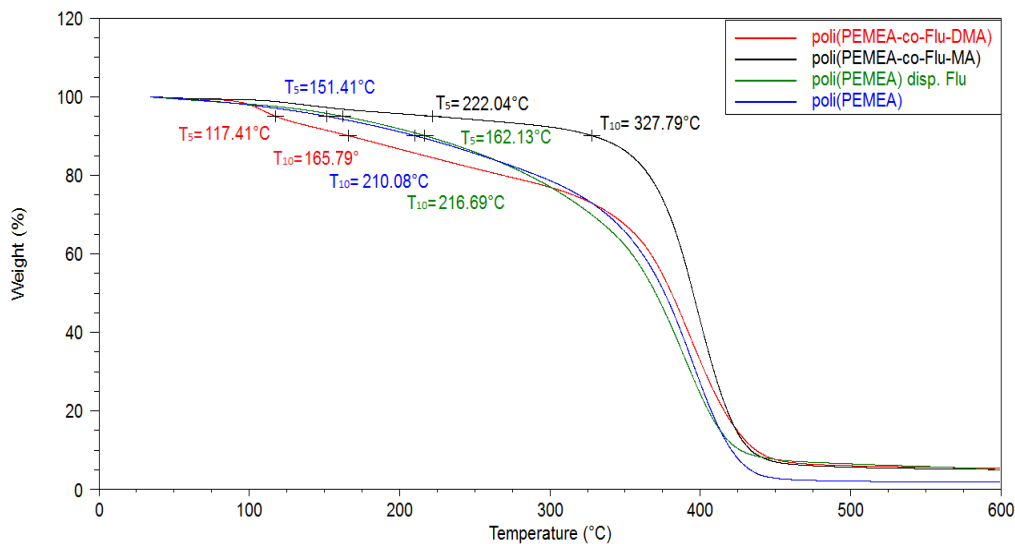


Figura 5.24 Curvas de TGA de los polímeros con matriz de PEMEA.

En cuanto a los polímeros con matriz de PEMEM, también se observa una mayor estabilidad térmica por parte del copolímero con Flu-MA ($T_{10} = 230\text{ °C}$) mientras que el copolímero con Flu-DMA ($T_{10} = 138\text{ °C}$) presenta una degradación a una menor temperatura que el homopolímero de PEMEM ($T_{10} = 162\text{ °C}$), lo cual nos hace suponer que las redes que se pueden formar con el monómero disustituido son menos estables a la temperatura que el polímero lineal.

Esto es debido a que el inicio de la degradación térmica de los polímeros acrílicos se da en las terminales insaturadas de las cadenas (enlaces débiles) que se forman en la etapa de terminación de la polimerización vía radicales libres; se ha observado que cuando se copolimeriza un monómero acrílico con un agente entrecruzante tetrafuncional, en este caso el dimetacrilato de fluoresceína, se obtiene una mayor cantidad de estas dobles ligaduras sin reaccionar, por tanto, en los polímeros entrecruzados existen mayor número de sitios en los cuales se puede iniciar la degradación.^[45]

En cuanto al DSC se refiere, se observó que los copolímeros de Flu-MA con matriz de EGFEM y de EGFEA presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) ligeramente mayor que la de los demás polímeros formados con las

mismas matrices, esto nos indica que dichos polímeros son un poco más rígidos.

5.2.6 Propiedades ópticas

Se estudiaron las propiedades ópticas de los polímeros obtenidos mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-vis. Los espectros de absorción de los copolímeros obtenidos con el metacrilato de fluoresceína Flu-MA, se muestran en la Figura 5.25.

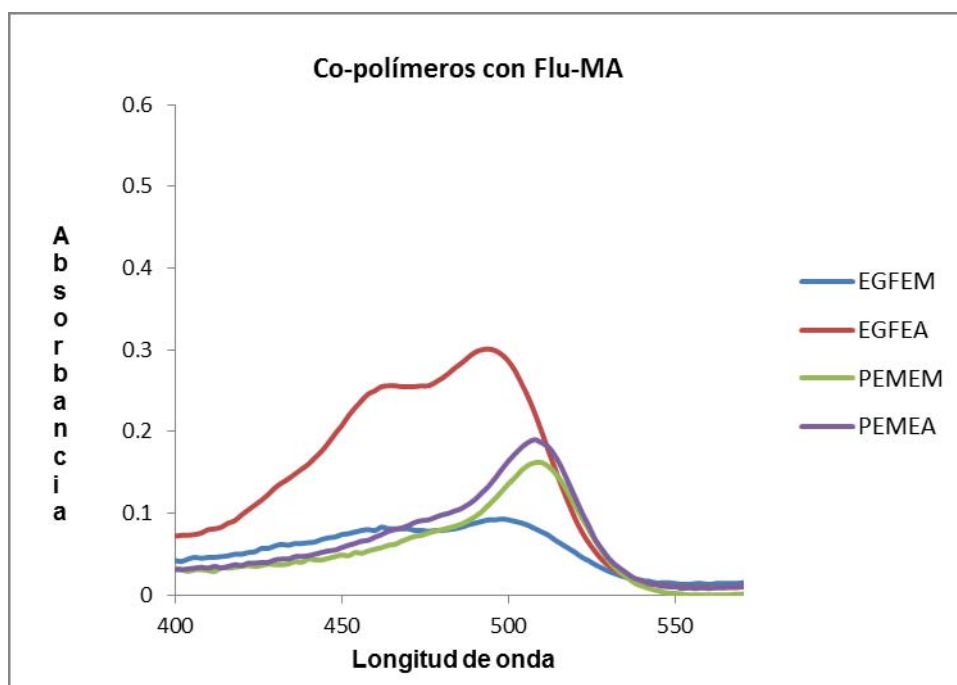


Figura 5.25 Espectro de absorción UV-vis de los diferentes copolímeros con Flu-MA obtenidos.

Como se puede apreciar todos los polímeros muestran una banda de absorción máxima a $\lambda_{\text{max}} = 494\text{-}508$ nm debida a la transición $n\text{-}\pi^*$ de la fluoresceína. En el caso de los copolímeros que contienen EGFEM Y EGFEA se observa una banda adicional desplazada hacia el azul a $\lambda = 460\text{-}462$ nm, la cual indica la presencia de agregados H para estos polímeros. Esto se debe a que EGFEM y EGFEA presentan fenilos en su estructura, los cuales pueden agregarse con unidades de fluoresceína vecinas, para así formar agregados fenilo-

fluoresceína. En el caso de PEMEM y PEMEA sólo se observa un ligero hombro alrededor de $\lambda = 470$ nm, el cual revela la presencia de agregados H, fluoresceína-fluoresceína.

Los espectros absorción de los polímeros con dispersión de fluoresceína se muestran en la Figura 5.26.

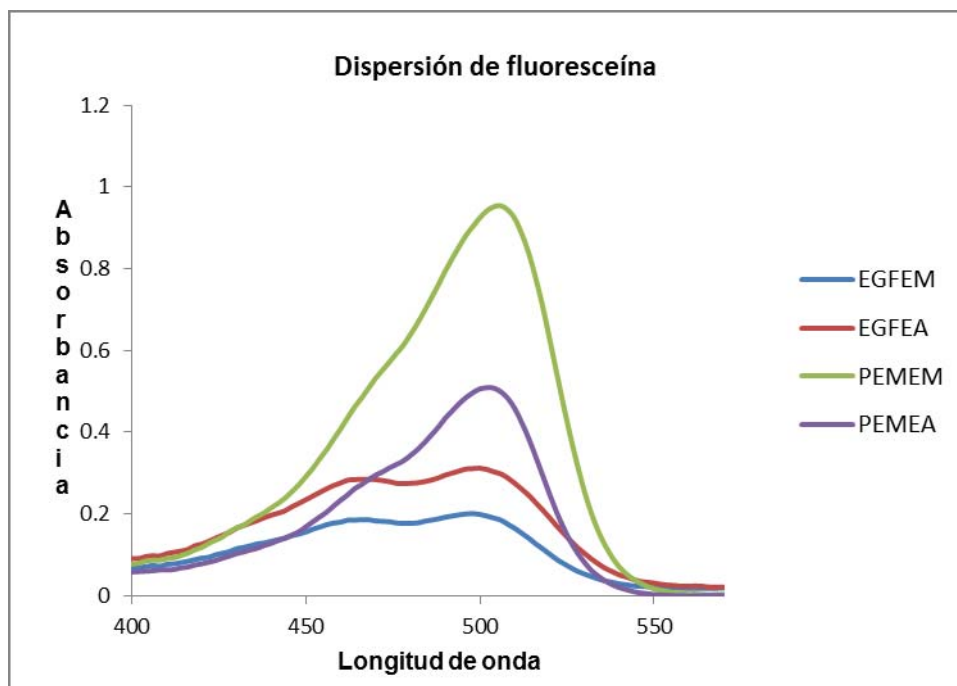


Figura 5.26 Espectro de absorción UV-vis de los homopolímeros con dispersión de fluoresceína.

Como se puede apreciar, todos los polímeros muestran una banda de absorción máxima alrededor de $\lambda_{\max} = 500-506$ nm la cual se debe a la transición $n-\pi^*$ de la fluoresceína. En el caso de los polímeros obtenidos con EGFEA y EGFEM se observa una banda adicional con desplazamiento hipsocrómico a $\lambda = 468$ nm, la cual revela también la presencia de agregados H fenilo-fluoresceína. En el caso de los polímeros PEMEM y PEMEA se observa un hombro discreto a $\lambda = 460$ y $\lambda = 466$ nm, respectivamente. Este revela la presencia de agregados H fluoresceína-fluoresceína para ambos polímeros. En resumen los polímeros cuya matriz contiene grupos fenilo presentan mayor grado de agregación que los restantes.

Los espectros de emisión de los polímeros se registraron en estado sólido, únicamente el poli(EGFEA-co-Flu-MA) pudo ser analizado en solución de cloroformo. El espectro de emisión de este polímero (Figura 5.27) mostró una banda de emisión ensanchada a $\lambda_F = 516$ nm debida a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ del cromóforo de fluoresceína. Esta banda se muestra más ensanchada debida a la presencia de interacciones intramoleculares cromóforo-cromóforo en el interior del polímero.

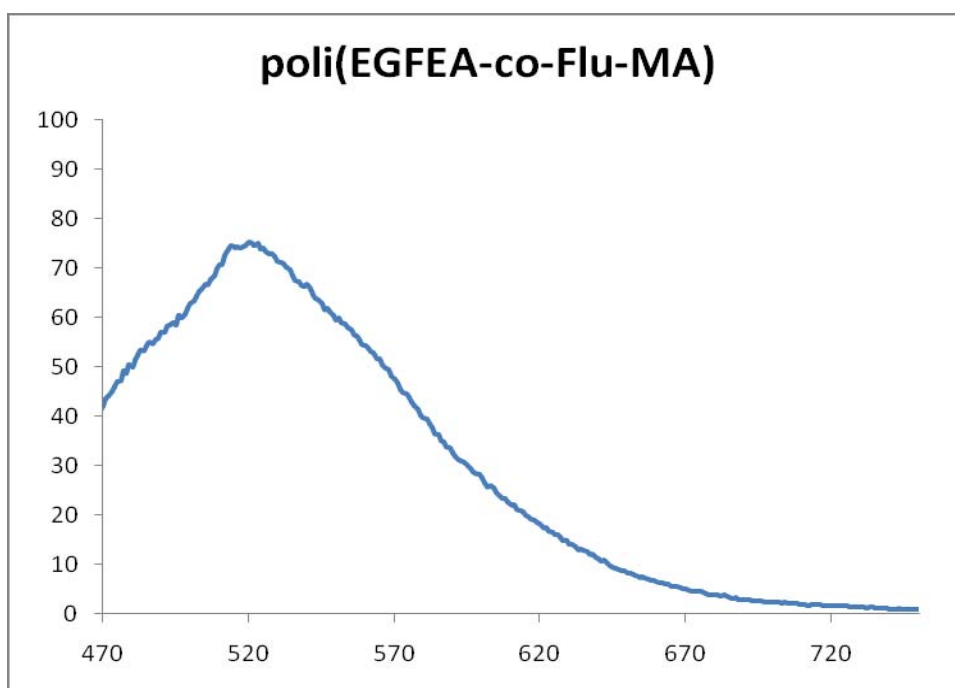


Figura 5.27 Espectro de emisión del poli(EGFEA-co-Flu-MA) en solución de CHCl_3 .

El resto de los polímeros resultaron ser insolubles en todos los disolventes orgánicos, por lo que sus espectros de emisión se tuvieron que registrar en estado sólido y resultaron ser muy similares. Los espectros de fluorescencia de los polímeros con matriz de poli(EGFEA) se muestran en la Figura 5.28. Como se puede apreciar ambos polímeros muestran una banda de emisión vibracionalmente estructurada a $\lambda_F = 530$ nm, debida a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, la cual está más ensanchada debido a que en estado sólido, se favorecen las interacciones fluoresceína-fluoresceína.

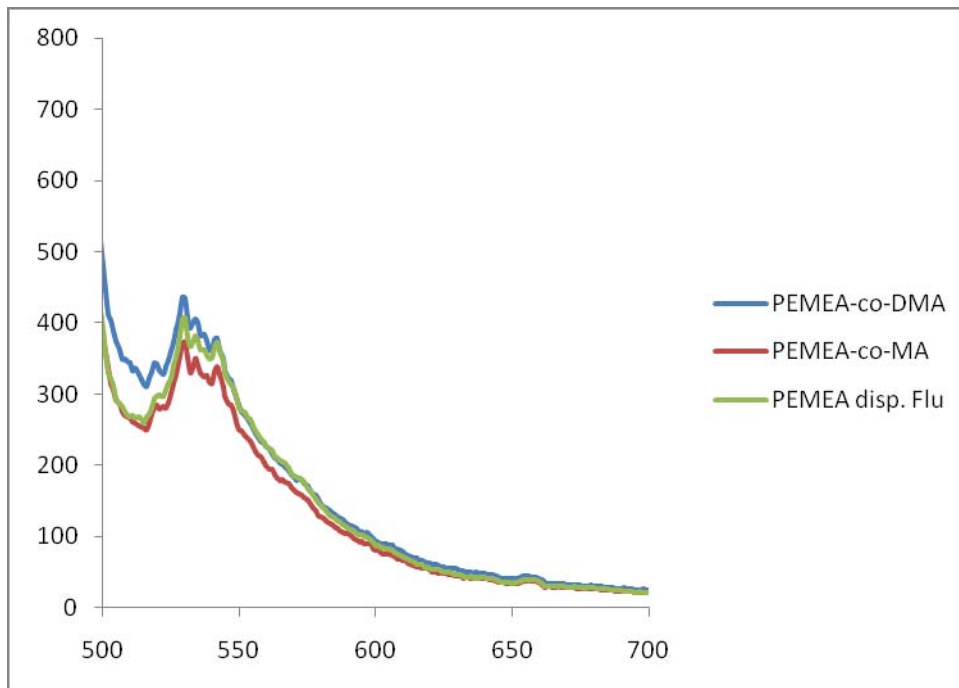


Figura 5.28 Espectro de emisión de los polímeros de PEMEA.

En general todos los polímeros sintetizados mostraron un perfil de emisión muy parecido al de la fluoresceína y en la misma región que dicho cromóforo.

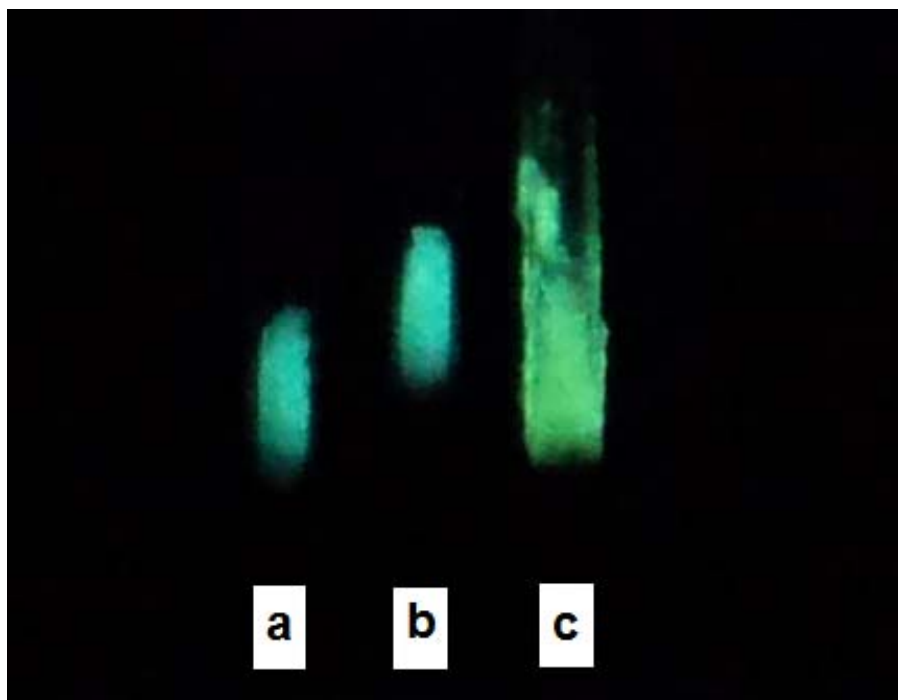


Figura 5.29 Fotografía de polímeros fluorescentes sintetizados irradiados con luz UV.
 a) poli(PEMEM-co-Flu-DMA), b) poli(PEMEM-co-Flu-MA), c) poli(PEMEM) disp. Flu

Conclusiones

- Se logró sintetizar exitosamente el metacrilato y el dimetacrilato de fluoresceína por medio de la esterificación de los grupos hidroxilos de ésta con cloruro de metacrililo.
- Mediante espectroscopia UV-vis se pudo observar que la absorción en el intervalo de 400 a 500 nm se va extinguiendo a medida que aumenta la sustitución de los grupos hidroxilos de la fluoresceína por los grupos metacrilato.
- Se obtuvo una nueva serie de polímeros fluorescentes mediante la copolimerización de los monómeros derivados de fluoresceína sintetizados y 4 diferentes monómeros acrílicos comerciales.
- Se obtuvieron copolímeros insolubles en los diferentes disolventes orgánicos utilizados. No obstante, los polímeros con matriz de poli(EGFEA) y de poli(EGFEM) presentan hinchamiento en cloroformo, mientras que, los polímeros de poli(PEMEA) y poli(PEMEM) forman geles en este mismo disolvente.
- Los copolímeros de matriz de poli(PEMEA) y de poli(PEMEM) formados con Flu-MA presentan una estabilidad térmica mayor que los demás polímeros formados con la misma matriz.
- Los copolímeros de EGFEA y EFGEM con Flu-MA aparte de la banda $n-\pi^*$ debida a la fluoresceína, presentan una banda de absorción adicional desplazada hacia el azul, que indica la presencia de agregados H, la cual no se observa en los copolímeros de matriz de poli(PEMEM) y poli(PEMEA). Esta banda se debe a la formación de agregados fenilo-fluoresceína.

- Los homopolímeros de PEMEM y PEMEA con fluoresceína dispersa presentan la banda de absorción $n-\pi^*$ de la fluoresceína con un hombro discreto que se atribuye a la formación de agregados H fluoresceína-fluoresceína en estos polímeros.
- En general los monómeros derivados de fluoresceína, así como, los polímeros sintetizados mostraron un perfil de emisión muy parecido al de la fluoresceína y en la misma región que dicho cromóforo.

El fenómeno de agregación^[51]

El comportamiento y la estructura de los agregados moleculares facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares ya que reducen los grados de libertad, especialmente en sistemas- π . Dichas interacciones controlan una gran diversidad de fenómenos biológicos como los siguientes: los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas, las interacciones base-base que estabilizan la doble estructura helicoidal del ADN, el empaquetamiento de moléculas aromáticas en cristales, la determinación de las estructuras cristalinas terciarias de proteínas y péptidos, la complejación de algunos sistemas "host-guest", así como el comportamiento de sistemas supramoleculares. Además la agregación tiene un amplio potencial en aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, los agregados formados por moléculas de colorantes se usan como fotoconductores, sondas ópticas en membranas, iniciadores en fotopolimerizaciones, materiales ópticos no lineales y más recientemente para almacenaje óptico.

Un agregado puede definirse como la reunión de dos o más moléculas en un cuerpo formando una segunda especie, pero a falta de una definición adecuada del concepto, éstos pueden considerarse como un "complejo" que presenta espectros de absorción diferentes a los del cromóforo en estado no asociado debido a los nuevos niveles de energía involucrados, la variabilidad de sus geometrías y las manifestaciones que presentan en sus interacciones con los alrededores. Los agregados moleculares se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de las transiciones dipolares de las moléculas que los constituyen, y éstos son tipo H, tipo J y oblicuos.

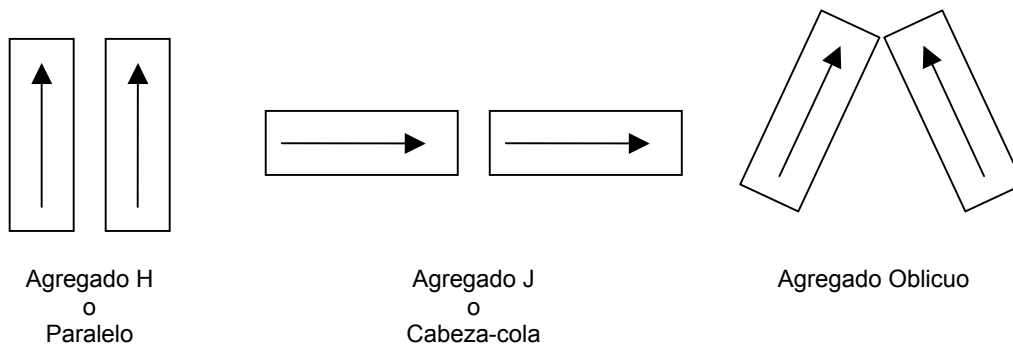


Figura 7.1 Estructuras geométricas para los arreglos de transiciones dipolares en agregados.

Agregación tipo H. Se presenta cuando los cromóforos están alineados en un arreglo paralelo, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que el arreglo antiparalelo presenta una transición prohibida por lo que sólo el primer arreglo es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan mayor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{max} hacia el azul o efecto hipsocrómico.

Agregación tipo J. Es en la cual los cromóforos están alineados en un arreglo cabeza-cola, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que la opción cabeza-cabeza para pasar al estado excitado presenta una transición prohibida, por lo que no es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan menor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de $\lambda_{\text{máx.}}$ hacia el rojo o efecto batocrómico .

Agregación oblicua. Se presenta cuando los cromóforos se asocian de forma oblicua ya sea de manera cabeza-cabeza o cabeza-cola. Dado que al excitar, ambas transiciones están permitidas, esto da origen a una división de banda o “band splitting”.

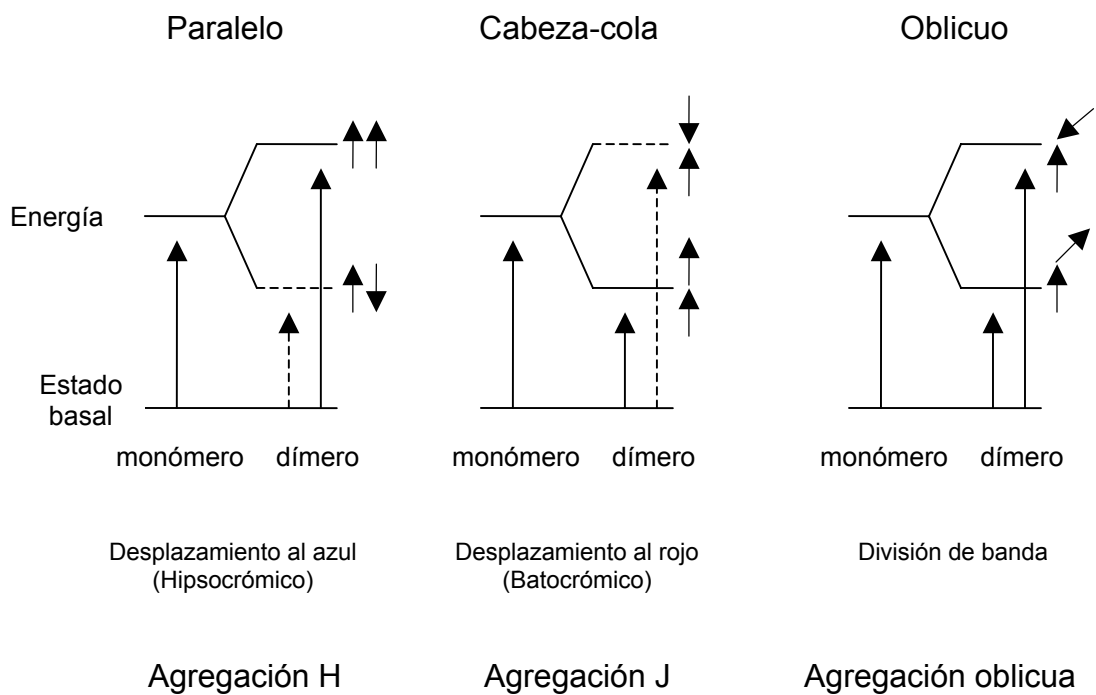


Figura 7.2 Diagramas de niveles de energía para los diferentes agregados de cromóforos.

Bibliografía

1. Valeur, B., *Molecular Fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH. (Cap. 1). EUA, 2002.
2. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G. *Encyclopedia of Chemical Technology. Third Edition*. Vol. 24. John Wiley & Sons. (662, 670-672). EUA, 1986.
3. Song, A., Zhang, J., Zhang, M., Shen, T., Tang, J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 167, 253–262 (2000).
4. <http://www.ciencia-ahora.cl/Revista17/14Luminiscencia.pdf>
5. Bever, M. B. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. Vol. 3. Pergamon Press. MIT Press. (1803-1805). Gran Bretaña, 1986.
6. Yuan, J., Wang, S., Shan, J., Peng, J., Wei, L., Xu, X. *International Journal of Polymer Science*. Volume 2010, Article ID 526348.
7. H. Kamogawa, *J. Polym. Sei. A-1*, 7, 409 (1969).
8. Uthirakumar, P., Suh, E-K., Hong, C-H., Lee, Y-S. *Polymer* 46, 4640–4646 (2005).
9. Li, G., Zhu, X., Cheng, Z., Zhang, W., Sun, B. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 45, 328–334 (2008).
10. Silco, E. R., Sheradsky, T. *New J. Chem.* 23, 1187-1192 (1999).
11. Tian, H., He, Y., Chang, C-P. *J. Mater. Chem.* 10, 2049-2055 (2000).
12. Giffin, S. M., McKinnie, I. T., Wadsworth, W. J., Woolhouse, A. D., Smith, G. J., Haskell, T. G. *Optics Communications* 161, 163–170 (1999).
13. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd Edition*, Vol. 11. John Wiley & Sons. (126-150). EUA, 1986.
14. Fomine, S., Pineda, A., Ogawa, T., Pérez, P., Sotelo, M. *Polymer Journal* 27, 712-718 (1995).
15. Emmart, E. W. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 73, 1-8 (1958).
16. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy. Second Edition*.
17. Li, C-F., Jin, F., Donga, X-Z., Chena, W-Q., Duan. X-M. *Journal of Luminescence* 127, 321–326 (2007).
18. Mano, J. F. *Journal of Materials Education* 25 (4-6), 155-170 (2003).
19. Achilias, D. S., Karabela, M. M., Sideridou, I. D. *Thermochimica Acta* 472, Issues 1-2, 74-83 (2008).
20. Li, X-R., Wang, X-L., and Koseki, H. *Journal of Hazardous Materials* 159, Issue 1, 13-18 (2008).
21. Silverstein, R. M., Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Sixth Edition*. John Wiley & Sons. EUA, 1998.
22. El-Shahawy, M. A. *Polymer Testing* 18, 389–396 (1999).
23. El-Shahawy, M. A. *Polymer Testing* 19, 821–829 (2000).
24. Young, R.J., Lovell, P.A. *Introduction to polymers, 2nd edition*. Chapman and Hall. (1-19). Reino Unido, 1994.
25. Deshpande, A. V., Namdas, E. B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110, 177-182 (1997).
26. Wang, B., Guan, X., Hu, Y., Su, Z. *J Polym Res* 15, 427–433 (2008).
27. Morrison, R., Neilson, R. *Química Orgánica, 5^a edición*. Addison-Wesley Iberoamericana. (9-28, 842-871). EUA, 1996.
28. Fieser, L., Fieser, M. *Química Orgánica, 4^a edición en español*. Editorial Grijalbo. (cap. 8 y 9). México, 1968.
29. Carvell, M., Robb, I. D., Small, P. W. *Polymer* 39, No. 2, 393-398 (1998).

30. Muto, J. *The Journal of Physical Chemistry* 80, No. 12, 1342-1346 (1976).
31. Esquivel Guzmán J. A. *Estudio de la mezcla de politereftalato de etileno y polietileno de alta densidad compatibilizada por medio de grupos funcionales anhídridos*. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, 2009.
32. Wang, K., Huang, W., Xia, P., Gao, C., Yan, D. *Reactive & Functional Polymers* 52, 143–148 (2002).
33. Brown, T.L., Bursten, B.E. *Chemistry. The Central Science, Tenth Edition*. Pearson Prentice Hall. (487-507). EUA, 2006
34. Holzer, W., Gratz, H., Schmitt, T., Penzkofer, A., Costela, A., García-Moreno, I., Sastre, R., Duarte, F.J. *Chemical Physics* 256, 125-136 (2000).
35. Yang, S., Meng, F., Tian, H., Chen, K. *European Polymer Journal* 38, 911–919 (2002).
36. Nedelcev, T., Racko, D., Krupa, I. *Dyes and Pigments* 76, 550-556 (2008).
37. Nagao, D., Anzai, N., Kobayashi, Y., Gu, S., Konno, M. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 232–237 (2006).
38. Huang, J., Bekiari, V., Liano, P., Couris, S. *Journal of Luminescence* 81, 285-291 (1999).
39. Basabe-Desmonts, L., Reinhoudt, D. N., Crego-Calama, M. *Chemical Society Reviews* 36, 993–1017 (2007).
40. Danko, M., Hrdlovic, P., Borsig, E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 154, 279–288 (2003).
41. Fujiwara, H., Fukumura, H., Masuhara, H. *Journal of Physical Chemistry* 99, 11844-11853 (1995).
42. Hrdlovic, P., Lukác, I. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 133, 73–82 (2000).
43. Encinas, M. V., Majmud, C., Garrido, J., Lissi, E. A. *Macromolecules* 22, 563-566 (1989).
44. Danko, M., Hrdlovic, P., Borsig, E. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 38(5&6), 467–486 (2001).
45. Levchik, G. F., Si, K., Levchik, S. V., Camino, G., Wilkie, C. A. *Polymer Degradation and Stability* 65, Issue 3, 395-403 (1999).
46. March, J. *Advanced Organic Chemistry*, Fourth Edition. John Wiley & Sons Press. (231-240). EUA
47. http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/Fundamento%20teorico.pdf
48. French, A. P., Taylor, E. F. *Introducción a la física cuántica*. Editorial Reverté. (509-524). España, 1982.
49. Amat-Guerri, F., Costela, A., Figuera, J. M., Florido, F., Garcia-Moreno, I., Sastre, R. *Optics Communications* 114, 442 (1999).
50. Du, H., Fuh, R. A., Li, J., Corkan, A. *Photochemistry and Photobiology* 68, 141-142 (1998).
51. Kasha, M. *Radiation Research* 20, 55-71 (1963).
52. Rivera, E., Carreón-Castro, M. P., Huerta, G., Becerril, C., Salazar, R., Rivera, L. *Polymer* 48, 3420-3428 (2007).