

JOSE MANUEL BOTIJA GONZALEZ



\* 5 3 0 9 5 7 8 4 9 0 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

*NUEVOS POLIMEROS PORTADORES DE  
COLORANTES XANTENICOS O TIAZINICOS.  
SINTESIS Y EVALUACION COMO  
FOTOSENSIBILIZADORES DE OXIGENO SINGLETE*

**DIRECTORES:**

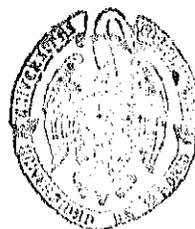
- Dr. ROBERTO SASTRE MUÑOZ  
Prof. Investigación del CSIC
- Dr. FRANCISCO AMAT GUERRI  
Investigador Científico del CSIC.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Orgánica

INSTITUTOS DE CIENCIA Y TECNOLOGIA  
DE POLIMEROS Y DE QUIMICA ORGANICA  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS



MADRID, 1991

ARCHIVO

A Almudena,  
por su paciencia

Este trabajo ha sido realizado en la Unidad de Química Macromolecular del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC bajo la dirección del Dr. Roberto Sastre Muñoz, a quién deseo expresar mi más sincero agradecimiento por el ejemplo y apoyo dedicado durante todo este tiempo, y del Dr. Francisco Amat Guerri, a quien agradezco su valiosa ayuda y orientación.

Asimismo deseo agradecer y recordar al desaparecido Dr. Roberto Martínez-Utrilla su enseñanza y dedicación.

Igualmente deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de alguna forma han prestado su ayuda, y en especial a Almudena y a José Luis Obregón, sin cuya colaboración no habría sido posible la realización de este trabajo.

INDICE GENERAL

A. CONCEPTOS GENERALES Y ANTECEDENTES	1
I. REACCIONES FOTSENSIBILIZADAS	2
II. FOTSENSIBILIZADORES POLIMERICOS	4
III. FOTOOXIDACIONES SENSIBILIZADAS	10
1. Estados electrónicos del oxígeno	11
2. Producción de oxígeno singlete por fotosensibilización	15
3. Mecanismos de fotooxidaciones sensibilizadas	16
4. Sensibilizadores de oxígeno singlete	19
IV. PLAN DE TRABAJO Y ORGANIZACION DE LA MEMORIA	22
B. METODOLOGIA GENERAL SEGUIDA PARA LA DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FORMACION DE OXIGENO SINGLETE	24
I. CINETICA	25
II. METODOLOGIA. FUNDAMENTOS TEORICOS APLICADOS	32
III. ABSORCION DE LUZ. DETERMINACION DEL PARAMETRO "F"	36
IV. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL ACEPTOR	39
V. ACTINOMETRIAS. DETERMINACION DE $I_0$ Y DE $\Phi^{1O_2}$ RELATIVO	40
VI. CONDICIONES EXPERIMENTALES	41
VII. DETERMINACION DEL PARAMETRO $\beta$	46
C. FOTSENSIBILIZADORES POLIMERICOS DE ROSA DE BENGALA O DE EOSINA	55
I. SINTESIS DE MODELOS	56
1. Reacción de Rosa de Bengala o Eosina con cloruro de bencilo	56

	ii
2. Reacción de Rosa de Bengala o Eosina con cloruro de p-isopropilbencilo	57
II. SINTESIS DE POLIMEROS CON ROSA DE BENGALA O CON EOSINA	59
III. PURIFICACION DE FOTOSENSIBILIZADORES POLIMERICOS POR ULTRAFILTRACION	66
1. Generalidades	66
2. Procedimiento para purificar FSP por ultrafil- tración	68
IV. ESTRUCTURA EN DISOLUCION DEL CROMOFORO EN LOS FOTOSENSIBILIZADORES POLIMERICOS CON ROSA DE BENGALA Y EOSINA	70
V. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FORMACION DE OXIGENO SINGLETE	76
VI. FOTOESTABILIDAD	79
VII. PARTE EXPERIMENTAL	83
1. Técnicas empleadas	83
2. Obtención de los modelos de FSP de Rosa de Bengala y Eosina	86
2.1. Preparación de cloruro de p-isopropilbencilo	86
2.2. Obtención de los ésteres bencílico y p- isopropilbencílico	87
2.2.1. Ester bencílico de Rosa de Bengala, RBBn	88
2.2.2. Ester p-isopropilbencílico de Rosa de Bengala, RBiBn	89
2.2.3. Ester bencílico de Eosina, EOBn	90
2.2.4. Ester p-isopropilbencílico de Eosi- na, EOiBn	91
3. Síntesis de poliestirenos clorometilados	92
4. Síntesis de poliestirenos-Rosa de Bengala o Eosina	93
5. Purificación de los FSP por ultrafiltración	93
6. Determinación del contenido de colorante anclado al	

polímero	94
7. Determinación de los rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete	96
8. Determinación de fotoestabilidades de los FSP	97
8.1. Fotodecoloración	97
8.2. Fotodegradación	98
<b>D. FOTOSENSIBILIZADORES POLIMERICOS CON DERIVADOS HALOGENADOS DE SUCCINILFLUORESCEINA</b>	
I. INTRODUCCION	101
II. SINTESIS DE POLIMEROS CON TRI- O TETRAYODOSUCCINIL-FLUORESCEINA	104
III. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE OXIGENO SINGLETE	106
IV. FOTOESTABILIDAD	108
V. PARTE EXPERIMENTAL	111
1. Obtención de ésteres bencílicos	112
1.1. Ester bencílico de 4,5-diyodosuccinilfluoresceína, 2ISF-Bn	113
1.2. Ester bencílico de 2,4,5-triyodosuccinilfluoresceína, 3ISF-Bn	114
1.3. Ester bencílico de 2,4,5,7-tetrayodosuccinilfluoresceína, 4ISF-Bn	114
1.4. Ester bencílico de 2,4,5,7-tetrabromosuccinilfluoresceína, 4BrSF-Bn	115
2. Síntesis de poliestirenos-yodosuccinilfluoresceína	115
3. Determinación de rendimientos cuánticos de oxígeno singlete	116
4. Ensayos de fotodecoloración	117

E. FOTOSENSIBILIZADORES POLIMERICOS DE TIONINA Y SUS DERIVADOS	
I. INTRODUCCION	119
II. ANTECEDENTES	120
III. ANALISIS DE LAS MUESTRAS COMERCIALES	125
1. Purificación de tionina	128
2. Purificación de Azures A y B	129
IV. ANCLAJE DE COLORANTES TIAZINICOS A POLIESTIRENOS P-CLOROMETILADOS	130
1. Ensayos para obtener modelos con tionina	130
2. Anclaje de tionina	131
3. Ensayos de anclaje de Azures A y B	132
V. ANCLAJE DE TIONINA A POLIMEROS CON GRUPOS CARBOXILO O CLORURO DE ACIDO	133
1. Acetilación de tionina	134
2. Preparación de tionolina y tionol	137
3. Ensayos de acetilación de Azure B	139
4. Anclaje de tionina a un copolímero de ácido acrílico	140
5. Reacción de tionina con cloruro de benzoilo	142
6. Ensayos para anclar tionina a un poliestireno con restos CO <sub>2</sub> H	144
VI. ESTRUCTURA DEL CROMOFORO EN LOS FSP CON COLORANTES TIAZINICOS ANCLADOS	
1. Tionina	145
2. Tionolina y N-acetiltionina	149
3. Tionol	152
4. Polímero poliestireno-tionina	155
5. Tionina anclada a un copolímero acrílico	156
VII. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FORMACION DE OXIGENO SINGLETE	158
VIII. PARTE EXPERIMENTAL	160
1. Purificación de tionina	160

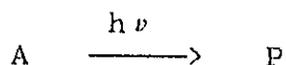
2. Purificación de Azure A	161
3. Preparación de tionina en forma no protonada	162
4. Monoacetilación de tionina	163
5. Preparación de tionolina y tionol	164
6. Reacción de tionina con un poliestireno p-clorometilado	166
7. Reacción de tionina con un copolímero acrílico	166
8. Esterificación de un copolímero acrílico con etanol	167
9. Reacción de tionina con cloruro de benzoilo	167
10. Reacción de tionina con un copolímero de carboxiestireno	168
G. DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN REACTOR FOTOQUIMICO PARA REAC- CIONES DE FOTOOXIDACION CON SENSIBILIZADORES POLIMERICOS	
I. INTRODUCCION	170
II. DESCRIPCION DE UN FOTORREACTOR PROTOTIPO	170
III. EVALUACION DEL FOTORREACTOR	172
1. Análisis de la fotooxidación de 2,5-dimetilfurano (DMFU)	174
1.1. Determinación del parámetro $\beta$ de DMFU en metanol	174
1.2. Influencia de las condiciones experimentales	175
2. Sistema actinométrico RB/TPCP/MeOH	182
IV. REACCION MODELO EN EL REACTOR PROTOTIPO: FOTOOXIDACION DE FURFURAL CON UN FSP	183
H. CONCLUSIONES	188
I. BIBLIOGRAFIA	194

A. CONCEPTOS GENERALES Y ANTECEDENTES

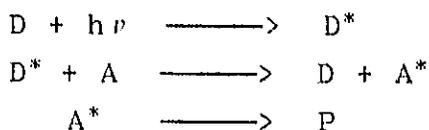
## A.I. REACCIONES FOTOSENSIBILIZADAS

La extraordinaria expansión que esta conociendo la síntesis de compuestos orgánicos mediante el empleo de la luz es debida, principalmente, a que se pueden obtener gran número de productos cuya síntesis por vía térmica resulta difícil o incluso imposible<sup>(1)</sup>.

De forma simplificada, una reacción fotoquímica implica la absorción de un cuanto de luz por una molécula, A, que, posteriormente, se transforma en un producto, P, bien por vía unimolecular, bien bimolecularmente, o en general, intermolecularmente. Es decir, que la especie que absorbe la luz, es la que sufre la reacción para dar el producto:



La necesidad de que A absorba luz es una condición limitativa, pues el número de moléculas capaces de absorber luz de forma eficaz en la zona ultravioleta-visible del espectro electromagnético es muy restringido. Sin embargo, esta limitación puede ser superada en la práctica, ya que existen numerosas reacciones fotoquímicas caracterizadas por el hecho de que la molécula que absorbe la luz, D, es distinta de la que finalmente experimenta la transformación química, A. Esta clase de reacciones reciben el nombre de fotosensibilizadas, siendo D el fotosensibilizador (o donador) y A el aceptor. Una reacción fotosensibilizada podría representarse de forma simplificada por :



en la que el fotosensibilizador D absorbe la energía que posteriormente transfiere al sustrato A, que pasa así a un estado excitado desde el que se transforma. Este esquema corresponde al grupo de procesos fotosensibilizados más estudiado y más aplicado, denominado de transferencia de energía electrónica.

Las reacciones fotosensibilizadas amplían de forma considerable las posibilidades de la Fotoquímica preparativa, por lo que presentan muchas aplicaciones. En realidad, la fotosíntesis realizada por las plantas verdes, base de nuestra existencia, puede ser considerada como una reacción fotosensibilizada en la que la clorofila hace el papel de fotosensibilizador, aunque la extraordinaria complejidad del proceso lo aleja de las reacciones que pueden hacerse, actualmente, en el laboratorio.

La forma usual de realizar una reacción fotosensibilizada es irradiar una disolución del (o de los) reactivo(s) en la que también se encuentra disuelto el fotosensibilizador. El papel desempeñado por este último presenta analogías con el de un catalizador actuando en fase homogénea. Operación siempre obligada al final de la reacción es la separación del fotosensibilizador ("catalizador") de los productos de reacción.

No es de extrañar que, siguiendo la analogía antes mencionada, se haya comenzado a utilizar fotosensibilizadores en condiciones parecidas a las empleadas en catálisis heterogénea, es decir, unidos a soportes sólidos, y con una finalidad también semejante: facilitar su separación del medio de reacción. Aunque como un primer ejemplo podrían citarse los trabajos de Kautsky<sup>(2)</sup> en los años 30, en los que diversos colorantes depositados sobre sílice se usaron como fotosensibilizadores para producir oxígeno singlete, es en los últimos quince años cuando se generaliza el uso de fotosensibilizadores en fase heterogénea

para las zonas visible y ultravioleta del espectro. Dichos fotosensibilizadores fueron los primeros en considerarse de potencial interés para el aprovechamiento de la radiación solar en la síntesis de compuestos orgánicos<sup>(3)</sup>, y en especial para su utilización en sistemas industriales en continuo.

## A.II. FOTOSENSIBILIZADORES POLIMERICOS

Si bien existe en la bibliografía algún ejemplo más de la utilización de sílice como soporte<sup>(4,5,6)</sup>, los soportes poliméricos, fundamentalmente basados en poliestireno entrecruzado, han sido los que han alcanzado mayor difusión. En realidad, la unión de un fotosensibilizador a una estructura polimérica puede encuadrarse dentro de un capítulo más amplio de posibilidades de aplicación de los polímeros, como es el de la funcionalización de matrices insolubles utilizables en síntesis química, según ha puesto de relieve Neckers<sup>(7)</sup>, uno de los impulsores más destacados de esta línea de trabajo sintético, llamada "química de Merrifield"<sup>(8)</sup>.

Desde que en 1964 Moser y Cassidy<sup>(9)</sup> dieron cuenta del uso de una polivinilcetona para fotosensibilizar la isomerización de cis-piperileno (1,3-cis-pentadieno), han ido apareciendo una serie ininterrumpida de publicaciones sobre el tema.

Dado el interés del mismo, iniciamos hace años en nuestros laboratorios una línea de investigación dirigida tanto a la obtención de nuevos fotosensibilizadores poliméricos (FSP), como a la adquisición de conocimientos sobre los procesos de transferencia de energía que tienen lugar en los mismos<sup>(10)</sup>. Dentro de esta línea de investigación, uno de los grupos de fotosensibilizadores con mayor atractivo era el constituido por

los colorantes, ya que son capaces de fotosensibilizar oxidaciones con el simple consumo de la luz solar visible y del oxígeno atmosférico. En estos casos, el fotosensibilizador generaría oxígeno singlete, que es el verdadero reactivo oxidante del proceso. Hasta el momento de iniciar el presente trabajo se habían usado diversos soportes sólidos para anclar colorantes generadores de oxígeno singlete. Así, el colorante rosa bengala se ha adsorbido sobre gel de sílice<sup>(4,11)</sup>, celulosa<sup>(11)</sup>, o sefaro-sa<sup>(12)</sup>. Por enlace iónico se ha unido a resinas intercambiadoras, como Amberlita IRA-400<sup>(13)</sup>, Dowex I<sup>(14)</sup> y polivinilpirrolidona<sup>(15)</sup>. Por enlace covalente, se ha unido a copolímeros entrecruzados de estireno-divinilbenceno y p-clorometilestireno<sup>(16)</sup> (nombre comercial: Sensitox I<sup>(17)</sup> , para usar en medios apolares) o de p-clorometilestireno y mono- y dimetacrilato de etilenglicol<sup>(18)</sup> (Sensitox II, para medios polares).

Centrándonos en los fotosensibilizadores que se mantienen fijados al soporte sólido por enlaces covalentes (FSP), los métodos seguidos en la obtención de los mismos se pueden clasificar en dos grupos<sup>(19)</sup> (ver Figura 1):

- a.- Por polimerización directa de monómeros portadores del grupo cromóforo.
- b.- Por modificación química de polímeros.

La síntesis y posterior polimerización de monómeros con el cromóforo anclado presenta la ventaja de la diversidad de productos que pueden obtenerse, ya que con un determinado monómero portador del grupo fotosensible es posible la preparación, no sólo del correspondiente homopolímero, sino de sus copolímeros con otros monómeros convencionales, con o sin grupo cromofórico. En contrapartida, la síntesis de estos monómeros presenta frecuentemente dificultades.

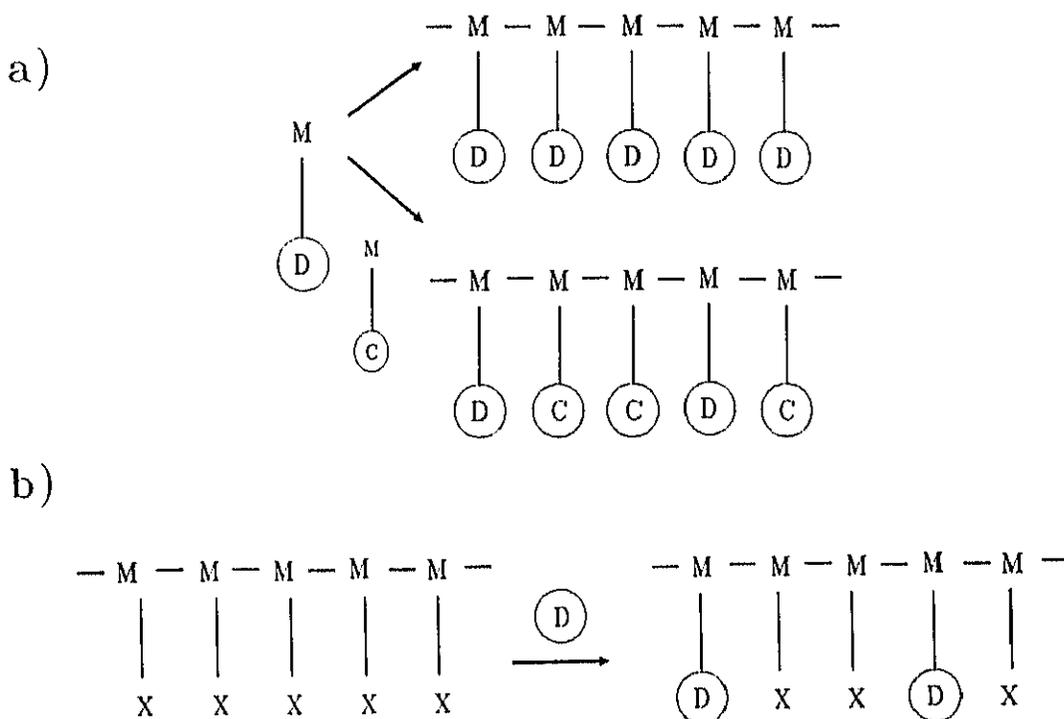


Figura 1: Esquema de los métodos generales de preparación de FSP: (a) homopolimerización y copolimerización de monómeros con grupos fotosensibles D y C. (b) Modificación química de un polímero por anclaje del sensibilizador, D.

El "anclaje" del fotosensibilizador por reacción química sobre un polímero ofrece dos notables ventajas: poder seleccionar las propiedades del polímero sustrato de partida, así como poder elegir el cromóforo a introducir. Sin embargo, es necesario evitar las posibles reacciones que conduzcan a productos no deseados, ya que éstos podrían estar covalentemente unidos a la cadena y, por consiguiente, sería imposible su eliminación posterior.

Como se indicó anteriormente, la mayoría de las reacciones de modificación de polímeros descritas en la bibliografía, con

el fin de introducir grupos fotosensibles en su estructura, parten de polímeros entrecruzados. La propiedad exigida al nuevo fotosensibilizador es la de su insolubilidad, con objeto de poderlo separar fácilmente del medio de reacción por simple filtración, una vez finalizada la reacción fotosensibilizada. Los fotosensibilizadores así obtenidos pueden ser reutilizados sin una disminución apreciable de su eficacia, al tiempo que pueden utilizarse en cualquier medio en el que sean insolubles<sup>(19)</sup>.

Sin embargo, la utilización de polímeros entrecruzados conlleva una serie de inconvenientes generalmente olvidados. En primer lugar, los FSP resultantes se purifican y analizan con dificultad, ya que esa buscada insolubilidad los hace "intratables" desde el punto de vista de su rigurosa purificación y caracterización. Asimismo, es frecuente que el FSP ocluya colorante no anclado al polímero. Otro inconveniente es la baja absorción de luz que experimenta el FSP, debido a fenómenos de reflexión y dispersión. Este inconveniente es particularmente grave cuando se hace necesario realizar medidas cuantitativas, como ocurre en la determinación de rendimientos cuánticos, en donde es preciso conocer con exactitud la intensidad de la luz absorbida por el fotosensibilizador.

En los clásicos reactores fotoquímicos de inmersión presenta indudables ventajas la utilización de FSP en fase heterogénea, en forma de polvo, ya que pueden suspenderse fácilmente en la disolución por agitación. El coste suplementario de energía luminosa requerida puede ser, no obstante, inferior al coste de la extracción y separación de los productos obtenidos en fase homogénea, siguiendo los métodos convencionales.

Braun y col.<sup>(20)</sup> estudiaron la eficacia como fotosensibilizadores de  $^1\text{O}_2$  de los colorantes Rosa Bengala y hematoporfirina,

tanto en disolución como unidos a copolímeros entrecruzados de estireno-p-divinilbenceno, o a Araldit F (mezcla de (bis[(epoxi-2,3-propoxi)-4'-fenil]-2,2-propano) y anhídrido ftálico)<sup>(21)</sup>. Se llegó a la conclusión de que existen muchos factores que influyen sobre la eficacia<sup>(21,22)</sup> y la estabilidad de un sensibilizador en fase heterogénea: estructura del soporte polimérico, características de la superficie, capacidad de hinchamiento, diámetro de partícula, cantidad de colorante anclado, absorción de luz, etc. Los resultados indicaron que la eficacia en medio heterogéneo es solamente la mitad de la de los mismos colorantes libres en disolución<sup>(20)</sup>.

#### VENTAJAS E INCONVENIENTES

La principal ventaja de los FSP es su capacidad de reutilización sin pérdida de efectividad. Este factor puede ser decisivo si, como anteriormente señalamos, los FSP han de ser empleados a gran escala y en procesos cíclicos, como por ejemplo para el aprovechamiento de la energía solar<sup>(3)</sup>. Otras propiedades ventajosas son las derivadas de la utilización de productos de elevado peso molecular, evitándose así los posibles inconvenientes que presenta el manejo de compuestos orgánicos de bajo peso molecular: volatilidad, toxicidad, olor, etc.

Aparte de todas estas ventajas, los procesos de auto-desactivación, de importancia cuando se trabaja con el colorante sin anclar, en fase homogénea, pueden ser inhibidos en mayor o menor medida cuando los colorantes están anclados, con lo que aumenta el tiempo de vida del estado excitado del cromóforo y, por tanto, su capacidad para transferir energía.

La inmovilización puede también evitar algunos procesos indeseables, como la abstracción de hidrógeno, que no solo dis-

minuye el tiempo de vida del estado excitado, sino que puede desencadenar otros procesos secundarios perjudiciales. La posibilidad de que la energía pueda desplazarse a lo largo de la cadena polimérica (migración de energía), se considera también como una potencial ventaja de los FSP. Otra propiedad de interés deriva del hecho de poder utilizar un FSP en disolventes en los que el fotosensibilizador modelo aislado sería insoluble.

Finalmente, la utilización de polímeros lineales solubles, como soporte de los cromóforos representa un paso más en el avance en el campo de los FSP, ya que el proceso de fotosensibilización puede llevarse a cabo en fase homogénea y, además, se sigue conservando la posibilidad de separar el FSP mediante una operación de filtración, tras la adición de un no-disolvente, o bien por ultrafiltración. El FSP lineal puede utilizarse también en fase heterogénea, mediante el empleo de un no-disolvente del polímero, o bien por un posterior entrecruzamiento del polímero modificado. En ambos casos, su separación puede realizarse por filtración directa.

## EVALUACION

El objetivo general de la investigación en el campo de los FSP es conseguir, mediante modificación del cromóforo, del monómero o de ambos, sensibilizadores lo más eficaces posibles, es decir, que transfieran su energía con máximo rendimiento y, que además, sean fotoestables. Para evaluar la eficacia es imprescindible disponer de métodos analíticos cuantitativos fiables. La eficacia de un FSP debe relacionarse, en primer lugar, con la del fotosensibilizador libre, actuando en un proceso concreto. En el caso de fotosensibilizadores de oxidación, el parámetro a determinar es el rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete,  $\Phi^1O_2$ .

En cuanto a su fotoestabilidad, hay que diferenciar la estabilidad del sensibilizador como tal (fotodecoloración), de la estabilidad del soporte polimérico (fotodegradación), aunque puede existir relación entre ambos fenómenos. La fotodecoloración es un proceso común a la mayoría de los colorantes y en él se encuentran involucradas diversas reacciones, muchas de las cuales aún no se han aclarado, ni se han estudiado cuantitativamente. En el caso de RB, uno de los colorantes que menos se degrada, se supone que se decolora a través de la formación de un peróxido en el anillo quinónoide del grupo xanténico<sup>(23)</sup>.

Por otro lado, la fotodegradación del soporte polimérico tiene lugar, principalmente, a través de escisiones de cadena, con la consiguiente disminución del peso molecular. Este proceso puede conducir a que el FSP no sea separable del medio de reacción por ultrafiltración.

Debido a la complejidad de estos dos procesos degradativos, es difícil realizar su evaluación cuantitativa. Por ello, estos procesos se han estudiado de forma relativa, comparando la fotodegradación de los FSP con la del colorante libre y con la del soporte polimérico sin cromóforo anclado.

### A.III. FOTOOXIDACIONES SENSIBILIZADAS

Las reacciones de fotooxidación se encuentran presentes en los principales procesos que conducen a la degradación de polímeros, naturales o sintéticos, y de sustratos biológicos, por las acciones conjugadas de la luz y del oxígeno atmosférico. Además, son de interés en el campo de la Química Orgánica preparativa.

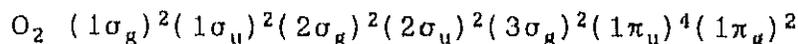
Se han descrito varios mecanismos (ver más adelante), con intervención de oxígeno molecular, el anión superóxido o el oxígeno excitado en estado singlete<sup>(24)</sup>. Aquí, y en adelante, nos referiremos a esta última especie reactiva. Se puede generar  $^1\text{O}_2$  por distintos métodos físicos y químicos. En el caso particular que nos interesa, es decir, la preparación del  $^1\text{O}_2$  mediante fotosensibilización, se produce generalmente por transferencia de energía del estado excitado triplete de un sensibilizador, habitualmente un colorante. Este mecanismo, propuesto por Kautsky en 1931, fue confirmado por los trabajos de Foote<sup>(25)</sup>, treinta y tres años después.

En los últimos veinte años se ha producido un importante desarrollo en la investigación sobre el oxígeno singlete, centrándose tanto en el mecanismo de la reacción como en sus aplicaciones a la síntesis de nuevas moléculas.

A continuación se estudian en detalle los antecedentes y mecanismos de las fotooxidaciones sensibilizadas con participación del oxígeno singlete.

#### A.III.1. ESTADOS ELECTRONICOS DEL OXIGENO

El diagrama de orbitales moleculares (Figura 2) representa la configuración electrónica del estado fundamental del oxígeno molecular:



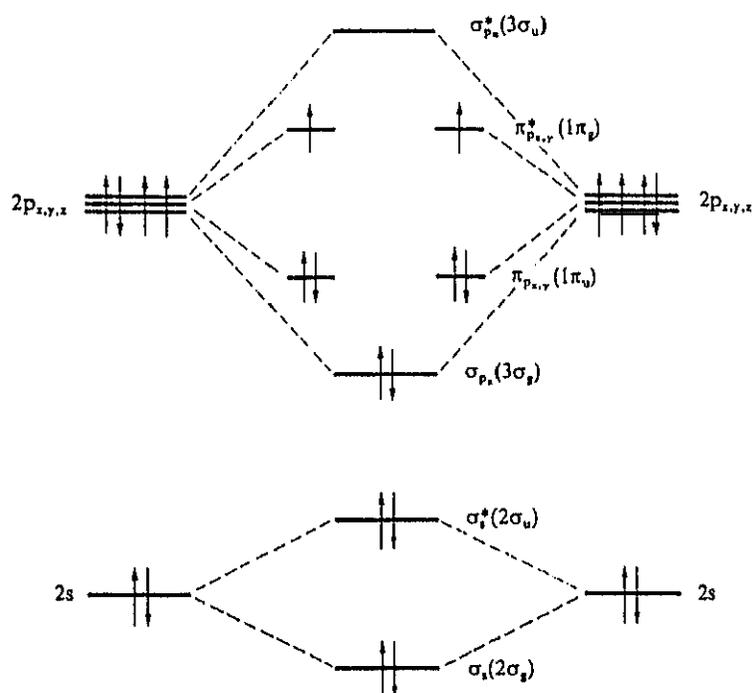


Figura 2: Diagrama de los orbitales moleculares del oxígeno.

Los orbitales  $1\pi_u$  y  $1\pi_g$  se encuentran doblemente degenerados; el orbital  $1\pi_g$  sólo tiene la mitad de los electrones posibles, por lo que, según la regla de Hund, éstos tendrán sus espines paralelos. Por tanto, el estado fundamental del oxígeno es un estado triplete, siendo  ${}^3\Sigma_g^-$  la nomenclatura de este estado.

Los dos primeros estados excitados del oxígeno son dos estados singletes (Figura 3). La diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado ( ${}^1\Delta_g$ ) es de  $94,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; y entre el último estado excitado ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) y el estado fundamental es de  $156,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En el primer estado excitado  ${}^1\Delta_g$  los dos electrones se encuentran acoplados, lo que rebaja la energía de este estado en relación al segundo estado excitado  ${}^1\Sigma_g^+$ . El estado excitado  ${}^1\Delta_g$  del oxígeno es generalmente el que interviene en su reactividad fotoquímica. El  ${}^1\Sigma_g^+$  casi no interviene, salvo cuando se suministra mucha energía al sistema de modo directo.

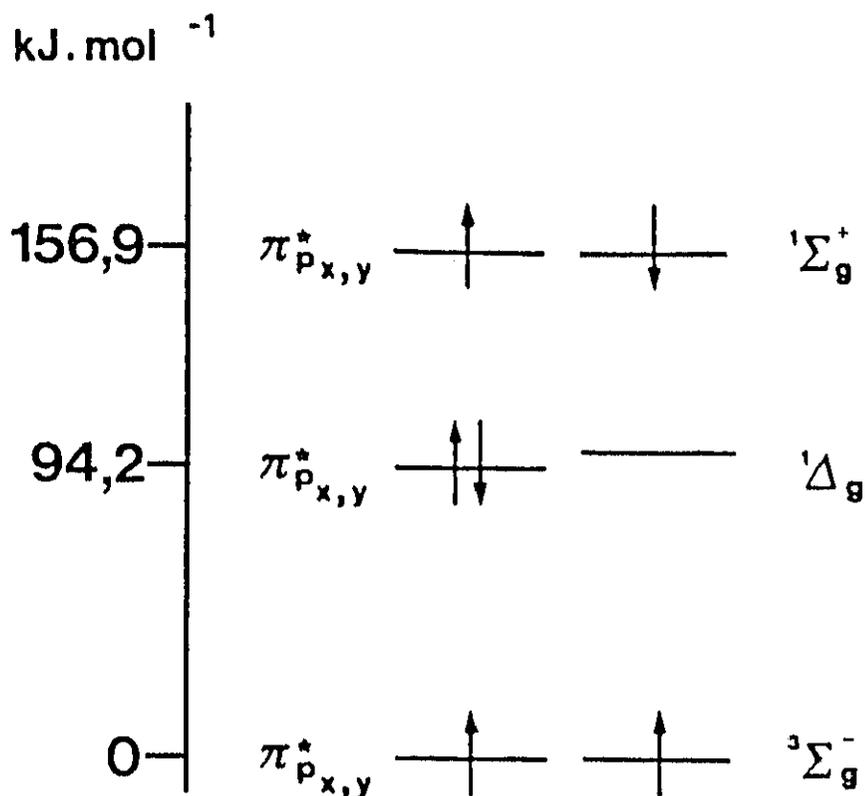
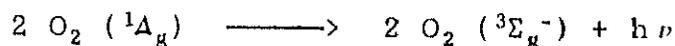


Figura 3: Orbitales  $\pi^*_{p_{x,y}}$  del estado fundamental  $^3\Sigma_{g-}$  y de los estados excitados  $^1\Delta_g$  y  $^1\Sigma_g^+$  del oxígeno.

En la figura 4 aparecen las transiciones características entre los diferentes estados singletes y el triplete del oxígeno. Ciertas bandas de emisión (634 nm, 703 nm) son debidas al dímero formado por dos moléculas de oxígeno en el estado excitado  $^1\Delta_g$ , que se desactivan simultáneamente con la emisión de un fotón:



Las bandas de emisión características del estado  $^1\Delta_g$  se sitúan en el infrarrojo.

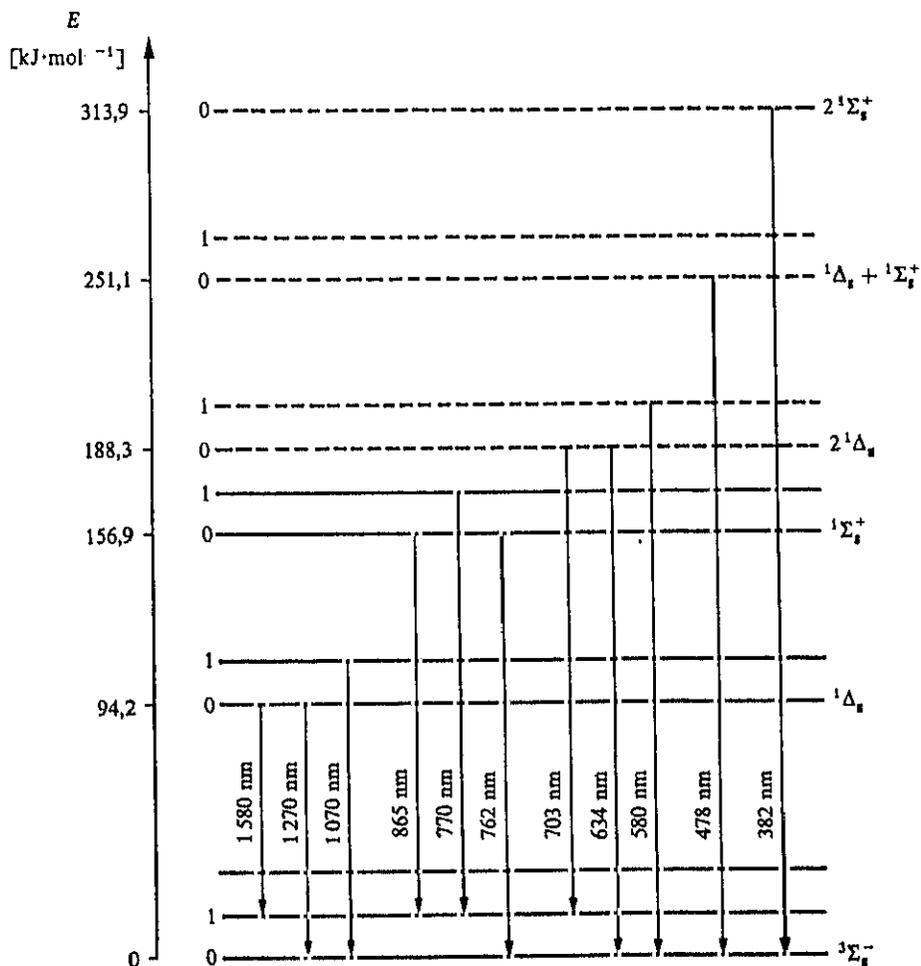


Figura 4: Transiciones entre los estados singletes y el estado triplete fundamental del oxígeno molecular.

En disolución, el tiempo de vida del estado  $^1\Sigma_g^+$  es del orden de  $10^{-12}$  s, mientras que para el estado  $^1\Delta_g$  varía de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  s, dependiendo del disolvente empleado. La especie singlete más estable ( $^1\Delta_g$ ) se considera como el reactivo que participa generalmente en las fotooxidaciones de los compuestos orgánicos en disolución, y, como ya se ha dicho, se designa "oxígeno singlete",  $^1O_2$ .

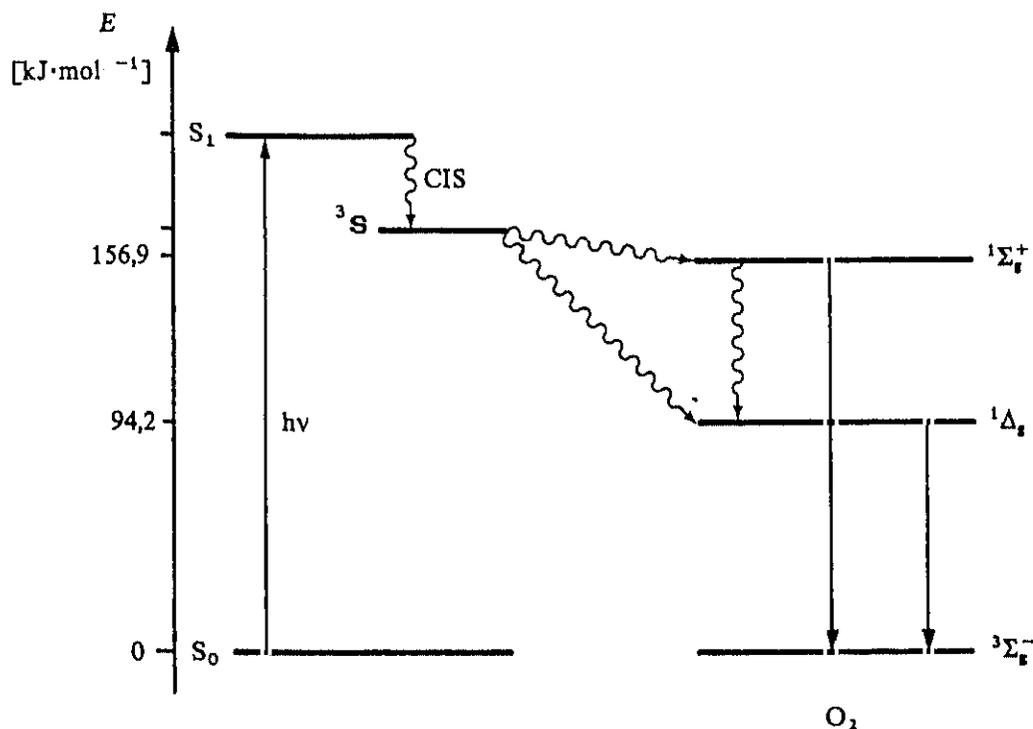


Figura 5: Transferencia de energía al oxígeno.

El diagrama de la Figura 5 muestra de modo cualitativo los niveles energéticos que intervienen en el proceso.

A pesar de que la transición entre  $^3\text{O}_2$  y  $^1\text{O}_2$  está permitida, la excitación directa requiere, sin embargo, la utilización de luz laser de gran potencia para poblar con eficacia el estado singlete del oxígeno.

### A.III.3. MECANISMOS DE FOTOOXIDACIONES SENSIBILIZADAS

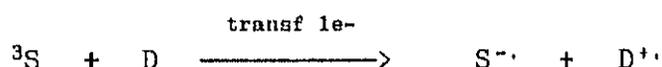
Las fotooxidaciones sensibilizadas son a menudo complejas y siguen diferentes procesos que pueden entrar en competición entre sí. Los mecanismos de fotooxidación se pueden clasificar en dos grandes grupos: fotooxidación por radicales (Tipo I) y fotooxidación por oxígeno singlete (Tipo II)<sup>(26)</sup>.

## 1. Mecanismo Tipo I

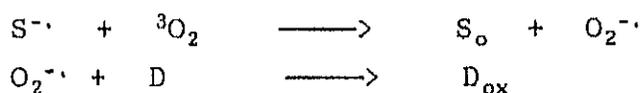
En el mecanismo Tipo I<sup>(27)</sup> el sensibilizador en el estado triplete reacciona directamente con un sustrato por transferencia de un electrón o de un hidrógeno, o bien indirectamente, dando un anión radical que reacciona con oxígeno para producir anión superóxido. En el primer caso, los iones-radicales formados pueden, a continuación, ser oxidados por el oxígeno en su estado fundamental.

### a) Transferencia de un electrón.

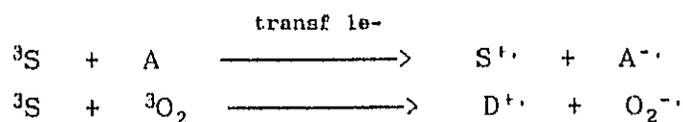
La transferencia de un electrón puede conducir a una forma reducida del sensibilizador  $S^{\cdot-}$  y a una forma oxidada del sustrato  $D^{\cdot+}$ .



El sensibilizador, en su forma reducida, puede reaccionar con el oxígeno molecular para formar el anión superóxido  $O_2^{\cdot-}$ , que puede oxidar al sustrato D :



Sin embargo, los productos de oxidación por el anión superóxido son, en general, diferentes de los obtenidos con  ${}^1O_2$ . La transferencia de un electrón del sensibilizador triplete a un sustrato oxidante (quinona, ion metálico, oxígeno, etc.), es igualmente posible, así como la transferencia directa al oxígeno molecular:



b) Transferencia de hidrógeno.

La transferencia de un átomo de hidrógeno de un sustrato AH a un sensibilizador en el estado triplete conduce a la formación de dos radicales:



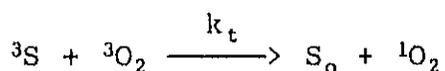
Estos radicales pueden dar lugar a numerosas reacciones, por ejemplo a la formación de otros radicales, que con oxígeno molecular pueden dar radicales peróxidos, que se pueden dismutar, recombinar, etc.

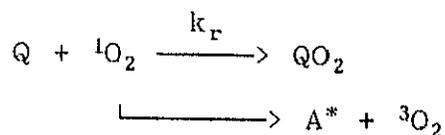
Un ejemplo de la reacción Tipo I con transferencia de hidrógeno es la oxidación de alcoholes sensibilizada por benzofenona, que conduce a la formación de cetonas, hidroperóxidos y pinacoles<sup>(28)</sup>.

El mecanismo de Tipo I se favorece por el empleo de fotosensibilizadores del tipo  $n, \pi^*$  tales como cetonas aromáticas o los colorantes antraquinónicos, que pueden capturar un átomo de hidrógeno fácilmente. Igualmente, predomina con sustratos fácilmente oxidables, tales como aminas y fenoles.

## 2. Mecanismo Tipo II

En el mecanismo Tipo II (producción de  ${}^1O_2$ ) el sensibilizador en el estado triplete transfiere su energía al oxígeno en el estado fundamental. El oxígeno pasa al estado singlete, pudiendo a continuación oxidar a distintos aceptores.





Los colorantes con relativamente baja energía del triplete, con transiciones  $\pi, \pi^*$ , tales como los xantenos (Rosa de Bengala, Eosina, etc.), las tiazinas (azul de metileno, tionina, etc.), las acridinas y las porfirinas, presentan elevados rendimientos cuánticos de formación de  ${}^1O_2$ , utilizándose por ello para sensibilizar la oxidación de olefinas, dienos y compuestos aromáticos.

En conclusión, el mecanismo de reacción de una fotooxidación sensibilizada depende de la naturaleza del sensibilizador y del sustrato, así como de las condiciones de reacción (disolvente, concentración de sustrato, de oxígeno, de sensibilizador, etc.). En muchos casos, la fotooxidación sigue simultáneamente diferentes mecanismos.

#### A.III.4. SENSIBILIZADORES DE OXIGENO SINGLETE

En principio, todo compuesto que absorbe luz puede actuar como fotosensibilizador de  ${}^1O_2$  bajo determinadas condiciones, pero para que la fotosensibilización sea eficaz el fotosensibilizador ha de cumplir ciertas condiciones:

- El rendimiento cuántico del cruce intersistema  ${}^1S \rightarrow {}^3S$  ha de ser elevado, para poblar eficazmente el estado triplete.

- El tiempo de vida del estado triplete ha de ser suficientemente grande como para permitir la reacción sensibilizador-oxígeno.

- La energía del triplete del sensibilizador ha de ser superior, o al menos igual, a la energía necesaria para excitar al oxígeno desde el estado fundamental al estado singlete ( $94,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), para que pueda producirse transferencia de energía<sup>(29)</sup>.

- La energía del triplete no debe ser muy alta, porque puede dar  $^1\Sigma_g^+$ , la otra forma excitada del oxígeno.

- El máximo de absorción del sensibilizador se debe encontrar en el visible o en el ultravioleta próximo, para poder excitar selectivamente al mismo en presencia de sustratos con máximos de absorción a longitudes de onda más cortas que la del fotosensibilizador. Se evitan así la excitación directa de los sustratos y la posible transferencia de energía del sensibilizador al sustrato, en vez de al oxígeno.

- El sensibilizador no ha de intervenir en las reacciones fotoquímicas, es decir, ha de ser inerte frente al oxígeno singlete y frente al sustrato a oxidar.

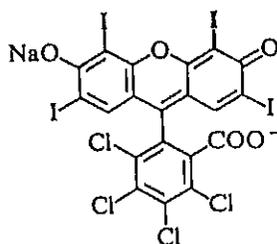
De los numerosos compuestos que pueden ser utilizados como sensibilizadores de fotooxidación, los más empleados son determinados colorantes orgánicos que presentan elevada absorción frente a la luz visible. En la tabla 1 se encuentran las energías de los estados tripletes de diferentes sensibilizadores.

Los derivados halogenados de la fluoresceína, como Eosina (tetrabromofluoresceína) y Rosa de Bengala (tetrayodo-tetraclorofluoresceína), son dos sensibilizadores muy eficaces en la generación de  $^1\text{O}_2$ <sup>(30a)</sup>. Igualmente, otros ejemplos de sensibilizadores de  $^1\text{O}_2$  son: el naranja de acridina, el Azul de Metileno y la hematoporfirina (Figura 6). Existen también compuestos inorgánicos que se utilizan como sensibilizadores, como por ejemplo

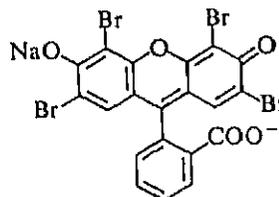
Tabla 1: Energía de los estados tripletes de algunos colorantes

COLORANTE	$E_T$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	COLORANTE	$E_T$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Azuleno	158,8-129,6	Rodamina B	179,7
Azul de Metileno	142,0	Eritrosina	180-191,4
Rosa de Bengala	165,0-176,4	Eosina	180,6-192,3
4Cl-Eosina	165,0-176,4	Uranina	189-201
Antraceno	175,6	Pireno	203,5
4Cl-Fluoresceína	176,6-184,4	Fluoreno	222,8

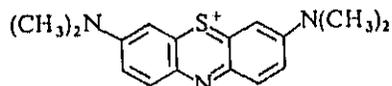
ciertos complejos de rutenio, de dióxido de azufre o de yodo molecular. Ciertas cianinas que absorben en el infrarrojo próximo pueden, igualmente, generar oxígeno singlete.



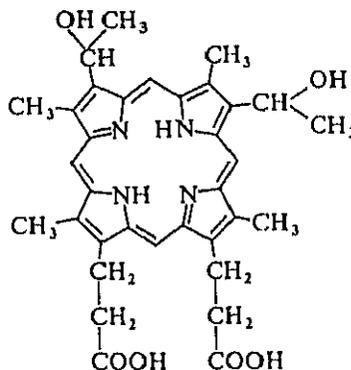
Rosa de Bengala



Eosina



Azul de metileno



Hematoporfirina

Figura 6: Ejemplos de sensibilizadores de oxígeno singlete.

#### A.IV. PLAN DE TRABAJO Y ORGANIZACION DE LA MEMORIA

Por todo lo anteriormente expuesto se deduce que la situación ideal para realizar una fotooxidación sensibilizada sería la de poder utilizar el fotosensibilizador en fase homogénea y disponer de un método sencillo, económico, rápido y eficaz para separar el fotosensibilizador de los productos obtenidos, el cual podría ser reutilizado en sucesivas o continuas reacciones. Persiguiendo esta idea nos planteamos la realización del presente trabajo, dirigido a la obtención de FSP lineales, solubles, con fuertes absorciones en la zona visible, capaces de generar bajo irradiación oxígeno singlete con aceptables rendimientos cuánticos y, basándonos en su naturaleza macromolecular, susceptibles de ser separados fácilmente del medio, una vez finalizada la reacción.

En la presente Memoria se describe la preparación, caracterización, evaluación y aplicación en reacciones de oxidación de nuevos fotosensibilizadores poliméricos (FSP) lineales y solubles.

En un primer apartado se describe el procedimiento teórico-experimental desarrollado para la evaluación de la capacidad generadora de oxígeno singlete, tanto para los colorantes libres y sus derivados como para los FSP preparados.

A continuación se aborda la síntesis de nuevos FSP solubles que, para facilitar la exposición, se han clasificado en tres grupos: xanténicos (Rosa Bengala y Eosina), derivados halogenados de succinilfluoresceína, y colorantes tiazínicos. Los esfuerzos realizados para conseguir FSP solubles con colorantes tiazínicos anclados han supuesto una revisión de la Química Orgánica básica de dichos colorantes, no bien conocida, a pesar de que los primeros estudios sobre la misma fueron realizados

hace un centenar de años. Estos apartados incluyen además la síntesis y evaluación de los modelos de los FSP.

Por último, basandonos en la técnica de ultrafiltración, ya utilizada como herramienta de purificación de FSP, se describe el diseño y la construcción de un fotorreactor que permite utilizar los nuevos FSP bajo las condiciones experimentales para las que han sido concebidos, es decir, operando en presencia de oxígeno atmosférico y de luz solar, con separación directa del FSP de los productos fotooxidados obtenidos, y con la posible ulterior reutilización del FSP en sucesivas fotooxidaciones. La evaluación del fotorreactor ha hecho necesario el estudio en profundidad de las cinéticas de las fotooxidaciones por oxígeno singlete realizadas en dicho reactor, así como de la influencia de las condiciones experimentales sobre el resultado de la reacción.

B. METODOLOGIA GENERAL SEGUIDA PARA LA DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FORMACION DE OXIGENO SINGLETE

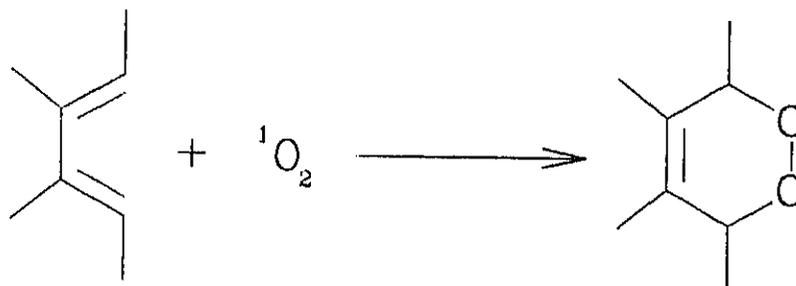
## B.I. CINETICA

A la hora de plantearnos la medida de la eficacia de los nuevos fotosensibilizadores para generar, bajo irradiación, oxígeno singlete, buscamos la determinación de un parámetro que nos permitiese comparar, tanto a un FSP con su modelo de bajo peso molecular, como a diferentes FSP entre sí, independientemente del medio y del sustrato a oxidar. Dicho parámetro ideal es el rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete,  $\Phi^1O_2$ . Para ello, previamente fué necesario desarrollar un nuevo procedimiento teórico-experimental, toda vez que se carecía de antecedentes bibliográficos adecuados para su determinación bajo condiciones de baja absorbancia y en presencia de luz policromática.

A continuación se describe el tratamiento cinético desarrollado, así como la metodología y la experimentación seguida. Cabe señalar que dicho procedimiento ha sido también utilizado por otros autores de nuestro grupo de investigación<sup>(30a,b)</sup>.

El rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete,  $\Phi^1O_2$ , se define como la relación entre el número de moles de oxígeno singlete formadas bajo irradiación, y el número de moles de fotones (einsteins) absorbidos por el colorante.

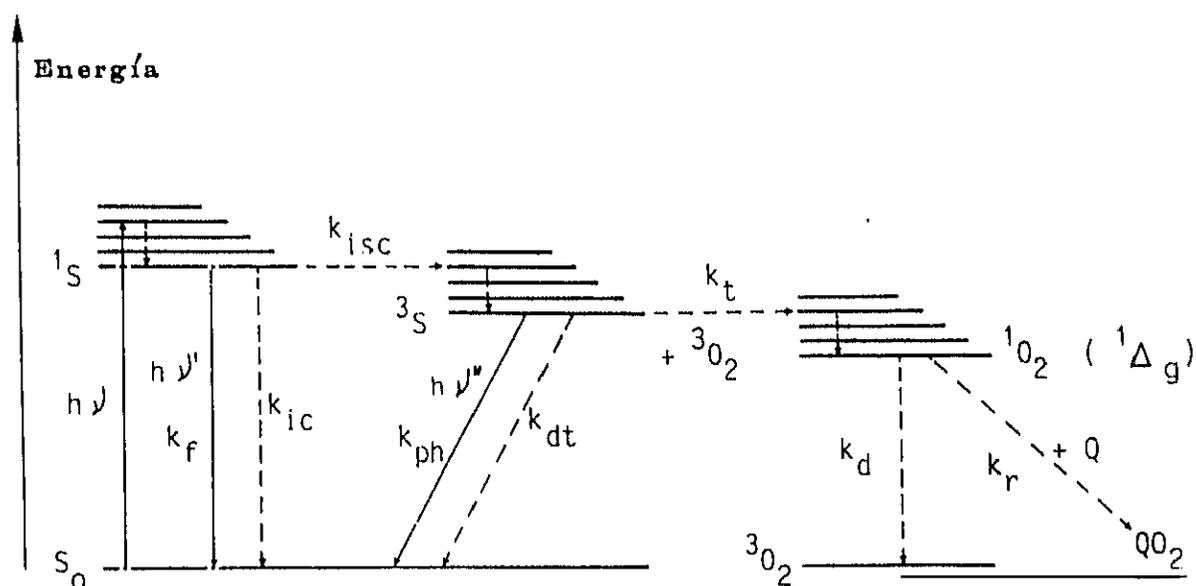
La formación de  $^1O_2$  se determina experimentalmente siguiendo la desaparición de un eficaz aceptor de oxígeno singlete presente en el medio durante la reacción. Usualmente se emplea un compuesto con dobles enlaces conjugados, capaz de producir una cicloaddición [2+4] con el oxígeno singlete<sup>(31)</sup>:



Los procesos que intervienen en la producción de  $^1O_2$  se pueden resumir de la siguiente forma, suponiendo que no existe desactivación física bimolecular ("quenching") de los estados excitados:

	Proceso
$S_0 + hv \xrightarrow{I_a} ^1S$	absorción de luz
$^1S \xrightarrow{k_f} S_0 + hv'$	fluorescencia
$^1S \xrightarrow{k_{ic}} S_0$	conversión interna
$^1S \xrightarrow{k_{isc}} ^3S$	cruce intersistema
$^3S \xrightarrow{k_{ph}} S_0 + hv''$	fosforescencia
$^3S \xrightarrow{k_{dt}} S_0$	desactivación unimolecular no radiativa del triplete
$^3S + ^3O_2 \xrightarrow{k_t} S_0 + ^1O_2$	transferencia de energía
$^1O_2 \xrightarrow{k_d} ^3O_2$	desactivación unimolecular de $^1O_2$
$Q + ^1O_2 \xrightarrow{k_r} QO_2$	oxidación del sustrato (desactivación química bimolecular)

Los procesos físicos anteriores se pueden esquematizar en un diagrama de Jablonski de la forma<sup>(31,32)</sup>:



Cuando el colorante utilizado como sensibilizador absorbe luz visible, pasa a cualquiera de los niveles vibracionales de su primer estado excitado singlete, desde donde cae al estado vibracional más bajo  $1S$  mediante rápida disipación del exceso de energía roto-vibracional, por lo que los procesos de fluorescencia o de transferencia de energía (iniciados desde  $1S$ ) son independientes de la longitud de onda de la luz visible usada en la excitación. Desde el estado  $1S$  puede volver a  $S_0$  por emisión de luz (fluorescencia, con constante de velocidad  $k_f$ ) o por un proceso no radiativo (conversión interna, con constante  $k_{ic}$ ), o bien puede pasar al nivel vibrónico isoenergético del estado triplete por un proceso no radiativo (cruce intersistema,  $k_{isc}$ ), desde el que puede caer al nivel más bajo,  $3S$ , disipando energía. Las

moléculas en  $^3S$  pueden volver a  $S_0$  por procesos radiativos (fosforescencia,  $k_{ph}$ ) o no radiativos ( $k_{dt}$ ).

En un buen sensibilizador de fotooxidación, el tiempo de vida media del estado  $^3S$  es mucho mayor que el de  $^1S$ , por lo que las reacciones bimoleculares de cesión de energía a otras moléculas (aceptores) son más probables desde  $^3S$ . En presencia de oxígeno molecular, el proceso conduce a oxígeno singlete (constante de velocidad  $k_t$ ), que puede desactivarse a  $^3O_2$  por procesos no radiativos ( $k_d$ ) o reaccionar con un aceptor  $Q$  ( $k_r$ ) para dar lugar a los productos  $QO_2$ .

Considerando el estado estacionario de todos los estados excitados que intervienen en el proceso, se cumplirá:

a) para el singlete del sensibilizador:

$$I_a = k_f [^1S] + k_{ic} [^1S] + k_{isc} [^1S]$$

$$[^1S] = \frac{I_a}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad (1)$$

expresando la intensidad absorbida por el sensibilizador,  $I_a$ , en einsteins  $\cdot s^{-1} \cdot l^{-1}$ .

b) para el triplete del sensibilizador:

$$k_{isc} [^1S] = k_{ph} [^3S] + k_{dt} [^3S] + k_t [^3S] [^3O_2]$$

$$[{}^3\text{S}] = \frac{k_{isc} \cdot [{}^1\text{S}]}{k_{ph} + k_{dt} + K_t [{}^3\text{O}_2]} \quad (2)$$

Sustituyendo  $[{}^1\text{S}]$  por su valor de la expresión (1) resulta:

$$[{}^3\text{S}] = \frac{k_{isc}}{k_{ph} + k_{dt} + k_t [{}^3\text{O}_2]} \cdot \frac{I_a}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad (3)$$

c) para la formación de  ${}^1\text{O}_2$ :

$$k_t [{}^3\text{S}] [{}^3\text{O}_2] = k_r [{}^1\text{O}_2] [Q] + k_d [{}^1\text{O}_2]$$

$$[{}^1\text{O}_2] = \frac{k_t [{}^3\text{S}] [{}^3\text{O}_2]}{k_r [Q] + k_d} \quad (4)$$

Sustituyendo  $[{}^3\text{S}]$  por el valor obtenido en la expresión (3) queda:

$$[{}^1\text{O}_2] = \frac{k_t [{}^3\text{O}_2]}{k_r [Q] + k_d} \cdot \frac{k_{isc}}{k_{ph} + k_{dt} + k_t [{}^3\text{O}_2]} \cdot \frac{I_a}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad (5)$$

Por otra parte, la desaparición del aceptor de  ${}^1\text{O}_2$ , Q, con el tiempo, viene dado por:

$$-\frac{d [Q]}{dt} = k_r [{}^1O_2] [Q] \quad (6)$$

Sustituyendo [ ${}^1O_2$ ] por el valor obtenido en la expresión (5) se obtiene:

$$-\frac{d [Q]}{dt} = \frac{I_a k_{isc}}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \frac{k_t [{}^3O_2]}{k_{ph} + k_{dt} + k_t [{}^3O_2]} \frac{k_r [Q]}{k_r [Q] + k_d} \quad (7)$$

o lo que es lo mismo:

$$-\frac{d [Q]}{dt} = I_a \eta_{isc} \eta_t \frac{k_r [Q]}{k_r [Q] + k_d} \quad (8)$$

ya que las eficiencias de los procesos de cruce intersistema,  $\eta_{isc}$ , y de transferencia de energía,  $\eta_t$  se definen respectivamente como:

$$\eta_{isc} = \frac{k_{isc}}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad \eta_t = \frac{k_t [{}^3O_2]}{k_{ph} + k_{dt} + k_t [{}^3O_2]} \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete,  $\Phi^1O_2$ , por definición es:

$$\Phi^1O_2 = \frac{d [{}^1O_2] / dt}{I_a}$$

nos quedará que:

$$\Phi^1O_2 = \eta_{isc} \cdot \eta_t = \frac{k_{isc}}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \frac{k_t [^3O_2]}{k_t [^3O_2] + k_s} \quad (10)$$

donde en  $k_s$  se han acumulado las constantes de velocidad de los procesos que despueblan el estado triplete del sensibilizador,  $k_{ph} + k_{dt}$ , y  $[^3O_2]$  es la concentración de oxígeno molecular en la disolución. En condiciones normales y a la presión parcial de equilibrio del oxígeno en el aire, se admite generalmente que  $\eta_t$  es la unidad, por lo que  $\Phi^1O_2 = \eta_{isc}$ .

Por tanto, la expresión (8) queda de la forma:

$$-\frac{d[Q]}{dt} = I_a \cdot \Phi^1O_2 \frac{k_r [Q]}{k_r [Q] + k_d} = I_a \cdot \Phi^1O_2 \cdot \eta_r \quad (11)$$

donde  $\eta_r$  es la eficiencia de la reacción de  $^1O_2$  con el aceptor Q.

Habitualmente, la ecuación (11) se utiliza en la forma:

$$-\frac{d[Q]}{dt} = I_a \cdot \Phi^1O_2 \cdot \frac{[Q]}{[Q] + \beta} \quad (12)$$

donde  $\beta$  es el cociente entre las constantes de desactivación unimolecular de  $^1O_2$ ,  $k_d$ , y de oxidación del aceptor,  $k_r$ . El valor

de la constante  $\beta$  corresponde a la concentración de aceptor a la cuál es atrapada la mitad del  $^1\text{O}_2$  formado. La constante  $\beta$  es, por tanto, sólo función del aceptor y del disolvente empleados.

Cuando se utilizan aceptores de  $^1\text{O}_2$  de elevada reactividad y a altas concentraciones, se puede considerar que el valor de  $k_r[Q]$  es mucho mayor que  $k_d$  y por tanto  $\eta_r$  es prácticamente la unidad. Así, la expresión (11) queda reducida a:

$$-\frac{d[Q]}{dt} = I_a \cdot \Phi^1\text{O}_2 \quad (13)$$

Conociendo el número de moléculas de producto  $QO_2$  formadas y el número de fotones absorbidos (cuyo cociente es el rendimiento cuántico de formación de producto  $QO_2$ , es decir,  $\Phi QO_2$ ), la determinación de  $\Phi^1\text{O}_2$  es inmediata, ya que  $\Phi QO_2 = \Phi^1\text{O}_2$

## B.II. METODOLOGIA. FUNDAMENTOS TEORICOS APLICADOS

Según la ecuación (12), conociendo la intensidad de luz absorbida por el colorante,  $I_a$  (einsteins  $\cdot s^{-1} \cdot l^{-1}$ ), y el valor  $\beta$  del aceptor en el disolvente empleado, se puede determinar el valor de  $\Phi^1\text{O}_2$  a partir de la variación de la concentración del aceptor con el tiempo de irradiación.

La intensidad de luz absorbida por el colorante,  $I_a$ , se determina, según la ley de Lambert-Beer, mediante la conocida expresión:

$$I_a = \frac{I_o}{v} (1 - 10^{-A}) \quad (14)$$

siendo  $I_0$  la intensidad de la luz incidente ( $\text{einsteins}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $A$  la absorbancia de la disolución del sensibilizador y  $v$  el volumen. Con objeto de que el sensibilizador absorba la mayor cantidad posible de la luz emitida por la fuente de irradiación, en este trabajo se ha empleado un filtro con máximo solapamiento entre su zona de transmisión y el espectro de absorción del sensibilizador. Los filtros no producen haces monocromáticos, sino que transmiten en un intervalo de longitudes de onda. Para poder conocer  $I_0$  habrá que conocer la transmitancia en el intervalo de longitudes de onda de la ventana del filtro utilizado. Es necesario, pues, determinar los factores de transmisión ( $\theta_i$ ) para cada una de las longitudes de onda ( $\lambda_i$ ), una vez conocida la distribución espectral del filtro (Figura 7).

Si la curva espectral de transmitancias frente a longitudes de onda se divide en "n" intervalos, la intensidad de luz que incide sobre la disolución, después de atravesar el filtro ( $I_0'$ ), vendrá dada por la expresión:

$$I_0' = \sum_{i=1}^n \theta_i I_{0i} \quad (15)$$

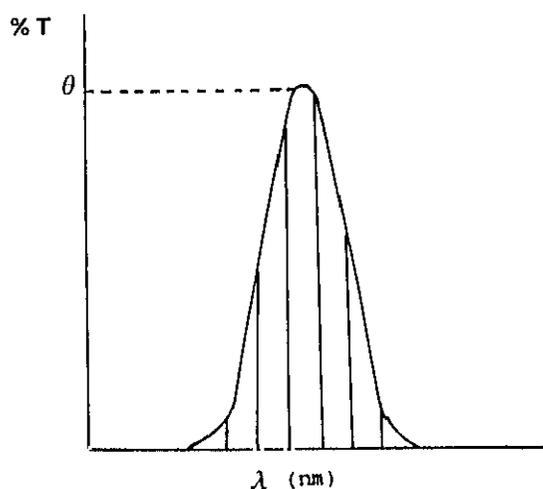


Figura 7 : Distribución de la transmisión del filtro empleado

siendo  $I_{oi}$  la intensidad de luz que incide sobre el filtro (eins- teins's<sup>-1</sup>) a la longitud de onda  $\lambda_i$ . Si admitimos que el haz total incidente,  $I_o$ , es homogéneo en el intervalo de longitudes de onda considerado, como así ocurre en las lámparas utilizadas en el presente trabajo, la expresión anterior puede sustituirse por:

$$I_o' = \sum_{i=1}^n \theta_i \frac{I_o}{n} \quad (16)$$

La intensidad de luz absorbida por la disolución,  $I_a$ , según fue definida en (13), vendrá dada por la expresión:

$$I_a = \frac{I_o}{v} \sum_{i=1}^n \frac{\theta_i}{n} (1 - 10^{-A_{si}}) \quad (17)$$

donde " $A_{si}$ " son los valores de las absorbancias de la disolución a cada una de las " $n$ " longitudes de onda seleccionadas, y " $v$ " el volumen de la disolución irradiada. Haciendo:

$$F = \sum_{i=1}^n \frac{\theta_i}{n} (1 - 10^{-A_{si}}) \quad (18)$$

se obtiene la expresión:

$$I_a = \frac{I_o}{v} F \quad (19)$$

Sustituyendo en la ecuación (12)  $I_a$  por su valor, deducido en (19), y haciendo  $[Q] = C$ , tendremos que:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{I_0 \cdot F \cdot \Phi^1O_2}{v} \frac{C}{C + \beta} \quad (20)$$

que en su forma integrada quedaría como:

$$(C - C_0) + \beta \ln \frac{C_0}{C} = \frac{I_0 \cdot F}{v} \Phi^1O_2 \cdot t \quad (21)$$

Otro modo de expresar la ecuación (21) consiste en hacer  $C_0/C = y$ , obteniéndose:

$$Z \equiv C_0 (1-y) - \beta \ln y = \frac{I_0 \cdot F}{v} \Phi^1O_2 \cdot t \quad (22)$$

A la vista de esta última expresión, si se conoce  $I_0$  y el valor de  $\beta$  para un determinado par aceptor-disolvente, la medida experimental de la variación de la concentración de aceptor con el tiempo de irradiación permite la determinación del valor de  $\Phi^1O_2$  correspondiente al sensibilizador a evaluar. Así, de la pendiente de la representación lineal de  $Z$  frente al tiempo se obtendrá el valor de  $\Phi^1O_2$ .

Alternativamente, si se emplea un sensibilizador del que se conoce su  $\Phi^1O_2$ , con un par aceptor-disolvente de  $\beta$  también conocida, se puede utilizar el mismo sistema como actinómetro para medir las intensidades de luz,  $I_0$ , lo que es de gran utilidad en la región visible del espectro, ya que son escasas las disoluciones actinométricas conocidas que pueden emplearse en dicha

zona.

Conviene también indicar que la ecuación (20) admite dos simplificaciones: trabajar a concentraciones de aceptor muy grandes o muy pequeñas. En el primer caso, el término logarítmico, y por tanto el parámetro  $\beta$ , desaparecen de la ecuación integrada (21). Sin embargo, esta forma de operar presenta inconvenientes ya que, por un lado, se corre el riesgo de que los tripletes del sensibilizador sean desactivados por el aceptor de  $^1O_2$ , con lo que se obtienen valores falsos de  $\Phi^1O_2$ ; por otro, los errores experimentales analíticos aumentan considerablemente cuando se emplean técnicas espectrofotométricas para medir la desaparición de pequeñas proporciones de aceptor. Por otra parte, la utilización de concentraciones muy bajas de aceptor ( $C \ll \beta$ ) da lugar, efectivamente, a una ecuación integrada más sencilla, pero el procedimiento está condicionado a disponer de una técnica muy sensible para la determinación de "C" (como por ejemplo, espectrofluorimetría).

### B.III. ABSORCION DE LUZ. DETERMINACION DEL PARAMETRO "F"

La correcta utilización de la ecuación (21) exige que la intensidad de luz absorbida por el sensibilizador,  $I_a$ , sea conocida. Ello implica a su vez el conocimiento preciso del parámetro "F".

Cuando el sensibilizador es el único compuesto que presenta absorción en la región irradiada, el valor de  $I_a$  puede determinarse a partir de la ecuación (17), ya que en este caso las absorbancias medidas en la disolución corresponden a las absorbancias del sensibilizador en dicha zona del espectro. El sensibilizador ha de ser fotoquímicamente estable durante el tiempo

total de las irradiaciones para que los valores de absorbancias y de  $F$  no varíen a lo largo del proceso.

Cuando existe otro producto que también presenta absorción en esta región, los valores de  $A_{si}$  de la disolución deben ser convenientemente corregidos. Si el compuesto en cuestión produce una absorción constante durante el tiempo de irradiación, la corrección es muy sencilla y consiste en restar a las  $A_{si}$  experimentales el fondo debido a tal compuesto. A este respecto, podría argumentarse que las absorbancias,  $A_{si}$ , debidas al sensibilizador podrían ser deducidas si se conociese la concentración del mismo y sus coeficientes de extinción molares a las diversas longitudes de onda,  $\lambda_i$ , evitándose así su determinación experimental y, por tanto, la obligada corrección. Sin embargo, aunque ello podría hacerse, se perderían en la práctica algunas de las ventajas del procedimiento seguido; en particular la de poder trabajar con disoluciones en las que es innecesario conocer "a priori" la concentración del sensibilizador.

Por otra parte, es importante medir las absorbancias de la disolución, a las  $\lambda_i$  elegidas, durante la irradiación, para comprobar que aquellas se mantienen constantes o para detectar variaciones si éstas llegasen a producirse. Si la absorbancia en la zona de irradiación no se mantuviese constante, la corrección de  $F$  ya no sería tan sencilla. A continuación vamos a discutir por su importancia práctica dicha corrección, generalizada para la determinación de  $\Phi^{1O_2}$  de cualquier fotosensibilizador, cuando el aceptor presenta absorción en la zona de irradiación.

En este caso las absorbancias de la disolución,  $A_{si}'$ , ya no serán iguales a las absorbancias debidas al sensibilizador,  $A_{si}$ , sino que incluirán también las debidas a dicho aceptor y, como éste va desapareciendo por reacción con  $^1O_2$  durante la irradiación, las absorbancias de la disolución irán disminuyendo, y

la luz absorbida por el sensibilizador en la disolución con el aceptor,  $I_a$ , irá aumentando. En este caso, la ecuación (17) quedaría de la forma:

$$I_a = \frac{I_o}{v} \sum_{i=1}^n \frac{\theta_i A_{si}}{A_{si}'} (1 - 10^{-A_{si}'}) \equiv \frac{I_o}{v} \cdot F' \quad (23)$$

y la integración de (20), con  $F'$  en lugar de  $F$ , no puede realizarse si no se conoce la relación que liga a  $F'$  con el tiempo de irradiación. Se puede estimar que la función  $F'(t)$  es lineal con "t" cuando la conversión del aceptor no es muy grande:

$$F' = at + b \quad (24)$$

con lo cual la expresión (21) se convierte ahora en :

$$(C_o - C) + \beta \ln \frac{C_o}{C} = \frac{I_o}{v} \Phi^1 O_2 (at^2/2 + bt) \quad (25)$$

donde la nueva variable independiente es " $(at^2/2 + bt)$ ". Los parámetros "a" y "b" se determinan con la ecuación (24), a partir de los valores de  $F'$  hallados experimentalmente midiendo  $A_{si}'$  a diversos tiempos de irradiación, y conociendo las absorbancias constantes del sensibilizador,  $A_{si}$ , para cada  $\lambda_i$  (ecuación (23)).

Es obvio que para seguir este procedimiento es necesario asegurarse previamente no sólo de la fotoestabilidad del sensibilizador, sino sobre todo de la del aceptor, comprobando que la irradiación directa de éste no produce cambios en su concentración, debidos a autooxidación o a otros procesos, al menos para tiempos comparables a los posteriormente utilizados para la de

terminación de rendimientos cuánticos.

#### B.IV. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL ACEPTOR

El empleo de las ecuaciones (21) ó (25) para determinar el  $\Phi^1O_2$  implica la medida de la variación de la concentración de aceptor en función del tiempo de irradiación. Para ello, y siempre que sea posible, la utilización de la espectrofotometría presenta muchas ventajas sobre otros métodos, en especial cuando las irradiaciones se pueden realizar en las mismas cubetas que sirven posteriormente para la determinación espectrofotométrica. En estos casos, la medida de la variación de la concentración de aceptor con el tiempo de irradiación se realiza a una longitud de onda,  $m$ , en la que el sensibilizador presenta un mínimo de absorción. Si denominamos  $A$  y  $A_0$  a las absorbancias de la disolución, a dicha longitud de onda, a tiempo "t" e inicial respectivamente; "q" al fondo de absorbancias debido a la presencia del sensibilizador; " $\epsilon$ " al coeficiente de extinción molar del aceptor a  $\lambda m$  y "l" al camino óptico de la célula, las ecuaciones (21) y (25) pueden expresarse como:

$$Z \equiv \frac{A_0 - A}{\epsilon l} + \beta \ln \frac{A_0 - q}{A - q} = \frac{I_0 \cdot F}{v} \cdot \Phi^1O_2 \cdot t \quad (26)$$

$$Z \equiv \frac{A_0 - A}{\epsilon l} + \beta \ln \frac{A_0 - q}{A - q} = \frac{I_0}{v} \cdot \Phi^1O_2 \cdot (at^2/2 + bt) \quad (27)$$

### B.V. ACTINOMETRIAS. DETERMINACION DE $I_0$ Y DE $\Phi^1O_2$ RELATIVO

Como ya se ha indicado, se decidió utilizar la propia reacción de fotooxidación como sistema actinométrico. Con este fin, se eligió el colorante Rosa de Bengala comercial como patrón en todas las determinaciones. El valor del rendimiento cuántico de generación de oxígeno singlete, asignado a esta muestra y empleado en los cálculos, ha sido el descrito en la bibliografía, 0,76 en metanol<sup>(32)</sup>. También se tomó el valor bibliográfico de  $\beta = 7,3 \cdot 10^{-5} M^{(33)}$  para difenilisobenzofurano (DPIBF) como aceptor en metanol. Como coeficiente de extinción molar de este aceptor en dicho medio se tomó el valor hallado según se describe más adelante en el apartado B.VI.:  $\epsilon_{410} = 22174 M^{-1} \cdot cm^{-1}$  (próximo al descrito en la bibliografía,  $23500 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )<sup>(34)</sup>. El término "q" se dedujo comparando las absorbancias a 564 y 410 nm de una disolución de sensibilizador sin aceptor, en el disolvente correspondiente, con la absorbancia a 564 nm de la disolución a irradiar, longitud de onda a la que no absorbe el aceptor.

Con estos datos y con la ayuda de la ecuación (26), se puede determinar  $I_0$  a partir de la pendiente de la recta obtenida en la representación del primer miembro Z frente a "t" (tiempo de irradiación):

$$\text{pendiente (actinómetro)} = \frac{I_0}{v} \cdot F (\text{actinómetro}) \cdot \Phi^1O_2 (\text{RB}) \quad (28)$$

Para el colorante problema se cumplirá también:

$$\text{pendiente (problema)} = \frac{I_0}{v} \cdot F (\text{problema}) \cdot \Phi^1O_2 (\text{problema}) \quad (29)$$

y dividiendo ambas expresiones se obtiene la expresión que permite hallar  $\Phi^1\text{O}_2$  relativos:

$$\Phi^1\text{O}_2(\text{problema}) = \frac{\text{pendiente (problema)} \cdot F (\text{actinómetro})}{\text{pendiente (actinómetro)} \cdot F (\text{problema})} \cdot \Phi^1\text{O}_2(\text{RB}) \quad (30)$$

Siempre que se han realizado determinaciones de rendimientos cuánticos en un reactor giratorio, tipo carrusel, dos de las cubetas contenían disolución actinométrica ( $10^{-5}$  M en RB y  $10^{-5}$  M en DPIBF, en metanol) para la evaluación de  $I_0$  y, por consiguiente, del  $\Phi^1\text{O}_2$  problema. Es evidente que los valores de  $\Phi^1\text{O}_2$  así obtenidos tienen carácter absoluto, siempre y cuando el valor de 0,76 de RB comercial sea exacto. Sin embargo, aunque este valor no fuese correcto y el carácter absoluto se perdiese, se conservaría el carácter relativo de los valores de  $\Phi^1\text{O}_2$  determinados. Es decir, el rendimiento cuántico relativo de generación de oxígeno singlete,  $\Phi$  rel, seguirá siendo el mismo:

$$\Phi \text{ rel} = \frac{\Phi^1\text{O}_2 (\text{problema})}{\Phi^1\text{O}_2 (\text{RB})} \quad (31)$$

## B.VI. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Los colorantes descritos en la presente Memoria presentan absorción hacia 550 nm, con elevados coeficientes de extinción, por lo que fueron irradiados empleando un filtro con máximo de transmisión a 545 nm. Por tanto, para determinar los  $\Phi^1\text{O}_2$  han

podido utilizarse fuentes de luz de baja potencia. Difeniliso-benzofurano (DPIBF, Fluka) ha resultado ser el aceptor más convenientemente (ver Figura 8), ya que muestra un máximo de absorción bastante alejado del correspondiente al sensibilizador y es fotoquímicamente estable en las condiciones empleadas. El disolvente utilizado ha sido dimetilformamida, DMF, para poder disolver los FSP. En experiencias preliminares llevadas a cabo con RB no anclado, en metanol y dimetilformamida, se demostró que el valor de  $\beta$  para DPIBF era el mismo en ambos disolventes, al obtenerse el mismo valor de  $\Phi^1O_2$ . No obstante se ha desarrollado un procedimiento para determinar de forma absoluta el valor de  $\beta$  (ver apartado B.VII).

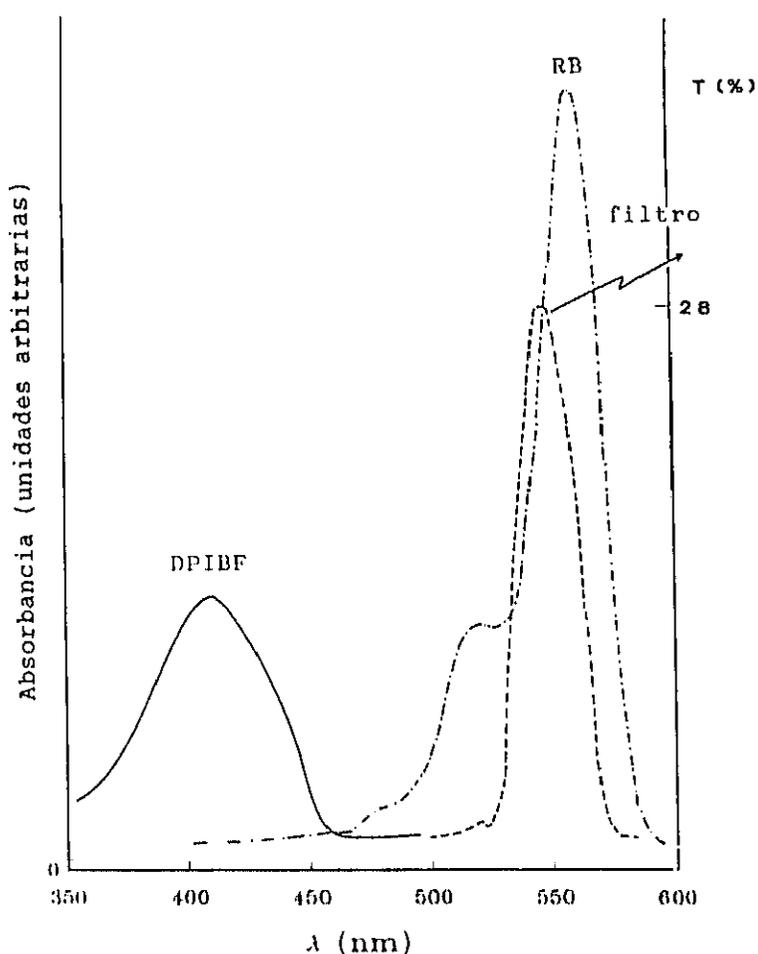
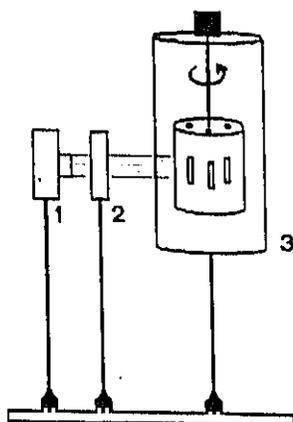


Figura 8: Espectros de absorción electrónica de RB y DPIBF en metanol. Se incluye el espectro de transmisión del filtro empleado (Schott, SFR-11).

Generalmente se admite que el valor de  $\Phi^1\text{O}_2$  es función, principalmente, de la naturaleza del sensibilizador, puesto que el cruce intersistema se puede considerar como un proceso intramolecular en el que el disolvente juega un papel poco importante. Se ha admitido, pues, que el  $\Phi^1\text{O}_2$  del colorante en dimetilformamida sería el mismo que el obtenido en metanol. La dimetilformamida posee la ventaja adicional de ionizar totalmente a todos los colorantes xanténicos halogenados, dando lugar a las formas con mayor absorción en el visible.

Las disoluciones en DMF o metanol de sensibilizador ( $10^{-5}$  M o una concentración equivalente en el caso de los FSP) más aceptor ( $10^{-5}$  M en DPIBF) se irradiaron empleando un portacubetas múltiple del tipo carrusel giratorio ("merry-go-round", Figura 9), que permite trabajar con un máximo de ocho cubetas de vidrio óptico simultáneamente, de 1 cm de camino óptico y provistas de tapón de teflón, que se llenaron con 3 ml de disolución. Se utilizó como fuente de luz una lámpara de baja intensidad Osram de 12v/55 w, modelo 64151, provista de su correspondiente fuente de alimentación y un filtro (Schott, SKF-11) con máximo de transmitancia (28%) a 545 nm y anchura a altura media de 29 nm (Figura 8). Las muestras fueron irradiadas a una distancia de 7 cm de la lámpara, lo que proporcionó una intensidad media,  $I_0$ , del orden de  $10^{-10}$  ensteins $\cdot$ s $^{-1}$ .

En cada caso y para cada ensayo se llenaron seis de las ocho cubetas disponibles con 3 ml de cada una con las disoluciones a irradiar, y las dos restantes con el mismo volumen de la disolución utilizada como actinómetro (disolución metanólica de RB y DPIBF, ambas  $10^{-5}$  M). Las cubetas se irradiaron a intervalos de 5 minutos hasta un máximo de 20 minutos, determinándose para cada tiempo su valor de absorbancia, en un espectrofotóme-



1. Lámpara Osram 12v / 55w modelo 64151.
2. Filtro Schott SKF-11. Transmitancia máxima 545 nm.
3. Portamuestras giratorio (8 cubetas).

Figura 9: Sistema de irradiación de baja intensidad.

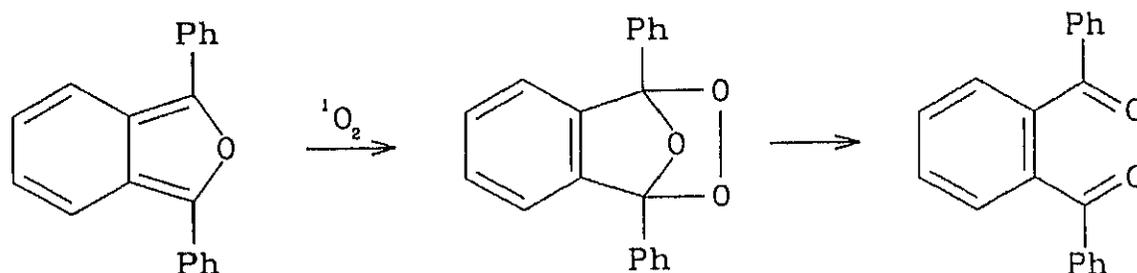
tro Perkin-Elmer 554, provisto de microprocesador.

Como ya se comentó anteriormente, para determinar la intensidad de la luz que incide sobre las disoluciones después de atravesar el filtro es necesario hallar los factores de transmisión de este,  $\theta_i$ , para cada longitud de onda,  $\lambda_i$ . Por ello la curva espectral de transmitancia en el intervalo 512-568 nm se dividió en siete entornos de 8 nm. Se hallaron las áreas de los entornos mediante pesada de un área conocida del mismo papel del espectro y, a partir de ellas, se obtuvieron las alturas medias correspondientes a cada intervalo, que se supusieron iguales al valor de las transmitancias ( $\theta_i$ ) del filtro a las longitudes de onda ( $\lambda_i$ ) del centro de cada entorno. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2:** Valores de transmisión del filtro SFK-11

$\lambda$ (nm)	516	524	532	540	548	556	564
$\theta$ (% T)	0.398	2.629	11.181	22.226	28.423	23.140	1.432

El aceptor empleado fue difenilisobenzofurano, DPIBF, cuya fotooxidación se muestra a continuación:



El coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) en el máximo de absorción en cada disolvente, se halló con exactitud a partir de las pendientes de las rectas, ajustadas por mínimos cuadrados, correspondientes a las representaciones de absorbancias frente a concentraciones de diferentes disoluciones de DPIBF en metanol y en DMF (Tabla 3).

**Tabla 3:** Longitudes de onda de los máximas de absorción y coeficientes de extinción correspondientes de DPIBF en metanol y en DMF.

Disolvente	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
Metanol	410	22174
DMF	414	25550

### B.VII. DETERMINACION DEL PARAMETRO $\beta$

De la propia definición del parámetro  $\beta$  :

$$\beta = \frac{k_d}{k_r}$$

se desprende que aquellos factores que influyen en las constantes cinéticas  $k_d$  (desactivación física del oxígeno singlete) y  $k_r$  (reacción entre el aceptor y el oxígeno singlete) son los que influyen a su vez sobre dicho parámetro. Con carácter general se admite<sup>(33-37)</sup> que el factor predominante es la naturaleza química del aceptor y, en mucho menor grado, la naturaleza del disolvente. Con estos antecedentes se podría "a priori" afirmar que el cambio de disolvente sólo daría lugar a pequeñas modificaciones en el valor de  $\beta$ , para un mismo aceptor.

Los antecedentes bibliográficos existentes sobre la determinación del valor de  $\beta$  para un determinado aceptor<sup>(33,37)</sup> toman siempre como punto de partida la ecuación (12), introduciendo una importante modificación: considerar que la concentración de aceptor es mucho más pequeña que  $\beta$ , con lo que su concentración puede desaparecer del denominador de dicha expresión. Para ello, es necesario disponer de un procedimiento analítico muy sensible que permita medir los productos que se forman en la oxidación, o la propia desaparición del aceptor, para conversiones muy pequeñas. En nuestro caso esto no era posible, por lo que fue necesario poner a punto un nuevo método que permitiera la determinación de valores de  $\beta$ , ya que este parámetro es imprescindible para hallar valores de  $\Phi^1O_2$ . Además, era necesario conocer la posible variación de  $\beta$  al pasar de metanol a DMF, disolvente en el que los polímeros se disuelven fácilmente.

Se realizaron dos irradiaciones simultáneas de sendas disoluciones que contenían el mismo sensibilizador, RB comercial ( $10^{-5}$  M), el mismo aceptor DPIBF ( $10^{-5}$  M), y cuya única diferencia era que una se preparó en metanol y otra en DMF. La representación de "Z" frente a "t", según la ecuación (22), prácticamente no mostró diferencias en una u otra serie de medidas, indicando que el cambio de disolvente, de metanol a dimetilformamida, no ejerce una influencia significativa sobre el valor de  $\beta$  (Figura 10). Por este motivo se consideró que el valor de  $\beta$  descrito en la bibliografía para DPIBF y utilizado para hallar  $I_0$  en la disolución actinométrica ( $7,3 \cdot 10^{-5}$  M), seguía siendo válido en DMF.

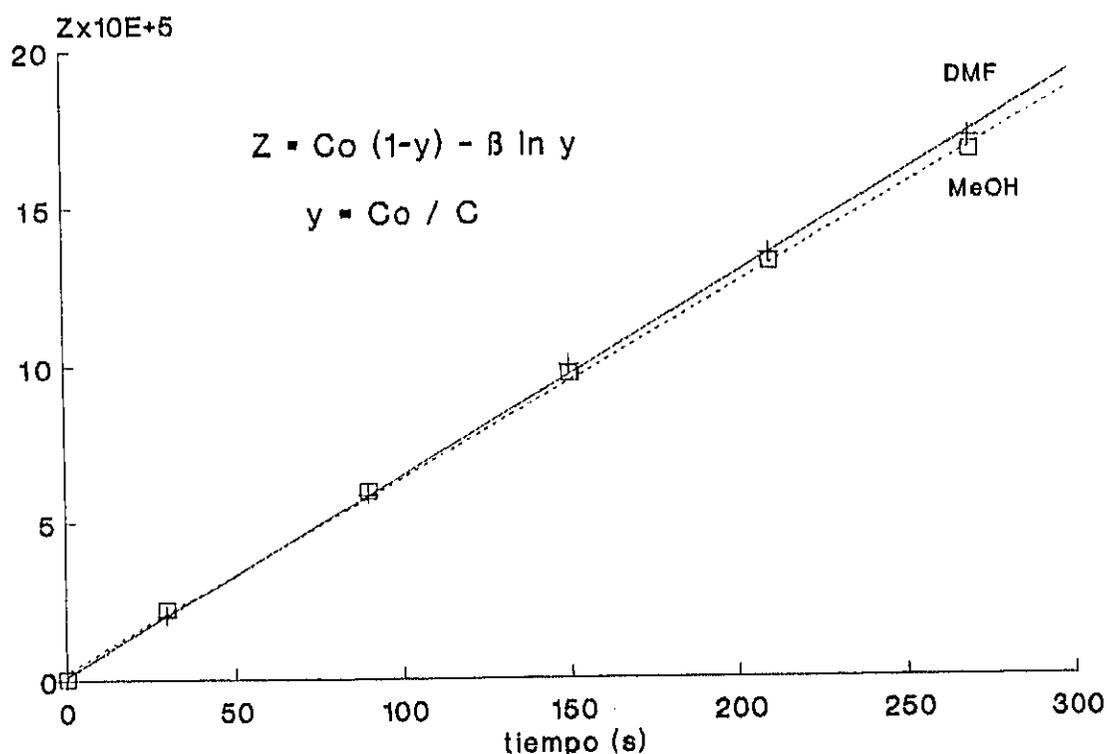


Figura 10: Representación del primer miembro de la ecuación (22) ( $Z$ ) frente al tiempo de irradiación correspondiente a la fotooxidación de DPIBF ( $10^{-5}$  M) con RB ( $10^{-5}$  M) en metanol y DMF.

Para la determinación del parámetro  $\beta$  de cualquier aceptor de oxígeno singlete se ideó y puso a punto un método indirecto que permite hallar el valor de  $\beta$  relativo de un aceptor con respecto a otro, o el valor absoluto de dicho parámetro si se conoce uno de ellos.

El método se basa en la competencia que se establece entre dos aceptores para "atrapar" el oxígeno singlete generado por un sensibilizador presente en el medio. La disminución simultánea de las concentraciones de ambos aceptores en función del tiempo de irradiación, seguida por un técnica analítica adecuada, permite obtener el  $\beta$  relativo, como a continuación se demuestra.

En una reacción de fotooxidación sensibilizada en la que existen dos aceptores de  $^1\text{O}_2$ , X e Y, y un sensibilizador que absorbe una dosis constante de radiación, la velocidad de desaparición de ambos aceptores vendrá dada por:

$$- \frac{d [X]}{dt} = k_r^X \cdot [^1\text{O}_2] \cdot [X] \quad (32)$$

$$- \frac{d [Y]}{dt} = k_r^Y \cdot [^1\text{O}_2] \cdot [Y] \quad (33)$$

donde  $[^1\text{O}_2]$  es la concentración de oxígeno singlete en el estado estacionario y  $k_r^X$  y  $k_r^Y$  las constantes cinéticas de reacción entre este reactivo y los aceptores X e Y, respectivamente. Dividiendo miembro a miembro las dos ecuaciones se llega a la expresión siguiente:

$$\frac{d [X]}{[X]} = \frac{k_r^X}{k_r^Y} \frac{d [Y]}{[Y]} \quad (34)$$

Integrando y haciendo  $[X] = C_X$  y  $[Y] = C_Y$  se obtiene:

$$\ln \frac{C_X}{C_X^0} = \frac{k_r^X}{k_r^Y} \ln \frac{C_Y}{C_Y^0} \equiv \frac{\beta_Y}{\beta_X} \ln \frac{C_Y}{C_Y^0} \quad (35)$$

Por tanto, una representación de  $\ln(C_X / C_X^0)$  frente a  $\ln(C_Y / C_Y^0)$  dará una recta cuya pendiente será igual al  $\beta$  relativo del aceptor Y respecto al X. Es evidente que si el valor de  $\beta$  para X es conocido, se puede calcular el valor absoluto de  $\beta$  correspondiente a Y.

Si se utiliza la espectrofotometría como técnica analítica, y suponiendo que ambos aceptores de  $^1O_2$ , X e Y, tienen sus máximos de absorción a  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , respectivamente, la variación de la concentración de cada uno de ellos se puede seguir fácilmente midiendo la disminución de absorbancia en ambos máximos, a diferentes tiempos de irradiación. En el caso más general de que ambos aceptores tengan solapadas sus bandas de absorción, y sin tener en cuenta por el momento posibles solapamientos con las bandas de absorción del sensibilizador, los valores de las absorbancias de la disolución a  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ ,  $A_1$  y  $A_2$ , vendrán dadas por:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_{X1} + A_{Y1} = \epsilon_{X1} C_X + \epsilon_{Y1} C_Y \\ A_2 &= A_{X2} + A_{Y2} = \epsilon_{X2} C_X + \epsilon_{Y2} C_Y \end{aligned} \quad (36)$$

en donde  $A_{X1}$ ,  $A_{X2}$ ,  $\epsilon_{X1}$ ,  $\epsilon_{X2}$ ,  $A_{Y1}$ ,  $A_{Y2}$ ,  $\epsilon_{Y1}$ ,  $\epsilon_{Y2}$  son las absorbancias y coeficientes de extinción molar de cada aceptor a las dos longitudes de onda. Para simplificar, se utilizan células de 1 cm de camino óptico.

Resolviendo este sistema de ecuaciones, la expresión (35) se convierte en:

$$\ln \frac{A_1 - m_Y A_2}{A_1^0 - m_Y A_2^0} = \frac{\beta_Y}{\beta_X} \ln \frac{A_2 - m_X A_1}{A_2^0 - m_X A_1^0} \quad (37)$$

donde los nuevos parámetros  $m_X$  y  $m_Y$  se definen como:

$$m_X = \frac{\epsilon_{X2}}{\epsilon_{X1}} \quad m_Y = \frac{\epsilon_{Y1}}{\epsilon_{Y2}} \quad (38)$$

y sus valores son fácilmente deducibles de los espectros de absorción de cada uno de los aceptores en el disolvente utilizado en la irradiación.

Denominando  $q_1$  y  $q_2$  a las absorbancias residuales debidas al sensibilizador en las longitudes de onda de medida, la expresión (36) se convierte en :

$$\ln \frac{(A_1 - q_1) - m_Y (A_2 - q_2)}{(A_1^0 - q_1) - m_Y (A_2^0 - q_2)} = \frac{\beta_Y}{\beta_X} \ln \frac{A_2 - q_2}{A_2^0 - q_2} \quad (39)$$

Las correcciones  $q_1$  y  $q_2$  se deducen a partir del valor de absorbancia del máximo en el visible del sensibilizador en la disolución a irradiar, ya que a un determinado valor de la misma le corresponden valores de absorbancias proporcionales, y deducibles fácilmente a partir de su espectro de absorción, a las longitudes de onda de medida indicadas anteriormente  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ .

Este método se utilizó para determinar el valor de  $\beta$  de otro conocido aceptor de oxígeno singlete: tetrafenilciclo-pentadienona<sup>(38)</sup>, TPCP. A diferencia de lo que sucede con DPIBF, TPCP no experimenta oxidación por autosensibilización cuando se opera con luz policromática. Dicha característica permitió la evaluación del fotorreactor que se describe en el apartado F.III.2.

En la determinación del valor de  $\beta$  de TPCP se utilizó azul de metileno como sensibilizador, cuyo máximo de absorción en el visible, en metanol, se encuentra a 653 nm. Utilizando un filtro de corte que transmitía la luz de longitudes de onda por encima de 610 nm, se pudo irradiar solamente al sensibilizador, ya que en esa zona no absorbe ninguno de los aceptores TPCP y DPIBF. Para este caso particular, las longitudes de onda de medida fueron  $\lambda_1 = 410$  nm y  $\lambda_2 = 506$  nm, correspondientes a los máximos de absorción del DPIBF y TPCP, respectivamente (Figura 11).

Para la realización práctica de la determinación de  $\beta$  se preparó una disolución en metanol aproximadamente  $10^{-5}$  M en azul de metileno,  $10^{-5}$  M en DPIBF y  $10^{-4}$  M en TPCP. La disolución se irradió a intervalos de 300 segundos durante un total de 50 minutos. Se midieron, para cada tiempo, las absorbancias  $A_1$  y  $A_2$  en los máximos de ambos aceptores, 410 y 506 nm, respectivamente, y los valores experimentales obtenidos se introdujeron

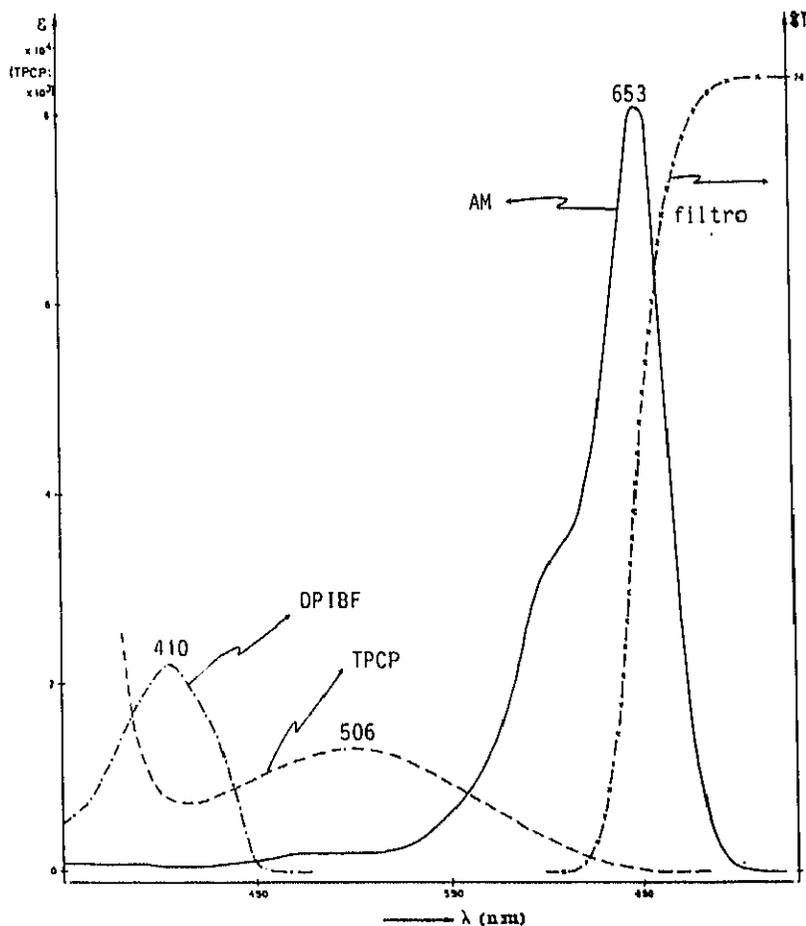


Figura 11: Espectros de absorción electrónica de Azul de Metileno, DPIBF y TCP. Se incluye el espectro de transmisión del filtro de corte.

en la expresión (34). El valor relativo de  $\beta$  para TCP en metanol, se halló (media de cuatro medidas) a partir de las pendientes de las cuatro rectas obtenidas (Figura 12). Tomando como  $\beta$  de DPIBF en metanol el valor  $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{(33)}$ , el valor absoluto de este parámetro para TCP en dicho medio fue  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Este resultado indica que se necesita mayor concentración de TCP que de DPIBF para reaccionar con la misma cantidad de  $^1\text{O}_2$  o, lo que es lo mismo, que la velocidad de reacción del primero con oxígeno singlete es menor que la del segundo. Este

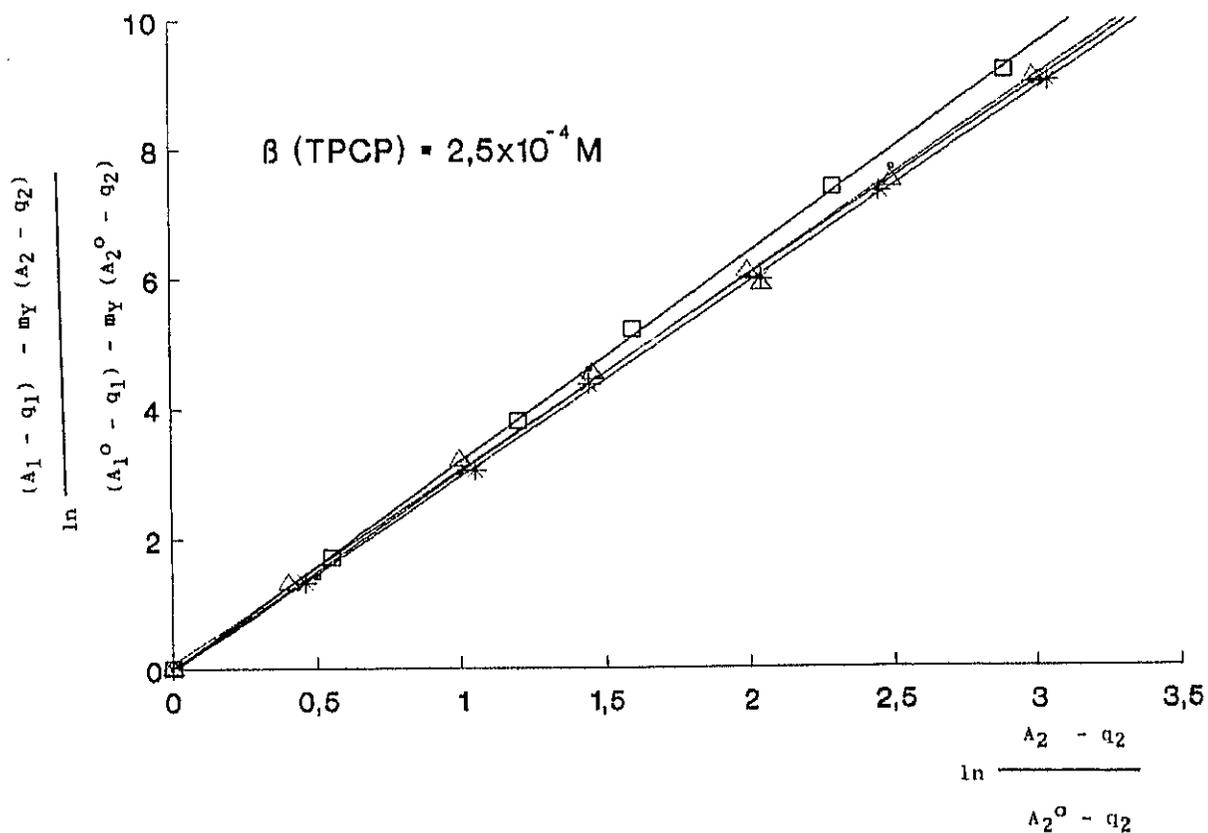


Figura 12: Representación gráfica de la expresión (39) para los valores experimentales obtenidos al irradiar una disolución de DPIBF ( $1,2 \cdot 10^{-5}$  M), TPCP ( $4 \cdot 10^{-4}$  M) y azul de metileno ( $3 \cdot 10^{-5}$  M) en metanol.

hecho se observa directamente en el espectro visible de la mezcla irradiada, comparando las variaciones de la absorbancia en los máximos de cada aceptor: el cambio es menor a 506 nm que a 410 nm, tras cada irradiación (Figura 13).

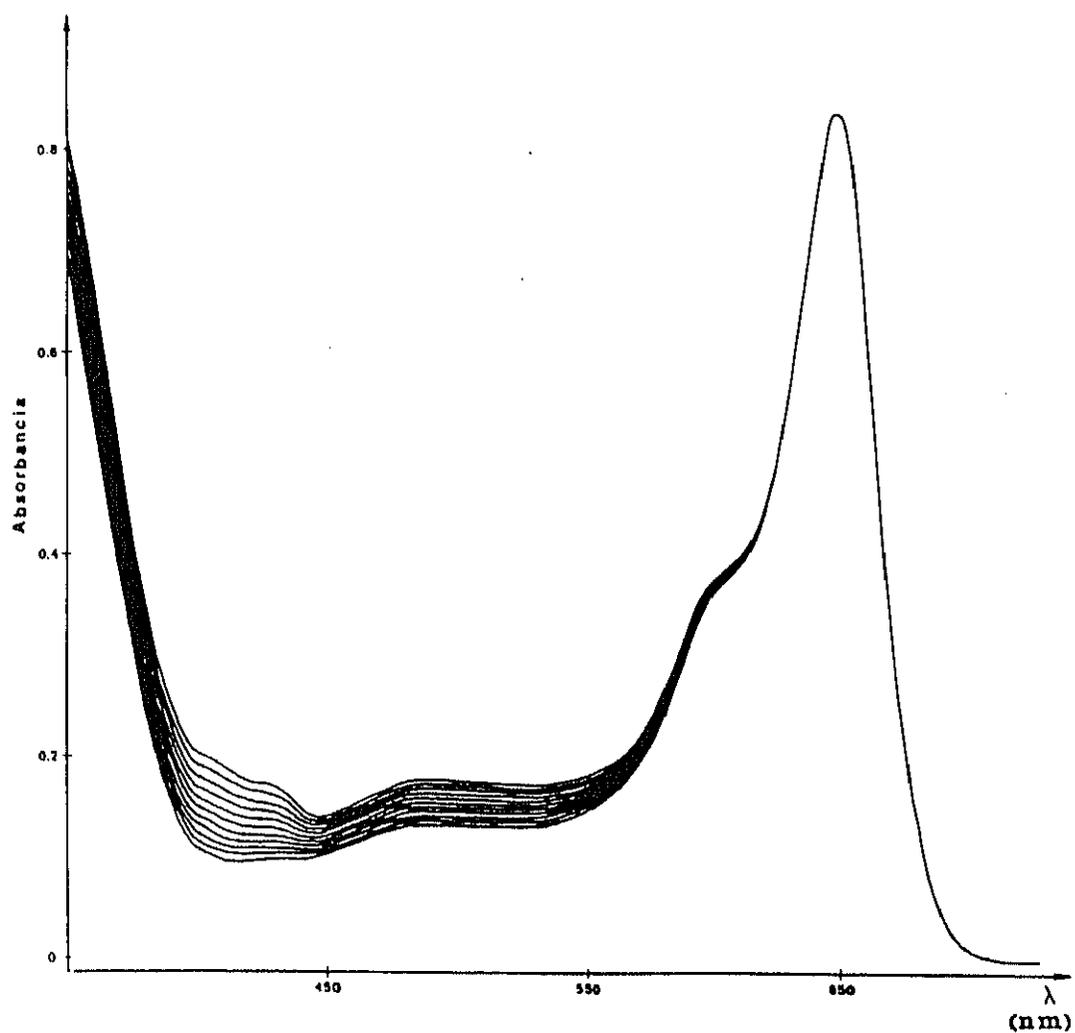


Figura 13: Variación del espectro de absorción electrónica de una disolución de DPIBF ( $1,2 \cdot 10^{-5}$  M), TPCP ( $4 \cdot 10^{-4}$  M) y azul de metileno ( $3 \cdot 10^{-5}$  M) en metanol, para cada intervalo de tiempo de irradiación (300 s).

C. FOTSENSIBILIZADORES POLIMERICOS DE ROSA DE BENGALA  
O DE EOSINA

## C.I. SINTESIS DE MODELOS

Para abordar el anclaje de Rosa de Bengala (RB) y Eosina (EO) a una matriz polimérica convenientemente funcionalizada, se realizó un estudio previo encaminado a seleccionar reacciones específicas y cuantitativas entre los citados colorantes y los posibles grupos funcionales que pudieran estar presentes en polímeros lineales.

Buscando reacciones selectivas por el grupo carboxilato del colorante, se estudió previamente la síntesis de derivados de Rosa de Bengala y Eosina cuyas estructuras pudieran servir como modelo de las de los FSP lineales.

Ya que en nuestros laboratorios se disponía de experiencia en la síntesis de poliestirenos lineales con grupos p-clorometilo, se intentó modelizar la reacción entre RB y este polímero.

A la vista de los excelentes resultados conseguidos en las reacciones de RB y EO con yoduro de metilo<sup>(30a,f)</sup>, se ensayó la reacción de cada colorante con cloruro de bencilo y con cloruro de p-isopropilbencilo. Simultáneamente a estos trabajos, la reacción con cloruro de bencilo fue también ensayada para RB por otros grupos de investigación<sup>(39a,b)</sup>.

### C.I.1. REACCION DE ROSA DE BENGALA O EOSINA CON CLORURO DE BENCILLO

Las condiciones operatorias fueron las mismas que las empleadas en la metilación de RB y EO<sup>(30a,f)</sup>, operando a reflujo de acetona para RB, y de la mezcla acetona-dimetilformamida para EO, en presencia de un exceso de cloruro de bencilo. Con ambos colorantes se observó la formación, prácticamente cuantitativa al

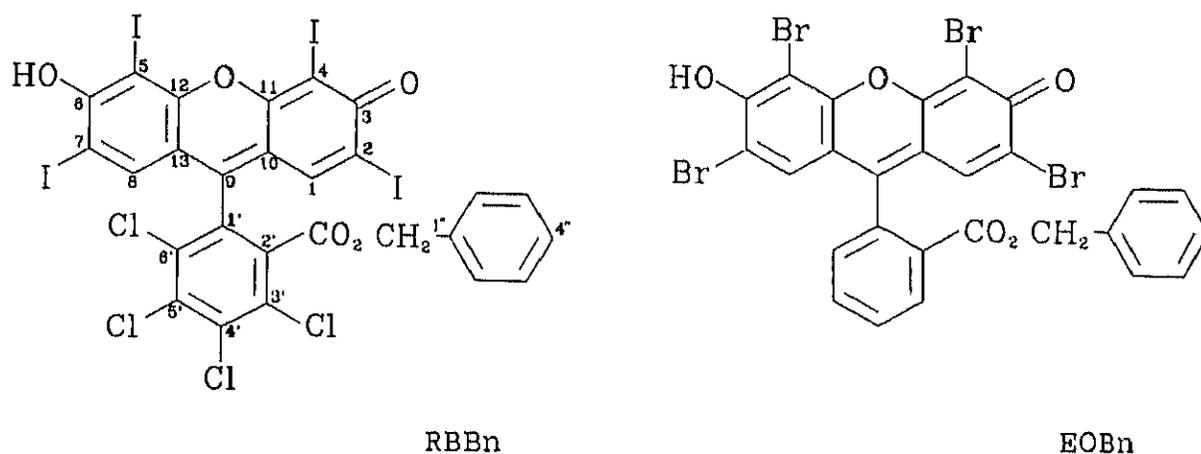


Figura 14: Formas moleculares de los ésteres bencílicos de RB y EO.

cabo de 24 horas, de los correspondientes ésteres bencílicos (Figura 14). El estudio estructural detallado de los ésteres bencílicos, ha sido objeto de otras publicaciones de nuestro grupo<sup>(30a,f)</sup>.

### C.I.2. REACCION DE RB O EO CON CLORURO DE P-ISOPROPILBENCIOLO

Las moléculas modelos más parecidas a los posibles productos resultantes del anclaje de RB o EO a un poliestireno lineal con grupos p-clorometilos (Figura 15), serían los correspondientes ésteres p-isopropilbencílicos RBiBn y EOiBn (Figura 16). Por esta razón se decidió estudiar también la reacción de ambos colorantes con cloruro de p-isopropilbencilo.

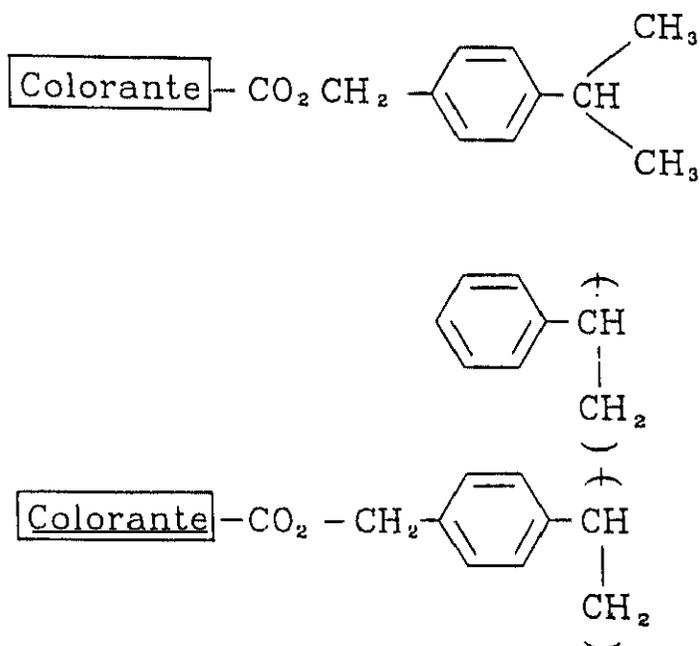


Figura 15: Estructuras de un FSP obtenido a partir de poliestireno p-clorometilado, y del éster p-isopropilbencílico del mismo colorante, considerado como modelo.

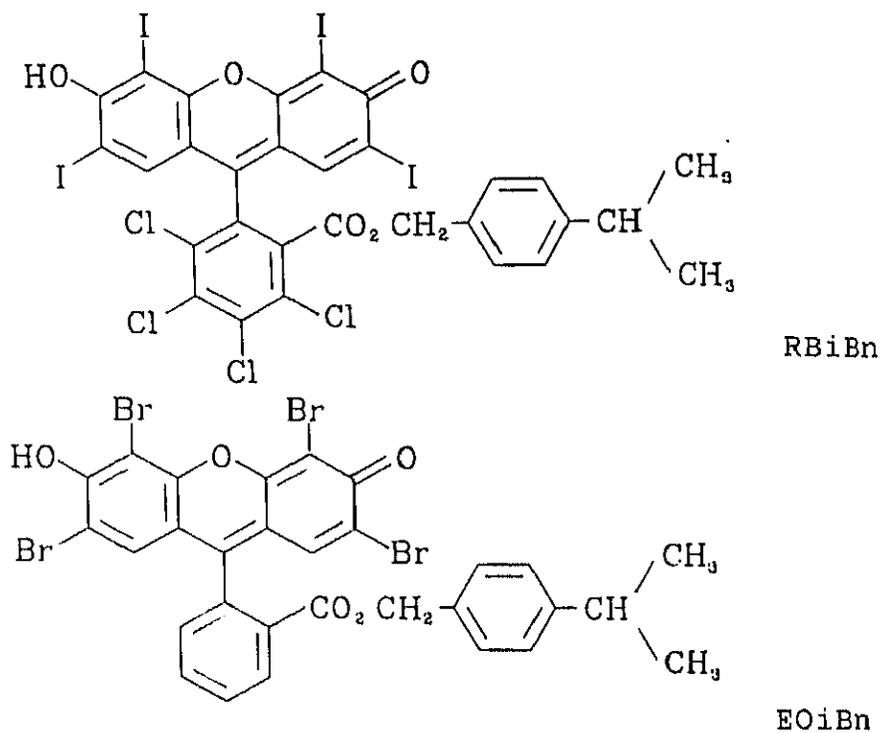


Figura 16: Formas moleculares de los ésteres p-isopropilbencílicos de RD (RBiBn) y EO (EOiBn).

Las reacciones se llevaron a cabo en acetona para RB o en su mezcla con DMF para EO, y bajo las mismas condiciones experimentales empleadas en la síntesis de los ésteres bencílicos. Los rendimientos obtenidos para ambos ésteres fueron también prácticamente cuantitativos. El estudio estructural se encuentra igualmente recogido en anteriores trabajos<sup>(30a,f)</sup>.

Con la obtención de estos modelos se demostró que el colorante se une al polímero por su grupo carboxilato, sin que se provoquen cambios en el anillo de xanteno, es decir, conservando las mismas características de absorción que el colorante libre. En ningún caso se ha observado reacción por el grupo fenóxido, con formación del correspondiente éter. Esta reacción de producirse simultáneamente daría lugar a un entrecruzamiento del polímero y, por consiguiente, a su insolubilización.

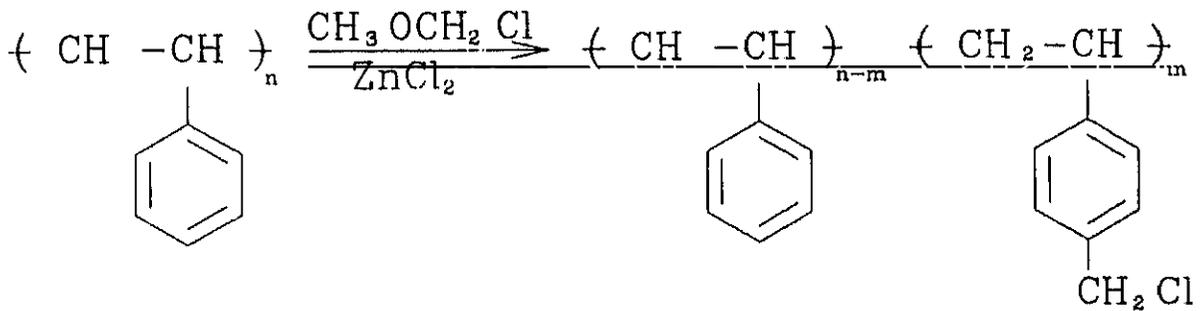
## C.II. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CON ROSA DE BENGALA O CON EOSINA

Una vez conseguida la buscada selectividad en la reacción de esterificación de RB, se sintetizaron los correspondientes FSP. El polímero matriz seleccionado más adecuados para nuestros fines fue un polímero lineal, soluble, con grupos estirenos y p-clorometilestirenos (poliestireno p-clorometilado), con diferentes porcentajes de p-clorometilación, con objeto de obtener a su vez polímeros con distintos porcentajes de colorante anclado.

La unión covalente de RB, y de colorantes derivados, a la matriz polimérica se realiza a través de una unión éster, por reacción del grupo carboxilo del colorante con el grupo p-cloro-

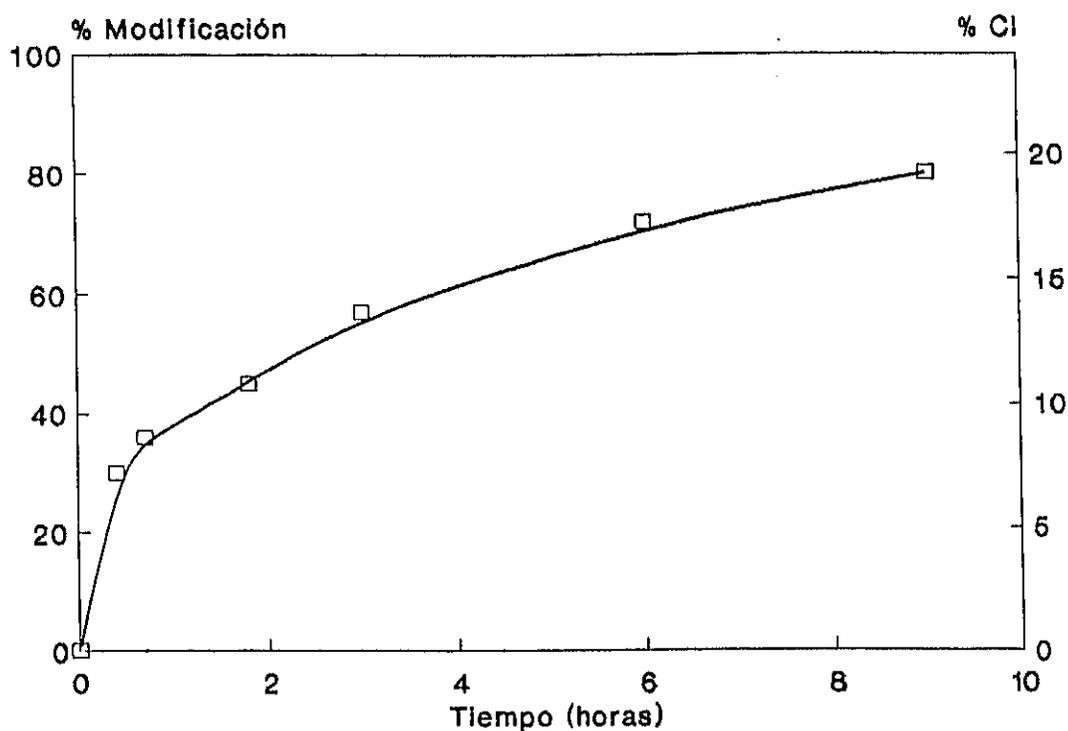
metilo de la matriz polimérica.

El poliestireno p-clorometilado lineal se obtuvo por reacción de poliestireno con clorometilmetiléter, en presencia de cloruro de zinc como catalizador:



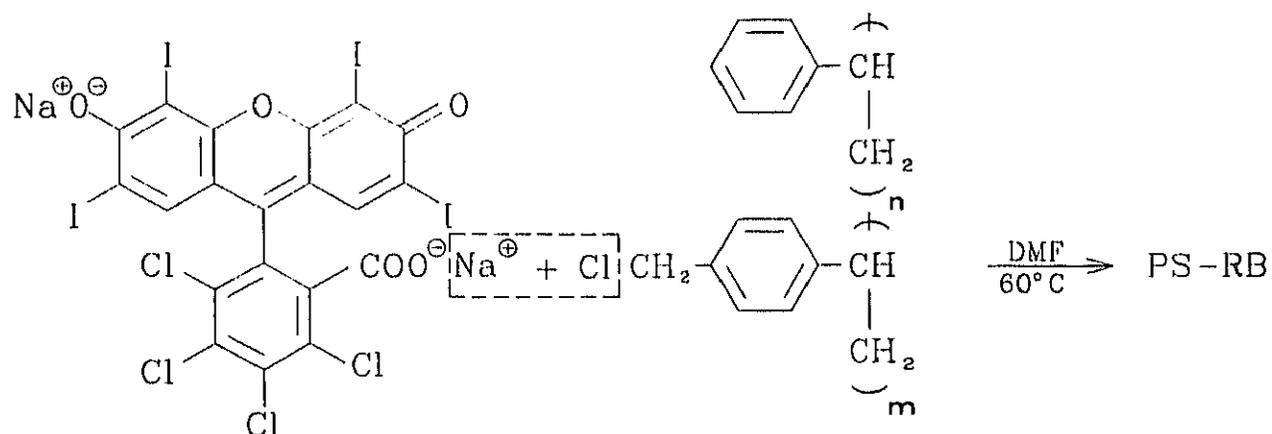
Se obtuvieron polímeros con distintos contenidos en grupos p-clorometilos variando el tiempo de reacción, manteniendo la concentraciones de los reactivos y la temperatura (60 °C) constantes. En la Figura 17 se refleja la evolución del grado de modificación del polímero de partida con el tiempo de reacción<sup>(40)</sup>. Un 100% de modificación implicaría que todos los grupos fenilos se sustituyesen por grupos clorometilos.

Los poliestirenos clorometilados así obtenidos se caracterizaron por microanálisis elemental y <sup>1</sup>H RMN. El contenido en grupos clorometilos determinado por ambos métodos para una misma muestra es coincidente, confirmándose además que los restos clorometilo entran exclusivamente en la posición "para" de los anillos aromáticos del poliestireno, como se deduce de los desplazamientos químicos y de la multiplicidad de los protones de los restos aromáticos que se sustituyen<sup>(40)</sup>.



**Figura 17:** Evolución con el tiempo de reacción de la clorometilación con clorometilmetiléter de un poliestireno lineal.

El colorante RB se ha unido covalentemente a estos poliestirenos p-clorometilados, a través de su grupo carboxilo libre, según el esquema de reacción siguiente :



La reacción entre RB y poliestireno p-clorometilado, en ciclohexanona como medio, transcurrió con muy bajos rendimientos, por ello se ensayaron reacciones en DMF.

Operando en este disolvente, se intentó desplazar la reacción empleando relaciones [RB]/[grupos -CH<sub>2</sub>Cl] superiores a dos. En ninguno de los ensayos realizados se obtuvieron polímeros solubles en DMF (sólamente se hinchaban, sin llegar a disolverse). Únicamente se obtuvieron polímeros solubles cuando se emplearon relaciones inferiores a 2.

En la Tabla 4 se muestran los valores de las modificaciones obtenidas en las diferentes reacciones, al variar el contenido en grupos clorometilos del polímero y las condiciones empleadas.

Tabla 4: Condiciones de reacción y resultados obtenidos en la unión de RB y EO a poliestirenos p-clorometilados (PS-CH<sub>2</sub>Cl).

POLINERO	4ISF mg ( $\mu$ mol)	PSCH <sub>2</sub> Cl 4,9% <sup>1</sup> mg ( $\mu$ mol) <sup>2</sup>	$\frac{[4ISF]}{[-CH_2Cl]}$	M.C.P. <sup>3</sup> Colorante (%)	Contenido <sup>4</sup> Colorante en FSP (%)	$\gamma^5$ (%)
PS-4ISF-0.1	14 (18)	60 (28)	0,64	3,1	0,13	3
PS-4ISF-0.3	31 (39)	138 (65)	0,60	2,9	0,30	6
PS-4ISF-1.1	70 (89)	315 (147)	0,61	3,0	1,1	22
PS-3ISF-1.1	36 (54)	193 (89)	0,61	3,0	1,1	22

<sup>1</sup> % molar de unidades p-clorometilostirénicas en el polímero

<sup>2</sup>  $\mu$ moles de " " " " "

<sup>3</sup> M.C.P. = Máximo contenido posible de colorante en el FSP (% molar)

<sup>4</sup> % molar de unidades estirénicas con colorante anclado

<sup>5</sup>  $\gamma = \frac{\text{Contenido de colorante en el FSP}}{\text{Contenido de } -CH_2Cl \text{ en el polímero inicial}}$

El contenido de colorante anclado al FSP (%) se expresa como el número de dichos grupos por cada 100 grupos aromáticos del polímero. La determinación se realizó espectrofotométricamente, midiendo la absorbancia de una disolución del FSP en DMF a 572 nm, y tomando  $9,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$  para el valor del coeficiente de extinción molar a dicha longitud de onda, igual al del ester p-isopropilbencílico de RB (RiBn), considerado como modelo. En el apartado C.VII.6. se describe el procedimiento seguido.

De los valores expresados en la Tabla 4 se deduce que en todos los casos el porcentaje de colorante anclado a cada poliestireno p-clorometilado es relativamente bajo. El máximo porcentaje en grupos cromóforos que se ha conseguido anclar al polímero ha sido 3,2 %. Es decir, sólomente se ha conseguido que reaccione un 13 % de los grupos p-clorometilos existentes en el polímero de partida, aunque podría haber reaccionado un 60 %.

Al aumentar el contenido en grupos cromóforos anclados al polímero, la solubilidad en DMF disminuye apreciablemente. En algunos casos se observó la formación de microgeles, debidos a entrecruzamientos producidos por reacción entre los grupos clorometilos y los hidrógenos aromáticos de otro grupo fenilo sin clorometilar<sup>(40)</sup>. Otra causa de la disminución de la solubilidad puede ser la formación de dímeros entre moléculas de RB en cadenas contiguas.

La disminución de la solubilidad se intentó corregir manteniendo la relación  $[RB]/[-CH_2Cl]$  inferior a la unidad, es decir, en condiciones en las que el colorante se encuentra en defecto respecto a los grupos clorometilo, de forma que no puede reaccionar con la totalidad de los grupos reactivos existentes. Cuanto mayor era el contenido en grupos  $-CH_2Cl$  del polímero menor relación  $[RB]/[-CH_2Cl]$  se utilizó. Bajo estas condiciones se ha conseguido aumentar el porcentaje de moléculas de colorante

anclado, operando con polímeros con altos contenidos en grupos clorometilos, y, a la vez, mantener la solubilidad original de los polímeros de partida. Así, con PS-RB-3.2 se consiguió el mayor contenido de colorante anclado (3,2%) utilizando un poliestireno p-clorometilado con alto contenido de grupos clorometilo (53,9%) y, en cambio, la relación  $[RB]/[-CH_2Cl]$  fue la más baja: 0,2.

Debido a la similitud estructural de RB y EO, el contenido de EO anclado a poliestirenos p-clorometilados ha sido muy similar. Cuando se opera en exceso de EO frente a grupos p-clorometilos se obtienen igualmente polímeros insolubles. Se ha conseguido que reaccione un 10 % de los grupos p-clorometilos existentes en el polímero de partida, cuando el contenido inicial de los mismos era del 7,1 %.

La baja cantidad de colorante que se ancla al FSP se puede justificar teniendo en cuenta el gran volumen que posee la molécula de cromóforo, de forma que, una vez unida al FSP, presenta impedimento estérico al acercamiento de nuevas moléculas a los grupos clorometilados contiguos.

Los intentos realizados para obtener FSP solubles con mayores contenidos de colorante, haciendo reaccionar FSP con RB anclado (PS-RB) con más RB, fueron infructuosos, dando lugar en todos los casos a polímeros insolubles. Por ello se puede concluir que el contenido alcanzado de colorante unido al polímero es el máximo posible sin perder la solubilidad, o que, al menos, se encuentra muy próximo a él, bajo nuestras condiciones experimentales.

Los espectros infrarrojos de los PS-RB muestran una banda de  $\nu(CO)$  éster a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , y otra, asignada al grupo clorometilfenilo, a  $1270\text{ cm}^{-1}$ (40), cuya intensidad relativa es prácticamente

la misma que la que presenta la misma banda en el poliestireno p-clorometilado de partida, por el bajo grado de reacción alcanzado en todos los casos.

Si se aumenta la temperatura de reacción a la de reflujo de DMF, tienen lugar reacciones de descarboxilación del colorante-<sup>(30a)</sup>, con lo que desaparece el grupo reactivo por el que se ancla al polímero.

La unión selectiva por el grupo carboxilo al polímero p-clorometilado de RB o EO deja aún libre el otro grupo funcional de la molécula, el grupo fenol, que puede estar en dos formas, ionizada o no ionizada. Si tras la reacción de anclaje el FSP se trata con un ácido mineral, se obtiene un sólido de color naranja, correspondiente a la forma no ionizada. En cambio si se trata con pentano-metanol, el FSP adopta un color rojo, debido a la forma ionizada (fenóxido) (Figura 18).

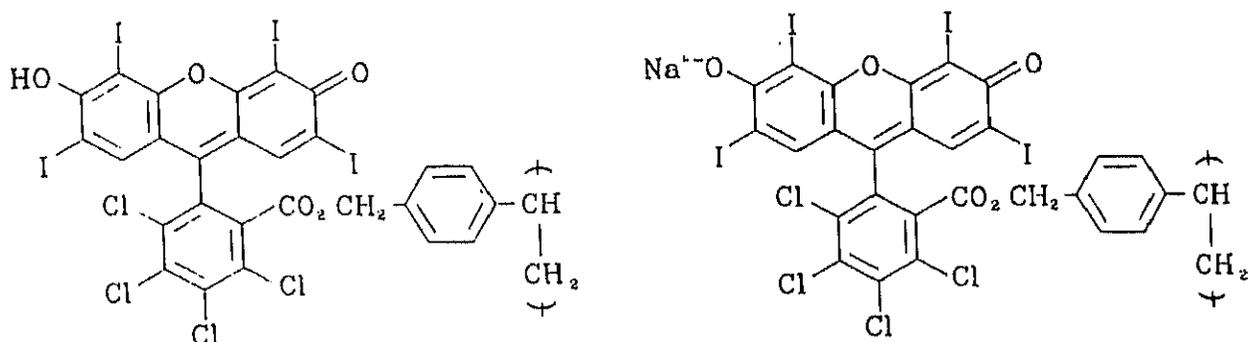


Figura 18: Formas no ionizada (forma ácida) e ionizada (forma salina) de RB anclado a poliestireno p-clorometilado.

### C.III. PURIFICACION DE FOTOSENSIBILIZADORES POLIMERICOS POR ULTRAFILTRACION

#### C.III.1. GENERALIDADES

Uno de los problemas que tuvimos que abordar, una vez obtenidos los diferentes FSP, fue el de su purificación, especialmente en cuanto se refiere a la separación de colorante no unido covalentemente al polímero, y cuya presencia podría desvirtuar, en cierta extensión, la validez de las medidas cuantitativas realizadas.

Inicialmente, se ensayó el método tradicional, consistente en precipitar el FSP vertiendo una disolución concentrada sobre un buen disolvente del colorante libre, alcohol etílico en nuestro caso, que fuese a la vez un no-disolvente del FSP. El proceso se repitió hasta que no se detectó colorante en el alcohol utilizado. Sin embargo, siguiendo este proceso no puede descartarse la posibilidad de que algo del colorante libre quede ocluido en el ovillo macromolecular del FSP. Además, parte del FSP se pierde inevitablemente en los ciclos de disolución-precipitación. Por ello se buscaron métodos alternativos que, sobre todo, asegurasen la separación del colorante libre.

Entre los métodos ensayados, la ultrafiltración dió mejores resultados, aunque hubo que resolver varios problemas. En primer lugar, no existían disponibles las membranas más adecuadas. Asimismo, los conocimientos existentes sobre esta técnica no estaban lo suficientemente difundidos, por lo que hubo que hacer un esfuerzo adicional, tanto desde el punto de vista conceptual como experimental<sup>(41,42)</sup>.

La "ultrafiltración" es un proceso mediante el cual un soluto de peso molecular significativamente mayor que el del di-

solvente que lo contiene, se separa de dicho disolvente con la ayuda de una membrana adecuada, utilizando un gradiente de presión<sup>(43,44)</sup>.

Así, por ultrafiltración de una disolución a través de una membrana adecuada, era de esperar que en una única operación las moléculas de colorante no anclado y otras impurezas de bajo peso molecular, pasarían con el disolvente, quedando retenido solamente el FSP.

El éxito de la purificación radica en la adecuada elección de la membrana de ultrafiltración. Los factores más importantes a tener en cuenta en esta elección son el mínimo peso molecular que queda retenido y la compatibilidad de la membrana con el disolvente<sup>(45)</sup>.

Cuando se quiere separar impurezas de bajo peso molecular de un producto de alto peso molecular, la elección es sencilla. No obstante, la velocidad de flujo a través de la membrana será menor cuanto menor sea el peso molecular nominal capaz de ser retenido por la membrana y, a su vez, también será menor la acumulación de soluto sobre la membrana (polarización de concentración)<sup>(46)</sup>. Por eso, en el diseño de un sistema de ultrafiltración se debe prever de alguna manera la obturación de la membrana. Una solución consiste en utilizar altas relaciones entre el área de filtración y el volumen del líquido. Otra solución se basa en agitar constantemente la superficie del ultrafiltro; para volúmenes pequeños (200 ml) se recomienda usar agitación magnética; para volúmenes intermedios, flujo tangencial (paralelo al plano de la membrana); y para volúmenes grandes flujo tangencial con turbulencia.

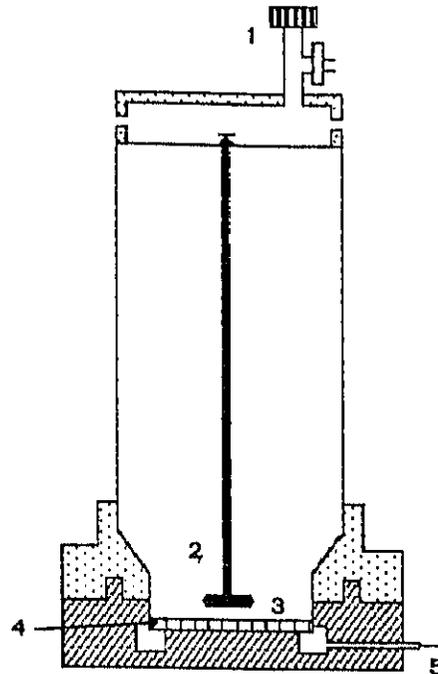
La compatibilidad de la membrana con el disolvente también tiene importancia. Las membranas de ultrafiltración son estruc-

turas sofisticadas e incapaces de resistir las drásticas condiciones físicas y químicas normalmente empleadas en la filtración. La mayoría de las membranas son polímeros hidrofílicos, por lo que, normalmente, no se pueden desecar sin producir cambios irreversibles en sus propiedades, y son poco resistentes a los disolventes orgánicos habituales, en especial a cloroformo, tolueno o DMF. Estos y algunos otros disolventes hinchan las membranas, deformando sus estructuras y cambiando sus características. En algún caso, la membrana puede llegar a la completa destrucción por la acción del disolvente. En el caso de los FSP, sóloamente solubles en disolventes orgánicos, la purificación dependerá, de forma determinante, de la resistencia de la membrana a dichos disolventes.

Por otra parte, la mayor parte de las membranas tienen un valor límite de presión, por encima del cual la permeabilidad disminuye rápidamente, o incluso se produce su rotura.

### C.III.2. PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR FSP POR ULTRAFILTRACION

El aparato de ultrafiltración desarrollado en nuestro laboratorio, que viene usándose habitualmente para purificar FSP (Figura 19), es de un tipo similar al posteriormente comercializado por diferentes firmas comerciales (por ejemplo Sartorius, mod. SM 165-26). La carcasa cilíndrica (de 200 ml o de 60 ml), es de vidrio-pyrex y acero inoxidable, es decir, resistente a los disolventes orgánicos empleados en la síntesis de FSP, como DMF y dimetilacetamida. Las únicas membranas encontradas resistentes a estos disolventes son las de celulosa regenerada, con pesos moleculares nominales de 20.000, 70.000 y 160.000. En nuestro caso se ha utilizado la membrana de 70.000, ya que posee un flujo diez veces superior al de la membrana de 20.000, con el consiguiente ahorro de tiempo. Esta membrana, con diámetro de 47 mm,



1. Válvula de entrada de nitrógeno y alimentación.
2. Agitador magnético suspendido.
3. Membrana de ultrafiltración.
4. Soporte de la membrana.
5. Salida de la disolución ultrafiltrada.

**Figura 19:** Esquema del sistema de ultrafiltración

se aloja en la base del sistema de ultrafiltración sobre un soporte de teflón y una red de poliéster (pre-filtro) que impide la rotura de la membrana por efecto de la presión. La agitación se consigue con un agitador magnético, suspendido a 1 mm sobre la superficie de la membrana mediante una varilla de teflón. Con esta disposición se evita la rotura de la membrana por el roce con el agitador. En la parte superior se encuentra una válvula que permite regular la presión de nitrógeno en el interior de la carcasa, así como la entrada de la disolución. Debajo del soporte de la membrana se halla la salida de la disolución ultrafiltrada. El cierre de la carcasa está asegurado por una mordaza y las

correspondientes juntas tóricas de silicona en cada una de las uniones. El sistema y las membranas pueden resistir una presión de hasta 6 kg/cm<sup>2</sup>. El aparato de ultrafiltración se sitúa sobre un motor con agitación magnética que permite controlar el giro del agitador en el interior del sistema.

#### C. IV. ESTRUCTURA EN DISOLUCION DEL CROMOFORO EN LOS FOTSENSIBILIZADORES POLIMERICOS CON ROSA DE BENGALA Y EOSINA

La diferente solubilidad que presentan en diversos disolventes el colorante RB libre y los poliestirenos p-clorometilados aquí estudiados, confiere propiedades particulares a los FSP resultantes de la reacción entre ambos.

Los FSP con RB aquí estudiados poseen bajos contenidos en colorante, por lo que su solubilidad es muy parecida a la de los polímeros de partida, o si acaso algo inferior. Al aumentar el contenido en colorante, disminuye la solubilidad. Sin embargo en todos los casos su solubilidad es suficiente como para que se puedan disolver en disolventes apolares o poco polares, como benceno, tolueno, cloroformo o cloruro de metileno, en los que el colorante libre, una sal disódica, es totalmente insoluble, lo cual permite ampliar la gama de disolventes en los que se pueden realizar fotooxidaciones sensibilizadas.

En disolución los colorantes RB y EO en forma no ionizada presentan formas que dependen de la polaridad y del pH del medio. Las formas posibles no ionizadas son tres: lactona, quinona y zwitterión. Las formas posibles ionizadas son también tres: hidrocioruro, sal monoaniónica y sal dianiónica. Un aumento en la polaridad del disolvente puede desplazar el equilibrio entre formas neutras hacia la más polar (quinona o zwitterión), incluso

puede formarse la especie que más absorbe en el visible, la monoionizada en el fenol o la diionizada, ya que el grupo fenol de RB y EO tienen valores de  $pK_a$  muy bajos (entre 2 y 3)<sup>(30f)</sup>. En DMF se presentan como formas quinonas ionizadas.

La unión de RB (forma ionizada) al polímero por el grupo carboxilato, provoca un desplazamiento batocrómico en el espectro de absorción en DMF, respecto del colorante libre. Dicha variación se observó igualmente en los espectros de los correspondientes ésteres bencílico y p-isopropilbencílico. En la Tabla 5 se encuentran recogidas las posiciones de los máximos de absorción en el visible de los PS-RB, en disolución de DMF. Destaca la diferencia existente (11-12 nm) entre las posiciones de los máximos de absorción de RB libre en presencia de poliestireno p-clorometilado y de RB anclado covalentemente al polímero.

El anclaje de RB al soporte polimérico no produce una variación importante en las posiciones y la forma de los máximos del espectro de absorción del grupo xanténico ionizado, respecto de los espectros de los ésteres bencílico y p-isopropilbencílico. Como ocurre en los modelos, la estructura del grupo xanténico en el polímero se mantiene inalterada y, por tanto, está condicionada por la polaridad del medio.

Trás la reacción colorante-polímero en DMF, el FSP puede aislarse por precipitación. Si la mezcla de reacción se vierte sobre MeOH, el grupo xanténico anclado adopta la forma quinónica ionizada en el fenol. Si se vierte sobre MeOH/HCl se aísla en forma quinónica no ionizada (ver Figura 20). Esta diferencia se aprecia a simple vista, por el diferente color del FSP.

Tabla 5. Posiciones de los máximos de absorción en el visible de los colorantes RB y EO, de sus formas ancladas a poliestirenos y de algunos derivados.

Colorante	Disolvente	$\lambda_{\max}$ (nm)	
RB	MeOH	558	520
RB	DMF	561	522
Ester metílico RB	DMF	572	529
Ester bencílico RB	DMF	573	530
Ester p-IB RB	DMF	573	530
PSCH <sub>2</sub> Cl + RB	DMF	561	522
PS-RB-0.8 y -1.8	DMF	572	531
PS-RB-3.2	DMF	573	532
PS-RB-1.8 no ionizado <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	490	412
PS-RB-1.8 ionizado <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	568	536
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -Et <sub>3</sub> N	562	536
PS-RB-1.8 no ionizado <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	492	410
PS-RB-1.8 ionizado <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Et <sub>3</sub> N	568	528
EO	DMF	533	496
PS-EO-0.7	DMF	544	508

<sup>a</sup> aislado por vertido sobre MeOH/HCl de su disolución en DMF

<sup>b</sup> aislado por vertido sobre MeOH

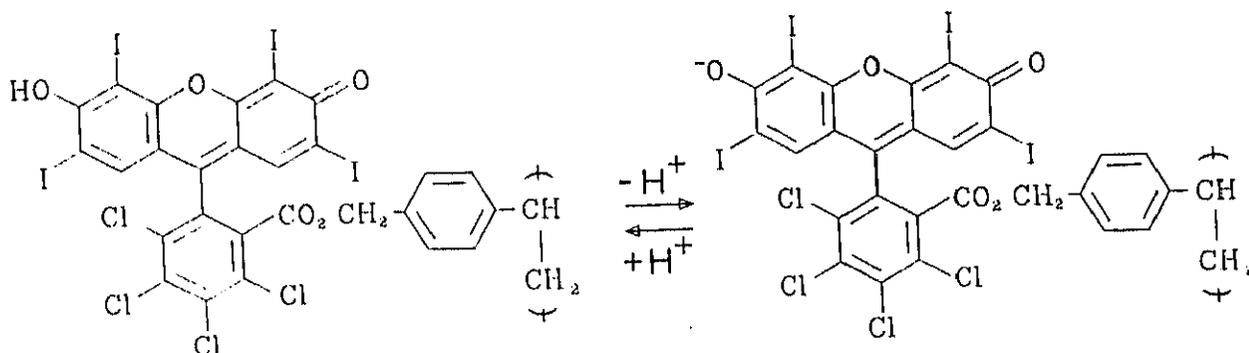


Figura 20: Estructura del cromóforo de los PS-RB, en forma no ionizada y en forma de anión.

En la Figura 21 se muestra el espectro de absorción que presenta en disolución bencénica el polímero PS-RB-0.6, obtenido en forma no ionizada, con dos máximos de absorción en el visible a 412 nm y a 490 nm (coloración naranja). En la Figura 22 se muestra el espectro de la disolución bencénica del mismo PS-RB-0.6 aislado en forma ionizada, con los máximos de absorción a 536 y 568 nm. Ambas formas son interconvertibles entre sí mediante la modificación del pH del medio. La ionización se puede realizar con bases, como trietilamina; el proceso inverso tiene lugar por adición de un ácido, como por ejemplo p-toluensulfónico.

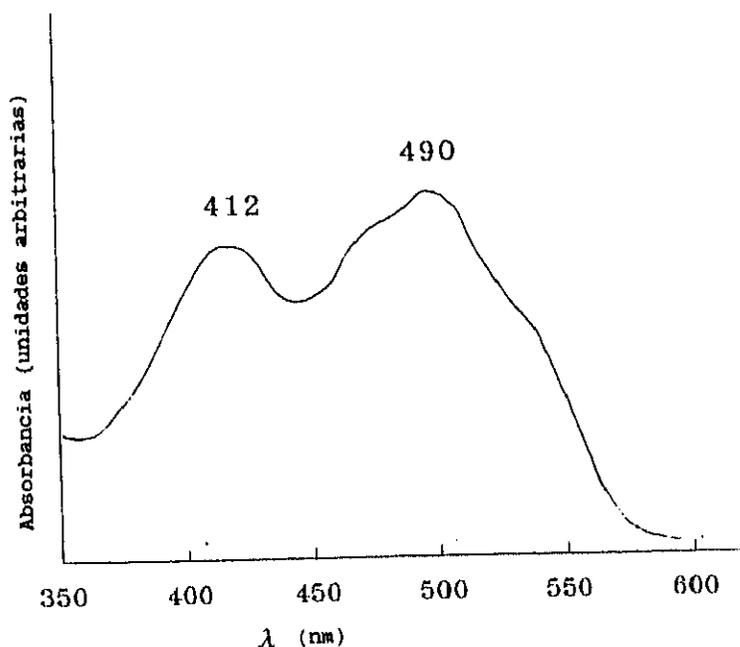


Figura 21: Espectro de absorción del PS-RB-0,6 con el grupo xanténico no ionizado, en disolución bencénica.

La ionización con trietilamina puede seguirse por espectroscopía de absorción (Figura 23). En benceno, se observa un desplazamiento del máximo hacia mayores longitudes de onda conforme la concentración de trietilamina aumenta, obteniéndose dos nuevos máximos, a 528 y 562 nm (coloración rosa), correspondientes a la

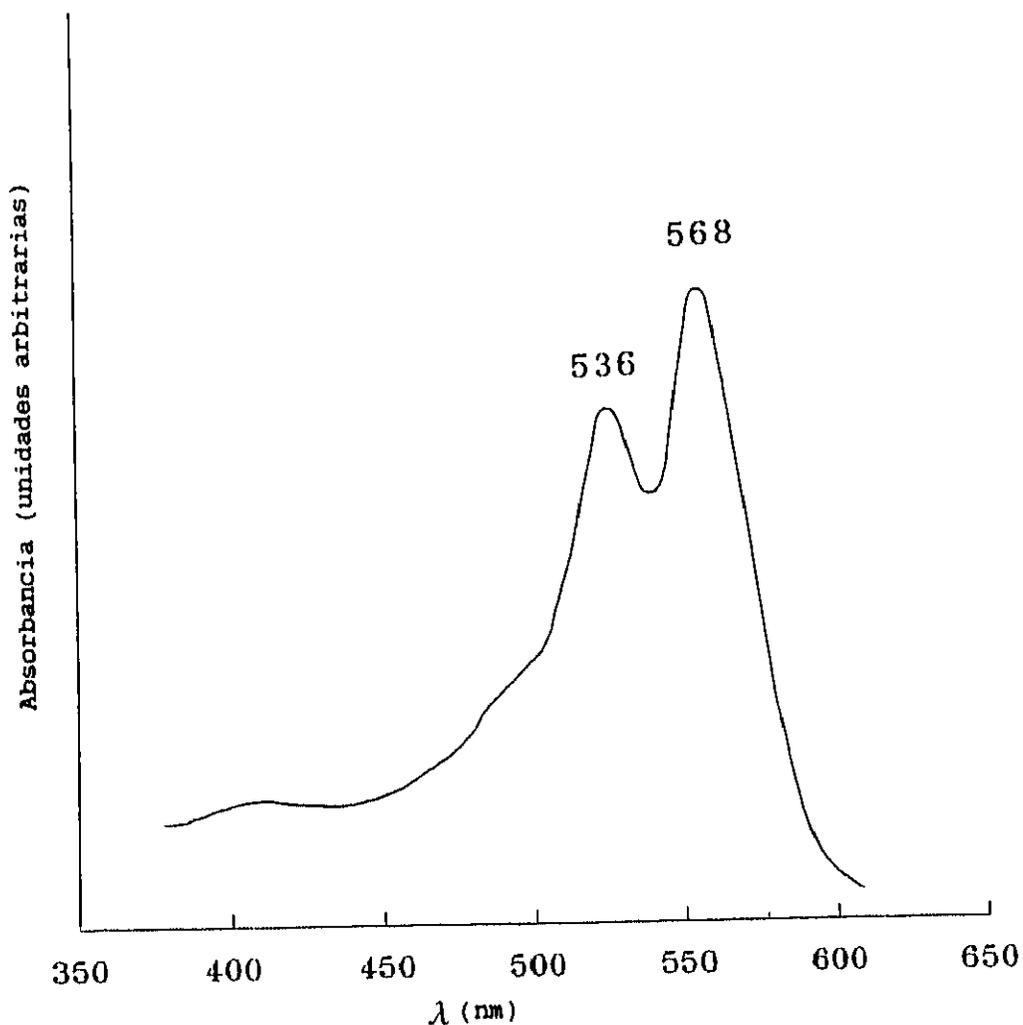


Figura 22: Espectro de absorción del PS-RB-0,6 con el grupo xanténico ionizado, en disolución bencónica.

sal de amonio cuaternaria del grupo fenólico del xanteno con un punto isobéptico a 494 nm. La sal de amonio cuaternaria tiene el máximo desplazado hacia el azul 6 nm, con respecto a la forma ionizada aislada por precipitación en MeOH ( $\lambda_{\max} = 568$  nm). La misma ionización con trietilamina es observable en cloruro de metileno, con máximos de la forma ionizada a 528 y 568 nm y un isobéptico a 504 nm (Figura 24).

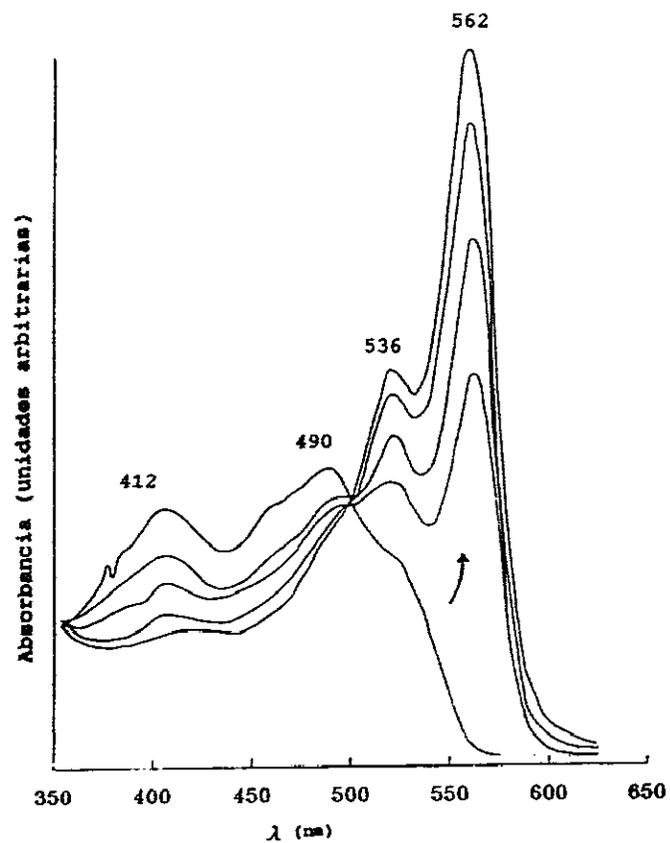


Figura 23: Variación del espectro de absorción de una disolución benzenica de PS-RB-0.6, en forma no ionizada, cuando se adicionan cantidades crecientes de trietilamina.

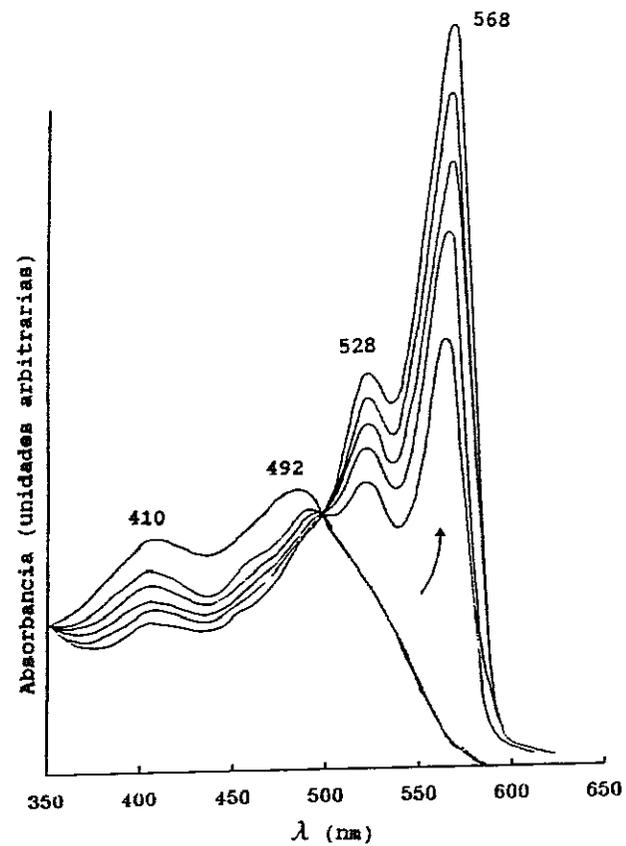


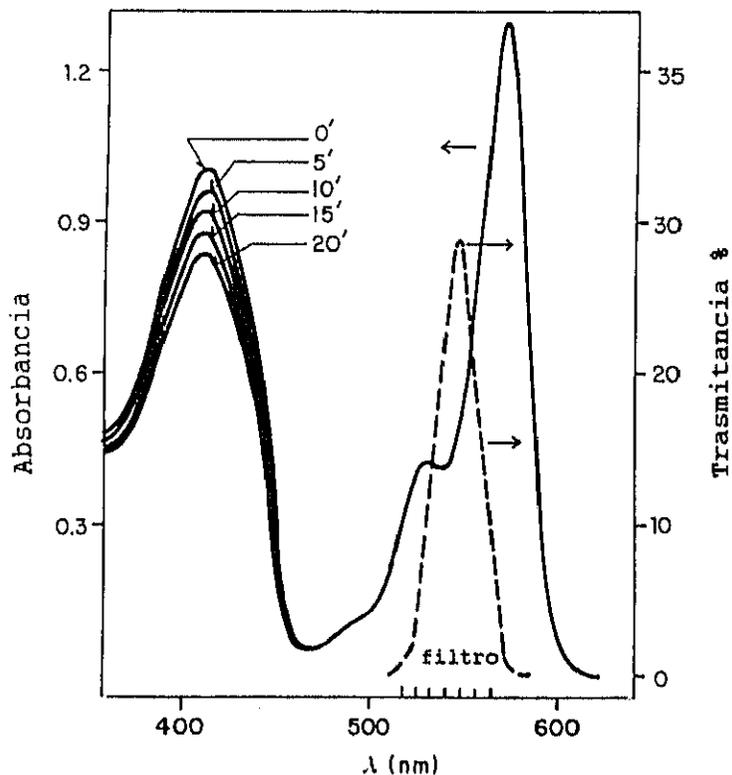
Figura 24: Variación del espectro de absorción de una disolución en cloruro de metileno de PS-RB-0.6, en forma no ionizada, cuando se adicionan cantidades crecientes de trietilamina.

Merece la pena destacar que estos PS-RB y PS-EO en forma ionizada pueden utilizarse como FSP de oxidación en medios apolares, como benceno o cloruro de metileno, medios en los que los colorantes libres, sales disódicas normalmente, no se disuelven. La solubilidad en medios apolares de estas sales amplía claramente el campo de aplicación de los colorantes xanténicos aquí estudiados.

#### C.V. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FORMACION DE OXIGENO SINGLETE, $\Phi^{1}O_2$

La evaluación de la eficacia de los FSP de RB (PS-RB) y EO (PS-EO) obtenidos en forma ionizada se realizó mediante la determinación de los correspondientes rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete,  $\Phi^{1}O_2$ , a partir de la evolución del espectro de absorción del aceptor de  $^1O_2$  bajo irradiación y siguiendo el procedimiento descrito en el apartado B.II. A título ilustrativo, esta evolución se muestra en la Figura 25 para PS-RB-1.8 y con DPIBF como aceptor.

Los  $\Phi^{1}O_2$  se han determinado de forma relativa, con RB libre como referencia, en DMF, cloruro de metileno y benceno. En la Figura 26 se representan los parámetros Z, primer miembro de la ecuación 22, frente al tiempo, correspondientes a las evaluaciones de tres PS-RB. Previamente se determinó el valor del parámetro  $\beta$  en cada disolvente mediante el procedimiento expuesto en el capítulo anterior. El valor de  $\beta$  obtenido en benceno es sólo aproximado, debido a que se obtuvo por extrapolación de los valores descritos en mezclas de benceno con diferentes proporciones de metanol<sup>(35)</sup>.



**Figura 25:** Evolución del espectro de absorción bajo irradiación de una disolución en DMF de una mezcla de PS-RB-1.8 (con concentración equivalente a  $1,35 \cdot 10^{-5}$  M en RB libre) y DPIBF ( $4,3 \cdot 10^{-5}$  M) en DMF.

Los valores de  $\Phi^1O_2$  de los PS-RB (Tabla 6), son semejantes a los del colorante libre comercial y a los de los ésteres bencílico y p-isopropílbencílico, considerados como modelos. Las pequeñas diferencias entre productos con diferentes sustituyentes en el grupo carboxilato de RB indican que éstos influyen poco sobre la capacidad de formación de  $^1O_2$ . Los valores de  $\Phi^1O_2$  de los ésteres son superiores al de RB comercial y sus FSP porque son productos puros. El polímero PS-RB-3.2, con mayor contenido en colorante, posee un valor algo menor, atribuible al diferente entorno del cromóforo en la macromolécula<sup>(47)</sup>. Valores también inferiores se obtuvieron para PS-RB-0.8 en benceno y para PS-RB-1.8 en cloruro de metileno.

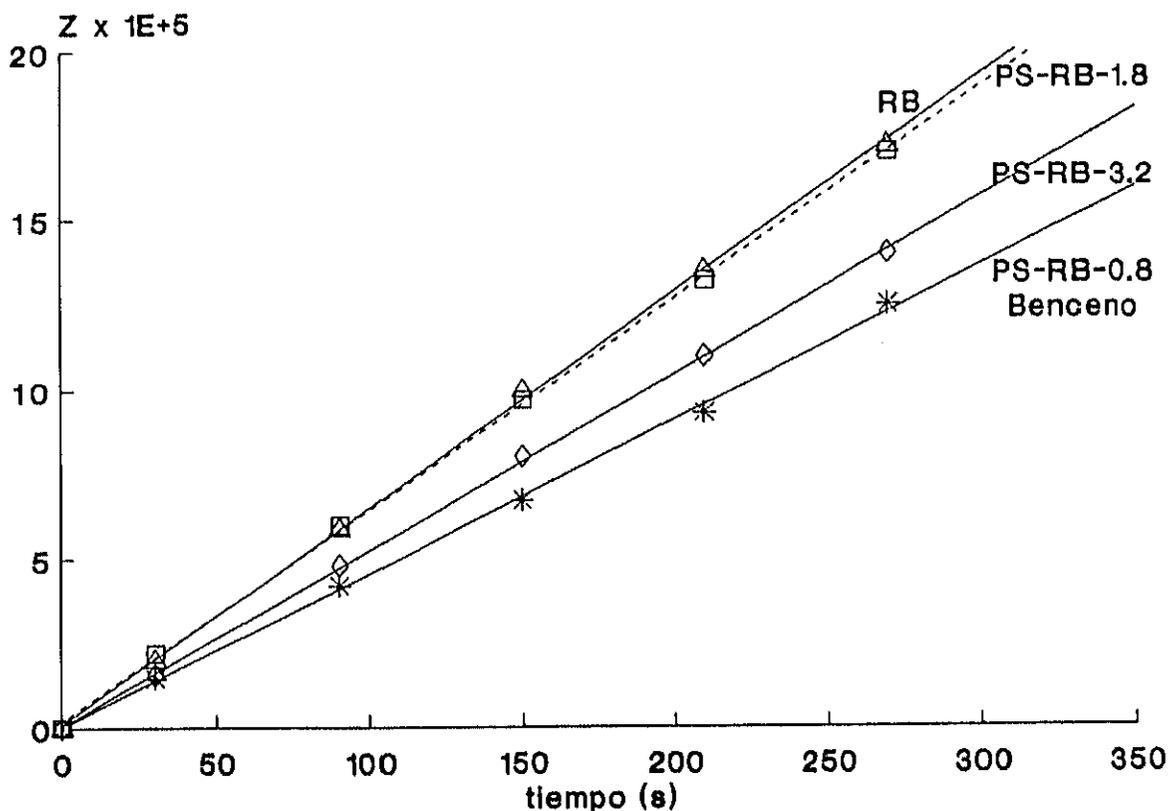


Figura 26: Representación del primer miembro de la ecuación (22)(2) frente al tiempo de irradiación, correspondiente a la fotooxidación de DPIBF con RB, PS-RB-1.8, PS-RB-3.2 en DMF y con PS-RB-0.8 en benceno.

La utilización de DMF como disolvente de estos FSP tiene la ventaja adicional de que se favorece la ionización total del colorante debido a la polaridad del medio y, tal vez, a la presencia de trazas de bases, por lo que la absorción de luz por el sensibilizador es máxima. No obstante, las formas no ionizadas de RB presentan también elevados valores de  $\Phi^1O_2$ , a pesar de tener coeficientes de extinción molar inferiores<sup>(30a)</sup>.

**Tabla 6:** Rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete de colorantes libres y poliméricos.

Colorante <sup>a</sup>	Disolvente	$\Phi^1O_2$
RB	DMF ó MeOH	0,76
Ester bencílico RB	Metanol	0,82 <sup>b</sup>
Ester PIB-RB	Metanol	0,79 <sup>b</sup>
Ester metílico-RB	Metanol	0,80 <sup>b</sup>
PS-RB-0.8	DMF	0,76
PS-RB-1.8	DMF	0,75
PS-RB-3.2	DMF	0,61
PS-RB-0.8	Benceno	0,58
PS-RB-1.8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,60
Eosina	DMF ó MeOH	0,32
PS-EO-0.7	DMF	0,32

<sup>a</sup> Todas formas no ionizadas.

<sup>b</sup> Obtenidos por otros autores de nuestro grupo.

Valores promedio de como mínimo seis experiencias, desviación máxima  $\pm 0,01$

El valor de  $\Phi^1O_2$  del FSP con Eosina (PS-EO-0.7) determinado igualmente de modo relativo se realizó igualmente respecto al mismo sistema RB en metanol, es el mismo que el del colorante libre.

## C.VI. FOTOESTABILIDAD

Se ha realizado un estudio comparativo de la fotoestabilidad, al aire y en disolución, del colorante RB en su forma libre o unido en los diferentes PS-RB. Puesto que bajo las condiciones de irradiación empleadas para determinar el  $\Phi^1O_2$  no se observó variación alguna en los espectros de absorción de las muestras,

incluso después de prolongados períodos de irradiación con luz visible, para estudiar la fotoestabilidad se irradió con la totalidad de la radiación visible y ultravioleta de una lámpara de alta presión de xenon de 500 watios nominales, utilizando además un concentrador de luz parabólico, recubierto de rubidio, lo cual equivale a quintuplicar, aproximadamente, la intensidad incidente sobre la muestra.

Las concentraciones iniciales de las disoluciones de colorante libre y anclado fueron normalizadas, de forma que tuvieran la misma absorbancia en el máximo de absorción. Se siguió la disminución de la absorbancia en dicho máximo (572 nm) con el tiempo de irradiación.

Como se observa en la Figura 27, la estabilidad de todas las muestras con RB unido a polímeros es mayor que la del colorante libre, y aumenta al aumentar el porcentaje de colorante anclado, seguramente por formación de agregados con otras moléculas de RB.

También se ha estudiado la influencia del colorante RB sobre la fotodegradación del soporte polimérico en disolución bencénica, comparando el PS-RB-1.8 con poliestireno puro y con el ester metílico de RB en forma no ionizada. Se empleó el ester metílico debido a la insolubilidad de RB en benceno. Asimismo, se comparó la influencia de dicho ester como aditivo con la de RB unido a la cadena polimérica. A tal fin, se ha empleado un dispositivo especial, capaz de seguir, indirectamente, la variación del peso molecular del polímero con el tiempo de irradiación. Este dispositivo se había diseñado y construido en nuestro laboratorio para la determinación simultánea de la variación de la viscosidad de un polímero con el tiempo de irradiación y de la intensidad absorbida. Dicho sistema se describe en la parte experimental de este capítulo.

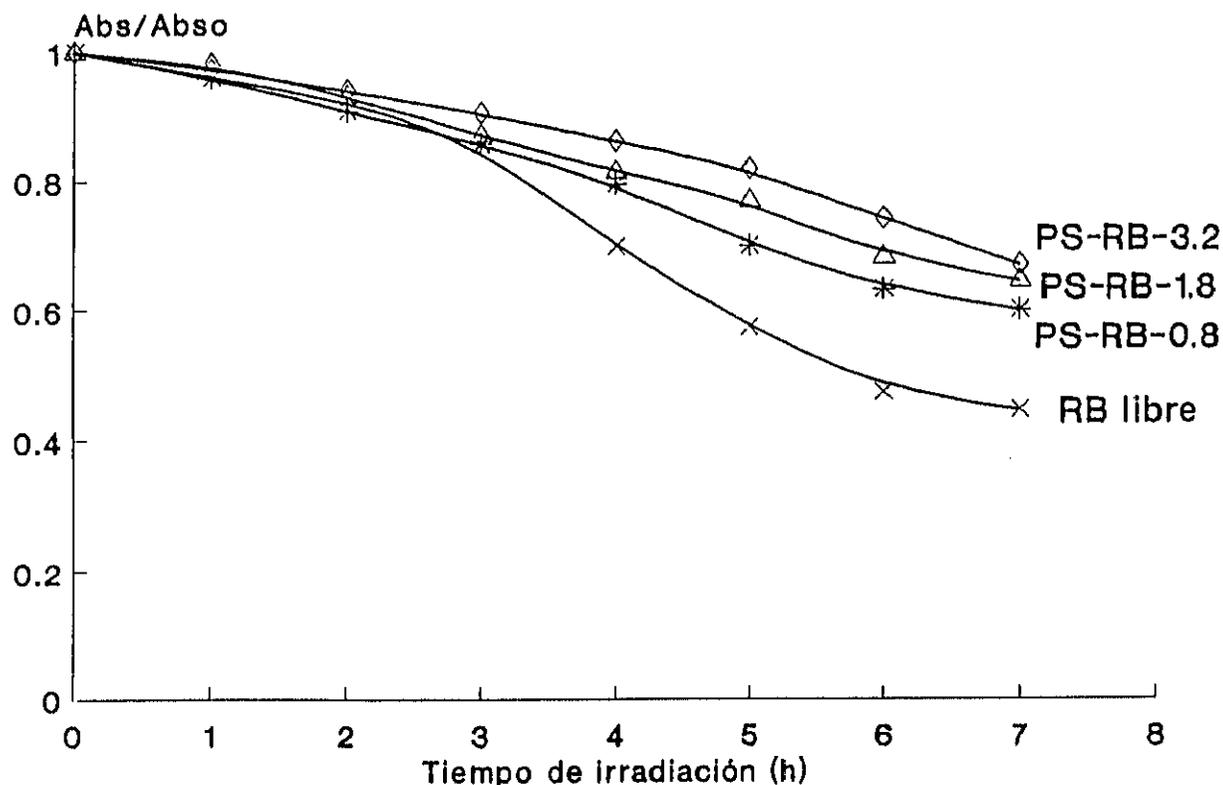


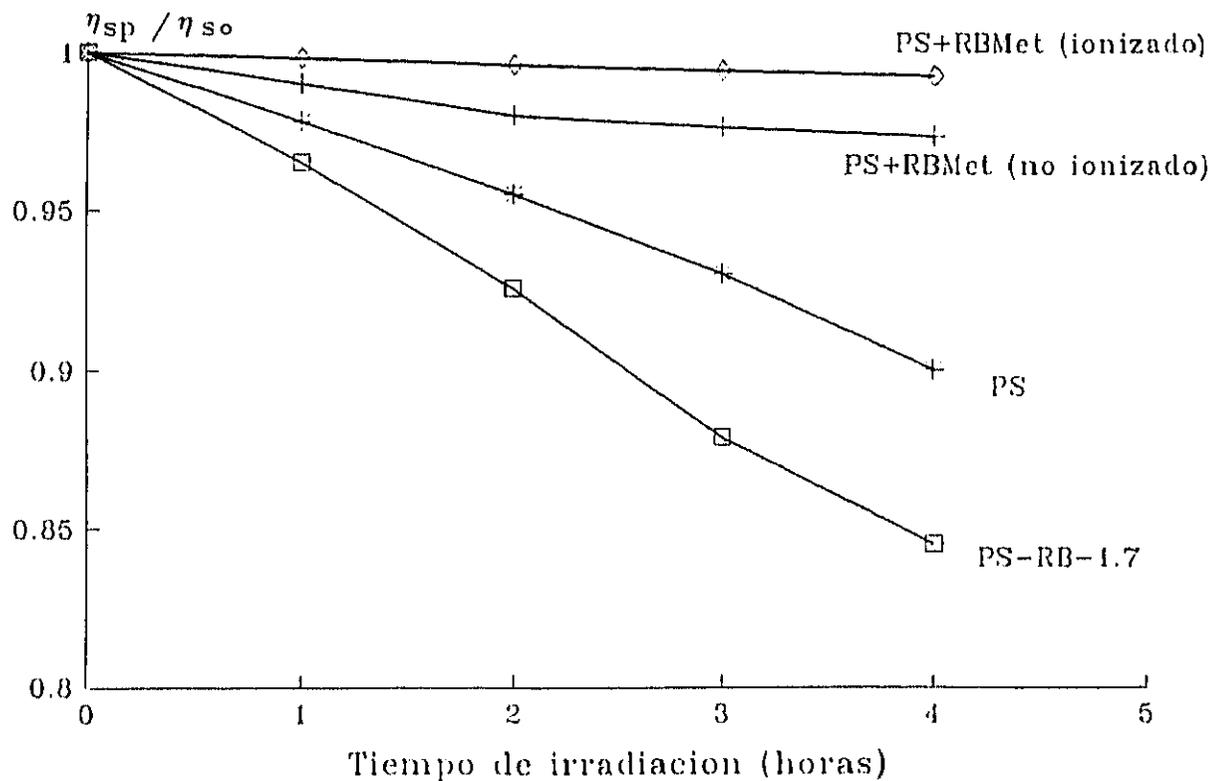
Figura 27: Fotoestabilidad comparativa de muestras de RB libre y anclado (PS-RB), bajo irradiación con luz UV-visible de alta intensidad.

El dispositivo permite la medida en continuo de los tiempos de caída de las disoluciones a través del capilar de un viscosímetro durante una irradiación y, a partir de los mismos, se pueden calcular los correspondientes valores de viscosidad específica. La representación de la relación entre la viscosidad específica en cada momento,  $\eta_{sp}$ , y la viscosidad específica inicial,  $\eta_{so}$ , frente al tiempo de irradiación, permite conocer y comparar la fotodegradación de los polímeros, ya que ambos parámetros están relacionados con el peso molecular de la muestra. El cociente  $\eta_{sp}/\eta_{so}$  está relacionado con los tiempos de caída de las disoluciones ( $t$ ) y del disolvente ( $t_0$ ), obtenidos en el viscosímetro, por la expresiones siguientes:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1$$

en donde  $\eta_{rel}$  representa la viscosidad relativa.

De los resultados obtenidos, representados en la Figura 28, se desprende que PS-RB-1.8 se fotodegrada más rápidamente que poliestireno puro. Sin embargo, la presencia del cromóforo de RB como aditivo en benceno, sin anclar al polímero, parece conferir fotoestabilidad a la macro molécula, como consecuencia de que la



**Figura 28:** Fotodegradación bajo irradiación UV-visible de alta intensidad: PS, PS+RBMet ionizado, PS+RBMet no ionizado y PS-RB-1.8 ionizado.

elevada absorción del colorante, respecto a la del polímero, hace que aquél actúe como "filtro" o pantalla. El efecto "filtro" es mayor en la forma ionizada del ester metílico de RB que en la no ionizada, debido a la mayor absorción del primero.

Una de las posibles causas de la mayor inestabilidad de PS-RB respecto a RB puede ser la permanencia de grupos clorometilos libres, que no han reaccionado con el colorante. Es bien conocida la inestabilidad fotoquímica de estos grupos<sup>(48)</sup>.

## C.VII. PARTE EXPERIMENTAL

### C.VII.1. TECNICAS EMPLEADAS

Los puntos de fusión se determinaron en un microscopio Reichert y se encuentran sin corregir.

Los disolventes usados se purificaron por los procedimientos habituales<sup>(49)</sup>.

Los análisis elementales de carbono e hidrógeno se efectuaron en un analizador Perkin-Elmer modelo 240 C. Los procedimientos disponibles para la determinación de halógenos permitieron analizar yodo en presencia de cloro, pero no a la inversa. La determinación de bromo no presentó ninguna dificultad. Los disolventes ocluidos en las muestras se eliminaron por procedimientos ya descritos<sup>(30a)</sup>.

Los espectros UV-visible fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 554. Las longitudes de onda de los

máximos de absorción se expresan en nm; los hombros en las bandas se indican con una "h". Se utilizaron concentraciones tales que la absorbancia no fuera nunca superior a 1. Como referencia se emplearon cubetas contrastadas con los mismos disolventes.

Los espectro IR se han registrado, en general, en pastillas de bromuro potásico, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 681. Las longitudes de onda de las bandas de absorción se expresan en  $\text{cm}^{-1}$  y sus intensidades se describen como muy fuerte (mf), fuerte (f), media (m), débil (d), u hombro (h); las bandas anchas se indican por "a".

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN se han realizado a 90 MHz en un espectrómetro Varian modelo EM-390, y a 300 MHz en un modelo Varian XL-300, en dimetilsulfóxido hexadeuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) como disolvente, salvo especificación en caso contrario, y a una concentración de producto de 0,1 a 0,01 M. Los valores de los desplazamientos químicos se expresan en unidades (ppm) con respecto a tetrametilsilano (TMS) ( $\delta = 0.00$ ) como referencia interna. Junto con los desplazamientos químicos se indica la multiplicidad de las señales (s, singlete; d, doblete; t, triplete; q, cuadruplete; c, compleja; m, multiplete), la constante de acoplamiento en herzios, los protones deducidos de la integral y su asignación.

Los espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN se han realizado en el espectrómetro Varian XL-300, operando a 75 MHz, a concentración de producto 0,1-0,05 M en  $\text{DMSO-d}_6$  y con TMS como referencia interna.

Los espectros de masas se han realizado por introducción directa de la muestra en un espectrómetro VG modelo ZAB con marcador interno de masas e impacto electrónico a 75 eV, calentando en general por encima de  $250^\circ\text{C}$ . Los derivados de RB sufren desyodaciones en la sonda del aparato, por lo que los espectros

obtenidos no son de utilidad en su análisis estructural. Los espectros se expresan en unidades de masa ( $m/z$ ) y en intensidades relativas en % respecto al pico base considerado como 100. Los iones con cloro o bromo muestran las secuencias características correspondientes al número de halógenos asignado. Como ión molecular se toma siempre, como es habitual, el formado por los isótopos de menor masa. Sólo se da cuenta de las señales significativas con  $m/z$  mayor de 100.

Para la cromatografía en capa fina (TLC) se han usado placas de gel de sílice Merck 60 F<sub>254</sub> en capas de 0,2 mm de espesor, con soporte de aluminio. Las placas desarrolladas se visualizaron directamente y con luz UV (254 y 366 nm).

Para la cromatografía en columna se usó siempre el sistema de columna corta<sup>(50)</sup> con gel de sílice Merck, forzando el paso del eluyente con una ligera sobrepresión, ejercida con un pequeño compresor.

La cromatografía líquido-líquido de alta eficacia (HPLC) se realizó en un cromatógrafo equipado con una bomba Waters M45, un inyector Rheodyne modelo 7125 (20  $\mu$ l), un detector Philips modelo PU 4020, con longitud de onda de lectura variable, leyendo a 254 nm, un registrador Philips PM 8252 y columna de fase inversa NOVA-PAK C18 (5  $\mu$ m). Eluyentes: mezcla 90:10 (v/v) de metanol y tampón acuoso de acetato sódico/ácido acético, ambos 0,05 M, de pH 5; mezcla 70:30 (v/v) de metanol y fosfato monosódico 0,02 M en agua, llevado a pH 2,5 con ácido fosfórico; y mezcla 30/70 (v/v) de acetonitrilo y fosfato monosódico 0,1 M en agua, a pH 2,5.

## C.VII.2. OBTENCION DE LOS MODELOS DE FSP DE ROSA DE BENGALA O EOSINA

### C.VII.2.1. Preparación de cloruro de p-isopropilbencilo

Se siguió una modificación del método descrito por Fuson y McKeever<sup>(51)</sup>, por reacción entre clorometilmetileter y cumeno. El clorometilmetileter, producto comercial, se purificó por destilación. P.eb. 59-60°C (presión atmosférica). El isopropilbenceno o cumeno se purificó por sucesivos lavados con ácido sulfúrico concentrado, hasta que el ácido de lavado permaneció incoloro, luego con agua, carbonato sódico al 10 % y de nuevo con agua destilada. Trás secar sobre sulfato magnésico, se filtró y se destiló. P.eb. 64-65°C (15 torr).

En un matraz de tres bocas y bajo atmósfera de argon se mezclaron 21,7 ml (0,16 moles) de cumeno, 11,8 ml (0,16 moles) de clorometilmetileter y 38 ml de tetracloruro de carbono. Se añadieron lentamente, durante una hora, bajo agitación y en baño de hielo, 7,5 ml de tetracloruro de estaño, con lo que la disolución adquirió un color violeta. Trás la adición, se mantuvo la agitación durante 40 minutos adicionales. Al cabo de este tiempo, se añadieron 100 ml de agua-hielo, desapareciendo entonces la coloración. Las dos fases formadas se separaron y la fase acuosa se extrajo con dos porciones de 30 ml de éter dietílico, que se unieron a la disolución de tetracloruro de carbono. Los extractos reunidos se lavaron con agua y se secaron sobre cloruro cálcico. Tras filtrar y eliminar los disolventes en un rotavapor, se destiló el residuo fraccionadamente a vacío (15 torr), separándose dos fracciones. La segunda fracción destiló a 130°C. Su espectro <sup>1</sup>H RMN confirmó que se trataba de cloruro de p-isopropilbencilo puro. Rendimiento: 72 %.

IR (entre cristales): 3030d, 2970mf, 1518m, 1465m, 1425m, 1279f, 1060f, 840f, 675mf cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): 1,21 (d, J = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2,85 (m, J = 7 Hz, 1H, CH), 4,48 (s, 2H, ClCH<sub>2</sub>), sistema AA'BB': δ<sub>A</sub> = 7,26, δ<sub>B</sub> = 7,13 (J<sub>AB</sub> = 9 Hz, 4H arom.) ppm.

#### C.VII.2.2. Obtención de los ésteres bencílico y p-isopropilbencílico

Se disolvieron 0,2 mmoles de las formas lactónicas de RB (200 mg) o de EO (130 mg) obtenidos según <sup>(30a,f)</sup> en 40 ml de acetona o acetona-dimetilformamida 2:1, respectivamente. Se añadieron 0,28 mmoles (40 mg) de carbonato potásico anhidro y 0,30 mmoles de cloruro de bencilo (0,04 ml) o de cloruro de p-isopropilbencilo (0,05 ml), dependiendo del éster a obtener. Las reacciones se mantuvieron con agitación y reflujo y se siguieron por TLC (eluyente cloroformo-etanol 60:40).

Cuando el producto inicial ya no era observable por TLC (entre 1 y 5 días), se enfrió la disolución, se eliminó a vacío la acetona, se trató el residuo con ácido clorhídrico 2 N y se extrajo con tres porciones de acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con agua y, sin secar, se evaporó a vacío sin llegar a sequedad. Los ésteres, de un 90-95% de pureza (HPLC), se purificaron por cromatografía en columna empleando las mezclas benceno-ácido acético 99:1 (derivado de RB) ó 90:10 (derivado de EO) como eluyentes. Las fracciones con el producto puro se llevaron a sequedad con vacío, se acidificaron nuevamente y se extrajeron con acetato de etilo. Rendimiento en producto aislado: 70 a 80%.

C.VII.2.2.1. Ester bencílico de Rosa de Bengala, RBBn (forma no ionizada)

Microcristales de color naranja intenso de p.f. 184-5°C (cloroformo-hexano), con descomposición.

Análisis

Calculado para  $C_{27}H_{10}O_5Cl_4I_4$  : C, 30.46; H, 0.94; I, 47.72

Hallado . . . . . : C, 30.97; H, 1.06; I, 47.59

UV-Visible

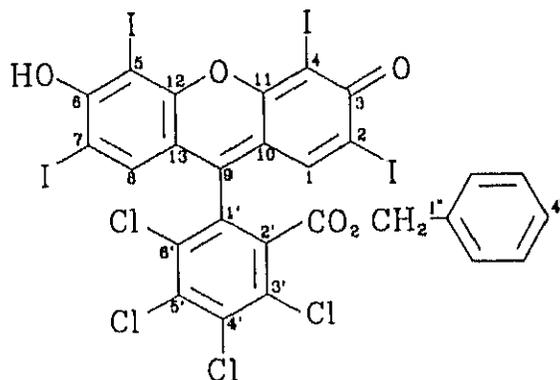
Dioxano : 311h (4.01), 412 (4.19), 468h (4.15), 497 (4.22), 530h (4.05) nm.

IR: 3450a ( $\nu$  OH), 1740m ( $\nu$  C=O éster), 1625h, 1605f, 1565mf, 1530m, 1505f, 1400d, 1330m, 1300m, 1250m, 960m  $cm^{-1}$ .

$^1H$  RMN : 5.00 (s, 2H,  $CO_2CH_2$ ), 6.71-7.27 (c, 5H del resto bencilo), 7.67 (s, 2H, H-1 y H-8) ppm.

Tras la adición de NaOD en  $D_2O$  sólo varía la posición de la señal de H-1 y H-8 : 7.53 ppm.

$^{13}C$  RMN : 67.9 ( $\underline{CH_2}$ ), 77.2 (C-4 y C-5), 95.7 (C-2 y C-7), 115.5 (C-10 y C-13), 124.7 (C-4"), 128.0 (C-2" y C-6"), 128.2 (C-3" y C-5"), 128.4\* (C-4'), 129.0\* (C-2'), 131.7' (C-6'), 133.0+ (C-3'), 133.5 (C-1"), 134.8 (C-1'), 135.2 (C-5'), 136.9 (C-1 y C-8), 139.0 (C-9), 155.9 (C-11 y C-12), 162.7 ( $\underline{CO_2}$ ), 168.8 (C-3 y C-6) ppm.



C.VII.2.2.2. Ester p-isopropilbencílico de Rosa de Bengala,  
RBiBn (forma no ionizada)

Se recrystalizó de cloroformo-hexano en forma de microcristales naranjas de p.f. 246-7°C (con descomposición).

Análisis

Calculado para  $C_{30}H_{16}O_5Cl_4I_4$  : C, 32.56; H, 1.45; I, 45.91

Hallado . . . . . : C, 33.09; H, 1.45; I, 46.02

U-Visible

Dioxano: 311h (4.08), 412 (4.18), 468h (4.16), 497 (4.23), 530h  
 4.13) nm.

IR : 3380m,a ( $\nu$  OH), 1735f ( $\nu$  C=O éster), 1625h, 1610f, 1560mf,  
 1530f, 1505mf, 1410m, 1330f, 1265f, 1250f, 1180m, 960m  $cm^{-1}$ .

$^1H$  RMN : 1.17 (d, J = 7 Hz, 6H, 2  $CH_3$ ), 2.87 (m, J = 7 Hz, 1H,  
 $CH(CH_3)_2$ ), 4.93 (s, 2H,  $CO_2CH_2$ ), sistema AA'BB' :  $\delta_A =$   
 7.00,  $\delta_B = 6.70$   $J_{AB} = 9$  Hz, 4H aromáticos), 7.68 (s, 2H,  
 H-1 y H-8) ppm.

Tras la adición de NaOD en  $D_2O$  sólo varía la posición de la  
 señal de H-1 y H-8 : 7.45 ppm.

$^{13}C$  RMN : 23.7 ( $CH_3$ ), 33.0 ( $CH$ ), 68.0 ( $CH_2$ ), 77.0 (C-4 y C-5),  
 95.7 (C-2 y C-7), 115.6 (C-10 y C-13), 126.0 (C-3" y C-  
 5"), 127.8 (C-2" y C-6"), 128.8\* (C-4'), 129.0\* (C-2'),  
 131.1 (C-1"), 131.7+ (C-6'), 133.0+ (C-3'), 134.8 (C-  
 1'), 135.3 (C-5'), 137.0 (C-1 y C-8), 139.3 (C-9),  
 148.4 (C-4"), 156.1 (C-11 y C-12), 162.9 ( $CO_2$ ), 168.8  
 (C-3 y C-6) ppm.

C.VII.2.2.3. Ester bencílico de Fosina, EOBn (forma no ionizada).

Cristales color naranja intenso (de cloroformo-hexano) de p.f. 264-5°C. Rendimiento en producto puro aislado: 80%.

Análisis

Calculado para  $C_{27}H_{14}O_5Br_4$  : C, 43.93; H, 1.90; Br, 43.33

Hallado . . . . . : C, 43.66; H, 1.78; Br, 43.76

UV-visible

Dioxano: 285 (4.14), 296h (4.18), 378 (4.09), 455 (4.22), 477 (4.31), 510h (407) nm.

IR : 3450m,a ( $\nu$  OH), 1730f ( $\nu$  C=O éster), 1625d, 1600d, 1572f, 515mf, 1433m, 1340m, 1280f, 1135f, 983f  $cm^{-1}$ .

$^1H$  RMN : 4.95 (s, 2H,  $CH_2$ ), 6.84-7.26 (c, 5H del resto bencilo), 7.09 (s, 2H, H-1 y H-8), 7.42-8.31 (c, 4H, H-3' a H-6') ppm.

Tras la adición de NaOD en  $D_2O$  sólo varía la posición de la señal de H-1 y H-8 : 6.92 ppm (s, 2H).

$^{13}C$  RMN : 67.0 ( $\underline{C}H_2$ ), 100.1 (C-4 y C-5), 115.3 (C-2 y C-7), 116.9 (C-10 y C-13), 127.8<sup>+</sup> (C-2" y C-6"), 128.0<sup>+</sup> (C-3" y C-5"), 128.2 (C-4"), 129.5<sup>+</sup> (C-2'), 129.9 (C-1 y C-8), 130.5\* (C-4'), 130.6\* (C-3'), 131.0 (C-6'), 132.0 (C-1'), 133.3 (C-5'), 134.1 (C-1"), 150.4 (C-9), 151.7 (C-11 y C-12), 164.3 (C-3 y C-6), 164.6 ( $\underline{C}O_2$ ) ppm.

MS (m/z) : 734 (M<sup>+</sup>, 6), 599 (M-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4), 520 (599-Br, 6), 492 (4), 198 (100%).

C.VII.2.2.4. Ester p-isopropilbencílico de Fosina, EOiBn (forma no ionizada)

El éster EOiBn, aislado por cromatografía en columna, iba acompañado de pequeñas cantidades (aproximadamente 10%) de un producto de comportamiento cromatográfico muy similar. Se consiguió purificar únicamente por cromatografía en capa fina preparativa, eluyendo dos veces con benceno-ácido acético 95:5. El éster EOiBn se extrajo de la sílice con metanol, se eliminó el disolvente, se añadió ácido clorhídrico 2 N y se extrajo con acetato de etilo. Tras eliminar el disolvente, el residuo se recristalizó de cloroformo-hexano. El sólido, en forma de microcristales de color naranja intenso, fundió a 146-8°C, con descomposición.

Análisis

Calculado para  $C_{30}H_{20}O_5Br_4$  : C, 46.18; H, 2.57; Br, 40.99

Hallado . . . . . : C, 45.72; H, 2.54; Br, 41.16

UV-visible

Dioxano: 285 (4.15), 294h (4.12), 378 (4.08), 452 (4.21), 478 (4.27), 510h (406) nm.

IR : 3480 ( $\nu$  OH), 1725f ( $\nu$  C=O éster), 1620d, 1602m, 1575mf, 1505mf, 1465f, 1340m, 1300f, 1275f, 1180d, 1083m, 980m  $cm^{-1}$ .

$^1H$  RMN : 1.16 (d,  $J = 7$  Hz, 6H, 2  $CH_3$ ), 2.89 (m, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.93 (s, 2H,  $CO_2CH_2$ ), sistema AA'BB':  $\delta_A = 7.02$ ,  $\delta_B = 6.82$  ( $J_{AB} = 8$  Hz, 4H aromáticos), 7.08 (s, 2H, H-1 y H-8), 7.41-8.29 (c, 4H, H-3' a H-6') ppm.

Tras la adición de NaOD en  $D_2O$  sólo varía la posición de la señal de H-1 y H-8 : 6.91 ppm (s, 2H).

$^{13}C$  RMN : 23.6 ( $CH_3$ ), 32.9 ( $CH$ ), 66.8 ( $CH_2$ ), 100.0 (C-4 y C-5), 115.2 (C-2 y C-7), 117.0 (C-10 y C-13), 126.0 (C-3" y C-

5"), 127.7 (C-2" y C-6"), 129.6 (C-2'), 129.9 (C-1 y C-8), 130.6\* (C-3' y C-4'), 131.0\* (C-6'), 131.8 (C-1'), 132.0 (C-1"), 133.3 (C-5'), 148.3 (C-4"), 150.5 (C-9), 151.9 (C-11 y C-12), 164.5 (C-3 y C-6), 164.7 ( $\underline{\text{CO}}_2$ ) ppm.

MS (m/z) : 776 (M<sup>+</sup>, 5), 697 (M-Br, 10), 599 (M-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-(p)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 20), 521 (599-Br, 100), 414 (521-Br-CO, 20), 198 (40%).

### C.VII.3. SINTESIS DE POLIESTIRENOS CLOROMETILADOS

En un matraz de 250 ml de capacidad equipado con un agitador magnético y un refrigerante de reflujo, se colocaron 5 g de poliestireno (Polidux, Monsanto) (Mn = 68.000) y 50 ml (0,66 moles) de clorometilmetileter. Se calentó a 27-30°C y, una vez disuelto el poliestireno, se añadieron 0,8 g (0,007 moles) de cloruro de zinc anhidro. Se mantuvo la masa de reacción bajo agitación a la misma temperatura durante un tiempo variable, según el grado de modificación que se deseó obtener, transcurrido el cual se añadió una mezcla de 5 ml de dioxano y 1,7 ml de agua para detener la reacción. Se dejó enfriar y se decantó la fase acuosa. La fase orgánica se diluyó con cloruro de metileno y se precipitó sobre metanol. Se obtuvo por filtración un sólido blanco que se secó a vacío y temperatura ambiente. Esta operación, de disolución-precipitación, se repitió dos veces, tras la última de las cuales se secó a vacío hasta peso constante.

IR : 1270f (CH<sub>2</sub>Cl), 820m ( $\nu$  C-H f.p. 1,4 disust. aromático), 700f, 750f ( $\nu$  C-H, f.p. monosustit. aromático).

$^1\text{H-NMR}$ : 1.4 (m, CH<sub>2</sub> de cadena), 1.8 (m, CH-Ph), 4.4 (s, -CH<sub>2</sub>Cl), 6.6-7.1 (m, H aromáticos).

La determinación del contenido de grupos clorometilos en el polímero obtenido se realizó por  $^1\text{H}$  RMN y microanálisis elemental.

#### C.VII.4. SINTESIS DE POLIESTIRENOS-ROSA DE BENGALA O EOSINA

Un procedimiento general de síntesis es el siguiente: una disolución de 0,28 g de un poliestireno p-clorometilado (contenido de grupos  $\text{CH}_2\text{Cl}$  13,5%) y 0,28 g ( $2,8 \cdot 10^{-4}$  moles) de RB en 50 ml de DMF, se agitaron, en ausencia de luz, a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas. El avance de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina (cloroformo-etanol 2:1 v/v como eluyente). Una vez finalizada la reacción, la mezcla se vertió sobre pentano-metanol (1:1 v/v), recogiendo por filtración el polímero rojo precipitado. Cuando la precipitación se efectúa en presencia de un ácido mineral, el polímero aislado presenta una coloración anaranjada, correspondiente a la forma no ionizada del cromóforo.

La purificación de los PS-RB así obtenidos se llevó a cabo por redisolución en tetrahidrofurano y reprecipitación sobre metanol. Este ciclo se repitió dos o tres veces hasta la completa purificación del polímero, como se comprobó por T.L.C. El FSP aislado se secó finalmente a vacío durante 48 horas a  $40^\circ\text{C}$ .

#### C.VII.5. PURIFICACION DE LOS FSP POR ULTRAFILTRACION

La purificación de los FSP se realizó por ultrafiltraciones sucesivas con adición de disolvente puro (DMF o dimetilacetamida) sobre la masa de reacción.

Las mejores condiciones de purificación se consiguieron bajo una presión de 4 kg/cm<sup>2</sup> de nitrógeno y con un flujo de líquido de 30 ml/min. Para una reacción de 200 mg de RB con 200 mg de poliestireno p-clorometilado en 40 ml de DMF, se añadieron tres fracciones, de 200 ml cada una, de DMF. La eliminación del colorante libre se siguió por espectroscopía visible de los líquidos filtrados, y por TLC de las disoluciones retenidas en el filtro.

La disolución del polímero que queda sobre el filtro se puede tratar de dos modos: a) se concentra hasta 10-15 ml en el mismo dispositivo de ultrafiltración, y después, hasta sequedad en una línea de alto vacío (10<sup>-4</sup> mm Hg), o b) el polímero se precipita por vertido del concentrado sobre alcohol etílico, para favorecer la eliminación del disolvente de alto punto de ebullición (DMF o dimetilacetamida), con posterior separación del polímero por filtración directa.

#### C.VII.6. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE COLORANTE ANCLADO AL POLIMERO

El contenido de grupos RB en cada FSP (Figura 29) se determinó espectrofotométricamente en DMF, leyendo absorbancias, A, a 572 nm y tomando como referencia el valor del coeficiente de extinción molar del ester p-isopropilbencílico, considerado como modelo,  $\epsilon_m = 9,6 \cdot 10^4 \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

De la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro se obtiene la concentración molar de los grupos "m",  $C_m$ .

$$C_m = A / \epsilon_m \quad (\text{moles/l})$$

La concentración de grupos "m" expresada en g/l ( $C'_m$ ) será:

$$C'_m = (A / \epsilon_m) \cdot (116 + \text{PM colorante no ionizado}) \quad (\text{g/l})$$

La concentración de unidades estirénicas "n" es igual a la de las mismas unidades del polímero de partida ( $C'_n$ , g/l), y por tanto, conocida. La concentración de unidades p-clorometilestirénicas "p", expresada en moles/l, será:

$$C_p = \frac{W - C'_m - C'_n}{152,5} \quad (\text{moles/l})$$

Donde W es la concentración (g/l) del FSP en la disolución.

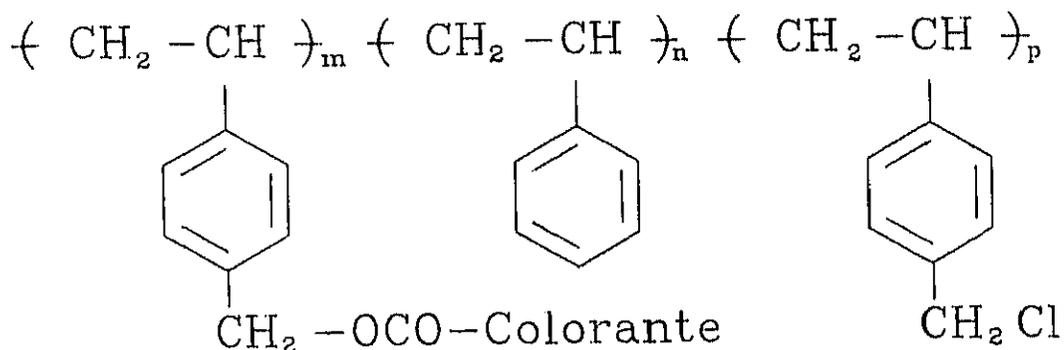


Figura 29: Estructura de un FSP obtenido a partir de un poliestireno clorometilado.

La fracción molar de unidades con colorante "m",  $X_m$ , será:

$$X_m = \frac{C_m}{C_m + C_n + C_p}$$

y en forma de % molar será:

$$m = X_m \cdot 100 = \frac{C_m}{C_m + C_n + C_p} \cdot 100$$

Este valor  $m$  es el que sirve, a lo largo de toda esta Memoria, para definir el contenido de colorante en un FSP.

#### C.VII.7. DETERMINACION DE LOS RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FORMACION DE OXIGENO SINGLETE.

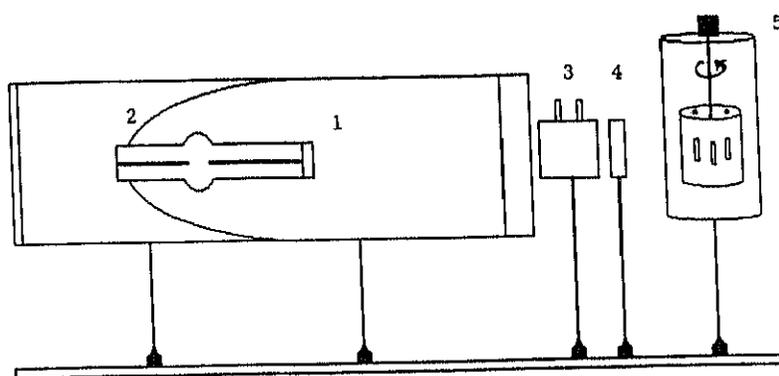
Como se ha comentado anteriormente, los rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete se han determinado considerando al colorante libre como referencia. Se prepararon disoluciones de PS-RB en DMF de concentración tal que su absorbancia en el máximo del espectro visible fuese semejante a la de la disolución de RB de referencia. Por ejemplo, para PS-RB-1.8 se operó con 0,18 g de FSP por litro, disolución que tiene la misma absorbancia que otra de RB  $10^{-5}$  M, utilizada como referencia. Las disoluciones se irradiaron en el sistema descrito en el apartado B.VI., en presencia de DPIBF como aceptor de oxígeno singlete. Consideraciones adicionales sobre el método empleado se encuentran descritas en el apartado B.VI. de la presente Memoria.

## C.VII.8. DETERMINACION DE FOTOESTABILIDADES DE LOS FSP

### C.VII.8.1. Fotodecoloración

Los ensayos de fotoestabilidad se realizaron en disolución de DMF, mediante el seguimiento de la variación de la absorbancia en el máximo de absorción del colorante. Se utilizaron concentraciones de PS-RB y de RB semejantes a las empleadas en la evaluación de  $\Phi^1\text{O}_2$ , de forma que ambas disoluciones tuvieran la misma absorbancia en el máximo de absorción.

Las disoluciones se irradiaron en cubetas de 1 cm de camino óptico, empleando un portacubetas múltiple giratorio. Como fuente de irradiación se empleó una lámpara de alta intensidad de xenon (alta presión) Osram-XBO de 500 W (Figura 30), situada a 13 cm, alojada en una carcasa horizontal tubular, refrigerada por agua, provista de un espejo elíptico recubierto de rubidio, un filtro infrarrojo ALH 1 (por circulación forzada de



1. Lámpara Osram XBO (XENON) 500 w.
2. Elipsoide reflectante de rubidio.
3. Filtro IR de agua.
4. Filtro Schott SKF-11. Transmitancia máxima 545 nm.
5. Portamuestras giratorio (8 cubetas).

Figura 30: Sistema de irradiación con alta intensidad.

agua) y un filtro Schott SFK 11, con máximo de transmisión a 545 nm (con una ventana entre 516 y 564 nm). Con este sistema se obtiene una intensidad de luz incidente de  $10^{-8}$  einsteins's<sup>-1</sup>.

Las absorbancias de las disoluciones irradiadas se midieron, a intervalos de una hora de irradiación, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 554.

#### C.VII.8.2. Fotodegradación

La fotodegradación de los PS-RB se siguió midiendo la variación de la viscosidad de disoluciones de FSP con el tiempo de irradiación. El dispositivo diseñado (Figura 31) consta básicamente de:

- Fuente de irradiación, consistente en un lámpara de mercurio-xenon de media presión de 200 W Hanovia 901B0011, refrigerada por aire forzado y provista de su correspondiente fuente de alimentación y arranque (1).
- Sistema de focalización de lentes de cuarzo (2), unido a un filtro de infrarrojo de agua destilada en circulación constante (3).
- Columna termostatzada y agitador magnético (5).
- Célula de irradiación con caras paralelas de cuarzo, de 5 cm de diámetro y 50 ml de capacidad, unida a un viscosímetro capilar Ubbelohde provisto de cabezas con células fotoeléctricas conectadas a un contador digital y sistema termostático de célula y viscosímetro.
- Fotodetector unido a su correspondiente radiómetro (7).

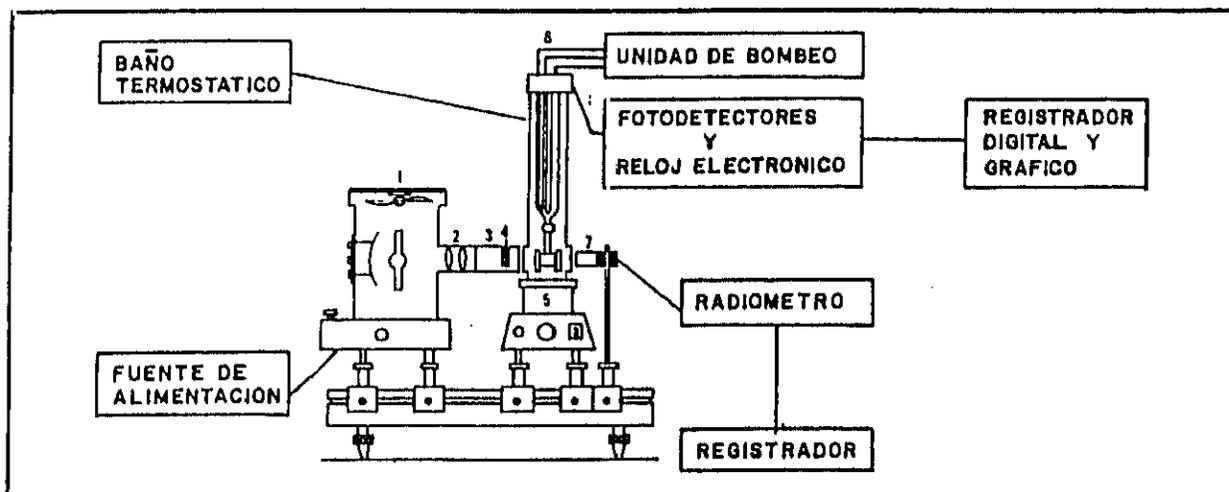


Figura 31: Esquema del dispositivo empleado para seguir la variación de la viscosidad de las disoluciones de los FSP con el tiempo de irradiación.

El sistema descrito lleva incorporado una unidad de bombeo semiautomática de electroválvulas, que permite la elevación de la disolución a través del capilar y su posterior caída para la realización de las medidas.

Los ensayos de degradación en disolución se realizaron en benceno, a concentraciones aproximadas de  $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

El viscosímetro capilar lleva adaptadas en los enrrases unas células fotoeléctricas, que permiten la medida de los tiempos de caída con una precisión de la centésima de segundo. El viscosímetro, sumergido en una columna de vidrio termostatizada por circulación de agua, se mantiene a la temperatura elegida con una precisión de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . La temperatura del sistema se controla con la ayuda de un termómetro digital Cribson modelo 620/3 con tres estaciones de medida. La columna de vidrio descansa sobre un agitador magnético cuya misión es la homogenización de la disolución de polímero.

D. FOTSENSIBILIZADORES POLIMERICOS CON DERIVADOS HALOGENADOS DE

SUCCINILFLUORESCEINA

## D.I. INTRODUCCION

En las reacciones de unión de RB y EO a poliestirenos p-clorometilados, sólo se consiguió que reaccionase un máximo del 13 % de los grupos p-clorometilos existentes en el polímero de partida. Al sobrepasar este porcentaje, el polímero resultante se hacía insoluble en disolventes orgánicos.

Desde el punto de vista estérico, el anclaje de una molécula de RB o EO, debe influir sobre la entrada de otra nueva molécula. Parece por tanto más probable que la causa del bajo rendimiento de la reacción entre el colorante y los grupos p-clorometilos sea la disposición estérica de la cadena polimérica, que impide el acceso del colorante a los grupos p-clorometilos.

Un posible modo de incrementar la proporción de colorante anclado puede ser el empleo de moléculas que, conservando el cromóforo xanténico, tuviesen una cadena alifática unida a la posición 9, en lugar del anillo de 2'-benzoato de los colorantes RB y EO. El menor volumen del resto alifático, así como su mayor movilidad, deben hacer más fácil el acceso a los grupos p-clorometilos. Además, la unión covalente colorante-polímero debe ser menos rígida, lo cual debe tener una influencia positiva sobre los procesos de transferencia de la energía electrónica del cromóforo excitado.

Algunos colorantes que reúnen estas características se encuentran descritos en la bibliografía. Nuestra atención se centró principalmente en el ácido 3-(6-hidroxi-3-oxo-3H-xanten-9-il)propanoico o succinilfluoresceína, SF, llamada así por obtenerse mediante condensación, en presencia de ácidos, entre anhídrido succínico y resorcina, y por poseer en su molécula el mismo grupo xanténico que la fluoresceína. El producto SF, se obtuvo por primera vez hace más de un siglo<sup>(52)</sup>, aunque la

literatura existente sobre su química es escasa<sup>(53,54)</sup>. Se han estudiado únicamente aspectos tales como su absorción de luz visible<sup>(55,56)</sup>, su quimiluminiscencia en presencia de oxígeno y bases<sup>(57)</sup> y sus propiedades bactericidas<sup>(58)</sup>.

Los derivados de succinilfluoresceína tetrayodados, 4ISF, y tetrabromados, 4BrSF, serían los análogos de Eritrosina y de Eosina (sales disódicas de tetrayodo y tetrabromofluoresceína, respectivamente), poseyendo un resto alifático en la posición 9 (Figura 32).

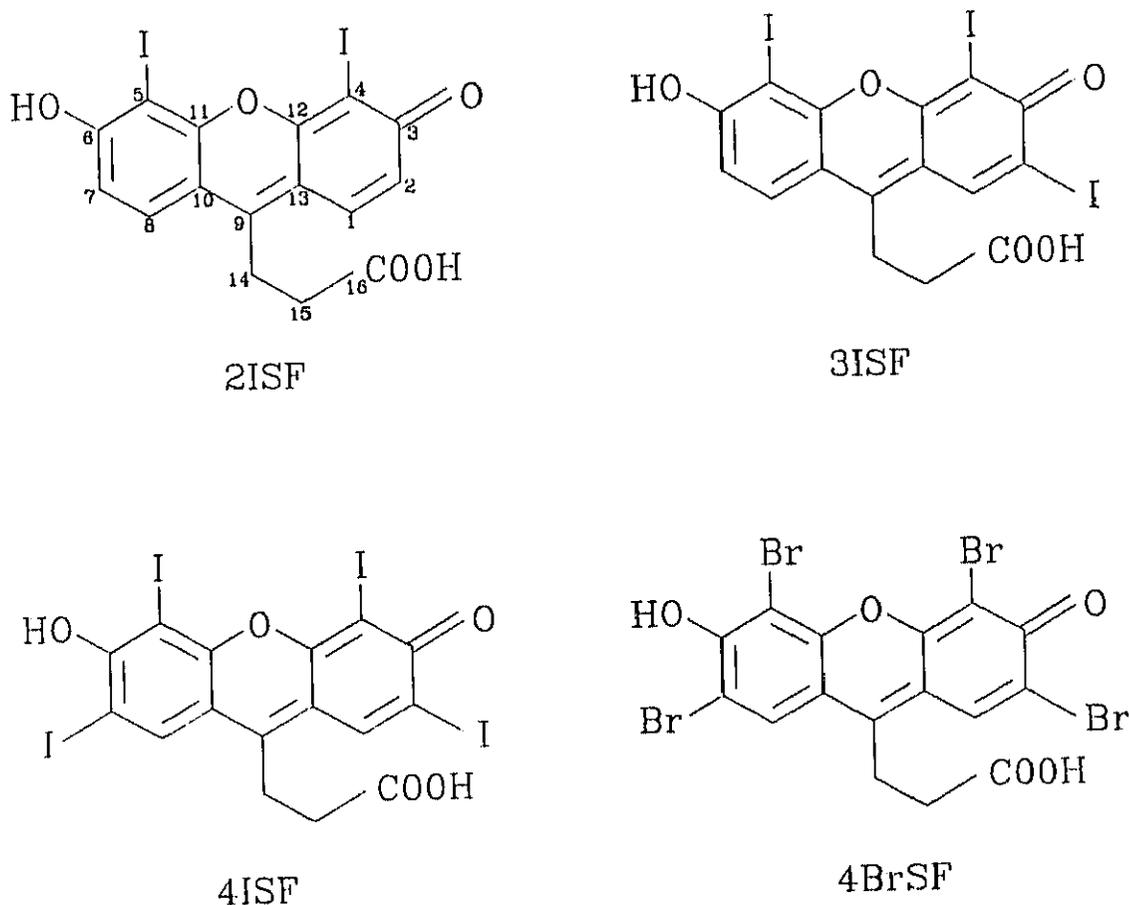


Figura 32. Formas quinonoides no ionizadas de los derivados yodados y bromados de succinilfluoresceína.

Los dos productos tetrahalogenados, así como otros con menos contenido en yodo, han sido obtenidos y descritos por otros autores de nuestro grupo<sup>(30b)</sup>. Con su colaboración, hemos obtenido los ésteres bencílicos de los derivados di-, tri- y tetrayodados y tetrabromado de succinilfluoresceína, para utilizarlos como modelos de los FSP. Los espectros visibles en DMF de algunos derivados se representan en la Figura 33.

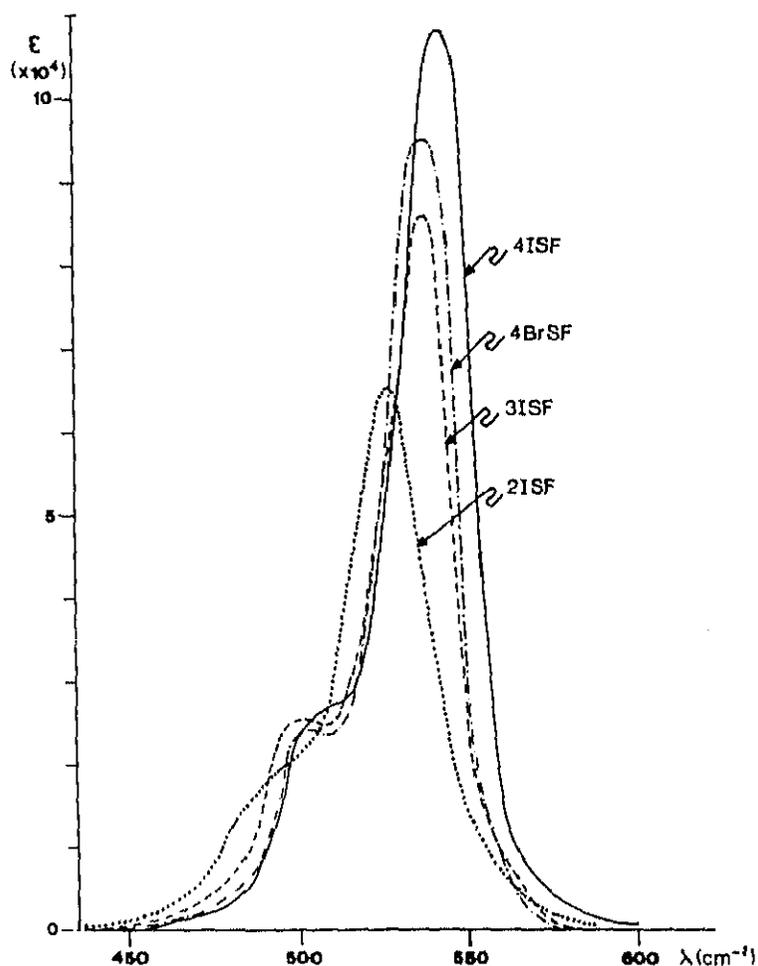


Figura 33: Espectros visibles de los derivados halogenados de SF aquí estudiados,  $10^{-5}$  M en DMF.

A continuación, se describen los resultados obtenidos en la síntesis y evaluación de éstos y otros nuevos derivados como generadores de  $^1\text{O}_2$ , así como de dos FSP (PS-3ISF y PS-4ISF), resultado de unir 3ISF y 4ISF a un poliestireno lineal p-clorometilado.

## D.II. SINTESIS DE POLIMEROS CON TRI- Y TETRA-YODOSUCCINILFLUORES CEINA

La unión covalente de 3ISF y 4ISF a un poliestireno p-clorometilado lineal se ha realizado, como con RB y EO, por reacción entre el grupo carboxilato de cada colorante y los grupos p-clorometilos del polímero. La unión éster no afecta al cromóforo xanténico.

Como ocurría con la reacción entre RB y los poliestirenos p-clorometilados, cuando se emplea un exceso de 4ISF frente a los grupos p-clorometilos se obtiene un FSP insoluble. Continuando con la experiencia adquirida en la síntesis de polímeros PS-RB, se realizaron reacciones en las que la relación molar colorante-grupos  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  era de 0,6. Las condiciones de reacción y las características de los FSP resultantes se resumen en la Tabla 7. El contenido de colorante incorporado al polímero aumenta con la concentración de los reactivos, para el mismo tiempo de reacción (24 horas). Se ha conseguido que un 22 % de los grupos  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  reaccionen, es decir, que un 1,1 % de los anillos aromáticos en la cadena polimérica posea una molécula de colorante. Este valor se determinó espectrofotométricamente en DMF, empleando como referencia el espectro del colorante libre en el mismo disolvente, donde está ionizado en el grupo fenol. Merece destacarse que la cantidad de 4ISF anclado es el doble de la que,

bajo las mismas condiciones experimentales y con el mismo polímero, se consigue con RB (ver Tabla 4). Así pues, la hipótesis que indujo a anclar derivados halogenados de succinilfluoresceína se ha visto confirmada por los resultados experimentales aquí obtenidos. Este significativo resultado es consecuencia de la menor rigidez de la cadena alifática unida a la posición 9 del grupo xanténico en los derivados de succinilfluoresceína, que hace al colorante más accesible a los centros reactivos, es decir, a los grupos clorometilos.

Tabla 7. Condiciones de reacción y características de los FSP obtenidos en la unión de 3ISF y 4ISF a un poliestireno p-clorometilado.

POLIMERO	4ISF mg ( $\mu$ mol)	PSCH <sub>2</sub> Cl 4,9% <sup>1</sup> mg ( $\mu$ mol) <sup>2</sup>	$\frac{[4ISF]}{[-CH_2Cl]}$	M.C.P. <sup>3</sup> Colorante (%)	Contenido <sup>4</sup> Colorante en FSP (%)	$\gamma^5$ (%)
PS-4ISF-0.1	14 (18)	60 (28)	0,64	3,1	0,13	3
PS-4ISF-0.3	31 (39)	138 (65)	0,60	2,9	0,30	6
PS-4ISF-1.1	70 (89)	315 (147)	0,61	3,0	1,1	22
PS-3ISF-1.1	36 (54)	193 (89)	0,61	3,0	1,1	22

<sup>1</sup> % molar de unidades p-clorometilostirénicas en el polímero

<sup>2</sup>  $\mu$ moles de " " " " "

<sup>3</sup> M.C.P. = Máximo contenido posible de colorante en el FSP (% molar)

<sup>4</sup> % molar de unidades estirénicas con colorante anclado

<sup>5</sup>  $\gamma = \frac{\text{Contenido de colorante en el FSP}}{\text{Contenido de } -CH_2Cl \text{ en el polímero inicial}}$

D.III. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE OXIGENO  
SINGLETE

---

Tanto los colorantes libres como los anclados a polímeros lineales se han evaluado mediante la determinación de los valores de  $\Phi^1O_2$ . Se empleó RB como referencia, en disolución de DMF y en presencia de DPIBF como aceptor de oxígeno singlete.

El procedimiento experimental seguido ha sido el mismo que se ha empleado para determinar los  $\Phi^1O_2$  de RB y EO. Al aplicar la ecuación (22) anteriormente deducida:

$$Z \equiv c_o \cdot (1-y) - \beta \cdot \ln y = \frac{I_o F}{v} \cdot \Phi^1O_2 \cdot t$$

a los datos experimentales, se obtienen los resultados que aparecen en la Figura 34. Los valores de  $\Phi^1O_2$  deducidos de estos resultados aparecen en la Tabla 8. Como puede comprobarse, el rendimiento en la producción de oxígeno singlete aumenta, entre los colorantes libres no anclados, al aumentar el número de halógenos o su peso atómico, como consecuencia del conocido efecto del "átomo pesado" que favorece el cruce intersistema.

El colorante 4ISF posee un valor relativamente alto, 0,44, pero algo inferior al de fluoresceína tetrayodada (Eritrosina), 0,54, determinado simultáneamente. Esta diferencia representa la contribución del anillo aromático en posición 9 presente en Eritrosina a la producción de oxígeno singlete.

El producto 4BrSF tiene un valor del  $\Phi^1O_2$  inferior, de modo similar a lo que experimentalmente se observa si se comparan Eritrosina (0,54) y Eosina (0,32)<sup>(30c)</sup>.

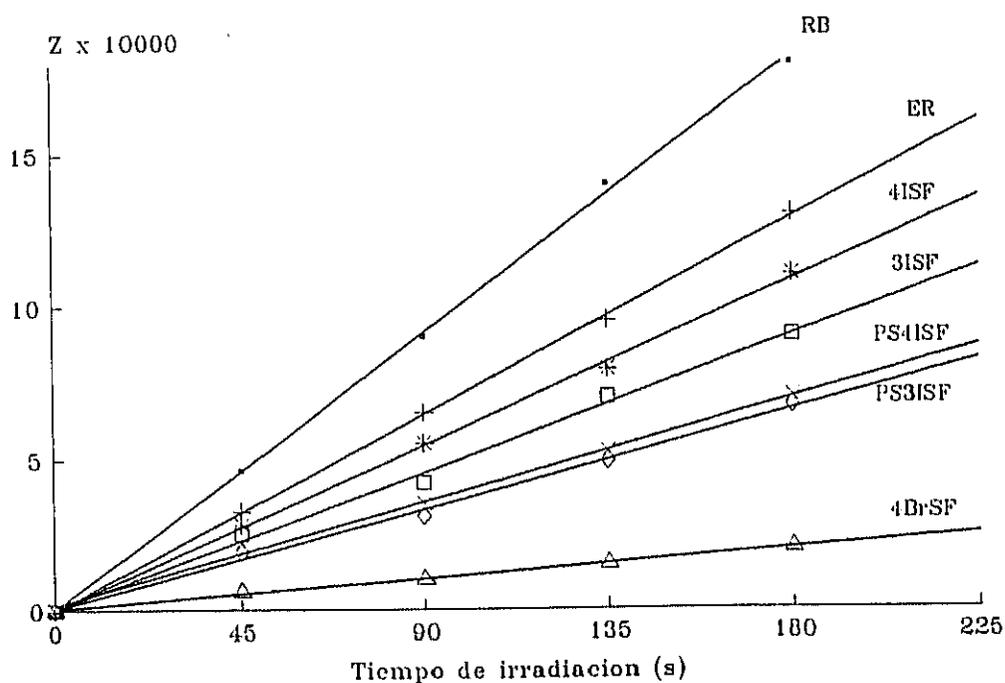


Figura 34. Representación gráfica de los resultados experimentales obtenidos en la evaluación como generadores de  $^1O_2$  de los derivados halogenados de SF libres y anclados a un polímero. Como comparación se incluyen RB y Eritrosina (ER).

Tabla 8. Rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete de los derivados halogenados de SF, libres y anclados a un polímero, así como de los ésteres bencílicos modelos.

SENSIBILIZADOR	$\lambda$ max	$\Phi ^1O_2$
2ISF	536	0,30
3ISF	539	0,41
4ISF	545	0,44
4BrSF	538	0,13
2ISF-Bn	536	0,19 (30b)
3ISF-Bn	540	0,38
4ISF-Bn	548	0,40
4BrSF-Bn	538	0,14 (30b)
PS-3ISF-1.1	539	0,33
PS-4ISF-1.1	546	0,34

Los ésteres bencílicos considerados como estructuras modelos de los FSP poseen valores de  $\Phi^1O_2$  semejantes a los de los respectivos colorantes libres, por lo que la esterificación del grupo carboxilo no parece influir su comportamiento como fotosensibilizador, al igual que no influía en RB ni en EO. Una excepción es el ester bencílico 2ISF-Bn que posee un valor de  $\Phi^1O_2$  notablemente más bajo de lo esperado<sup>(30b)</sup>.

Los colorantes poliméricos PS-3ISF-1.1 y PS-4ISF-1.1 presentan valores de  $\Phi^1O_2$  de 0,33 y 0,34, respectivamente, algo inferiores a los de los colorantes libres y sus ésteres bencílicos. Este es el resultado esperado si se tiene en cuenta que existe una alta concentración local de cromóforo dentro del volumen ocupado por la macromolécula<sup>(47)</sup> lo cual da lugar a la formación de agregados, con menores valores de  $\Phi^1O_2$ . Un fenómeno similar se observó en la evaluación de los PS-RB. Dentro de nuestro mismo grupo de trabajo se continúan los estudios para conocer más a fondo este comportamiento. En cualquier caso, estos colorantes poliméricos puede ser calificados como buenos sensibilizadores, ya que sus valores de  $\Phi^1O_2$  son incluso algo superiores al del conocido fotosensibilizador Eosina.

#### D. IV. FOTOESTABILIDAD

Para el estudio de la fotoestabilidad de los colorantes 2ISF, 3ISF, 4ISF y de las formas poliméricas PS-3ISF y PS-4ISF se hizo necesario emplear condiciones de irradiación muy diferentes de las utilizadas en la determinación de los  $\Phi^1O_2$ , ya que en estos últimos ensayos se comprobó que, no sólo durante el tiempo de irradiación utilizado, sino en tiempos considerablemente superiores, no se observó variación alguna en los correspondien-

tes espectros de absorción.

Por estas razones, para estudiar la fotoestabilidad se hizo necesario irradiar con mucha mayor intensidad de luz y empleando todas las longitudes de onda UV-visible emitidas por una lámpara de xenon de alta presión de 500 W. Bajo estas condiciones se realizaron dos tipos de ensayos: en primer lugar, un estudio comparativo de la fotoestabilidad de los tres derivados yodados entre sí, con respecto a RB; por otro lado, se comparó la fotoestabilidad de los colorantes poliméricos PS-4ISF-1.1 y PS-3ISF--1.1 con la de los respectivos colorantes libres. La determinación se realizó midiendo, de tiempo en tiempo, la absorbancia en el máximo del espectro visible de disoluciones en DMF con la misma absorbancia inicial.

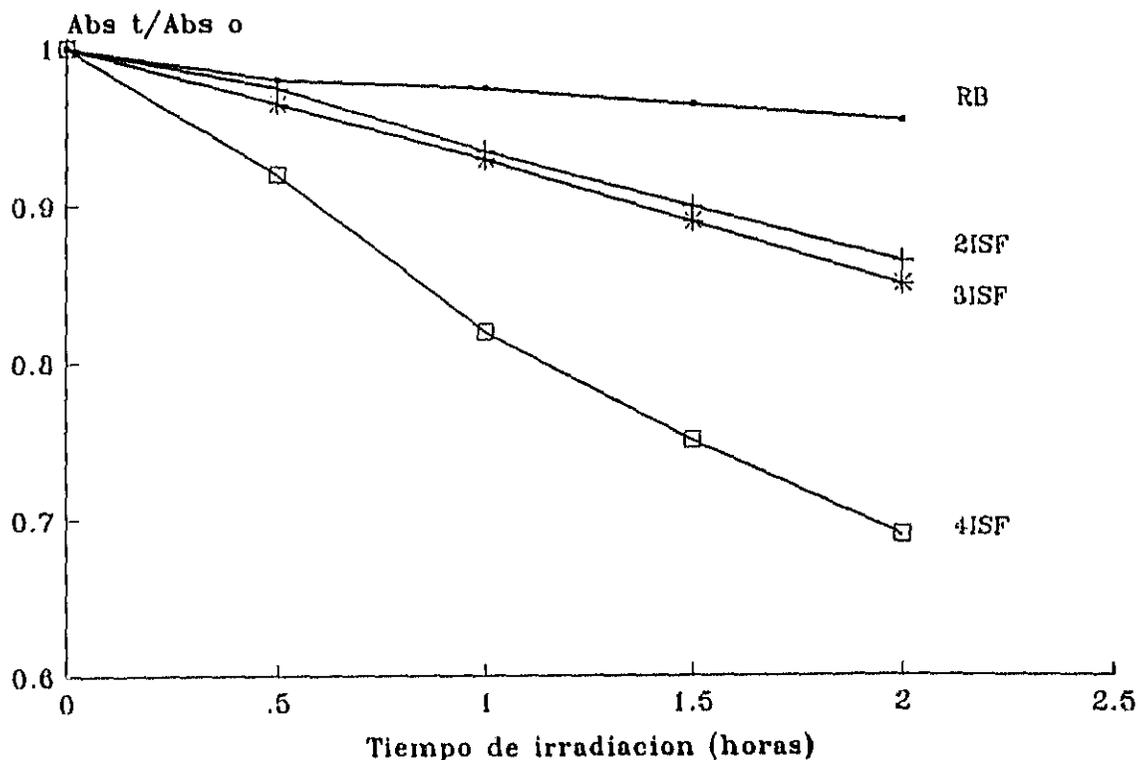


Figura 35. Fotodecoloración comparativa de RB y de los derivados yodados de SF.

En la Figura 35 se representa frente al tiempo de exposición el cociente entre la absorbancia a tiempo  $t$ ,  $A_t$ , y la absorbancia inicial  $A_0$ , medidas en el máximo en el visible de cada disolución en DMF. Parece evidente que la velocidad de degradación aumenta con el número de yodos presentes en la estructura xántenica de SF. No obstante, el colorante tetrayodado RB presenta mayor fotoestabilidad que cualquiera de los derivados yodados de SF.

Los espectros de absorción de disoluciones irradiadas de 4ISF y 3ISF muestran un desplazamiento batocrómico en sus máximos de absorción en el visible de 1-2 nm, con respecto a la correspondiente disolución sin irradiar. Por tanto, 4ISF no se transforma en 3ISF o en 2ISF, por pérdida de átomos de yodo, ya que en ese caso el máximo de 4ISF ( $\lambda_{\max}$  DMF = 544 nm) se desplazaría a longitudes de onda menores, que correspondería a las de 3ISF ( $\lambda_{\max}$  = 537 nm) o 2ISF ( $\lambda_{\max}$  = 533 nm) (Figura 32). La fotodegradación no debe de seguir, por tanto, una ruta de sucesivas pérdidas de átomos de yodo, aunque el menor número de yodos produce una mayor estabilidad. Según el análisis cromatográfico de una muestra de 4ISF, irradiada durante 3 horas, se llegó a una mezcla compleja de productos, que no se pudo analizar. En RB, el anillo aromático en la posición 9 de la estructura xántenica debe conferir mayor fotoestabilidad a la molécula que el grupo propanoico en 4ISF.

En cuanto a los FSP, el resultado más significativo que se desprende de los resultados de la Figura 36 es la mayor estabilidad de los colorantes anclados, con respecto a la de los colorante libres con el mismo número de yodos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para RB y EO, confirmándose así la mayor estabilidad relativa de los colorantes xántenicos cuando se encuentran unidos a un soporte polimérico.

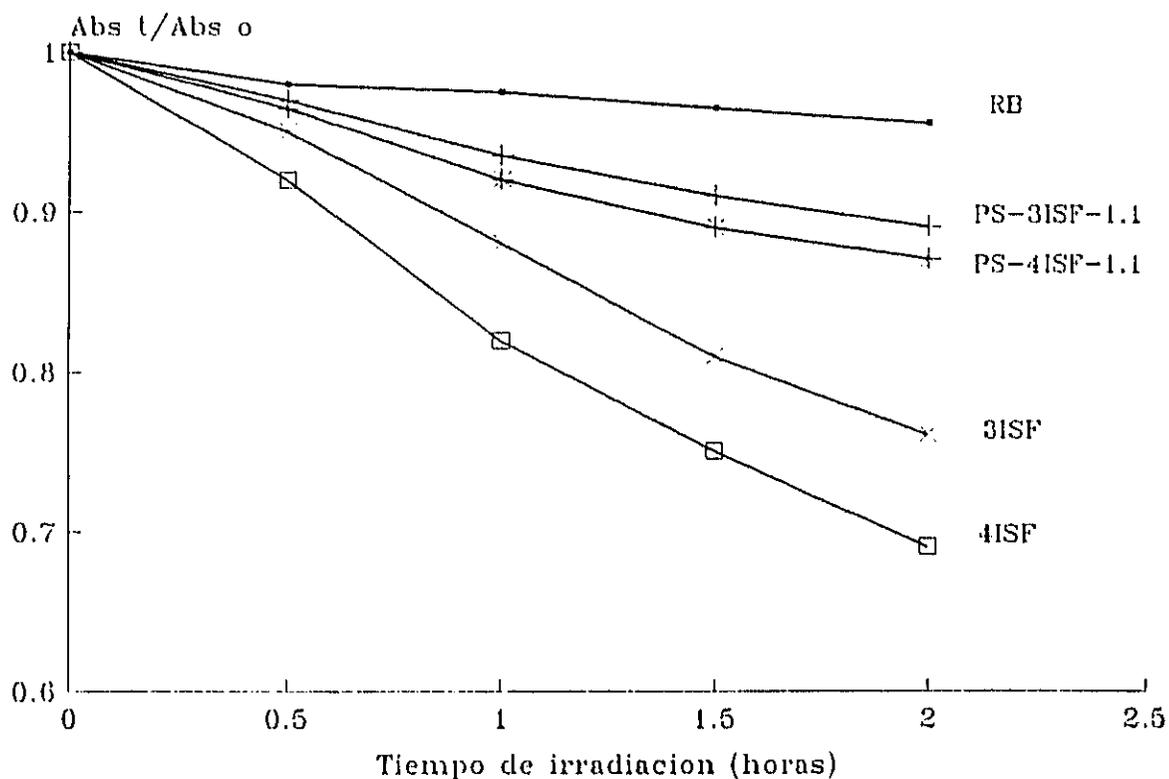


Figura 36. Fotoestabilidad comparativa de los colorantes poliméricos PS-4ISF-1.1 y PS-3ISF-1.1 con la de sus respectivos colorantes libres.

#### D.V. PARTE EXPERIMENTAL

Las técnicas empleadas para la caracterización de los ésteres bencílicos y FSP de los derivados halogenados de SF han sido las mismas que las descritas en la Parte Experimental del capítulo anterior (C.VII.1).

Los colorantes 2ISF, 3ISF, 4ISF y 4BrSF se obtuvieron por otros autores de nuestro grupo<sup>(30b,d)</sup>.

#### D.V.1. OBTENCION DE ESTERES BENCILICOS

Se siguieron dos procedimientos distintos<sup>(30b)</sup>, dependiendo del derivado halogenado a esterificar: uno en medio ácido, para el 2ISF, y otro en medio básico, para 3ISF, 4ISF y 4BrSF. En ningún producto se consiguió un microanálisis correcto, ya que absorben moléculas de disolvente y se descomponen cuando se intentan eliminar. Sin embargo, aparecen puros por TLC y sus espectros <sup>1</sup>H RMN no presentan impurezas de otros colorantes. Los productos se consideraron adecuados para los fines perseguidos en este trabajo.

##### Medio ácido:

Se disolvieron 0,2 moles de 2ISF en 10 ml de ácido sulfúrico acuoso al 73 % y se añadieron 20 ml de alcohol bencílico. La disolución se agitó a temperatura ambiente 10 minutos, se vertió sobre 100 ml de agua, se añadió disolución saturada de carbonato sódico hasta pH 9 y la mezcla se extrajo con tres fracciones de 50 ml de éter dietílico, para extraer el alcohol bencílico. El producto de reacción se precipitó de la fase acuosa por adición en frío de ácido clorhídrico concentrado. El precipitado se filtró, se lavó con agua y se secó.

##### Medio básico:

Se disolvieron 0,2 mmoles de producto a esterificar en 40 ml de acetona y se añadieron 0,3 mmoles (40 mg) de carbonato potásico con 0,3 mmoles de cloruro de bencilo y 1 ml de H<sub>2</sub>O. Las mezclas se calentaron a reflujo con agitación. A las 24 horas

(para 3ISF y 4ISF) o a los 5 días (para 4BrSF) se había completado la reacción, y el producto inicial no era observable por TLC. Entonces se enfrió cada mezcla, se evaporó el disolvente y se pasó el producto a través de una columna cromatográfica eluyendo sucesivamente con cloroformo, para arrastrar el cloruro de bencilo, y después con etanol del 96 %, para hacer correr el éster correspondiente. Una vez aislado, se cristalizó de cloroformo-hexano.

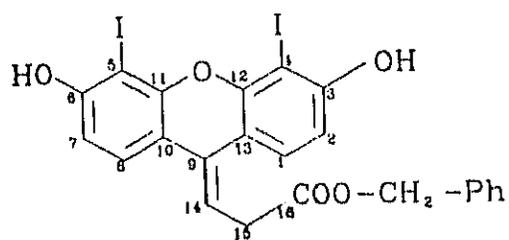
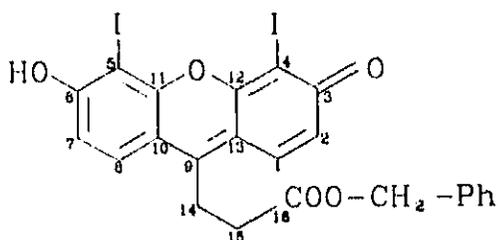
D.V.1.1. Ester bencílico de 4,5-diyodosuccinilfluoresceína  
(2ISF-Bn)

Espectro visible (DMF): 502h, 536 nm.

IR : 3450 ( $\nu$  OH), 1735m ( $\nu$  CO éster), 1630m, 1590mf, 1480mf, 1440mf, 1380f, 1300mf, 1160mf, 1125mf, 820d  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): forma etilénica, 3,35 (d,  $J=6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -15), 5.15 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  bencílico), 5.73 (t,  $J=6.8$  Hz, 1H, H-14), 6.80 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H, H-2 y H-7), 7.13-7.37 (m, 5H, Ph), 7.45 (d,  $J=8.6$  Hz, 1H, H-1), 7.49 (d,  $J=8.6$  Hz, 1H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C}$  RMN (DMSO- $d_6$ ): forma etilénica, 34.4 (C-15), 66.0 ( $\text{CH}_2$ ), 74.4 (C-4), 75.0 (C-5), 110.3 (C-2), 115.0 (C-7), 113.4 (C-10), 113.6 (C-14), 117.0 (C-13), 124 (C-1), 126.8 (C-9), 127.5 (C-8), 128.1-128.7 (Ph), 151.5 (C-12), 153.2 (C-11), 158.1 (C-3), 158.3 (C-6), 171.3 (C-16) ppm.



D.V.1.2. Ester bencílico de 2,4,5-triyodosuccinilfluoresceína (3ISF-Bn)

Espectro visible (DMF): 498h, 540 nm.

IR: 3500a ( $\nu$  OH), 1735m ( $\nu$  CO éster), 1620m, 1560f, 1450mf, 1420f, 1390f, 1350f, 1290f, 1170f, 1070f, 750d  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 2.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -15), 3.50 (solapada con la señal del agua,  $\text{CH}_2$ -14), 5.05 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  bencílico), 6.63 (d,  $J=9.0$  Hz, 1H, H-7), 7.32 (m, 5H, Ph), 7.75 (d,  $J=9.0$  Hz, 1H, H-8), 8.40 (s, 1H, H-1) ppm.

D.V.1.3. Ester bencílico de 2,4,5,7-tetrayodosuccinilfluoresceína (4ISF-Bn)

Espectro visible DMF: 514h, 548 nm.

IR : 3400a ( $\nu$  OH), 1730m ( $\nu$  CO éster), 1615f, 1550mf, 1450mf, 1390mf, 1350mf, 1250m, 1160m, 1030m, 750  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): forma quinonoide, 2.67 (t,  $J=7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -15), 3.39 (m,  $\text{CH}_2$ -14, parcialmente solapada bajo señal del agua), 5.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  bencílico), 7.26-7.33 (m, 5H, Ph), 8.31 (s, 2H, H-1 y H-8) ppm.

$^{13}\text{C}$  RMN (DMSO- $d_6$ ): forma quinonoide, 22.2 (C-14), 34.3 (C-15), 66.0 ( $\text{CH}_2$ ), 76.2 (C-4 y C-5), 94.5 (C-2 y C-7), 115.5 (C-10 y C-13), 128.0-128.6 (Ph), 136.6 (C-1 y C-8), 149.5 (C-9), 156.5 (C-11 y C-12), 168.9 (C-3 y C-6), 171.4 (C-16) ppm.

D.V.1.4. Ester Bencílico de 2,4,5,7-Tetrabromosuccinilfluoresceína (4BrSF-Bn)

Espectro visible (DMF): 504h, 538 nm.

IR : 3400a ( $\nu$  OH), 1730 ( $\nu$  CO éster), 1620m, 1550f, 1460mf, 1260m, 1160m, 760d  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): forma quinonoide, 2.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -15), 3.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -14), 5.06 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  bencílico), 7.32 (s, 5H, Ph), 8.15 (s, 2H, H-1 y H-8) ppm.

$^{13}\text{C}$  RMN (DMSO- $d_6$ ): forma quinonoide, 22.2 (C-14), 34.6 (C-15), 65.9 ( $\text{CH}_2$ ), 99.2 (C-4 y C-5), 108.6 (C-2 y C-7), 119.1 (C-10 y C-13), 128.0-128.4 (Ph), 135.9 (C-1 y C-8), 151.1 (C-9), 152.9 (C-11 y C-12), 168.4 (C-3 y C-6), 171.4 (C-16) ppm.

Masas (m/z):  $\text{M}^+$  no es observable, 529 (M- $\text{CH}_2\text{Ph}$ , 3), 448 (1), 370 (448-Br, 1), 314 ( $370-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 2), 221 (314- $\text{PhCH}_2$ , 1), 105 ( $\text{PhCH}_2\text{O}$ , 8), 91 (100 %).

D.V.2. SINTESIS DE POLIESTIRENOS-YODOSUCCINILFLUORESCEINAS

La síntesis de los FSP se ha realizado según el método utilizado para anclar RB y EO (Apartado C.VII.4): se disolvieron en 10 ml de DMF 315 mg de un poliestireno lineal con un contenido en grupos p-clorometilos del 4,9 % y 70 mg ( $8,9 \cdot 10^{-5}$  moles) de 4ISF. Se añadieron 50 mg de carbonato potásico y la mezcla se calentó a 60°C en la oscuridad, con agitación, durante 24 horas. Al cabo de este tiempo se enfrió y se filtró, para eliminar el

carbonato potásico en exceso. Las trazas de 4ISF sin reaccionar y otros subproductos de bajo peso molecular se separaron por ultrafiltración. La disolución concentrada se lavó de forma semicontínua con dimetilacetamida y se ultrafiltró, repitiendo el proceso hasta que el disolvente de lavado era incoloro (comprobado espectrofotométricamente). El colorante polimérico, PS-4ISF-1.1, se secó a vacío a 40°C y se purificó nuevamente disolviéndolo en 50 ml de cloroformo y precipitándolo sobre 70 ml de una mezcla etanol-agua 1:1 (v/v). Trás filtrar, el sólido se secó a vacío hasta peso constante.

El colorante polimérico producto de la reacción entre 3ISF y el mismo poliestireno lineal p-clorometilado, PS-3ISF-1.1, se obtuvo de un modo similar.

El contenido de colorante unido al polímero se determinó espectrofotométricamente en DMF, tomando como referencia el coeficiente de extinción a 554 nm,  $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a 4ISF libre. Este método es semejante al empleado para determinar contenidos de colorante en los FSP PS-RB y PS-E0.

### D.V.3. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE OXIGENO SINGLETE

Disoluciones  $10^{-5} \text{ M}$  en DMF de cada colorante libre, o en el caso de los FSP, con una concentración tal que su absorbancia en el máximo en el visible fuese similar, se irradiaron en presencia de difenilisobenzofurano, DPIBF ( $10^{-5} \text{ M}$ ) en un sistema igual al descrito en el apartado B.VI. y siguiendo el mismo procedimiento.

#### D.V.4. ENSAYOS DE FOTODECOLORACION.

Se emplearon disoluciones  $10^{-5}$  M en DMF (3 ml), de los colorantes 2ISF, 3ISF, 4ISF y RB, y de los polímeros PS-3ISF-1.1 y PS-4ISF-1.1, con una concentración equivalente en colorante, es decir, con la misma absorbancia en el máximo en el visible que el correspondiente a la disolución del colorante libre. Las disoluciones se irradiaron al aire con la lámpara de alta intensidad y en el mismo dispositivo experimental empleado en el estudio de la fotodecoloración de los PS-RB del apartado C.VII.8.1. La absorbancia de cada disolución en el máximo de absorción en el visible se midió a intervalos prefijados. Tanto en los colorantes 3ISF y 4ISF, como en sus FSP, se observó un desplazamiento del máximo de 1-2 nm hacia el rojo a lo largo de las irradiaciones.

E. FOTSENSIBILIZADORES POLIMERICOS DE TIONINA Y  
SUS DERIVADOS

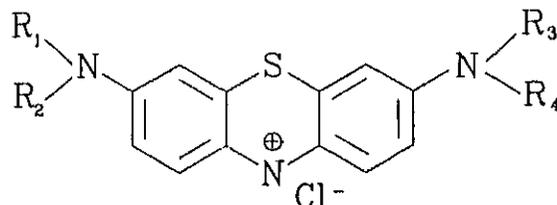
## E.I. INTRODUCCION

Siguiendo con nuestro interés en la preparación de nuevos FSP generadores de oxígeno singlete, obtenidos por unión covalente de colorantes a un poliestireno p-clorometilado lineal y soluble, nos planteamos la posible unión de colorantes tiazínicos.

Los colorantes tiazínicos poseen el núcleo de fenotiazina y son compuestos que presentan gran número de aplicaciones: generación de oxígeno singlete<sup>(59)</sup>, empleo en células fotogalvánicas<sup>(60)</sup>, obtención de materiales fotocromáticos<sup>(61)</sup>, tinción de material biológico<sup>(62)</sup>, indicadores de reacciones de oxidación-reducción<sup>(63)</sup>, etc. En este grupo se incluyen los conocidos colorantes tionina, azul de metileno, Azures, etc (Figura 37).

Aún cuando varios autores han descrito la preparación de polímeros, en su mayoría entrecruzados, a los que se encuentran unidos colorantes tiazínicos,<sup>(61,64,65,66,67)</sup> su purificación, en especial la separación de los restos de colorante sin anclar, no está adecuadamente contrastada, por lo que los estudios estructurales realizados deben aceptarse con reservas. Uno de los problemas radica en la polifuncionalidad de los colorantes de partida, que se manifiesta en reacciones de entrecruzamiento y, consecuentemente, de disminución de la solubilidad del polímero resultante, dificultando su purificación y su caracterización.

Como anteriormente se ha señalado, el empleo de polímeros lineales, solubles, facilitaría la evaluación de la capacidad para generar  $^1O_2$ , porque permitiría trabajar en disolución. Siguiendo el mismo esquema de los capítulos anteriores de esta Memoria, se decidió estudiar la unión colorante-polímero lineal empleando modelos de bajo peso molecular. Los objetivos fueron obtener deri-



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Tionina	H	H	H	H
Azure C	Me	H	H	H
Azure A	Me	Me	H	H
Azure B	Me	Me	Me	H
Azul de metileno	Me	Me	Me	Me

Figura 37: Estructuras de tionina, azul de metileno y Azures en forma hidrocioruro.

vados monosustituídos y sintetizar, posteriormente, polímeros lineales y solubles.

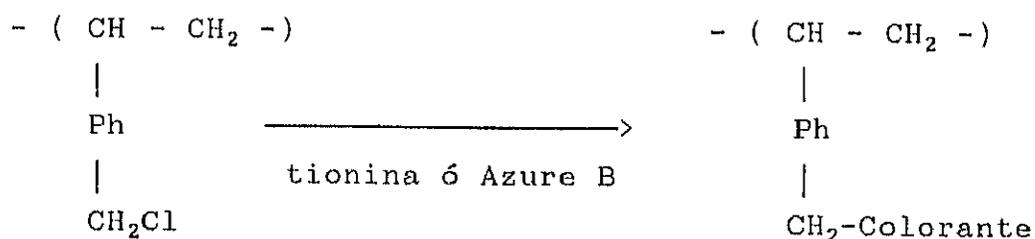
En la presente Memoria se utilizan los términos tionina, azul de metileno y Azures para las formas hidrocioruros, siempre que no se especifique lo contrario. Los términos tionol, tionolina, N-acetil-tionina y N,N'-dibenzoiltionina se emplean para las formas neutras.

## E. II. ANTECEDENTES

Como anteriormente indicamos, la unión de colorantes tiazini-

cos a soportes poliméricos entrecruzados ha sido ya estudiada por algunos autores. La mayor parte se han obtenido por reacción de grupos clorometilo o hidroximetilo con un grupo amino de alguno de los colorantes. De forma resumida, los resultados más destacados en esta línea han sido los siguientes:

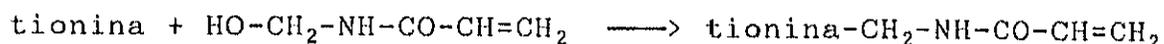
\* En 1964 Manecke<sup>(64)</sup> ancló tionina y Azure B a un poliestireno p-clorometilado entrecruzado con divinilbenceno:



Copolímero entrecruz.  
con divinilbenceno

Estudió las propiedades redox del polímero-colorante en fase heterogénea, y utilizó dicho polímero como aceptor de hidrógeno para la deshidrogenación enzimática de etanol.

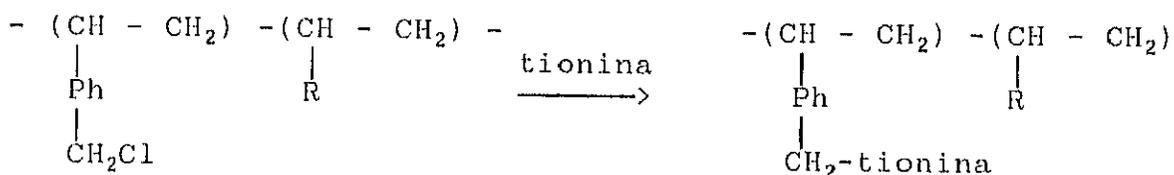
\* Posteriormente, en 1968-1973 Kamogawa<sup>(65)</sup> unió tionina a N-hidroximetilacrilamida, con posterior polimerización del grupo vinilo del monómero resultante:



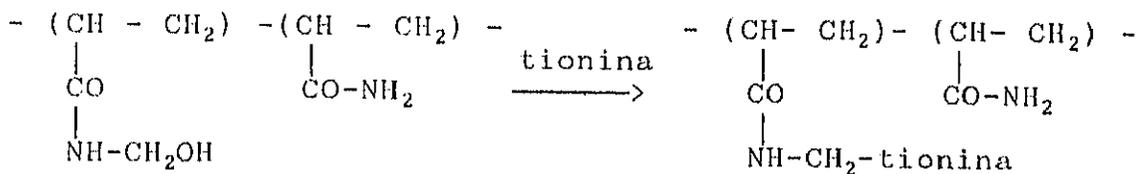
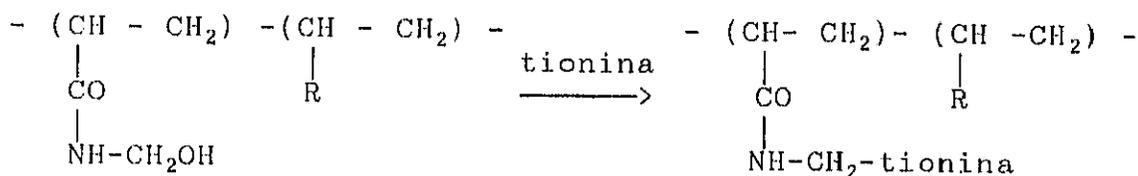
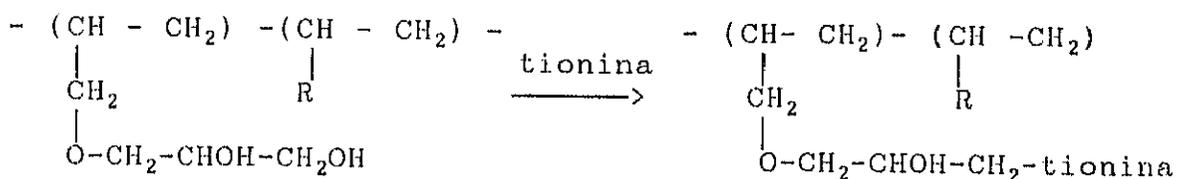
Igualmente unió estos colorantes a polímeros de poliacrilamidas, que se habían modificado previamente por reacción con for-



tilacrilamida; y la unión al copolímero de acrilamida con N-hidro-  
ximetilacrilamida, dando lugar a polímeros solubles en agua. Los  
procesos de obtención se esquematizan a continuación:

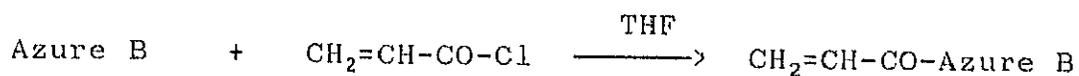


R =



Sin embargo, tampoco los polímeros anteriores fueron caracterizados, por lo que se desconoce la posición y el tipo de enlace con tionina. Tan solo se aportaron datos de la relación %C / %N, obtenida por microanálisis. Por todo ello, las anteriores estructuras, propuestas por los autores, no son en absoluto definitivas.

\* Por último, Smets, en el año 1977<sup>(66)</sup>, describió la reacción de Azure B con cloruro de acrilóilo, que condujo a un monómero que posteriormente se copolimerizó con ácido acrílico.



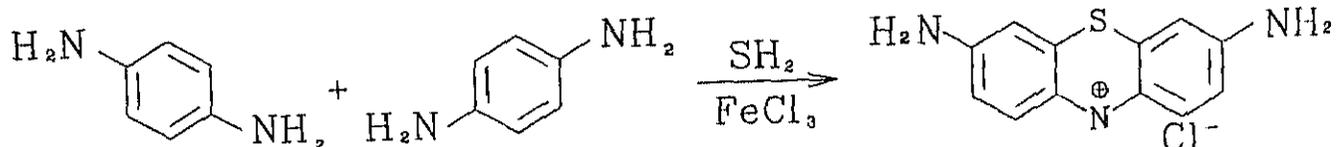
Es de destacar que la reacción de Azure B con cloruro de acrilóilo se realizó en THF, siendo el Azure B insoluble en este disolvente, como es fácilmente comprobable. Respecto a la caracterización del monómero, sólo se mencionan dos bandas de infrarrojo, que además no se asignan, sin que ello permita confirmar las estructuras del polímero y del monómero obtenidos.

No hay trabajos posteriores de importancia, que sinteticen productos con estructuras diferentes de las anteriores. En ninguno de los trabajos anteriores se describe la obtención de modelos como paso previo a la unión del colorante a monómeros o a soportes poliméricos. Los polímeros que se han descrito no hemos podido reproducirlos, incluso después de varios intentos. Por otro lado, los métodos de purificación también descritos no parecen ser los más adecuados, ya que es probable que el colorante se encuentre simplemente ocluido en la macromolécula, posiblemente mediante interacciones electrostáticas polímero-colorante.

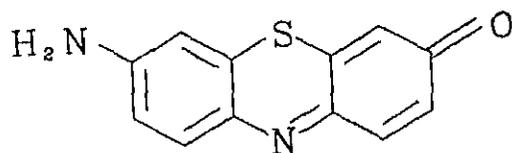
### E.III. ANALISIS DE LAS MUESTRAS COMERCIALES

Antes de comenzar con el estudio de la obtención de FSP con tionina y sus derivados, se hizo necesario analizar y purificar las muestras comerciales, para trabajar con productos lo más puros posibles y con estructura conocida.

Las muestras comerciales de los colorantes tiazínicos presentan proporciones importantes de impurezas coloreadas, que no han impedido muchas de sus actuales aplicaciones. La tionina comercial se obtiene por oxidación de una mezcla de p-feniléndiamina y sulfuro de hidrógeno con cloruro férrico en medio ácido:



No se encuentra, por tanto, impurificada por sus derivados metilados (Azures y azul de metileno), pero sí con tionolina, la impureza de mayor importancia<sup>(62)</sup>:



El Azure A comercial (tionina dimetilada asimétrica) se obtiene por oxidación parcial de azul de metileno<sup>(62)</sup> y se encuentra, por tanto, impurificado con los otros derivados tiazínicos parcial-

mente metilados, Azures B, C e incluso con tionina. El análisis por HPLC de Azure A comercial (Fluka) nos mostró la presencia de, al menos, seis compuestos principales (Figura 38). Tres de ellos fueron fácilmente identificables como tionina, azul de metileno y tionolina, por comparación por muestras patrones. Variando la longitud de onda del detector determinamos la posición del máximo de absorción de los tres picos restantes: 287, 290 y 293 nm. Su asignación se basó en suponer que la introducción de metilos en tionina ( $\lambda_{\max}$  284 nm en la fase HPLC, acetonitrilo/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  pH 2.9, 8:2, v/v), hasta llegar al derivado tetrametilado, azul de metileno ( $\lambda_{\max}$  296 nm en el mismo medio), supone un desplazamiento batocrómico de 3 nm por metilo introducido. Por tanto, los tres picos restantes pueden ser los derivados con 1, 2 y 3 metilos respectivamente. Las asignaciones se encuentran en la tabla siguiente:

Factor de capacidad K'	$\lambda_{\max}$ (nm)	nº de metilos en el colorante
1,33	284	0
1,75	287	1
2,17	290	2
2,75	293	3
3,83	296	4

El tiempo de retención en HPLC aumenta con el número de metilos en la molécula, como era de esperar. Así, el más bajo corresponde a tionina, mientras que el mayor corresponde a azul de metileno. Cuando la muestra se analiza por TLC, eluyendo con la mezcla butanol-etanol-ácido acético-agua 5:2:1:2 v/v/v/v<sup>(68)</sup>, se obtienen siete manchas que, por orden decreciente de  $R_f$ , son asig-

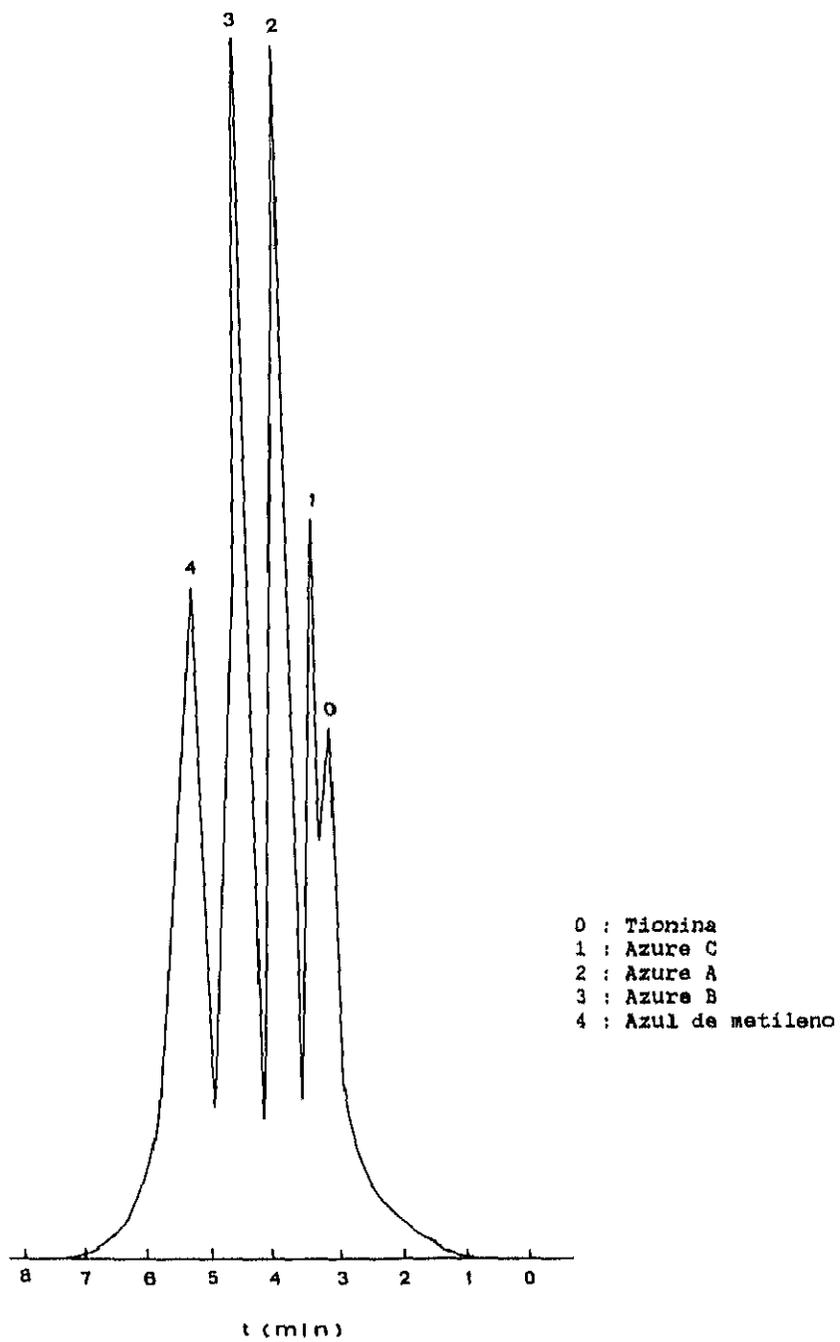


Figura 38: Análisis por HPLC de Azure A comercial. Fase acetonitrilo/ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  pH 2.9, 8:2, v/v.

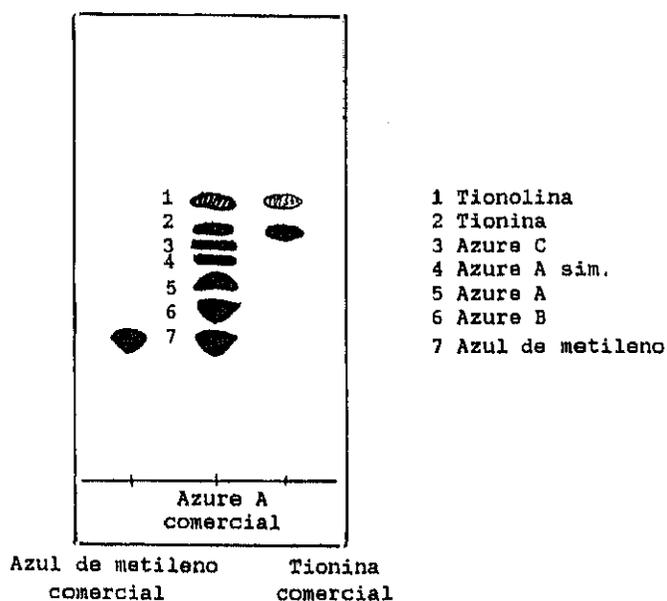


Figura 39: Análisis por TLC de Azure A comercial y de muestras comerciales de azul de metileno (izquierda) y tionina (derecha). Eluyente: butanol-etanol-ác.acético-agua (5:2:1:2 v/v/v/v)

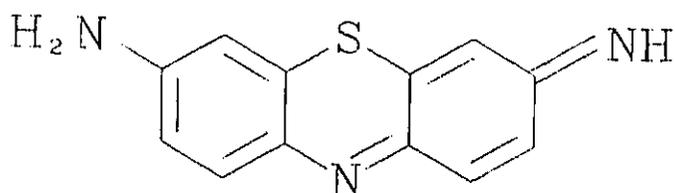
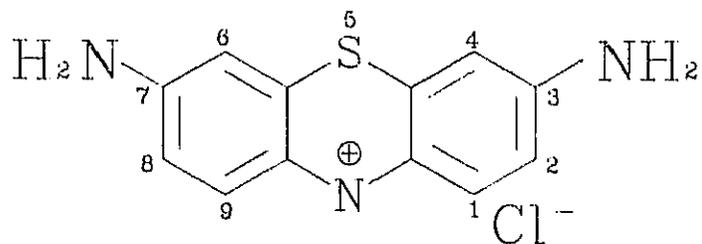
nables a tionolina, tionina, Azures (monometilado, dimetilado simétrico y asimétrico, y trimetilado) y azul de metileno (Figura 39). El producto que más corre en TLC es tionolina, y el que menos azul de metileno.

### E.III.1. PURIFICACION DE TIONINA

La separación de tionina de los restos de tionolina se logró por extracción del producto comercial con acetato de etilo (soxhlet) o por precipitación sobre acetona de una disolución de tionina en DMF.

El espectro  $^1\text{H}$  RMN de tionina hidrocloreuro corresponde a una estructura simétrica en la que los hidrógenos H-1, H-2 y H-4 son

idénticos a los H-9, H-8 y H-6, respectivamente:



La forma neutra de tionina se aisló mediante extracción con acetato de etilo de una disolución de tionina hidrocioruro en hidróxido sódico acuoso. La forma neutra posee un grupo amino y otro imino por lo que la molécula ya no es simétrica, según se observa en su espectro  $^1\text{H}$  RMN: los 6 protones aromáticos dan lugar a seis señales diferentes.

#### E.III.2. PURIFICACION DE AZURES A Y B.

Se intentó separar el Azure A puro de una muestra comercial por precipitación, solubilizando las impurezas mediante la variación del pH de su disolución acuosa, pero no se logró ninguna separación apreciable. Tampoco se consiguió separar extrayendo con distintos disolventes orgánicos la forma neutra de Azure A, obtenida alcalinizando su disolución acuosa.

El método que se encontró más adecuado para el aislamiento del Azure A puro a partir de la mezcla comercial fue la cromatogra-

fía en columna, utilizando ácido acético al 10% en agua / ácido fórmico 95:5 v/v como eluyente<sup>(68)</sup>.

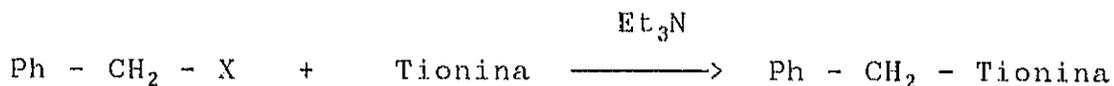
El Azure B de la casa Aldrich, obtenido seguramente por síntesis directa, es cromatográficamente puro, por lo que se utilizó directamente.

#### E.IV. ENSAYOS PARA ANCLAR COLORANTES TIAZINICOS A POLIESTIRENOS p-CLOROMETILADOS.

##### E.IV.1. ENSAYOS PARA OBTENER MODELOS CON TIONINA.

Siguiendo la línea anteriormente descrita de unir colorantes xanténicos a poliestirenos p-clorometilados, se decidió inicialmente ensayar la unión de tionina al mismo tipo de polímero.

Como modelo se intentó obtener el derivado N-bencilado de tionina:



X = Cl, Br, I

La reacción se ensayó en medio básico con diferentes halogenuros de bencilo (cloruro, bromuro y yoduro) en DMF y en dimetilacetamida, y bajo diferentes condiciones experimentales, sin que

en ningún caso se detectara (por HPLC o TLC) el buscado derivado monobencilado de tionina, ni ningún otro producto.

#### E.IV.2. ANCLAJE DE TIONINA.

A pesar de no haber obtenido el modelo monomérico anterior, se ensayó la reacción directa de tionina con poliestireno p-clorometilado lineal, utilizando condiciones semejantes a las descritas en la bibliografía<sup>(67)</sup>, operando con fuerte exceso de colorante respecto a los grupos clorometilos ( $\gg 10$ ). Bajo estas condiciones se pretendía impedir que la tionina reaccionase por los dos grupos aminos, evitando así el entrecruzamiento del polímero y la consiguiente pérdida de solubilidad.

Comenzamos llevando a cabo una serie de reacciones en las que únicamente se varió la relación molar  $[TH]/[-CH_2Cl]$  (Tabla 9). Las reacciones se realizaron en DMF, en presencia de trietilamina, calentando a  $60^\circ C$  durante 45 horas en la oscuridad. Cuando la relación  $[TH]/[-CH_2Cl]$  es inferior a 29 no se observó reacción, obteniéndose un polímero incoloro. En cambio, cuando la relación es 29 o mayor se observó por TLC la formación de un polímero ligeramente coloreado de azul aunque una vez aislado, tras su purificación, resultó ser insoluble.

Este resultado nos llevó a la conclusión de que, a pesar de la baja reactividad de tionina con grupos p-clorometilos, es posible obtener polímeros insolubles con colorante anclado, con posible entrecruzamiento a través de la estructura tiazínica. Una prueba de este entrecruzamiento fue la difícil eliminación del exceso de tionina sin reaccionar en el polímero final.

Tabla 9. Ensayos para anclar tionina y Azure comercial a un poliestireno p-clorometilado.

Reacción	Tionina g (mmol)	(%) <sup>1</sup>	PSCH <sub>2</sub> Cl mg (mmol) <sup>2</sup>	$\frac{[TH]}{[PhCH_2Cl]}$	Polímero final
T-1	0,87 (3,3)	7	150 (0,10)	33	Insoluble*
T-2	2,21 (8,4)	13	250 (0,29)	29	Insoluble
T-3	0,63 (2,4)	7	150 (0,10)	24	No reacciona
T-4	0,39 (1,5)	7	150 (0,10)	15	No reacciona
T-5	0,56 (2,1)	13	120 (0,14)	15	No reacciona
T-6	0,23 (0,9)	7	166 (0,11)	8	No reacciona
T-7	0,18 (0,7)	13	120 (0,14)	5	No reacciona
T-8	0,08 (0,3)	7	166 (0,11)	3	No reacciona
Azure					
Az-1	1,04 (3,5)	13	229 (0,27)	13	No reacciona
Az-2	0,54 (1,8)	13	229 (0,27)	7	No reacciona
Az-3	0,30 (1,0)	5	200 (0,10)	10	No reacciona

<sup>1</sup> % molar de unidades p-clorometilrestirénicas  
<sup>2</sup> moles de " "

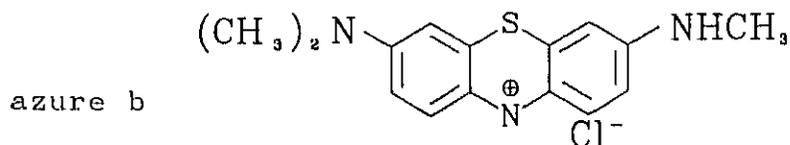
\* Este polímero, PS-T1, purificado por ultrafiltración y sin eliminar el disolvente, se utilizó en la determinación de  $\delta^{18}O_2$

Buscando activar los grupos p-clorometilos, se trató un poliestireno p-clorometilado con trietilamina, con objeto de formar la sal de amonio cuaternaria que, posteriormente, pudiese reaccionar con tionina intercambiando el grupo amonio cuaternario. Sin embargo la reacción no dió ningún resultado positivo.

#### E.IV.3. ENSAYOS DE ANCLAJE DE AZURES A Y B.

Se ensayó a continuación la reacción de poliestireno clorometilado con Azure A, el derivado de tionina con un grupo amino dimetilado, operando en DMF, utilizando Azure A comercial, con trietilamina como catalizador, y con relaciones molares [Az A]/[-CH<sub>2</sub>Cl] de 6 y 12, pero no se observó reacción.

Se ensayó también la reacción con Azure B, molécula que posee un grupo amino dimetilado y el otro monometilado y, por

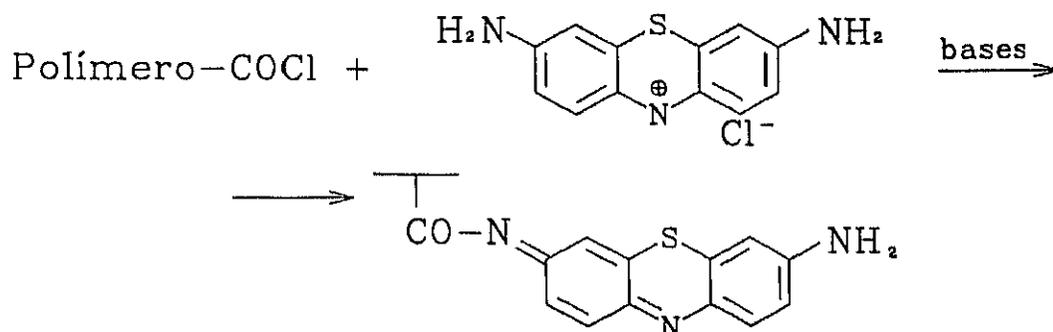


consiguiente, en principio, incapaz de entrecruzar el polímero, al no poder reaccionar por dos grupos funcionales. Tampoco en este caso se consiguió la alquilación; únicamente se obtuvieron productos de degradación del colorante de partida y de la pérdida de sucesivos grupos metilos, como se comprobó por HPLC. Esta degradación también se detectó en azul de metileno, derivado tetrametilado de tionina, sin grupos NH libres. Así, al calentar azul de metileno a 60°C en DMF, en presencia de trietilamina, se observó la formación de varios productos, ninguno mayoritario, entre los que se identificaron por TLC y HPLC los derivados trimetilado, dimetilado (simétrico y asimétrico), y tionolina (producto de hidrólisis parcial). Con este ensayo se confirmó la mayor inestabilidad de los colorantes tiazínicos metilados, en medio básico, con respecto a tionina. Para que se descomponga tionina es necesario calentarla en una disolución de NaOH al 5%.

#### E.V. ENSAYOS PARA ANCLAR TIONINA A POLIMEROS CON GRUPOS CARBOXILO O CLORURO DE ACIDO

Debido a los negativos resultados encontrados en la alquilación de tionina y sus derivados, se estudió su reacción con cloruro de acetilo, buscando obtener un modelo con un enlace amida por el

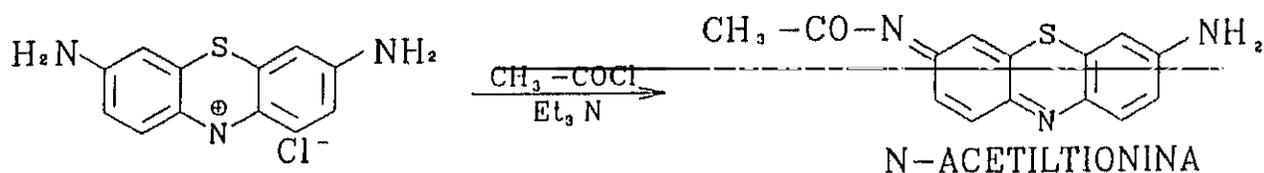
grupo amino del colorante. La matriz polimérica a la que se anclaría el colorante debería tener, por tanto, grupos cloruro de ácido en su estructura.



En la bibliografía se ha descrito la amida obtenida por reacción con cloruro de acrililo<sup>(61)</sup>. Esta molécula presenta el inconveniente de su posible polimerización por el doble enlace, al ser sintetizada.

#### E.V.1. ACETILACION DE TIONINA.

Para acetilar tionina con cloruro de acetilo se siguió el procedimiento descrito para su reacción con cloruro de acrililo<sup>(61)</sup>,



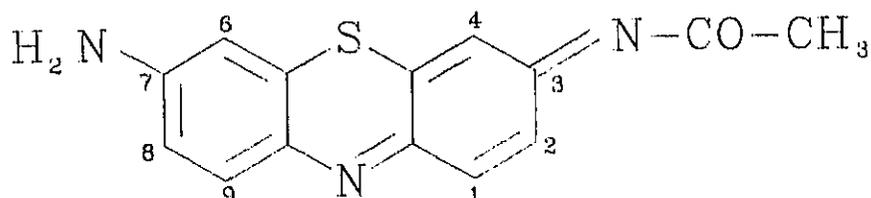
La reacción se realizó en DMF a 0°C con un exceso de cloruro de acetilo, empleando una relación molar de cloruro de acetilo/tionina de 8/3. A una disolución de tionina en DMF, en presencia de trietilamina, se le añadió cloruro de acetilo. Al cabo de dos horas de reacción, la tionina de partida había desaparecido, detectándose dos productos por HPLC. Uno de ellos, de color azul-negro, quedó en la fase acuosa al verter la masa de reacción sobre acetato de etilo-agua. Al disminuir la proporción molar cloruro de acetilo/tionina a valores de 1 apareció menos producto azul-negro y más proporción relativa del otro producto, según se observo por TLC.

La cromatografía en capa fina demostró que el rendimiento de la reacción en el segundo producto se incrementa notablemente invirtiendo el orden de adición de los reactivos. La mejora del rendimiento se mantiene trabajando en exceso de cloruro de acetilo, con relaciones molares de cloruro de acetilo/tionina de 11/1. Así, la adición de una disolución de tionina (0,38 mmoles) en DMF sobre una mezcla de cloruro de acetilo (4,2 mmoles) y trietilamina (11,8 mmoles) en DMF a 0°C dio un rendimiento del 60% en el derivado monoacetilado.

El producto de reacción mayoritario se separó mediante cromatografía en columna de alúmina (eluyente: cloroformo-etanol 9:1 v/v). Su purificación se vio dificultada por su comportamiento cromatográfico, similar al de tionolina. La similitud se mantiene también en los espectros de absorción a distintos pH's, tanto en la forma, como en las posiciones de los máximos de absorción.

La estructura de este derivado no se ha podido establecer de modo inequívoco. Sin embargo, hay datos espectroscópicos que orientan a una acetilación del grupo imino en tionina:

## N-acetiltionina



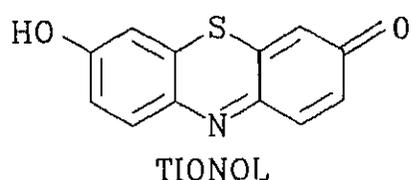
Así, como ya se ha dicho, el espectro UV-visible es muy similar al de tionolina, indicando la presencia de la misma conjugación. El espectro IR no presenta banda de amida I (hacia  $1670\text{ cm}^{-1}$ ), pero tiene una banda fuerte, hacia  $1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuible al sistema conjugado, también presente en los espectros de tionina, tionolina y tionol.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN tiene 6 señales de protones aromáticos, en casi las mismas posiciones que tionina. Así como un singlete, que integra por tres protones, a  $2,08\text{ ppm}$ , asignable al metilo del grupo acetilo. Si el acetilo hubiera sustituido un H del grupo  $\text{NH}_2$  de tionina, sería de esperar que los H aromáticos en orto sufriesen un desplazamiento del orden de  $0,9\text{ ppm}$  a campo más bajo, por el efecto anisotrópico del carbonilo. En cambio la sustitución en el grupo imino no debe producir grandes cambios en el espectro. No se han encontrado datos sobre la influencia de un grupo acetilo en el desplazamiento químico de los H en orto en imino-p-quinonas, aunque es de esperar que esta influencia dependa de la proximidad entre los grupos CO y los H en orto. Una conformación antiperiplanar en los enlaces  $=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ , la más probable, no ejercería ninguna influencia. La relación de integrales protones aromáticos/ protones del metilo indica que ha entrado un solo grupo acetilo en la tionina.

El espectro de masas no aportó más información, porque el pico molecular (a  $m/z$  269) no era observable, siendo el resto del espectro muy parecido al de tionolina ( $M^+$  228), excepto por la presencia en el primero de una señal intensa a  $m/z$  43, del resto  $\text{CH}_3\text{CO}$ . La presencia del grupo N-acetilo se comprobó por hidrólisis ácida, ya que aparecieron tionina libre y tionolina, detectados por cromatografía, como resultado de la ruptura de los enlaces  $=\text{N}-\text{CO}-$  y  $-\text{C}=\text{N}-$  (ver siguiente apartado).

#### E.V.2. PREPARACION DE TIONOLINA Y TIONOL.

La tionina comercial posee habitualmente una impureza que por TLC, con varios eluyentes, coincide con el producto obtenido en su acetilación. Según los trabajos de Marshall<sup>(62)</sup>, se supuso que la impureza sería tionolina, producto de la hidrólisis parcial de tionina:



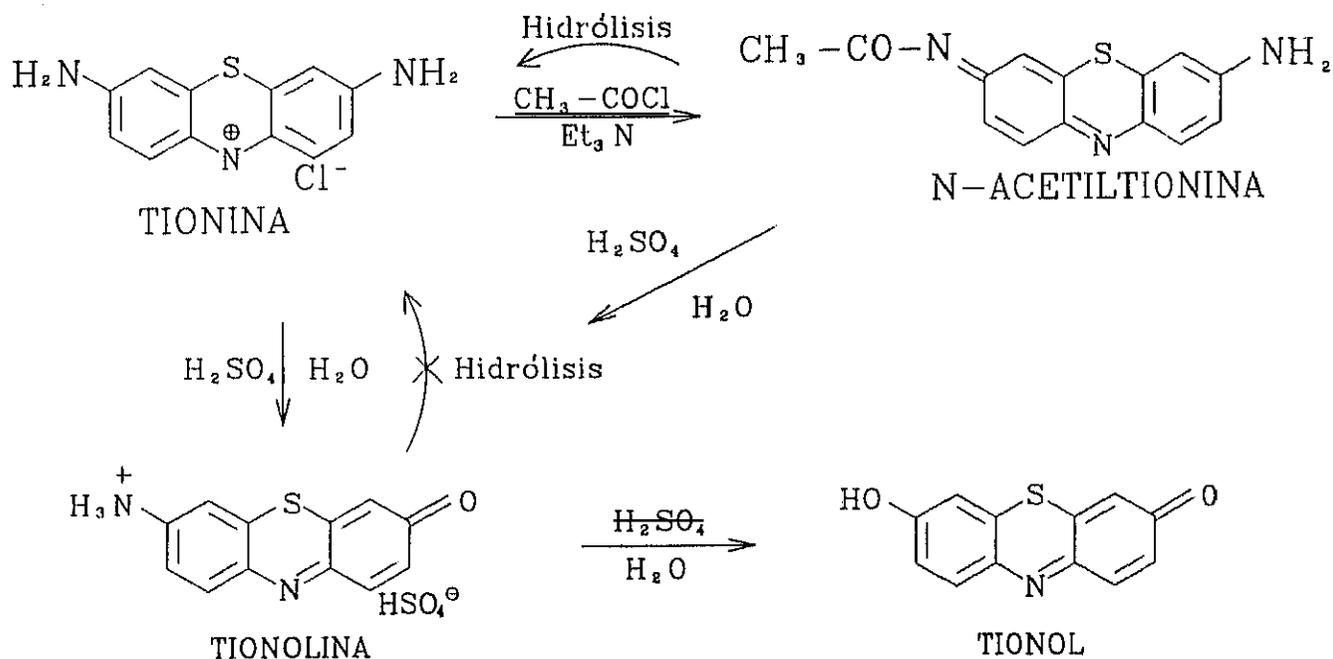
El tionol procede de la hidrólisis de los dos grupos amino de tionina. A pesar de que tanto tionolina como tionol son productos con los que han trabajado bastantes autores, no se han descrito adecuadamente, y sus estructuras estaban aún pendientes de confirmación espectroscópica.

La similitud tionolina-acetiltionina, ya comentada, hizo necesario disponer de muestras puras de tionolina y de tionol, bien caracterizadas. Un análisis de la bibliografía sobre este tipo de colorantes mostró que el único trabajo de interés sobre su caracterización química se remonta al siglo pasado<sup>(69)</sup>.

Tanto tionolina como tionol se obtuvieron en la hidrólisis ácida de tionina. El segundo se obtuvo como producto principal cuando se hidrolizó a fondo. La purificación de ambos productos en forma neutra se realizó por cromatografía en columna. Eluyendo primero con la mezcla cloroformo-etanol 9:1 v/v se hace correr a tionolina, y con cloroformo-etanol-ácido acético 90:9:1 v/v/v corre tionol.

En el espectro  $^1\text{H}$  RMN de tionolina se observa a  $\delta$  7,03 ppm un señal ancha, que integra como dos protones, del grupo amino, y el espectro responde a una molécula no simétrica, mientras que el espectro de tionol presenta una señal a 5 ppm del H fenólico y otras tres señales de hidrógenos aromáticos, indicativos de que la molécula es simétrica, asignadas por comparación con el espectro de tionolina.

Al comparar tionolina con acetiltionina, se observaron muchas similitudes. Ya se ha dicho que no existen diferencias en TLC, ni en HPLC en los diferentes eluyentes empleados, y que en espectrometría de masas no se observa el pico molecular de N-acetiltionina. Sólomente el espectro  $^1\text{H}$  RMN mostró una diferencia clara: en N-acetiltionina se observa un singlete a  $\delta$  2.08 ppm asignable a 3H del grupo acetilo. Una sencilla comprobación química de ambas estructuras se basó en que la hidrólisis de tionolina no puede conducir a tionina, el colorante del que deriva, mientras que la hidrólisis del producto acetilado sí puede dar lugar a tionina:



### E.V.3. ENSAYOS DE ACETILACION DE AZURE B.

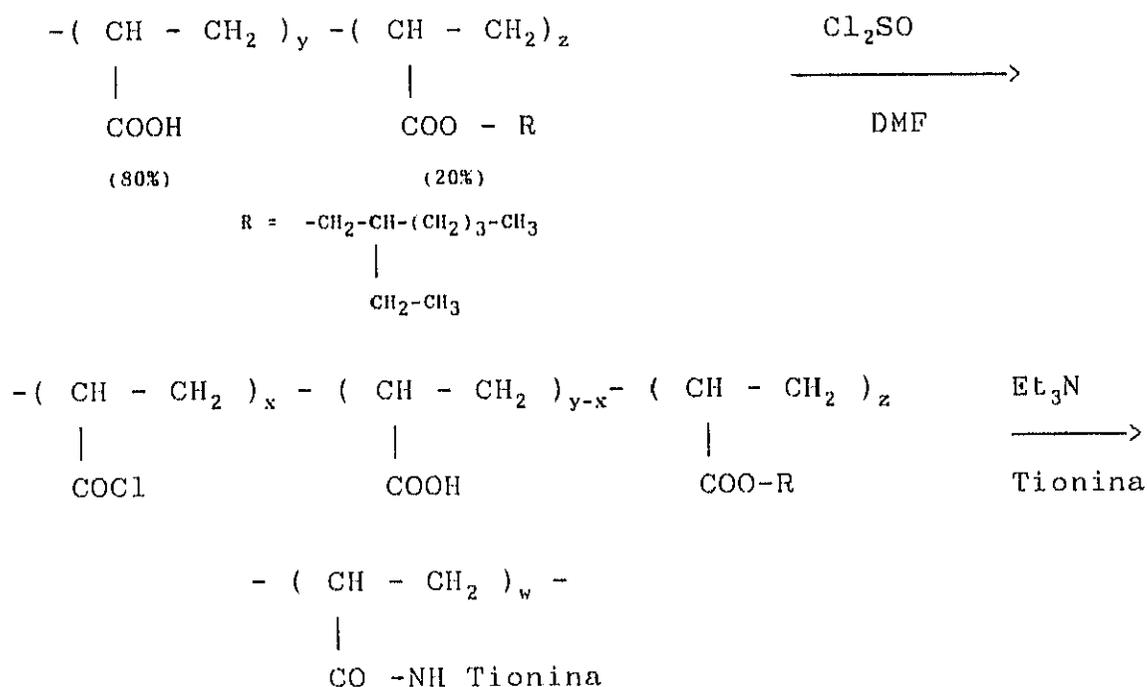
Cuando Azure B (con  $\text{NMe}_2$  y  $\text{NH}_2$ ) se sometió a la misma N-acetilación que tionina, con cloruro de acetilo y trietilamina en DMF a  $0^\circ\text{C}$ , se obtuvo una mezcla compleja de productos, de color verdoso, que no se pudo analizar. En THF y en exceso de colorante no se detectó por TLC reacción con cloruro de acetilo, a pesar de que se operó en las condiciones descritas por Smets<sup>(66)</sup>. Utilizando tionina en forma básica, compuesto soluble en THF, en lugar del hidrocloruro de tionina, tampoco se detectó reacción.

Cuando se ensayó la mezcla anhídrido acético/ácido acético, no se observó reacción en frío, pero al calentar a  $80^\circ\text{C}$  aparecieron varios productos que no se pudieron analizar, desapareciendo completamente la tionina en 24 horas.

## E.V.4. ANCLAJE DE TIONINA A UN COPOLIMERO DE ACIDO ACRILICO.

Una vez estudiada y caracterizada la acetiltionina, así como fijadas las condiciones para su obtención, se abordó el anclaje de tionina a un polímero previamente funcionalizado con grupos cloruro de ácido.

Se empleó un copolímero de ácido acrílico (80 % molar) con acrilato de 2-etilhexilo (20 % molar), al objeto de disminuir el contenido de grupos ácidos en el polímero soporte y facilitar la solubilidad del polímero resultante. La formación de los correspondientes cloruros de ácido se llevó a cabo "in situ", sin aislar el copolímero, por reacción con cloruro de tionilo. Se observó que la posterior reacción con tionina no tiene lugar si se eliminan a vacío los restos de cloruro de tionilo de la reacción anterior. A continuación se muestra la secuencia de reacciones seguidas:



El procedimiento, descrito en la Parte Experimental de la presente Memoria, es semejante al seguido para la preparación de N-acetiltionina. El polímero obtenido, de coloración morada, se purificó por ultrafiltración. Este procedimiento asegura la total ausencia de tionina ocluida en el polímero modificado.

El espectro visible del FSP obtenido (Cop-TH), en DMF, posee un máximo a 610 nm (Figura 40). Al agitar una disolución de Cop-TH en DMF con una gota de ácido clorhídrico concentrado acuoso, su espectro visible se hace semejante al de N-acetiltionina en medio

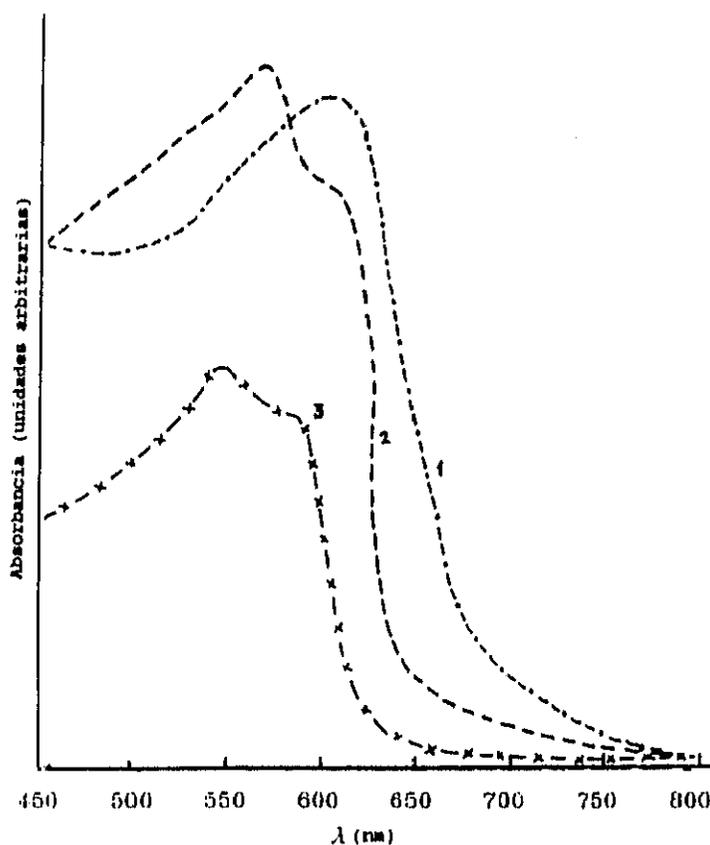
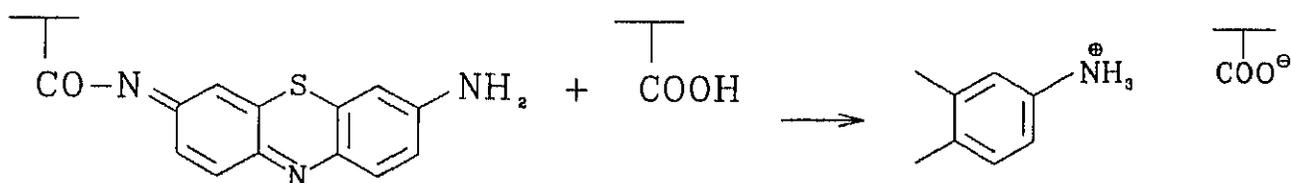


Figura 40. Espectros de absorción de Cop-TH y de N-acetiltionina en DMF, en diferentes condiciones: 1) Cop-TH en DMF; 2) Cop-TH en DMF con una gota de HCl; 3) N-Acetiltionina en metanol-tampón de Clark pH 1 1:1 v/v.

ácido, presentando un máximo de absorción a 563 nm, desplazado al azul 47 nm con respecto al máximo de la disolución neutra, y a 18 nm hacia el rojo del máximo de N-acetiltionina, también en medio ácido.

El Cop-TH obtenido es soluble en el medio de reacción, DMF. Sin embargo, tras la purificación por precipitación se hace insoluble en el mismo disolvente, indicando que en el aislamiento se producen entrecruzamientos, por formación de sales o de enlaces covalentes entre grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{CO}_2\text{H}$  ó  $\text{COCl}$ :



El posible entrecruzamiento disminuiría al disminuir la proporción de grupos ácidos libres en el copolímero de partida. Siguiendo el procedimiento descrito por Cohen<sup>(70)</sup> para esterificar poliácido acrílico con etanol, se esterificó parcialmente nuestro copolímero de ácido acrílico-acrilato de 2-etilhexilo, reduciendo así el porcentaje de grupos  $\text{CO}_2\text{H}$  de un 80 (dato comercial) a un 54 % (según las integrales del espectro  $^1\text{H}$  RMN). No obstante, después de seguir un procedimiento de anclaje de tionina similar al descrito, tampoco se consiguió un polímero soluble.

#### E.V.5. REACCION DE TIONINA CON CLORURO DE BENZOILO.

La benzoilación de tionina con cloruro de benzoilo se realizó siguiendo el mismo método descrito para obtener tionina acetilada:

sobre la mezcla cloruro de benzoilo-trietilamina se adicionó tioni-  
na. Se obtuvo así un producto principal que se identificó como el  
derivado dibenzoilado, según su espectro de  $^1\text{H}$  RMN. Las integrales  
confirman la presencia de dos grupos benzoilos en la molécula. La  
anchura de las señales podrían deberse a la presencia de formas  
syn-anti y/o a mezclas de conforméromos. El espectro IR está de  
acuerdo con la estructura asignada.

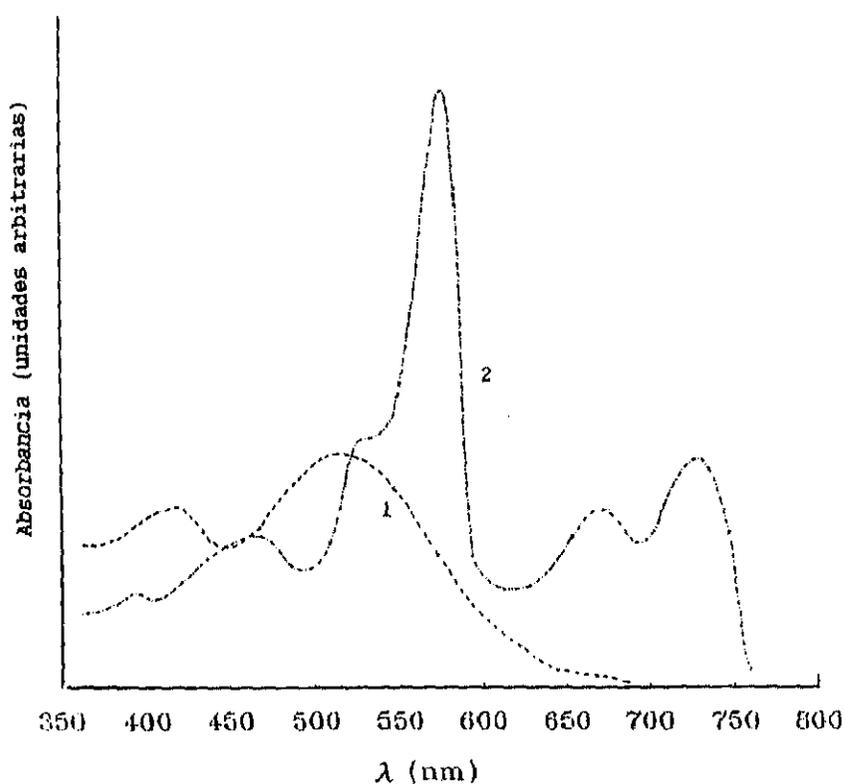
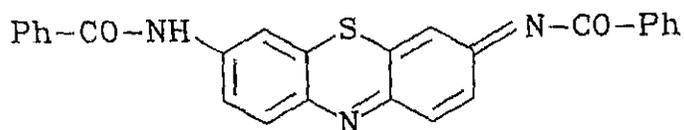


Figura 41: Espectros de absorción del derivado dibenzoilado de tioni-  
na en DMF (1) y en el mismo medio con una gota de hidróxido sódico 2 N (2).

La hidrólisis del derivado N,N'-dibenzoilado en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  3N,  $90^\circ\text{C}$ ) condujo a una mezcla de tionina y tionolina, de forma semejante a lo que ocurre en la hidrólisis de N-acetiltionina.

El espectro visible en DMF presentó un máximo a 518 nm, y en presencia de una gota de hidróxido sódico 2N presentó tres máximos muy pronunciados a 727, 668 y 570 nm, de difícil justificación (Figura 41). Es probable que el medio básico de lugar a la separación del protón amídico que queda en la molécula neutra, con aparición de una carga negativa deslocalizada en una molécula simétrica, lo cual justificaría la aparición de absorción a una longitud de onda tan larga como 727 nm.

#### E.V.6. ENSAYOS PARA ANCLAR TIONINA A UN POLIESTIRENO CON RESTOS $\text{CO}_2\text{H}$ .

A pesar de no haberse podido obtener el derivado monobezoilado de tionina, se ensayó la reacción de tionina con un copolímero de estireno y 4-carboxiestireno ("poliestireno ácido"), según un procedimiento similar a los seguidos en las reacciones anteriormente descritas, mediante la formación del cloruro de ácido. El "poliestireno ácido" se obtiene por reacción de poliestireno con isocianato de fenilo, en presencia de tricloruro de aluminio, y posterior hidrólisis en medio básico<sup>(71)</sup>.

No obstante, tampoco se observó por TLC reacción entre tionina y este "poliestireno ácido", bajo diferentes condiciones.

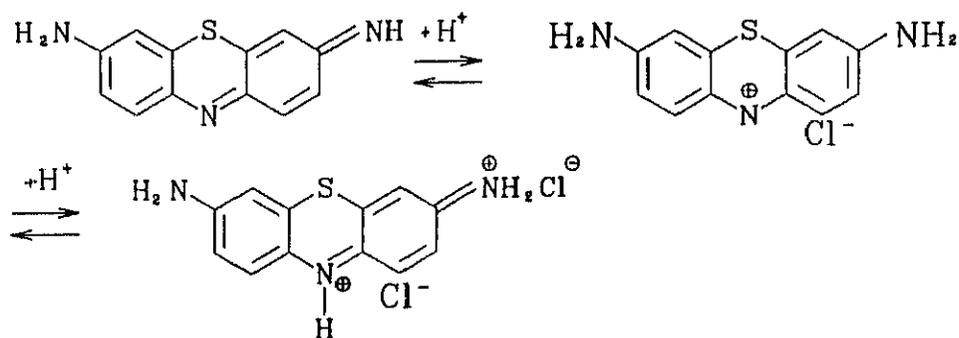
## E.VI. ESTRUCTURA DEL CROMOFORO EN LOS FSP CON COLORANTES TIAZINICOS ANCLADOS

La espectrofotometría visible suministra valiosa información sobre la estructura de colorantes en disolución. Es además de gran ayuda como técnica de cuantificación cuando se intenta unir colorantes a polímeros, para obtener FSP.

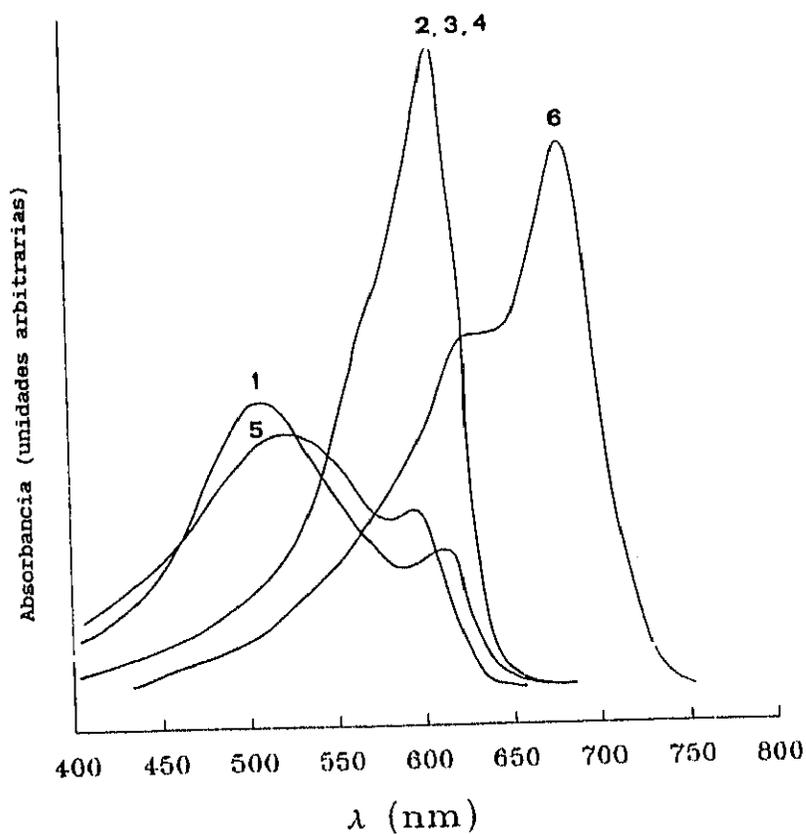
En el caso de los colorantes xanténicos, su unión a poliestireno p-clorometilado se realiza por un carboxilo que no está en el anillo xanténico, lo cual no supone un cambio sustancial en las propiedades fotofísicas del cromóforo xanténico. En cambio, la unión de colorantes tiazínicos a cadenas poliméricas tiene que llevarse a cabo por grupos directamente unidos al cromóforo, por lo que es de esperar que esta sustitución se refleje en los espectros de absorción. A continuación se estudian los espectros de absorción de tionina, acetiltionina, tionol, tionolina, y de los polímeros con tionina anclada, así como, en algún caso, los cambios con el pH y con la polaridad del disolvente. Una tabla resumen se encuentra al final del apartado (Tabla 13).

### E.VI.1. TIONINA.

La tionina en disolución acuosa puede presentarse en tres formas, dependiendo del pH del medio, según se describe en la bibliografía<sup>(72)</sup>: neutra, mono- y dicatiónica. La forma tricatiónica solamente es observable en ácido sulfúrico concentrado.

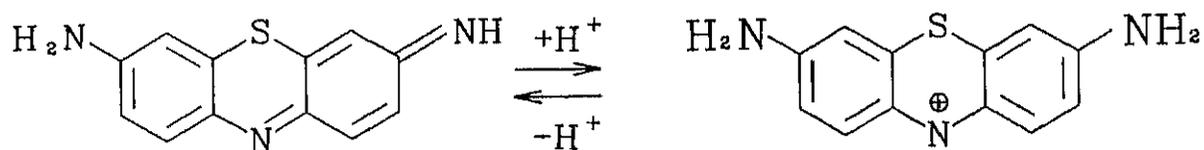


La disolución de tionina en DMF presenta un máximo a 507 nm y otro más débil a 608 nm (Figura 42, Tabla 10). El espectro de tionina en disolución metanólica presenta un máximo pronunciado a 598 nm, que coincide con el que presentan los realizados a pH 1 y pH 9 (Figura 42), correspondiente a la forma protonada, siendo la especie dominante incluso a pH 9. La disoluciones de tionina no protonada en metanol-tampón 1:1, v/v a pH 9 y a pH 1, presentan un mismo máximo de absorción también a 598 nm, por lo que en ambos



**Figura 42.** Espectro de absorción de tionina hidrocloreuro en diferentes medios: 1) dimetilformamida; 2) metanol; 3) metanol-tampón de Clark pH 1 1:1, v/v; 4) metanol-tampón fosfato pH 9 1:1, v/v; 5) metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1, v/v y 6) ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

casos se debe formar en disolución la estructura monoprotionada:



El espectro de una disolución de tionina en la mezcla DMF-agua 4:1, v/v (pH aparente 11,5) presenta un máximo a 608 nm y un hombro importante hacia 507 nm, indicando una parcial protonación (Figura 43). Variando el pH del medio utilizando disoluciones acuosas de hidróxido sódico o ácido clorhídrico en la misma proporción se observó un aumento de la absorción a 608 nm al disminuir el pH, correspondiente a la aparición de la forma protonada, con un punto isobéptico a 546 nm. La forma básica de tionina, libre de forma protonada, se obtiene hacia pH 14 (Figura 43). De la comparación de los espectros en mezclas DMF/H<sub>2</sub>O con el realizado en DMF pura se

Tabla 10: Máximos de absorción y estructura asignada de tionina hidrocioruro en diferentes medios

Medio	$\lambda$ máx (nm)	Estructura predominante
HCl <sub>cc</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	671 625	Diprotonada
MeOH/pH 1 <sup>2</sup>	598	Monoprotionada
MeOH	598	"
MeOH/pH 9 <sup>3</sup>	598	"
MeOH/NaOH <sup>4</sup>	510	No protonada
DMF	507 608	"

<sup>1</sup> ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

<sup>2</sup> metanol-tampón de Clark pH 1 1:1 v/v

<sup>3</sup> metanol-tampón fosfato pH 9 1:1 v/v

<sup>4</sup> metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1 v/v

deduce que el hidrocloreuro de tionina en este medio adopta principalmente la forma no protonada. Esto se justifica por la basicidad de DMF, que neutraliza al hidrocloreuro.

En cambio, en HClcc-H<sub>2</sub>O 1:1 v/v tionina presenta un máximo a 671 nm, asignable a la forma diprotonada.

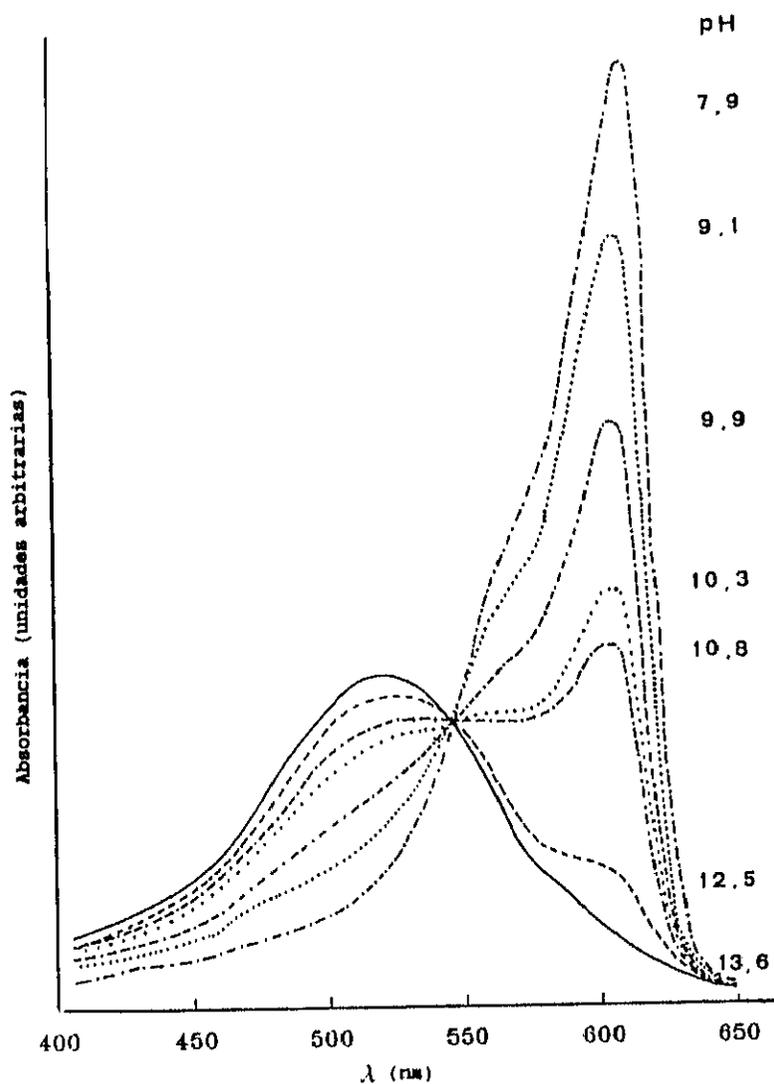


Figura 43. Espectros de absorción de tionina en DMF-disolución acuosa de NaOH o HCl 4:1, v/v, a diferentes valores de pH aparentes.

## E.VI.2. TIONOLINA Y N-ACETILTIONINA.

Como se comentó anteriormente, los espectros de las disoluciones de tionolina y de N-acetiltionina presentan entre sí una gran semejanza. En la mezcla acetonitrilo-tampón de fosfato pH 2,9 3:7 v/v, utilizada como eluyente en la separación por HPLC, se ve clara esta semejanza (Figura 44).

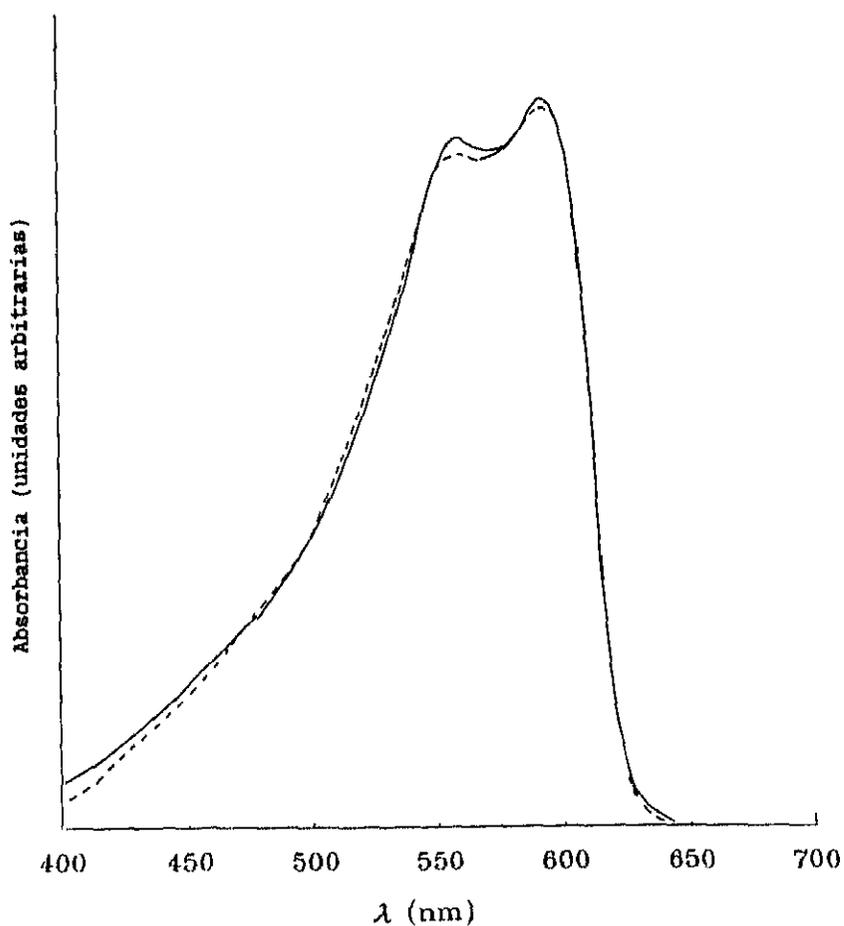


Figura 44. Espectros de absorción de tionolina (---) y N-acetiltionina (—) en la mezcla acetonitrilo-tampón pH 2,9 3:7 v/v, utilizada como eluyente en HPLC.

En metanol-tampón de pH 1 ó pH 9 1:1 v/v (Figuras 45 y 46), los espectros también son semejantes, excepto en el valor de los coeficientes de extinción molar, inferiores para N-acetiltionina (Tabla 11). Hay que destacar que la estructura de tionolina y N-acetiltionina tienen la posibilidad de establecer equilibrios tautoméricos, que muy probablemente dependerán de la polaridad del medio y de su pH. Esto puede justificar las diferencias espectrales

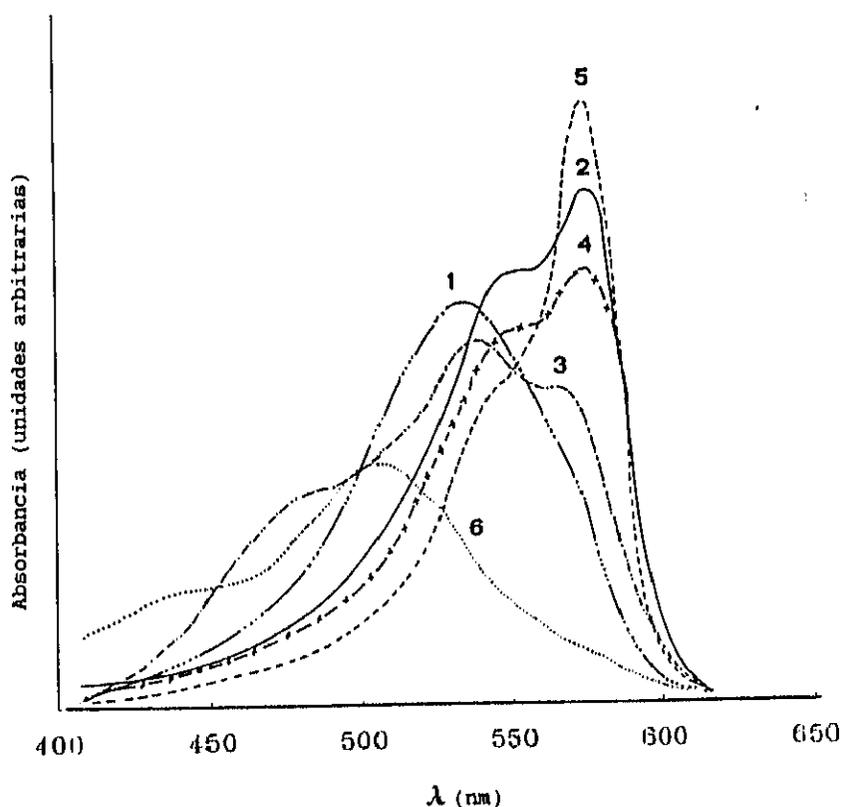


Figura 45. Espectros de absorción de tionolina en diferentes medios: 1) DMF; 2) metanol; 3) metanol-tampón de Clark pH 1 1:1, v/v; 4) metanol-tampón fosfato pH 9 1:1, v/v; 5) metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1, v/v y 6) ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

observadas para una misma forma, en diferentes medios.

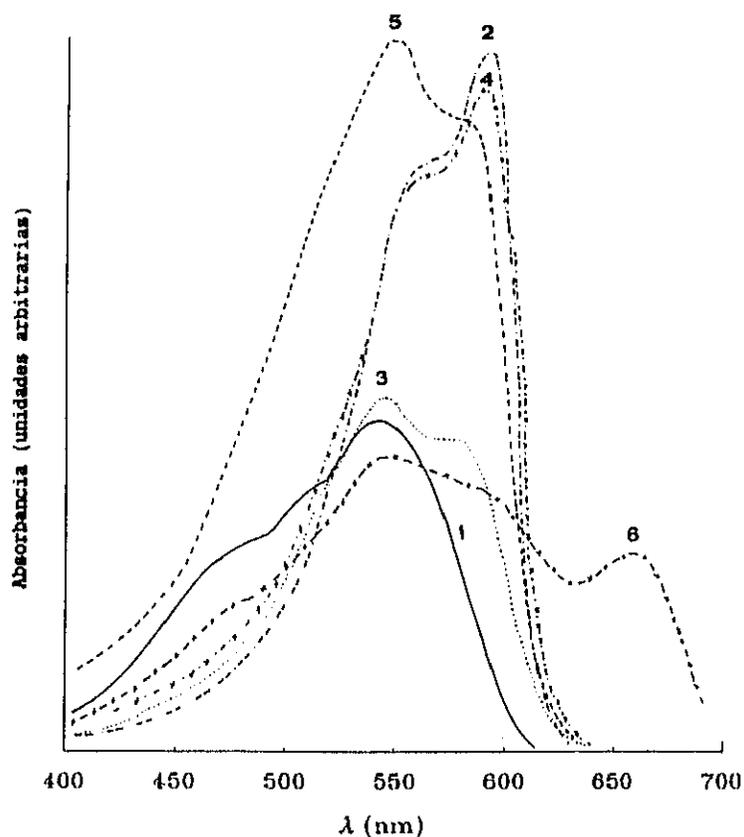
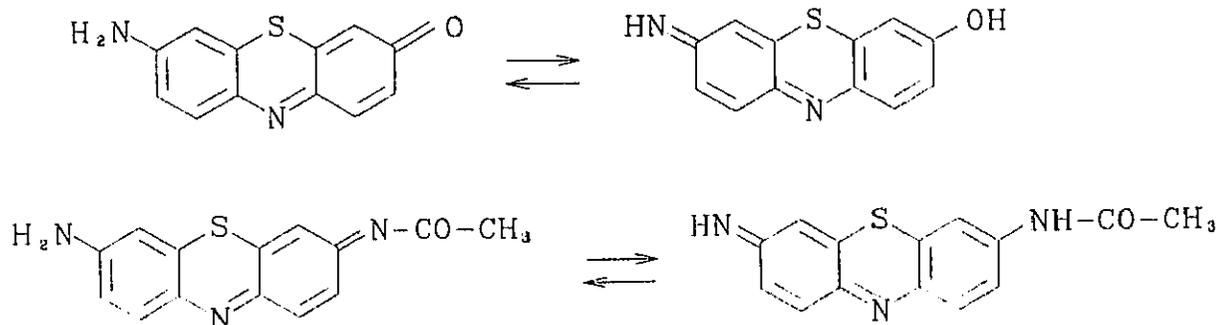


Figura 46. Espectros de absorción de N-acetilitionina en diferentes medios: 1) DMF; 2) metanol; 3) metanol-tampón fosfato pH 1 1:1, v/v; 4) metanol-tampón de Clark pH 9 1:1, v/v; 5) metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1, v/v y 6) ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

Tabla 11: Máximos de absorción y estructuras predominantes de tionolina y N-acetiltionina en diferentes medios

Medio	Tionolina		N-acetiltionina	
	$\lambda$ máx (nm)( $\epsilon$ )	Forma predom.	$\lambda$ máx (nm)( $\epsilon$ )	Forma predominante
HClcc/H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	504	Diprotonada	670 y 550h	Diprotonada
MeOH/pH 1 <sup>2</sup>	545 (20219)	580h Monoprotonada	545 (6629) 580h	Monoprotonada
MeOH	590 (43277)	560h No protonada	589 (11500) 552h	No protonada
MeOH/pH 9 <sup>3</sup>	590 (36500)	560h No protonada	590 (10639)	No protonada
MeOH/NaOH <sup>4</sup>	590 560	550h No protonada	547 578h	No protonada
DMF	543 (30000)	Monoprotonada	545 (6700)	Monoprotonada

<sup>1</sup> ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

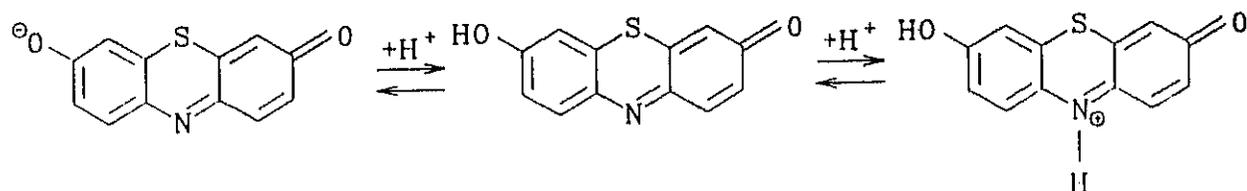
<sup>2</sup> metanol-tampón de Clark pH 1 1:1 v/v

<sup>3</sup> metanol-tampón fosfato pH 9 1:1 v/v

<sup>4</sup> metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1 v/v

### E.VI.3. TIONOL.

En los espectros de disoluciones de tionol en metanol-tampón de diferentes pHs 1:1 v/v se observan dos cambios, correspondientes a la pérdida y ganancia de un protón:



La disolución de tionol en medio metanol-agua 1:1 v/v fuertemente ácida (ácido clorhídrico) presenta un único máximo a 504 nm,

que debe corresponder predominante a la estructura monoprotonada del tionol (Figura 47).

A pH 1, en el mismo medio metanol-agua 1:1 v/v, se obtiene un espectro con dos máximos menos pronunciados (523 y 438), que puede corresponder a la forma neutra (Figura 47), principalmente, o a su mezcla con la forma monoprotonada.

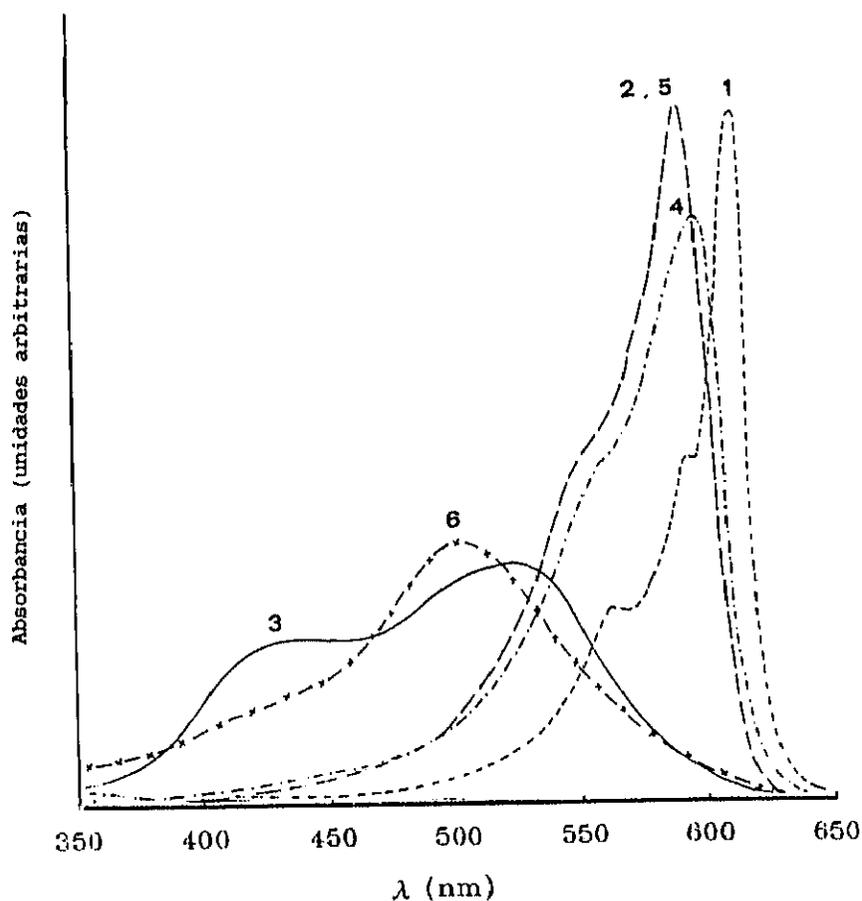


Figura 47. Espectros de absorción de tiónol en diferentes medios: 1) DMF; 2) metanol; 3) metanol-tampón de Clark pH 1 1:1 v/v; 4) metanol-tampón fosfato pH 9 1:1 v/v; 5) metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1 v/v y 6) ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

El espectro a pH 9 y en el mismo medio se asemeja al correspondiente a la forma salina de los colorante xanténicos, con un pico pronunciado a 596 nm y otro más débil a 560 nm (Figura 47). Dicho espectro debe corresponder a la forma monoanión del tionol, con carga negativa deslocalizada:



Por último, la disolución de tionol en DMF presenta un espectro con tres máximos a 566, 595 y 611 nm, este último de mayor coeficiente de absorción ( $76000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 47). La forma es similar a la del espectro del fenóxido en MeOH/pH 9 1:1 v/v, con los máximos desplazados al rojo por efecto del disolvente.

Tabla 12: Máximos de absorción y formas asignadas de tionol en diferentes medios

Medio	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)( $\epsilon$ )		Forma predominante
MeOH-HClcc <sup>1</sup>	504 (17000)		Monoprotonada
MeOH/pH 1 <sup>2</sup>	523 (1400)	438h	Neutra
MeOH	590	558h	Fenóxido
MeOH/pH 9 <sup>3</sup>	596 (50121)	560h	Fenóxido
MeOH/NaOH <sup>4</sup>	590	550h	Fenóxido
DMF	611 (7600)	566 595h	Fenóxido

<sup>1</sup> ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

<sup>2</sup> metanol-tampón de Clark pH 1 1:1 v/v

<sup>3</sup> metanol-tampón fosfato pH 9 1:1 v/v

<sup>4</sup> metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1 v/v

## E.VI.4. POLIMERO POLIESTIRENO-TIONINA.

El espectro de absorción de la fracción soluble en DMF del polímero purificado obtenido por reacción entre tionina y poliestireno p-clorometilado lineal (PS-T1) presenta un máximo a 582 nm, una banda más ancha que la banda correspondiente al colorante libre (Figura 48). Esto hace suponer una modificación en la estructura del anillo tiazínico como consecuencia del anclaje al poliestireno p-clorometilado, o bien una modificación del entorno del cromóforo.

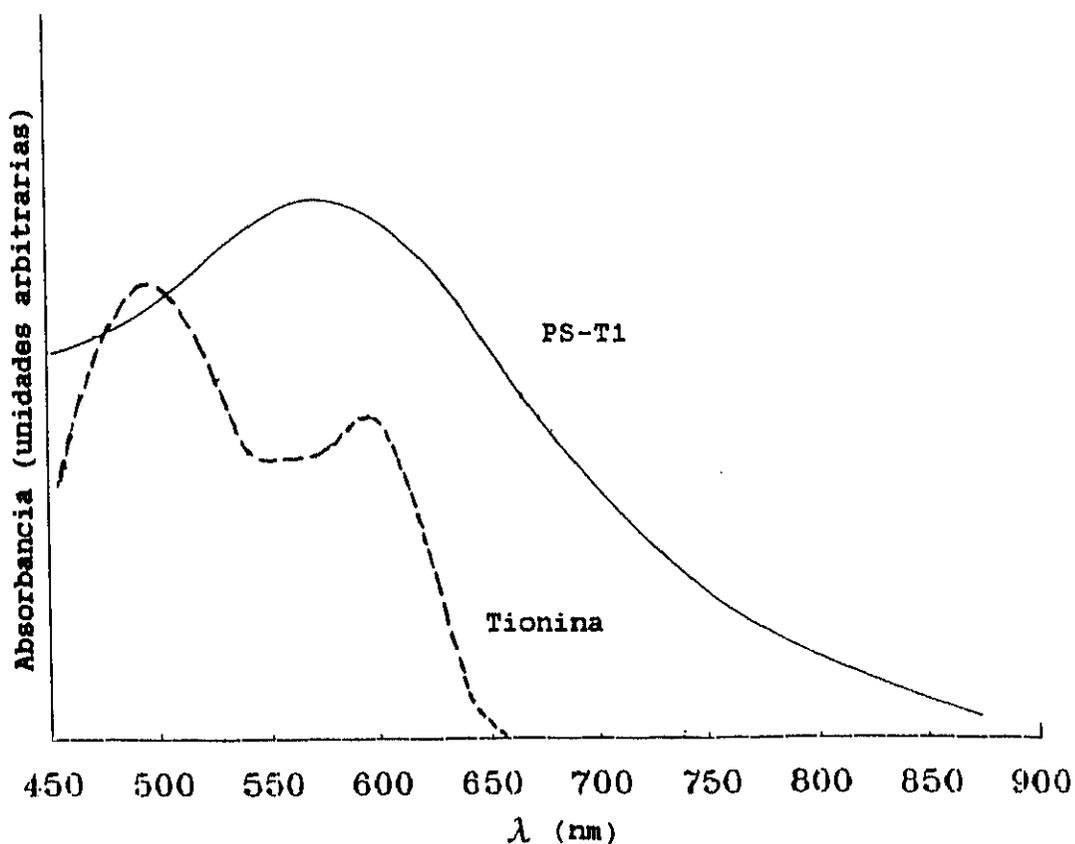


Figura 48. Espectros de absorción en DMF de la fracción soluble del polímero-tionina (PS-T1) y del colorante libre.

#### E.VI.5. TIONINA ANCLADA A UN COPOLIMERO ACRILICO.

Los espectros de absorción de Cop-TH han sido comentados en el apartado V.4, siendo de resaltar la similitud con el de N-acetiltionina a pH ácido. Este parecido confirma la acertada elección de N-acetiltionina como modelo del copolímero con tionina anclada (Cop-TH) (Figura 40).

Tabla 13. Tabla resumen de las longitudes de onda de los máximos de absorción en diferentes medios de los colorantes tiazínicos libres y anclados a polímeros estudiados en este capítulo.

	HClcc <sup>1</sup>	MeOH/pH 1 <sup>2</sup>	MeOH	MeOH/pH 9 <sup>3</sup>	MeOH/NaOH <sup>4</sup>	DMF
TIONINA	671 625h	598	598	598	598	507 608h
N-ACETILTIONINA	670 545	545 (6629) 580h 263	589 (11500) 552h 268	590 (10639) 267	550	545 (6700)
TIONOLINA	504	545 (20219) 580h 480	590 (43277) 560h	590 (36500) 560h 278	590 560h	543 (30000)
TIONOL	504 (17000)	523 (1400) 438h 281	590 558h	596 (50121) 560h 277	590 550h	611 (7600) 566h 595h
Tionina dibenzoilada					727 668 570	518
PS-T1						582
Cop-TH		563 610h				610

<sup>1</sup> ácido clorhídrico concentrado-agua 1:1, v/v.

<sup>2</sup> metanol-tampón de Clark pH 1 1:1 v/v

<sup>3</sup> metanol-tampón fosfato pH 9 1:1 v/v

<sup>4</sup> metanol-hidróxido sódico 2 N 1:1 v/v

( ) \* Coeficiente de absorción en M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

**E.VII. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS DE FORMACION DE OXIGENO SINGLETE.**

La determinación de  $\Phi^{1}O_2$  de los colorantes tiazínicos y de los FSP obtenidos se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la evaluación de los colorantes xanténicos utilizando como referencia RB y como actinómetro el sistema RB/DPIBF (ver apartado B.II.). En la Figura 49 se muestran las representaciones de los parámetros Z frente al tiempo (ecuación (22)), correspondientes a las evaluaciones de los  $\Phi^{1}O_2$ .

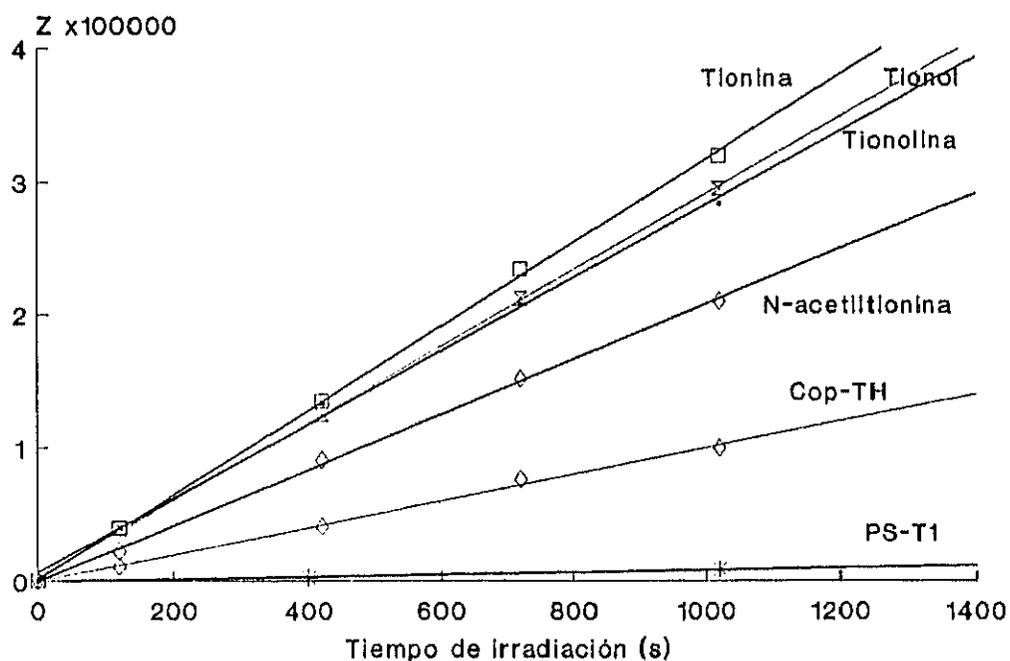


Figura 49. Representación del primer miembro de la ecuación (22) (Z) frente al tiempo, correspondiente a la determinación de los valores de  $^1O_2$  de tionina, tionolina, tionol, N-acetilitionina, PS-T1 y Cop-TH, en DMF como disolvente.

Los resultados obtenidos en DMF se resumen en la tabla siguiente:

COLORANTE	$\Phi^{1}O_2$
TIONINA	0,71
TIONOL	0,63
TIONOLINA	0,62
N-ACETILTIONINA	0,42
PS-T1	0,02 <sup>1</sup>
Cop-TH	0,20 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Se evaluó la fracción soluble, purificada por ultrafiltración, pero sin someterla al tratamiento de precipitación y secado.

Es de destacar el alto valor de  $\Phi^{1}O_2$  obtenido para tionolina (0,62) y tionol (0,63), algo inferiores al valor obtenido para tionina (0,71), y que son del mismo orden que los de los colorantes xanténicos halogenados. El valor de  $\Phi^{1}O_2$  obtenido para N-acetiltionina (0,42) es inferior al de tionina, aunque sigue siendo un valor alto. El Cop-TH posee un  $\Phi^{1}O_2$  de 0,20, la mitad que el de N-acetiltionina. La N-acetilación provoca la disminución en el valor de  $\Phi^{1}O_2$ , si se compara con el colorante libre tionina, y esta disminución es mayor aún cuando se N-acetila el colorante con un grupo anclado a una cadena polimérica.

El valor de  $\Phi^{1}O_2$  de PS-T1 es mucho más bajo (0,02), por lo que no se le puede considerar un buen fotosensibilizador de oxígeno siglete. Este bajo valor podría ser justificado por modificaciones

en el cromóforo, como consecuencia de reacciones de entrecruzamiento parcial del polímero a través de la molécula de tionina. La posible formación de agregados o la transferencia de energía hacia la cadena polimérica también podrían explicar la disminución de los valores de  $\Phi^{1O_2}$  encontrados.

En definitiva, los resultados obtenidos demuestran que: 1) los colorantes libres son buenos generadores de  $^1O_2$ ; 2) la unión a polímeros con grupos cloruros de ácido permite obtener FSP generadores de  $^1O_2$ , mientras que la unión a poliestirenos clorometilados da como resultado generadores de  $^1O_2$  con muy bajos rendimientos cuánticos.

## E.VIII. PARTE EXPERIMENTAL

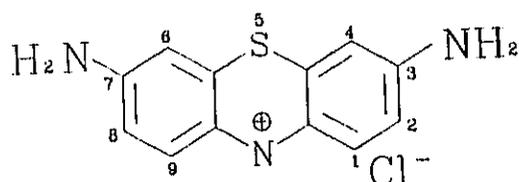
### E.VIII.1. PURIFICACION DE TIONINA.

La extracción continua de tionina hidrocioruro Fluka (Soxhlet, acetato de etilo a reflujo) eliminó, en 15 días, la tionolina según se observó por TLC. Rendimiento 90 %.

El vertido de una disolución en DMF (0,15 g en 20 ml) sobre 200 ml de acetona, con agitación, condujo a la precipitación de un producto que se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó. Rendimiento: 86 %.

$^1\text{H}$  RMN (90 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):

	H-1/H-9	H-2/H-8	H-4/H-6	$\text{NH}_2$
$\delta$ (ppm)	7.85 d	7.28 dd	7.20 d	8.95 (ancha)
J (Hz)	(8)	(2 y 8)	(2)	



#### E.VIII.2. PURIFICACION DE AZURE A.

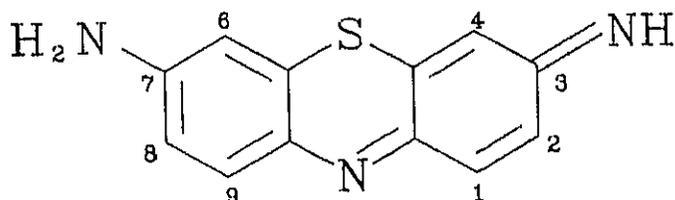
Un Azure hidrocioruro comercial (Fluka) (0,15 g) disuelto en metanol se cromatografió en una columna (90 cm de largo x 7 cm de diámetro) rellena de sílice MN (0,04-0,063 mm), utilizando como eluyente la mezcla ácido acético al 10 % / ácido fórmico 95:5 v/v<sup>(68)</sup>. Las fracciones con productos puros se alcalinizaron con carbonato sódico y se extrajeron con cloroformo. Las fases orgánicas se secaron con sulfato magnésico y, una vez filtradas, se concentraron a vacío. El residuo correspondiente a Azure A se disolvió en la mezcla metanol / cloroformo 1:1 v/v y se cromatografió en placas de sílice Merck sobre soporte de aluminio, eluyendo con la mezcla butanol-etanol-ácido acético-agua 5:2:1:2 v/v/v/v<sup>(68)</sup>. Se recortaron las manchas de las placas y se extrajeron con metanol. El Azure A (forma no ionizada) se aisló puro con un rendimiento total del 25%.

## E.VIII.3. PREPARACION DE TIONINA EN FORMA NO PROTONADA

0,2 g (0,76 mmoles) de tionina hidrocloreto (Fluka) se disolvieron en 200 ml de hidróxido sódico al 5% y la disolución se extrajo con acetato de etilo, hasta que la fase acuosa perdió el color azul. Las fases orgánicas se reunieron, se lavaron con agua y se secaron sobre sulfato magnésico. La disolución se filtró y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo obtenido se recrystalizó de benceno y se secó a vacío. Rendimiento 80 %.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

	H-1	H-2	H-4	H-6	H-8	H-9	NH y NH <sub>2</sub>
δ(ppm)	7.51 d	6.66 dd	6.62 d	6.74 d	6.82 dd	7.57 d	no observable
J(Hz)	(9.4)	(2.2 y 9.5)	(2.2)	(2.4)	(2.4 y 8.8)	(8.8)	-



IR (BrK) (cm<sup>-1</sup>): 3400, 3330 y 3205 (ν NH<sub>2</sub> libre y asoc.), 1650m (ν C=NH), 1595mf, 1530f, 1487f, 1453mf, 1320f, 1230f, 850m.

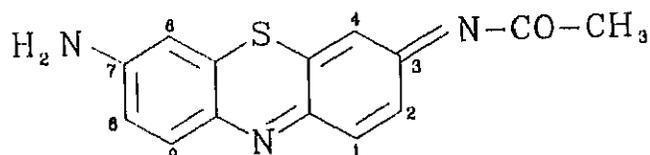
## E.VIII.4. MONOACETILACION DE TIONINA.

A una disolución de 0,3 ml (4,2 mmoles) de cloruro de acetilo en 10 ml de DMF se añadió, gota a gota y con agitación, a 0°C y en atmósfera de argón, otra disolución de 1,65 ml (11,8 mmoles) de trietilamina en 10 ml de DMF. Al finalizar la adición apareció un precipitado amarillento. A continuación se añadió, lentamente y con agitación, 0,1 g (0,38 mmoles) de tionina hidrocioruro en 20 ml de DMF. El curso de la reacción se siguió por TLC y HPLC.

Una vez finalizada la reacción, el disolvente se eliminó a vacío, a 40°C, y el residuo obtenido se eluyó en una columna cromatográfica de alúmina, disuelto en la mezcla empleada como eluyente: cloroformo-etanol 9:1 v/v. La tionina acetilada así purificada se secó a vacío. Rendimiento: 60 %.

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

	H-1	H-2	H-4	H-6	H-8	H-9	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
δ (ppm)	7.53 d	6.68 dd	6.65 d	6.76 d	6.84 dd	7.58 dd	7.09 d	2.08 s
J (Hz)	(9.5)	(2.2 y 9.5)	(2.2)	(2.5)	(2.4 y 8.8)	(8.8)	ancha	



IR (BrK) (cm<sup>-1</sup>) : 3435, 3330 y 3100 (ν NH<sub>2</sub> libre y asoc.), 1665d, 1635m, 1590mf, 1570m, 1500f, 1485, 1440f, 1410f, 1365m, 1320f, 1270f, 1220f, 1115f, 860m.

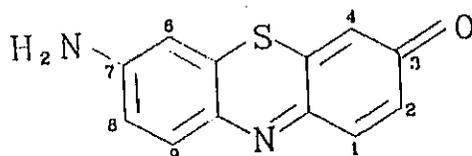
## E.VIII.5. PREPARACION DE TIONOLINA Y TIONOL.

0,66 g (2,5 mmoles) de tionina hidrocioruro se disolvieron en 40 ml de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y agua 1:1 v/v y se calentaron a reflujo durante 25 horas. El curso de la reacción se siguió por TLC (eluyente butanol/etanol/ácido acético/agua 5:2:-1:2 v/v/v/v). Una vez desaparecida la tionina, la mezcla se enfrió y se diluyó con agua; a continuación se alcalinizó, enfriando y agitando, con hidróxido sódico. El precipitado aparecido se filtró y se lavó con agua y, una vez seco, se disolvió en cloroformo y se cromatografió en una columna de alúmina, que se eluyó con cloroformo-etanol 9:1 v/v. Se recogió la primera fracción, que correspondió al producto de monohidrólisis de tionina, o tionolina, en forma no protonada. A continuación se cambió el eluyente a la mezcla cloroformo/etanol/ácido acético 90:9:1 v/v/v. Las fracciones que contenían tionol se concentraron a sequedad y el producto se extrajo con acetato de etilo.

TIONOLINA:

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):

	H-1	H-2	H-4	H-6	H-8	H-9	NH <sub>2</sub>
$\delta$ (ppm)	7.56 d	6.70 dd	6.68 d	6.76 d	6.84 dd	7.61 d	7.03
J (Hz)	(9.5)	(2.4 y 9.5)	(2.4)	(2.4)	(2.4 y 8.9)	(8.9)	ancha



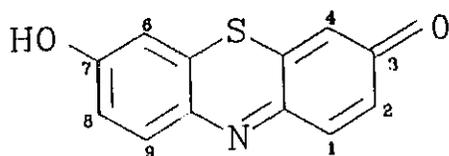
IR (BrK) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3430, 3295 y 3180 ( $\nu$   $\text{NH}_2$  libre y asoc.), 1672d, 1633d, 1590mf, 1563m, 1500f, 1438mf, 1407f, 1320f, 1215f, 860m.

MS (m/z) : 228 (100  $\text{M}^+$ ), 201 (M-CN $\text{H}$ ,14), 200 (100, M-CN $\text{H}_2$ ), 199 (22), 172 (12) y 100 (11).

TIONOL:

$^1\text{H}$ -RMN (90 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):

	H-1/H-9	H-2/H-8	H-4 y H-6	<u>OH</u>
$\delta$ (ppm)	7.66 d	6.89 d	6.88 s	5.00 ancha
J (Hz)	(10)	(10)		



IR (BrK) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3430 (ancha,  $\nu$  OH asoc.), 1602f, 1550m, 1508f, 1443mf, 1300mf, 1257f, 1210f, 857m.

MS (m/z): Pico molecular a 230 no detectado, 201 ( $\text{M}^+$ -CHO, 100), 172 (27), 63 (32).

#### E.VIII.6. REACCION DE TIONINA CON UN POLIESTIRENO p-CLORO-METILADO.

A una disolución de 0,25 g de poliestireno p-clorometilado (contenido molar en grupos p-clorometilos del 13 %) en 30 ml de DMF, se añadieron 2,21 g (8,4 mmoles) de tionina y se calentaron a 60°C, en presencia de trietilamina (9 mmoles), durante 48 horas en la oscuridad. La mezcla final se introdujo en un sistema de ultrafiltración (membrana Sartorius SM 120) y se eliminó el colorante libre mediante lavados con DMF. La disolución del polímero resultante se precipitó sobre metanol, el FSP se recogió por filtración y se secó a vacío.

#### E.VIII.7. REACCION DE TIONINA CON UN COPOLIMERO ACRILICO.

0,5 g de un copolímero de ácido acrílico y acrilato de 2-etilhexilo (DERYFLOC-174) (5,5 mmoles de grupos ácido) se disolvieron en 40 ml de DMF y se añadió, en atmósfera de argón, gota a gota, una disolución de 0,4 ml de cloruro de tionilo (5,5 mmoles), recién destilado, en 5 ml de DMF. Después de tres horas de agitación a temperatura ambiente se añadieron, lentamente, 3 ml de trietilamina (21 mmoles) disueltos en 10 ml de DMF. A continuación se añadió gota a gota una disolución de 0,23 g (0,9 mmoles) de tionina en 15 ml de DMF. Después de una noche con agitación, se introdujo la masa de reacción en el aparato de ultrafiltración, y se lavó con DMF hasta que la disolución ultrafiltrada apareció incolora. La disolución obtenida se vertió sobre éter y el polímero que precipitó se recogió por filtración.

#### E.VIII.8. ESTERIFICACION DEL COPOLIMERO ACRILICO CON ETANOL.

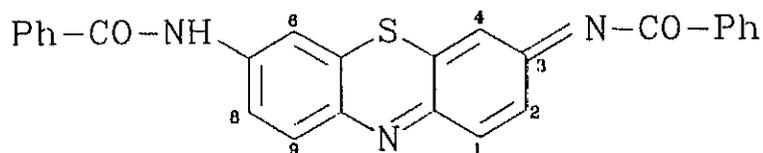
2,5 g del copolímero acrílico anterior se disolvieron en 80 ml de etanol y 0,25 ml de ácido sulfúrico concentrado, se calentó todo 12 horas a reflujo, se enfrió y se añadieron 90 ml de benceno, se adaptó al matraz un aparato para separar el agua de reacción (Dean-Stark) y se calentó a reflujo. Después de 2 días, la disolución se concentró y se precipitó el polímero por vertido sobre hexano. El polímero filtrado se secó a vacío, se redisolvió en acetona y se reprecipitó con hexano. Una vez filtrado, se secó de nuevo a vacío.

$^1\text{H-RMN}$  (DMSO, 90 MHz): 1.2-2.0 (ancha,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ); 2.0-2.35 (ancha,  $\text{CH}_3$ ); 2.75-3.9 (ancha,  $\text{OCH}_2$ ). El espectro no se pudo asignar, debido a su complejidad.

#### E.VIII.9. REACCION DE TIONINA CON CLORURO DE BENZOILO.

A una disolución de 0,73 g de cloruro de benzoilo (5,2 mmoles) en 5 ml de DMF se añadió otra de 2,04 ml (14.6 mmoles) de trietilamina en 5 ml de DMF, lentamente y con agitación. A la mezcla se adicionó entonces una disolución de tionina hidrocloreuro (0,12 g, 0,47 mmoles) en 20 ml de DMF. Después de 3 horas de agitación, la DMF se eliminó a vacío, y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna de alúmina, empleando como eluyente cloroformo-etanol 9:1 v/v.

$^1\text{H-RMN}$  (DMSO, 300 MHz): 7.95 (d,  $J=7$  Hz, 4H, H-2'/H-6'), 7.56 (t,  $J=7$  Hz, 2H, H-4'), 7.53 (d,  $J=7$  Hz, 4H, H-3'/H-5'), 7.4-7.7 (m, señales anchas, 4H, H-1, H-2, H-8 y H-9), 7.95 (m, 2H, H-4 y H-6)



IR (BrK): 3365m, 1675m, 1595f, 1490f, 1450m, 1390m, 1355m, 1315f, 1265f, 1090m, 865.

#### E.VIII.10. REACCION DE TIONINA CON UN COPOLIMERO DE CARBOXIESTIRENO.

37 mg de un copolímero de estireno y 4-carboxiestireno<sup>(71)</sup> (equivalentes a 0,015 mmoles de 4-carboxiestireno) se disolvieron en 5 ml de DMF y se añadieron 5 gotas de cloruro de tionilo. Después de 1 hora de agitación a temperatura ambiente, se añadieron 5 gotas de trietilamina y una disolución de 112 mg (0,45 mmoles) de tionina en 25 ml de DMF. Por t.l.c. no se detectó reacción en 48 horas.

F. DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN REACTOR FOTOQUIMICO PARA REAC-  
CIONES DE FOTOOXIDACION CON SENSIBILIZADORES POLIMERICOS

## F.I. INTRODUCCION

La eficiente generación de oxígeno singlete mostrada por algunos de los FSP aquí sintetizados, así como su fotoestabilidad y su fácil separación del medio de reacción, los hace potencialmente aplicables en procesos a escala industrial. Aunque se han descrito algunas fotooxidaciones en esta escala, utilizando fotosensibilizadores solubles y reactores fotoquímicos más o menos convencionales<sup>(73)</sup>, no existe descrito ningún fotorreactor especialmente diseñado para emplear un FSP. Por esta razón decidimos diseñar, construir y evaluar un fotorreactor a escala de laboratorio que permitiese la reutilización del FSP. Las condiciones de trabajo podrían ser aplicables a un posible reactor industrial, copia a mayor escala del reactor de laboratorio. Un atractivo más, si no el más importante, de este reactor sería su empleo en el aprovechamiento de la luz solar visible para realizar reacciones de fotooxidación con oxígeno atmosférico, convertido en oxígeno singlete.

A continuación se describe el reactor y los trabajos realizados en su evaluación.

## F.II. DESCRIPCION DE UN FOTORREACTOR PROTOTIPO

El sistema de irradiación elegido consistió en una carcasa elíptica de paredes reflectantes, de aluminio pulido, en uno de cuyos focos se colocó la lámpara, y en el otro la cubeta de reacción. Esta disposición geométrica hace que la mayoría de la radiación emitida por la lámpara llegue a la muestra, pese a que la fuente de luz no se encuentra en el interior de la disolución a irradiar, como es habitual en gran número de los fotorreactores descritos en la bibliografía.

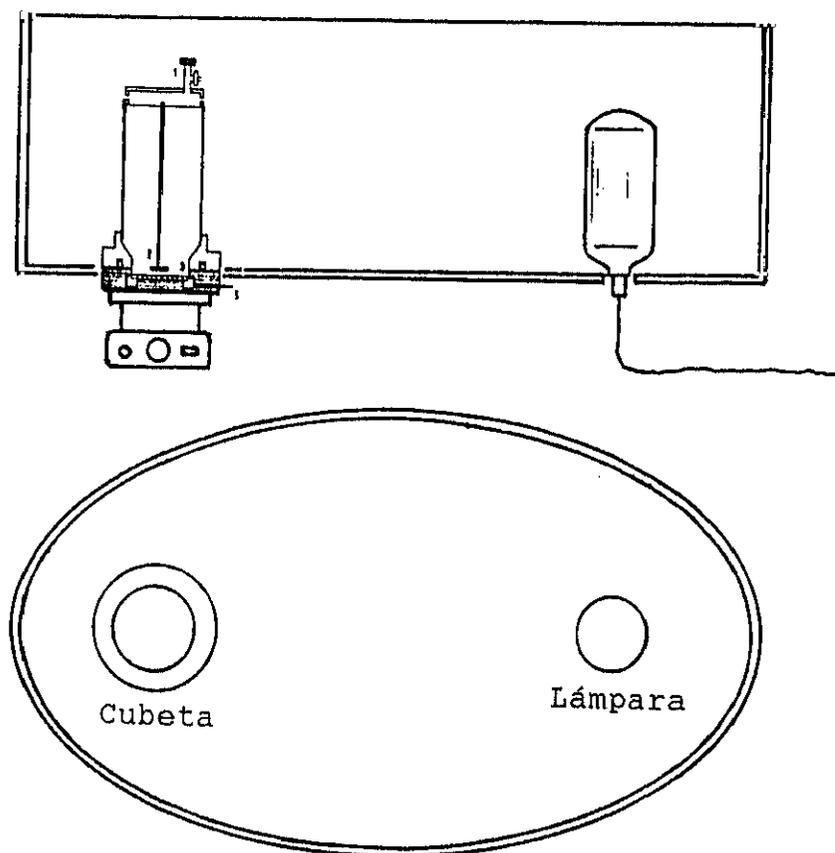


Figura 43: Esquema del fotorreactor elíptico, provisto de un sistema de ultrafiltración.

Se utilizó una lámpara PHILIPS, modelo SL-25 (25 vatios), elegida porque emite exclusivamente en la zona visible (Figura 44). Otras lámparas, con más emisión en el IR, calentarían en exceso el reactor. La cubeta de irradiación, de vidrio pyrex, es el propio dispositivo de ultrafiltración descrito en el capítulo C.III.2. Una disolución, conteniendo el producto a fotooxidar y el FSP, se coloca en el interior de la cubeta, se borbotea aire y se irradia el tiempo requerido. Durante la irradiación no hay paso de disolvente a través de la membrana, porque para ello es necesario ejercer una determinada presión. Al final de la irradiación se separa el FSP por ultrafiltración (con presión de nitrógeno de  $4 \text{ kg/cm}^2$ ). El producto de la reacción pasa con el disolvente a través de la membrana, mientras que el FSP permanece

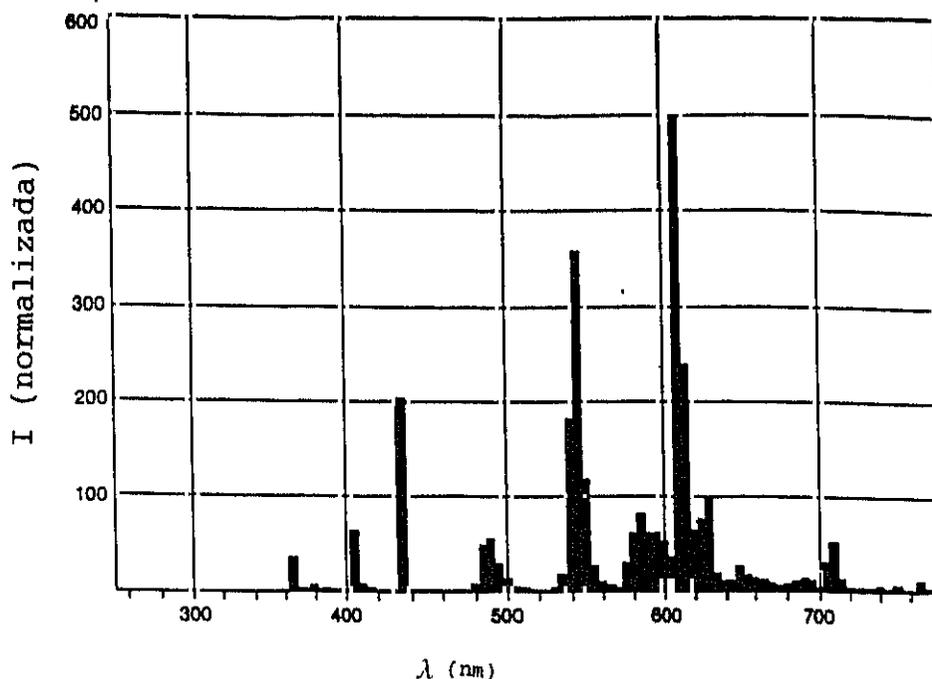


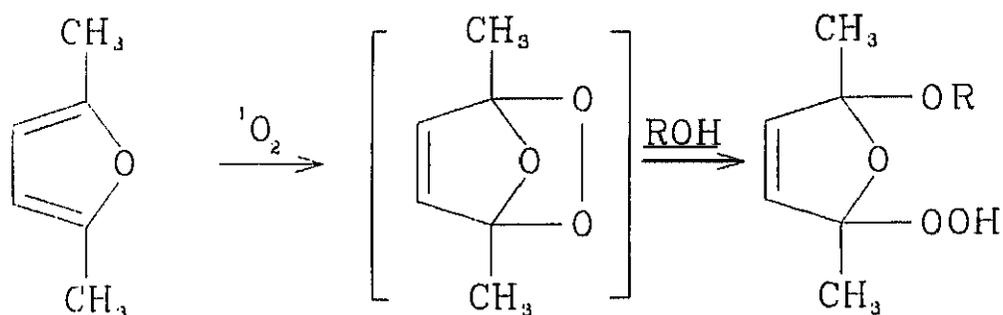
Figura 44: Distribución espectral de la lámpara PHILIPS SL-25

ce, en forma de disolución, retenido en la cubeta, en donde puede ser reutilizado en posteriores fotooxidaciones.

### F.III. EVALUACION DEL FOTORREACTOR

El parámetro más útil para evaluar un fotorreactor es el llamado "eficacia de la incidencia" de la luz,  $R_i$ , que se define como la relación entre el caudal de fotones (einsteins·s<sup>-1</sup>) que incide sobre la cubeta del reactor y el caudal de fotones emitidos por la lámpara, ambos con longitudes de onda en el entorno

de absorción de la muestra. Suponiendo que la lámpara emite siempre la misma cantidad de fotones, con la misma distribución espectral, se pueden comparar eficacias de distintos reactores midiendo la cantidad de luz que llega al interior de la cubeta. Para ello es necesario disponer de un sistema actinométrico adecuado, capaz de medir luz con un entorno amplio de longitudes de onda, es decir, luz policromática, como la que se recibe en la cubeta. El sistema actinométrico formado por la mezcla de RB y DPIBF en metanol, descrito en el apartado B.VI., necesita el empleo de filtros que eviten la irradiación directa del aceptor fotosensible DPIBF. El aceptor TPCP es, en cambio, estable a la luz, pero su espectro de absorción se solapa con el de RB en la zona visible. Se decidió inicialmente probar como aceptor de oxígeno singlete 2,5-dimetilfurano (DMFU), porque sólo absorbe en el UV ( $\lambda_{\text{máx}}$  217 nm en metanol), donde la lámpara utilizada no emite. Este aceptor ya ha sido empleado anteriormente para determinar rendimientos cuánticos de formación de oxígeno singlete<sup>(32,38)</sup>. Para su empleo como sistema actinométrico con RB se hizo necesario determinar el parámetro  $\beta$ , característico de cada aceptor en cada disolvente, así como estudiar su reacción con oxígeno singlete. En metanol, DMFU se oxida según el esquema:



### F.III.1. ANALISIS DE LA FOTOOXIDACION DE DMFU

#### F.III.1.1. Determinación del parámetro $\beta$ de DMFU en metanol

Se siguió el procedimiento relativo expuesto en el apartado B.VI., utilizando DPIBF como patrón para hallar el de DMFU. Para poder aplicar la fórmula que relaciona la variación de la concentración de cada aceptor,  $c_x$  y  $c_y$ , y en la que intervienen los correspondientes parámetros  $\beta_x$  y  $\beta_y$  (ecuación 35),

$$\ln \frac{c_x}{c_x^0} = \frac{\beta_y}{\beta_x} \ln \frac{c_y}{c_y^0} \quad (35)$$

es necesario conocer  $c_x$  y  $c_y$ . La concentración a cada tiempo de irradiación de DPIBF ( $c_x$ ) se determinó espectroscópicamente a partir de las absorbancias a 410 nm. La de DMFU ( $c_y$ ) no pudo obtenerse por el mismo método, porque su máximo en metanol, a 217 nm, solapa con las absorbancias de RB y del otro aceptor. Por ello se recurrió a la cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC), utilizando una cubeta para cada determinación de concentración, con el fin de que la toma de muestra no alterase el volumen irradiado.

Se operó en el portamuestras del carrusel descrito anteriormente, irradiando 8 cubetas a tiempos diferentes (5 min), con la misma disolución metanólica conteniendo DMFU ( $10^{-4}$  M), DPIBF ( $10^{-5}$  M) y RB ( $10^{-5}$  M). El valor de  $\beta_x/\beta_y = 2,19$  se obtuvo de la pendiente de la representación gráfica  $\ln (c_x/c_x^0)$  frente a  $\ln (c_y/c_y^0)$ , y, suponiendo  $\beta_x = 7,3 \cdot 10^{-5}$  M, se deduce que en metanol  $\beta_y = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M (Figura 45). Como se verá posteriormente, este valor es discutible, porque la reacción  $\text{DMFU} + {}^1\text{O}_2$  depende de muchos factores.

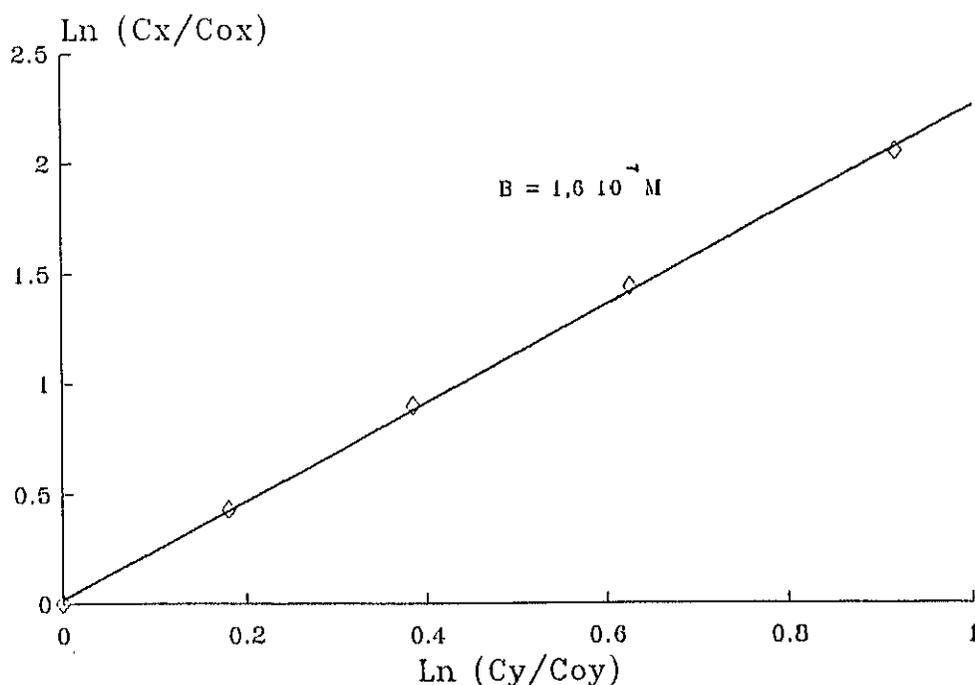


Figura 45: Determinación del valor de  $B$  a partir de la ecuación (35). Representación de  $\ln(c_x/c_x^0)$  frente a  $\ln c_y/c_y^0$ , en las fotooxidaciones competitivas de DMFU ( $10^{-4} \text{ M}$ ) y DPIBF ( $10^{-5} \text{ M}$ ).

### F.III.1.2. Influencia de las condiciones experimentales

La fotooxidación de DMFU en metanol conduce, con un rendimiento del 90 %, a un producto bien definido en el que ha entrado una molécula del alcohol. Pero los FSP aquí descritos no son solubles en este medio, por lo que se hizo necesario estudiar la reacción de fotooxidación en otros disolventes, en los que los FSP y, por supuesto, DMFU, fueran solubles, utilizando siempre el sistema DMFU/RB en metanol como referencia y el fotosensibilizador PS-RB-1.8. No se han descrito los rendimientos  $\eta_r$  de la reacción  $\text{DMFU} + {}^1\text{O}_2$  en otros disolventes. Para conocerlos, se irradiaron en el sistema descrito en el apartado B.VI. durante 30 min tres disoluciones de DMFU  $6,92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , con dicho FSP, en

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, y la mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 4:1 v/v. Los rendimientos ( $\eta_r$ ) se expresan como el cociente entre los moles de DMFU desaparecidos ( $c_o - c_t$ ) y los einsteins absorbidos,  $I_a \cdot \Phi^{1O_2} \cdot t$ . La variación de la concentración se determinó por HPLC (columna de fase reversa Waters NOVA-PAK C18 (5  $\mu$ m) de 15 cm x 0,39 cm, eluyente: metanol-agua 2:1 v/v).  $I_a$  se obtuvo de la ecuación  $I_a = I_o \cdot F/v$ , ( $v = 3$  ml); el parámetro F se determinó según el apartado B.III.  $I_o$  se halló por el sistema actinométrico de RB/DPIBF/MeOH ( $\Phi^{1O_2}$  de RB comercial = 0,76). Los valores de  $\Phi^{1O_2}$  del FSP en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH se tomaron como 0.60, 0.76, y 0.65, respectivamente (hallados según el apartado B.V.). Los valores de  $\eta_r$  obtenidos se recogen en la Tabla 14.

**Tabla 14:** Eficiencia de la reacción DMFU con <sup>1</sup>O<sub>2</sub> en diversos medios. Condiciones:  $c_o = 6,9 \cdot 10^{-2}$  M; reactor elíptico, 30 min de irradiación, [RB] =  $10^{-5}$  M; [FSP] = 0,18 mg/ml (equivalente a [RB]= $10^{-5}$  M

Sensibilizador		$\Phi^{1O_2}$	$c_o - c_t$	$I_a \cdot \Phi^{1O_2} \cdot t$	$\eta_r$
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PS-RB-1.8	0.60	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$	2.2
DMF	"	0.76	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	2.3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	"	0.65	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	3.7
MeOH	RB(ref.)	0.76	$4.4 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	8.1

Valores de  $\eta_r$  mayores de 1 indican que cada molécula de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> produce la desaparición de más de una molécula de DMFU, es decir, que hay reacciones térmicas no controladas, tal vez polimerizaciones radicalarias del grupo furano. El análisis por HPLC de la mezcla de reacción mostró que en los tres disolventes aparecía un único pico, con tiempo de retención igual al que aparece en metanol (apartado anterior), sugiriendo la misma reacción de oxidación en todos los disolventes estudiados, aunque el producto final no se caracterizó. La presencia de reacciones térmicas, que

dan lugar a valores de  $\eta_r > 1$ , parece depender de la concentración de DMFU.

Fotooxidaciones independientes de disoluciones de DMFU ( $10^{-4}$  M) y DPIBF ( $4,3 \times 10^{-5}$  M), realizadas en las mismas condiciones (carrusel giratorio,  $[RB] = 10^{-5}$  M, filtro 545 nm, metanol) no mostraron diferencias en las pendientes de las representaciones de  $Z/F$  frente a  $t$  (Figura 46), siendo  $Z$  el primer miembro de la conocida expresión:

$$Z = (c_0 - c) - \beta \ln (c_0/c) = I_0 \cdot (F/v) \cdot \Phi^1 O_2 \cdot t \quad (22)$$

Es decir, ambos sistemas se comportaron como si tuvieran el mismo mecanismo para la desaparición del aceptor por reacción con  $^1O_2$ , sin reacciones térmicas secundarias.

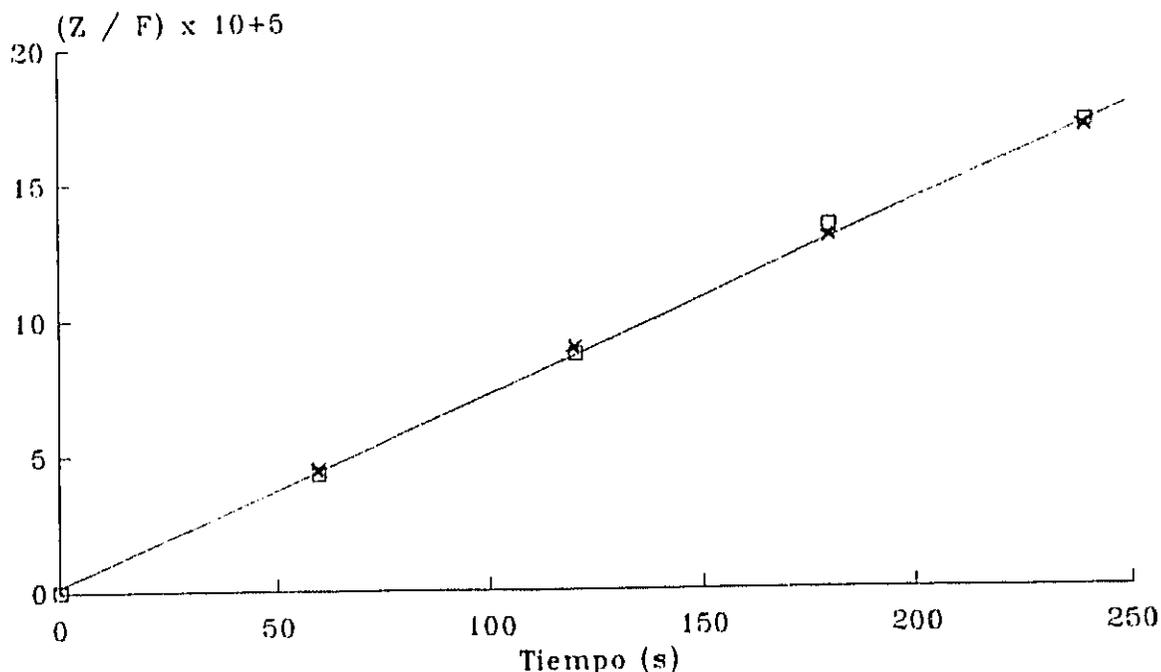


Figura 46: Comparación de fotooxidaciones paralelas de DMFU ( $10^{-4}$  M), DPIBF ( $4,3 \cdot 10^{-5}$  M) con RB ( $10^{-5}$  M) como fotosensibilizador. Representación de  $Z/F$  frente a tiempo de irradiación (expresión 22).

En cambio, otro ensayo similar, a mayor concentración de DMFU,  $1,1 \cdot 10^{-3}$  M, mostró claras diferencias entre ambas pendientes (Figura 47), la correspondiente a DMFU era casi el doble que la de DPIBF, debido a que a esta concentración el primer aceptor desaparece no sólo por reacción con  $^1O_2$ , sino también por otros mecanismos.

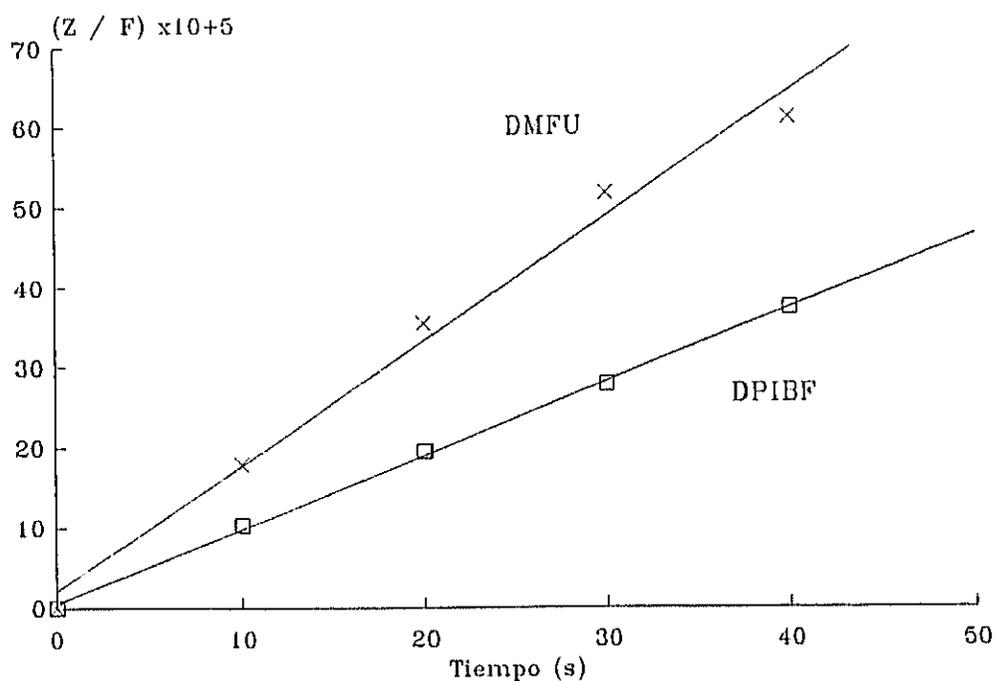
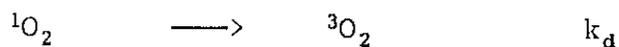
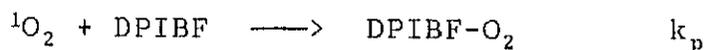
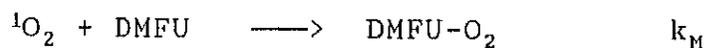


Figura 47: Comparación de fotooxidaciones paralelas de DMFU ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  M) y DPIBF ( $10^{-5}$  M) con RB ( $10^{-5}$ ) como sensibilizador. Representación de Z/F frente al tiempo (expresión 22).

Buscando confirmar los resultados anteriores se repitieron los experimentos, pero con los dos aceptores en la misma cubeta. De esta forma disminuyen los errores experimentales, e  $I_a$  es común en la fórmula que relaciona la variación de la concentración de cada aceptor con el tiempo. En la fotooxidación competitiva de dos aceptores de oxígeno singlete, éste interviene en los tres procesos siguientes:



Los restantes procesos en los que se encuentra implicado el sensibilizador son los mismos que los esquematizados en el apartado B.I. Considerando el estado estacionario de todos los estados excitados, se obtienen las expresiones:

$$-\frac{d[\text{DMFU}]}{dt} = I_a \cdot \Phi^1\text{O}_2 \cdot \frac{k_M[\text{DMFU}]}{k_M[\text{DMFU}] + k_P[\text{DPIBF}] + k_d} \quad (46)$$

$$-\frac{d[\text{DPIBF}]}{dt} = I_a \cdot \Phi^1\text{O}_2 \cdot \frac{k_P[\text{DPIBF}]}{k_M[\text{DMFU}] + k_P[\text{DPIBF}] + k_d} \quad (47)$$

Haciendo  $[\text{DMFU}] = c_M$  y  $[\text{DPIBF}] = c_P$  y definiendo las siguientes relaciones como:

$$Y_M = \frac{C_M}{C_{M_0}} ; \quad Y_P = \frac{C_P}{C_{P_0}} ; \quad \beta_r = \frac{k_P}{k_M} = \frac{\beta_M}{\beta_P}$$

se llega a las siguientes ecuaciones integradas:

$$C_{M_0} (1 - Y_M) + C_{P_0} (1 - Y_M^{\beta_r}) - \beta_M \ln Y_M = I_a \cdot \Phi^1\text{O}_2 \cdot t \quad (48)$$

$$C_{P_0} (1 - Y_P) + C_{M_0} (1 - Y_P^{1/\beta_r}) - \beta_P \ln Y_P = I_a \cdot \Phi^1\text{O}_2 \cdot t \quad (49)$$

Sustituyendo:

$$Z = C_{M_0} (1 - Y_M) - \beta_M \ln Y_M \quad y$$

$$Z' = C_{P_0} (1 - Y_P) - \beta_P \ln Y_P$$

en las ecuaciones anteriores resulta:

$$Z_2 = Z + C_{P_0} (1 - Y_M^{Br}) = I_a \cdot \Phi^{1O_2} \cdot t \quad (50)$$

$$Z'_2 = Z' + C_{M_0} (1 - Y_P^{1/Br}) = I_a \cdot \Phi^{1O_2} \cdot t \quad (51)$$

A partir de la representación de  $Z_2$  y  $Z'_2$  frente a  $t$  se deben obtener dos rectas con una pendiente común,  $\Phi^{1O_2} \cdot I_a$ . Los resultados se muestran en la Figura 48.

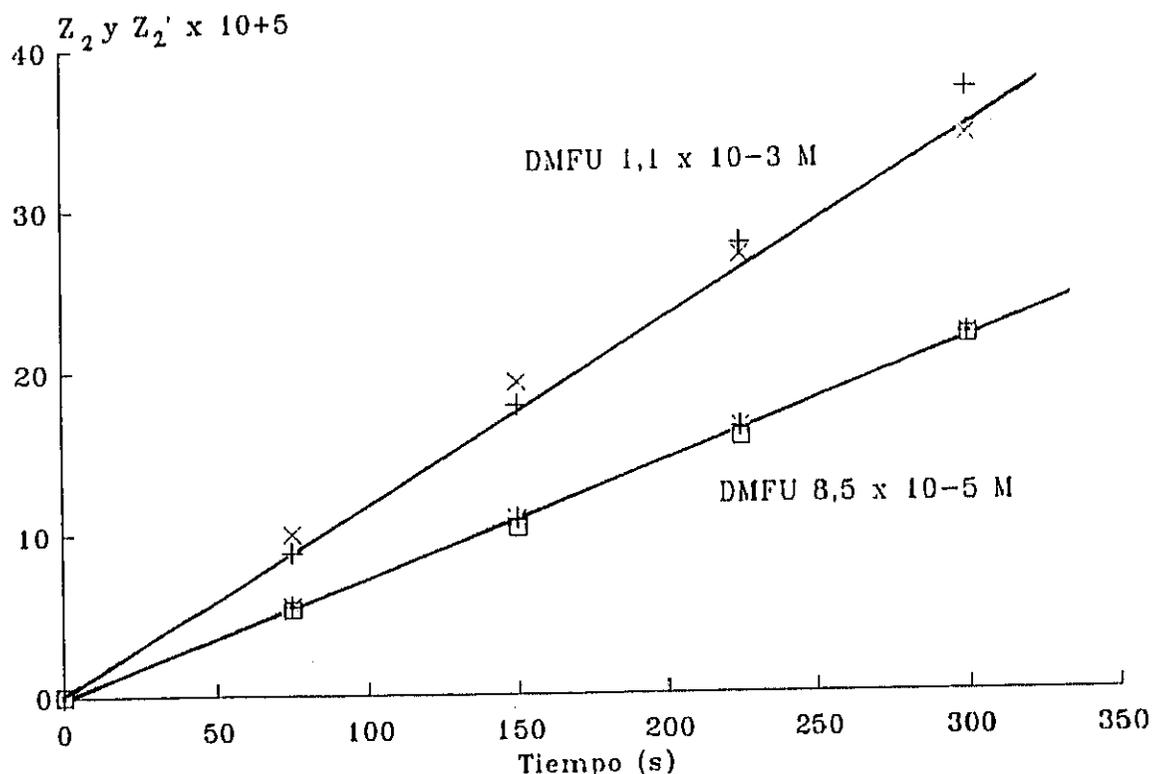


Figura 48: Comparación de fotooxidaciones competitivas: a) DMFU ( $8,5 \cdot 10^{-5} M$ ) y DPIBF ( $10^{-5} M$ ); b) DMFU ( $1,1 \cdot 10^{-3} M$ ) y DPIBF ( $2,1 \cdot 10^{-5} M$ ). Representación de  $Z_2$  y  $Z'_2$  frente al tiempo de irradiación (expresiones 50 y 51).

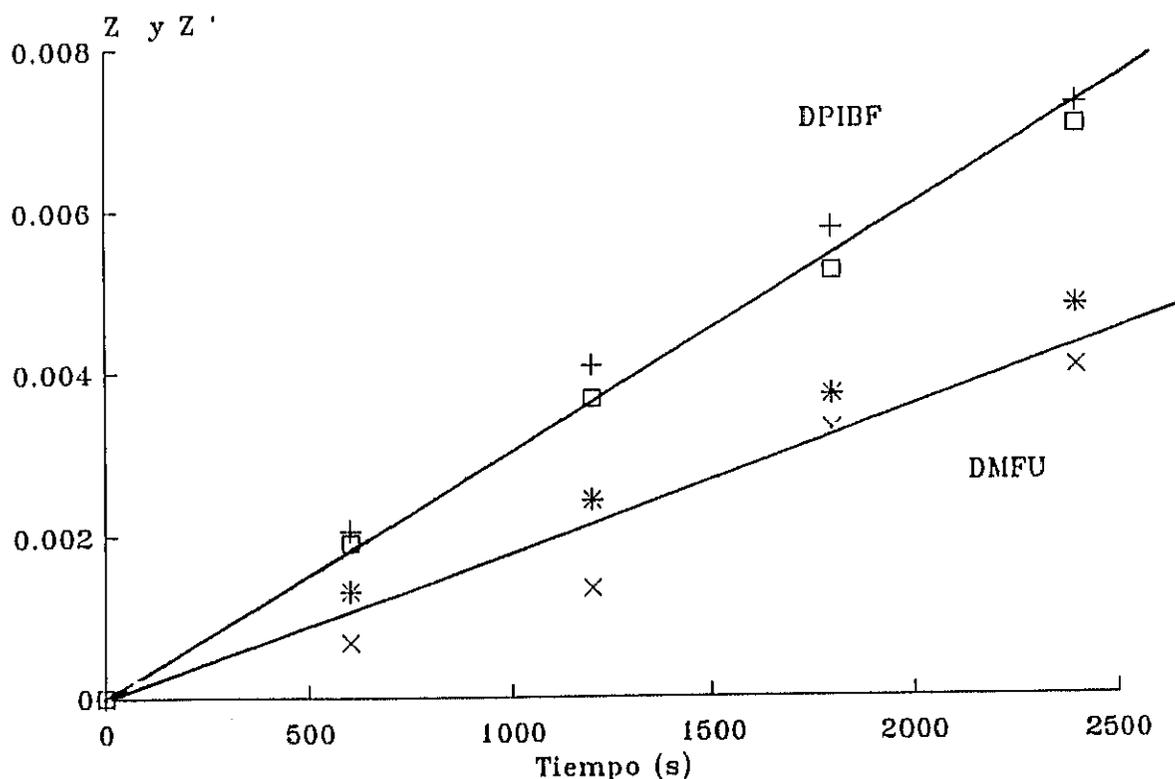


Figura 49: Comparación de dos fotooxidaciones competitivas de DMFU ( $1,1 \cdot 10^{-2}$  M) y DPIBF ( $5,9 \cdot 10^{-5}$  M). Representación de  $Z_2$  y  $Z'_2$  frente al tiempo de irradiación (expresiones 50 y 51).

Es evidente que a concentraciones iniciales de DMFU del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  M la desaparición de este aceptor sigue el mismo mecanismo que el de desaparición de DPIBF. En cambio, otros dos ensayos (Figura 49), a concentración del orden de  $10^{-2}$  M, muestran claras diferencias. En definitiva, el proceso de desaparición de DMFU por fotooxidación parece que depende de la concentración, por lo que para poder utilizarlo como actinómetro hay que trabajar a concentraciones próximas a  $10^{-4}$  M o inferiores.

## F.III.2. SISTEMA ACTINOMETRICO RB/TPCP/MeOH

Los anteriores resultados llevaron a utilizar TCPD como aceptor de  $^1\text{O}_2$  y, por tanto, como integrante del sistema actinométrico RB/TPCP/MeOH, para la evaluación del fotorreactor. Aunque hay solapamiento entre los espectros de TCPD y RB, no hay transferencia de energía entre ambos y la desaparición de TCPD tiene lugar exclusivamente por fotooxidación. Trabajando en el reactor elíptico, con una concentración de RB tal que se lograra la absorción total de la luz ( $F=1$ ), se determinó la intensidad de luz incidente. Así se halló que dicha intensidad es de  $3,8 \cdot 10^{-6}$  einsteins  $\cdot \text{s}^{-1}$  (Figura 50). Dicho valor es superior al obtenido con la lámpara XBO de 500 wattios, de una potencia 25 veces superior, lo que demuestra el mayor aprovechamiento de la radiación en el fotorreactor elíptico diseñado.

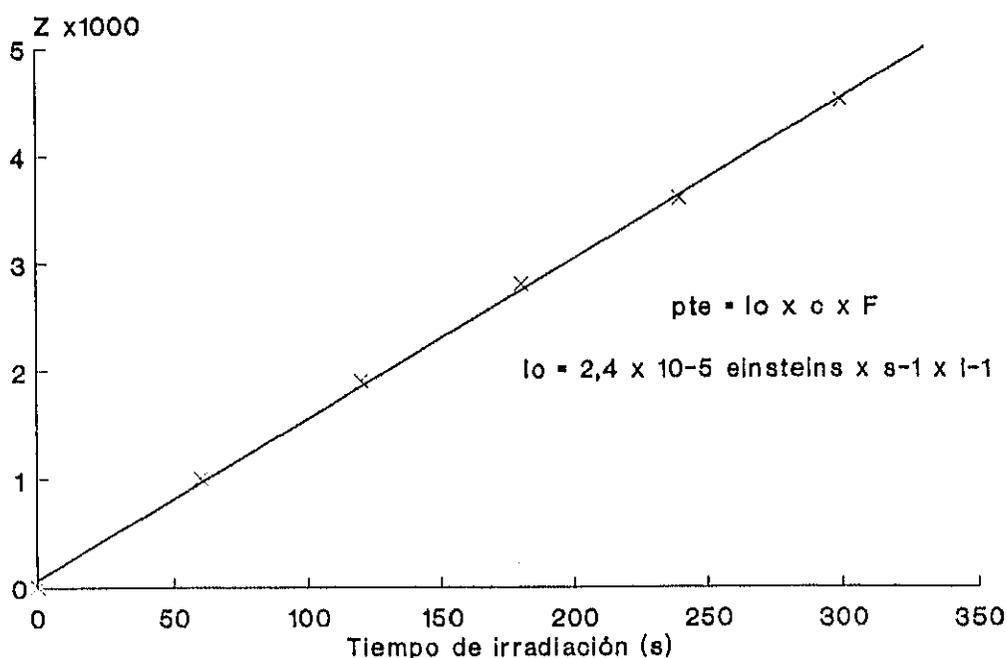
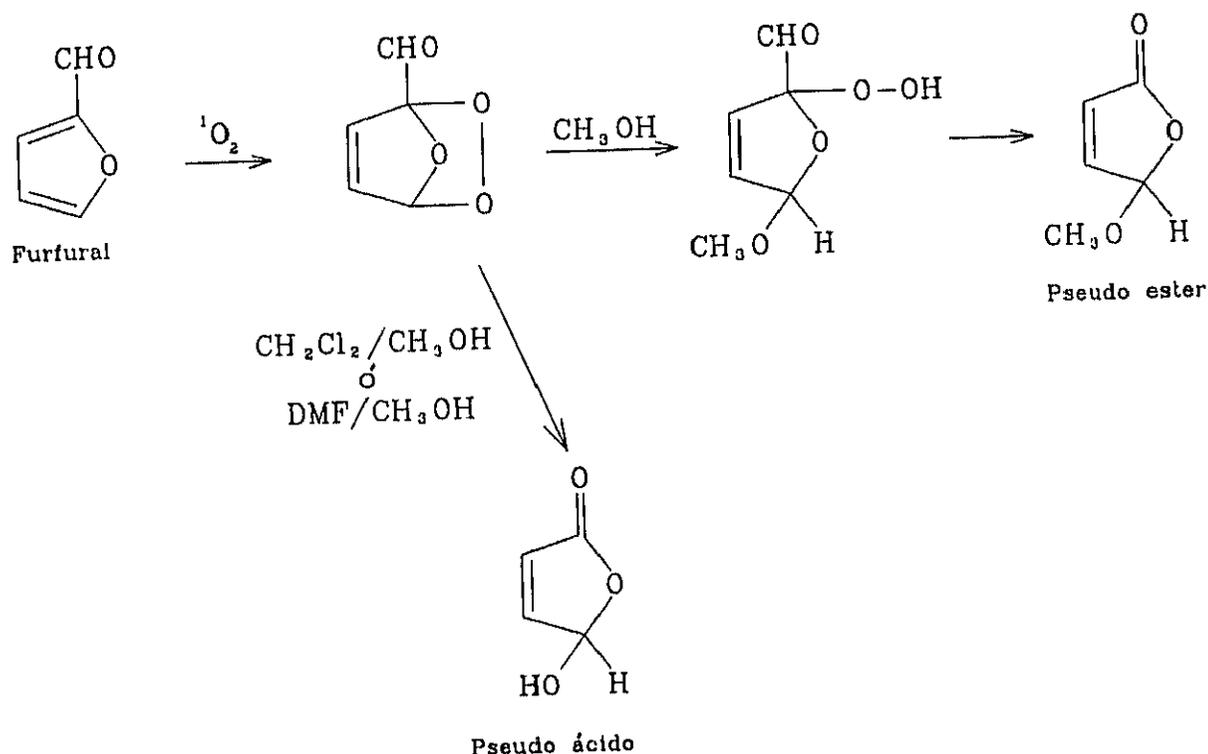


Figura 50: Representación del primer miembro de la ecuación (22) ( $Z$ ) frente al tiempo de irradiación correspondiente a la fotooxidación en el fotorreactor elíptico de TCPD ( $10^{-4}$  M) con RB ( $10^{-5}$  M) en metanol.

#### F.IV. REACCION MODELO EN EL REACTOR PROTOTIPO: FOTOOXIDACION DEL FURFURAL CON UN FSP.

Una vez evaluado el fotorreactor con el sistema RB/TPCP/-MeOH se realizó en él una fotooxidación con uno de los FSP sintetizados. El aceptor seleccionado fue el furfural, otro conocido aceptor de oxígeno singlete, y como sensibilizador PS-RB-1.8. La utilización de PS-RB permite la fotooxidación del furfural en disolventes no habituales cuando se trabaja con RB, como por ejemplo cloruro de metileno. El furfural en metanol, según se describe en la bibliografía<sup>(31)</sup>, experimenta el siguiente proceso de fotooxidación:



Cuando la irradiación se realiza en  $CH_2Cl_2$ , o en DMF, la fotooxidación del furfural no tiene lugar. Es necesaria la pre-

sencia de metanol en el medio para que se produzca la reacción. Por tanto, la fotooxidación se realizó en mezclas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (o DMF) y metanol 9:1 v/v. En la Figura 51 se representa la variación de la concentración de furfural frente al tiempo de irradiación en las fotooxidaciones realizadas con PS-RB-1.8 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 9:1 v/v y DMF-MeOH 9:1 v/v.

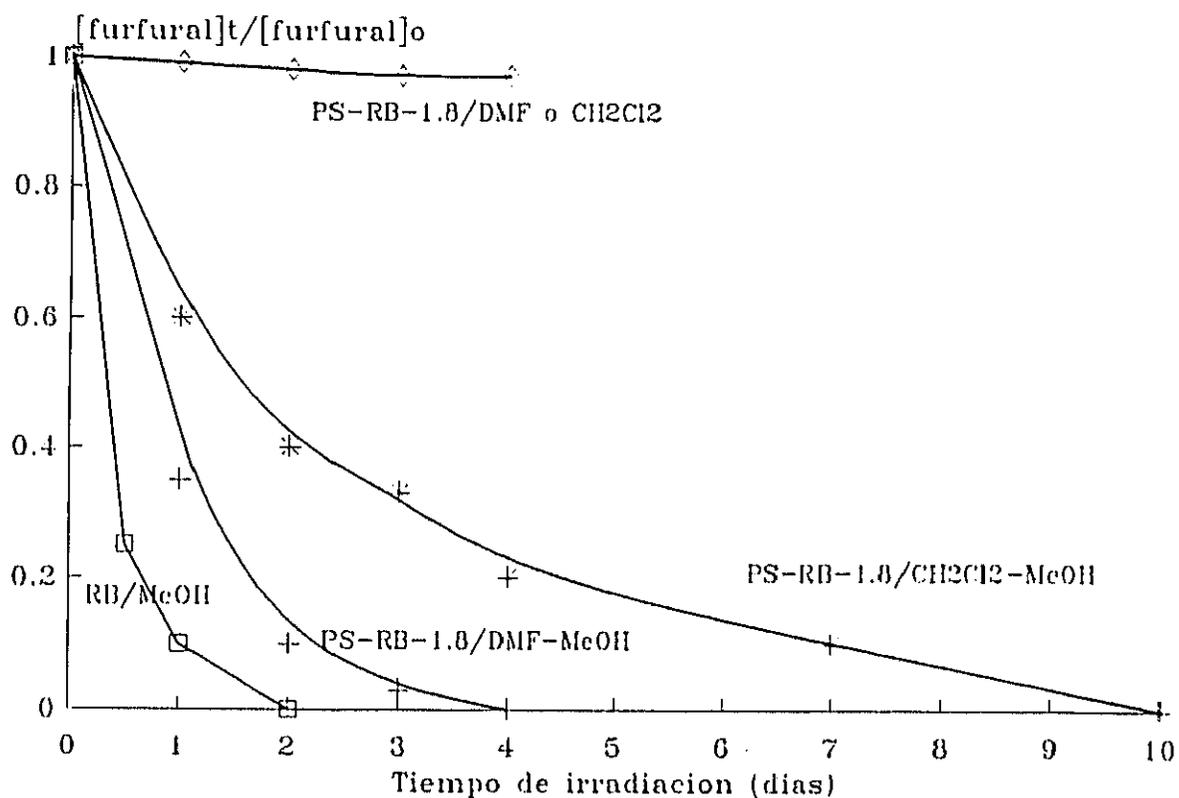


Figura 51: Representación de la variación de la concentración de furfural con el tiempo de irradiación en las fotooxidaciones realizadas en el fotorreactor elíptico con PS-RB-1.8 y en diferentes disolventes:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 9:1 v/v y DMF-MeOH 9:1 v/v. Se representa también la experiencia con RB en MeOH.

El valor de  $\beta$ , determinado en metanol, resultó ser 0,38 M, por lo que la velocidad de reacción de furfural con el oxígeno singlete es pequeña. Esta característica obliga a trabajar con tiempos de irradiación muy prolongados, si se quiere una fotooxidación completa del furfural. El tiempo más corto para completar la fotooxidación del furfural corresponde a RB/MeOH (2 días). Cuando se utiliza PS-RB/DMF-MeOH se necesitan 4 días y cuando la reacción se realiza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 10 días, debido al menor  $\Phi^{1\text{O}_2}$  de PS-RB en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que el de RB en MeOH (Tabla 11). Se observa claramente que la reacción con oxígeno singlete se encuentra favorecida por la presencia de metanol.

El procedimiento experimental se puede resumir del siguiente modo: 6 ml (0,07 moles) de furfural se disolvieron en 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH ó DMF/MeOH 4:1 v/v y cada mezcla se irradió en el fotorreactor elíptico en presencia de PS-RB-1.8 como fotosensibilizador, durante intervalos de tiempo variables y comprendidos entre 1 hora y 10 días. Durante la irradiación se borboteó aire a través de un tubo capilar. Una vez finalizada la fotooxidación, la disolución se filtró a través de la membrana de ultrafiltración, mediante la aplicación de presión (4 kg/cm<sup>2</sup>). Del filtrado se aisló el pseudoácido tras eliminar el disolvente a vacío, quedando retenido el FSP en el reactor, que se utilizó en posteriores reacciones de fotooxidación.

En las fotooxidaciones en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 9:1 v/v y DMF-MeOH 9:1 v/v, el producto aislado resultó ser el pseudoácido (rendimiento 80%) y no el pseudoéster, que se obtiene cuando la reacción se realiza en metanol puro.

La separación por ultrafiltración permite la reutilización del FSP una vez separado el producto fotooxidado. Dicha opera-

ción fue repetida 10 veces con el mismo FSP, sin detectarse pérdida alguna en su eficacia. El valor del máximo de absorción en el visible (572 nm) se mantiene prácticamente constante a lo largo de las fotooxidaciones (Figura 52). Igualmente, al representar la variación de la concentración de furfural con el tiempo de irradiación en las sucesivas operaciones de fotooxidación realizadas, se observan variaciones similares (Figura 53).

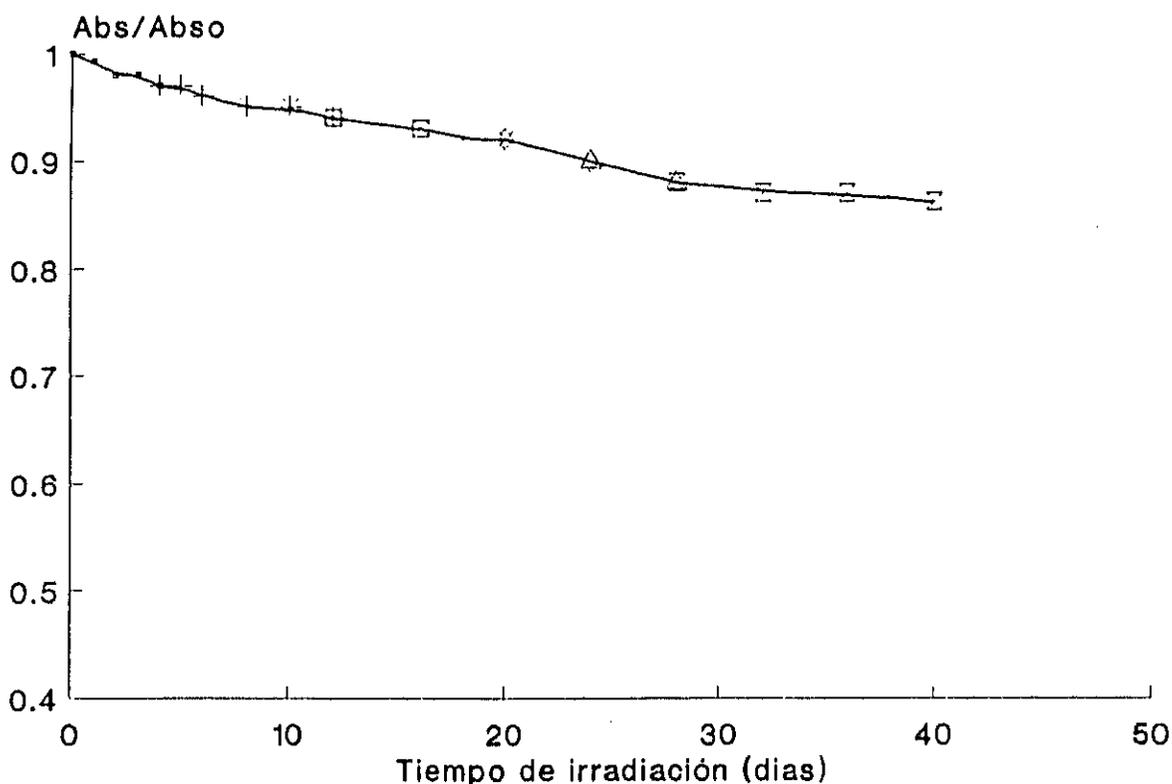
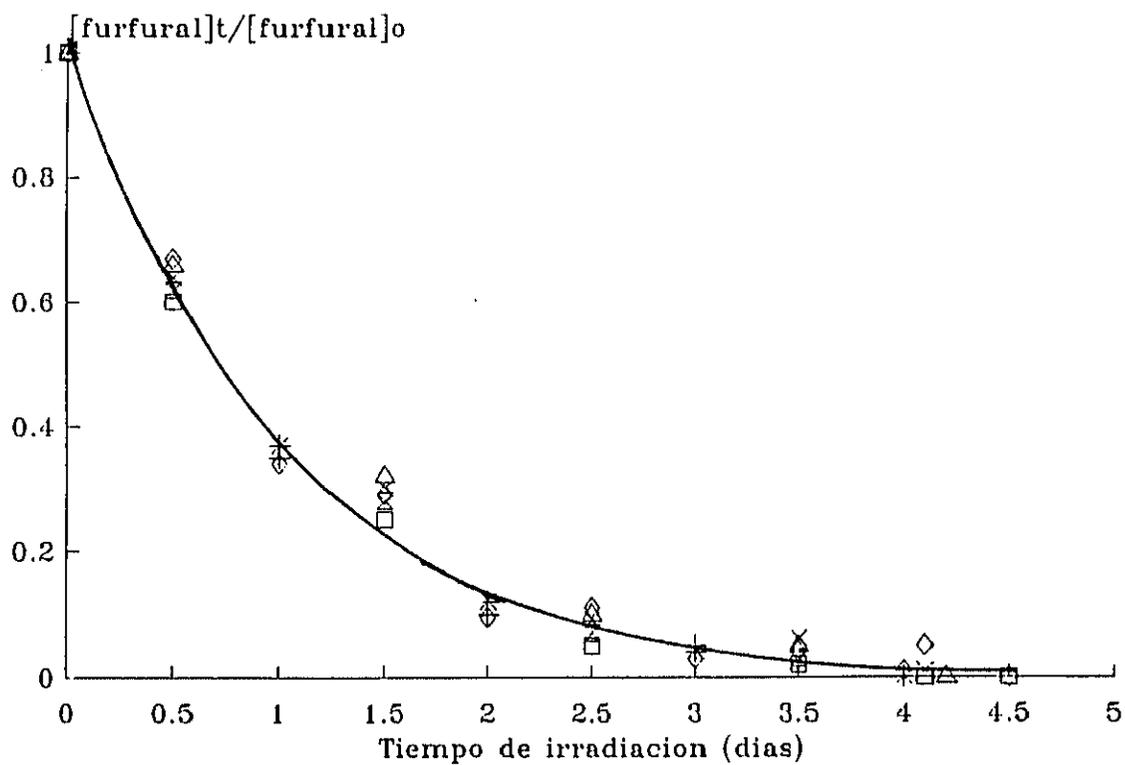


Figura 52: Fotoestabilidad de PS-RB bajo irradiación con la lampara SL-25 durante 10 operaciones sucesivas de fotooxidación de furfural en DMF-MeOH 9:1 v/v. Longitud de onda de medida = 572 nm.



**Figura 53:** Representación de la variación de la concentración de furfural con el tiempo de irradiación en las fotooxidaciones realizadas en el fotorreactor elíptico durante 10 operaciones sucesivas de fotooxidación total en DMF-MeOH 9:1 v/v con el mismo PS-RD.

H. CONCLUSIONES

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación general seguida desde hace años por el mismo grupo, dirigida hacia la obtención y evaluación de nuevos materiales fotosensibles. Aquí se describen nuevos fotosensibilizadores poliméricos lineales que, bajo irradiación con luz visible, en presencia de oxígeno, son capaces de generar oxígeno singlete, algunos con elevada eficacia. Su carácter de polímero lineal les hace solubles en algunos disolventes orgánicos, lo cual ha permitido su correcta evaluación y su utilización en medios en los que son insolubles los colorantes libres. La purificación de los fotosensibilizadores poliméricos obtenidos por ultrafiltración, utilizada por primera vez para estos productos, ha garantizado el trabajo con muestras puras sin colorante libre. A continuación se resumen las principales conclusiones que se desprenden del trabajo realizado, agrupadas en apartados.

### I. Generación de oxígeno singlete

- a) Se ha desarrollado un procedimiento experimental general para la determinación de rendimientos cuánticos de generación de oxígeno singlete de fotosensibilizadores con fuerte absorción en la zona visible del espectro electromagnético, bien en forma libre o anclados a cadenas de polímeros. El procedimiento se basa en el seguimiento espectrofotométrico de la disminución de la concentración de un aceptor de oxígeno singlete, cuando se irradia el fotosensibilizador a analizar.
- b) El mismo procedimiento de determinación de rendimientos cuánticos de generación de oxígeno singlete ha servido a su vez para desarrollar un nuevo sistema actinométrico en la región visible (400-600nm), utilizando el colorante Rosa de

Bengala como sensibilizador y difenilisisobenzofurano o tetrafenilciclopentadienona como aceptores del oxígeno singlete producido al irradiar el colorante.

- c) Igualmente, el mismo procedimiento ha sido aplicado a la determinación relativa del parámetro  $\beta$ , característico de cada aceptor de oxígeno singlete en cada disolvente y definido como la relación entre las constantes de la velocidad de desactivación unimolecular del oxígeno singlete y la de oxidación del aceptor. La determinación de  $\beta$  se basa en medir simultáneamente, por espectroscopía, la desaparición, por oxidación competitiva en la misma disolución, de dos aceptores de oxígeno singlete, uno de ellos con valor de  $\beta$  conocido.

## II. Fotosensibilizadores poliméricos con xantenos

- a) Mediante reacciones de esterificación, relativamente sencillas, se ha obtenido una serie de nuevos fotosensibilizadores poliméricos, anclando los conocidos colorantes xanténicos Rosa de Bengala y Eosina y dos nuevos derivados yodados de succinilfluoresceína (molécula con un grupo alifático flexible en el anillo xanténico), a cadenas de poliestireno lineal, prefuncionalizadas con diferentes porcentajes de grupos p-clorometilo. La reacción es selectiva y el polímero no se entrecruza, por lo que conserva su solubilidad en algunos disolventes orgánicos. El estudio de las reacciones de anclaje hizo necesaria la preparación de moléculas modelo de los correspondientes fotosensibilizadores poliméricos.

- b) Se han logrado obtener fotosensibilizadores de poliestireno solubles, que poseen relativamente altos contenidos de colorante xanténico anclado. El porcentaje molar de grupos clorometilo sustituidos por moléculas de xantenos ha sido del 13 % (valor máximo)(Rosa de Bengala), 10 % (Eosina) y 22 % (derivados yodados de succinilfluoresceína). Este último resultado se justifica por el menor impedimento estérico que presentan estos últimos colorantes a la entrada de otra molécula en posiciones contiguas.
- c) Todos estos fotosensibilizadores poliméricos son fotoquímicamente más estables que los respectivos colorantes libres. La fotoestabilidad del Rosa de Bengala aumenta al aumentar la proporción de colorante anclado. En los derivados halogenados de succinilfluoresceína al aumentar el contenido de átomos de yodo disminuye la fotoestabilidad de los colorantes, tanto libres como poliméricos. Su fotodegradación no se realiza por pérdidas sucesivas de átomos de yodo.
- d) Los rendimientos cuánticos de generación de oxígeno singlete en dimetilformamida de los fotosensibilizadores poliméricos con colorantes xanténicos son semejantes a los de los respectivos colorantes libres. Los polímeros con Rosa de Bengala anclado tienen valores altos (0,58-0,76), mientras que los que tienen Eosina, triyodo- o tetrayodosuccinilfluoresceína presentan valores medios (0,32-0,34).

### III. Fotosensibilizadores poliméricos con tionina

- a) Se ha logrado anclar tionina, un colorante del grupo de las tiazinas, a dos cadenas poliméricas solubles. Se ha anclado a un poliestireno lineal con grupos p-clorometilo, probablemente con formación de enlaces amina secundaria, y a un copolímero lineal de ácido acrílico y acrilato de 2-etilhexilo, a través de enlaces amida. Estos fotosensibilizadores poliméricos se han comparado con moléculas modelo y con el colorante libre. El trabajo ha hecho necesario estudiar la estructura y la estabilidad y reactividad química del grupo de colorantes tiazínicos derivados de tionina.
  
- b) El fotosensibilizador polimérico de poliestireno con tionina es un mal generador de oxígeno singlete, con un rendimiento cuántico de 0,02, mientras que el colorante libre tiene un valor de 0,71. En cambio, el fotosensibilizador polimérico acrílico con tionina tiene un rendimiento un orden de magnitud superior, 0,20. Ambos valores se justifican probablemente como consecuencia de reacciones secundarias no controladas, que modifican la fotofísica del cromóforo tiazínico.

### IV. Reactor fotoquímico para trabajar con fotosensibilizadores poliméricos reutilizables

Se ha diseñado, construido y evaluado un reactor fotoquímico de probada eficacia, en el que, tras cada reacción, pueden separarse los productos fotooxidados del fotosensibilizador polimérico, mediante ultrafiltración. Este puede volver a utilizarse sin pérdida de su eficacia generadora de oxígeno singlete, por lo que puede aplicarse en sistemas a gran escala y en continuo.

## V. Conclusión general

Los resultados que se exponen en esta Memoria permiten el acceso a un nuevo tipo de materiales, los fotosensibilizadores poliméricos lineales, que pueden ser utilizables y reutilizables en fase homogénea, y cuyos rendimientos de producción de oxígeno singlete son suficientemente altos como para que puedan utilizarse a escala industrial, con el atractivo adicional de poder realizar síntesis fotoquímica con la participación directa del oxígeno atmosférico y de la luz solar.

H. BIBLIOGRAFIA

1. a) "Advances in Photochemistry" John Wiley and Sons Inc., New York. Vol. 1-15, 1963-1990.  
b) Photochemistry, Specialist Periodical Report, Royal Society of Chemistry, London. Vol. 1-21, 1970-1990.
2. a) Kautsky, H.; Bruijn, H., *Naturwiss.*, 19, 1043 (1931).  
b) Kautsky, H.; Bruijn, H., Neuwirth, R y Baumister, W., *Chem. Ber.*, 66, 1588 (1933).  
c) Kautsky, H., *Trans. Faraday Soc.*, 35, 216 (1939).
3. Hautala, R.R. y Little, J.L., *Adv. Chem. Ser.*, n. 184 (1980);  
Hautala, R.R.; Little, J.L. y Sweet, E., *Solar Energy*, 19, 503 (1977).
4. Nilsson, R. y Kearns, D.R., *Photochem. Photobiol.*, 19, 181 (1974).
5. Brkic, D.; Forzatti, P.; Pasquon, I. y Trifiro, F., *J. Mol. Catal.*, 3, 173 (1977/78).
6. Tamagaki, S.; Liesner, C.E. y Neckers, D.C., *J. Org. Chem.*, 45, 1573 (1980).
7. Neckers, D.C., *Chemtech.*, 8, 108 (1978).
8. Mathur, N.K.; Narang, C.K. y Williams, R.E., "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Academic Press, New York, 1980.
9. Moser, R.E. y Cassidy, H.G., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 2, 545 (1964); Scaiano, J.C. y Selwyn, J.C., *Macromolecules*, 14, 1723 (1981).
10. a) Catalina, F.; Martínez-Utrilla, R. y Sastre, R., *Polym. Bull.*, 8, 369 (1982).  
b) Martínez-Utrilla, R.; Catalina, F. y Sastre, R., *Polym. Photochem.*, 4, 361 (1984).  
c) Díaz, F.R.; Tagle, L.H.; García, F.; Sastre, R.; Conde, M.; Mateo, J.L. y Catalina, F., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 28, 3499 (1990).
11. Tamagaki, S.; Liesner, C.E. y Neckers, D.C., *J. Org. Chem.*, 45, 1573 (1980).
12. Kaye, N.M.C. y Weitzman, P.D.J., *FEBS Lett.*, 62, 334 (1976).

13. Williams, J.R.; Orton, G. y Unger, L.R., *Tetrahedron Lett.*, 4603 (1973).
14. Liu, R.; Zhu, Q.; Cui, G y Wu, S., *Kexue Tongbao (Foreign Lang. Ed.)*, 28, 1197 (1983).
15. Kamat, D.V. y Fox, M.A., *J. Phys. Chem.*, 88, 2297 (1984).
16. Blossey, E.C.; Neckers, D.C.; Thayer, A.L. y Schaap, A.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5820 (1973).
17. Neckers, D.C.; Blossey, E.C. y Schaap, A.P., Patente Can. nº 1044639 (1978) (según C.A. 90: 213177h) y nº 1054971 (1979) (según C.A. 91: 220263g). Patente U.S. 4315998 (1982).
18. Schaap, A.P.; Thayer, A.L. y Zaklika, K.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4016 (1979).
19. Martínez-Utrilla, R. y Sastre, R., *Rev. Plast. Mod.*, 331, 519 (1982).
20. Braun, A.M.; Oliveros, E. y Maurette, M.T., E.D.F. Bulletin de la Direction des Etudes et Recherches, Serie A. 1983. Universite Paul Sabatier, Toulouse (Francia).
21. Graf, G.A.; Tesis, Universidad de Haute Alsace, Mulhouse (Francia), 1978.
22. Gassmann E.; Tesis, EPFL, Lausanne, 1984.
23. Neckers, D.C., *J. Chem. Education*, 64, 649 (1987).
24. a) Davidson, R.C., *Pestic. Sci.*, 10, 158 (1979);  
b) Wassermann H.H. y Ives, J.I., *Tetrahedron*, 37, 1825 (1981);  
c) Rosenthal, I., *Photochem. Photobiol.*, 24, 641 (1976);  
d) Kearns, D.R., *Chem. Rev.*, 71, 395 (1971);  
e) Gorman, A.A. y Rodgers, M.A.J., *Chem. Soc. Rev.*, 10, 205 (1981);  
f) Ranby, B. y Rabel, J.F., "Singlet Oxygen, Reaction with Organic Compounds and Polymers", Ed., Wiley, New York, 1978.
25. Foote, C.S. y Wexler, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3879 (1964).
26. Koizumi, M., "Photosensitized Reactions". Kagakudojin

- Pub., Japón (1978).
27. Gollnick K., *Adv. Photochem.*, 6, 1, (1968).
  28. Schenck, G.O.; Becker, H.D., Schulte-Elte, K.H y Krauch, C.H., *Chem. Ber.*, 96, 509 (1963).
  29. Arnold, S.J.; Ogryzlo E.A. y Witzke, H., *J. Chem. Phys.*, 40, 1769, (1964).
  30. a) M.M. López, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1986.  
b) M.E. Martín, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1991.  
c) Martínez-Utrilla, R.; Sastre, R. y Botija, J.M., *Polymer Bull.*, 12, 119 (1984).  
d) Martínez-Utrilla, R.; Martín, M.E.; Amat-Guerri, F.; Sastre, R. y Botija, J.M., *Dyes Pigm.*, 10, 47 (1988).  
e) Sastre Muñoz, R.; Mateo López, J.L.; Botija González, J.M.; Martínez-Utrilla, R.; Amat-Guerri, F.; López González, M.M.C., Patente Española nº 534653 (1984).  
f) Amat-Guerri, F.; López-González, M.M.C.; Sastre, R. y Martínez-Utrilla, R., *Dyes Pigm.*, 12, 249 (1990).
  31. Gollnick, K. y Schenck, G.O., "1,4-Cycloaddition Reactions", Hammer, J., Ed., Academic Press, New York, 1967, p. 255).
  32. Gollnick, K. y Schenck, G.O., *Pure Appl. Chem.*, 9, 507 (1964).
  33. Young, R.H.; Wehrly, K. y Martin, R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5774 (1971).
  34. Young, R.H.; Brewer, D. y Keller, R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 375 (1973).
  35. Foote, Ch.S. y Denny, R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5168 (1971).
  36. Young, R.H.; Chinh, M.S y Mallon, C., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 171, 130 (1970).
  37. Higgins, R.; Foote, C.S. y Cheng H., *Advan. Chem. Ser.*, 77, 102 (1968).

38. Wasserman, H.H. y Murray, R.W., "Singlet Oxygen", Academic Pres, New York, 1979, p. 63.
39. a) Lamberts, J.J.M. y Neckers, D.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7465 (1983).  
b) Lamberts, J.J.M. y Neckers, D.C., *Z. Naturforsch.*, 39B, 474 (1984).  
c) Lamberts, J.J.M.; Schumaker, D.R. y Neckers, D.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5879 (1984).  
d) Lamberts, J.J.M. y Neckers, D.C., *Tetrahedron*, 41, 2183 (1985).  
e) Neckers, D.C., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 47, 1 (1989).
40. J.A. Belinchón, Tesina de Licenciatura, Universidad Complutense de Madrid, 1981.
41. Cooper, A.R. y Booth, G.B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1373 (1979).
42. Dawson, D.J.; Gless, R.D. y Wingard, R.E., *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5996 (1976).
43. Michaels A.S., *Chem. Eng. Progr.*, 64, 31 (1968).
44. Literature references to the use of Amicon ultrafiltration systems. Publ. No. 428D, 1976, Amicon Corp., Lexington, Mass.
45. Gordon, M., *Polymer Membranes*, Springer Verlag, Heidelberg Germany 1985.
46. Alvarez, R.; San Martín, F. y Coca, J., *Ingeniería Química*, 3, 199, (1989).
47. Mateo, J.L.; Manzarbeitia, J.A.; Sastre, R. y Martínez-Utrilla, R., *J. Photochem. Photobiol., A*, 40, 169 (1987).
48. Belinchón, J.A. y Sastre, R., XVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química y Física, libro 1, simposio 27, pag. 10.
49. Vogel, A.I. "Practical Organic Chemistry". Longman, Londres, New York, 1978.
50. Hunt, B.J. y Rigby, W., *Chem. Ind.*, 1868 (1967).

51. Fuson, R.C. y McKeever, C.H. "Organic Reactions", Wiley, 1942, vol. 1, p. 69.
52. Nencki, M. y Sieber, N., *J. Pr. Chem.*, 23 (1881).
53. Biggs, S. y Pope, F.G., *J. Chem. Soc.*, 123, 2394 (1923).
54. Chiron, R. y Gragff, Y., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1901, (1967).
55. Tandon, S.P. y Chauhan, J.S., *Proc. Natl. Acad. Sci., India*, 29A, 31 (1960).
56. Tandon, S.P. y Cauchan, J.S., *Proc. Natl. Acad. Sci., India*, 32A, 191 (1962).
57. Kamiya, I. y Aoki, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1744 (1974).
58. Rohatgi, H.L., *Indian J. Appl. Chem.*, 27, 146 (1964).
59. Bonneau, R.; Pottier, R.; Bagno, O. y Jousset-Dubien, J., *Photochem. Photobiol.*, 21, 159 (1975)
60. Kamat, P.V., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 81, 509, (1985)
61. Shigehara, K., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16, 1853 (1978).
62. Marshall, P.N., *Histochem. J.*, 10, 1 (1978).
63. Lovell, M.V. y Schulman, S.J., *Anal. Chem.*, 55, 963 (1983).
64. Manecke, V.G., *Makromol Chem.* 80, 22 (1964).
65. a) Kamogawa, H., *J. Polym. Sci. Part A-1*, 6, 2967 (1968).  
b) Kamogawa, H., *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1883 (1969).  
c) Kamogawa, H., *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 745 (1973).
66. Smets, G.J., *Makromol. Chem.* 178, 2719 (1977).
67. Shigehara, K., *J. Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 3397 (1977).
68. Lohr, W.; Sohmer, I. y Wittekind, D., *Stain Tech.*, 49, 359 (1974).
69. Berthsen, A., *J. Liebigs Ann. Chem.*, 251, 1 (1889).
70. Cohen, H.L., *J. Polym Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14, 7 (1976).
71. J.A. Manzarbeitia, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1988.
72. Michaelis, L.; Granick, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1214 (1945).

73. Braun, A.M., Technologie Photochimique. Presses Polytechniques Romandes, Lausanne 1986, p. 456.