

MECANISMO DE INESTABILIDAD QUÍMICA PARA ALTERNANCIA DE COMPOSICIÓN EN UN COPOLÍMERO

Juan A. Pérez Ortiz y Issa Katime

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopía Supramolecular. Departamento de Química Física.
Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Lejona. Vizcaya. Universidad del País Vasco
(UPV/EHU). Apartado 644. Bilbao. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

Recibido: Septiembre de 2007; Aceptado Febrero de 2008

INTRODUCCIÓN

En un tiempo se creyó que el ordenamiento de un sistema en el espacio y/o en el tiempo, estaba asociado únicamente a configuraciones de equilibrio (como sucede, por ejemplo, en las estructuras cristalinas [1,2]). Hoy en día ya se estudian procesos de auto-organización que no responden al criterio de la termodinámica clásica, de buscar la estabilidad de un equilibrio [3-5]. La escuela de *Prigogine* [6, 7] ha sido pionera en el desarrollo de posibles métodos de operación de esas “estructuras disipativas” alejadas del equilibrio [5]. Antes de este marco teórico se conocían casos experimentales de tales procesos.

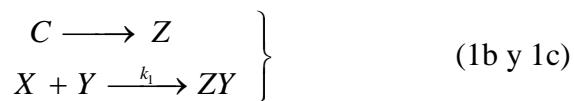
Un ejemplo son los “*anillos de Liesegang*” [8,9]: se producen, típicamente, cuando una sustancia se difunde a través de un gel que contiene otra, dándose una reacción de precipitación, que a veces es espacialmente periódica [9-13]. *Flicker* y *Ross* [14] han elaborado un mecanismo teórico, basado en la inestabilidad química, para dar cuenta del fenómeno de *Liesegang* [9]. En este artículo, se propone un modelo similar, para una versión de los anillos de *Liesegang* adaptada a la química de polimerización, un campo para el cual son todavía escasos los modelos [15] de auto-organización fuera del equilibrio.

MECANISMO

Se pretende que este modelo funcione en el siguiente contexto: inicialmente se tiene un bloque C (sólido, gel [12] o suspensión coloidal [14] muy viscosa, para poder despreciar los efectos de convección [10]), constituido por monómero Z. A través de este bloque de homopolímero, se difunde una solución iónica del monómero X, y entonces X va sustituyendo a Z en ciertas regiones Y del bloque C, originándose un copolímero de X y de Z. Con el mecanismo a continuación se propone, y en adecuadas condiciones de

difusión, se puede instaurar una estructuración: una distribución espacial periódica de las regiones Y (ricas en monómero X que sustituye al Z en el bloque C): se obtiene un copolímero “en franjas”.

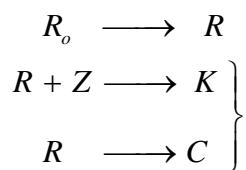
El mecanismo consta de las siguientes etapas:



En la etapa 1a, el sustituyente X es introducido al sistema, a flujo constante φ . La sustitución se da en dos etapas (1b y 1c): inicialmente se deja un espacio libre, desprendiéndose de él un Z, a continuación X se incorpora auto-catalíticamente. A mayor grado de sustitución (Y) en una región, tanto más probable es que prosiga la sustitución en ella. *Flicker y Ross* [14] justifican la autocatálisis admitiendo que en torno de Y se forma una doble capa eléctrica [16] (ello es posible si se trata de una polimerización iónica: la disolución de X es un electrolito), de modo que en ella los coeficientes de difusión de X sean menores que en el resto de la disolución: esto causa aglomeración de X en torno de Y, con mayor oportunidad de incorporar X a donde ya se había incorporado



La etapa (1d) es una terminación del proceso de sustitución: Z se reincorpora al bloque. La polimerización en sí que origina el homopolímero inicial (etapa 1e); se supone que sigue siendo posible, y que es de orden uno respecto de Z. Por supuesto, tendría una estructura fina del tipo:



siempre que la contribución cinética sea isomorfa [17].

Análisis en el caso no-difusivo. Los términos de reacción correspondientes al mecanismo (1) se escriben (con $\dot{\cdot} = d/dt$)

$$\begin{cases} \dot{X} = \varphi - k_1 XY \\ \dot{Y} = k_1 XY - k_2 ZY \\ \dot{Z} = C - k_2 ZY - FZ \end{cases} \quad (2)$$

se reduce a dos variables si se supone que siempre $\dot{Z} = 0$.

$$\begin{cases} \dot{X} = \varphi - k_1 XY \\ \dot{Y} = k_1 XY - \frac{k_2 CY}{k_2 Y + F} \end{cases} \quad (3)$$

si $C > \varphi$, existe un estado estacionario $X_o = [k_2(C - \varphi)]/k_1F$; $Y_o = F\varphi/[k_2(C - \varphi)]$. Con las notaciones [17]

$$x = \frac{X}{X_o}; \quad y = \frac{Y}{Y_o}; \quad \mu = \frac{Y_o}{X_o}; \quad u = \frac{\varphi}{C - \varphi} \quad (4)$$

el sistema queda

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\theta} = 1 - xy \\ \mu \frac{dy}{d\theta} = xy - \frac{(1 + \mu)y}{uy + 1} \end{cases} \quad (5)$$

por supuesto, el estado estacionario es $x_0 = 1$, $y_0 = 1$. Linealizando (5) en torno a él, la matriz de los coeficientes del sistema variacional linealizado es

$$M_o = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ -1 & \frac{\mu}{\mu(1 + \mu)} \end{pmatrix} \quad (6)$$

cuya traza vale

$$T_o = \frac{\mu}{\mu(1 + \mu)} - 1 \quad (7)$$

y cuyo determinante vale

$$D_0 = \frac{1}{\mu(1 + \mu)} > 0 \quad (8)$$

Se observa que para $\mu = \mu_o = u/(1 + u)$, es $T_o = 0$; así, cuando el parámetro pequeño μ va disminuyendo y pasa por este valor crítico μ_0 , se produce una bifurcación de Hopf [18,19]: el estado estacionario pasa de ser foco estable ($\mu \leq \mu_0 \rightarrow T_o \leq 0$; $\Delta_0 = T^2 o - 4D_0 \approx -4D_0 < 0$, foco), a ser centro ($\mu \leq \mu_0 \rightarrow T_o = 0$; $\Delta_0 = T^2 o - 4D_0 \approx -4D_0 < 0$), y luego a ser

foco inestable ($\mu \leq \mu_0 \rightarrow T_0 \geq 0$, inestable; ($\Delta_0 = T_0^2 - 4D_0 \approx -4D_0 < 0$, foco); y surge un ciclo límite entorno al foco inestable: las cantidades X e Y ejecutan oscilaciones sostenidas. Al ser $D_0 > 0$, esta es la única inestabilización posible del estado estacionario no difusivo.

Incluyendo la difusión. Al tener en cuenta la difusión [19] espacial del monómero X y la de la región sustituida Y (ésta última puede conceptuarse como debida a un engrosamiento del material, causado por un aumento del volumen excluido, en caso de que χ sea más voluminoso que Z), las ecuaciones (3) se deben alterar. Se considera [4] una sola dimensión (r)- por ejemplo, si se mantiene (en una geometría relativamente larga y estrecha, resultando:

$$\begin{cases} \frac{\partial X}{\partial t} = \varphi - k_1 XY + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} = k_1 XY - \frac{k_2 CY}{k_2 Y + F} + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{cases} \quad (9)$$

donde D_x y D_y son los coeficientes de difusión respectivos.

Usando la notación (4) complementada con

$$\delta_x = \frac{D_x}{k_1 Y_0}; \delta_y = \frac{D_y}{k_1 Y_0}; h = \frac{D_x}{D_y} = \frac{\delta_x}{\delta_y} \quad (10)$$

se llega al sistema

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\theta} = 1 - xy + \delta_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \\ \frac{dy}{d\theta} = \frac{1}{\mu} [xy - \frac{(1+\mu)y}{uy+1}] + \delta_x \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \end{cases} \quad (11)$$

El estado estacionario homogéneo (SSH), uniforme, es el mismo no-difusivo $X_0 = 1$, $Y_0 = 1$. Su estabilidad se estudia análogamente, linealizando (11) en torno al estado estacionario homogéneo. Para más concretar, se suponen soluciones (“perturbaciones”) de la forma

$$\begin{cases} x - x_0 = A e^{\omega t} \cos nr \\ y - y_0 = B e^{\omega t} \cos nr \end{cases} \quad (12)$$

ω son las raíces de la ecuación característica:

$$\omega^2 - T_n \omega + D_n = 0 \quad (13)$$

donde T_n y D_n son la traza y el determinante de la matriz de coeficientes del sistema variacional linealizado:

$$M_n = \begin{pmatrix} -1 - \delta_x n^2 & -1 \\ \frac{1}{\mu} & \frac{\mu}{\mu(1+\mu)} - \delta_y n^2 \end{pmatrix} \quad (14)$$

esto es,

$$T_n = T_o - n^2 (\delta_x + \delta_y) \quad (15)$$

$$D_n = D_o - n^2 \left(\frac{u \delta_x}{\mu(1+u)} - \delta_y \right) + \delta_x \delta_y n^4 \quad (16)$$

El estado estacionario homogéneo será inestable si alguno de los autovalores de ω posee parte real positiva [14,19]. Ello puede deberse a $T_n > 0$ (pero por (15), esto implica $T_o > 0$: el estado estacionario homogéneo no difusivo era ya inestable (oscilaciones de ciclo límite); no cabe hablar de una desestabilización del estado estacionario homogéneo).

La condición $T_n > 0$ se traduce en:

$$\mu = \mu_1 = \frac{u}{(1+u)[(1+n^2)(\delta_x + \delta_y)]} \quad (17)$$

La función $\mu_1(n)$ es siempre decreciente y carece de máximo relativo, pero su máximo absoluto se da para $n = 0$ (perturbación inicial homogénea), y vale $\mu_{1\max} = u/(1+u) = \mu_0$.

Otra posibilidad de inestabilidad del estado estacionario homogéneo es $D_n < 0$. Es más, puede ocurrir que sea a la vez $T_o < 0$: el estado estacionario homogéneo difusivo sí es estable, y así la difusión lo desestabiliza: se instaura un “orden a partir de fluctuaciones”. Denotando $p = n^2$, $D_n < 0$ se escribe:

$$D_o - \left(\frac{u \delta_x}{\mu(1+u)} - \delta_y \right) p + \delta_x \delta_y p^2 < 0 \quad (18)$$

Esto puede cumplirse en un cierto intervalo $0 < p < p_2$, si se cumplen

$$p_1 p_2 = \frac{D_o}{\delta_x \delta_y} > 0 \quad (19a)$$

$$p_1 + p_2 = \frac{u \delta_x}{\mu(1+u)} - \delta_y > 0 \quad (19b)$$

$$\text{Discriminante (18)} = \left(\frac{u \delta_x}{\mu(1+u)} - \delta_y \right)^2 - 4 D_o \delta_x \delta_y > 0 \quad (19c)$$

Por (8), $D_0 > 0$, y (19a) se verifica; y si se cumple

$$\frac{u\delta_x}{\mu(1+u)} - \delta_y > 2\sqrt{D_0\delta_y\delta_y} \quad (20)$$

también lo harán (19b) y (19c).

Por otra parte, (18) se traduce en

$$\mu < \mu_2 = \left(\frac{1}{1+u} \right) \left[\frac{pu\delta_x - 1}{p\delta_y + \delta_x\delta_y p^2} \right] \quad (21)$$

La función $\mu_2(p)$ tiene máximo relativo en $p = n^2 = (1 + \sqrt{1+u})/u\delta_x$, cuyo

valor es $\mu_{2\max} = \frac{h'}{1+u} \left(\frac{u^2\sqrt{1+u}}{1 + \sqrt{1+u}[1+u + \sqrt{1+u}]} \right)$. Es fácil probar que si

$$h = \left(\frac{\delta_x}{\delta_y} \right) > \frac{(1 + \sqrt{1+u})(1+u + \sqrt{1+u})}{u\sqrt{1+u}} \quad (22)$$

será $\mu_{2\max} > \mu_{1\max}$.

En resumen, si se cumple (22), al ir disminuyendo el pequeño parámetro μ , se alcanza antes el valor crítico; el estado estacionario homogéneo es inestable a perturbaciones homogéneas (si bien ya era inestable sin difusión)[18], y se producirá una auto-oscilación homogénea, el ciclo límite: una “copolimerización oscilante”. Por el contrario, si se cumple (22), el estado estacionario homogéneo se inestabiliza a perturbaciones inhomogéneas [18]. Ya que se alcanza primero el valor crítico μ_2 . Aparece un orden por fluctuaciones [5,18,19].

Es de señalar que al ser (11) un sistema en derivadas parciales, las soluciones deben someterse a condiciones iniciales y de frontera [3,4]. La forma cossinusoidal elegida para (12) exige que a $t = 0$, $r = 0$ (inicialmente y en el extremo inicial de C respecto a la difusión) sean $x = x_0 + A$ e $y = y_0 + B$. Si se supone que a $t = 0$, $r = L$ (inicialmente y en el otro extremo de C) son $x = x_0$; $y = y_0$, estado estacionario homogéneo no perturbado, se precisará $\cos nL = 0$, lo cual cuantiza el número de ondas n : $nL = (2m + 1)/2$ con $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

Un ejemplo numérico de lo antedicho es (datos en unidades apropiadas): $u = 3$, $h = 4$ (con lo cual se cumple (22) al ser $\mu_{2\max} = \mu_1 > \mu_{1\max} = \mu_0 = 0,75$). Para un $\mu = 0,8$, se tendrían $T_0 = -0,0625$, $D_0 = 0,3125$ y $\Delta_0 < 0$; el estado estacionario homogéneo no difusivo

es foco estable. Con estos datos, la condición (18) se traduce en

$$D_n = 0,3125 - p \left(\frac{3\delta_x}{3,2} - \delta_y \right) + \delta_x \delta_y p^2 < 0 \quad (23)$$

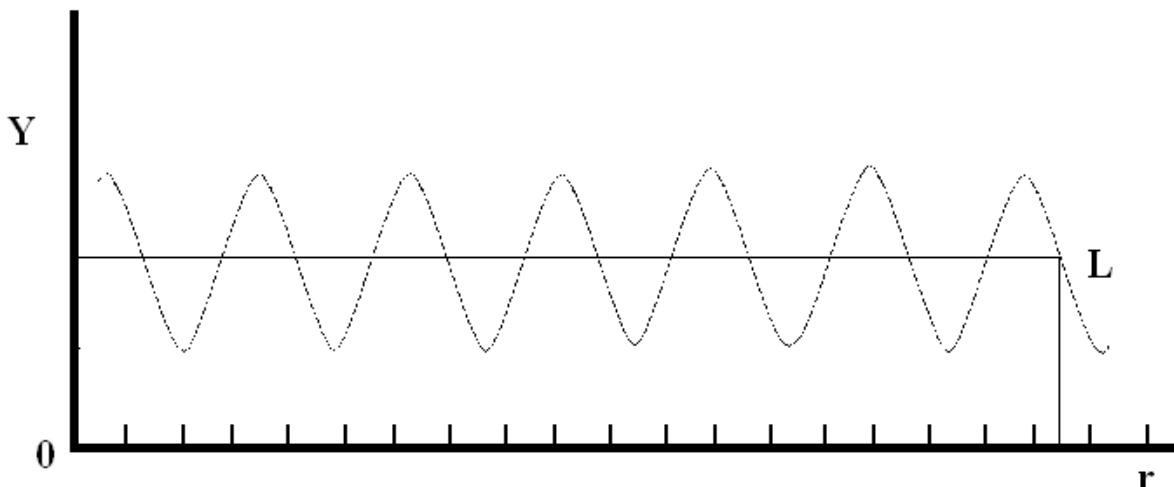


Figura 1. Copolímero a franjas (7 bandas composicionales).

Pueden ahora escogerse unos δ_x , δ_y , compatibles con $h = 4$, y tales que para un valor predeterminado de p sea $D_n < 0$ pero aproximadamente $D \approx 0$. El motivo de este proceder es que para $D_n = 0$ y $T_n < 0$ (al ser $T_0 < 0$), en (13) una de las raíces es $\omega = T_n < 0$ (la solución se amortigua con el tiempo y la estructura llega a desaparecer), y la otra es $\omega = 0$, correspondiente a una estructura estática. Por ejemplo, con $\delta_y = 2,33 \cdot 10^{-5}$, $\delta_x = 4,32 \cdot 10^{-5}$, para $\gamma = 625\pi^2$ es $D_n = -1,18 \cdot 10^{-4} \leq 0$. Para este valor de $p = 625\pi^2 \rightarrow n = 25\pi$. Si la longitud del bloque se supone $L = 0,5$, el número cuántico vale $m = 12$, y la solución quiescética [3,5,7] será $y = B \cdot \exp^t \cdot \cos(25\pi r/2L)$ (véase la Figura 1) que representa un copolímero con 7 franjas de composición más rica en monómero X.

Por el momento es difícil decir qué interés, por ejemplo tecnológico, puede tener la obtención de estos materiales copolímeros con ordenamiento espacial periódico. En el campo de la Geología se ha especulado con que los fenómenos de *Liesigang* pudieran ser responsables de los anillos de ciertos minerales (ágatas, malaquitas, etc....) [11,12,20]. Existe también una línea de investigación en Biofísica [18,19] que tiende a considerar la estructura primaria de las proteínas como determinada por este tipo de ordenamiento, más que por la clave genética del DNA.

BIBLIOGRAFÍA

1. Haken M “*Secretos del éxito de la Naturaleza*”. Editorial Argos-Vergara, Barcelona 1984
2. Stevens PS “*Patrones y pautas en la Naturaleza*”. Editorial Salvat, Barcelona 1989
3. Glansdoxoff PG, Prigogine I “*Thermodynamic Theory of Structures, Stability and Fluctuations*”. Wiley Interscience, Nueva York 1971
4. Katime I, Pérez JA, Terrón A “*Introducción a la termodinámica de procesos irreversibles. Reacciones oscilantes*”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1984; Jou D, Llebot JC “*Introducción a la termodinámica de los procesos biológicos*”. Editorial Labor, Madrid 1939
5. Nicolis G, Portnow J, *Chem. Rev.*, **73(9)**, 365 (1973)
6. Nicolis G, Prigogine I, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 897 (1974)
7. Nicolis G, Prigogine I “*Self-organization in non-equilibrium systems*”. Wiley, Nueva Cork 1977
8. Liesegang RE, *Nature Wochschr.*, **11**, 353 (1896)
9. Stexn KH, *Chem. Rev.*, **54**, 79 (1954)
10. Prager S, *J. Chem. Phys.*, *J. Chem. Phys.*, **25(2)**, 279 (1956)
11. Sgarbaugh AH, *J. Chem. Educ.*, **66(7)**, 539 (1985)
12. Suib SL, *J. Chem. Educ.*, **62(1)**, 81 (1985)
13. Hughes EB, *Biochem J.*, **28**, 1086 (1934)
14. Flicker M, Ross J, *J. Chem Phys.*, **58**, 3919 (1973)
15. Pérez Ortiz JA. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao 1991
16. Arnikax HJ, Meenamant D, *Kolloid Z.*, **189**, 57 (1963)
17. Selkov EG, *Eur. J. Biochem.*, **4**, 79 (1968)
18. Volkenstein B “*Biofísica*”. Editorial Mir, Moscú 1985
19. Montero F, Morán F “*Biofísica*”. Editorial Mir, Moscú 1992
20. Prieto M, *Inves. y Ciencia*, Febrero 1993, pag 34