

UCH-FC
MA 5-Q
A 174
C. 1

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO FOTOFISICO DE LAS TRANSFORMACIONES
CONFORMACIONALES EN POLIELECTROLITOS ANIONICOS**

BETZABE ACEVEDO PIZARRO



2002

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS



INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis
de Magister presentada por la candidata.

BETZABE ACEVEDO PIZARRO

Ha sido aprobada por la Comisión Evaluación de la tesis como
requisito para optar al grado de Magister en Ciencias con mención en Química, en el
examen de Defensa de Tesis el día 26 de 11/12/20 del 2002

Director de Tesis:

Dr. Andrés Olea C.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Andrés Olea", written over a horizontal dotted line.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. María Victoria Encina

Dr. Antonio Zanocco

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Three handwritten signatures in black ink, each written over a horizontal dotted line. The signatures are overlapping and somewhat illegible.



Si me dijeran pide un deseo,
preferiría un rabo de nube,
un torbellino en el suelo
y una gran ira que sube.
Un barredor de tristezas,
un aguacero en venganza
que cuando escampe parezca
nuestra esperanza.

Si me dijeran pide un deseo,
preferiría un rabo de nube
que se llevara lo feo
y nos dejara el querube.
Un barredor de tristezas,
un aguacero en venganza
que cuando escampe parezca
nuestra esperanza.

A Patricio, con el amor de siempre.
Betsabé

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar esta tesis quiero agradecer a todas las personas que, de alguna manera, son parte de este logro.

Al director de tesis Doctor Andrés Olea, con quien trabajé por mucho tiempo y su aporte es parte fundamental de este trabajo.

A María Luz Peña, quien en forma generosa colaboró y en muchas ocasiones trabajó a mi lado, muchas gracias amiga.

A los profesores del laboratorio de Físicoquímica: Consuelo Gamboa, Hernán Ríos y Raúl Barraza, por sus oportunos aportes y amistad.

A los profesores de pregrado a quienes debo mi formación básica, en especial a las Doctoras Julia Parra e Irma Crivelli.

A mis compañeras y amigas de facultad: Marcia, Junia, Irma y Carolina.

INDICE DE MATERIAS

Indice de Tablas	viii
Indice de Figuras	x
Abreviaturas	xi
Resumen	xii
Abstract	xiii
I. INTRODUCCIÓN	1
1. Antecedentes Generales	1
2. Conceptos Básicos de Fotofísica	4
2.1 Transiciones radiativas	5
2.2 Transiciones no radiativas	5
2.3 Desactivación bimolecular	6
2.4 Uso de moléculas fluorescentes en estudio de sistemas microheterogéneos	10
3. Titulaciones Potenciométricas	11
4. Viscosidad	13
5. Planteamiento del problema	14
6. Objetivos	16
7. Hipótesis	16

II.	MATERIALES Y METODOS	17
1.	Materiales	17
1.1	Los materiales usados	17
1.2	Síntesis de poli (anhídrido maléico-co-estireno) AME-0	18
1.3	Esterificación de poli (anhídrido maléico-co-estireno) con diferentes alcoholes	19
1.4	Hidrólisis de ésteres AME-n	20
1.5	Preparación de las disoluciones de los copolímeros	20
2.	Métodos	21
2.1	Diálisis	21
2.2	Liofilización	21
2.3	Cromatografía de permeación de geles (GPC)	22
2.4	Espectroscopía infraroja (FTIR)	23
2.5	Potenciometría	23
2.6	Viscosimetría	23
2.7	Pruebas de Fluorescencia	24
2.7.1	Fluorescencia en estado estacionario	24
2.7.1.a	Transición conformacional por medidas de Intensidad de Fluorescencia	24
2.7.1.b	Razón I_3/I_1	24
2.7.2	Fluorescencia resuelta en el tiempo	25

III.	RESULTADOS	27
1.	Síntesis del copolímero AME-0	27
1.1	Síntesis de copolímeros AME-n	27
2.	Estudio potenciométrico de la transición conformacional	28
3.	Estudio viscosimétrico de la transición conformacional	30
4.	Estudio fotofísico de la transición conformacional	32
4.1	Mediciones en estado estacionario	32
4.1.1	Intensidad de fluorescencia	32
4.1.2	Espectros de fluorescencia	34
4.1.3	Razón I_3/I_1	34
4.2	Mediciones resueltas en el tiempo	37
4.2.1	Tiempos de vida	37
IV.	DISCUSION	40
1.	Síntesis y propiedades de los polímeros modificados hidrofóbicamente	40
2.	Estudio potenciométrico	42
3.	Estudio viscosimétrico	42
4.	Estudio fotofísico	43
4.1	Fluorescencia del pireno en soluciones acuosas de AME-n	43
4.2	Decaimiento de la fluorescencia del pireno	46

4.3	Efecto del largo de cadena lateral en la estructura de la micela, a bajos grados de neutralización.	48
4.4	Efecto del largo de cadena lateral en la estructura de la micela, a altos grados de neutralización.	52
V.	CONCLUSIONES	56
VI.	BIBLIOGRAFIA	57

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	2
Ejemplos típicos de polímeros con grupos susceptibles de ser ionizados	
Tabla 2.1	19
Volumen de alcohol usado en la esterificación del copolímero AME-0 para dar origen a los respectivos ésteres, AME-n	
Tabla 3.1	27
Peso molecular promedio en masa, obtenido para las diferentes muestras de AME-0	
Tabla 3.2	28
Grados de conversión en la reacción de esterificación	
Tabla 3.3	30
Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de potenciometría.	
Tabla 3.4	31
Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de viscosimetría.	
Tabla 3.5	33
Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de las intensidades de fluorescencia del pireno.	

Tabla 3.6	36
Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de la razón I_3/I_1 .	
Tabla 3.7	39
Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de los tiempos de vida	
Tabla 4.1	46
Valores máximos y mínimos de la razón I_3/I_1 del espectro de fluorescencia del pireno	
Tabla 4.2	49
Parámetros de fluorescencia para el pireno en soluciones acuosas de AME-n a $\alpha = 0,25$	
Tabla 4.3	53
Parámetros de fluorescencia para el pireno en soluciones acuosas de AME-n a $\alpha = 0,60$	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación esquemática de la distribución de los iones en una solución diluida, para un polielectrolito, en presencia de una sal.	1
Figura 1.2 Diagrama de Jablonskii.	4
Figura 3.1 Curvas potenciométricas para AME-n con $n = 1, 2, 3$ y 4	29
Figura 3.2 Curvas potenciométricas para AME-n con $n = 6, 8, 10$ y 12	29
Figura 3.3 Mediciones de viscosimetría en función del pH para AME-3	31
Figura 3.4 Medición de Intensidad de fluorescencia en función del pH para AME-n con $n = 1, 2$ y 3	33
Figura 3.5 Espectro de fluorescencia del pireno para AME-4	34
Figura 3.6 Razón I_3/I_1 de la intensidad de fluorescencia del pireno en función del pH para PMA y AME-n con $n = 0$ y 1	35
Figura 3.7 Razón I_3/I_1 de la intensidad de fluorescencia del pireno en función del pH para AME-n con $n = 1, 2, 3$ y 4	35
Figura 3.8 Razón I_3/I_1 de la intensidad de fluorescencia del pireno en función del pH para AME-n con $n = 6, 8, 10,$ y 12	36
Figura 3.9 Decaimiento de la fluorescencia del pireno para AME-n con $n = 3$ y 8	38
Figura 3.10 Tiempo de vida y q en función del pH para AME-1	38
Figura 4.1 Razón I_3/I_1 y τ_1 en función del número de átomos de carbono de la cadena lateral.	50

ABREVIATURAS

PMA	ácido poli (metacrílico)
PAA	ácido poli (acrílico)
PVS	ácido poli (vinilsulfónico)
PSS	ácido poli (estiren sulfónico)
AME	poli (anhídrido maléico-co-estireno)
FTIR	Espectroscopía Infraroja con Transformadas de Fourier
SDS	dodecil sulfato de sodio
CTAC	cloruro de cetiltrimetil amonio
GPC	cromatografía de permeación de geles

RESUMEN

Las transiciones conformacionales inducidas por pH y las propiedades de los microdominios formados en los sistemas estudiados, son el tema de esta tesis.

Los sistemas estudiados son copolímeros de anhídrido maléico con estireno y una serie de ésteres productos de la esterificación del grupo anhídrido de este copolímero, con alcoholes alifáticos con un largo de cadena variable.

Mediciones de la fluorescencia del pireno, en estado estacionario y resueltas en el tiempo, así como otras técnicas fisicoquímicas clásicas como potenciometría y viscosimetría, muestran la existencia de dos microdominios diferentes en todo el rango de pH.

Las transiciones conformacionales inducidas por pH, llevan a la macromolécula desde una conformación compacta, a pH bajos, a una conformación mas extendida a altos valores de pH. La expansión es producida principalmente por la repulsión electrostática de los grupos ionizados, pero las interacciones de las cadenas alquílicas laterales reducen la expansión de las cadenas poliméricas hacia conformaciones más libres.

Los copolímeros con cadena lateral alquílica de ocho carbonos o mayor no presentan transición conformacional.

ABSTRACT

Conformational transitions induced by pH and properties of the microdomains formed in the studied systems are the subject of this thesis.

The studied systems were copolymers of maleic anhydride with styrene, AME-0, and a series of esters product of the reaction of AME-0 with aliphatic alcohols with a variable chain length, AME-n.

Measurements of steady-state and time-resolved fluorescence of pyrene, along with other classical physicochemical techniques, i.e., potentiometry and viscosimetry demonstrated the existence of different microdomains in the entire pH range.

The pH induced conformational transition takes the polymer chain form a compact to a more extended form by increasing the dissociation degree. This transition is driven mainly by the electrostatic repulsion of the ionized groups, but the interactions between the side alkyl chains reduce the expansion of the macromolecule to a random-coil conformation.

The copolymers carrying a lateral alkyl chain with eight or more methylene groups do not present conformational transition.

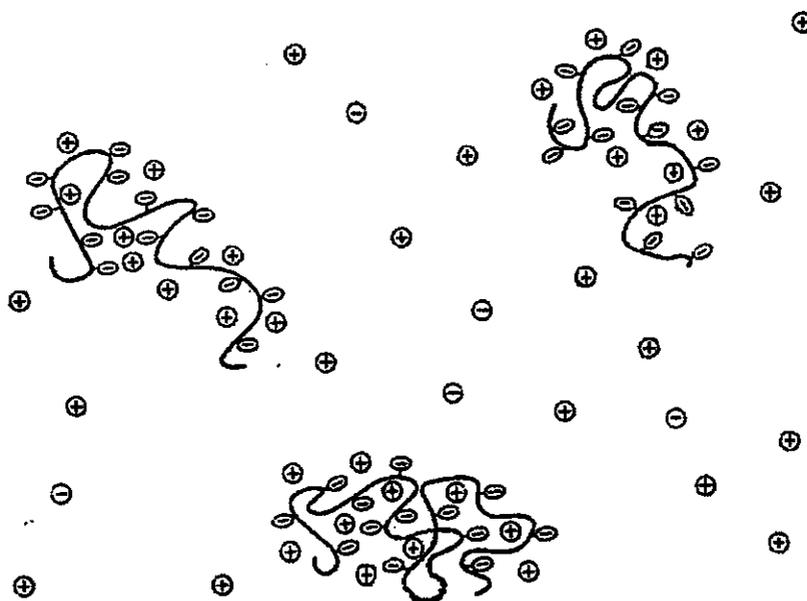
INTRODUCCIÓN

1. Antecedentes Generales

Los polielectrólitos son polímeros que presentan carga, es decir polímeros iónicos. Esta carga iónica está presente en cada unidad monomérica, que en su conjunto, dan origen a la macromolécula conocida también como polión. Asociado a cada monómero existe un contraión que asegura la electroneutralidad del sistema. En soluciones acuosas estos sistemas se encuentran ionizados y alrededor de los grupos cargados unidos a la cadena, se crean regiones de alta densidad de carga local que afectan las propiedades de estos grupos ionizados. Debido a la existencia de cargas en la cadena, la macromolécula adopta conformaciones más extendidas que en los polímeros neutros.

La figura 1.1 muestra el esquema de un polielectrólito en solución.

Figura 1.1. Representación esquemática de la distribución de los iones en una solución diluida de un polielectrólito, en presencia de una sal.



Existen dos variedades de polielectrólitos: los de origen natural, como proteínas y ácidos nucleicos, y los sintéticos. En la Tabla 1.1 aparecen algunos ejemplos de estos últimos.

Tabla 1.1 Ejemplos típicos de polímeros con grupos susceptibles de ser ionizados

Nombre	Fórmula
Ácido poli(acrílico)	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Ácido poli(metacrílico)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-)_n \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Ácido poli(vinilsulfónico)	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$
Ácido poli(estirensulfónico)	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$
Copolímero ácido maléico-estireno	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-)_n \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Copolímero ácido maléico-ácido acrílico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-)_n \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

Uno de los polielectrólitos más estudiados es el ácido poli(metacrílico), PMA, el cual presenta en disoluciones acuosas una transición conformacional inducida por el cambio de pH¹⁻⁷. Este fenómeno no se observa con el ácido poli(acrílico), PAA, y la diferencia ha sido atribuida a la existencia del grupo metilos⁸. Este tipo de transiciones conformacionales no se observan tampoco en polielectrólitos que carecen de grupos hidrofóbicos tales como el ácido poli(vinilsulfónico), PVS, y el ácido poli(estirensulfónico), PSS. Esta transición conformacional ha sido estudiada por diferentes métodos experimentales, y ya está plenamente aceptado que el proceso se produce de la siguiente manera, a bajos valores de pH los grupos carboxílicos están no disociados y la interacción hidrofóbica de los grupos metilos mantiene la cadena polimérica formando una estructura compacta. A medida que el pH aumenta, esto es, el número de cargas negativas en la cadena crece, la repulsión electrostática comienza a prevalecer y la cadena de polímero se extiende hasta adoptar una estructura cilíndrica. Este cambio configuracional ha podido ser observado usando sondas fluorescentes tales como pireno, y trae como consecuencia un aumento de la viscosidad. En los métodos fotofísicos se aprovecha el efecto del medio sobre las propiedades fotofísicas de la prueba que se encuentra inicialmente incorporada al microdominio creado por la estructura compacta del polímero. Se han hecho algunos estudios para tratar de determinar la importancia relativa del efecto hidrofóbico en esta transición conformacional, usando principalmente copolímeros del anhídrido maléico con olefinas⁹⁻¹⁹

2. Conceptos Básicos de Fotofísica ²⁰⁻²²

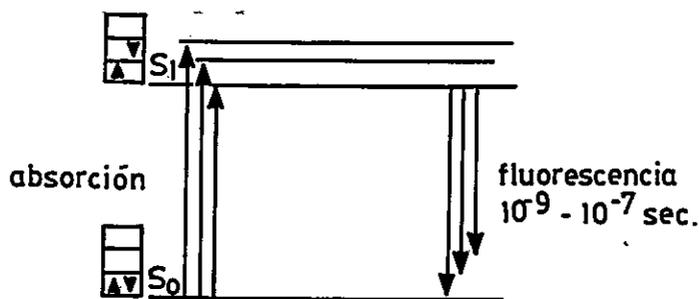
El espectro de absorción electrónico de una molécula orgánica consta de una serie de bandas con mayor o menor estructura. Estas bandas son el resultado de transiciones entre diferentes estados electrónicos. Si una molécula A en su estado fundamental es irradiada con luz de longitud de onda correspondiente a una de las energías de transición de la molécula, ésta puede absorber un fotón y pasar a un estado excitado. El proceso se representa por:



Donde A* corresponde a la molécula excitada.

La energía de excitación de un estado electrónico excitado, ya sea singlete o triplete, se pierde a través de diferentes procesos de desactivación. La figura 1.2 muestra las posibles vías de desactivación de un estado electrónico excitado.

Figura 1.2. Diagrama de Jablonskii.



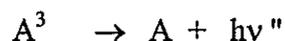
Los procesos de desactivación, tanto radiativos como no radiativos, dependen de la estructura de la especie excitada (desactivación unimolecular), de la presencia de especies capaces de recibir la energía de excitación o que afectan los parámetros que controlan las transiciones no radiativas.

Como se muestra en la figura 1.2 la molécula excitada pierde el exceso de energía por alguna de las siguientes vías:

Transiciones Radiativas. La molécula excitada pasa desde un estado electrónico a otro emitiendo un fotón de luz. La fluorescencia es uno de estos procesos de desactivación y consiste en la bajada desde un estado singulete excitado a otro de igual multiplicidad y más baja energía con la consecuente emisión de luz.



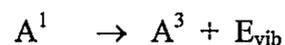
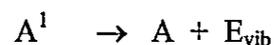
Si la transición es entre estados de diferente multiplicidad la emisión se llama fosforescencia.



Aquí $h\nu'$ y $h\nu''$ representan un fotón de menor energía que el de absorción.

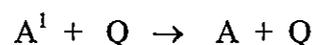
2.2 Transiciones no radiativas. En estos procesos fotofísicos la molécula excitada cambia de estado electrónico sin emitir luz. Consisten fundamentalmente en la transformación de energía electrónica en energía vibracional. Cuando la transición ocurre entre estados de igual multiplicidad el proceso se conoce como conversión interna. Si los estados son de diferente multiplicidad entonces se habla de cruce entre sistemas. En ambos procesos la molécula pierde su exceso de energía vibracional a

través de colisiones con las moléculas del medio. Este proceso se llama termalización y se representa por las siguientes ecuaciones



2.3 Desactivación Bimolecular

En un proceso de desactivación bimolecular, una sustancia que acelera el decaimiento de un estado electrónicamente excitado se denomina desactivador (quencher) y se dice que ese estado ha sido desactivado (quencheado). Así si el estado excitado inicial es luminiscente la desactivación se observa como una disminución en la intensidad de emisión de luz. El proceso puede representarse como:



donde A es la molécula en su estado basal, o en otro estado excitado de A, y Q es el desactivador. Este proceso es tan general que ocurre por varios mecanismos y es provocado por una gran cantidad de sustancias.

Así, un esquema simplificado de la acción de un desactivador se presenta a continuación:



Donde P es la molécula en estado fundamental; 1P es la molécula excitada y Q la molécula de apagador. El tiempo de vida media de la especie excitada (τ) se define como el inverso de la suma de todas las constantes de velocidad unimoleculares de los procesos de desactivación

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i} \quad (1)$$

y equivale al tiempo necesario para que la concentración de especies excitadas disminuya a un valor igual a $1/e$ de la concentración inicial. De acuerdo a este mecanismo la presencia de un desactivador colisional se manifiesta por la disminución tanto de la intensidad de fluorescencia (I_f) como del tiempo de vida. La relación entre intensidad de fluorescencia y concentración de desactivador depende del mecanismo predominante en el proceso de desactivación. En particular se pueden visualizar dos casos límites: desactivación dinámica y desactivación estática. La primera ocurre cuando, debido a la difusión todas las moléculas excitadas tienen la misma probabilidad de ser desactivadas. En este caso, la relación entre intensidad de fluorescencia y concentración de desactivador sigue la ecuación de Stern-Volmer.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_Q \tau [Q] \quad (2)$$

En esta expresión, I_0 e I son las intensidades de emisión en ausencia y presencia de apagador, respectivamente; τ es el tiempo de vida del estado excitado, $[Q]$ es la concentración del apagador y k_Q es la constante de velocidad del proceso de desactivación.

La intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración de especies excitadas, y por lo tanto, disminuye con el tiempo de acuerdo a una cinética de primer orden.

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (3)$$

donde I_0 e I son las intensidades de emisión al tiempo cero y al tiempo t , respectivamente. Luego, el valor de τ se puede obtener de la pendiente de un gráfico de $\ln(I_0/I)$ vs. tiempo.

En el caso de la desactivación dinámica, el tiempo de vida en presencia del desactivador es:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_Q[Q] \quad (4)$$

y

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_Q\tau_0[Q] \quad (5)$$

y por lo tanto se cumple que:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} \quad (6)$$

El cumplimiento de la igualdad anterior se usa como una demostración que el proceso de desactivación es dinámico, y el factor $k_Q\tau_0$, conocido también como la constante de Stern-Volmer, K_{SV} , se puede obtener tanto de los cuocientes I_0/I como de τ_0/τ .

Cuando la desactivación es muy rápida, la velocidad del proceso estará regida por el tiempo que una molécula de apagador tarda en llegar a ubicarse en las cercanías de la especie excitada. En este caso la velocidad de la desactivación está determinada por la velocidad de difusión y que depende de la viscosidad del solvente según la ecuación:

$$k = \frac{8RT}{3000\eta} \quad (7)$$

donde η corresponde a la viscosidad medida en Poise.

Existen numerosos trabajos en los cuales la evaluación de k_Q , para un proceso controlado por difusión, es empleada para medir la viscosidad (o fluidez) del microambiente donde ocurre el proceso.

Otro caso límite al que nos habíamos referido es la desactivación estática. En esta situación las especies excitadas pueden dividirse en dos categorías:

- i) Las que tienen una molécula de desactivador a una distancia $d < R_0$, y que son desactivadas instantáneamente (a velocidad mayor que la difusión de las moléculas).
- ii) Las que están a una distancia $d > R_0$ de la molécula apagadora y que, por lo tanto, tienen una expectativa de vida igual a τ_0 .

R_0 se define como la distancia crítica entre dador y aceptor, a la cual la probabilidad de ocurrencia de la desactivación es uno cuando $d < R_0$ y cero cuando $d > R_0$. De esta manera R_0 define un volumen activo (esférico) dentro del cual la desactivación de la especie excitada ocurre con un 100% de eficiencia. Esta división trae como consecuencia que aquellas especies excitadas que están dentro de la esfera de activación no tienen ninguna posibilidad de emitir, mientras que aquellas que están fuera presentan un tiempo de vida igual a τ_0 . Por lo tanto, en este caso la intensidad de emisión disminuye sin variar el tiempo de vida. Existen, además de estas situaciones límites, numerosas probabilidades intermedias. Estos problemas son difíciles de tratar y no pueden darse fórmulas simples para todos ellos.

2.4 Uso de moléculas fluorescentes en estudios de sistemas microheterogéneos.

En el estudio de las propiedades de sistemas microheterogéneos se ha hecho muy popular el uso de moléculas cuyo comportamiento fotofísico es ampliamente conocido. Así, los cambios observados en los parámetros fotofísicos son atribuidos a los cambios que experimenta la molécula que se usa como sonda. De esta manera los cambios en la intensidad y el tiempo de vida de la fluorescencia, la posición de las bandas de emisión, la estructura fina y la polarización de la fluorescencia han sido utilizados para extraer información acerca de las características del medio. En algunas moléculas estas propiedades dependen fuertemente de la polaridad y la viscosidad del medio, y por lo tanto se han usado para caracterizar los microentornos donde se solubiliza la molécula fluorescente. De esta manera se han estudiado diversos sistemas tales como: micelas, vesículas y membranas^{23,24}.

El pireno es una de las moléculas más usadas como sonda debido a la fuerte dependencia de su espectro de fluorescencia y tiempo de vida, de las propiedades del medio donde está solubilizado²⁵⁻²⁷. La estructura vibracional del espectro de fluorescencia del pireno se compone de cinco bandas principales. Las relaciones de intensidad relativa entre estas bandas son altamente dependientes del medio en que la molécula se encuentre.

El cociente I_3/I_1 , definido como la razón entre las intensidades de la tercera y la primera banda vibracional, varía desde 1,74 en agua (solvente altamente polar) a 0,59 en dodecano (solvente altamente no polar). En micelas esta razón varía entre 0,99 y 1,24 para micelas de SDS y CTAC respectivamente. Existen también estudios sobre la dependencia del tiempo de vida del pireno²⁸, y de la constante de apagamiento

bimolecular por oxígeno. Estos estudios han demostrado que estos parámetros presentan una dependencia similar a la de la razón I_3/I_1 .

Además, el pireno y sus derivados forman fácilmente excímeros con una constante de velocidad que está controlada por difusión. Un excímero es un complejo formado por una molécula en un estado excitado y otra en su estado basal.



Excímero

Este complejo es disociativo en el estado basal y por lo tanto la emisión excímera carece de estructura vibracional y está corrida a longitudes de onda mayores respecto de la fluorescencia normal (475 nm). La relación entre las intensidades de emisión excímero-monómero se ha usado para estudiar propiedades tales como número medio de agregación y microviscosidad de vesículas, liposomas y otros sistemas ²⁴.

3. Titulaciones potenciométricas

La disolución de los polielectrólitos en un solvente adecuado, por ejemplo agua, genera en forma espontánea un número determinado de cargas elementales distribuidas a lo largo de la cadena polimérica. Si este número de cargas, tiene un valor máximo estamos frente a un polielectrólito fuerte. Si la disociación es parcial, estamos frente a un polielectrólito débil. La distinción entre polielectrólito fuerte y débil depende de diversos parámetros experimentales como; solvente, temperatura y concentración de los sistemas estudiados.

Si los grupos ionizables dentro de la cadena polimérica, son ácidos o bases, se trata de poliácidos o polibases respectivamente. Ejemplos clásicos de poliácidos débiles son aquellos que contienen el grupo carboxilo, como por ejemplo PMA.

El nitrógeno es el grupo de carácter básico de una gran familia de polibases como por ejemplo de las poli(vinil piridina).

Diferentes expresiones empíricas han sido propuestas para describir las curvas de titulación de polielectrolitos débiles. Una de las más utilizadas es la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (9)$$

Donde n es un parámetro que varía entre 1 y 2, y α corresponde al grado de disociación. Esta ecuación ha sido usada en los estudios de transiciones conformacionales que se observan en la titulación de PMA y de otros polielectrolitos, evaluándose un valor de n igual a 2 para el PMA.³

En nuestro trabajo el grado de disociación, de los grupos carboxílicos viene dado por:

$$\alpha = \frac{[NaOH] + [H^+] - [OH^-]}{[COOH]_T} \quad (10)$$

donde $[NaOH]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$ son respectivamente las molaridades del titulante adicionado, el ion hidrógeno libre y el ión hidroxilo libre. $[COOH]_T$ representa la concentración del grupo carboxilo.

El análisis de las curvas de pH en función del grado de disociación, α , nos entrega alguna información de la fuerza de los sistemas ácido-base estudiados. Una linealidad entre estos dos parámetros es característica de ácido o bases fuertes. Gráficos que muestran comportamientos no monótonos entre estos dos parámetros, son característicos

de ácidos débiles. Además en este tipo de gráficos se observan siempre zonas de pH constante para un rango de valores de α .

Gráficos de pK en función de α pueden mostrar máximos y mínimos en sistemas de disociaciones débiles o parciales. Estas dependencias no monótonas entre los parámetros pueden atribuirse generalmente a los cambios discontinuos de las conformaciones, en el curso de la ionización.

4. Viscosidad

Una molécula de polímero sintético de cadena larga, normalmente existe en disolución como una cadena al azar. Hay rotación casi libre sobre los enlaces simples de la cadena, de modo que se puede describir el polímero aproximadamente como compuesto por un gran número de eslabones con orientación al azar entre los eslabones adyacentes.

Este esquema es esencialmente el mismo que el del movimiento al azar de una partícula que experimenta un movimiento browniano, correspondiendo cada paso de este movimiento a un eslabón de la cadena. Una cadena de polímero al azar, recuerda por tanto, al camino de una partícula que sigue el movimiento browniano. El grado de empaquetamiento o compactación, de la cadena depende de las magnitudes relativas de las fuerzas intermoleculares entre el polímero y las moléculas de disolvente, en comparación con las fuerzas entre dos partes de la cadena del polímero. Por lo tanto el grado de empaquetamiento varía de un disolvente a otro para un polímero dado.

Todos estos parámetros se deben considerar al momento de definir la viscosidad en disoluciones poliméricas, que es una medida de la tendencia a fluir de un sistema.



La viscosidad en un sistema líquido depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares que se presenten en el sistema, a mayor fuerza intermolecular mayor viscosidad.

La viscosidad relativa (o cociente de viscosidades) η_r de una disolución de polímero se define como $\eta_r = \eta / \eta_0$, donde η y η_0 son las viscosidades de la disolución y del disolvente puro, respectivamente. Hay que notar que η_r es un número adimensional y su valor depende de la concentración del soluto. Su valor se aproxima a 1 en el límite de dilución infinita. La adición de un polímero al disolvente hace aumentar la viscosidad, así que η_r es mayor que 1.

Si bien la viscosidad es una herramienta experimental muy útil para la caracterización de cadenas poliméricas, para el caso de polielectrolitos la situación es diferente, ya que la alta densidad de carga existente en torno al polión introduce algunos factores que hacen que el sistema sea más complejo. Un aumento en la dilución del sistema, trae como consecuencia un aumento de volumen en el contraión. Esto provoca un aumento de volumen del contraión y una redistribución de ellos a mayores distancias del polión.

Esto trae como consecuencia que el número de cargas que rodea al polión sea menor y por lo tanto la repulsión electrostática aumenta expandiendo la cadena de polímero.

5. Planteamiento General del Problema

La formación y las propiedades de los microdominios que se generan por la agregación de moléculas anfipáticas ha sido un tema extensamente estudiado³⁰⁻³². Estos microagregados son usados en muchas aplicaciones industriales³³ y también como

modelos simples de membranas biológicas³³. Entre los muchos sistemas utilizados destacan: micelas, vesículas, polielectrolitos, microemulsiones, etc.

La presente tesis constituye una extensión del trabajo que se ha venido realizando en el laboratorio de Fisicoquímica en sistemas agregados orgánicos. Usando métodos fotofísicos y fotoquímicos se ha estudiado la naturaleza microheterogénea de micelas y polielectrolitos en solución acuosa^{6,34,35}.

El concepto básico de estos métodos es introducir un fotosensor en el agregado y comparar sus propiedades con aquellas observadas en solución homogénea. Estudios previos de estos sistemas han demostrado que las técnicas fluorescentes son ideales para estudios de solubilización, movilidad, accesibilidad, conformaciones de cadena, y tamaño de microagregados. Polielectrolitos con grupos ionizables e hidrofóbicos colgando de la cadena principal pueden formar microestructuras semejantes a las micelas. Algunos de estos polímeros presentan un comportamiento fuertemente dependiente del pH. A altos pH el polímero está totalmente extendido debido a la ionización de los grupos ionizables; a medida que estos grupos van siendo neutralizados, las interacciones hidrofóbicas van adquiriendo mayor importancia, y a pH ácido se produce la microagregación. Para muchos fines prácticos es conveniente que esta transición ocurra a un pH cercano a 7. En este sentido es de esperar que polielectrolitos que tengan un mayor carácter hidrofóbico en la cadena lateral formen microagregados en un rango de pH más amplio. En este trabajo se pretendió evaluar el efecto de la hidrofobicidad y densidad de carga sobre la transición conformacional que da origen a estas "micelas intramoleculares". Con este fin se sintetizaron y caracterizaron una serie de copolímeros de anhídrido maléico con estireno, AME-0, estos copolímeros se

hidrolizaron con alcoholes alifáticos de distinto largo de cadena de modo que el polielectrólito resultante, AME-n, posea en la cadena lateral un grupo hidrofóbico de tamaño variable. Esta cadena lateral varía de $n = 0$ a 12.

5. Objetivos

En el presente trabajo se pretende realizar un estudio sistemático de las propiedades fisicoquímicas de soluciones acuosas de polielectrólitos aniónicos modificados hidrofobicamente con los siguientes objetivos generales:

- 1- Sintetizar y caracterizar copolímeros de anhídrido maléico (AM) y estireno.
- 2- Hidrolizar estos copolímeros con una base para formar la sal disódica de cada unidad.
- 3- Generar polijabones por hidrólisis de copolímeros del punto 1 con alcoholes de diferente largo en la cadena alifática, y su posterior neutralización.
- 4- Estudiar la transición varilla - ovillo inducida por el cambio de pH en función del tamaño del grupo hidrofóbico que cuelga de la cadena lateral.
- 5- Evaluar el efecto de la hidrofobicidad y densidad de carga sobre la transición conformacional de estos polímeros.
- 6- Identificar los parámetros estructurales que determinan la formación de agregados hidrofóbicos.

7. Hipótesis

Los cambios conformacionales de polielectrolitos en solución acuosa, inducidos por pH, generan agregados del tipo micelar. Nuestra hipótesis es que tanto la formación como las propiedades fisicoquímicas de estos agregados dependen del grado de hidrofobicidad existente en la cadena lateral y de la carga residual del polímero.

MATERIALES Y METODOS

I Materiales

1.1 Los reactivos usados

Los reactivos usados fueron: anhídrido maléico (Aldrich Chemical) previamente recristalizado desde cloroformo; estireno (Fluka A.G.) recién destilado; 2,2'-azobisisobutilnitrilo, AIBN (Fluka A.G.) previamente recristalizado desde metanol; bromuro de potasio, KBr (Aldrich Chemical) previamente secado a unos 105°C por 3 horas.

Los siguientes reactivos fueron usados directamente: bicarbonato de sodio (Merck); ácido clorhídrico, HCl (Merck); 4-dimetilaminopiridina, 4DMAP (Aldrich Chemical); pireno, Py (Aldrich Chemical); cloruro de sodio, NaCl (Merck); Poli(anhídrido maléico-co-estireno) (Aldrich Chemical); metanol (Fisher Chemical); etanol (Merck); 1-propanol (Merck); 2-propanol (J.T. Baker); 1-butanol (Riedel-de Haën A.G.); 2-butanol (Aldrich Chemical); 1-hexanol (Riedel-de Haën A.G.); 1-octanol (Aldrich Chemical); 1-decanol (Matherson Coleman & Bell); 1-dodecanol (Matherson Coleman & Bell).

Los solventes: tolueno (Baker Analyzed); acetona (Fisher Chemical); cloroformo (Fisher Chemical); metanol (Fisher Chemical); tetrahidrofurano, THF, (Aldrich Chemical); hexano (Aldrich Chemical); acetonitrilo, MeCN(Merck), fueron usados sin tratamiento previo de purificación.

El copolímero de anhídrido maléico-estireno, AME-0 y una serie de hemiésteres de este copolímero, AME-n con $n = 1 - 12$ fueron sintetizados de acuerdo a la metodología que se describe a continuación.

1.2 Síntesis de poli(anhídrido maléico-co-estireno), AME-0

La síntesis del copolímero de anhídrido maléico-estireno se realiza siguiendo métodos estándares descritos en la literatura^{36,37}. En un balón de 250 ml se disuelven 8,00 g ($8,16 \times 10^{-2}$ moles) de anhídrido maléico, en 72 ml de mezcla 5:1 de tolueno-acetona. Una vez disuelto se agrega 2,280 g ($2,19 \times 10^{-2}$ moles) de estireno y 0,179 g ($1,09 \times 10^{-3}$ moles) de AIBN.

La mezcla final se agita hasta lograr una mezcla homogénea y transparente. El balón se sumerge en un termo Dewar con nitrógeno líquido hasta congelar la mezcla, luego se conecta a la línea de vacío y se desgasifica por unos cinco minutos. Después de este proceso la presión es de 10^{-3} mm Hg. Luego se cierra la llave de paso y se lleva el sistema a temperatura ambiente. La operación anterior se repite unas tres veces. Luego se ambienta el sistema en una atmósfera de argón, se retira de la línea de vacío y se tapa rápidamente.

El balón se pone en un baño termostático a 60°C , por 40 minutos. Se observa la aparición de un precipitado de color blanco y aspecto lechoso. Para concentrar el producto el solvente es retirado por vaporización en un rotavapor. El precipitado obtenido se redissuelve en 50 ml de THF, obteniéndose una solución viscosa y transparente. El polímero se reprecipita en 150 ml de hexano, agregando gota a gota la

solución del copolímero. De esta forma se obtiene un producto que puede ser secado fácilmente. El producto tiene color blanco y una textura rugosa. Luego se filtra el precipitado y se seca al vacío a 70°C por 3 h. El tiempo de secado dependerá exclusivamente de la rapidez con que se elimine el solvente. En caso de que parte del solvente sea retenido, se debe aumentar el tiempo de secado y no la temperatura. Finalmente se pesa y se separa parte del sólido para su posterior caracterización.

1.3 Esterificación de poli(anhidrido maléico-co-estireno) con diferentes alcoholes.

La reacción de esterificación se realiza según método propuesto en la literatura^{38,39}. En un balón de 250 ml se ponen 2,00 g ($1,0 \times 10^{-2}$ moles) de AME-0, que se disuelven con 60 ml de THF. Luego se agregan 0,05 g ($4,1 \times 10^{-4}$ moles) de 4DMAP y la cantidad correspondiente a 0,08 moles del alcohol respectivo. La Tabla 2.1 muestra los alcoholes usados y los respectivos volúmenes agregados en la reacción de esterificación.

Tabla 2.1 Volumen de alcohol usado en la esterificación del copolímero AME-0, para dar origen a los respectivos monoésteres, AME-n.

Alcohol	ml	Monoester originado	Alcohol	ml	Monoester originado
Metanol	3,2	AME-1	2-Butanol	7,4	AME-4s
Etanol	4,6	AME-2	1-Hexanol	10,6	AME-6
1-Propanol	6,0	AME-3	1-Octanol	12,6	AME-8
2-Propanol	6,2	AME-3s	1-Decanol	15,3	AME-10
1-Butanol	7,3	AME-4	1-Dodecanol	14,9	AME-12

La mezcla es agitada hasta que todo se disuelva, entonces el balón se sumerge por 24 h en un baño termostático a 65°C, con agitación constante y conectado a un refrigerante. El producto se precipita sobre unos 200 ml de THF. El precipitado, de color blanco, se filtra y se seca al vacío.

El grado de esterificación de la reacción, o grado de conversión, ρ , es determinado a través de mediciones de FTIR según los métodos descritos en la literatura³⁸ y que se detallan en la sección Métodos.

1.4 Hidrólisis de los esteres AME-n

En un vaso de precipitado de 500 ml se mezclan 2 g del copolímero AME-n con 200 ml de agua desionizada. Luego se agregan 2 g de NaHCO₃ y se agita haciendo uso de un agitador magnético, hasta total disolución. De no ser así, se agrega una nueva porción de sal y se agita nuevamente. El pH final del sistema fluctúa entre 8,5 - 9,0. La disolución final es posteriormente dializada hasta que las lecturas de conductividad sean constantes, con el objeto de eliminar el exceso de sal, y finalmente el agua es eliminada por liofilización.

1.5 Preparación de disoluciones de copolímero

Todas las disoluciones de los copolímeros tienen una concentración de 1mg/ml y son preparadas de igual forma. El copolímero se disuelve en agua desionizada y se agrega una cierta cantidad de NaCl para que su concentración final sea 0,1 M.

Una vez que todo esté disuelto se agrega HCl 0,1 M para bajar el pH a un valor cercano a 3,0. Se observa que la disolución final, en algunos casos es transparente y en otras presenta un grado de opalescencia. También hay disoluciones, en las que se observa la formación de un precipitado de aspecto floculento.

2 Métodos

2.1 Diálisis

Con el fin de remover los iones en exceso, la disolución de cada copolímero obtenida en la etapa de hidrólisis, es sometida a una diálisis a través de una membrana de celulosa para diálisis que retiene los compuestos con peso molecular mayor que 12.000 (Sigma Chemical Co.). El agua destilada del vaso es cambiada en forma periódica, y el sistema se deja con agitación por aproximadamente una semana, hasta que la conductividad alcanza un valor constante. Las mediciones de conductividad son hechas a temperatura ambiente con un conductímetro marca Radiometer modelo CDM 83 usando una celda conductimétrica con electrodo de platino.

2.2 Liofilización

El proceso de liofilización que, en términos generales, consiste en una sublimación a presión reducida permite retirar el agua de la disolución de copolímero, dejando un sólido blanco que es fácilmente redisoluto en agua. La liofilización se realizó usando un equipo marca Labconco modelo Freezone 6.

Durante el proceso de liofilización el balón se debe girar constantemente para evitar una congelación brusca y localizada, lo que reduce la eficiencia de la liofilización y por lo tanto extiende el tiempo requerido para remover el agua. El balón enfriado se instala en el equipo y se deja un tiempo promedio de 48 horas, hasta que ya no se observan residuos de agua. El sólido obtenido es de color blanco, esponjoso y muy liviano que corresponde a la sal sódica del copolímero.

2.3 Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)

El equipo usado es un Cromatógrafo de Permeación por Geles BRUKER 1985 modelo LC-31B que cuenta con un refractómetro diferencial de la misma marca y que es usado como detector. El equipo está conectado a un ordenador que cuenta con un programa de procesamiento y adquisición de datos. La columna es de poliestireno entrecruzada marca Bruker que abarque un rango de pesos moleculares entre 4.000 y 400.000 y una fase móvil apropiada para el sistema analizado, generalmente THF.

Las muestras son preparadas con una concentración entre 1-5 % y disueltas en THF.

Posteriormente son prefiltradas y filtradas en microporos de teflón de 1,5 - 0,5 μ antes de hacerlas pasar por la columna. Se construye una curva de calibración haciendo uso de estándares de poliestireno. Estos estándares tienen una polidispersidad de 1,05 y un rango de pesos moleculares de 10^3 y 10^6 . Una vez obtenida una línea base constante, se inyecta entre 5-10 μ L de muestra. El refractómetro detecta el paso de las distintas moléculas, que por su diferencia de tamaño presentan diferentes tiempos de retención.

2.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

El grado de esterificación de la reacción, o grado de conversión, ρ , es determinado a través de mediciones de FTIR³⁸. Este método consiste principalmente en medir el cambio en la absorción a 1779 cm^{-1} respecto de la absorción a 1602 cm^{-1} que corresponden a las bandas características del anhídrido maléico y estireno, respectivamente. La muestra es preparada según la técnica para polímeros sólidos, esto es el polímero y KBr se mezclan formando una pastilla o pellet. La pastilla se prepara a unos 40°C bajo la luz de una lámpara infrarroja, con el fin de evitar la condensación de la humedad ambiental así como de mantener seco el KBr en el momento de la molienda. La mezcla final debe tener un tamaño fino de partículas.

El espectro es registrado en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo System 2000. Posteriormente los datos son analizados en un ordenador externo, haciendo uso del programa espectral IROM.

2.5 Potenciometría

La titulación se hace con un potenciómetro digital Orion modelo EA 940 al que se conecta un electrodo combinado de pH Orion modelo 9103 BN. El sistema tiene agitación constante y se encuentra a 25°C .

Para cada alicuota agregada de se registra el valor de pH.

2.6 Viscosimetría

Las mediciones se realizan en un viscosímetro de vidrio del tipo Ubbelohde acoplado

a un medidor automático de marca Schott-Gerade modelo AVS 310. Se usa un volumen de 50 ml de disolución de copolímero y se mide a una temperatura controlada de 25°C. Se mide el tiempo de escurrimiento y se agrega un nuevo volumen de NaOH 0,1 M previa medición del pH. La viscosidad relativa se calcula de $\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = t/t_0$, donde t_0 y t son los tiempos de escurrimiento de la solución en ausencia y presencia de una determinada concentración de polímero, respectivamente.

2.7 Pruebas de Fluorescencia

2.7.1 Fluorescencia en estado estacionario.

Las mediciones de fluorescencia en estado estacionario se hicieron en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS 50.

2.7.1.a Transición conformacional por medidas de intensidad de fluorescencia

Las mediciones se hacen en una cubeta de cuarzo, de paso óptico de 1 cm.

En esta cubeta se pone la disolución del copolímero y pireno de concentración 4×10^{-3} M

El experimento consiste en medir la variación de la intensidad de la fluorescencia del pireno, en función del pH.

La intensidad de fluorescencia se mide a una longitud de onda de excitación de 337 nm y una longitud de onda de emisión de 374 nm. La curva se completa cuando el pH esta en una zona básica, $\text{pH} > 8$ y la intensidad de fluorescencia se estabiliza.

2.7.1.b Razón I_3/I_1

Los espectros de fluorescencia se miden en un rango de $\lambda = 350$ nm a $\lambda = 450$ nm

a diferentes pH. Del espectro se mide el valor de la intensidad en los máximos que se observan a 373 nm (I_1) y a 384 nm (I_3). Con estos valores se obtiene la razón I_3/I_1 .

El pH de la disolución se ajusta directamente en la cubeta.

2.7.2 Fluorescencia resuelta en el tiempo

Las mediciones de decaimiento de la fluorescencia del pireno fueron realizadas en un equipo que permite medir la emisión resuelta en el tiempo. Este equipo consta de un láser de nitrógeno LSI, Laser Science, Inc. modelo VSL-337 ND-S (<4 ns fwhm, 300- μ J 337.1 nm); un monocromador Oriel que selecciona la longitud de onda de la fluorescencia ($\lambda = 380$ nm); un fototubo Hamamatsu modelo IP-28 para la detección de los fotones emitidos; y un osciloscopio Tektronik TDS 430 A, que digitaliza la señal y almacena los datos obtenidos que luego son procesados en un ordenador externo.

El pulso de luz proveniente del láser es dirigido directamente sobre la muestra, y la emisión producida es recogida en ángulos rectos a la dirección de excitación. La luz emitida pasa a través del monocromador antes de llegar a un fototubo que actúa como detector. La señal eléctrica que se obtiene es luego amplificada en el osciloscopio que al mismo tiempo produce una variación de voltaje en función del tiempo. El voltaje medido es directamente proporcional a la intensidad de luz emitida, de modo que el decaimiento observado corresponde a una curva de intensidad contra tiempo.

Los tiempos de vida se obtienen de las curvas de decaimiento ajustando el descenso de la intensidad de emisión a una función de decaimiento monoexponencial,

$$I(t) = I(0)e^{-kt} \quad (11)$$

donde $I(t)$ e $I(0)$ corresponden a los valores de la intensidad de emisión a tiempos t y cero, respectivamente; k es la constante de velocidad para el proceso de decaimiento de primer orden.

En sistemas heterogéneos, donde existe más de un sitio para la solubilización del pireno, la función de decaimiento deja de ser monoexponencial y la variación de la intensidad con el tiempo puede expresarse como una suma de factores exponenciales, donde cada uno de ellos está caracterizado por un valor de la constante de decaimiento. En el caso más simple, es decir cuando se consideran solo dos sitios de solubilización, la función es biexponencial:

$$I(t)/I(0) = Ae^{-k_1t} + Be^{-k_2t} = qe^{-k_1t} + (1-q)e^{-k_2t} \quad (12)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de decaimiento del pireno; y q representa la fracción de estados excitados que decaen con la constante de velocidad más lenta (generalmente k_1) y se define como

$$q = \frac{A}{A+B} \quad (13)$$

Así, en este tipo de sistemas se obtienen dos tiempos de vida, correspondientes a cada uno de los decaimientos.

RESULTADOS

1. Síntesis de Copolímero AME-0

Las reacciones de copolimerización de anhídrido maléico con estireno se realizaron en la forma descrita en Materiales y Métodos. Estos monómeros conducen a la formación de un copolímero 100 % alternante³⁶. Los pesos moleculares promedio en masa de los copolímeros obtenidos, AME-0, se determinaron a través de cromatografía GPC, para tres muestras provenientes de diferentes síntesis. En la tabla 3.1, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.1 Pesos moleculares promedio en masa, obtenidos para las diferentes muestras de AME-0.

Copolímero	Mw
AME-0A	130.500
AMES-0B	136.500
AMES-0C	100.800
AME-0	122.600

1.1 Síntesis de copolímeros AME-n

Los copolímeros modificados hidrofobicamente, AME-n, se obtuvieron por esterificación de AME-0 con diferentes alcoholes alifáticos. La proporción de grupos anhídridos que reaccionaron con el alcohol se define como el grado de conversión de la reacción, ρ .

Los grados de conversión se midieron por espectroscopía infraroja de acuerdo a los métodos descritos anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Grado de conversión en la reacción de esterificación.

Copolímero	ρ	Copolímero	ρ
AMES-1	0,69	AMES-4s	0,37
AMES-2	0,50	AMES-6	0,85
AMES-3	0,78	AMES-8	0,61
AMES-3s	0,52	AMES-10	0,68
AMES-4	0,79	AMES-12	0,60

2. Estudio Potenciométrico de la Transición Conformacional

Los resultados obtenidos en el estudio potenciométrico se representados en gráficos de pH en función del grado de disociación, α . El pH al cual ocurre la transición conformacional de la macromolécula se obtiene de los puntos de inflexión exhibidos por estas curvas de titulación.

En la figura 3.1 se muestran las curvas potenciométricas obtenidas para una serie de copolímeros de cadenas laterales cortas, esto es, AME-n con $n = 1, 2, 3$ y 4 , mientras que en la figura 3.2 aparecen las curvas potenciométricas correspondientes a los copolímeros de cadenas laterales largas: AME-n con $n = 6, 8, 10$ y 12 .

Figura 3.1 Curvas potenciométricas de los copolímeros AME-n, $n=1-4$
A: AME-1, B: AME-2, C: AME-3 D: AME-4.

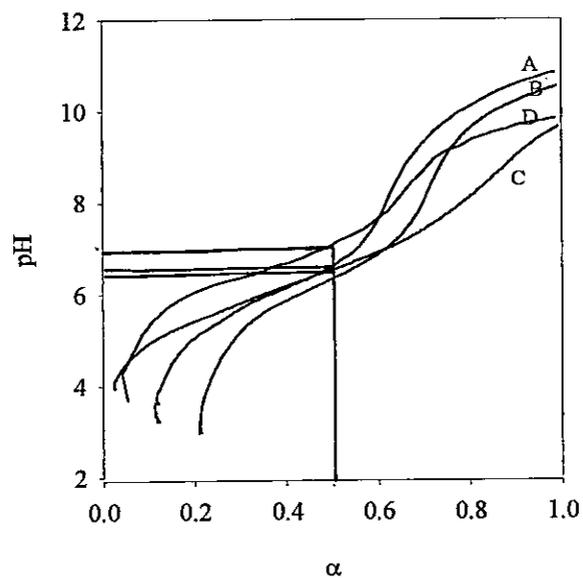
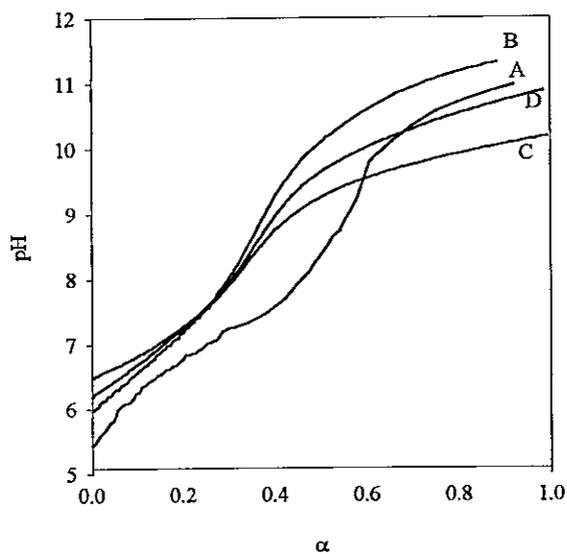


Figura 3.2 Curvas potenciométricas de los copolímeros AME-n, $n=6-12$.
A: AME-6, B: AME-8, C: AME-10, D: AME-12.



De estas figuras se han obtenido los valores de pH donde se produce la transición conformacional que se resumen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de potenciometría.

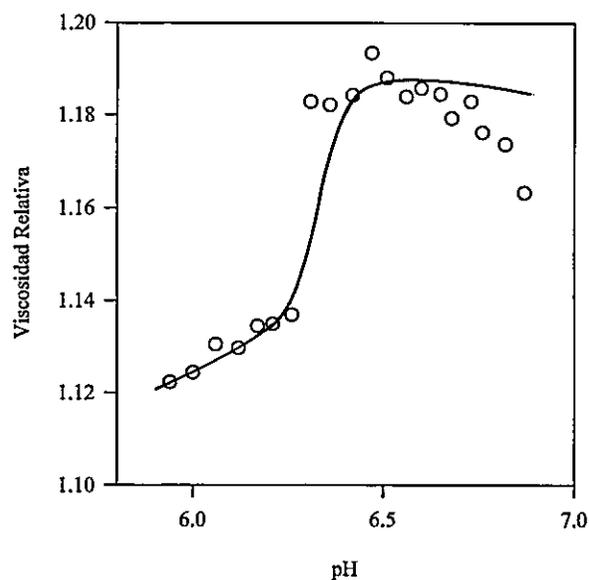
Copolímero	pH (V)	Copolímero	pH(V)
AME-0	4,9	AME-4	7,0
AME-1	6,5	AME-6	7,5
AME-2	6,6	AME-8	npt
AME-3	6,8	AME-10	npt
AME-3s	4,3	AME-12	npt
AME-4s	6,5	PMA	5,8

npt = no presenta transición

3. Estudio Viscosimétrico de la Transición Conformacional

Los cambios de viscosidad experimentados por las soluciones de copolímeros al variar el pH han sido también interpretados como un efecto de la transición conformacional del polímero. Así, los gráficos de viscosidad relativa en función del pH permiten determinar el pH al cual ocurre la transición. Por ejemplo, en la figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos para el copolímero AME-3.

Figura 3.3 Medición de viscosidad relativa en función del pH para el copolímeros AME-3



Los valores del pH de transición conformacional obtenidos desde las curvas viscosimétricas se dan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de viscosimetría.

Copolímero	pH (η)	Copolímero	pH (η)
AME-0	4,1	AME-4	7,0
AME-1	6,2	AME-6	7,8
AME-2	6,4	AME-8	8,1
AME-3	6,3	AME-10	-
AME-3s	-	AME-12	-
AME-4s	-	PMA	-

4. Estudio Fotofísico de la Transición Conformacional

El estudio fotofísico de la transición conformacional se realizó usando pireno como prueba fluorescente. Esta molécula presenta fuertes cambios en su comportamiento fotofísico al incorporarse a los microdominios hidrofóbicos formados por los copolímeros. De esta manera los cambios en la emisión fluorescente del pireno se usaron para detectar la transición conformacional.

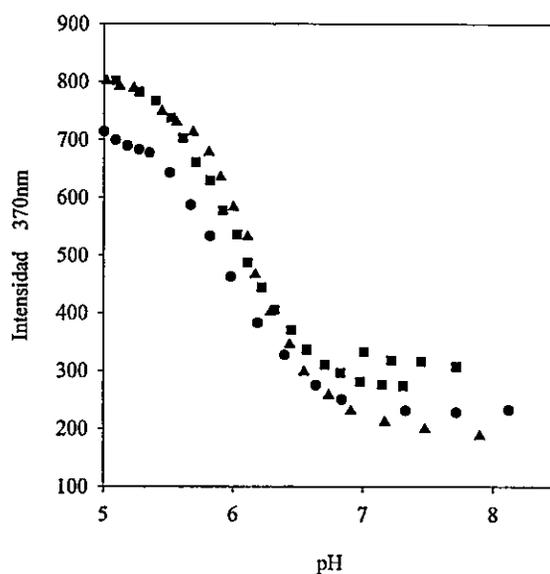
Las mediciones de fluorescencia se realizaron tanto en estado estacionario como resueltas en el tiempo. En el primer caso se obtuvieron los espectros de fluorescencia y a partir de ellos se determinaron la intensidad de fluorescencia a $\lambda = 370$ y la razón I_3/I_1 . En el segundo método se realizaron mediciones de los tiempos de vida del estado singlete excitado del pireno. Todas las mediciones fueron realizadas en función del pH. A continuación se muestran los resultados obtenidos a través de las diferentes técnicas de fluorescencia.

4.1. Mediciones en Estado Estacionario

4.1.1. Intensidad de Fluorescencia

La figura 3.4 es un ejemplo de la variación en la intensidad de fluorescencia al cambiar el pH de la solución de algunos copolímeros de cadena lateral corta, AME-n, n = 1, 2, 3.

Figura 3.4 Mediciones de intensidad de fluorescencia en función del pH para AME-n, n = 1, 2, 3 ▲ AME-1, ● AME-2, ■ AME-3.



El punto donde la intensidad de fluorescencia ha disminuido a la mitad es considerado como el pH donde se produce la transición conformacional. La siguiente tabla resume los valores del pH de transición obtenidos por este método.

Tabla 3.5 Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de intensidad de fluorescencia del Pireno.

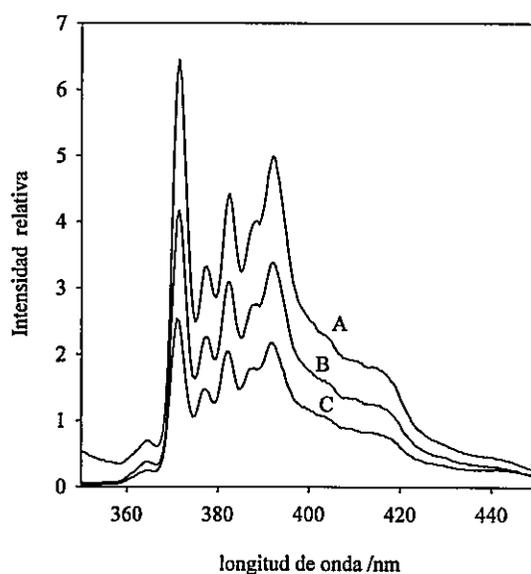
Copolímero	pH (I)	Copolímero	pH (I)
AME-0	4,1	AME-4	6,8
AME-1	6,1	AME-6	7,4
AME-2	6,0	AME-8	npt
AME-3	6,1	AME-10	npt
AME-3s	4,4	AME-12	npt
AME-4s	4,3	PMA	4,9

npt = no presenta transición

4.1.2. Espectros de Fluorescencia

En la figura 3.5 se muestran los espectros de fluorescencia del pireno en función del pH de una solución de AME-4. Claramente, se puede apreciar que la intensidad relativa de las bandas vibracionales del espectro cambia al variar el pH.

Figura 3.5 Espectro de fluorescencia del pireno para AME-4 a diferentes pH.
A: pH = 4,1 B: pH = 6,0 C: pH = 8,0



4.1.3. Razón I_3/I_1

La razón I_3/I_1 se define como el cociente de las intensidades de las bandas vibracionales 1 y 3 del espectro de fluorescencia del pireno, siendo la primera la que aparece a más baja longitud de onda (aproximadamente 373 nm para I_1 y 384 nm para I_3). El espectro se mide a diferentes valores de pH, lo que permite también las mediciones de la razón I_3/I_1 para dichos valores de pH. Las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 muestran la razón I_3/I_1 en función del pH para PMA y AME-n para todos los copolímeros en estudio.

Figura 3.6 Razón I_3/I_1 de Intensidad de Fluorescencia del pireno en función del pH Para PMA, y AME-n, n = 0 y 1 ● AME-0, ▲ AME-1, ■ PMA.

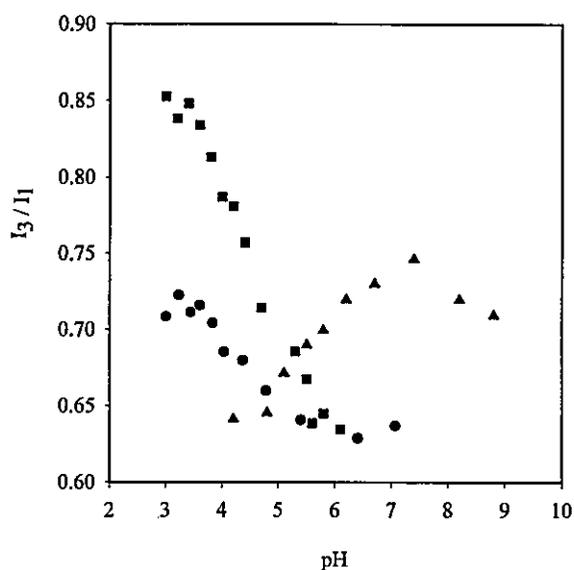


Figura 3.7 Razón I_3/I_1 de Intensidad de Fluorescencia del pireno en función del pH para AME-n, n=1, 2, 3, 4. ▲ AME-1, ■ AME-2, ● AME-3, ▼ AME-4

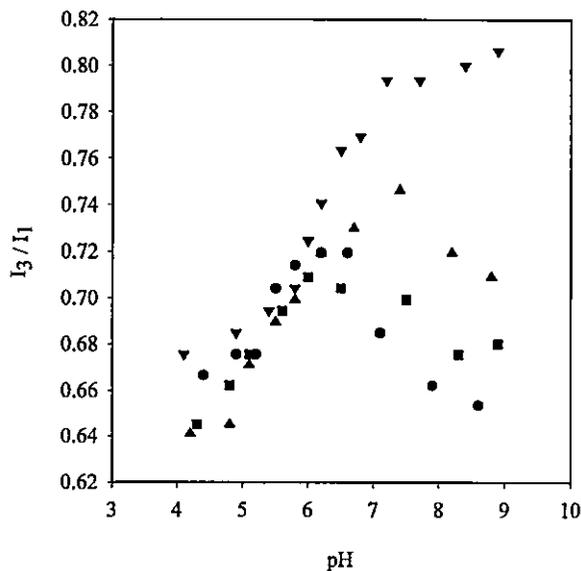
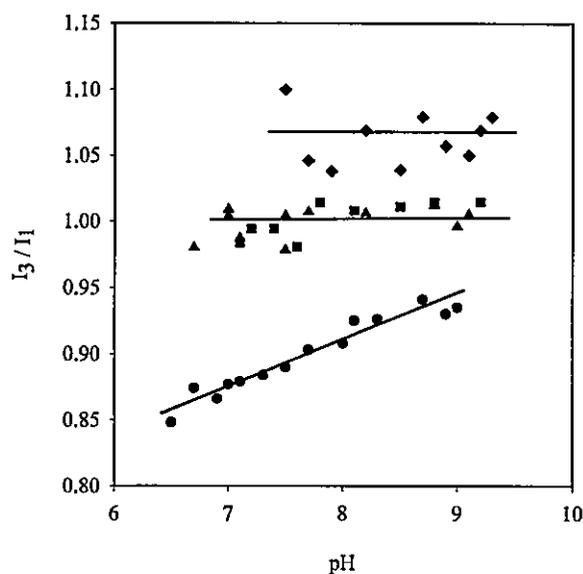


Figura 3.8 Razón I_3/I_1 de Intensidad de Fluorescencia del pireno en función del pH para AME-n, $n = 6-12$. ● AME-6, ■ AME-8, ▲ AME-10, ◆ AME-12.



El pH al cual ocurre la transición conformacional viene dado por el punto medio de la curva de la razón I_3/I_1 vs pH. La tabla 3.6 resume estos valores.

Tabla 3.6 Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de la razón I_3/I_1

Copolímero	pH (I_3/I_1)	Copolímero	pH (I_3/I_1)
AME-0	4,5	AME-4	5,0
AME-1	6,0	AME-6	7,5
AME-2	5,5	AME-8	npt
AME-3	5,3	AME-10	npt
AME-3s	5,0	AME-12	npt
AME-4s	6,5	PMA	4,6

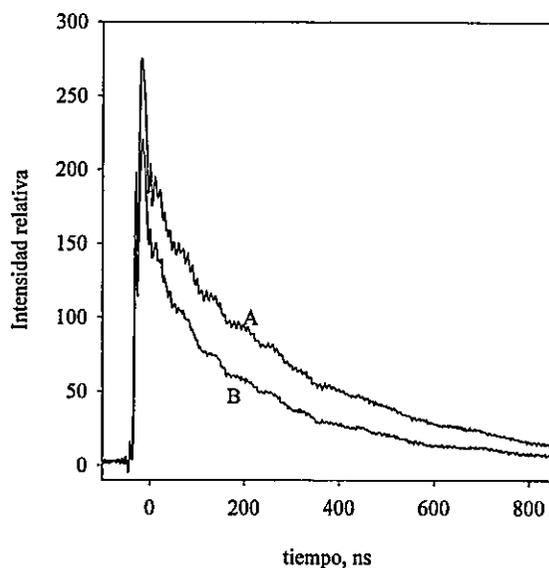
npt = no presenta transición

4.2 Mediciones resueltas en el tiempo

4.2.1. Tiempo de Vida

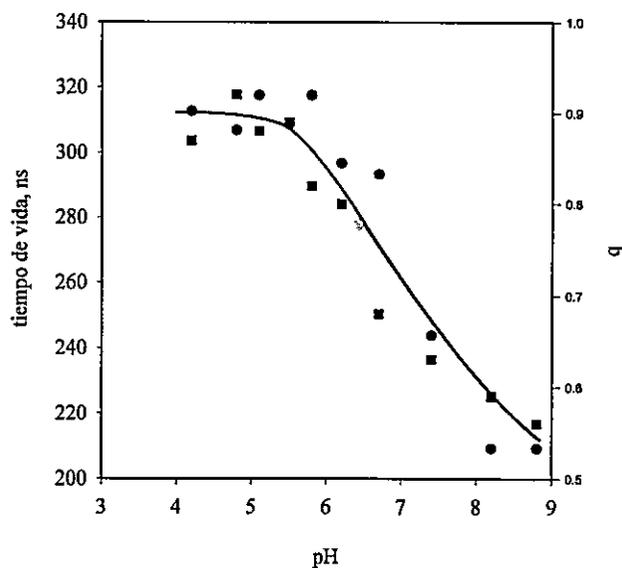
El tiempo de vida de la fluorescencia corresponde al inverso de la suma de todas las constantes de velocidad unimoleculares de los procesos de desactivación. En estos sistemas el decaimiento de la emisión del pireno debe ajustarse a una función biexponencial, donde cada una de las exponenciales representa un modo de decaimiento diferente. Así, cada exponencial está caracterizada por un tiempo de vida distinto y por el factor preexponencial que es una medida de la contribución de cada uno de estos modos al decaimiento total. En la discusión que sigue serán considerados solo los tiempos de vida más largos, que corresponden al decaimiento del pireno en el medio más hidrófobo. La figura 3.9 muestra un ejemplo del decaimiento de pireno en soluciones acuosas de los copolímeros AME-3 y AME-8.

Figura 3.9 Decaimiento de la fluorescencia del pireno en soluciones acuosas de AME-n, $n = 3$ y 8 A: AME-3, B: AME-8



Los tiempos de vida de la emisión del pireno fueron medidos en función del pH con el fin de observar la transición conformacional de los copolímeros. En la figura 3.10 se muestra un gráfico de los tiempos de vida y de la fracción, q , que decae con la constante de velocidad menor, en función del pH para AME-1.

Figura 3.10 Tiempo de vida (\bullet) y q (\blacksquare) en función del pH para solución acuosa de AME-1



El pH de la transición se toma en el punto medio de estas curvas. De esta manera se obtuvieron los valores de pH que se resumen en la tabla 3.7

Tabla 3.7 Valores de pH donde se produce la transición conformacional, medidos a través de los tiempos de vida.

Copolímero	pH (τ)	Copolímero	pH (τ)
AME-0	4,5	AME-4	6,7
AME-1	6,5	AME-6	7,5
AME-2	6,8	AME-8	npt
AME-3	6,5	AME-10	npt
AME-3s	4,8	AME-12	npt
AME-4s	4,7	PMA	4,8

npt = no presenta transición

DISCUSIÓN

1. Síntesis y Propiedades de Polímeros Modificados Hidrofobicamente

La cinética de la reacción de esterificación de los copolímeros AME-n, depende de la estructura del alcohol usado^{38,39}.

En este trabajo se determinó el grado de conversión en la reacción de esterificación del AME-0 por diferentes alcoholes alifáticos. Los resultados obtenidos, que se dan en la tabla 3.2, muestran que ρ depende fuertemente de la estructura de la cadena alifática en el alcohol utilizado. Así, el grado de conversión es mayor para los alcoholes lineales que para alcoholes de cadena alifática ramificada. Para alcoholes lineales, ρ es del orden de $0,70 \pm 0,10$ mientras que para alcoholes sustituidos los valores de ρ decrecen a $0,45 \pm 0,10$. Estos resultados pueden atribuirse a un efecto estérico en la reacción de esterificación.

Un valor de ρ menor que uno implica que solo un porcentaje de los grupos anhídridos han sido convertidos a hemiesteres, mientras que la hidrólisis de los grupos anhídridos, que no han reaccionado con el alcohol, conduce a la formación de dos grupos carboxilatos (maleato de sodio). En otras palabras en los copolímeros AME-n obtenidos con alcoholes lineales aproximadamente el 70% de las unidades repetitivas posee una cadena alifática lateral de largo variable, y el 30% restante contiene solo dos grupos carboxilatos. De esta manera el polímero que se obtiene por la adición de un alcohol al

copolímero AME-0, es una mezcla de unidades monoméricas que contienen dos cargas y de otras que poseen un grupo cargado y una cadena hidrocarbonada de tamaño variable. El peso molecular de los polímeros modificados no se determina experimentalmente, sino que se calcula usando los valores de ρ y los pesos moleculares de las diferentes unidades repetitivas que forman parte de la macromolécula. Esta forma de obtener los pesos moleculares se basa en la suposición que el copolímero AME-0 no se degrada en el proceso de esterificación ni con la reacción de neutralización. Los únicos cambios en el peso molecular se deben solo a la adición de alcoholes de diferente tamaño en la reacción de esterificación.

De acuerdo a lo discutido anteriormente los copolímeros modificados hidrofobicamente poseen una parte hidrófoba y uno o dos grupos carboxílicos susceptibles de ser ionizados. La neutralización de los grupos ácidos produce un aumento de la carga en la cadena polimérica, y consecuentemente cambios en las propiedades de las disoluciones acuosas de estos copolímeros. Por lo tanto, las propiedades de estos polímeros dependen del pH de la solución.

La solubilización en agua de los copolímeros AME-n, con cadenas alquílicas laterales lineales, ocurre sólo después de que cierto número de grupos carboxílicos ha sido neutralizado. Los valores del grado de neutralización requerido para la disolución del polímero, $\alpha(\text{dis})$, dependen del tamaño de la cadena alquílica lateral. Los copolímeros AME-n con $n = 1-4$ son completamente solubles cuando $\alpha(\text{dis}) = 0,15$ mientras que para $n = 6$, o superiores, el grado de neutralización requerido para la disolución total

aumenta a 0,23. Por otro lado los copolímeros con cadena lateral ramificada son solubles en todo el rango de pH.

2. Estudio Potenciométrico

Las curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los diferentes copolímeros AME-n corresponden a curvas típicas de ácidos débiles⁹. La figura 3.1 muestra las curvas de titulación para los copolímeros con cadenas laterales cortas, $n = 1, 2, 3, 4$. A pH 5 se observa una zona donde el pH se mantiene constante aún cuando el grado de disociación aumenta. Después de esta zona se alcanza un punto de inflexión y una segunda zona de pH constante a un pH superior a 9. Para estos copolímeros se observa un punto de equivalencia bien definido en torno a $\alpha = 0,5$ y el pH donde ocurre la transición conformacional, $pH(V)$, se obtiene desde el punto de inflexión observado en la curva de titulación. Los datos de la Tabla 3.3 muestran que existe un aumento del $pH(V)$ con el crecimiento del tamaño de la cadena alquílica lateral.

Los copolímeros con cadenas laterales largas, $n = 6, 8, 10, 12$, presentan curvas con regiones poco claras (ver Figura 3.2). Las curvas obtenidas para PMA y AME-0 son similares a las reportadas en literatura^{9,3,15}

3. Viscosidades

El cambio conformacional inducido por el pH y que lleva a la macromolécula de una configuración compacta (bajos pH) a una configuración más extendida (altos pH) tiene asociado un cambio en la viscosidad de la disolución. Este cambio se debe a que una macromolécula extendida presenta una mayor resistencia al flujo viscosimétrico que una

molécula ovillada. En la figura 3.3 se muestra un gráfico de la viscosidad relativa, en función del pH de la solución para AME-3. Los valores de pH, al cual ocurre la transición conformacional, corresponden al punto medio de estas curvas. Los resultados obtenidos a través de las mediciones de viscosidad, $\text{pH}(\eta)$, se dan en la tabla 3.4, y concuerdan con los obtenidos por las otras técnicas utilizadas.

4. Estudio Fotofísico

Con el objeto de comprender más a fondo los sistemas estudiados y verificar las tendencias hasta aquí encontradas, se hizo un estudio fotofísico utilizando pireno como sonda fluorescente.

4.1 Fluorescencia de pireno en soluciones acuosas de AME-n

La razón de las intensidades de fluorescencia, I_3/I_1 , para las bandas vibracionales del pireno ha sido ampliamente usada como una medida de la polaridad en sistemas microheterogéneos^{25,26,40}. Los cambios de esta razón con la variación de pH han sido usados para estudiar la transición conformacional en el PMA y copolímeros de ácido maléico^{2,41,42}. La figura 3.6 muestra los valores de I_3/I_1 en función del pH para AME-0 y AME-1. Se han incluido los resultados obtenidos con PMA con el fin de usarlos en forma comparativa.

A bajos valores de pH tanto el copolímero AME-0 como el PMA adoptan una conformación compacta, y la molécula de pireno se localiza dentro de un entorno hidrofóbico. A medida que el grado de neutralización aumenta, la macromolécula cambia su configuración sin adoptar ningún estado preferencial, es decir, está en una situación denominada ovillo al azar. Esta situación aporta un entorno más polar para el

pireno que la configuración compacta, lo que se traduce en una disminución de la razón I_3/I_1 .

El pH de transición es tomado en el punto medio del gráfico I_3/I_1 versus pH, y corresponde a $\alpha = 0,20$ y $0,25$ para PMA y AME-0 respectivamente. Los valores obtenidos para el pH de transición en estos polímeros, están de acuerdo con los obtenidos previamente por fluorescencia y otras técnicas en otros sistemas^{13,43}. Valores de literatura indican que la razón I_3/I_1 para el pireno disuelto en agua alcanza un valor cercano a $0,63$ ²⁵. En la figura 3.6 este valor es alcanzado cuando el pH es superior a 6.

Por otro lado, los copolímeros AME-n, con $n \neq 0$, muestran un comportamiento completamente diferente y dependiente del largo de la cadena lateral.

Los resultados obtenidos para los copolímeros AME-n, con $n \leq 4$ se muestran en la figura 3.7. A bajos valores del grado de neutralización (bajos pH), y al igual que para AME-0 y PMA, la razón I_3/I_1 indica la existencia de un microdominio hidrófobo. Sin embargo, al aumentar la densidad de carga, por la neutralización de los grupos carboxílicos, la razón I_3/I_1 aumenta hasta alcanzar un valor máximo a un pH de 6,0 a 7,5. Este comportamiento anómalo sugiere que la micela formada por el polímero se va haciendo más y más hidrófoba a medida que la neutralización aumenta. Una posible explicación a este fenómeno es que el aumento de I_3/I_1 con el aumento del pH se debe a una distribución del pireno entre dos medios no polares ligeramente diferentes. Es conveniente resaltar que los métodos de estado estacionario no son capaces de resolver situaciones donde un mismo fluoroforo se encuentra distribuido en más de un entorno. En estos casos, la razón I_3/I_1 por ejemplo, será un promedio del valor correspondiente a

cada uno de los entornos ponderado por la cantidad de pireno que se encuentra localizado en cada uno de ellos.

De esta manera, la neutralización de grupos carboxílicos hace que uno de los entornos sea más polar e induce la migración del pireno hacia el microdominio más hidrofóbico. Como resultado de este proceso la razón I_3/I_1 aumenta debido a un cambio en la distribución de pireno, y no a un aumento del carácter hidrófobo del entorno. Esto también explica que la razón I_3/I_1 alcance un valor máximo y luego comience a disminuir al seguir aumentando el grado de neutralización de los grupos carboxílicos. Esta explicación de la variación de la razón I_3/I_1 con el pH, es corroborada posteriormente con las mediciones de fluorescencia resuelta en el tiempo, que se discuten más abajo.

En los copolímeros AME-n con grupos alquílicos laterales largos ($n = 8 - 12$) la razón I_3/I_1 permanece constante en todo el rango de pH, donde estos polielectrolitos son solubles (ver figura 3.8). Este resultado indica que estos polímeros proporcionan un entorno hidrófobo en todo el rango de pH.

El valor inicial de la razón I_3/I_1 (a bajos valores de pH) es el valor mínimo de este parámetro para todos los copolímeros modificados hidrofobicamente. En la tabla 4.1 se puede observar que el valor inicial de I_3/I_1 aumenta en la medida que crece el largo del grupo alquílico de la cadena lateral. Estos resultados indican que la forma compacta, formada a bajos valores del grado de neutralización, se torna más hidrofóbica con el aumento del tamaño de la cadena alquílica lateral. Este efecto prácticamente desaparece

a $n = 8$, y el microdominio formado no cambia su hidrofobicidad al aumentar la carga en la cadena polimérica.

Tabla 4.1 Valores mínimos y máximos de la razón I_3/I_1 del espectro de fluorescencia del pireno.

Copolímero	$(I_3/I_1)_{\min}$	$(I_3/I_1)_{\max}$	Copolímero	$(I_3/I_1)_{\min}$	$(I_3/I_1)_{\max}$
AME-0	0,64	0,72	AME-4s	0,9	0,70
AME-1	0,64	0,75	AME-6	0,88	0,94
AME-2	0,64	0,71	AME-8	0,98	1,01
AME-3	0,67	0,72	AME-10	1,00	1,00
AME-3s	0,68	0,70	AME-12	1,05	1,07
AME-4	0,68	0,81	PMA	0,62	0,85

4.2 Decaimiento de fluorescencia del pireno

La figura 3.9 muestra un decaimiento de fluorescencia típico del pireno para soluciones acuosas de AME-n en presencia de aire. A pesar de que la concentración del pireno es muy baja ($2 \mu\text{M}$) y del alto valor de la razón $[\text{cadena}]/[\text{pireno}]$ usado en estos experimentos, todos los decaimientos experimentales se ajustan a una función biexponencial independiente del pH y de la estructura del AME-n.

Un decaimiento biexponencial indica que la prueba fluorescente esta repartida en dos entornos diferentes caracterizados por las constantes de velocidad k_1 y k_2 (ecuación 11).

La figura 3.10 muestra un gráfico del tiempo de vida más largo, τ_1 (valor recíproco de k_1), y de la fracción del decaimiento caracterizado por este tiempo de vida q , en función del pH para AME-1. La zona de quiebre de la curva es la misma para ambos parámetros y coincide con la encontrada a través de mediciones del estado estacionario de la razón

I_3/I_1 (ver Tabla 3.6). El pH y el grado de neutralización donde ocurre la transición vienen dados en la tabla 3.7. Similares resultados fueron encontrados para AME-n con $n \leq 6$. En el caso de copolímeros con largas cadenas alquílicas laterales, ninguno de estos parámetros cambia con el pH.

Los datos indican que las cadenas alquílicas laterales lineales unidas al AME-0 estabilizan la forma compacta, aumentando el grado de neutralización requerido para que el copolímero sufra la transición conformacional. La magnitud de este efecto depende del tamaño y la estructura de la cadena lateral. Para copolímeros AME-n con $n = 1-3$ entre el 50% y el 60% de los grupos carboxílicos deben estar ionizados antes que el polímero se extienda; para $n = 4 - 6$ la transición ocurre a un α cercano a 0,35 y para cadenas alquílicas de largo superior no se observa una transición.

En los copolímeros que poseen grupos alquílicos ramificados, el grado de neutralización es igualmente pequeño que el medido para AME-0. Así, la sustitución en la cadena lateral genera un efecto estérico que impide la estabilización producida por la cadena hidrocarbonada en los otros copolímeros AME-n.

Estos resultados son semejantes a los obtenidos para copolímeros de anhídrido maléico y alquil vinil eter^{9,12,13}.

Las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 indican que la transición inducida por pH se caracteriza por un decrecimiento en la intensidad de fluorescencia, de los tiempos de vida τ_1 y τ_2 , y de la fracción q , junto con un aumento del valor de la razón I_3/I_1 .

Es conveniente hacer notar que los parámetros de emisión del pireno medidos en disoluciones acuosas son completamente diferentes a los valores encontrados en

presencia de copolímeros a altos valores de pH ($\tau_1 = 134 \pm 6$ ns; $\tau_2 = 29 \pm 10$ ns; $q = 0,90$; $I_3/I_1 = 0,7 \pm 0,02$).

Esto indica que en soluciones acuosas de los diferentes copolímeros AME-n el pireno se ubica siempre en la vecindad de la parte hidrofóbica de la macromolécula.

Estos resultados no pueden explicarse a través de la idea de una transición desde una estructura compacta a una conformación ovillo al azar, donde se asume que existen solo dos estados a los cuales se asocia el pireno. Por el contrario, estos resultados sugieren un modelo en que la transición lleva a la macromolécula a través de una serie de conformaciones que originan dos microdominios diferentes entre los cuales el pireno se distribuye. La neutralización de los grupos ionizables de la macromolécula modificará la conformación afectando la estructura del microdominio hidrofóbico y en consecuencia la distribución del pireno. Estos dos microentornos son observados por Strauss y Schlesinger¹² en copolímeros de ácido maléico y alquil vinil éter marcados con grupos dansilos.

4.3 Efecto del largo de la cadena lateral en la estructura de la micela, a bajos grados de neutralización

Los parámetros fotofísicos del pireno (razón I_3/I_1 , τ y q) fueron medidos a dos diferentes grados de neutralización: $\alpha = 0,25$ y $\alpha = 0,60$ y los resultados se muestran en las tablas 4.2 y 4.3. Los valores de τ_1 , τ_2 y q indican que, tanto en la forma compacta como en la de ovillo al azar, el pireno está repartido entre dos microdominios diferentes.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en las mediciones de potenciometría y de viscosidad, a bajos valores de α el polímero adopta una forma compacta. Esta

conformación proporciona un entorno hidrofóbico donde el pireno se ubica en forma preferente. Como consecuencia la mayor parte del decaimiento de la fluorescencia del pireno decae con largos tiempos de vida, τ_1 .

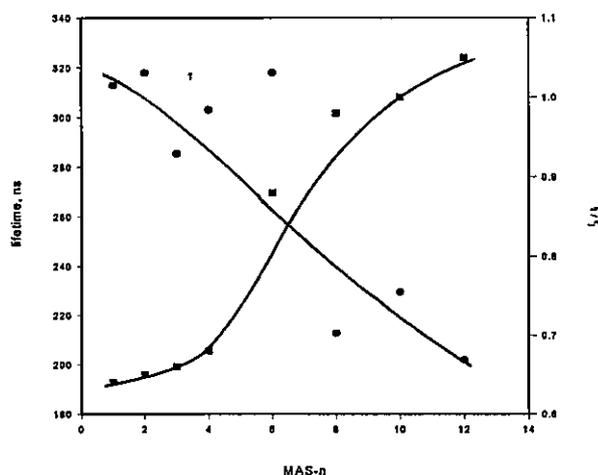
Tabla 4.2. Parámetros de fluorescencia para el pireno en soluciones acuosas de AME-n a $\alpha = 0,25$

Copolímero	(I_3/I_1)	τ_1	τ_2	q
AME-0	0,72	292	46	0,82
AME-1	0,64	312	91	0,88
AME-2	0,66	316	81	0,79
AME-3	0,68	285	52	0,78
AME-3s	0,68	273	61	0,89
AME-4	0,68	303	62	0,82
AME-4s	0,69	308	116	0,69
AME-6	0,88	318	82	0,82
AME-8	0,98	213	49	0,32
AME-10	1,00	229	70	0,50
AME-12	1,05	202	62	0,61

Los datos de la tabla 4.2 indican que la razón I_3/I_1 y el τ_1 dependen del largo de la cadena lateral. En la figura 4.1 se muestra un gráfico de I_3/I_1 y τ_1 en función del número de átomos de carbono de la cadena alquílica lateral. En esta figura se puede apreciar que cuando el largo de la cadena lateral es de 8 grupos metilénicos el tiempo de vida cae bruscamente de 300 a 210 ns aproximadamente, y la razón I_3/I_1 alcanza su valor máximo.

Figura 4.1

I_3/I_1 (■) y el τ_1 (●) en función del número de átomos de carbono de la cadena alquílica lateral.



Estos inesperados resultados pueden ser explicados asumiendo un cambio en la composición de la micela intramolecular para aquellos sistemas con cadenas alquílicas laterales más largas.

Se ha propuesto que la estructura compacta del AME-0, formada en un rango de bajos pH, se estabiliza por las interacciones hidrofóbicas de los grupos fenilos, los cuales están ubicados hacia el interior de esta micela intramolecular¹⁷. Sin embargo, si comparamos el valor de I_3/I_1 medido a bajos pH (0,72), con aquellos obtenidos en mediciones realizadas en solventes como benceno, donde la razón I_3/I_1 esta en el rango 0,81-0,96, se puede concluir que el pireno esta localizado en un medio más polar. La adición de un grupo metilo a la unidad repetitiva debe afectar la estructura compacta del microagregado, lo que se refleja en una disminución de la razón I_3/I_1 .

Para los copolímeros AME-n con cadenas laterales cortas ($n \leq 6$) los valores de I_3/I_1 aumentan ligeramente pero permanecen por debajo del valor obtenido para AME-0, indicando que la micela intramolecular esta aún formada principalmente por grupos fenilo con la participación de una pequeña cantidad de cadenas alquílicas. Esto se debe a la ausencia de interacción entre las cadenas alquílicas laterales debido a las restricciones impuestas por las cadenas poliméricas. El tiempo de vida τ_1 es de alrededor de 300 ns en todos estos sistemas.

Al crecer la cadena lateral, el grupo alquílico penetra más profundamente al interior de la micela intramolecular, rompiendo la estructura bencénica existente en el corazón de la micela, hasta alcanzar un largo de cadena crítico. En este punto la interacción entre las cadenas de hidrocarburos es lo suficientemente fuerte para inducir un cambio en la estructura de la micela, la que se convierte en una estructura más rica en hidrocarburos.

En otras palabras, en aquellos copolímeros que poseen grupos alquílicos largos en su cadena lateral los microdominios están formados principalmente por cadenas hidrocarbonadas, mientras que para copolímeros con cadenas laterales más cortas la micela esta formada casi exclusivamente por grupos fenilos.

Este drástico cambio en la composición de la micela, debería reflejarse en los valores de la razón I_3/I_1 , ya que se sabe que esta razón en solventes hidrocarbonados es mayor que en solventes bencénicos.

La figura 4.1 muestra que, para los copolímeros AME-n, la razón I_3/I_1 aumenta desde 0,64 hasta 1,05 cuando la cadena crece desde un grupo metilo hasta un dodecil. Este valor máximo es similar a aquellos obtenidos en mediciones realizadas en otros



copolímeros de ácido maléico, donde la micela intramolecular esta formada exclusivamente por las interacciones hidrofóbicas de largas cadenas alquílicas^{13,42}.

Por otra parte, el cambio de polaridad inducido por el cambio de estructura micelar, al pasar desde un interior bencénico a uno hidrocarbonado, debe producir un cambio en la concentración de oxígeno al interior de la micela. En soluciones aireadas el tiempo de vida de la fluorescencia del pireno esta determinado principalmente por la desactivación por oxígeno, el cual tiene una velocidad dada por el producto $k_Q[O_2]$. Debido a que el proceso de desactivación por oxígeno es un proceso controlado por difusión, la constante de velocidad k_Q , debe ser la misma en todos los copolímeros. Así, la razón de los tiempos de vida τ_1 obtenidos en AME-0 y AME-12 es una medida de las solubilidades relativas del oxígeno en las micelas formadas por estos dos copolímeros, siempre que el O_2 difunda libremente y debería ser similar a la razón de las constantes de Henry para benceno y hexano. Usando los datos de la tabla 4.3 se obtiene una razón de τ_1 igual a 1,46, lo cual es muy similar a 1,62 que es la razón de concentraciones de oxígeno en hexano y benceno, i.e., 3,09 y 1,91 mM, respectivamente⁴⁴.

De esta manera, los resultados obtenidos por métodos estacionarios y resueltos en el tiempo indican que copolímeros MAS-n se produce un abrupto cambio en la estructura micelar cuando se alcanza un largo crítico en la cadena alquílica lateral.

4.4 Efecto del largo de la cadena lateral en la estructura de la micela, a altos grados de neutralización

Los datos obtenidos para los parámetros fotofísicos del pireno a un grado de neutralización igual a 0,60 aparecen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros de fluorescencia para el pireno en soluciones acuosas de AME-n a $\alpha = 0,60$

Copolímero	(I_3/I_1)	τ_1	τ_2	q
AME-0	0,64	132	25	0,45
AME-1	0,72	217	35	0,59
AME-2	0,68	217	52	0,59
AME-3	0,65	195	55	0,60
AME-3s	0,63	126	22	0,59
AME-4	0,80	271	53	0,74
AME-4s	0,64	128	17	0,61
AME-6	0,94	320	120	0,80
AME-8	1,01	220	56	0,39
AME-10	1,01	228	57	0,46
AME-12	1,08	212	61	0,63

Para altos valores del grado de neutralización el efecto del largo de la cadena lateral, en la estructura del microdominio, no está del todo claro. Para el AME-0 el bajo valor de la razón I_3/I_1 y de τ_1 (idénticos a los determinados en agua), sugieren que el pireno ha sido expulsado a la fase acuosa. Sin embargo el 55 % de la emisión decae con $\tau_2 = 25$ ns que es similar al tiempo de vida del pireno disuelto en agua y bajo condiciones en las cuales forma excímeros. Estos resultados indican que la mayor parte del pireno está confinado en un microdominio acuoso formado por el polímero. Este mismo comportamiento es observado para aquellos copolímeros AME-n que poseen una cadena lateral ramificada. Los valores de I_3/I_1 , τ_1 y τ_2 obtenidos para copolímeros con grupos alquílicos lineales en la cadena lateral, indican que el pireno está también completamente asociado al polímero, pero repartido entre dos entornos hidrofóbicos diferentes. Los datos de la tabla

4.3 muestran que los valores de I_3/I_1 y τ_1 aumentan a medida que la cadena alquílica lateral crece, mientras que τ_2 permanece casi constante al pasar desde el grupo etilo al dodecil.

Esto significa que el microdominio que está caracterizado por τ_1 , tiene una importante contribución de las cadenas alquílicas a la interacción hidrofóbica, que es la que finalmente mantiene al polímero en la conformación que da origen a este entorno.

Al mismo tiempo la fracción de pireno localizado en este entorno aumenta desde 0,59 para AME-1 hasta 0,80 para AME-6, lo cual reafirma la idea que el pireno se distribuye entre un medio polar y otro hidrofóbico.

Los copolímeros AME-n que poseen largas cadenas alquílicas no presentan cambios en estos parámetros, indicando que la estructura de la micela no se ve afectada por el aumento de la repulsión electrostática.

De este modo la transición conformacional de los copolímeros de AME-n en solución acuosa, registradas a través de las propiedades fotofísicas del pireno, pueden ser explicadas de la siguiente manera:

A bajos valores de α el pireno es alojado por el polímero en dos entornos de diferente composición y polaridad. La neutralización de los grupos carboxílicos existentes en la cadena polimérica produce un aumento de la repulsión electrostática, y ocurre entonces la transición desde la forma compacta a una conformación de ovillo al azar. Este cambio en la configuración afecta ambos entornos y consecuentemente la distribución del pireno entre ellos.

En las primeras etapas el pireno se mueve hacia un entorno con un alto contenido de cadenas alquílicas, lo que se refleja en un aumento de I_3/I_1 , y una disminución de τ_1 y q . La neutralización subsecuente del polímero contribuye a acrecentar la polaridad del entorno y la razón I_3/I_1 disminuye nuevamente. Para los copolímeros AME-n con grupos butil y hexil la interacción entre las cadenas alquílicas restringe la expansión de esta región del polímero y la razón I_3/I_1 se mantiene en un valor alto. Finalmente para AME-n con $n \geq 8$ la interacción entre las cadenas alquílicas es tan fuerte que la neutralización no afecta la configuración de la cadena polimérica.

CONCLUSIONES

Los datos indican que en todas las soluciones de AME-n, las cadenas de polímeros forman microdomínios hidrofóbicos en todo el rango de pH.

La transición conformacional inducida por pH se describe como un cambio de volumen y composición de las micelas intramoleculares. Estos cambios son causados por el balance de fuerzas opuestas, esto es, las fuerzas de repulsión electrostática existente entre los grupos carboxílicos ionizados, y de la interacción hidrofóbica entre los grupos fenilos y los grupos alquílicos.

La transición conformacional induce una redistribución del pireno, hecho que se refleja en una simultánea disminución de τ_1 y un aumento de I_3/I_1 .

Para copolímeros con cadenas laterales largas, de seis grupos metilénicos o más, no se observa transición conformacional.

A bajos grados de neutralización el estudio fotofísico permitió demostrar un aumento de la contribución de los grupos alquílicos en la composición de la micela intramolecular.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bednar, B.; Trnena, J.; Svoboda, P.; Vajda, S.; Fidler, V.; Prochazka, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2054-2059
2. Chu, D. Y.; Thomas, J. K. *J.Phys.Chem.* **1985**, *89*, 4065-4070
3. Katchalsky, A.; Spitnik, P. *J.Polym.Sci.* **1947**, *2*, 432-448
4. Ghiggino, K. P., Tan, K. L. In *Polymer photophysics*; Phillips, D., Eds.; Chapman and Hall: New York, 1985; 7
5. Leyte, J. C.; Mandel, M. *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.* **1964**, *2*, 1879
6. Olea, A. F.; Thomas, J. K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1165-1169
7. Snare, M. J.; Tan, K. L.; Treloar, F. E. *J.Macromol.Sci.-Chem.* **1982**, *A17*, 189-201
8. Turro, N. J.; Arora, K. S. *Polymer* **1986**, *27*, 783-796
9. Dubin, P. L.; Strauss, U. P. *J.Phys.Chem.* **1970**, *74*, 2842-2847
10. Strauss, U. P. In *Microdomains in polymer solutions*; Dubin, P. L., Eds.; Plenum Press: New York, 1985; 30, Chapter 1
11. Strauss, U. P.; Schlesinger, M. S. *J.Phys.Chem.* **1978**, *82*, 571-574
12. Strauss, U. P.; Schlesinger, M. S. *J.Phys.Chem.* **1978**, *82*, 1627-1632
13. Binana-Limbele, W.; Zana, R. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1331-1335
14. Binana-Limbele, W.; Zana, R. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2731-2739
15. Ohno, N. *Polymer Journal* **1981**, *13*, 719-726
16. Ohno, N.; Nitta, K.; Makino, S.; Sugai, S. *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.* **1973**, *11*, 413-425
17. Ohno, N.; Okuda, T.; Nitta, K.; Sugai, S. *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.* **1978**, *16*, 513-521

18. Sugai, S., Nitta, K., Ohno, N. In *Microdomains in polymer solutions*; Dubin, P. L., Eds.; Plenum Press: New York, 1985; 30, Chapter 2
19. Sugai, S.; Ohno, N.; Nitta, K. *Macromolecules* **1974**, *7*, 96
20. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J.Am.Chem.Soc.* **1977**, *99*, 2039-2044
21. Barltrop, J. A., Coyle, J. D. *Principles of Photochemistry*, John Wiley: Bristol, 1975
22. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings: Menlo Park, 1978
23. Thomas, J. K. In American Chemical Society: Washington, DC, ACS Monograph 191, 1983.
24. Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, 1st; Academic Press: Orlando, 1987
25. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J.Am.Chem.Soc.* **1977**, *99*, 2039-2044
26. Lianos, P.; Mukhopadhyay, A. K.; Georghiou, S. *Photochem.Photobiol.* **1980**, *32*, 415-419
27. Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Photochem.Photobiol.* **1982**, *35*, 355-
28. Lissi, E.; Dattoli, A. M.; Abuin, E. *Bol.Soc.Chil.Quim.* **198**, *30*, 37-44
29. Abuin, E. B.; Lissi, E. A.; Bianchi, N.; Miola, L.; Quina, F. *J.Phys.Chem.* **1983**, *87*, 5166-5172
30. Tanford, C. *The Hydrophobic Effect*, 2nd; John Wiley: New York, 1988
31. Fendler, J. H., Fendler, E. J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press: New York, 1975
32. Scamehorn, J. F. In American Chemical Society: Washington, D.C., ACS Symposium Series 311, 1986; p
33. Fendler, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley: New York, 1982
34. Gamboa, C.; Olea, A. F. *Langmuir* **1993**, *9*, 2066-2070
35. Gamboa, C.; Olea, A. F.; Rios, H. E.; Henriquez, M. *Langmuir* **1992**, *8*, 23-26
36. Trivedi, B. C., Culbertson, B. M. *Maleic Anhydride*, Plenum Press: New York, 1982

37. Baruah, S. D.; Laskar, N. *J.Appl.Polym.Sci.* **1996**, 60, 649-656
38. Hu, G. H.; Lindt, J. T. *J.Polym.Sci., Part A: Polym.Chem.* **1993**, 31, 691-700
39. Florjanczyk, Z.; Ancerewicz, J. *Int.Polym.Sci.Technol.* **1991**, 18, 93-97
40. Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, 1st; Academic Press: Orlando, 1987
41. Olea, A. F.; Rosenbluth, H.; Thomas, J. K. *Macromolecules* **1999**, 32, 8077-8083
42. Chu, D. Y.; Thomas, J. K. *Macromolecules* **1987**, 1987, 2133-2138
43. Chen, T. S.; Thomas, J. K. *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.* **1979**, 17, 1103-1116
44. Murov, S. L. *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker: New York, 1973