



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

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

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE POLÍMEROS HEXA-
2,4-DIINILEN-1,6-DIOXI-BENZOATOS, DIBENZOATO Y DICINAMATO, QUE
CONTIENEN 4-NITRO-4'-AMINOTOLANOS Y 4-(AMINO)-4'-
NITRODIFENILBUTADIINOS EN LAS CADENAS LATERALES”.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Sandra Luz Castañón Alonso
TUTOR: Dr. Takeshi Ogawa Murata



México. D.F. 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO DE SÍNTESIS
Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS, DEL INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM), UNAM.**

AGRADECIMIENTOS

A **CONACyT**, por la beca concedida durante mis estudios de posgrado y por el apoyo del proyecto No. 49849 “Síntesis y estudio de propiedades electrónicas, ópticas y optoelectrónicas de materiales poliméricos para alta tecnología”.

Al **IIM**, por la beca otorgada para finalizar la escritura de mi tesis.

Al I.Q. Gerardo Cedillo (IIM) por su apoyo en la técnica de RMN de H^1 y C^{13} .

Al I.Q. Miguel A. Canseco (IIM) y al I.Q. Esteban Fregoso por su apoyo en las técnicas de caracterización de DSC, TGA y TMA.

Al M en C. Salvador López por el apoyo en la técnica de caracterización de GPC.

Índice General	Pag.
Índice de Compuestos Sintetizados	i
Índice de Abreviaturas y símbolos	viii
Participación en Congresos y Publicación de Artículo	xv
Resumen	xvii
Abstract	xviii
Capítulo I. Introducción	1
I.1 Objetivos	4
I.2 Hipótesis y Justificación	5
Capítulo II. Antecedentes	
II.1 Polimerización por acoplamiento oxidativo	6
II.1.1 Acoplamiento oxidativo de Hay	7
II.1.2 Reacción de Sonogashira	11
II.1.3 Clasificación de polímeros que contienen acetilenos	14
II.1.4 Funcionalización en polímeros	15
II.2 Colorantes	17
II.2.1 Clasificación de colorantes	18
II.2.2 Colorantes con grupos donador-aceptor	18
II.2.3 Cromóforos	21
II.2.4 Cromóforos en tecnología fotónica	22
II.2.5 Tolanos	24
II.2.6 Diacetilenos	25
II.3 Óptica no lineal (ONL)	25
II.3.1 Fotónica	26
II.3.2 Aspectos teóricos	29
II.3.3 Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)	32
II.3.4 Óptica no lineal de tercer orden (ONL-3)	34

II.3.4.1 Materiales orgánicos en óptica no lineal de tercer orden	34
II.3.4.2 Cromóforos, polímeros conjugados	35
II.3.4.3 Poliacetilenos	36
II.3.4.4 Polidiacetilenos	36
II.3.4.5 Poliarilenos	37
II.3.4.6 Materiales organometálicos	41
II.3.4.7 Metalocenos	41
II.3.4.8 Polímeros de metalopoliinos	42
II.3.4.9 Metaloditiolanos	43
II.3.4.10 Macrociclos metalorgánicos	44
II.3.4.11 Polisilanos	46
II.3.4.12 Complejos de transferencia de carga	46
II.3.4.13 Fullerenos	48
II.3.5 Técnicas experimentales para procesos ONL de tercer orden	48
II.3.5.1 Técnica de Z-scan	51

Capítulo III. Metodología Experimental

III.1 Equipos utilizados	56
III.2 Reactivos y disolventes	59
III.3. Metodología experimental	

Primera parte: Síntesis de cromóforos

III.3.1 Síntesis del <i>p</i> -yodofenildietanolamina, (1)	62
III.3.2 Síntesis del <i>p</i> -dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno, (2)	63
III.3.3 Síntesis del <i>p</i> -dietanolamino-fenilacetileno, (3)	64
III.3.4 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'- <i>N</i> , <i>N</i> -dietanolaminotolano, (4)	65
III.3.5 Síntesis del <i>p</i> -yodo-2-(<i>N</i> -etilnilino)etanol, (5)	68
III.3.6 Síntesis del <i>p</i> -2-(<i>N</i> -etilnilino)etanolfeniltrimetilsililacetileno, (6)	69
III.3.7 Síntesis del <i>p</i> -2-(<i>N</i> -etilnilino)etanolfenilacetileno, (7)	71

III.3.8 Síntesis del nitrofeniltrimetilsililacetileno, (8)	72
III.3.9 Síntesis del nitrofenilacetileno, (9)	73
III.3.10 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'- <i>N</i> -etil, <i>N</i> -2-hidroxi-etilamino-difenilbutadiino, (10)	74
III.3.11 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'- <i>N</i> , <i>N</i> -dietanolaminodifenilbutadiino, (11)	78

Segunda parte: Síntesis de monómeros

III.3.12 Síntesis del cloruro de <i>p</i> -propargiloxibenzoilo, (12)	80
III.3.13 Síntesis del monómero: 4- <i>N,N</i> -bis[2-(<i>p</i> -propargiloxi)benzoiloetil]amino-4'-nitrotolano, (13) Monobentol	81
III.3.14 Síntesis del cloruro <i>p</i> -propargiloxicinamoilo, (14)	84
Síntesis del monómero: 4-<i>N,N</i>-bis[2-(<i>p</i>-propargiloxi)cinamato)etil]amino-4'-nitro nocintol	85
III.3.16 Síntesis del cloruro 2,5 dipropargiloxibenzoilo, (16)	87
Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-<i>N</i>-etilanilino rgiloxibenzoato, (17) Monómero 2,5	88
Síntesis del cloruro 3,4 dipropargiloxibenzoilo, (18)	90
III.3.19 Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'- <i>N</i> -etilanilinoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato, (19) Monómero 3,4	91

Tercera parte: Síntesis de los polímeros

III.3.20 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'- <i>N</i> , <i>N</i> -dietanolaminotolano, (20) Polibentol	93
III.3.21 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'- <i>N</i> , <i>N</i> -dietanolaminotolano, (21) Policintol	97

Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilenen-1,6-dioxi-benzoato) que contiene el cromóforo 99
-N-etil,N-2-hidroxiethylamino-difenilbutadiino, (22) Polímero 2,5

III.4 Preparación y orientación de las películas 101

Capítulo IV. Discusión de Resultados

IV.1 Primera Parte: Síntesis de cromóforos 103

IV.1.1 Síntesis del *p*-yodofenildietanolamina, (1) 104

IV.1.2 Síntesis del *p*-dietanolaminofeniltrimetilsililacetileno, (2) 106

IV.1.3 Síntesis del *p*-dietanolaminofenilacetileno, (3) 108

IV.1.4 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano, (4) 110

IV.1.5 Síntesis del *p*-yodo-2-(*N*-etilnilino)etanol, (5) 114

IV.1.6 Síntesis del *p*-2-(*N*-etilnilino)etanol-feniltrimetilsililacetileno, (6) 115

IV.1.7 Síntesis del *p*-2-(*N*-etilnilino) etanol fenilacetileno, (7) 116

IV.1.8 Síntesis del nitrofeniltrimetilsililacetileno, (8) 118

IV.1.9 Síntesis del nitrofenilacetileno, (9) 119

IV.1.10 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2-hidroxiethylamino-difenilbutadiino, (10) 120

IV.1.11 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminodifenilbutadiino, (11) 125

Segunda parte: Síntesis de monómeros

IV.1.12 Síntesis del cloruro *p*-propargiloxibenzoilo, (12) 127

IV.1.13 Síntesis del monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxiethyl]amino-4'-nitrotolano (13) Monobentol 130

IV.1.14 Síntesis del cloruro *p*-propargiloxicinamoilo, (14) 132

Síntesis del monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamato)etil]amino-4'-nitro-*N*-etil-*N*-dietanolaminotolano, (16) 133

Síntesis del cloruro 2,5 dipropargiloxibenzoato, (16) 135

Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilanilino-*N*-etil-*N*-dietanolaminotolano, (17) Monómero 2,5 136

Síntesis del cloruro 3,4 dipropargiloxibenzoato, (18) 137

Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilanilino-*N*-etil-*N*-dietanolaminotolano, (19) Monómero 3,4 137

Tercera parte: Síntesis de los polímeros

IV.1.20 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano, (**20**) Polibentol 139

IV.1.21 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano, (**21**) Policintol 141

Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi-benzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N,N*-etil-*N*-2-hidroxi-etilamino-difenilbutadiino (22) Polímero 2,5 143

Cuarta Parte: Determinación de propiedades térmicas por TGA, DSC y TMA

IV.2.1 Polímero benzoato, (**20**) Polibentol 146

IV.2.2 Polímero cinamato, (**21**) Policintol 147

IV.2.3 Polímero, (**22**) Polímero 2,5 149

Quinta parte

IV.3.1 Determinación de las propiedades en óptica no lineal de tercer orden del polímero, **22** (Polímero 2,5) 150

Sexta Parte

IV.4.1 Determinación del espectro en Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) para el polímero, (22) Polímero 2,5	152
--	-----

Séptima Parte

IV.5 Algunas propiedades de los polímeros para sus posibles mediciones en óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)	154
---	-----

IV.5.1 Polímero 20 , Polibentol	155
--	-----

IV.5.2 Polímero 21 , Policintol	156
--	-----

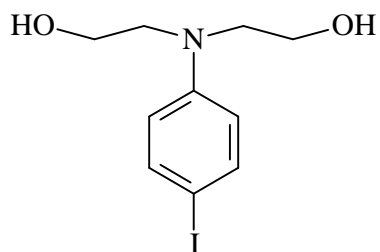
IV.5.3 Polímero 22 , Polímero 2,5	158
--	-----

Capítulo V. Conclusiones	161
---------------------------------	-----

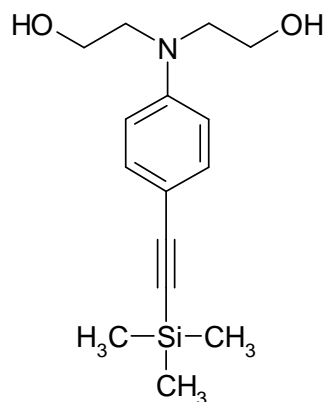
Capítulo VI. Bibliografía	163
----------------------------------	-----

Índice de compuestos Sintetizados

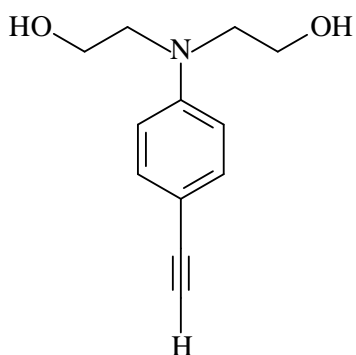
1. *p*-yodofenildietanolamina



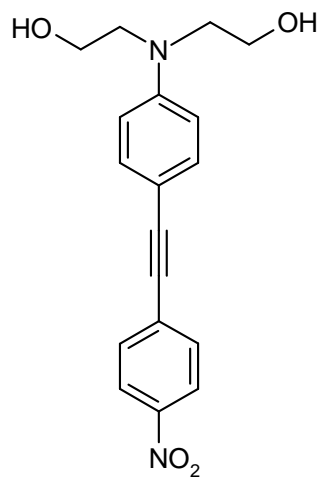
2. *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno



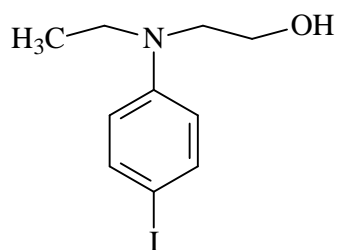
3. *p*-dietanolamino-fenilacetileno



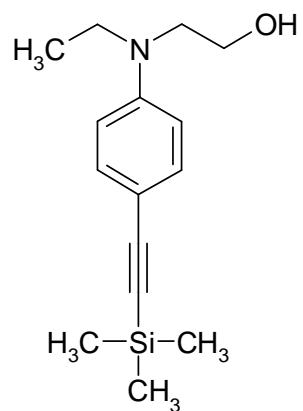
4. Cromóforo: 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano (Tolano)



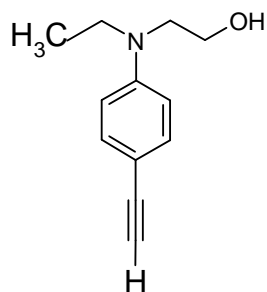
5. *p*-yodo-2-(*N*-etilnilino)etanol



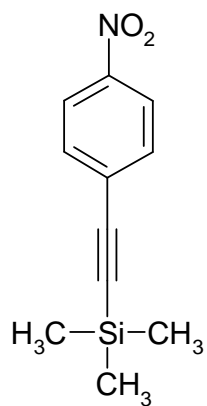
6. *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfeniltrimetilsililacetileno



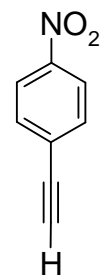
7. *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfenilacetileno



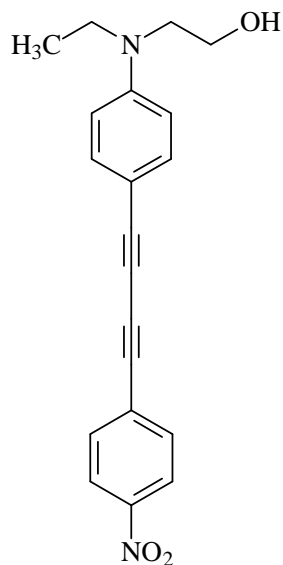
8. Nitrofeniltrimetilsililacetileno



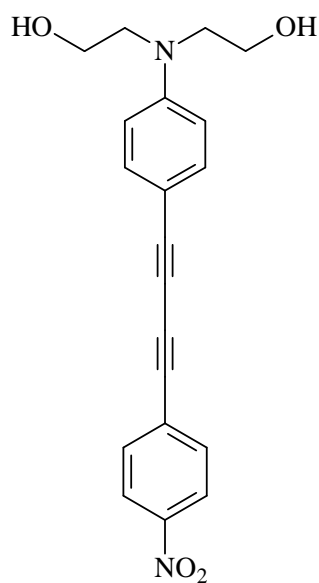
9. Nitrofenilacetileno



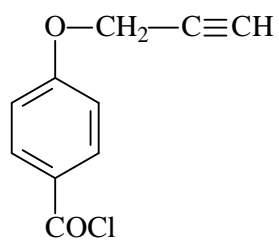
10. Cromóforo: 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2-hidroxiethylaminodifenilbutadiino (diacetileno asimétrico)



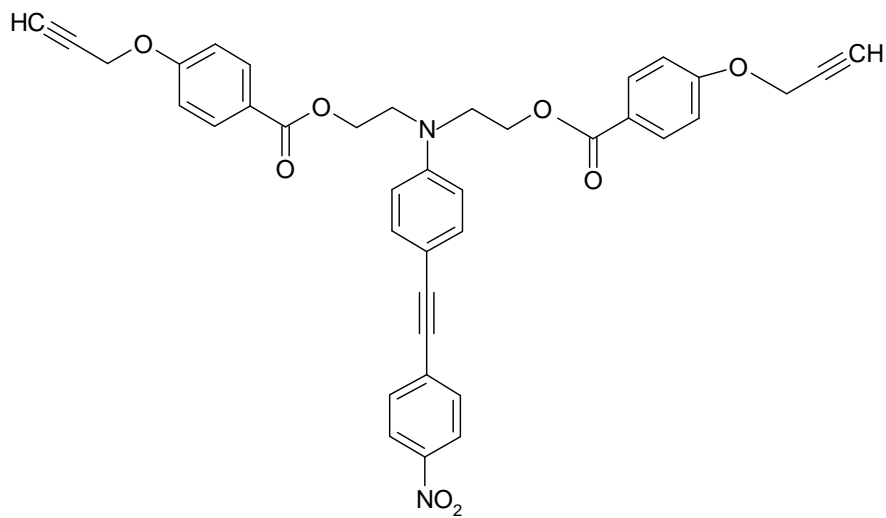
11. Cromóforo: 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminodifenilbutadiino (diacetileno simétrico)



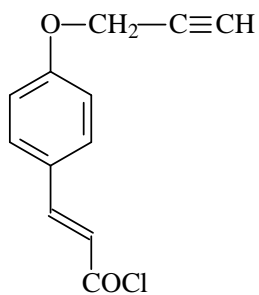
12. Cloruro *p*-propargiloxibenzoilo



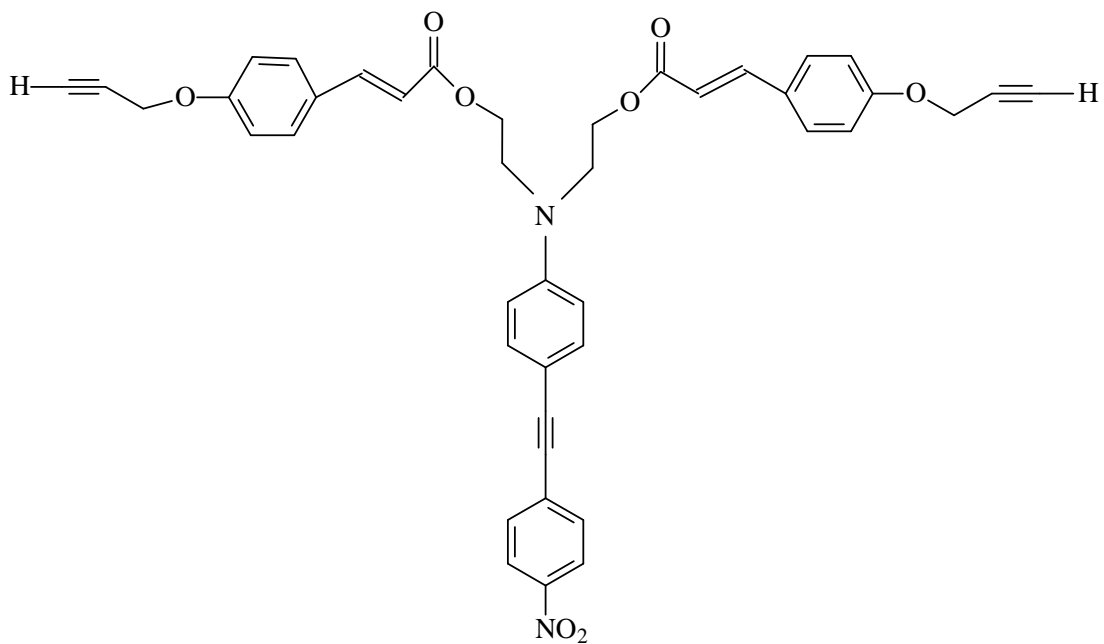
13. Monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxietil]amino-4'-nitrotolano
(Monobentol)



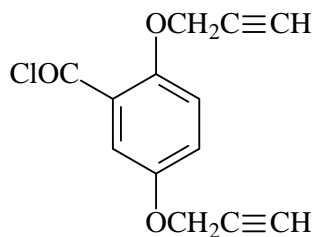
14. Cloruro *p*-propargiloxicinamoilo



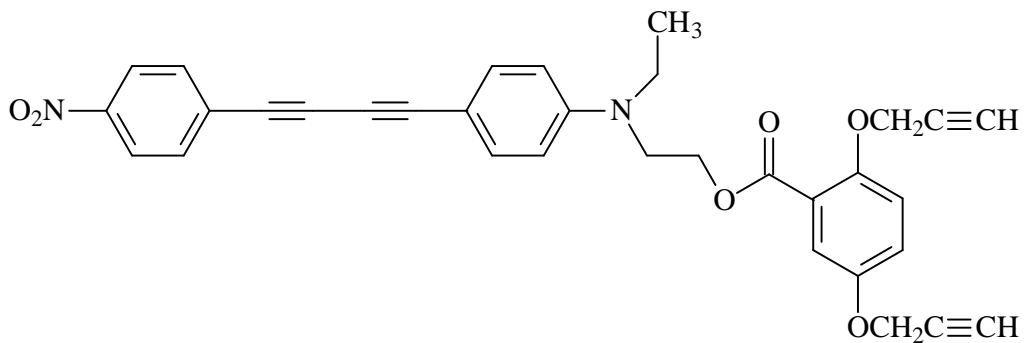
15. Monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamoiloxi]etil]amino-4'-nitrotolano (Monocintol)



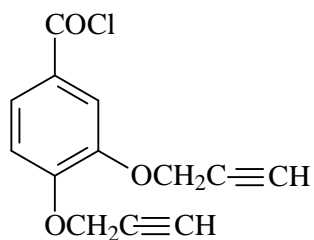
16 Cloruro 2,5-dipropargiloxibenzoilo



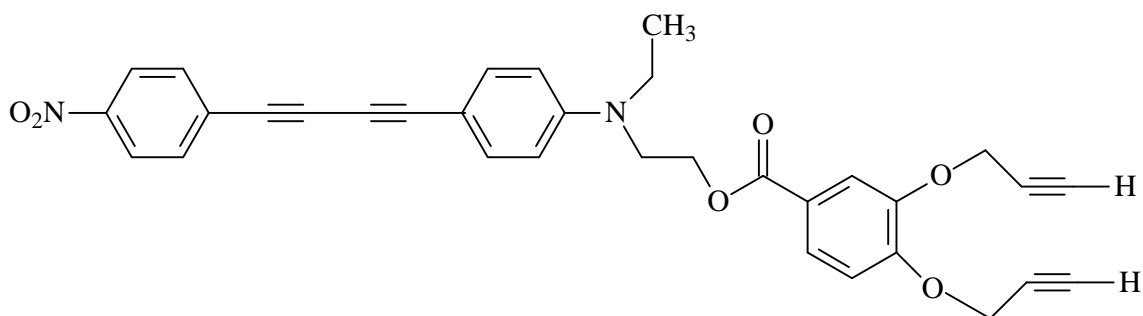
17. Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilanilinoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato (Monómero 2,5)



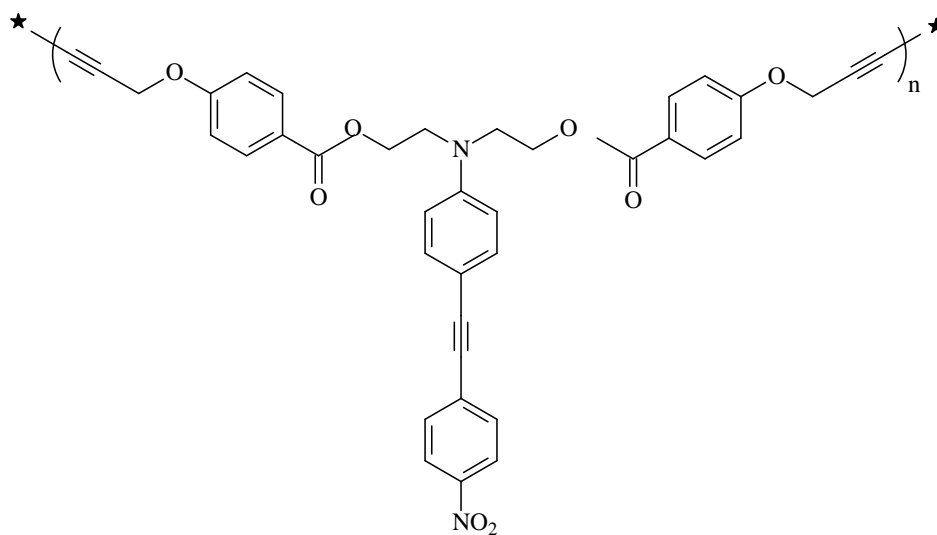
18. Cloruro 3,4 dipropargiloxibenzoilo



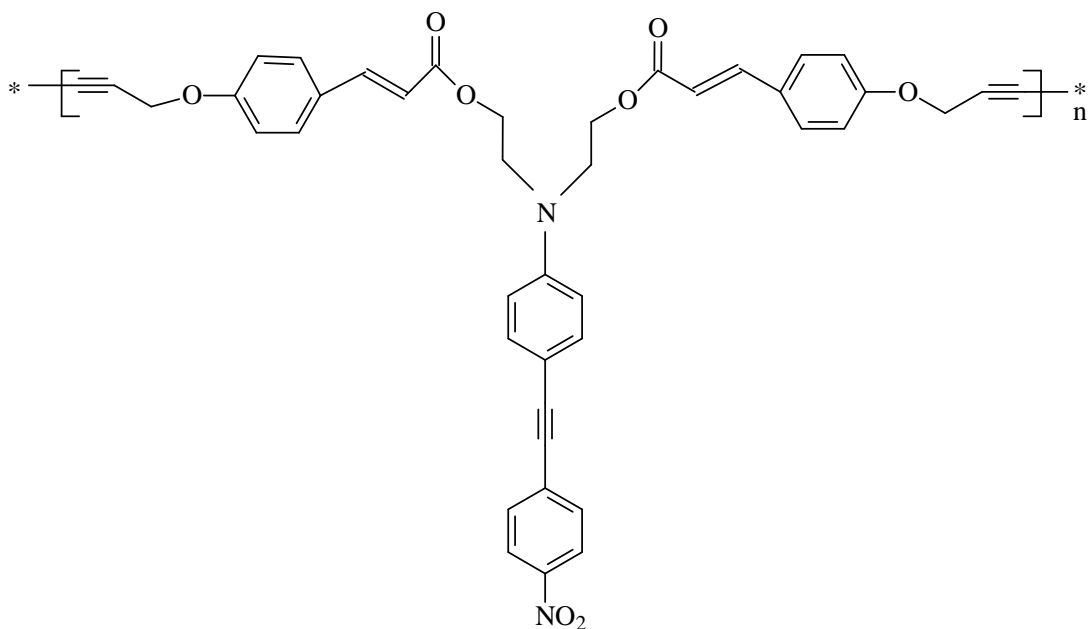
19. Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-N-etilanilinoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato (Monómero 3,4)



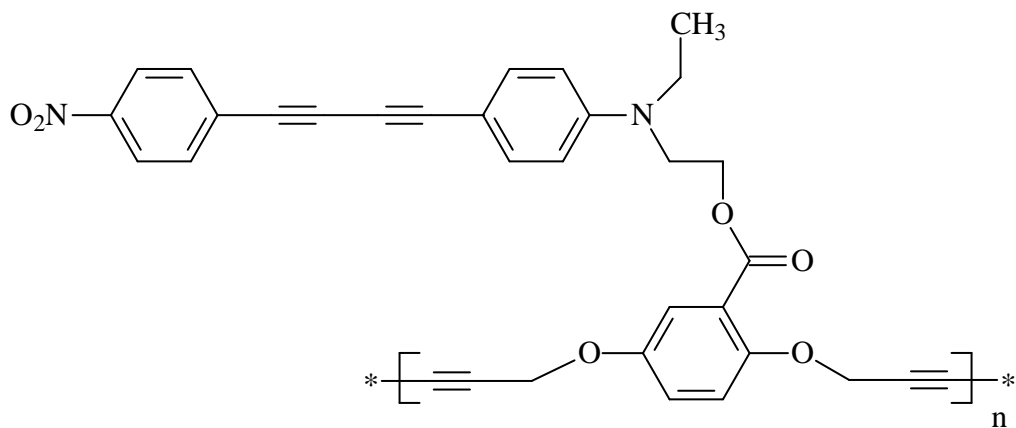
20. Poli(hexa2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano (Polibentol)



21. Poli(hexa2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano (Policintol)



22. Poli(hexa2,4-diinilenen-1,6-dioxi-benzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N-etil, N-2-hidroxietilamino-difenilbutadiino (Polímero 2,5)



Índice de Abreviaturas y símbolos

Símbolos

ν . Frecuencia

ω . Frecuencia angular

2ω . Segundo armónico

3ω . Tercer armónico

μ . Momento dipolo

μ_0 . Momento dipolar intrínseco

μ_{ind} . Momento dipolo inducido

P. Polarización macroscópica o molecular

p. Polarización microscópica

E. Campo eléctrico

i,j,k... Índices Cartesianos (= x,y,z)

η . Índice de refracción

η^2 . Índice de refracción no lineal

α . Polarizabilidad molecular lineal

α_{ij} . Tensor de la polarizabilidad lineal

β . Primera hiperpolarizabilidad o polarizabilidad de primer orden

γ . Segunda hiperpolarizabilidad o polarizabilidad de segundo orden

$\chi^{(1)}$. Tensor de susceptibilidad lineal

$\chi^{(2)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden

$\chi^{(3)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden

Φ . Parámetro de orden

λ . Longitud de onda

λ_{max} . Longitud de onda máxima

T_g. Temperatura de transición vítrea

T_R. Temperatura de reticulación o entrecruzamiento

g. Constante giromagnética ó tensor g

π . Sistema pi conjugado

δ . Desplazamiento químico

J. Constante de acoplamiento

ps. Pulsos de corta duración

$\Delta\Phi$. Cambio de fase

Z₀. Distancia con focal

I. Intensidad de la luz

t. Tiempo

ω_0 . Radio mínimo

ΔZ_{p-v} . Distancia sobre el eje Z que separa el pico del valle

ΔT_{p-v} . Diferencia en la transmisión desde el pico al valle

S. Abertura

T_{NL}. Sistema no lineal

T_L. Sistema lineal

L/ η_0 . Longitud óptica

DC. Corriente directa

Abreviaturas utilizadas en compuestos

DA. Diacetileno o grupo diacetileno

DA's. Diacetilenos o grupos diacetilenos

PDA's. Polidiacetilenos

p. Compuesto en sustitución para

A. Grupo electro-aceptor de electrones

D. Grupo electro-donador de electrones

Tolano. Cromóforo: 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminotolano

Diacetileno asimétrico. Cromóforo: 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxietilaminodifenilbutadiino.

Diacetileno simétrico. Cromóforo: 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminodifenilbutadiino.

Monobentol. Monómero 4-N,N-bis[2-(p-propargiloxi)benzoiloxietil]amino-4'-nitrotolano.

Monocintol. **Monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamoiloxietil]amino-4'-nitro tolano.**

Monómero 2,5. **Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilanilinoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato.**

Monómero 3,4. **Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilanilinoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato.**

Polibentol. Poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano.

Policintol. Poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano.

Polímero 2,5. **Poli(hexa-2,4-diinilenen-1,6-dioxi-benzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N*-etil, N-2-hidroxietilaminodifenilbutadiino.**

Abreviaturas utilizadas en óptica no lineal

Laser: Acrónimo de “Light amplification by stimulated emission radiation”

Nd-YAG. Granate de Neodimio

ONL. Óptica no lineal

NL. No lineal

GSA. Generación del Segundo Armónico

SHG. Second Harmonic Generation

PONL. Polímeros con actividad óptica no lineal

GTA. Generación del Tercer Armónico

THG. Third Harmonic Generation

ONL-2. Óptica no lineal de segundo orden

ONL-3. Óptica no lineal de tercer orden

Z-scan. Barrido en Z

DFWM. Degenerate Four Wave Mixing

EFISH. Electric Field Induced Second Harmonic Generation

OKG. Optical Kerr Gate

Abreviaturas utilizadas en técnicas de caracterización metodología experimental

RMN ¹H. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno

RMN ¹³C. Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

Uv. Ultravioleta

FT-IR. Infrarrojo-Transformada de Fourier

DSC. Calorimetría Diferencial de Barrido

TGA. Análisis Termogravimétrico

TMA. Análisis Termomecánico

GPC. Cromatografía de Permeación en Gel

Anal. Elem. Calc. Análisis Elemental Calculado

Anal. Elem. Encon. Análisis Elemental Encontrado

RPE. Resonancia Paramagnética Electrónica

IE⁺. Impacto electrónico

FAB⁺. Bombardeo de electrones

p.f. Punto de fusión

Abreviaturas utilizadas en metodología experimental

Pd[0]. Paladio 0

Pd[II]. Paladio II

N₂. Nitrógeno (gas)

O₂. Oxígeno (gas)

CuI. Yoduro de cobre (I)

NaOH. Hidróxido de sodio

CuCl. Cloruro de cobre (I)

KI. Yoduro de potasio

KBr. Bromuro de potasio

NaOCl. Hipoclorito de sodio

Na₂SO₃. Sulfito de sodio

Zn. Zinc

PPh₃. Trifenilfosfina

[Pd(PPh₃)₂Cl₂]. Cloruro de bistrifenilfosfina de paladio (II)

TMSA. Trimetilsililacetileno

AgNO₃. Nitrato de plata
(COCl)₂. Cloruro de oxalilo
NH₄Cl. Cloruro de amonio
DMF. *N,N*-dimetilformamida
NMP. *N*-metilpirrolidona
THF. Tetrahidrofurano
THF-d8. Tetrahidrofurano deuterado
DMSO. Dimetilsulfóxido
DMSO-d6. Dimetilsulfóxido deuterado
TMEDA. *N,N,N',N'*-tetrametiletiléndiamina
NEt₃. Trietilamina
CHCl₃. Cloroformo
CDCl₃. Cloroformo deuterado
CH₂Cl₂. Diclorometano
CH₃CH₂Cl₂. Dicloroetano
Acetona-d6. Acetona deuterada
TMS. Tetrametilsilano
HCl. Ácido clorhídrico
ITO. Óxido de Indio y Estaño, InSnO₂

SNA. Sustitución nucleofílica aromática
SEA. Sustitución electrofílica aromática
Ox-red. Reacción óxido reducción

IIM. Instituto de Investigaciones en Materiales
IQ. Instituto de Química
IF. Instituto de Física
FQ. Facultad de Química
USAI. Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación

Unidades de Medición:

esu. Electrostatic unit

V. Voltio

pm. Picómetro

nm. Nanómetro

μm. Micrómetro

fms. Femtosegundo

s. Segundo(s)

min. Minuto(s)

hrs. Horas

ml. Mililitros

mg. Miligramos

gr. Gramos

mm. Milímetros

Å. Amstrongs

Hz. Hertz

MHz. Megahertz

ppm. Partes por millón

rpm. Revoluciones por minuto

μJ. Micro Joules

°C. Grados Centígrados

%. Porcentaje

cm. Centímetro

cm⁻¹. Centímetros a la menos 1

mol. Moles

B(mT). Campo Magnético en militeslas

m/z. Unidad de masa/carga

Mw. Peso molecular promedio en peso

Mn. Peso molecular promedio en número

Participación en Congresos

8th International Conference
on Frontiers of Polymers and
Advanced Materials.

Presentación del cartel “Synthesis and
Characterization of Tolan and Diacetylene-
containing Polymers”.

April 22-27, 2005.

Cancún, Quintana Roo, México.

Congreso de la Sociedad Química
de México.

Presentación oral del tema Síntesis y
Caracterización de Polímeros que contienen
colorantes Polares del tipo Tolanos y
Diacetilenos.

Septiembre 24-28, 2006

Palacio de Minería, México, D.F.

International Conference on Polymers
and Advanced Materials.

Presentación del cartel “Synthesis and
Characterization of Tolan and Diacetylene-
containing Polymers”.

November 5-9, 2006.

Huatulco, México.

POLYMEX 2006

QUIMIUNAM 2009

Presentación de cartel tema Síntesis y
Caracterización de Polímeros que contienen
colorantes Polares del tipo Tolanos y
Diacetilenos.

Noviembre 18-20, 2009

C.U., México, D.F.

Publicación de Artículo

De éste proyecto de investigación se publicó el artículo: “The Synthesis, Characterization and third-order nonlinear optical Character of poly(2,5-dipropargyloxybenzoate) containing a polar aromatic diacetylene. Sandra L. Castañón., Miriam F. Beristain., Alejandra Ortega., Gustavo Gomez-Sosa., Eduardo Muñoz., Ana Laura Perez-Martinez., Takeshi Ogawa*, M. Faisal Halim., Francis Smith., Ardie Walser., Roger Dorsinville. *Dyes and Pigments.*, **2010**, 1-6

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos tolánicos y diacetilénicos. Los cromóforos polares que se usaron como cadenas laterales en los polímeros que contienen diacetilenos en la cadena principal, los cuales se obtuvieron por medio de reacciones de Sonogashira y acoplamiento oxidativo de Hay. También se realizó la síntesis de nuevos polímeros para su posible aplicación en óptica no lineal (ONL). Los polímeros obtenidos son el poli(*p*-propargiloxi)benzoato y poli(*p*-propargiloxi)cinamato que contienen al cromóforo 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano y el poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxibenzoato), que contiene al cromóforo 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2-hidroxietilamino-difenilbutadiino.

Estos polímeros son amorfos y solubles en *N,N*-dimetilformamida (DMF) y *N*-metilpirrolidona (NMP). Por el método de *depósito por giro* en solución de DMF o NMP se formaron películas delgadas con excelente calidad óptica. Todos los compuestos se caracterizaron utilizando las técnicas espectroscópicas de FT-IR, RMN de ^1H y ^{13}C , UV-visible y sus propiedades térmicas se determinaron por TGA, TMA, DSC, y GPC. También fue utilizada la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE) para uno de los polímeros.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostró en los termogramas dos picos exotérmicos debido a reacciones de entrecruzamiento de los grupos hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi y del cromóforo diacetilénico aromático. Estos grupos diacetilénicos tanto como de la cadena principal como de la cadena lateral forman radicales que se observaron por la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE).

Se determinó la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ por la técnica de Z-scan de las películas preparadas por *depósito por giro* de la solución en NMP del poli(2,5-dipropargiloxibenzoato) que contiene un diacetileno polar aromático, mostrando una susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ de -4.5×10^{-10} esu.

ABSTRACT

In this work you will find reported the synthesis and characterization of the tolan and diacetylene compounds. The polar chromophores were used as lateral polymer links containing diacetylene in the main chain. These chromophores were obtained by Sonogashira's reactions and Hay's oxidative coupling. Moreover, the synthesis of new polymers was obtained from possible applications in nonlinear optical (ONL). The obtained polymers were; poly(propargyloxy)benzoate and poly (propargyloxy)cinnamate, which contained chromophore 4-nitro-4'-*N*, *N*-diethanolamintolan, and poly (hexa2,4-diynilene-1,6-dioxy-benzoate, containing the dye 4-nitro-4'-*N*-ethyl,*N*-2-hidroxyethylamine-diphenylbutadiyne.

These polymers are amorphous and soluble in *N*, *N*-dimethylformamide (DMF) and *N*-methylpyrrolidone (NMP). Through the *spin coating* method on DMF or NMP solutions, thin films were formed with excellent optical quality. All the compounds were characterized using spectroscopic techniques such as, FT-IR, ¹H and ¹³C NMR, UV-Visible and their thermal properties were determined by TGA, TMA, DSC, and GPC. The electron spin resonance (EPR) technique was used for one polymer too.

The analysis of differential scanning calorimetry (DSC) revealed within the thermograms two exothermic peaks from the previously mentioned polymers due to exothermic reactions of crosslink of hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy groups, and that of the aromatic diacetylene. These diacetylene radicals either from the main chain or from the side chain form observed through the electron spin resonance technique, (EPR).

The third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ of the poly(2,5-dipropargyloxybenzoate) film was determined through the Z-scan technique and revealed a third-order susceptibility $\chi^{(3)}$ of -4.51×10^{-10} esu.

INTRODUCCIÓN

La óptica no lineal (ONL), es una propiedad que ocurre como consecuencia de la modificación del índice de refracción, así como de la polarización de un material por la variación de la intensidad de la luz aplicada. En general, sólo la luz láser es lo suficientemente intensa para modificar las propiedades ópticas de un material. En la bibliografía se han reportado diferentes líneas de investigación en óptica como son: la óptica lineal, la óptica no lineal de segundo y tercer orden principalmente.

El desarrollo de nuevos materiales con propiedades ópticas no lineales (ONL), ha sido uno de los principales objetivos de investigación a nivel internacional durante las últimas décadas, debido a sus importantes aplicaciones en fotónica o en el almacenamiento óptico de información. En fotónica, son los fotones y no los electrones los encargados de recibir, procesar y transmitir la información. Los materiales con propiedades ópticas no lineales (ONL) pueden ser empleados para la manipulación de señales ópticas; en telecomunicaciones, procesamiento de imagen, litografía láser entre otras. Dentro de este tipo de materiales, en los últimos años ha surgido un gran interés en los compuestos orgánicos, puesto que poseen ventajas frente a los cristales inorgánicos, como son; su bajo costo, facilidad de procesado y un alto número de combinaciones, que los hacen muy atractivos.

Los colorantes polares que tienen grupos donadores y aceptores de electrones en su estructura, presentan una alta polarización de su densidad electrónica, por lo que presentan una muy buena respuesta en óptica no lineal de segundo orden (ONL-2). En este sentido se han desarrollado numerosos trabajos, siendo la principal estrategia el empleo de los compuestos denominados donador-aceptor denominado *push-pull*, los cuales están formados por cadenas con enlaces π -conjugados, presentando un grupo donador de electrones en un extremo y un grupo aceptor en el otro. Una de las características principales de compuestos que presentan respuesta en ONL, es la orientación del grupo cromóforo la cual ocurre en presencia de un campo eléctrico inducido, esta orientación permite una mejor respuesta a la incidencia del láser.

En la bibliografía, se ha descrito la síntesis de polímeros que contienen colorantes en su cadena lateral y su posible aplicación en la tecnología fotónica. Uno de los

requerimientos que se han encontrado es que, tanto el grupo cromóforo como la cadena polimérica, influyen en la respuesta no lineal del polímero.

Por ejemplo, algunos de los polímeros que contienen en su cadena principal *para*-benzoato y *para*-cinamato muestran coeficientes de ONL altos, con valores de d_{33} 200-350 pm/V. Los colorantes del tipo azo (Rojo Disperso 19) presentan una alta susceptibilidad en ONL, cuando se emplea un láser de 1064 nm. Sin embargo, este tipo de compuestos presentan una isomerización de *trans* a *cis*, por irradiación de luz UV y no siempre depende de la longitud de onda.

Uno de los polímeros que despertó mayor interés de la comunidad científica en los últimos años son los diacetenos. Esta clase de polímeros tienen aplicaciones importantes debido a que los grupos diacetenos son capaces de formar sistemas altamente conjugados; que dependiendo del tipo de polímero reticulan térmicamente cuando son calentados a temperaturas altas ó son expuestos a luz UV. De esta manera, la reticulación del polímero y la orientación de los grupos presentes en el polímero, pueden ocurrir simultáneamente evitando con esto la relajación del grupo cromóforo orientado. Se han estudiado las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de polímeros que contienen en su cadena principal grupos hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi, encontrándose que tienen gran influencia en la estabilidad de la orientación de los cromóforos.

Por otra parte, los polímeros que contienen grupos diacetilénicos alifáticos en la cadena principal, han sido ampliamente estudiados dado a que presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden (ONL-3). Estos polímeros son solubles en comunes disolventes, lo que permite su procesamiento para formar películas. Los grupos diacetileno (DA) pueden funcionar como agentes reticulantes (por la acción del calor o la luz) para crear matrices poliméricas con sistemas de conjugación tipo π .

Otro tipo de polímeros de interés para las aplicaciones en ONL-3, son por ejemplo, los polímeros que poseen moléculas de policinamato en la cadena principal; los cuales con un cromóforo polar del tipo azo en la cadena lateral que mostraron valores altos de susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ con valores de 8×10^{-10} esu, determinados por la técnica Z-scan. Estos valores de $\chi^{(3)}$ son aceptables para polímeros que aún teniendo grupos conjugados discretos, presentan respuesta razonablemente alta en ONL-3, ya que

son amorfos y dan películas con excelente calidad óptica. Sin embargo, hay muy pocos trabajos en este campo.

Con base en lo mencionado anteriormente sobre la importancia de la óptica no lineal, los polímeros con cadenas de diacetilenos, el aumento de las propiedades ópticas de los colorantes, así como el aumento de la respuesta en óptica no lineal de los *para*-benzoatos y *para*-cinamatos y la estabilidad que proporcionan los dipropargiloxibenzoatos, en el presente trabajo de investigación nos propusimos los siguientes objetivos presentados a continuación:

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nuevos polímeros que contengan en su cadena principal *p*-propargiloxibenzoatos, *p*-propargiloxicinamatos y 2,5 dipropargiloxibenzoato y en la cadena lateral colorantes del tipo tolano y diarilbutadiinos, para su posible aplicación en ONL.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Realizar la síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-*N,N* dietanolaminotolano.
- ❖ Realizar la síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2-hidroxietilaminodifenilbutadiino.
- ❖ Realizar la síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-*N,N* dietanolaminodifenilbutadiino.
- ❖ Realizar la síntesis del monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxi]etil] amino-4'-nitro tolano.
- ❖ Realizar la síntesis del monómero: (4-*N,N*-bis[2- (*p*-propargiloxi)cinamato]etil] amino-4'-nitro tolano.
- ❖ Realizar la síntesis del monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilnilinoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato.
- ❖ Realizar la Síntesis del monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilnilinoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato.
- ❖ Realizar la síntesis del polímero: poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato que contenga el colorante 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano (*p*-propargiloxibenzoato).
- ❖ Realizar la síntesis del polímero: poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato, que contenga el colorante 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano (*p*-propargiloxicinamato).
- ❖ Realizar la síntesis del polímero: poli(2,5-dipropargiloxibenzoato) que contenga el colorante 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2 hidroxietilaminodifenilbutadiino (Poli 2,5).

Capítulo II. Antecedentes

II.1 Polimerización por acoplamiento oxidativo

Esta polimerización implica el uso de catalizadores generalmente metálicos en presencia de una base y un agente oxidante. Las reacciones por acoplamiento oxidativo también se efectúan con calentamiento y particularmente son aplicadas a compuestos que presentan un alquino terminal.

Los alquinos terminales pueden ser acoplados por calentamiento con cantidades estequiométricas de sales de cobre en piridina o una base similar. Esta reacción, la cual produce dienos simétricos con altos rendimientos, es llamada la reacción de *Eglinton* (Figura 1). Muchos grupos funcionales pueden estar presentes en el alquino. La oxidación es usualmente muy específica para el enlace triple y se requiere de un hidrógeno en el alquino. ^(1,2)

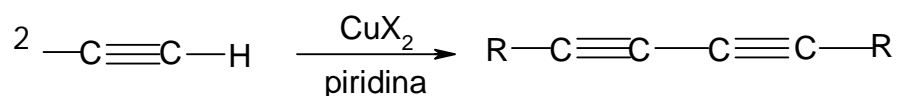


Figura 1. Reacción de Eglinton

Otra reacción que se emplea para la preparación de diacetilenos y de algunos de sus derivados ^(3,4) es la reacción de *Glaser*. ⁽⁵⁻⁷⁾ Glaser observó que al adicionar fenilacetileno **1** a una solución de cloruro cuproso amoniacal y al exponer lentamente esta mezcla al aire ocurría la dimerización oxidativa formándose el difenildiacetileno **3** (Figura 2).

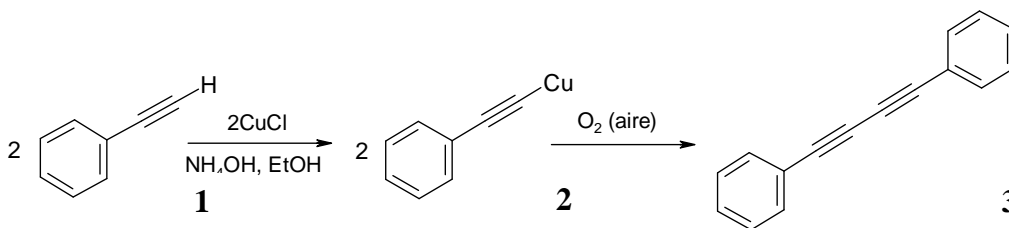


Figura 2. Reacción de acoplamiento oxidativo (Reacción de Glaser).

La condensación oxidativa de acetilenos monosustituidos (reacción de *Glaser*) ha sido ampliamente utilizada para la preparación de varios diacetilenos disustituidos. El aire y el oxígeno se usan frecuentemente como agentes oxidantes; con el oxígeno la reacción es más rápida, ^(3,4) pero igual se pueden usar peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, yodo, etc. ^(8,9)

El acoplamiento oxidativo en medio ácido se usa para alcoholes acetilénicos; sin embargo, los hidrocarburos acetilénicos se oxidan comúnmente en medios básicos. En cuanto a los disolventes, el agua es conveniente para acetilenos hidrofílicos. Se puede agregar metanol, etanol, dioxano, acetona y THF para mejorar la solubilidad. La piridina es un buen disolvente para acetilenos y sus derivados cuprosos. Las amidas terciarias *N*, *N*-dimetilformamida (DMF), *N*-metil pirrolidona (NMP) también son unos excelentes disolventes e incrementan la velocidad de acoplamiento. ^(3,4)

II.1.1 Acoplamiento Oxidativo de Hay

Es el método más importante para el acoplamiento oxidativo, es la modificación de *Hay* ya que genera oligo y polidiacetilenos (PDA) lineales (Figura 3). ⁽¹⁰⁾ En este procedimiento, el alquino y cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) (CuCl), son disueltas en acetona en presencia de oxígeno, usando cantidades catalíticas de un ligante complejante bidentado como la TMEDA.

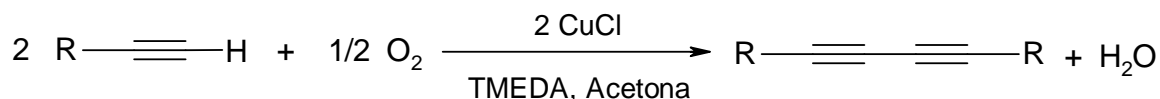


Figura 3. Reacción de dimerización oxidativa propuesta por Hay. ⁽¹⁰⁾

La reacción de acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales ha sido ampliamente estudiada variando las condiciones de reacción como son; la cantidad de sal de cobre (I), agente oxidante, pH, tiempo, temperatura, disolvente y tipo del alquino, etc. ⁽¹¹⁾

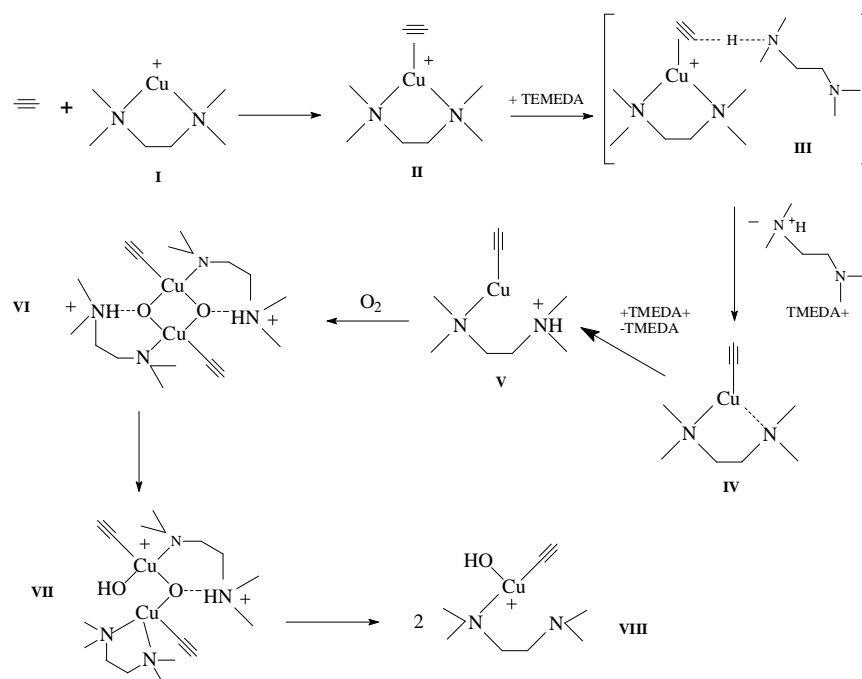
En años más recientes estudios del mecanismo de reacción de Glaser, ⁽¹²⁾ determinaron que, el primer paso de esta reacción es la complejación del acetileno (**Ac**) con el complejo **I**, ion principal para la formación del complejo **II** (Esquema 1). Posteriormente, la solvatación con la TMEDA favorece la formación del acetiluro (**IV**). El paso siguiente es la formación del complejo dicobre-dioxo con $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$ en el centro del acetiluro **IV**.

El complejo dicobre-dioxo es protonado por la TMEDA dando el compuesto **V**, que al reaccionar con el oxígeno molecular da el complejo **VI**. El complejo **V** puede ser fácilmente formado por el intercambio de protones entre la TMEDA+ y **IV** (Esquema 1)

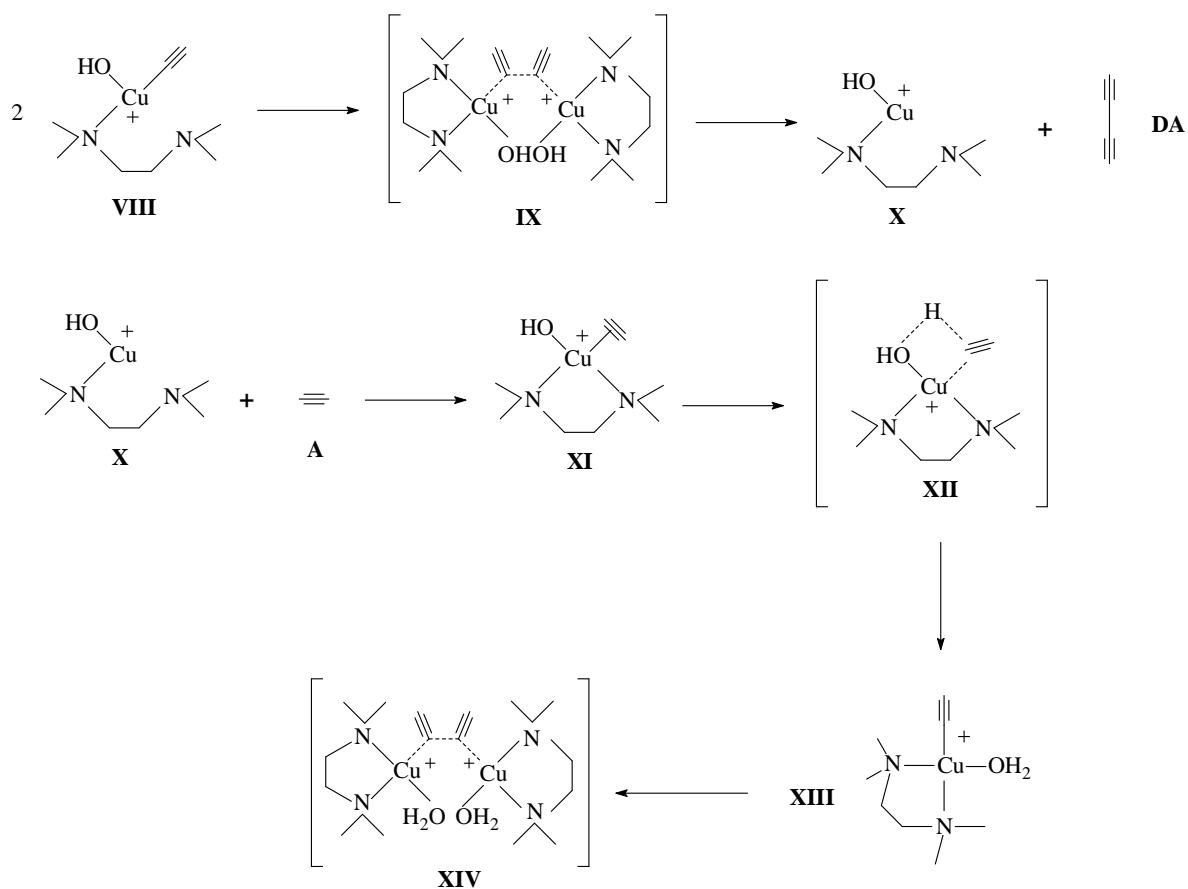
Las transformaciones de **VI** a **VII** y de **VII** a **VIII** involucran la transferencia del hidrógeno al átomo de oxígeno, con la formación simultánea del enlace Cu-N y la ruptura de un enlace Cu-O (Esquema 1). La transferencia del protón de la TMEDA puede ser en

dos formas, intramolecular o intermolecular mediante un proceso similar al que se postuló en la transformación de **II-IV-V**.

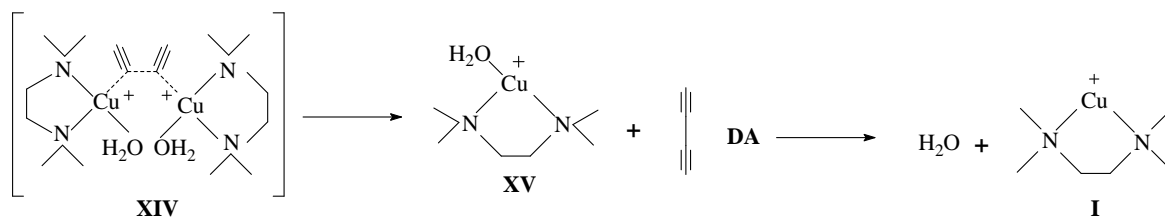
Los otros pasos del mecanismo propuesto, son la transformación de dos moléculas del complejo **VIII** a una molécula de diacetileno (**DA**) y dos moléculas de Cu(II) paramagnético complejo mononuclear (**X**) (Esquema 2). Una vez formado el intermediario **X** reacciona con otra molécula de acetileno dando el complejo **XI**. La transformación **XI** a **XIII** es termodinámicamente más favorable. Este factor es indudablemente debido a la diferencia en la fuerza de la base del protón aceptor, el cual es el ion hidróxido **XII**. Las dos moléculas de acetiluros **XIII** forman otra molécula de diacetileno y dos moléculas de complejo de Cu(I) **XV** (Esquema 3). La fuerza motriz de esta reacción es la oxidación del carbono del acetiluro con estado de oxidación -1 en **VII** a estado de oxidación 0 en el diacetileno por Cu(II) del complejo **XIII** produciendo Cu(I) en el complejo **XV**. La disociación del complejo **XV** en agua y el complejo **I** completan el ciclo catalítico.



Esquema 1. Pasos iniciales del mecanismo de reacción de *Glaser*



Esquema 2. Pasos intermedios del mecanismo de reacción de *Glaser*



Esquema 3. Pasos finales del mecanismo de reacción de *Glaser*

Debido a que los alquinos son compuestos que juegan un papel importante en la síntesis de polímeros con propiedades opto-electrónicas, a continuación profundizaremos sobre la síntesis y propiedades de los alquinos comúnmente llamados acetilenos (Ac).

II.1.2 Reacción de Sonogashira

Las reacciones de inserción más importantes, implican la participación de acetilenos. Un ejemplo característico de inserción de acetilenos es la reacción de *Sonogashira*, en la

que el acetileno se inserta en un enlace Pd-R. El alquénilpaladio resultante, sufre una eliminación- β generando el siguiente producto. Obviamente el grupo R inicial, debe ser estable frente a la eliminación- β , por lo que la reacción se limita a arilos, vinilos y alilos (Figura 4).⁽¹³⁾

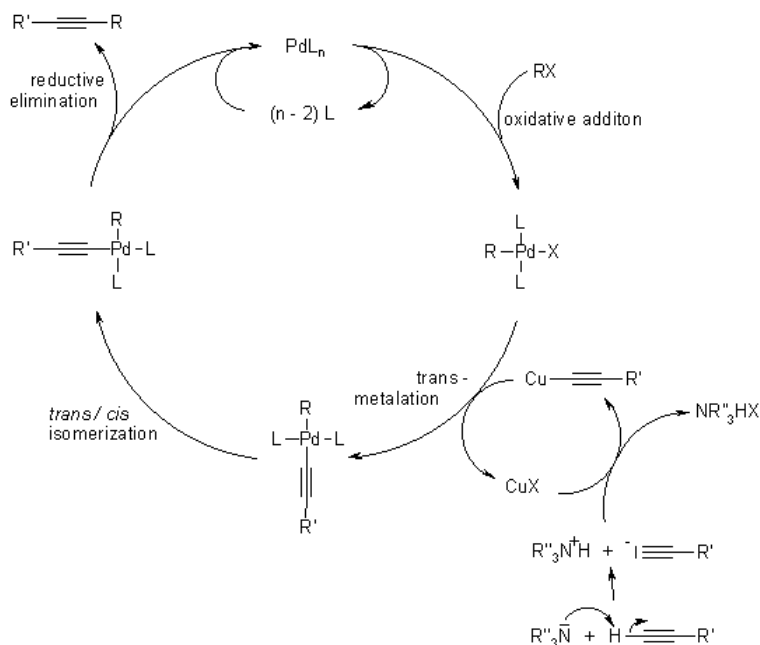


Figura 4. Reacción de Sonogashira

En 1975, Cassar y Heck^(14,15) de manera independiente reportaron la sustitución de un hidrógeno acetilénico por yodoarenos o bromoalquenos, empleando diferentes catalizadores de paladio (II).

Posteriormente, K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara⁽¹⁶⁾ reportaron la misma sustitución y el uso del catalizador dicloruro de bis(trifenilfosfina) de Pd(II): $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, y añadieron un cocatalizador: yoduro de cobre (CuI) y aminas como disolventes (Figura 5).

En años más recientes, Stiegman, Poetsch y Xu,⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ han descrito la síntesis exitosa de tolanos basándose en este método.

Se puede decir que esta reacción ha sido utilizada por mucho tiempo y un ciclo catalítico propuesto por Hagiihara es el siguiente (Figura 5).

Ciclo catalítico.

Una vez activado el catalizador como Pd(0), la reacción se lleva a cabo mediante un proceso cíclico:

Etapa I: Se lleva a cabo una reacción de adición oxidativa de un halogenuro de arilo con el catalizador Pd(0), el cual cambia a un estado de oxidación Pd(II); los ligantes son ahora el halógeno y el arilo.

Etapa II: Posteriormente, reacciona con el acetiluro de cobre formado en el paso I. El grupo saliente en ésta etapa es el halógeno y el nuevo ligante es el acetiluro.

Etapa III: Mediante una reacción de eliminación reductiva, el catalizador con estado de oxidación Pd(II) cambia a Pd(0), regenerándose de nuevo al ciclo con la correspondiente eliminación del grupo acetileno disustituido por dos grupos arilo diferentes (R y R').

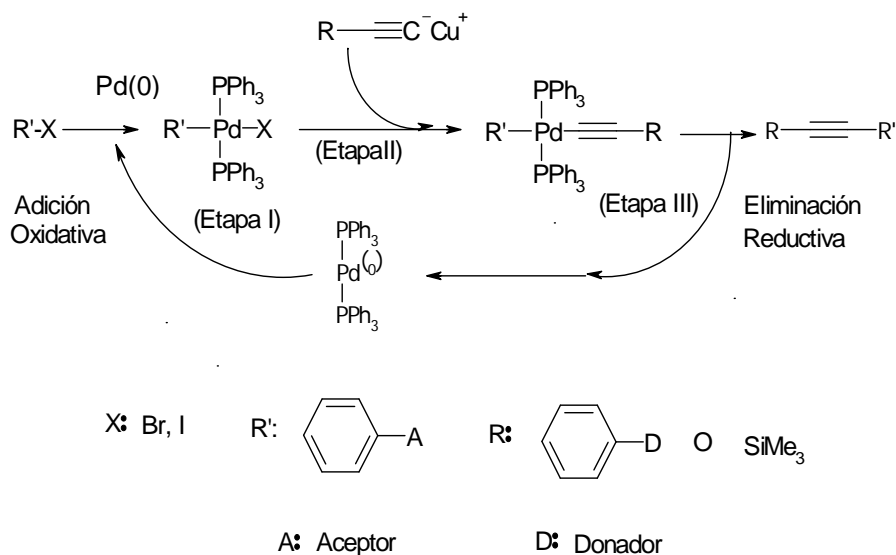
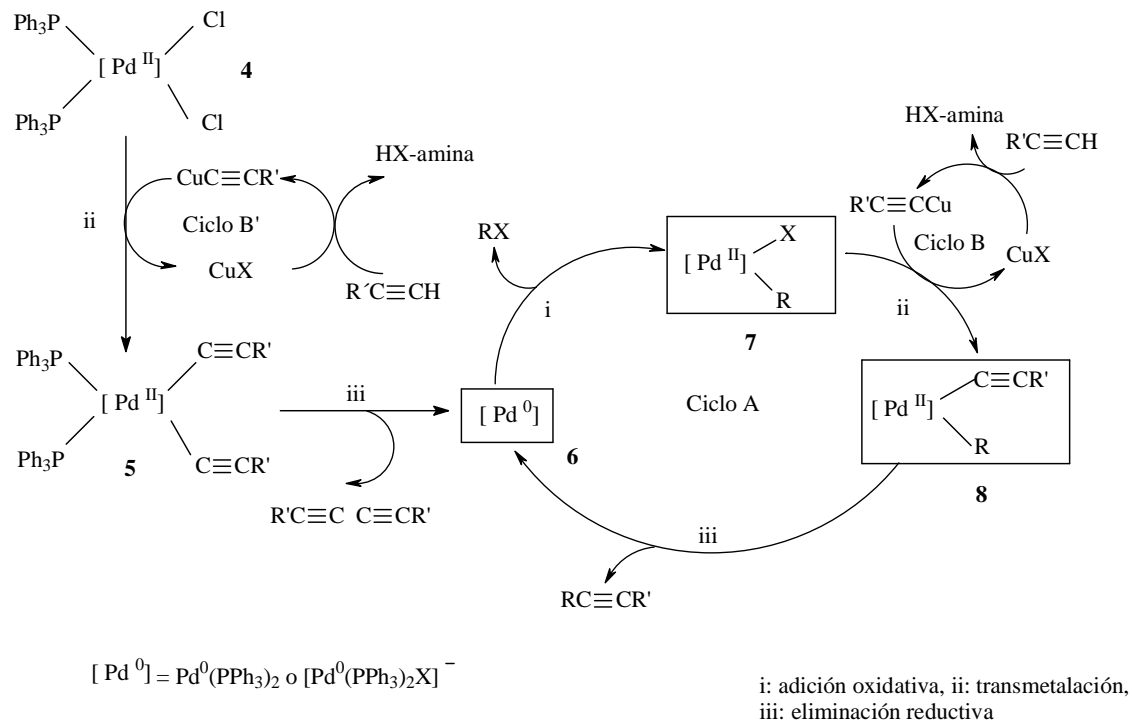


Figura 5. Ciclo catalítico de la reacción de Sonogashira

Finalmente, en años más recientes se propuso otro posible mecanismo para la reacción de Sonogashira (Esquema 4).⁽²⁰⁾ Este mecanismo está basado en el descubrimiento de la transmetalación catalizada por (CuI) en amina⁽²¹⁾ y es construido por la combinación de tres ciclos catalíticos A, B, y B'. Aunque es cierto que la reacción normal sigue una adición-oxidativa y un proceso común de eliminación reductiva para las reacciones formando enlaces C-C catalizado por Pd, el mecanismo exacto para la reacción no es conocido. En particular, la estructura de las especies activas catalíticamente y el papel del catalizador (CuI) permanece obscuro. En el proceso se podría considerar el involucrar especies de $[\text{Pd}^0]$ **6**, neutra $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$ ⁽¹⁶⁾ o aniónica $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2\text{X}]^-$,⁽²²⁾ la cual es generada por el pre-catalizador de Pd(II) **4** y da el intermediario **7**, por una adición oxidativa del halogenuro $\text{sp}^2\text{-C}$. La reacción subsecuente con un acetileno terminal, posiblemente vía una especie transitoria de acetiluro de cobre (Ciclo B), conduciría a los

derivados de alquilpaladio(II) **8**, los cuales reaccionan para dar los productos de acoplamiento requeridos y para regenerar las especies de Pd activo **6**.



Esquema 4. Mecanismo de reacción catalizada por Pd-Cu en un acoplamiento cruzado de halogenuros $\text{sp}^2\text{-C}$ con acetilenos terminales.

Ya que la comunidad científica estaba interesada no solo en tener los diacetilenos (DA's), sino también era interesante obtener estructuras en donde se tuviera un gran número de acetilenos (Ac) o diacetilenos (DA's) en una sola estructura, es por eso que se desarrollaron metodologías para obtener un gran número de triples enlaces en una sola estructura y determinar sus posibles aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia.

II.1.3 Clasificación de polímeros que contienen acetilenos

Las moléculas altamente conjugadas son el objetivo principal de estudio de una nueva generación de materiales para aplicaciones en óptica y electrónica. ⁽⁶⁾ Entre estos materiales se encuentran algunos polímeros que contienen acetilenos por su alta conjugación; dentro de estos los más estudiados son los poliacetilenos (PA's), polidiacetilénos (PDA's), politriacetilenos (PTA's) y los alótopos de carbono unidimensionales más conocidos como los carbinos. ⁽²³⁾ En la Figura 6 se muestra la estructura de los polímeros que contienen acetilenos.

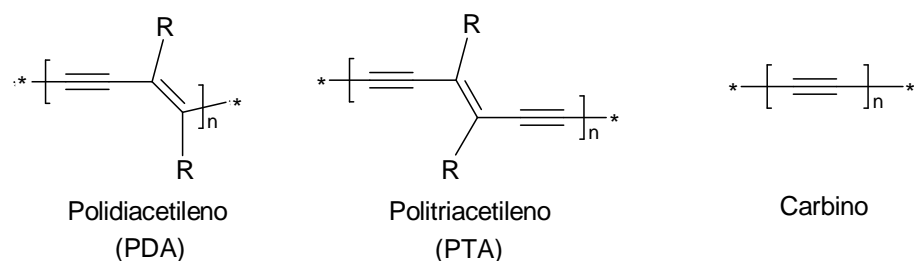


Figura 6. Polímeros que contienen acetilenos en su estructura.

Los polímeros diacetilénicos PDA's pueden ser obtenidos polimerizando monómeros diacetilénicos con la apropiada estimulación externa, tal como calor o radiación ya sea en estado sólido o líquido. ^(24, 25) Los monómeros acetilénicos pueden ser polimerizados empleando catalizadores organometálicos, ⁽²⁶⁾ vía polimerización aniónica, radicales libres y/o catiónica. Como ya se mencionó anteriormente, los polímeros que contienen acetilenos pueden ser obtenidos por acoplamiento oxidativo por el método de *Hay*. ⁽¹⁰⁾ Mediante esta reacción se obtienen polímeros que contienen diinos conjugados con bajos índices de polidispersidad. ⁽²⁶⁾

Mediante fotoquímica catalizada por metales de acetilenos a un polímero que contiene grupos acetilenos pendientes, se obtuvo un nuevo sistema polimérico entrecruzado por la luz. El sistema fotoentrecruzado requiere el uso de una pequeña cantidad de $W(CO)_6$ o algún otro metal efectivo para catálisis y es un principio aplicable a cualquier polímero que contenga el grupo acetileno en la cadena principal, cadena lateral o terminal. Con base en esto Badarau y col. reportaron el primer poli-acrilato foto-entrecruzado que contiene grupos acetileno en la cadena lateral en presencia de $W(CO)_6$. ⁽²⁷⁾

II.1.4 Funcionalización en polímeros.

Los polímeros son una clase importante de materiales, que al combinarse con las propiedades de ONL de sistemas conjugados de electrones tipo π (los cromóforos) nos proporcionan la posibilidad de crear nuevos materiales con propiedades ópticas y propiedades apropiadas para su uso en dispositivos de almacenamiento y transmisión de información. ⁽²⁸⁻³⁵⁾

En la matriz polimérica, las moléculas se encuentran distribuidas al azar, contribuyendo a tener una estructura centrosimétrica. Esta simetría puede romperse al alinear las moléculas en dirección de un campo eléctrico aplicado de magnitud considerable. (28-35)

Se han estudiado tres formas principales de polímeros para aplicación en ONL de 2° orden: A) polímeros transparentes (incluidos cristales líquidos poliméricos) con agregados de moléculas que poseen actividad de ONL sin que exista unión química, es decir, materiales del tipo receptor-huésped; B) polímeros funcionalizados covalentemente con cromóforos que poseen actividad de ONL, tanto en sistemas de cadena lateral (cromóforos colgantes) o con los cromóforos incluidos en la cadena principal y; C) polímeros con cromóforos unidos covalentemente y entrecruzados después de la polarización eléctrica (Figura 8). El segundo tipo presenta una mejor estabilidad de la actividad de ONL que el primero y una densidad mayor de cromóforos en el polímero, pero se ha encontrado que los sistemas entrecruzados presentan una estabilidad mucho mayor que los dos primeros tipos. (28-35)

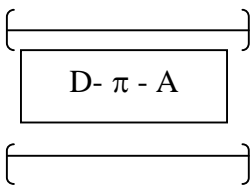
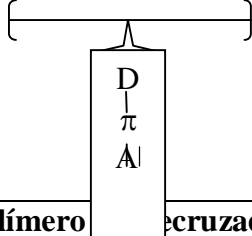
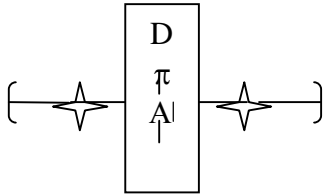
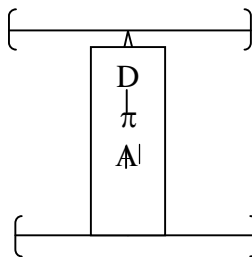
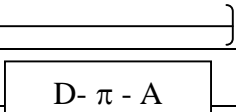
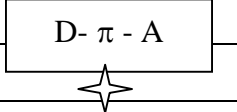
Receptor-huésped	Cadena lateral
	
Cadena principal	Polímero entrecruzado
	
	Cadena Polimérica
	Cromóforo Funcional
	Grupo funcional conector

Figura. 7. Tipos de polímeros para óptica no lineal (PONL).

II.2 Colorantes

Se denominan colorantes a aquellos compuestos que proporcionan color a la materia y pueden ser tintes solubles o pigmentos finamente divididos. ^(36,37,38)

Los colorantes (o materiales para teñir), suelen ser compuestos orgánicos que sirven para dar color a: fibras animales, vegetales o sintéticas (tales como lana, seda, algodón, lino, rayón, nylon, papel, cuero o pieles) u otros materiales (como aceites, ceras, caucho o plásticos; colores para alimentos, medicamentos y cosméticos; fotografía en colores, etc.). ^(36,37,38)

Un compuesto orgánico presenta color, cuando absorbe luz a una o más frecuencias en la región visible, de 400 a 750 nm. Según la teoría clásica de Witt acerca de los colorantes, propuesta en 1876, los grupos que producen color en compuestos orgánicos se llaman **cromóforos** (del griego “portador de color”); de igual manera existen compuestos que aumentan el color producido por un cromóforo, a este tipo de compuestos se les denomina **auxocromos** (del griego “aumento de color”). ^(36,37,38)

Actualmente, por lo general se relaciona el color con la presencia de un compuesto conjugado y también con el término de resonancia, entonces la absorción intensa de luz se debe a la presencia de un cromóforo en una molécula y a la posibilidad de que exista resonancia entre dos o más estructuras equivalentes; con la introducción de un auxocromo se logra intensificar la absorción y emisión de la luz. Se supone que la función del auxocromo es introducir la posibilidad de la resonancia. Los átomos de nitrógeno y oxígeno son importantes en los colorantes, porque producen momentos eléctricos grandes y por consiguiente, la resonancia tiene un efecto mayor. ^(36,37,38)

El color intenso de un compuesto es el resultado de la resonancia entre dos (o a veces más) estructuras equivalentes o casi equivalentes que se diferencian mucho en la situación de una carga eléctrica. La presencia de un color intenso también puede ocurrir cuando los compuestos auxocromáticos están separados por una cadena conjugada bastante larga. ^(36,37,38)

II.2.1 Clasificación de colorantes

La clasificación por su estructura química, se fundamenta en las teorías clásicas del color y el concepto de grupos cromóforos; modificados en algunos casos por el tipo de sistemas de anillos orgánicos en la molécula.

Los colorantes azoicos forman la clase más numerosa y con las más variadas aplicaciones. Todas las sustancias orgánicas tienen bandas de absorción en alguna parte del espectro. Las bandas de absorción de muchos compuestos químicos orgánicos están en la zona del ultravioleta; las de los colorantes están en la zona del visible del espectro electromagnético.

En general, la introducción de un grupo amino, favorece un desplazamiento batocrómico más intenso que la de un grupo hidroxilo.

Alrededor de la década de 1920, algunos químicos comenzaron a investigar la estructura química de los colorantes con respecto no sólo a la percepción visual del color, sino también relacionando sus espectros, en particular con las longitudes de onda de máxima absorción en el intervalo visible.

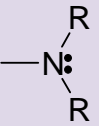
II.2.2. Colorantes con grupos donador-aceptor

Como se mencionó anteriormente, basado en el modelo de Witt, la gran mayoría de los colorantes orgánicos pueden ser vistos como un sistema de cromóforos conjugados, al cual se le pueden unir grupos donadores y aceptores de electrones. El diseño de estas estructuras, generalmente se realiza con la idea de que el compuesto resultante sea capaz de desplazar las absorciones o emisiones de la región del ultravioleta a la región visible. ⁽³⁹⁾

Este desplazamiento también puede ser posible incrementando la presencia del sistema conjugado, mediante un incremento de la conjugación directa, o al incluir orbitales π de no enlace orientados de tal forma que puedan interactuar fuertemente con el sistema. De igual manera, se puede lograr extendiendo directamente el tamaño del cromóforo o agregando grupos donadores (D) o aceptores (A). ⁽³⁹⁾

Algunos de los grupos donadores (D) y aceptores (A) más importantes, se muestran en la Tabla 1 y se encuentran listados en orden aproximado de efectividad, siendo el primero el que provoca el desplazamiento batocrómico más intenso. ⁽³⁹⁾

Tabla 1. Algunos ejemplos de grupos donadores (D) y aceptores (A)

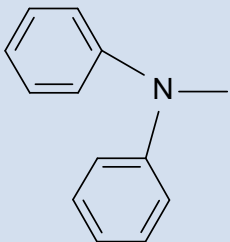
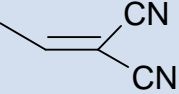
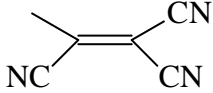

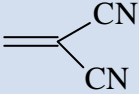
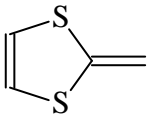
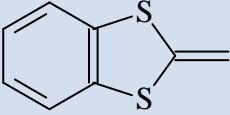
Grupos donadores		Grupos aceptores	
	Amina terciaria	-NO ₂	Nitro

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---N:} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Amina secundaria	$\text{---C}\equiv\text{N}$	Ciano
---NH_2	Amina primaria	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---S} \\ \\ \text{O---R} \end{array}$	Sulfinato
$\begin{array}{c} \text{---O:} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Alcóxido	$\begin{array}{c} \\ \text{:O:} \\ \\ \text{O=C---CH}_3 \end{array}$	Acetato
$\begin{array}{c} \text{---O:} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Hidróxido	---N=O	Nitroso
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---H} \end{array}$	Ácido carboxílico

En la Tabla 2 se enlistan algunos ejemplos de la influencia que tienen algunos grupos donadores y aceptores de electrones. Cuanta mayor capacidad donadora tengan los grupos electrodonadores (D: $\text{NR}_2 > \text{NH}_2 > \text{OR} > \text{R} > \text{H}$) y electroaceptores (A: $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{COR}$) mayor aumento de β .

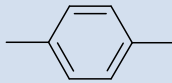
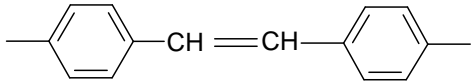
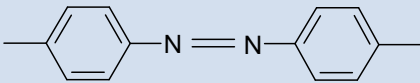
Tabla 2. Algunos ejemplos de influencias de grupos donadores (D) y aceptores (A)

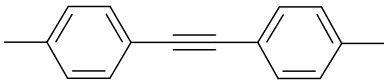
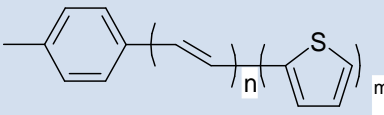
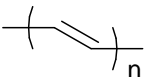
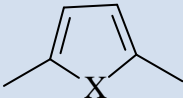
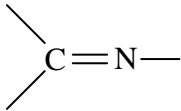
Donadores de electrones		Aceptores de electrones	
Amino	$\text{H}_2\text{N-}$	Nitro	$-\text{NO}_2$
Dialquilamino	$\text{R}_2\text{N-}$	Ciano	$-\text{CN}$

Difenilamino		Dicianoetenil	
Metoxi	OCH_3-	Tricianoetenil	
Ferroceno		Dicianoetenil	
Tiofeno			
Fenil-Tiofeno			

En la siguiente tabla se muestran las categorías de moléculas orgánicas de sistemas con enlace π

Tabla 3. Algunos ejemplos de moléculas orgánicas de sistemas con enlace

Compuesto	Estructura
Bencenos	
Estilbencenos	
Azo-bencenos	

Tolanos	
Fenil tiofenos	
Polienos	
Heteroátomos	
	

II.2.3 Cromóforos

La función del cromóforo es desplazar la absorción de luz de la molécula de la región del ultravioleta a la parte visible del espectro; esto da como resultado la percepción de color producida por la reflexión de la luz no absorbida.

Witt dio el nombre de cromógeno a la molécula que contiene uno o varios cromóforos.

Según Witt, las funciones de un auxocrómo, por lo general un grupo que forma sales, suele dar al cromógeno suficiente afinidad por la fibra para convertirse en un colorante y también intensificar el color. Los grupos auxocrómicos más importantes son: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NHC}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ y grupos afines.

II.2.4 Cromóforos en tecnología fotónica

El desarrollo en las comunicaciones ha crecido enormemente y el empleo de materiales de fibra óptica también, esto debido a su velocidad de transferencia de datos. En el campo de óptica no lineal, los materiales inorgánicos y orgánicos han sido el foco de atención de esta área. Sin embargo, los materiales inorgánicos tienen como desventaja una respuesta lenta, alta absorción y efectos fotorefractivos.

El desarrollo de nuevos materiales con propiedades ópticas no lineales (ONL), ha sido uno de los principales objetivos de investigación a nivel internacional durante las últimas décadas, debido a sus importantes aplicaciones en fotónica⁽⁴⁰⁾ o en el almacenamiento óptico de información.^(41,42) Dentro de este tipo de materiales, en los últimos años ha

surgido un gran interés en los compuestos orgánicos, puesto que poseen ventajas frente a los cristales inorgánicos, como son: su bajo costo, facilidad de procesado y un alto número de combinaciones, que los hacen muy atractivos.

La actividad óptica no lineal se encontró primeramente en semiconductores y en cristales inorgánicos, como el LiNbO_3 , pero la aplicabilidad comercial de este tipo de materiales se encuentra muy limitada, ya que casi todos presentan bajas respuestas (especialmente los materiales semiconductores) y son difíciles de incorporar a dispositivos microelectrónicos por su deficiente procesabilidad. Sin embargo, a mediados de los años 80, los materiales orgánicos se revelaron como materiales apropiados para la obtención de altas y rápidas respuestas no lineales, siendo además fáciles de procesar e integrar en dispositivos ópticos. ^(43,44,28)

Dado que los procesos ópticos no lineales son el resultado de la interacción del campo electromagnético intenso de un láser con el material, hay que entender en primer lugar, el por qué esta interacción produce dichos efectos.

Por otro lado, los compuestos orgánicos han demostrado tener versatilidad en la modificación en su estructura, alta susceptibilidad y respuesta rápida, por lo que se ha visto un aumento en el estudio de polímeros con propiedades ópticas no lineales de segundo orden.

Este tipo de materiales presentan en su cadena lateral colorantes polares que cuando se irradian por una luz láser, el material se polariza y consecuentemente cambia el índice de refracción. Los fotones absorbidos se generan como una luz con doble frecuencia. Esta propiedad se utiliza para construir dispositivos fotónicos tales como la guía de onda.

Los colorantes polares que tienen grupos donadores y aceptores de electrones en su estructura, presentan una alta polarización por lo que presentan una buena respuesta en óptica no lineal de segundo orden (ONL-2). En este sentido, se han desarrollado numerosos trabajos, siendo la principal estrategia el empleo de los compuestos denominados donador-aceptor, también conocidos como *push-pull*, los cuales están formados por cadenas con enlaces π -conjugados, presentando un grupo donador de electrones en un extremo y un grupo aceptor en el otro. ⁽⁴³⁾ Una de las características principales de los compuestos que presentan respuesta en ONL, es la orientación del grupo cromóforo la cual ocurre en presencia de un campo eléctrico inducido, esta orientación permite una mejor respuesta a la incidencia del láser.

Estos compuestos son especialmente atractivos para aplicaciones en ONL, ⁽⁴⁵⁾ porque

- a) Tienen respuesta rápida y alta en óptica no lineal
- b) Flexibilidad

- c) Altos umbrales al daño
- d) Fácil procesamiento a películas delgadas, y
- e) La posibilidad de diseñar las características del material para adaptarse y dar procesos ópticos no lineales.

En este contexto, las moléculas *push-pull* conjugadas como son la *p*-nitroanilina y sus derivados, son moléculas que pueden poseer fácilmente nubes electrónicas polarizables y distribución de carga asimétrica, que proporcionan altos valores de polarizabilidad (β) de segundo orden. ⁽⁴⁵⁾

II.2.5 Tolanos

Dentro de los grupos cromóforos están los tolanos (difetilacetilenos), ⁽⁴⁶⁾ que son moléculas planas con alta conjugación, cuya fórmula general es:

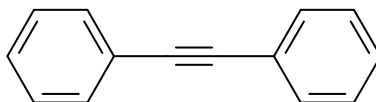


Figura 8. Estructura del bis-fenilacetileno (Tolano)

En 1970, los tolanos despertaron un gran interés como cristales líquidos y se estudiaron sus métodos de síntesis y propiedades térmicas. ⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾ El primer reporte de un compuesto tolano disustituido que mostró propiedades muy eficientes de óptica no lineal de segundo orden (ONL-2), fue el 4-metoxi-4'-nitrotolano, el cual fue sintetizado en 1987 por Kurihara, Tabei y Kaino, ⁽⁵⁰⁾ quienes descubrieron el uso de este material como activador del fenómeno de la generación del segundo armónico (SGH).

Posteriormente, Stiegman, Miskowski, Perry y Coulter, ⁽⁵¹⁾ llevaron a cabo la síntesis de compuestos acetilénicos del tipo tolanos, a los cuales les midieron sus propiedades espectroscópicas. En años más recientes, los mismos investigadores realizaron mediciones de ONL-2 de diferentes tolanos con varios grupos donadores-aceptores. ⁽¹⁷⁾

El equipo de investigación de D.Y. Yoon, ⁽⁵²⁾ reportó la síntesis del primer cromóforo tolánico (4-amino-4'-nitrotolano) como grupo colgante en un polímero epóxico, el cual al medirle sus propiedades ONL-2, presentó un valor tres veces mayor que el valor del niobato de litio (LiNbO₃).

II.2.6 Diacetilenos

Los acetilenos (Ac) son compuestos de gran importancia en química orgánica porque son la base para la obtención de sistemas π -conjugados. La presencia de dos átomos de hidrógeno reactivos en la molécula del acetileno lo vuelve un bloque de construcción adecuado para la producción de moléculas orgánicas más complejas que contienen sistemas de triples enlaces conjugados. Los diacetilenos (DA), son reactivos valiosos por que permiten preparar compuestos insaturados como eninos, butadienos y poliinos. ⁽⁵³⁾ También son altamente reactivos frente a aminas, alcoholes y compuestos carbonílicos, entre otros. Los productos de estas reacciones pueden ser usados en la síntesis de algunos compuestos aromáticos y heterocíclicos (como pigmentos y fármacos), así como en la producción de herbicidas, intermediarios para la industria electrónica e inhibidores de corrosión, etc. ⁽⁵³⁾

Los diacetilenos (DA) conjugados presentan una estructura fina considerable, originada por su estructura relativamente rígida. El incremento de las triples ligaduras genera la extensión de conjugación y da lugar a desplazamientos batocrómicos considerables. ⁽⁵⁴⁾

De igual manera, la comunidad científica ha estado interesada no sólo en poder preparar los diacetilenos (DA's), sino también fue interesante obtener compuestos en donde se tuviera un gran número de acetilenos o diacetilenos (DA's) en una sola estructura; por esa razón que se desarrollaron metodologías para obtener un gran número de alquinos en una sola estructura y determinar sus posibles aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia.

II.3 Óptica no lineal (ONL)

La óptica no lineal (ONL) es una propiedad que ocurre como consecuencia de la modificación del índice de refracción, así como de la polarización de un material por la variación de la intensidad de la luz aplicada. En general, sólo la luz láser es lo suficientemente intensa para modificar las propiedades ópticas de un material. ⁽⁵⁵⁻⁵⁹⁾

El primer descubrimiento de un fenómeno óptico no lineal tuvo lugar en 1961 cuando Franken observó la generación de una onda de frecuencia doble al hacer atravesar un cristal de cuarzo con una luz láser (Figura 9 a y 9 b). ⁽⁶⁰⁾ Aparecía un haz de frecuencia exactamente 2ω y cuya intensidad era mucho más débil (eficiencia 10^{-8} para una $I \sim 1$ KW de pico)

A partir de ese momento, y a lo largo de esa década y de la siguiente, se descubrieron un elevado número de efectos ópticos no lineales y de técnicas espectroscópicas para el estudio de estos fenómenos, que impulsaron la investigación en esta área.

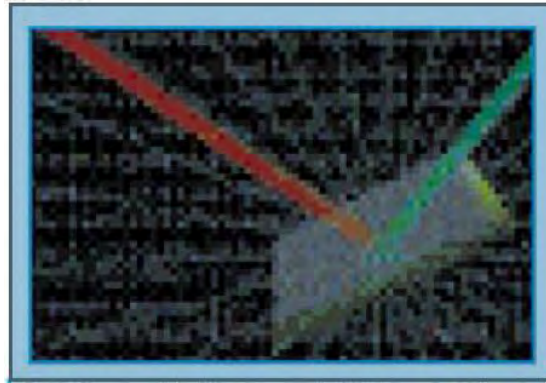


Figura 9 a. Doblado de frecuencias al incidir un láser sobre un material con propiedades de ONL.

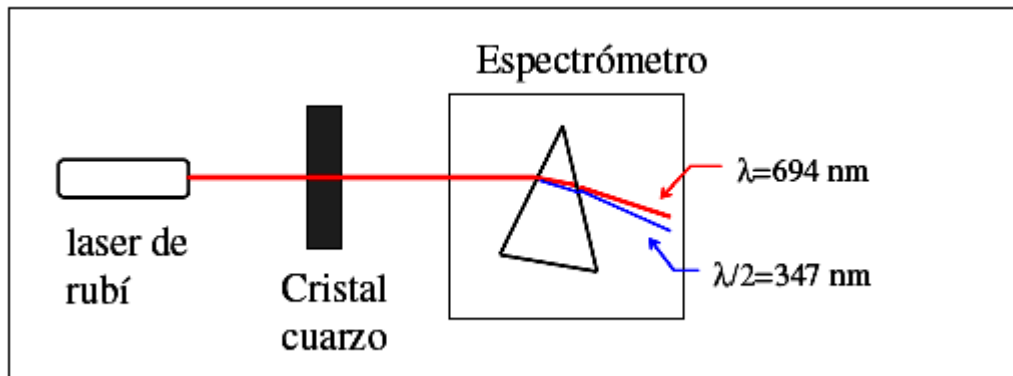


Figura 9 b. Doblado de frecuencias al incidir un láser sobre un material con propiedades de ONL.

II.3.1 Fotónica

La fotónica se define como una rama de la óptica análoga a la electrónica, en la que se utiliza y manipula luz en vez de electrones en procesos tradicionalmente llevados a cabo por estos últimos en dispositivos electrónicos. Se reconoce que el siglo XX fue la era de la electrónica, debido a que en los años ochenta se contaba con faxes y televisores. En los años noventa pasamos a la era de las redes, las cuales permitieron la ampliación del uso de la información y de la comunicación; también se introdujo el comercio electrónico, la internet, etc. Ahora, el siglo XXI se predice como la era de la tecnología “fotónica”, en la que los fotones son los “vehículos” más rápidos para transmitir señales o información. Las herramientas que han dado lugar a esta revolución son el láser y la fibra óptica.

La fotónica surge para satisfacer algunas necesidades requeridas por áreas como telecomunicaciones, computación, medicina, aeroespacial, entre otras. Tales necesidades coinciden en: aumentar el volumen y la velocidad con que se pueda manejar la información en operaciones como la adquisición, el almacenamiento, el procesamiento, la transmisión y la detección de información en forma de señales o datos; reducir o eliminar el tráfico de datos en una red de telecomunicaciones, la miniaturización de los componentes o dispositivos requeridos para realizar las operaciones mencionadas, entre otras. Las respuestas ópticas no lineales de segundo orden (ONL-2) son potencialmente útiles para cubrir la mayoría de esas necesidades. De aquí que surja la importancia de estudiar y desarrollar materiales con tales propiedades.

La óptica trata del estudio de la luz, de cómo es emitida, de la forma en que se propaga a través de medios transparentes y de la manera en que es absorbida por otros cuerpos. La luz es el intervalo del espectro electromagnético (Figura 10) que incluye las longitudes de onda visibles para el ser humano y tienen longitudes de onda desde 400 nm hasta 800 nm

que corresponden a la luz violeta y a la luz roja, respectivamente; las frecuencias que les corresponden son del orden de los 10^{15} Hz, y las energías oscilan entre 1.5-3 eV.

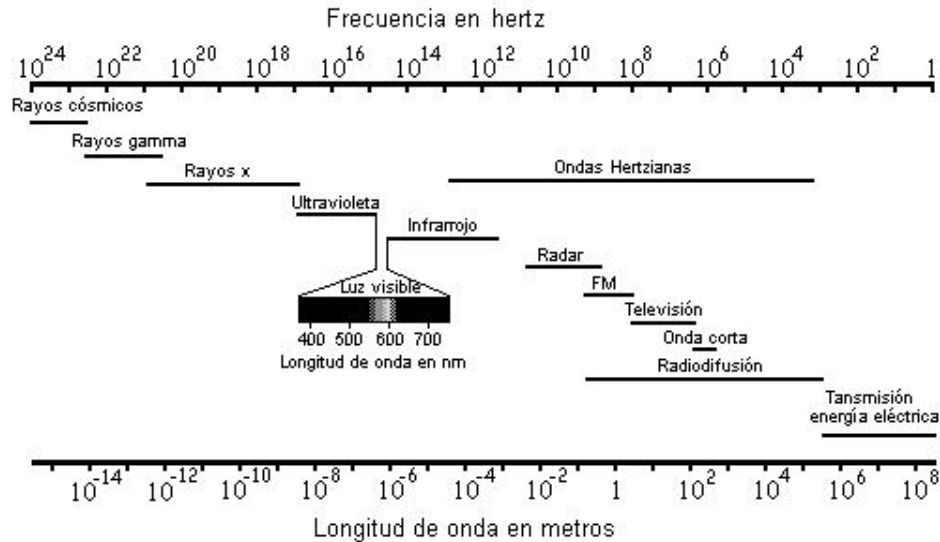


Figura 10. Espectro electromagnético.

Al estudiar las fuentes de luz, la óptica también considera los mecanismos fundamentales que la originan. Al estudiar su propagación, lógicamente estudia los fenómenos como la reflexión, refracción, interferencia y difracción. Asimismo, estudia lo referente a la detección de luz cuando llega a su destino: el ojo, una película fotográfica, una cámara de TV; lo que implica la explicación del efecto físico y/o químico que se genera al interactuar con su destino. ⁽⁶¹⁾

La actividad óptica no lineal (ONL) se encontró en primer lugar en los materiales utilizados tradicionalmente como los cristales semiconductores y cristales inorgánicos, entre los que podemos citar LiNbO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), KH_2PO_4 (KDP), ZnSO_4 , entre otros. ^(55, 62) Sin embargo, la aplicabilidad comercial de este tipo de materiales se encuentra muy limitada, ya que casi todos presentan bajas respuestas (especialmente los materiales semiconductores) y son difíciles de incorporar a dispositivos microelectrónicos por su deficiente procesabilidad. Sin embargo, a mediados de los años 80's, los materiales orgánicos se revelaron como materiales apropiados para la obtención de altas y rápidas respuestas no lineales, siendo además fáciles de procesar e integrar en dispositivos ópticos. ^(43,44,28)

El desarrollo de nuevos materiales con propiedades ópticas no lineales (ONL) ha sido uno de los principales objetivos de investigación durante las últimas décadas, debido a sus importantes aplicaciones en fotónica,⁽⁴⁰⁾ o en el almacenamiento óptico de información.^(41,42)

Otra de las razones en el avance de estos materiales en el campo de la ONL es su inigualable posibilidad de diseño, lo que permite la modulación de las propiedades ópticas no lineales a través de modificaciones estructurales, así como establecer relaciones estructura-actividad que permitan un mejor conocimiento y control de estas propiedades. Los compuestos orgánicos presentan, no obstante, algunos inconvenientes tales como su falta de transparencia y bajo umbral de daño óptico.

En nuevas aplicaciones de la ONL se investigan materiales alternativos que puedan satisfacer las necesidades de las nuevas tecnologías. Los compuestos orgánicos saltan a escena como una nueva alternativa práctica a los cristales inorgánicos, semiconductores y fibras utilizados como materiales ONL. Entre las ventajas que ofrecen destacan la versatilidad sintética utilizada para alterar y optimizar la estructura molecular, la elevada resistencia mecánica, la alta estabilidad térmica y medioambiental (actualmente se han desarrollado materiales con estabildades por encima de los 350 °C); la menor absorción ONL así como un bajo nivel de daño óptico por encima de los 10 GW/cm² con pulsos de picosegundos.⁽⁵⁵⁾ Los compuestos orgánicos poseen ventajas frente a los cristales inorgánicos, como son; su bajo costo, facilidad de procesado y un alto número de combinaciones.⁽⁶²⁾

Los materiales con propiedades ópticas no lineales (ONL), pueden ser empleados para la manipulación de señales ópticas, en telecomunicaciones, procesamiento de imagen y litografía láser entre otras.

II.3.2 Aspectos Teóricos

Cuando una onda electromagnética incide sobre una molécula ésta se polariza, ya que la propagación de la onda a través del medio hace vibrar los electrones de las capas externas, produciendo una redistribución de cargas en su interior en sentido contrario al campo aplicado, que se traduce en la aparición de dipolos inducidos (μ_{ind}). Cuando se irradia con campos eléctricos de baja intensidad se produce un efecto lineal, de manera que

la polarización inducida será proporcional a la intensidad del campo aplicado. Si ésta oscila con alguna frecuencia, entonces la polarización variará con la misma frecuencia y fase:

$$p(\omega) = \mu_0 + \alpha_{ij}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) \quad (1)$$

donde μ_0 es el momento dipolar intrínseco de la molécula y α_{ij} es el tensor de la polarizabilidad lineal a frecuencia ω . Es decir, el movimiento de carga provoca la reemisión de radiación a la misma frecuencia de oscilación de la radiación incidente (Figura 11).

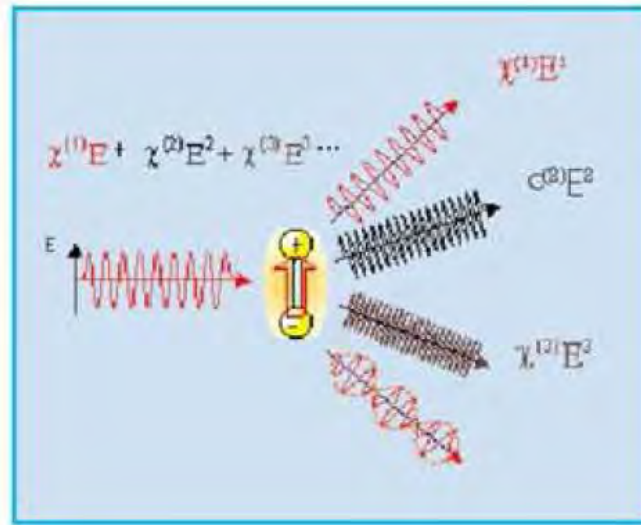


Figura 11. Fenómenos ópticos en materiales.

Sin embargo, cuando se utiliza luz de alta intensidad proveniente de un láser, el campo eléctrico de la radiación es comparable en magnitud a los campos que actúan sobre las moléculas, lo que provoca la desaparición de la proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico, siendo la polarización dependiente de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica.

La polarización a nivel microscópico esta dada por la siguiente ecuación

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} \mathbf{E} + \beta_{ijk} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \gamma_{ijkl} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (2)$$

donde α_{ij} es la polarizabilidad lineal, β_{ijk} y γ_{ijkl} son las llamadas hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden, respectivamente. Ambos coeficientes son tensores, es decir, son dependientes de la dirección de emisión de la onda incidente. Los términos que contienen β (también llamado polarizabilidad de primer orden) y γ (o polarizabilidad de segundo orden) son los responsables de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente (Figura 11).

En general, la búsqueda de materiales con propiedades ópticas no lineales interesantes requiere, en una primera etapa, la optimización de los coeficientes microscópicos de las moléculas aisladas y, en segundo lugar, la organización de dichas moléculas en un cristal o fase condensada en la que los efectos no lineales se sumen.

Cuando se trabaja con cristales o fases condensadas, la polarización macroscópica lineal del medio viene dada por la siguiente expresión

$$P = P_0 + \chi^{(1)}_{ij} E + \chi^{(2)}_{ijk} E \cdot E + \chi^{(3)}_{ijkl} E \cdot E \cdot E + \dots \quad (3)$$

Donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal del material, $\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad no lineal de segundo orden y $\chi^{(3)}$ es la susceptibilidad lineal de tercer orden. Al igual que los correspondientes coeficientes microscópicos, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son tensores con 9, 27 y 71 componentes aunque, bajo condiciones en que se puede aplicar la simetría de Kleinman, los tensores son invariables frente a cualquier permutación de los subíndices. Además, ciertas condiciones de simetría geométrica pueden reducir de manera adicional el número de componentes. Así, los tensores de orden par se anulan en un medio centrosimétrico, mientras que los de orden impar no presentan restricciones de simetría.

Esta clase de efectos ópticos no lineales que se rigen por las relaciones entre la polarización del material y el campo eléctrico aplicado, a menudo llamadas paramétricas, son extremadamente rápidas, en el régimen de los subpicosegundos, siendo el tiempo de respuesta el que requieren los electrones para redistribuirse bajo la influencia del campo externo aplicado. ⁽⁶²⁾

El nivel de polarización molecular (momento dipolar inducido) puede ser representado por las siguientes series de expansiones en el campo eléctrico aplicado, E, (términos cuadrupolares):

$$p = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (I)$$

α es la polarizabilidad, β y γ son las hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden. En una escala macroscópica, la polarización puede ser expresada como

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (II)$$

Por simetría, $\chi^{(2)} = 0$ para matrices centrosimétricas. Aunque Zyss y colaboradores ^(63,64) han propuesto el desarrollo y exploración de cromóforos octupolares, el desarrollo de dispositivos de segundo orden, $\chi^{(2)}$, las no linealidades ópticas se han enfocado principalmente en cromóforos dipolares de la forma (electro donador)-(segmento conectivo con electrones π)-(electro aceptor).

II.3.3 Óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)

La respuesta de la materia a la luz tiene dos componentes, uno lineal y otro no lineal. La componente lineal (la polarización inducida en el medio es proporcional al campo eléctrico aplicado) es responsable de la absorción, difracción, refracción, etc. La respuesta de

segundo orden (polarización inducida proporcional al cuadrado del campo aplicado) es responsable del fenómeno conocido como generación de segundo armónico y del efecto lineal electro-óptico.

Este efecto optoelectrónico, llamado **duplicación de frecuencia óptica o generación del segundo armónico (SGH Second-Harmonic Generation)**, consiste en la combinación de dos ondas de luz, de frecuencia ω incidente igual en el material, generando una onda con el doble de la frecuencia, 2ω . Este efecto es un caso especial de la *generación de sumas de frecuencias* (GSF), en el cual dos ondas de luz con diferente longitud, ω_1 y ω_2 , se combinan para crear una onda con longitud $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. En la figura 12 se muestra la generación del segundo armónico en una película de un material con propiedades de ONL de 2° orden.

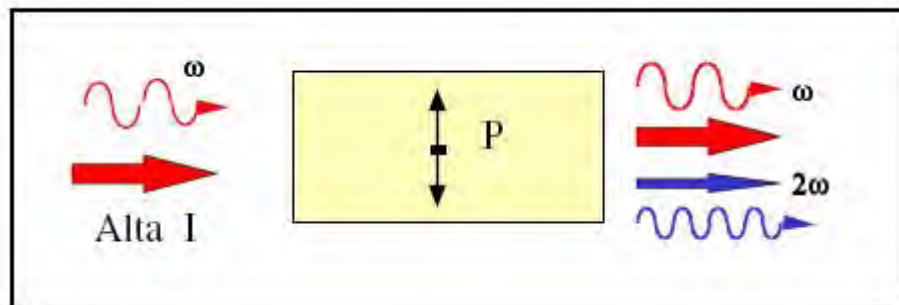


Figura 12. Generación del Segundo Armónico de un material no lineal polarizado.

La óptica no lineal de segundo orden, es una propiedad macroscópica que requiere, de materiales cristalinos no solo de hiperpolarizabilidades moleculares significantes, sino también un empaquetado cristalino no centrosimétrico. ⁽⁶⁵⁾

Como ejemplo, un material que posee propiedades ópticas no lineales de segundo orden (ONL-2) tiene la capacidad de generar segundo armónico (GSA). Este efecto no es más que la duplicación de la frecuencia (2ω) de un haz intenso de luz láser, de frecuencia ω como respuesta del material cuando interacciona con él. ⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾

Como caso particular, cabe mencionar que para que los polímeros presenten una gran eficiencia del efecto de GSH, podría ser que las cadenas poliméricas se encuentren entrecruzadas, y las moléculas de los cromóforos injertadas estén alineadas de una forma no centrosimétrica, generada por la acción de un campo eléctrico externo. Debido a estos requisitos, además de presentar valores altos de hiperpolarizabilidad de 2° orden y de momento dipolar, el cromóforo debe tener una estabilidad térmica razonable, debido a que

la matriz polimérica llega a alcanzar temperaturas de 200 a 300 °C en condiciones de procesamiento y de polarización (temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea T_g del polímero).⁽⁶²⁾

Los fenómenos ópticos NL son la base de los procesos que rigen a la tecnología fotónica y por tanto, juegan un papel importante en el procesamiento ultrarrápido de información, en aplicaciones de almacenamiento óptico de datos, señales o imágenes y en la alteración de frecuencia o color de la luz.

II.3.4 Óptica no lineal de tercer orden (ONL-3)

II.3.4.1 Materiales orgánicos en óptica no lineal de tercer orden

Los procesos de optimización de las aplicaciones de los materiales de ONL de tercer orden es complejo, debido al gran número de aplicaciones potenciales que pueden tener en la tecnología fotónica y a los requerimientos particulares de cada aplicación concreta.⁽⁵⁵⁾

Al contrario de lo que sucede con el tensor $\chi^{(2)}$ responsable de la respuesta ONL de segundo orden, el tensor de tercer orden $\chi^{(3)}$ no posee restricciones de simetría, de manera que se pueden observar efectos de tercer orden tanto en medios sólidos, líquidos y gases.⁽⁶²⁾

Las propiedades ONL de tercer orden se encuentran relacionadas con los sistemas electrónicos π -deslocalizados. Los polímeros conjugados con enlaces dobles y simples alternados en su esqueleto, aportan un marco para la conjugación extensiva y es el grupo de materiales más ampliamente estudiado.^(56,69) En resumen, las causas de aumento de γ son:⁽⁵⁵⁾

- a) El aumento de la longitud del sistema conjugado, pero hasta un límite en el que al añadir más eslabones, no se note el aumento de γ .
- b) Presencia de metales, debido a las interacciones de los orbitales d del metal con los orbitales p de la cadena.
- c) Un grupo tiofeno conjugado es más eficaz que un benceno.

Aunque es imposible anticipar requerimientos de los materiales para su aplicación en ONL de tercer orden, de la gran variedad de dispositivos posibles, se pueden adelantar algunas necesidades generales, como son:

- a) Alta resistencia al daño óptico.
- b) Estabilidad mecánica, térmica y medioambiental
- c) Polímeros solubles, para su procesado.

Por último, se puede indicar que para el diseño de los materiales con propiedades ONL de tercer orden, es necesario el progreso y la cooperación de distintas áreas de la ciencia y tecnología, como son:

- a) Modelos teóricos para predecir las estructuras con mayores valores de $\chi^{(3)}$.
- b) Síntesis y diseño de polímeros que permitan la producción sistemática y variada de estructuras donde se puedan estudiar sus comportamientos. Las estrategias sintéticas deben estar basadas en los rigurosos requerimientos de procesamiento, asociados con la fabricación de guías de onda y otros temas relacionados.
- c) Procesado de materiales. Las condiciones de procesado son muy importantes para determinar la calidad final de las fibras y películas de los materiales orgánicos y poliméricos. El progreso de las técnicas de procesado ha dado como resultado películas de excelente calidad óptica y donde no se producen problemas de separación de fase.
- d) Estructura de los dispositivos: las propiedades de los materiales se mejoran cuando se integran en dispositivos que han sido adecuadamente diseñados.

II.3.4.2 Cromóforos, polímeros conjugados

A nivel general, cabe mencionar que estudios realizados sobre moléculas orgánicas sencillas ^(44,70,71) revelan que las propiedades ópticas no lineales de tercer orden, al igual que sucede para aquellas de segundo orden, se ven enormemente afectadas por la presencia de grupos fuertemente dadores y/o aceptores y por la presencia de sistemas de electrones π -deslocalizados. Los valores de hiperpolarizabilidad a nivel molecular se ven fuertemente incrementados, debido a que los materiales ONL de tercer orden no requieren una estructura determinada, como es el caso de materiales de segundo orden, se pueden utilizar todo tipo de materiales, incluyendo líquidos, cristales líquidos y sólidos. En el estado sólido se pueden utilizar varias formas como materiales cristalinos, polímeros amorfos, estructuras vítreas, polímeros orientados, mezcla de polímeros y películas LB. Los polímeros amorfos y las estructuras vítreas son particularmente útiles para procesos ONL, debido a su procesamiento para la fabricación de diversos dispositivos así como para la fabricación de fibras.

Los materiales orgánicos poliméricos conjugados como el poliacetileno (PA), polidiacetileno (PD) y el politiofeno (PT) (Figura 13) cumplen estas condiciones y han sido

estudiados por su gran respuesta en ONL de tercer orden, se mencionan a continuación.
(55,44,70,71,40)

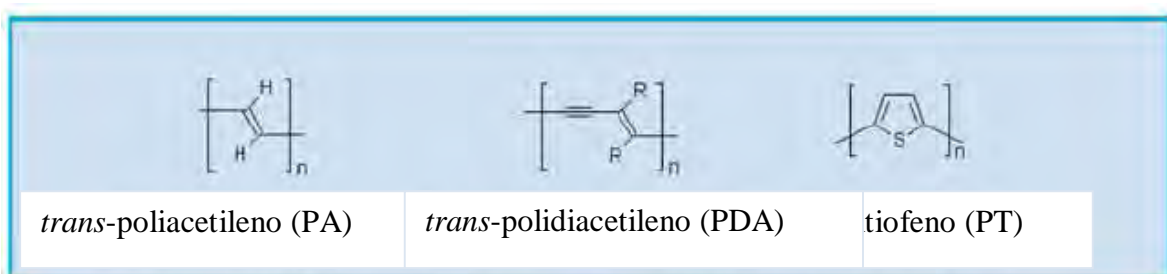


Figura 13. Estructuras de los polímeros más comunes para óptica no lineal de tercer orden.

II.3.4.3 Poliacetilenos

El *trans*-poliacetileno (Figura 13) es considerado como el prototipo de polímero conjugado π . El poliacetileno (PA) presenta una gran insolubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos y es extremadamente sensible al aire, lo que hace que una vez que el polímero ha sido depositado no pueda ser procesado. Para evitar estos problemas se han estudiado copolímeros de poliacetileno-metacrilato de metilo que pueden ser procesados en disolución y no son sensibles al aire. ⁽⁵⁵⁾

II.3.4.4 Polidiacetilenos

Los polidiacetilenos (PDA's) (Figura 13) han sido ampliamente estudiados debido a que presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden (ONL-3). ⁽⁷⁵⁾ Estos compuestos se preparan por polimerización en estado sólido del correspondiente cristal de monómero, iniciando la reacción térmicamente o con luz UV. Se han estudiado una gran variedad de polidiacetilenos (PDA's) variando la naturaleza de los sustituyentes con cadenas alifáticas y grupos carboxilos con los que se pueden obtener estructuras anfifílicas capaces de formar películas LB. ⁽⁵⁵⁾

III.3.4.5 Poliarilenos

Los poliarilenos y en particular el politiofeno y sus alquil-derivados y los poli(vinilenarilenos) (Figura 14), especialmente el poli(*p*-vinilenfenileno), han atraído la atención de los investigadores debido a su procesabilidad, estabilidad medioambiental y altos valores de $\chi^{(3)}$. En el caso de los poli(alquiltiofenos) los valores de $\chi^{(3)}$ son comparables con los valores de los polidiacetilenos. A partir de estos polímeros se pueden

sintetizar películas con buena calidad óptica. Además estos materiales presentan una gran resistencia al daño óptico y gran resistencia mecánica. ⁽⁵⁵⁾

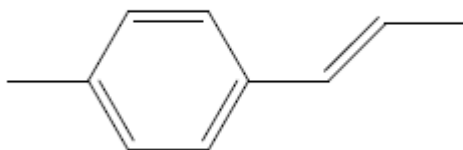


Figura 14. Poli(vinilenarilenos)

Se pueden mencionar a los compuestos orgánicos altamente conjugados como son la fluorisceína ⁽⁷²⁾ (Figura 15) con un valor de susceptibilidad de tercer orden de 2×10^{-10} esu, derivados tolanos ⁽⁷³⁾ (Figura 16) con valores de susceptibilidades de tercer orden de 2.7, 1.1 y 1.6×10^{-10} esu, difenilbutadienos y difeniltiofenos azometinos ⁽⁷⁴⁾ (Figura 17) con un valor de susceptibilidad de tercer orden de 3×10^{-10} esu. Tienen valores que son comparables con polímeros conjugados en su cadena principal como policinamatos y politiofenos. Las ventajas importantes de estos polímeros son que contienen grupos conjugados discretos sobre polímeros conjugados convencionales, son amorfos y son procesados fácilmente a películas transparentes con alta calidad óptica por la técnica *depósito por giro*.

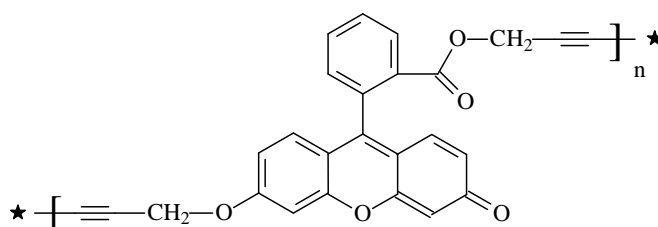


Figura 15. Polifluorisceína ⁽⁷²⁾ $\chi^{(3)}=10^{-10}$ esu

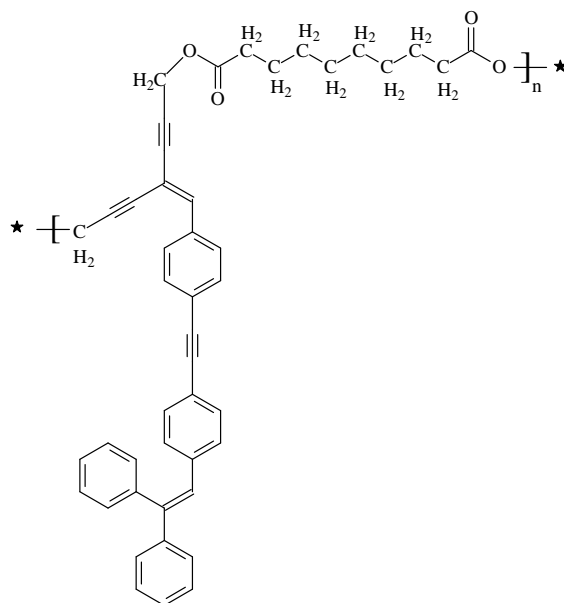


Figura 16. Derivados tolano ⁽⁵³⁾ $\chi^{(3)}=10^{-10}$ esu

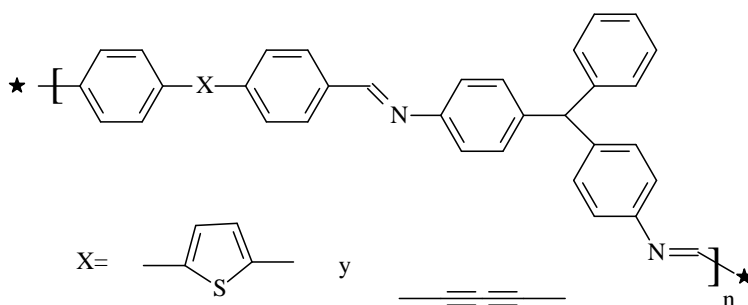


Figura 17. Tiofeno y diacetileno contenidos en polímeros azometinos ⁽⁷⁴⁾ $\chi^{(3)}=10^{-11}$ esu

Por otra parte, los polímeros que contienen grupos diacetilénicos aromáticos en la cadena principal han sido ampliamente estudiados debido a que presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden (ONL-3). ⁽⁷⁵⁾ Estos polímeros son solubles en disolventes orgánicos y permiten su procesamiento para formar películas. Los grupos diacetileno (DA) pueden funcionar como agentes reticulantes (por la acción del calor o la luz) para crear matrices poliméricas con sistemas de conjugación tipo π .

Los polidiacetilenos (PDA's), son una clase de polímeros conjugados que han sido investigados extensamente como materiales con propiedades en óptica no lineal de tercer orden, debido a sus grandes susceptibilidades de tercer orden ($\chi^{(3)} \sim 10^{-9} - 10^{-10}$ esu) ⁽⁷⁶⁾ así como al tiempo de respuesta ultra rápido. ^(77,78) Se ha sugerido que los PDA's aromáticos con sustituyentes conjugados unidos directamente a la estructura principal, presentan

nuevas propiedades para estas aplicaciones debido a las siguientes razones. Primero, ya que el número de electrones π aumenta por unidad de repetición a través de la conjugación- π entre la estructura y los grupos laterales, se espera que la extensión de la conjugación electrónica se incremente. ⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾ Segundo, puede haber polarización específica dependiente de las propiedades tensoriales debido a la disposición espacial ortogonal de la conjugación de la estructura y de los grupos laterales. De hecho, en el valor de $\chi^{(3)}$ de estos PDA's se encontró casi un orden de magnitud más alto que los que no tienen estos grupos. ^(82,83) Los grupos laterales conjugados podrían modificar las propiedades electrónicas de la estructura en otras formas únicas. ⁽⁸⁴⁾

Por otra parte, también se han reportado una serie de polímeros que contienen grupos diacetilenos y azobencenos en la cadena principal con diferentes longitudes del espaciador, los cuales fueron sintetizados por polimerización por acoplamiento oxidativo. Las susceptibilidades no lineales de tercer orden de los polímeros entrecruzados (Figura 18) fueron evaluados y medidos por la técnica de Z-scan y calculados son a) 3.60×10^{-9} , b) 2.73×10^{-10} , c) 2.28×10^{-10} esu, ⁽⁸⁵⁾ respectivamente.

Para estos propósitos, los polímeros funcionalizados pueden contener los grupos entrecruzados. Recientemente, una variedad de polímeros y copolímeros que contienen grupos diacetilenos, los cuales son conocidos por esta capacidad para entrecruzarse bajo irradiación de UV o calentamiento, se han sintetizado e investigado en soluciones, en películas y membranas. ⁽⁸⁶⁻⁸⁹⁾ Se ha demostrado que la funcionalidad de los diacetilenos puede estar incorporada dentro de la estructura repetitiva en la cadena principal de un polímero y se someterá a polimerización cruzada en estado sólido o por la exposición a la radiación adecuada o a temperaturas elevadas. La estructura principal insaturada del polidiacetileno da un aumento en muchas propiedades tal como propiedades ONL ^(90,91) y propiedades termocrómicas. ^(92,93)

Aunque un número importante de polímeros que contienen diacetilenos han sido sintetizados, no hay reporte de la incorporación de grupos diacetilenos dentro de la cadena principal de polímeros azobencenos, para inducir la reacción de entrecruzamiento. Se piensa que con la combinación adecuada de la estructura y la organización molecular, estos materiales poliméricos entrecruzados exhiban una estabilidad térmica extrema, propiedades ONL interesantes y nuevos comportamientos mecánicos.

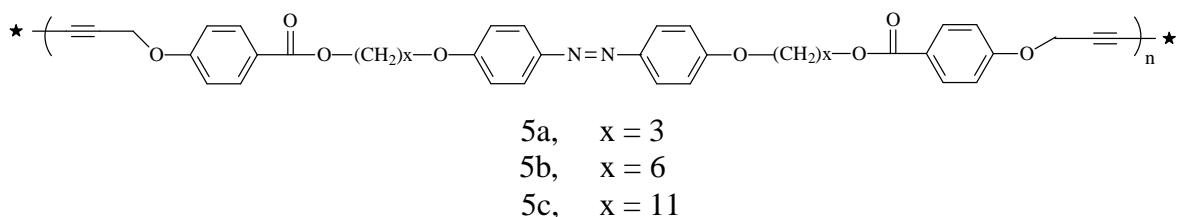


Figura 18. Polímeros con diacetilenos y azobenceno en las cadenas principales.

Otro tipo de polímeros de interés para aplicaciones en ONL-3, son por ejemplo, los polímeros que poseen moléculas de policinamato en la cadena principal y con un cromóforo polar del tipo azo en la cadena lateral (Figura 19). Estos polímeros mostraron valores altos de susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$, con valores de 8×10^{-10} esu, al ser determinados por la técnica Z-scan.⁽⁹⁴⁾ Este valor de $\chi^{(3)}$ es aceptable para polímeros que aún teniendo grupos conjugados discretos presentan respuesta razonablemente alta en ONL-3, ya que son amorfos y dan películas con excelente calidad óptica.

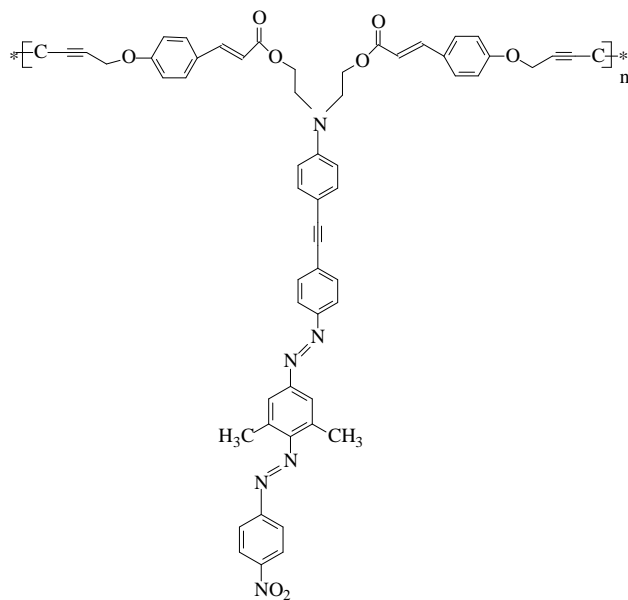


Figura 19. Derivados de tipo azo

III.3.4.6 Materiales organometálicos

Como se ha comentado anteriormente, los compuestos organometálicos han sido objetivo destacado en la búsqueda de materiales con respuesta en ONL de segundo orden, pero también se han utilizado ampliamente para obtener buenas respuestas ONL de tercer

orden. Para el caso de derivados de tipo metalloceno, ⁽⁹⁵⁾ se ha observado que los valores de γ son claramente superiores a los valores de γ medidos para los componentes orgánicos.

III.3.4.7 Metalocenos

Dentro de esta familia de compuestos se incluyen ferrocenos, hafnocenos, rutenenos, zirconenos y varios metallocenos de tierras raras como niobio y europio. La mayoría de los compuestos estudiados son arilvinil o vinilferrocenos. En general, se puede decir que γ aumenta con la longitud del sistema π -conjugado, que el grupo ferrocenil no tiene un papel significativo en el valor de γ , que la deslocalización de electrones π en el ferroceno es menos efectiva que en un doble enlace o en un grupo fenilo, y que de la transición d-d del metal al anillo del ferroceno no contribuye a la no linealidad óptica. ⁽⁵⁵⁾

Concretamente, se han llevado a cabo medidas para determinar las propiedades no lineales de tercer orden, de derivados de ferroceno como los representados en la Figura 20, de las cuales se ha podido extraer que el valor de γ aumenta con la longitud del sistema conjugado, como en los sistemas poliénicos tratados anteriormente, pero el grupo ferrocenilo no corresponde a este respecto.

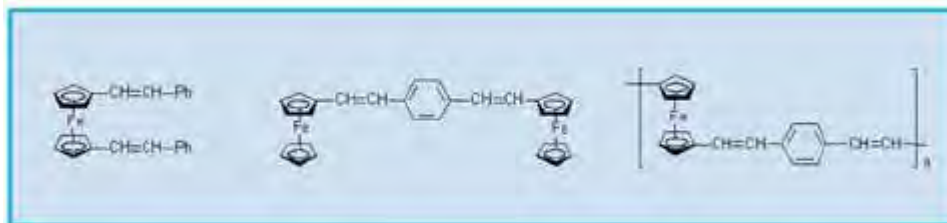


Figura 20. Estructuras de algunos (arilvinil)ferrocenos estudiados en ONL de tercer orden

Parece que la deslocalización π -electrónica a través del centro ferrocenilo es menos efectiva que a través de un doble enlace o grupo fenilo. En este caso, son las transiciones d- π^* y p- π^* las que contribuyen mayoritariamente al aumento de la respuesta no lineal.

II.3.4.8 Polímeros de metalopoliinos

Se han estudiado distintos polímeros de acetileno que contienen metales como Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Rh, y Co. Estos poseen hiperpolarizabilidades mayores que los polímeros por separado ($100-850 \times 10^{-36}$ esu) y ésta se ve afectada por el tipo de metal, el espaciador y la longitud de la conjugación. ⁽⁵⁵⁾

En cuanto a sus propiedades ONL de tercer orden se refiere, se pueden mencionar los complejos metálicos de polímeros orgánicos de tipo acetilénico, ⁽⁹⁵⁾ como los mostrados en

la Figura 21. El tipo de metal, el espaciador arénico y la longitud de la conjugación, son todos parámetros relevantes a la hora de optimizar la respuesta no lineal. Incluso, la presencia de grupos fuertemente electroaceptores en los ligandos acetilénicos puede aumentar los valores de γ . Se han descrito derivados con geometría de coordinación cuadrada plana (M = Ni, Pd, Pt) y octaédrica (M = Ru). Este tipo de complejos organometálicos resultan prometedores ya que, concretamente, complejos acetilénicos de oro presentan valores de γ de entre los más altos descritos en la bibliografía para, compuestos organometálicos (γ real $\sim 1000 \times 10^{-36}$ esu, valor medido por la técnica de Z-scan). Los polímeros de silicio ó de germanio, ⁽⁹⁵⁾ que consisten en una estructura con dos cadenas orgánicas unidas a cada uno de los átomos de la cadena principal, también presentan interesantes propiedades ópticas no lineales. Estos sistemas se caracterizan por su alta transparencia y su excelente procesabilidad, lo que los convierte en candidatos óptimos par la fabricación de dispositivos. Por ejemplo, el poli(metilfenilsilano) presenta un valor de $\chi^{(3)}$ de 7.2×10^{-12} esu cuando se irradia a una longitud de onda a 1064 nm.

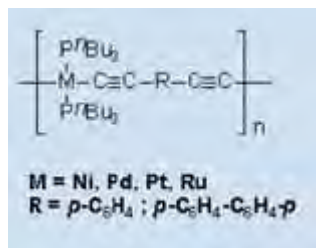


Figura 21. Complejos metálicos de polímeros de tipo acetilénico

II.3.4.9 Metaloditiolanos

Suelen ser ditiolanos de Ni y Pt, y poseen un valor de $\chi^{(3)}$ en torno a 7.16×10^{-14} y 3.8×10^{-11} esu. Se ha demostrado que este valor depende del sustituyente, un grupo CN o fenilo tienen un mayor valor de $\chi^{(3)}$ que por ejemplo un grupo CF₃. Ahora se está intentando sintetizar polímeros de metaloditiolanos con mejores propiedades ONL. ⁽⁵⁵⁾

Otros complejos organometálicos con destacadas propiedades ópticas no lineales de tercer orden son los derivados de ditioleno (Figura 22). ⁽⁹⁵⁾ Sin embargo, aunque los valores obtenidos para este tipo de complejos son altos ($\chi^{(3)}$ de 5×10^{-11} esu), los valores pueden ser incrementados por los efectos resonantes, ya que estos derivados absorben entre 700 y 1400 nm.

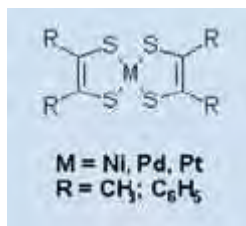


Figura 22. Derivados de ditioleno.

II.3.4.10 Macrociclos metalorgánicos

Los macrociclos son ejemplos de grandes estructuras de sistemas π -conjugados en dos dimensiones. Un ejemplo de estos compuestos, lo constituye la ftalocianina y sus derivados. Los derivados de ftalocianina son compuestos muy estables química y térmicamente, no sufren degradación al aire por encima de los 400-500°C. Esta excepcional versatilidad térmica junto con la gran versatilidad química, hace posible la obtención de películas de alta calidad de una gran variedad de ftalocianinas por sublimaciones sucesivas. La versatilidad química hace que se puedan variar los sustituyentes del anillo para controlar la solubilidad y morfología. Se pueden sintetizar polímeros de ftalocianina y con los sustituyentes adecuados se pueden formar películas LB. En estos compuestos existe la posibilidad de no introducir un metal (M) o de variar la naturaleza del metal introducido (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, H₂, Si). La sustitución del metal central introduce estados de diferente energía, derivados de la transferencia de carga entre metal-ligando y ligando-metal, los cuales pueden contribuir a la no linealidad óptica, permitiendo un *ajuste fino* de las propiedades electrónicas del macrociclo. ⁽⁵⁵⁾

Dentro de este grupo destacan las ftalocianinas y las porfirinas (Figura 23) como las dos familias que han dado lugar a mejores respuestas no lineales. ⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾ Esto se debe fundamentalmente a que, como se mencionó anteriormente, son sistemas π -conjugados altamente polarizables con una deslocalización electrónica bidimensional, lo que favorece enormemente la generación de elevadas respuestas ONL de tercer orden. La versatilidad química de estos compuestos permite la modulación de la respuesta no lineal, por ejemplo, (i) mediante la introducción de sustituyentes periféricos que alteren la estructura electrónica de la molécula y originen procesos de transferencia de carga efectivos; (ii) mediante la introducción de metales en la cavidad central o, (iii) variando la extensión de la conjugación, como ocurre con las denominadas naftalocianinas que se encuentran representadas en la Figura 23 b. Todo esto unido a su elevada estabilidad óptica, térmica y

química y a la posibilidad de formar fases condensadas, las convierte en candidatos óptimos para la fabricación de dispositivos ópticos no lineales.

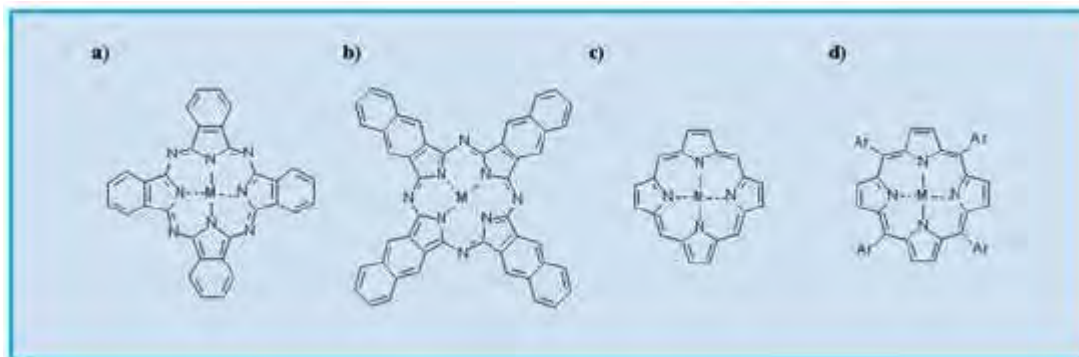


Figura 23. Estructuras de a) ftalocianina; b) naftalocianina; c) porfirina; d) tetrabenzoporfirina.

Con respecto a la variación del metal central, se ha estudiado el efecto de la introducción de metales de transición y tierras raras. ⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾ De manera general se puede decir que la presencia de metales que den lugar a procesos de transferencia de carga metal-ligando o ligando-metal mejora la respuesta no lineal con respecto, por ejemplo, a la base libre. A modo de ejemplo, una ftalocianina de Pt(II) sustituida con grupos cumilfenoxi presenta un valor de $\chi^{(3)}$ de 2×10^{-10} esu, medido por la técnica DFWM. ⁽⁹⁵⁾ Así mismo se han preparado complejos tipo sándwich y derivados oligoméricos en los que los anillos ftalocianínicos y porfirínicos se encuentran apilados cofacialmente, para determinar la influencia del solapamiento de los anillos aromáticos, que suele dar lugar a respuesta ONL mejoradas. ⁽⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾ Al igual que en otros sistemas orgánicos π -conjugados, la funcionalización periférica con sustituyentes electro-donadores o electro-atractores también mejora los valores de γ y $\chi^{(3)}$. Un ejemplo destacado es el del derivado de tetrabenzoporfirina (Figura 23 d) en la que los anillos de benceno de las posiciones meso se encuentran funcionalizados con átomos de flúor, ⁽⁹⁵⁾ estos compuestos presentan valores de $\chi^{(3)}$ de 2×10^{-8} esu. Otra de las estrategias empleadas es la unión de ftalocianinas a moléculasceptoras de tipo fullereno o antraquinona, lo que permite la aparición de fenómenos de transferencia de carga que mejoran la respuesta no lineal. Por otro lado, estudios comparativos entre moléculas de ftalocianina y de naftalocianina, muestran que la extensión de la conjugación en el plano del macrociclo también parece incrementar los valores de los coeficientes γ y $\chi^{(3)}$. La misma tendencia se observa en derivados de

porfirina, por ejemplo en polímeros unidos por las posiciones *meso* a través de puentes etinilo. ⁽⁹⁹⁾ En este caso, el valor de γ por macrociclo, es aproximadamente tres veces mayor que el correspondiente al monómero, lo que indica la eficiencia de la estrategia.

Con respecto a su comportamiento como limitadores ópticos, ⁽⁹⁶⁻⁹⁸⁾ se encontró que las ftalocianinas son candidatos potenciales para la preparación de estos dispositivos, en 1989 cuando se llevaron a cabo medidas de Z-scan sobre la ftalocianina de aluminio. El valor observado para este compuesto fue pronto superado por la tetraquis(β -cumilfenoxi)ftalocianina de Pb(II). Hasta la fecha, los mejores valores de absorción no saturable han sido encontrados en complejos de metales pesados tales como el In (III). ⁽¹⁰⁰⁾ Concretamente, ftalocianinas de In (III) con sustituyentes axiales que dificultan los procesos de agregación, han aparecido recientemente en la literatura como derivados potenciales para la preparación de dispositivos. ⁽¹⁰¹⁾

II.3.4.11 Polisislanos

La estructura de los polisislanos se muestra en la Figura 24. Estos compuestos no tienen electrones π , pero muestran una deslocalización de electrones a lo largo del esqueleto polimérico. Las propiedades físicas y químicas se pueden variar con la elección del sustituyente apropiado, los cuales determinan la conformación y solubilidad polimérica. Los valores descritos son del orden de 10^{-12} esu. ⁽⁵⁵⁾

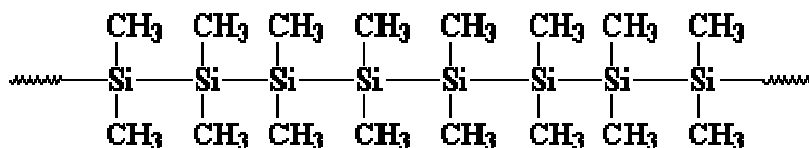


Figura 24. Estructura de un polisisilano.

II.3.4.12 Complejos de transferencia de carga

Debido a la elevada deslocalización electrónica que presentan los complejos de transferencia de carga, estos derivados son candidatos óptimos para el estudio de las propiedades ópticas no lineales. ^(43,75) En los complejos de transferencia de carga, la respuesta no lineal deriva de la “polarización electrónica supramolecular” a lo largo del eje de transferencia de carga. Se han encontrado valores de $\chi^{(3)} \sim 5 \times 10^{-8}$ esu del complejo (BEDT-TTF)₂I₃ (Figura 25 a), el cual presenta una estructura con apilamiento segregado en donde el donador (BEDT-TTF) y el aceptor (Yodo) se apilan en columnas separadas. Otro

tipo de complejos con apilamiento segregado lo representan moléculasceptoras de tipo tetracianoetileno (Figura 25 b) y tetraciano-*p*-quinodimetano (Figura 25 c) con moléculas aromáticas de tipo perileno, naftaleno y pireno.

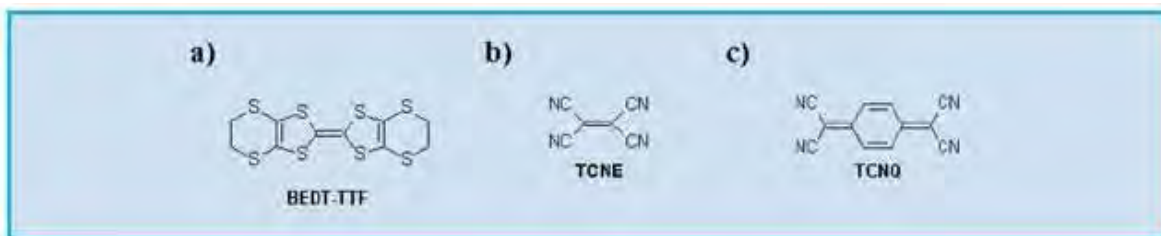


Figura 25. Estructuras de a) BEDT-TTF; b) tetracianoetileno; c) tetracianoquinodimetano

Algunos de los valores encontrados son mayores que los obtenidos para el poliacetileno-*p*-toluensulfonato, como se observa en la Tabla 5. Cabe destacar que la intensidad de THG es aproximadamente 100 veces mayor a lo largo del eje de transferencia de carga que en la dirección perpendicular, lo cual pone de manifiesto la anisotropía de la respuesta.

Complejo	Técnica experimental	$\chi^{(3)}$ (10^{-10} esu)	γ (10^{-33} esu)
(BEDT-TTF) ₂ /I ₃	DFWM	500	
Naftaleno/TCNE	THG	1.3	7.2
Perileno/TCNE	THG	10	58
Pireno/TCNQ	THG	2.3	12

Tabla 5. Valores de γ y $\chi^{(3)}$ de complejos de transferencia de carga

II.3.4.13 Fullerenos

El [60] fullereno o C₆₀ (Figura 26) es una molécula ideal para la obtención de respuestas ópticas no lineales^(40,44,70,102) de tercer orden por su particular carácter aromático. Estos derivados han sido medidos experimentalmente empleando diferentes técnicas (DFWM, THG, Z-scan, EFISH), tanto en solución como en películas delgadas. Los valores de $\chi^{(3)}$ obtenidos difieren, aproximadamente en cuatro órdenes de magnitud (10^{-8} y 10^{-12})

dependiendo de la técnica y la longitud de onda empleada. Una de las particularidades del C_{60} y de sus homólogos superiores es su comportamiento como limitadores ópticos, que deriva de un mecanismo de absorción saturable reversa, aunque otros mecanismos como la refracción no lineal pueden operar en menor medida en el proceso de limitación óptica. Se han estudiado las propiedades como limitador óptico tanto en solución, como en matrices poliméricas, composites o sistemas sol-gel. El principal problema de su utilización en dispositivos prácticos es su baja solubilidad que dificulta la procesabilidad. Por ello, gran parte de la investigación en esta área se encuentra dirigida a la preparación de fullerenos solubles que permitan su procesado en fases condensadas. ⁽¹⁰³⁾

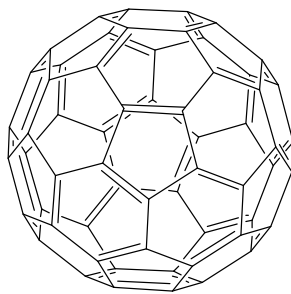


Figura 26. Fullereno C_{60}

II.3.5 Técnicas experimentales para procesos ONL de tercer orden

Varios procesos no lineales de tercer orden, derivan de $\chi^{(3)}$ por ejemplo, el efecto Kerr, la absorción de dos fotones o el ampliamente estudiado THG o generación del tercer armónico. Las susceptibilidades de tercer orden pueden ser medidas empleando técnicas como el THG (“Third Harmonic Generation”), DFWM (“Degenerate Four Wave Mixing”), EFISH (“Electric Field Induced Second Harmonic Generation”), OKG (“Optical Kerr Gate”), Z-scan, etc. Los valores de $\chi^{(3)}$ medidos por diferentes técnicas presentan diferentes orígenes, pudiéndose obtener valores de susceptibilidad de un mismo material que difieran en varios órdenes de magnitud. Esto dificulta la comparación de los parámetros, siendo difícil establecer valores estándar que sirvan de referencia. Otros parámetros de tercer orden son el índice de refracción no lineal (η^2) y el coeficiente de absorción no lineal (β), que pueden tener diferentes orígenes, tanto electrónicos como no electrónicos, y que están inter relacionados con $\chi^{(3)}$ y con γ . Existe un menor conocimiento de las relaciones

estructura-propiedad que gobiernan γ y $\chi^{(3)}$ con respecto a los parámetros de segundo orden β y $\chi^{(2)}$, aunque se pueden establecer una serie de tendencias destacadas. ⁽⁶²⁾

Para la medida de los procesos ONL de tercer orden no existe restricción de simetría; por lo tanto se puede realizar la medida de los gases, líquidos, disoluciones y sólidos.

Generación de tercer armónico (THG)

a) En disolución

Su fundamento es similar al que se utiliza en los experimentos EFISH, si bien en este caso no es necesario aplicar campo eléctrico que oriente las moléculas y la frecuencia que se detecta a la salida es el triple de la incidente.

b) En películas delgadas

El fundamento es semejante al de generación del segundo armónico en películas delgadas, con la diferencia de que es necesario que exista un ordenamiento de las moléculas. Además es necesario realizar los experimentos colocando la muestra en una cámara de vacío, a fin de evitar efectos de interferencia con el tercer armónico generado por el aire.

c) En cristales

En este caso se debe realizar el ajuste de fases, tal como ocurría en la generación del segundo armónico, con lo que es necesario que el cristal tenga una cierta orientación.

d) Fenómenos de autoacción o electroópticos.

Los fenómenos de autoacción o electroópticos son debidos a la dependencia del índice de refracción de un material con la intensidad de la luz. Estos están relacionados por la ecuación:

$$\eta = \eta_0 + \eta_2$$

Donde η_0 es el índice de refracción lineal que se relaciona con la susceptibilidad lineal ($\chi^{(1)}$); y η_2 es el índice de refracción inducido por la intensidad de la luz (I) que está relacionada con la parte real de $\chi^{(3)}$.

El efecto electroóptico o efecto Pockels, se produce por la interacción de un campo eléctrico con un medio ONL; el efecto resultante es un cambio en el índice de refracción, que es linealmente proporcional con el campo eléctrico aplicado.

Efectos ONL de tercer orden

- a) Generación del tercer armónico (THG): se triplica la frecuencia de modo que tres fotones de frecuencia ω se combinan para dar lugar a un único fotón de frecuencia 3ω .
- b) Mezcla de frecuencias o procesos paramétricos: donde las frecuencias de tres haces se suman o restan.
- c) Efecto Kerr: se produce por la interacción de un campo eléctrico con un medio ONL. El cambio en el índice de refracción es proporcional al campo eléctrico aplicado. Depende cuadráticamente de E y linealmente de la intensidad.
- d) Autofocalización: el índice de refracción del medio no lineal en el centro del rayo es mayor que en los bordes y el medio actúa como una lente positiva enfocando el rayo.
- e) Autodesfocalización: en este caso se crea una lente negativa desenfocando el rayo.
- f) Modulación de fase: el cambio de fase se modula por la propia intensidad del haz en el interior del material.
- g) Método de la limitación de potencia: un haz láser se focaliza sobre una muestra y la luz transmitida se pasa a un detector. La intensidad del haz se modifica para que se produzca autofocalización, dejando de ser lineal la relación entre la intensidad transmitida y la incidente; así se determina n_2 .
- h) Z-scan: permite determinar la magnitud y el signo de $\chi^{(3)}$. Hay que utilizar láseres de baja repetitividad y con pulsos de corta duración (ps).

II.3.5.1 Técnica de Z-scan

En las últimas décadas el desarrollo de la ciencia y tecnología avanzan a pasos agigantados, lo cual da como resultado la introducción de nuevos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, con los cuales tenemos contacto en nuestra vida diaria, sin que mucha gente reflexione del trabajo intenso que hay detrás de cada uno de estos dispositivos. Así, dentro de nuestras posibilidades, participamos en la búsqueda de nuevos materiales ópticos para implementarlos en la nueva tecnología. Sin duda alguna, abordar este tema como otros es bastante amplio por lo que solo nos enfocaremos en la determinación de dos parámetros

ópticos, como son: el signo y magnitud del índice de refracción no lineal de algunos materiales orgánicos. Esta caracterización se lleva a cabo a través de la técnica conocida de barrido en Z (Z-scan son sus siglas en inglés), la cual es un método simple y exacto para determinar la parte real e imaginaria del índice de refracción no lineal de materiales ópticos. ^(104,105)

Mediante la técnica de barrido en Z es posible determinar no-linealidades positivas (autoenfocantes) y negativas (autodesenfocantes) de medios ópticos no lineales, ^(104,105) siendo estos sólidos, gases o líquidos.

La técnica Z-scan consiste en escanear una muestra delgada de buena calidad óptica a través del foco de un haz de luz láser. Un sensor es colocado detrás de una abertura finita en el campo lejano para monitorear la luz que sale de la muestra. Si se mide en las proximidades del punto focal y se utiliza una abertura pequeña, el procedimiento se simplifica. En este trabajo, el material óptico no lineal se modela como un conjunto de lentes esféricos.

La técnica de Z-scan se utiliza para la determinación del signo y la magnitud de n_2 . La muestra es movida a lo largo de la dirección z de un haz enfocado, mientras que la energía láser pulsada repetidamente se mantiene fija. La gráfica resultante de transmitancia a través de un apertura en el campo lejano, produce una dispersión en forma de curva, de la cual n_2 es fácilmente calculada. ⁽¹⁰⁴⁾

En este procedimiento, una muestra delgada de buena calidad óptica es escaneada a través del foco de un rayo de luz láser. El sensor se coloca detrás de una abertura en el campo lejano para monitorear la salida de luz de la muestra (Figura 27).

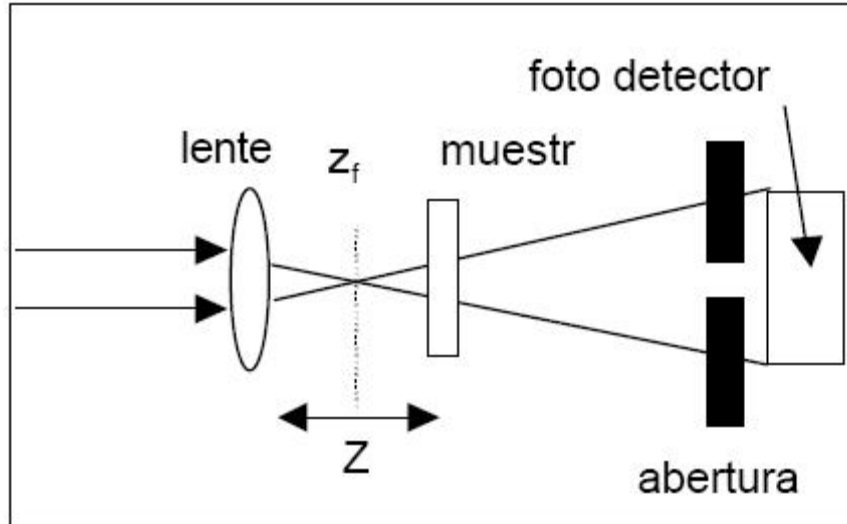


Figura 27. Arreglo experimental para la medición de Z- scan.

El procedimiento se simplifica si la medición se hace sólo para cuando la muestra se encuentra cerca del punto focal, $|z| \sim z_f$ y la abertura es pequeña ($s \rightarrow 0$) obteniendo las ecuaciones de Z-scan 1 y 2. En estas ecuaciones, $\Delta\Phi$ representa el cambio de fase ($\Delta\Phi = 2\pi\eta_2 I t / \lambda$), z_0 es la distancia confocal ($z_0 = \pi\omega_0^2 / \lambda$) definida por el radio mínimo (ω_0) producido por un lente externo. El índice de refracción no lineal η_2 , es el objetivo de la caracterización. ΔZ_{p-v} representa la distancia sobre el eje Z que separa el pico del valle de la transmisión y ΔT_{p-v} representa la diferencia en la transmisión desde el pico al valle en la transmisión Z-scan.

$$\Delta Z_{p-v} \sim 1.7 \frac{z}{z_0} \quad (1)$$

$$\Delta T_{p-v} \sim 0.406 \Delta\Phi \quad (2)$$

La transmisión se define como el ratio entre la potencia a través de la abertura (s) de un sistema no lineal y un sistema lineal (T_{NL}/T_L), como se indica en la ecuación 3. Esta consideración hace la transmisión igual a uno para un material lineal.

$$T \equiv \frac{T_{NL}(a)}{T_L(a)} = \frac{[1 - (1 - s)^{\frac{\omega_L^2(z)}{\omega_{NL}^2(z)}}]}{s} \quad (3)$$

$$T^* \equiv \lim_{s \rightarrow 0} T = \frac{\omega_L^2(z)}{\omega_{NL}^2(z)} \quad (4)$$

Con ayuda de la ecuación 3, es posible calcular si s va a uno (abertura grande), el lado “mayor a uno” de T va más rápido que el lado “menor que uno”. Es decir, la apertura afecta la simetría en Z-scan, esta observación es importante debido a que algunos sólidos no son perfectamente homogéneos y una apertura grande es necesaria para producir resultados significativos. La ecuación 4 proporciona una simplificación mostrando la importancia del radio del haz láser que define fundamentalmente la transmisión. ⁽¹⁰⁵⁻¹⁰⁸⁾

A continuación se presenta un diagrama de un comportamiento típico de Z-scan

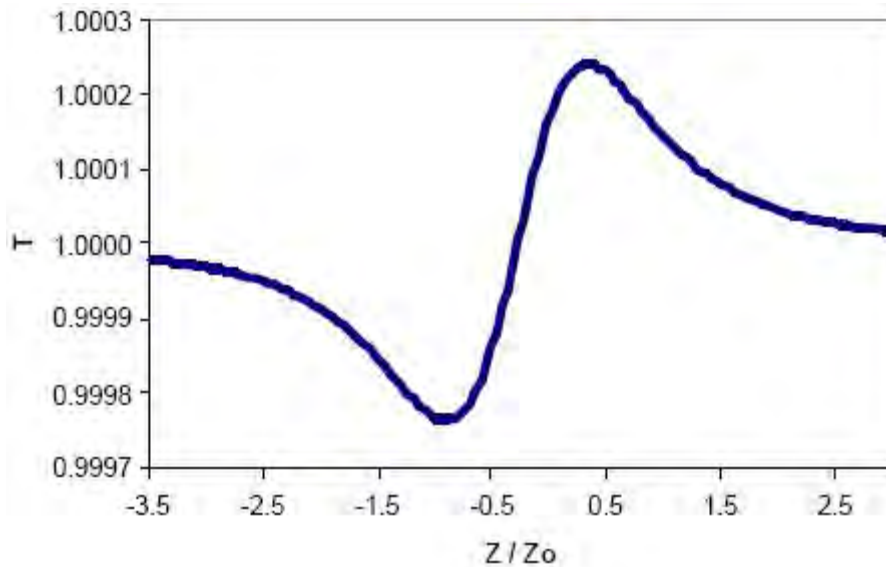


Figura 28. Transmisión del Z-scan refractivo con una muestra con distancia confocal de 1.

Una transmitancia máxima prefocal (pico) y una transmitancia mínima (valle) son, por lo tanto una no linealidad negativa, mientras que una positiva, seguida de la misma analogía, dará lugar a una configuración opuesta del valle-pico. Con un pequeño cambio de fase y una muestra delgada, el pico y el valle ⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁾ son simétricamente ubicados sobre el plano focal y son separados por una distancia $\Delta Z_{p-v} \approx 1.7z_0$. Esta separación es dada por la

óptica ondulatoria de cálculo, mientras que la aproximación de forma constante, da un valor algo menor. Se han utilizado muestras delgadas para Z-scan para medir datos de n_2 de una gran clase de materiales con una sensibilidad demostrada de $\approx \lambda/300$ de distorsión de frente de onda. Aquí se extiende la aplicabilidad del método de Z-scan para muestras gruesas. Con una limitación de un dispositivo en mente, la posición óptima de la muestra para minimizar el umbral de limitación, es la región z donde se produce el valle.

Para una muestra gruesa, z se define como la distancia del centro de la muestra a la posición del foco en aire en la ausencia del medio no lineal. Se toma en cuenta que θ es aproximadamente la distorsión inducida por la fase acumulada en la muestra entre $-z_0$ a $+z_0$. Una característica interesante de la muestra gruesa en Z-scan es que la separación entre el pico y el valle de estas curvas está ahora dominada por la longitud óptica de la muestra, L/η_0 . Además, los dos extremos corresponden a enfocar el rayo láser en ambas superficies. El hecho de que aunque el rayo láser experimenta una gran distorsión de fase local en el medio, los efectos de pre focal y post focal de refracción no lineal son casi cancelados en el campo lejano. Usando la analogía del lente, el efecto es similar a poner un par de lentes del mismo signo en ambos lados del plano focal, de manera que la medida de la luz es relativamente inalterada. ⁽¹⁰⁸⁾

III.1 Equipos utilizados

Los productos de reacción se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas empleadas en química orgánica y en polímeros. La caracterización se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales para FT-IR, RMN ^1H y RMN ^{13}C , UV-Visible, GPC, TGA, TMA y DSC. La espectrometría de masas que se empleó para algunos compuestos se realizó en el Instituto de Química. La caracterización de RPE se llevó a cabo en el Instituto de Física y finalmente el estudio de $\chi^{(3)}$ en el Electrical Engineering Department, Grove School of Engineering at the City College of New York, USA.

Punto de Fusión

Para la determinación del punto de fusión se utilizó un aparato Fisher-Jonhs, con una velocidad de calentamiento de 25 °C/min.

Espectrofotometría de Infrarrojo

Se empleó un espectrómetro FT-IR, Nicolet 6700.

Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno y carbono 13

Se utilizó un espectrómetro de 400MHz y 100MHz respectivamente, Bruker Avance usando TMS como estándar interno.

Espectrometría de Masas

Se utilizó un espectrómetro de masas Jeol JMS AX505HA (IE^+) y un espectrómetro de masas Jeol JMS AX102A (FAB^+)

Espectroscopia UV-visible

Se empleó un espectrómetro UV-vis Varian Modelo Cary 400 Cone

Análisis Elemental

Se realizó en el Centro de Análisis (USAI) de la Facultad de Química en la UNAM

Cromatografía de Permeación en Gel

Para la determinación del peso molecular de los polímeros se empleó la técnica de GPC y se utilizó un cromatógrafo Waters Modelo 2695 ALLIANCE Separation Module a 35 °C usando como eluyente dimetilformamida (DMF) y como estándar polimetilmetacrilato.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica se utilizó para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de entrecruzamiento (T_R) de los polímeros; el análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno con un intervalo de temperatura de 25 °C a 300 °C. Se utilizó el equipo TA instruments DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter.

Análisis Termomecánico (TMA)

Con la finalidad de obtener la T_g más precisa se realizó el análisis por TMA, ya que es una técnica más sensible; el análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno con un intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C. Se utilizó el equipo TMA 2940.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica se empleó para determinar la temperatura de descomposición de los polímeros; el análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno con un intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C. Se utilizó el equipo SDT Q600.

Equipo de Ultrasonido.

Para lavar sustratos de ITO, se utilizó un baño de ultrasonido marca Cole-Parmer 8892.

Método de depósito por giro (Spin Coating)

Esta técnica fue empleada para realizar la preparación de las películas poliméricas sobre los sustratos de ITO en vidrio, para la cual se ocupó un equipo que se diseñó en el laboratorio.

Método descarga corona (Corona Poling)

La orientación de las películas poliméricas se realizó empleando una fuente de poder de alto voltaje DC, modelo BERTAN, serie 915; el voltaje aplicado fue de 8-9Kv, con un mínimo de amperaje, por debajo de la segunda cifra decimal y fue generada con una punta de acero inoxidable de polaridad positiva de 1.5-2 cm que genera la parte positiva y un electrodo pegado en una esquina del sustrato con pegamento de plata que genera la parte negativa, y una fuente de poder para generar el campo eléctrico (E) a 8-9Kv en un rango de temperatura de 10 °C por encima de la Tg de cada polímero.

Medición de espesor de películas

Los espesores de las películas se midieron por medio de la técnica de perfilometría con un perfilómetro de la marca Dektak III, con espesores promedio de 4000 a 8000 Å.

Medición de propiedades no lineales de tercer orden

Para la medición de las propiedades ONL-3 se utilizó un equipo de luz láser de Nd:YAG a 1064 nm de longitud de onda, con repetición de pulsos de 20 Hz con duración de pulsos de 25 ps y 0.1-1 µJ. Lente con focal a una distancia de 20 cm, radio del haz de 35 µm. Intensidad del foco alrededor de $I_0 \sim 0.2-2.5 \text{ GW/cm}^2$; como referencia se utilizó una placa de cuarzo y una solución de CS₂.

Reticulación fotoquímica

Se calentaron las películas a 140 °C y se utilizó una lámpara de mercurio de presión media de 400 W distribuida por la compañía Ace Glass con una longitud de onda de 200 a 300 nm. El índice de refracción y el coeficiente de extinción se determinaron utilizando un elipsómetro espectroscópico Jobin-Yvon modelo Uvisel.

Resonancia Paramagnética electrónica (EPR)

Se utilizó un espectrómetro JEOL modelo RE3X con un tubo de cuarzo inherente con un diámetro de 3 mm distribuido por Wilmad LabGlass y un cristal de NaCl:Mn⁺⁺.

III.2 Reactivos y Disolventes

Todos los reactivos se adquirieron comercialmente y se usaron sin previa purificación.

Bromuro de propargilo ($\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 80 % en solución de tolueno (Aldrich)
Hidróxido de sodio 98.1 % (NaOH) grado analítico (Mallinckrodt)
Cloruro de cobre (I) (CuCl), 97 % (Aldrich)
N-Fenildietanolamina, 97 % (Aldrich)
Yoduro de potasio (KI , ≥ 99 % (Aldrich)
Hipoclorito de sodio (NaOCl al 6 %), producto comercial
Sulfito de sodio (Na_2SO_3), ≥ 98 % (Aldrich)
Zinc, $\text{Zn} \geq 99.99$ % granular (Aldrich)
Trifenilfosfina (PPh_3), 90 % (Aldrich)
Yoduro de cobre (I) (CuI), 98 % (Sigma-Aldrich)
Cloruro de bistrifenilfosfina de paladio (II), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2] \geq 99$ % (Aldrich)
Trimetilsililacetileno (TMSA)
p-Bromonitrobenceno, 99 % (Aldrich)
2-(*N*-Etilanilino)etanol, 99 % (Aldrich)
Nitrato de plata (AgNO_3) ≥ 99 % (Sigma-Aldrich)
Ácido *p*-propargiloxibenzóico
Ácido *p*-propargiloxicinámico
Ácido 2,5-dipropargiloxibenzóico
Ácido 3,4-dipropargiloxibenzóico
Cloruro de oxalilo (COCl)₂, 99 % (Aldrich)
Cloruro de amonio (NH_4Cl)
Alcohol metílico (metanol), 99.9 % (JT Baker)
Tolueno, 99.9 % (JT Baker)
N,N,N',N'- tetrametiletildiamina (TMEDA), 98 % (Aldrich)
Ácido clorhídrico (HCl), 99 % (JT Baker)
Cloruro de metileno (CH_2Cl_2), 99.9 % (JT Baker). Se secó con MgSO_4
1,2-dicloroetano ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), (JT Baker). Se secó con MgSO_4
N,N-dimetilformamida, anhidra, (DMF), 99.8 % (Aldrich)
Agua, Agua destilada
Hexano (JT Baker)
Acetona (Sigma-Aldrich)

Alcohol etílico, etanol (JT Baker)

Tetrahidrofurano (Aldrich). Se secó con MgSO_4

Trietilamina (NEt_3), $\geq 99\%$ (Aldrich). Destilada y secada con MgSO_4

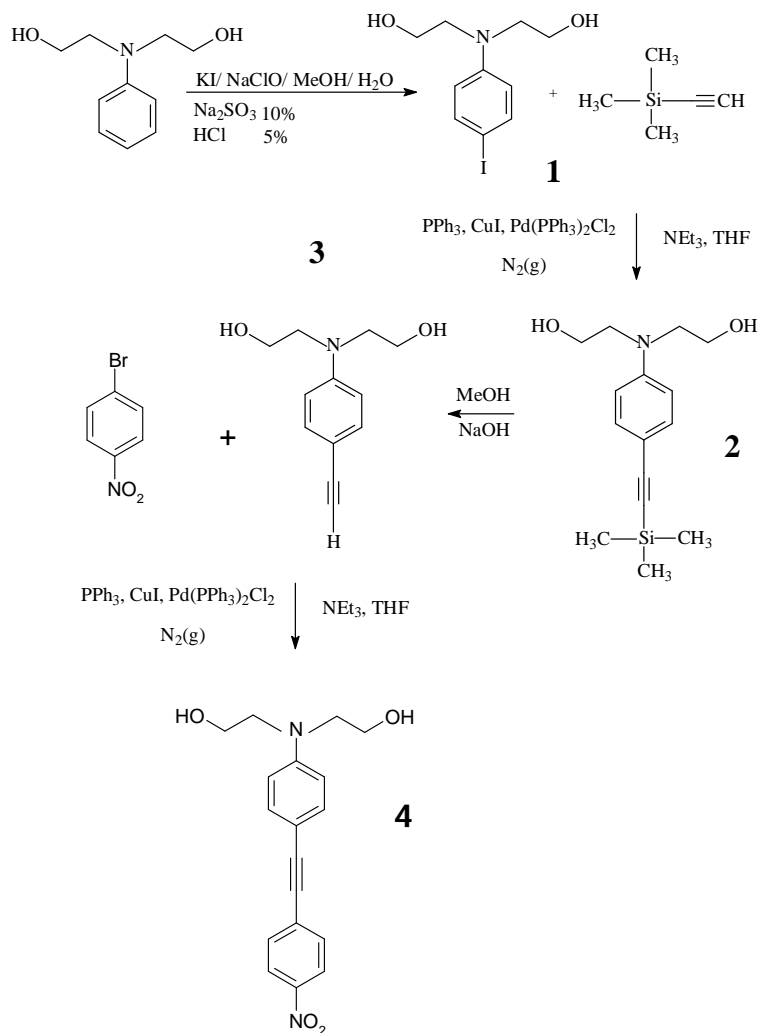
Acetato de etilo (AcOEt), (JT Baker)

Sustratos de Óxido de Indio y Estaño, InSnO_2 (ITO)

III.3. Metodología Experimental

Primera Parte: Síntesis de cromóforos

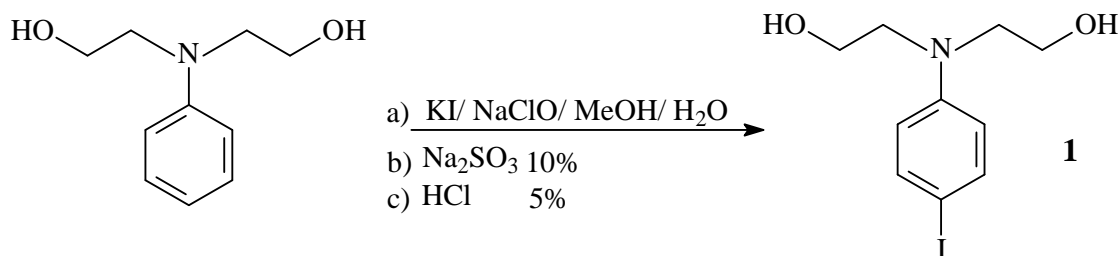
Inicialmente se realizó la síntesis del cromóforo **4** 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del cromóforo **4**

III.3.1 Síntesis del *p*-yodofenildietanolamina, **1**

Se colocaron 3 g (0.01655 mol) de *N*-fenildietanolamina y 25 ml de metanol a 0 °C, y se adicionaron 2.75 g (0.0165 mol) de KI en 25 ml de agua. Posteriormente, se adicionaron lentamente 28.5 ml de NaOCl al 6% durante un periodo de 75 min y la mezcla de reacción se agitó durante 1 h a 0 °C. Observándose la formación de un precipitado de color amarillo claro. Después se adicionaron 20 ml de sulfito de sodio (Na₂SO₃ al 10 %) y finalmente se adicionó HCl al 5 % hasta pH = 7, formándose un precipitado verde, el cual se filtró y se lavó con agua hasta pH neutro, el sólido se secó a vacío. La mezcla de reacción se purificó en tres pasos. 1) Se disolvió en 100 ml de EtOH y se colocó a reflujo con Zn/carbón activado por 1 hora, se filtró y se evaporó el disolvente, se secó a vacío. 2) la mezcla de reacción se disolvió en 100 ml de CH₂Cl₂ y se colocó a reflujo con Zn/carbón activado durante 1 hora. Se filtró y se evaporó el disolvente, se secó al vacío. 3) Finalmente, el sólido se recrystalizó en una mezcla de hexano-AcOEt 95:5, obteniéndose cristales blancos con un p.f. de 72-74 °C. Rendimiento del 80 %, 4 g (0.01302 mol).

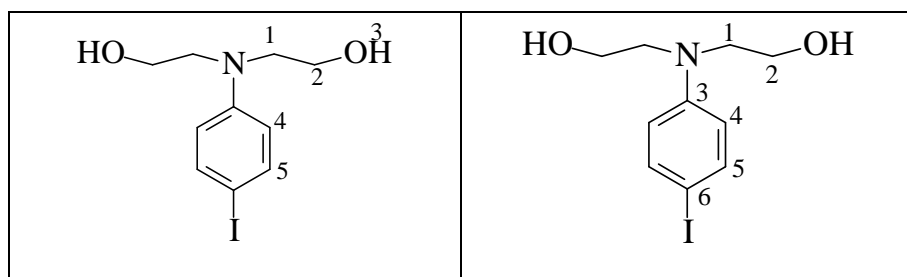


FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3060, 1586, 804 (Ar-H, Ar-C), 3320, 1064 (O-H, C-OH), 2929, 1494 (CH₂), 1500, 1355 (Ar-NO₂), 499 (C-I).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.50 (t, 4H, CH₂, H₁, J = 4.8 Hz), 3.73 (t, 4H, CH₂, H₂, J = 5 Hz), 4.24 (s, 2H, OH, H₃), 6.44 (d, 2H, CH-Ar-N, H₄, J = 9.2 Hz), 7.42 (d, 2H, CH-Ar-OH, H₅, J = 8.8 Hz).

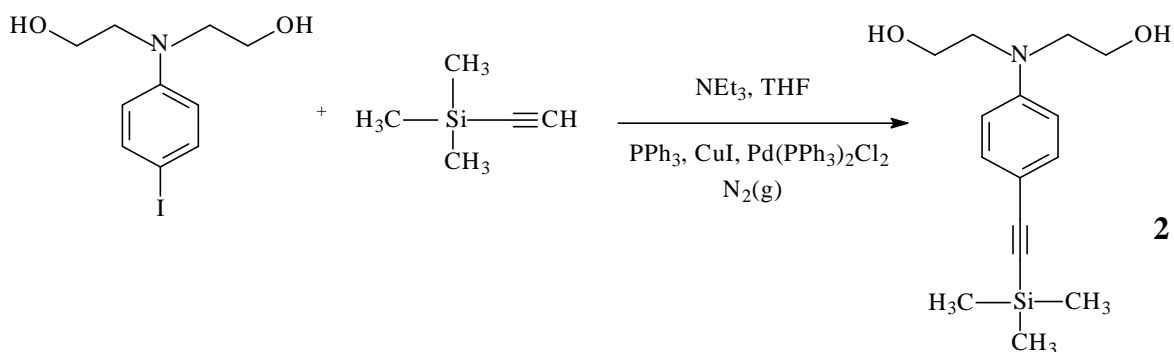
¹³C RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 55.3 (C₁), 60.5 (C₂), 77.8 (C₆), 114.9 (C₄), 137.9 (C₅), 147.4 (C₃).

(FAB⁺) (m/z); 307



III.3.2 Síntesis del *p*-dietanolaminofeniltrimetilsililacetileno, **2**

A una solución de 4 g (0.01302 mol) de *p*-yodofenildietanolamina en 20 ml de trietilamina (TEA), se adicionaron 0.04 g (1.53×10^{-4} mol) de trifenilfosfina (PPh₃), 0.04 g (2.1×10^{-4} mol) de yoduro de cobre (CuI) y 0.04 g (5.7×10^{-5} moles) de cloruro de bis trifenilfosfina de paladio (II) [Pd(PPh₃)₂Cl₂]. Finalmente, se adicionaron 5 ml de trimetilsililacetileno (TMSA). La mezcla de reacción se colocó a reflujo a 40 °C durante 20 horas en atmósfera de N₂, observándose la formación de un precipitado, el cual se separó por filtración, el líquido madre se evaporó, obteniéndose un sólido amarillo, el cual se purificó por recristalización en una mezcla de hexano-AcOEt 90:10. Obteniéndose cristales color crema en forma de agujas con un p.f. de 96-97 °C. Rendimiento del 90 %, 3.3 g (0.012 mol).

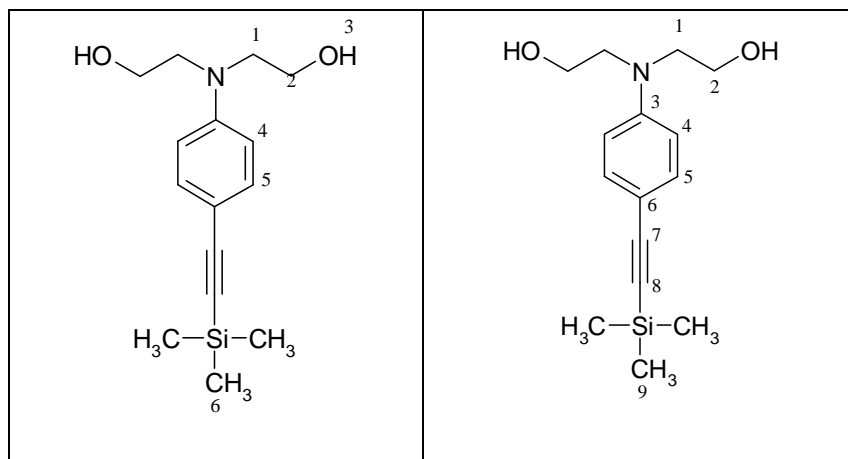


FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3060, 1606, 817 (Ar-H, Ar-C), 3246, 1068 (O-H, C-OH), 2950, 1455 (CH₂), 2146, 1356 (C≡C), 1416, 1249, 847 (C-Si), 1515, 1321 (Ar-NO₂).

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.24 (s, 9H, Si-CH₃, H₆), 3.57 (t, 4H, CH₂, H₁, $J = 4.2$ Hz), 3.59 (s, 2H, OH, H₃), 3.82 (t, 4H CH₂, H₂, $J = 4.8$ Hz), 6.56 (d, 2H, CH-Ar- N, H₄, $J = 7.8$ Hz), 7.33 (d, 2H, CH-Ar-C≡C, H₅, $J = 8.8$ Hz).

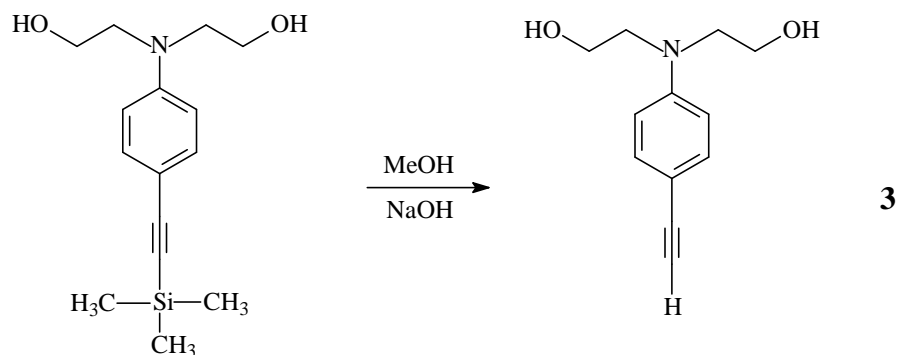
^{13}C RMN (100MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.39(C_9), 55.4 (C_1), 60.9 (C_2), 91.9 (C_8), 106.3 (C_7), 110.9 (C_4), 112.1(C_5), 133.5 (C_6), 147.9 (C_3).

(FAB $^+$) (m/z); 277.



III.3.3 Síntesis del *p*-dietanolaminofenilacetileno, 3

A una solución de NaOH 0.06 g (1.61×10^{-3} mol) en 10 ml de metanol, se adicionaron 3 g (0.0108 mol) de *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno en 20 ml de metanol. La reacción se mantuvo en un baño de hielo y en atmósfera de N_2 . Posteriormente, se aumentó la temperatura a 35°C por un período de 2.5 horas, observándose la formación de un precipitado. La mezcla de reacción se filtró por gravedad y el líquido madre se evaporó, el concentrado se colocó en un baño de hielo para inducir la cristalización, obteniéndose un sólido amarillo claro, el cual se lavó con agua hasta pH neutro. Posteriormente, se hizo una extracción con cloroformo, (100 ml, 3 veces), la fase orgánica se concentró y el sólido se secó a vacío. El compuesto se purificó por recristalización en una mezcla de hexano-AcOEt 90:10, obteniéndose cristales en forma de agujas amarillas claras con un p.f. de $115\text{-}117^\circ\text{C}$. Rendimiento del 80 %, 1.8 g (8.64×10^{-5} mol).

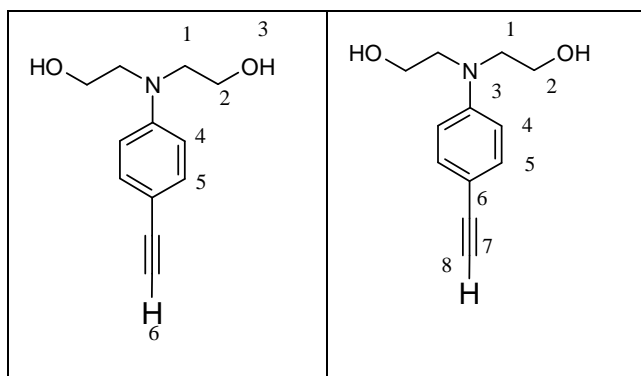


FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3049, 1609, 818 (Ar-H, Ar-C), 3300, 1066 (O-H, C-OH), 2925, 1398 (CH₂), 3296, 2096 (C≡H), 1327 (Ar-NO₂).

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.03 (s, 2H, OH, H₃), 3.04 (s, 1H, C≡H, H₆), 3.62 (t, 4H, CH₂, H₁, $J = 4.8$ Hz), 3.88 (t, 4H, CH₂, H₂, $J = 5$ Hz), 6.62 (d, 2H, CH-Ar- N, H₄, $J = 9.4$ Hz), 7.36 (d, 2H, CH-Ar-C≡H, H₅, $J = 9.4$ Hz).

¹³C RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): (C₁) 55.0; (C₂) 60.7; (C₈) 75.1; (C₇) 84.3; (C₄) 110.1; (C₅) 112.1; (C₆) 133.4; (C₃) 148.1.

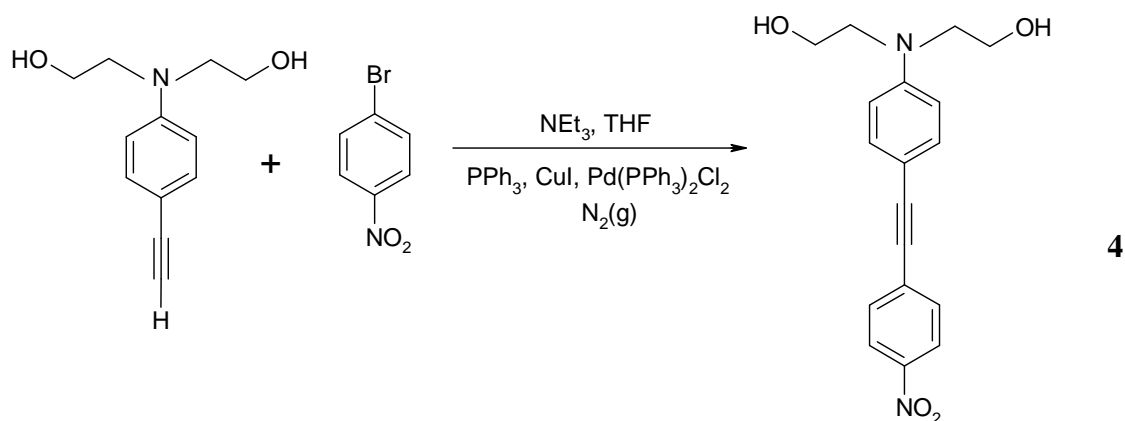
(FAB⁺) (m/z); 205.



III.3.4 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano, 4

Se disolvieron 1.5 g (7.308×10^{-3} mol) de *p*-dietanolamino-fenilacetileno en 20 ml de trietilamina (TEA) y 15 ml de tetrahidrofurano (THF); se adicionó 1 g (5.475×10^{-3} mol) de *p*-bromonitrobenceno, 0.016 g (5.92×10^{-5} mol) de trifenilfosfina (PPh₃), 0.019 g (9.87×10^{-5} mol) de yoduro de cobre (CuI) y 0.016g (5.475×10^{-3} mol) de cloruro de bis trifenilfosfina de paladio (II) [Pd(PPh₃)₂Cl₂]. La mezcla de reacción se colocó a temperatura

ambiente en atmósfera de nitrógeno N_2 . Posteriormente, se aumentó la temperatura a $35\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante por 48 horas, observándose la formación de un precipitado. La mezcla de reacción se filtró a vacío y se lavó inicialmente con THF y posteriormente con hexano. El líquido madre se evaporó y se secó. El sólido obtenido se lavó con acetona y se recrystalizó dos veces de tolueno, y por último de hexano. Posteriormente, se purificó por cromatografía en columna, se eluyó con hexano, después con una mezcla de hexano-AcOEt, obteniéndose un sólido de color naranja oscuro con un p.f. de $150\text{-}153\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento del compuesto puro fue de 81% , 1.9 g ($5.92 \times 10^{-3}\text{ mol}$).

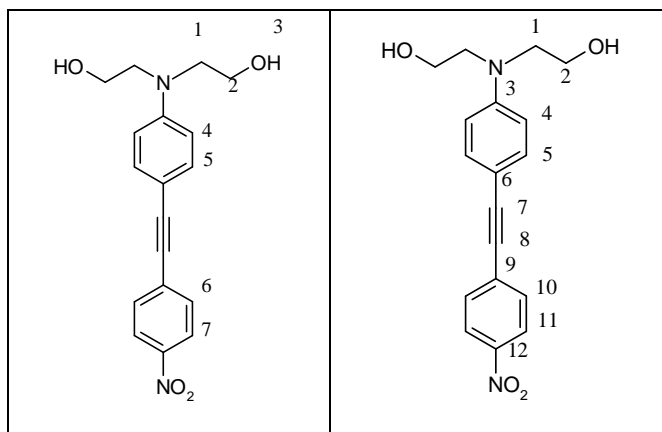


FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3098, 1596, 856, 799 (Ar-H, Ar-C), 3348, 1044 (O-H, C-OH), 2944, 1396 (CH_2), 2206 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1511, 1349 (Ar- NO_2). UV-Vis $\lambda_{\text{max}} = 418\text{ nm}$.

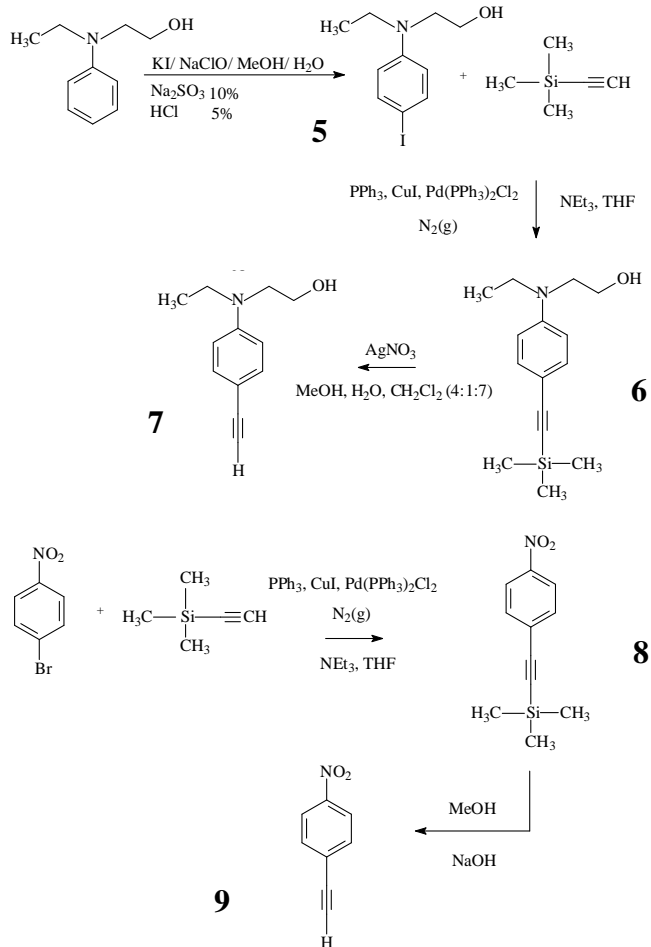
^1H NMR (400MHz, Acetona d-6) δ (ppm): 3.63 (t, 4H, CH_2, H_1 , $J = 5.8\text{ Hz}$), 3.78 (t, 4H, CH_2, H_2 , $J = 5.4\text{ Hz}$), 4.34 (s, 2H, OH, H_3), 6.80 (d, 2H, CH-Ar- N, H_4 , $J = 9.2\text{ Hz}$), 7.39 (d, 2H, N-CH-Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$, H_5 , $J = 9.2\text{ Hz}$), 7.70 (d, 2H, CH-Ar- NO_2 , H_6 , $J = 8.8\text{ Hz}$), 8.24 (d, 2H, $\text{C}\equiv\text{C}$ -CH-Ar- NO_2 , H_7 , $J = 8.8\text{ Hz}$).

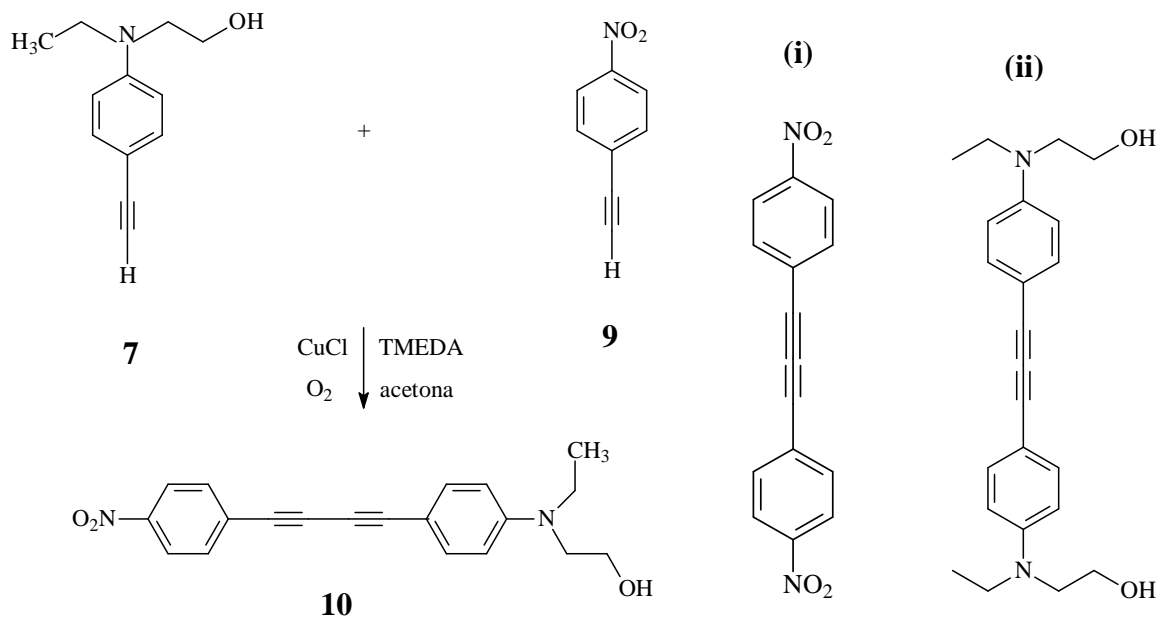
^{13}C RMN (100MHz, Acetona d-6) δ (ppm): 53.9 (C_1), 59.1 (C_2), 86.05 (C_8), 96.9 (C_7), 107.7 (C_{11}), 111.7 (C_4), 123.7 (C_{10}), 131.2 (C_5), 131.6 (C_9), 133.14 (C_6), 146.4 (C_4), 149.2 (C_3).

(FAB $^+$) (m/z); 326.



Posteriormente se realizó la síntesis del cromóforo **10**: 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxiethylamino-difenilbutadiino de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis (Esquema 2).

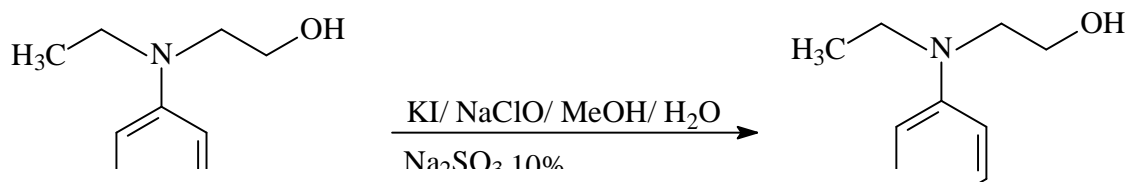




Esquema 2. Síntesis del cromóforo 10

III.3.5 Síntesis del *p*-yodo-2-(*N*-etilnilino)etanol, 5

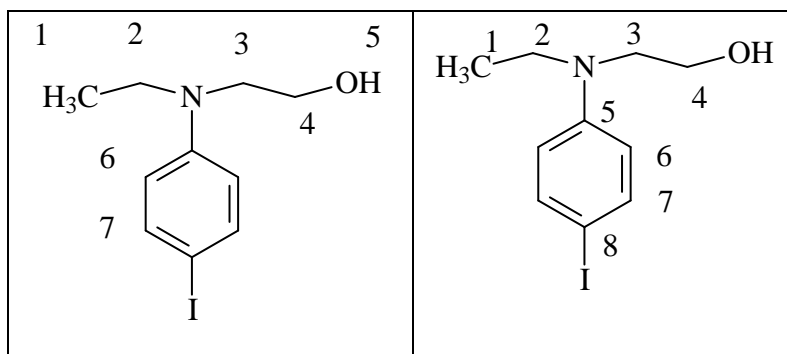
A una disolución de 2 g (0.0121 mol) de 2-(*N*-etilnilino)etanol en 40 ml de metanol, a 0 °C, y 3 g (0.0272 mol) de KI en 80 ml de agua, se adicionaron 80 ml de NaOCl al 6% en un período de 35 minutos. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante por 1 hora a la misma temperatura, observándose la formación de un precipitado de coloración verde clara. Posteriormente, se adicionó una solución de sulfito de sodio (Na₂SO₃ al 10%) en 125 ml de agua y finalmente se adicionó HCl al 5% hasta un pH= 7, la mezcla de reacción se dejó agitando a 0 °C, formándose un sólido verde, el cual se filtró y se lavó con agua hasta pH neutro. La purificación se llevó a cabo en tres pasos: 1) El sólido se disolvió en 120 ml de EtOH y se colocó a reflujo con Zn/carbón activado por 2 horas, el sólido se filtró, se evaporó el disolvente y se secó. 2) El sólido se disolvió en 120 ml de CH₂Cl₂ y se colocó a reflujo con Zn/carbón activado por 1 hora. Se filtró, el disolvente se evaporó y se secó. 3) Por último, el sólido se recristalizó de hexano, obteniéndose cristales blancos con p.f. de 47-48 °C. Rendimiento del 57 %, 2 g (6.87 x 10⁻³ mol).



FT-IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3103, 1587, 804 (Ar-H, Ar-C), 3323, 1047 (O-H, C-OH), 2968, 1587 (CH₃), 2933, 1496 (CH₂), 1356 (Ar-NO₂), 503 (C-I).

¹H RMN (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.13 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz, CH₃, H₁), 1.77 (s, 2H, OH, H₅), 3.39 (c, 2H, N-CH₂, H₂), 3.41 (t, 2H, $J = 6$ Hz, N-CH₂, H₃), 3.75 (t, 2H, $J = 5.4$ Hz, CH₂-OH, H₄), 6.51 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, CH-Ar-N, H₆), 7.43 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, CH-Ar-OH, H₇).

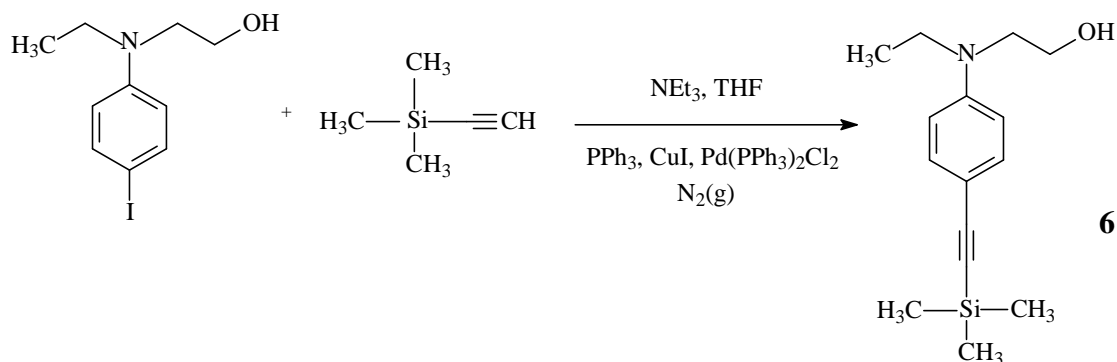
¹³C RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 11.9 (C₁), 45.8 (C₂), 52.6 (C₃), 60.3 (C₄), 77.4 (C₈), 114.9 (C₅), 137.9 (C₇), 148 (C₆).



III.3.6 Síntesis del *p*-2-(*N*-etilanolino)etanolfeniltrimetilsililacetileno, 6

Se disolvieron 2 g (6.869×10^{-3} mol) de *p*-yodo-2-(*N*-etilanolino)etanol en 15 ml de trietilamina (TEA) y 15 ml de tetrahidrofurano (THF), en atmósfera de nitrógeno N₂ (g). Posteriormente se adicionaron 0.021 g (8.217×10^{-5} mol) de trifetilfosfina (PPh₃), 0.023 g (1.202×10^{-4} mol) de yoduro de cobre (CuI) y 0.023 g (1.202×10^{-4} mol) de cloruro de bis trifetilfosfina de paladio (II) [Pd(PPh₃)₂Cl₂]. Finalmente, se adicionaron 3.5 ml (0.024 mol) de trimetilsililacetileno (TMSA), en atmósfera de nitrógeno N₂ (g) y a 30 °C durante 3 días. La mezcla de reacción se evaporó obteniéndose un líquido café, el cual se purificó por

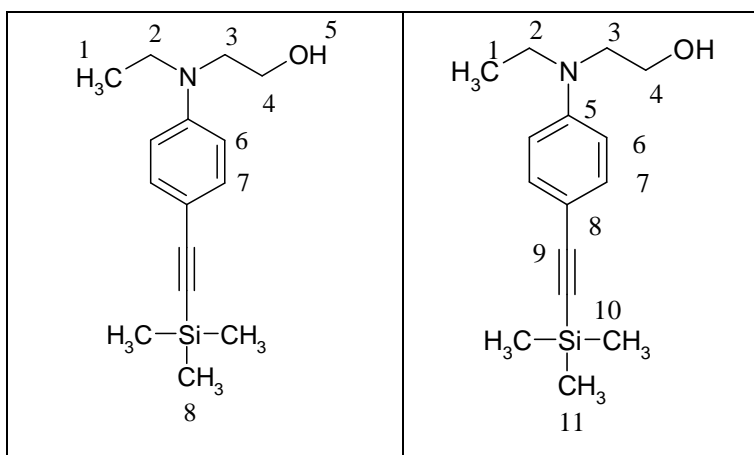
recristalización con hexano, obteniéndose un líquido amarillo claro. Rendimiento del 89 %, 1.6 g (6.128×10^{-3} mol).



FT-IR, ν (cm^{-1}): 3043, 1606, 818 (Ar-H, Ar-C), 3381, 1047 (O-H, C-OH), 2962, 1516 (CH_3), 2895, 1456 (CH_2), 2148, 1398 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1249, 843 (C-Si) 1356 (C-NO₂).

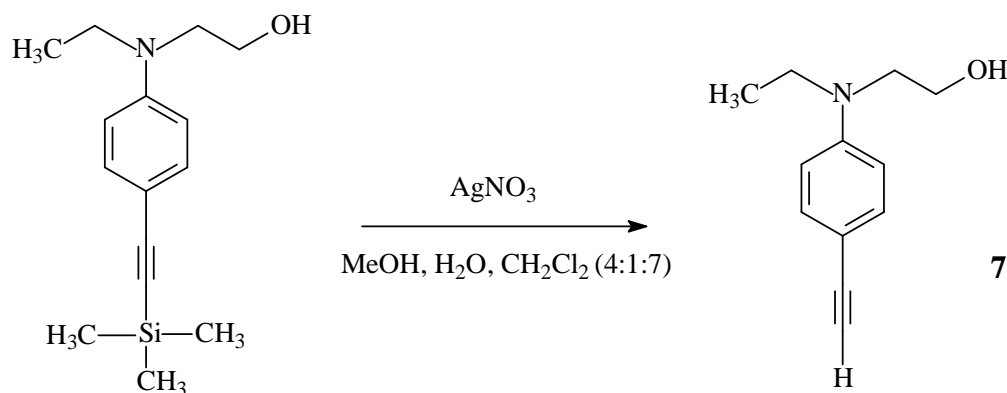
¹H RMN (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.20 (s, 9H, Si-CH₃, H₈), 1.15 (t, 3H, $J = 7$ Hz, CH₃, H₁), 1.85 (s, 1H, OH, H₅), 3.42 (c, 2H, N-CH₂, H₂), 3.47 (t, 2H, $J = 6$ Hz, N-CH₂, H₃), 3.78 (t, 2H, $J = 6$ Hz, CH₂-OH, H₄), 6.62 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, CH-Ar- N, H₆), 7.32 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz, CH-Ar-C \equiv C, H₇).

¹³C RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.19 (C₁₁), 12.1 (C₁), 45.7 (C₂), 52.5 (C₃), 60.4 (C₄), 91.5 (C₉), 106.6 (C₁₀), 110.2 (C₈), 119.9 (C₆), 133.5 (C₇), 148.3 (C₅).



III.3.7 Síntesis del *p*-2-(*N*-etilanolino)etanolfenilacetileno, 7

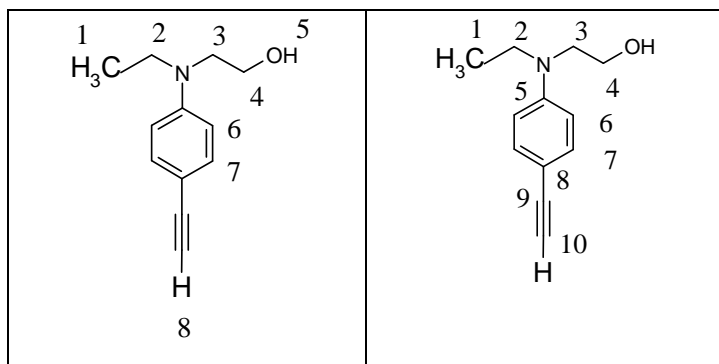
Se disolvieron 2 g (7.65×10^{-3} mol) de *p*-2-(*N*-etilanolino)etanolfeniltrimetilsililacetileno en una mezcla de 14 ml de MeOH, 4 ml de agua y 24 ml de CH₂Cl₂ relación (4:1:7). Posteriormente, se adicionaron 2 g de AgNO₃, la mezcla de reacción se calentó a 40 °C por 24 horas. Finalmente, se adicionó una solución de NH₄Cl saturada, obteniéndose un sólido café obscuro, el cual se lavó con CH₂Cl₂ (150 ml por 6 veces), la fase orgánica se evaporó y se secó al vacío. La mezcla de reacción se purificó por recristalización con una mezcla de hexano-CH₂Cl₂ 95:5, obteniéndose cristales de color amarillo en forma de agujas con p.f. de 45-47 °C. Rendimiento del 57%, 0.8 g (4.36×10^{-3} mol).



FT-IR, ν (cm⁻¹): 3049, 1595, 815 (Ar-H, Ar-C), 3378, 1046 (O-H, C-OH), 2967, 1516 (CH₃), 2927, 1399 (CH₂), 3289, 2095 (C≡H), 1355 (Ar-NO₂).

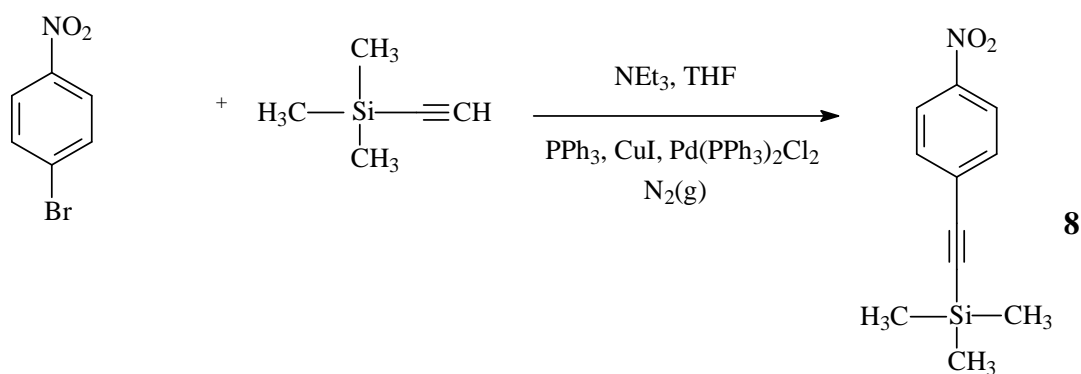
¹H RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.17 (t, 3H, *J*= 8.6 Hz, CH₃, H₁), 1.69 (s, 1H, OH, H₅), 2.98 (s, 1H, C≡H, H₈), 3.43 (c, 2H, CH₂, H₂), 3.48 (t, 2H, *J*= 5.8 Hz, N-CH₂, H₃), 3.80 (t, 2H, *J*= 5.6 Hz, CH₂-OH, H₄), 6.66 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, CH-Ar- N, H₆), 7.35 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, CH-Ar-C≡H, H₇).

¹³C RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 11.9 (C₁), 45.5 (C₂), 52.3 (C₃), 60.2 (C₄), 74.8 (C₁₀), 84.7 (C₉), 108.9 (C₈), 111.8 (C₆), 133.5 (C₇), 148.3 (C₅).



III.3.8 Síntesis del nitrofeniltrimetilsililacetileno, 8

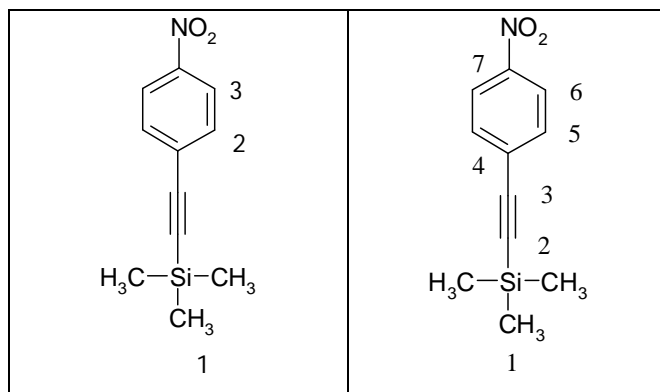
Se disolvieron 5 g (0.025 mol) de *p*-bromonitrobenceno en 25 ml de trietilamina (TEA) y 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 0.049 g (1.849×10^{-4} mol) de (PPh₃), 0.051 g (2.704×10^{-4} mol) de (CuI) y 0.051 g (2.704×10^{-4} mol) [Pd(PPh₃)₂Cl₂]. Posteriormente, se agregaron 4 ml (0.030 mol) de trimetilsililacetileno (TMSA) en atmósfera de nitrógeno N₂ (g) y la mezcla de reacción se mantuvo a 30 °C durante 24 horas. Finalmente, se evaporó el disolvente de la mezcla de reacción y del producto, se purificó por recristalización de hexano, obteniéndose un sólido amarillo opaco, p.f. 89-91 °C. Rendimiento del 85 %, 4.7 g (0.021 mol).



FT-IR, ν (cm⁻¹): 3102, 1589, 843 (Ar-H, Ar-C), 2951, 1490 (CH₂), 2157, 1342 (C≡C), 1246, 764 (C-Si), 1513, 1356 (Ar-NO₂).

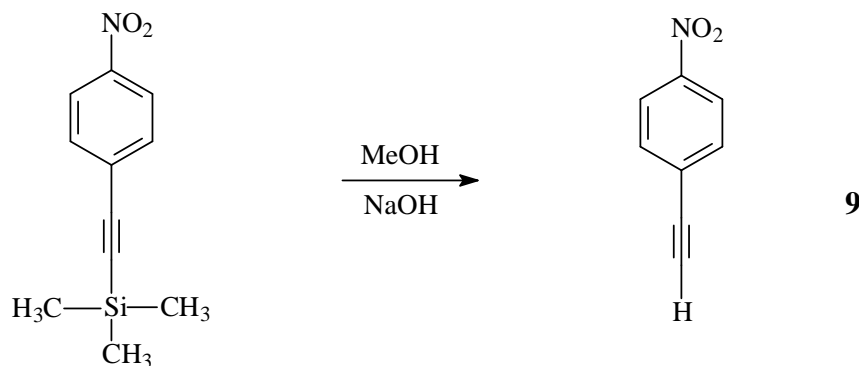
¹H RMN (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.27 (s, 9H, Si-CH₃, H₁), 7.15 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, CH-Ar-C≡C, H₂), 7.58 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, CH-Ar-NO₂, H₃).

^{13}C RMN (100MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.31(C_1), 100.6 (C_2), 102.7 (C_3), 123.5 (C_6), 129.9 (C_4), 132.7 (C_5), 147.2 (C_7).



III.3.9 Síntesis del nitrofenilacetileno, 9

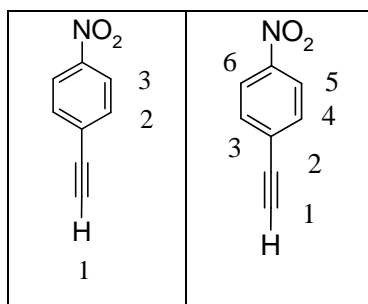
A una solución de 5 g (0.0228 mol) de nitrofeniltrimetilsilacetileno en 100 ml de metanol (MeOH), se adicionaron 0.19 g (4.7×10^{-3} mol) de hidróxido de sodio (NaOH) en 20 ml de MeOH, la mezcla de reacción se colocó en atmósfera de N_2 y en agitación constante a 0°C durante 15 minutos. Posteriormente, se aumentó la temperatura a 35°C por un período de 2 horas, observándose la formación de un precipitado. La mezcla de reacción se filtró por gravedad y el disolvente se concentró, se colocó en un baño de hielo para inducir la cristalización, obteniéndose un sólido café oscuro, el cual se neutralizó con HCl al 5 % (hasta $\text{pH} = 6$). El sólido café claro que precipitó se filtró al vacío, el líquido se evaporó y se secó con vacío. La mezcla de reacción se purificó lavando el sólido con hexano caliente, obteniéndose cristales amarillos. p.f. $110\text{-}112^\circ\text{C}$. Rendimiento del 83 %, 2.8 g (0.019 mol).



FT-IR, ν (cm⁻¹): 3099, 1588, 849 (Ar-H, Ar-C), 3242, 2098 (C≡H), 1504, 1339 (Ar-NO₂).

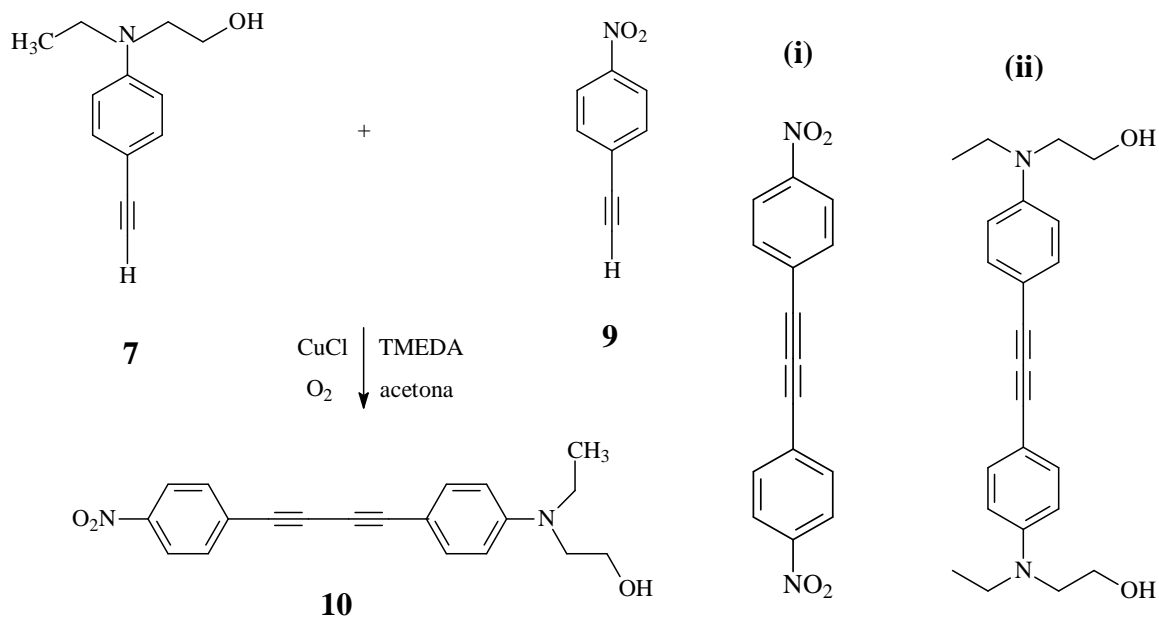
¹H RMN (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.36 (s, 1H, C≡H, H₁), 7.65 (d, 2H, J = 6.8 Hz, CH-Ar-C≡H, H₂), 8.21 (d, 2H, J = 6.8 Hz, CH-Ar-NO₂, H₃).

¹³C RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 81.6 (C₂), 82.3 (C₁), 123.7 (C₅), 128.9 (C₃), 132.9 (C₄), 147.6 (C₆).



III.3.10 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxietilaminodifenilbutadiino, 10

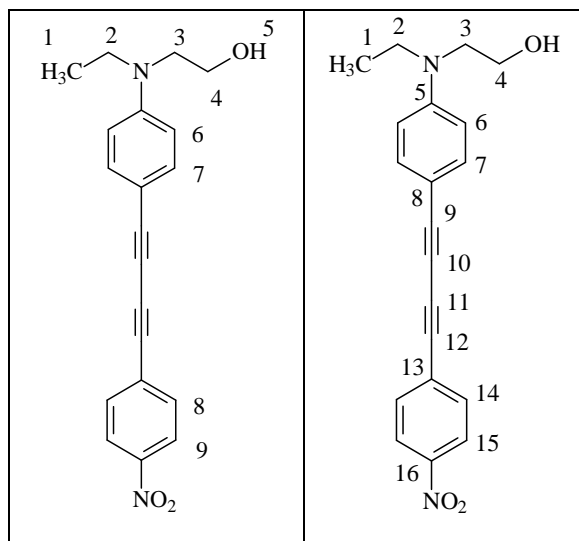
Se disolvieron 2.5 g (0.013mol) de *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfenilacetileno, 2.5 g de nitrofenilacetileno (0.0170 mol) en 40 ml de acetona, se adicionaron 0.164 g (1.6567×10^{-3} mol) de cloruro de cobre (CuCl) y 20 gotas de *N,N,N,N*- tetrametiletilendiamina (TMEDA), al sistema se le burbujó O₂. La reacción se llevó a cabo a 30 °C por 24 horas hasta que ya no se observó nada de acetileno terminal, monitoreado por IR. Se observó la formación de un precipitado amarillo (subproducto (i) que corresponde al nitroacetileno simétrico). Finalmente, se evaporó el disolvente y la mezcla resultante se lavó con 400 ml de CH₂Cl₂ separando el subproducto (i), se filtró por gravedad obteniéndose un compuesto viscoso de color negro (mezcla de amina simétrica (ii) y colorante), la mezcla se lavó con HCl al 5 %, formándose un precipitado naranja, el cual se filtró y neutralizó con NH₄OH al 5 %. La mezcla se purificó por cromatografía en columna, se eluyó con hexano y después con hexano-AcOEt. Obteniéndose un sólido p.f. 168-170 °C. Rendimiento del 73 %, 3.2 g (9.64×10^{-3} mol).



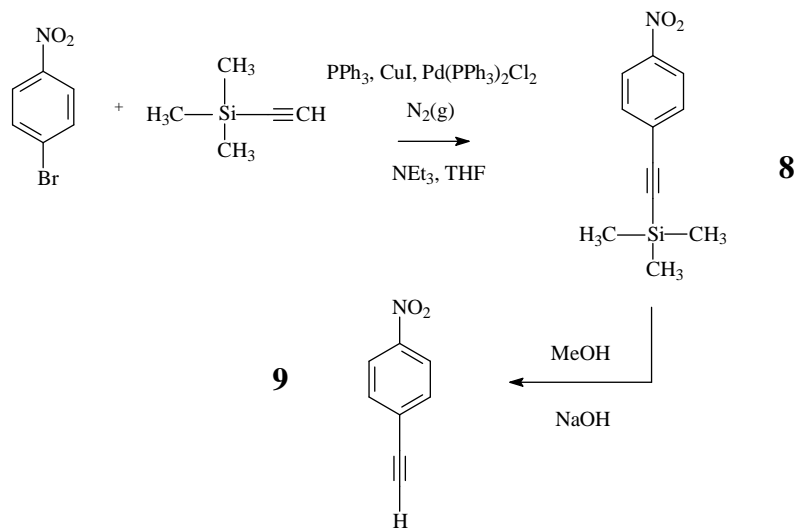
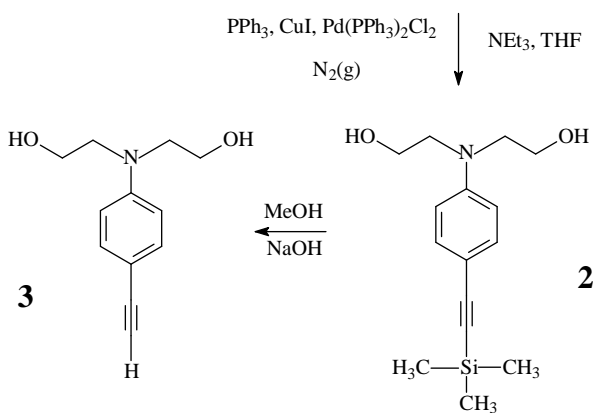
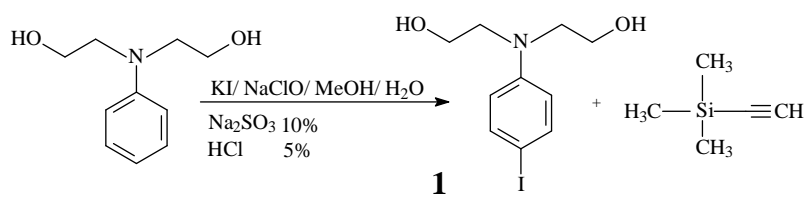
FT-IR, ν (cm^{-1}): 3100, 1597, 848, 814 (Ar-H, Ar-C), 3412, 1071 (O-H, C-OH), 2952, 1458 (CH_3), 2922, 1400 (CH_2), 2201, 2135 (N-C \equiv C, C \equiv C-NO $_2$), 1510, 1349 (Ar-NO $_2$). UV-Visible: (λ max=424 nm).

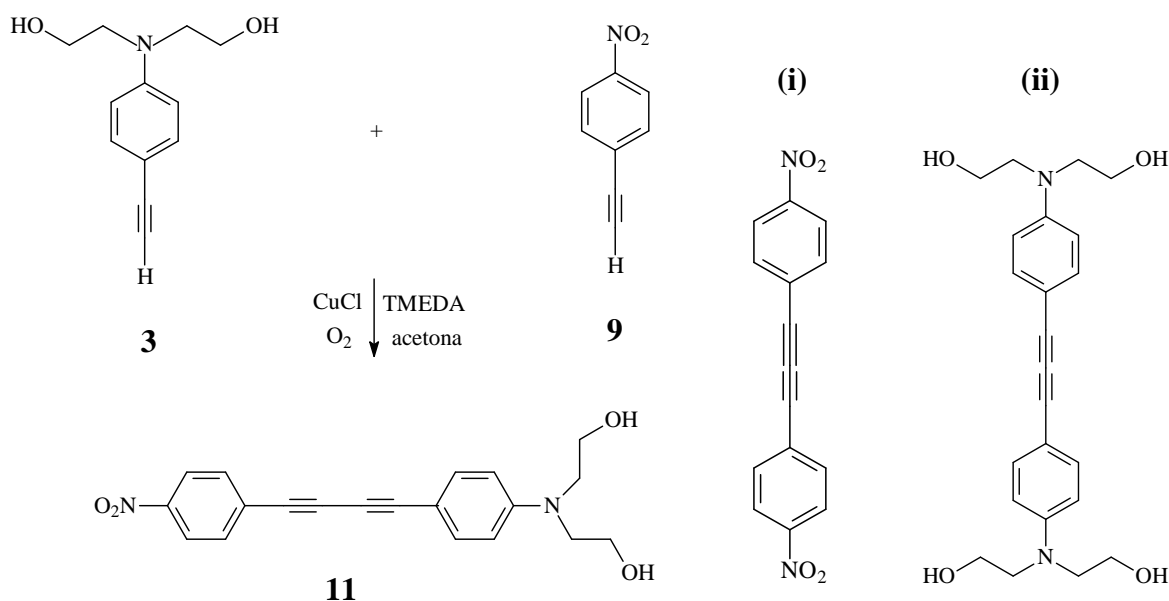
^1H RMN (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.11 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, CH_3 , H_1), 1.65 (s, 1H, OH, H_5), 3.48 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz, N- CH_2 , H_3), 3.51 (c, 2H, CH_2 , H_2), 3.81 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz, CH_2 -OH, H_4), 6.61 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, CH-Ar- N, H_6), 7.35 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH-Ar-C \equiv H, H_7), 7.63 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz, CH-Ar-C \equiv C, H_8), 8.19 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, CH-Ar-NO $_2$, H_9).

^{13}C RMN (100MHz, Acetona d-6) δ (ppm): 12.2 (C_1), 45.5 (C_2), 52.7 (C_3), 60.8 (C_4), 72.1 (C_{10}), 79.2 (C_9), 111.4 (C_8), 112.3 (C_6), 124.1 (C_{13}), 129.9 (C_{11}), 133.3 (C_7), 134.7 (C_{12}), 147.8 (C_{14}), 149.9 (C_5).



Posteriormente se realizó la síntesis del cromóforo, **11** 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminodifenilbutadiino de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis (Esquema 3).

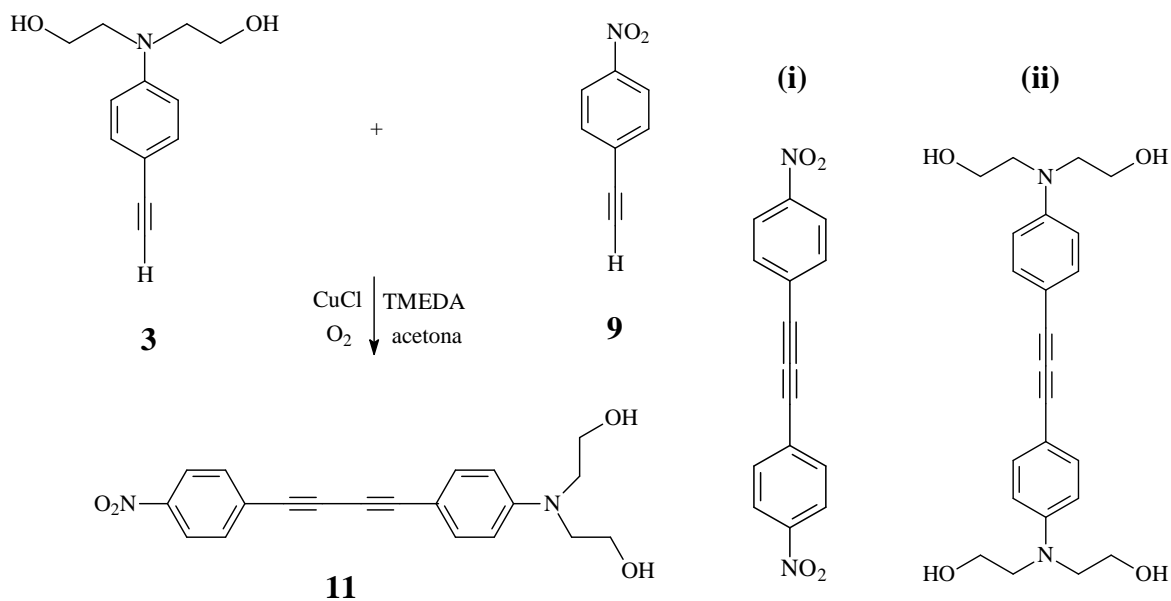




Esquema 3. Síntesis del cromóforo **11**

III.3.11 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminodifenilbutadiino, **11**

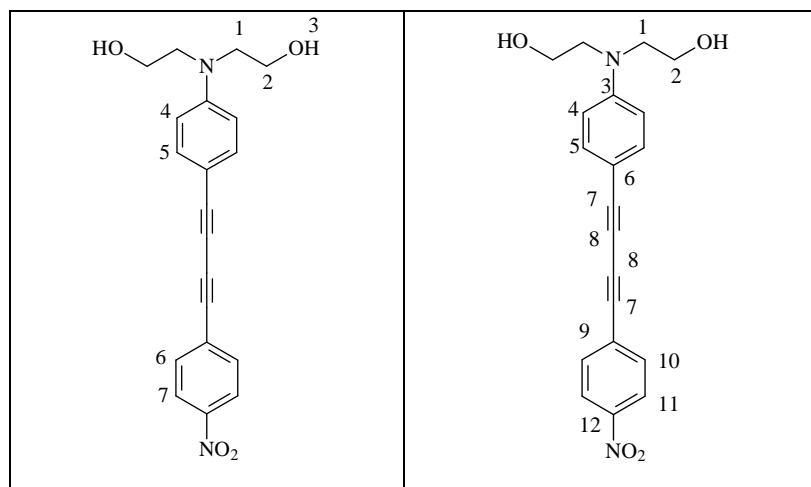
A una solución de 3 g (0.1462 mol) de *p*-dietanolaminofenilacetileno, 2.5 g de nitrofenilacetilano (0.0170 mol) en 70 ml de acetona, se adicionaron 0.326 g (3.2932×10^{-3} mol) de cloruro de cobre (CuCl) y 35 gotas de *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), al sistema se le burbujeó O₂, la mezcla de reacción se calentó a 30 °C por 6 días, observándose la formación de un precipitado amarillo (subproducto (i) que corresponde al nitroacetileno simétrico). El disolvente se evaporó y se lavó con CH₂Cl₂ separando el subproducto (i), la mezcla de reacción se filtró por gravedad obteniendo un compuesto de color oscuro (mezcla de amina simétrica (ii) y colorante), se lavó con HCl al 5 %, obteniéndose de un precipitado naranja, el cual fue filtrado y neutralizado con NH₄OH al 5%. Finalmente el producto se purificó por cromatografía en columna, primero se eluyó con hexano y después con una mezcla hexano-AcOEt. p.f. 135-140 °C. Rendimiento del 83 %, 4.2 g (0.012 mol).



FT-IR, ν (cm^{-1}): 3098, 1589, 849, 816 (Ar-H, Ar-C), 3334, 1036 (O-H, C-OH), 2923, 1396 (CH_2), 2204, 2143 (N-C \equiv C, C \equiv C-NO $_2$), 1508, 1338 (Ar-NO $_2$). UV-Vis λ max= 426 nm.

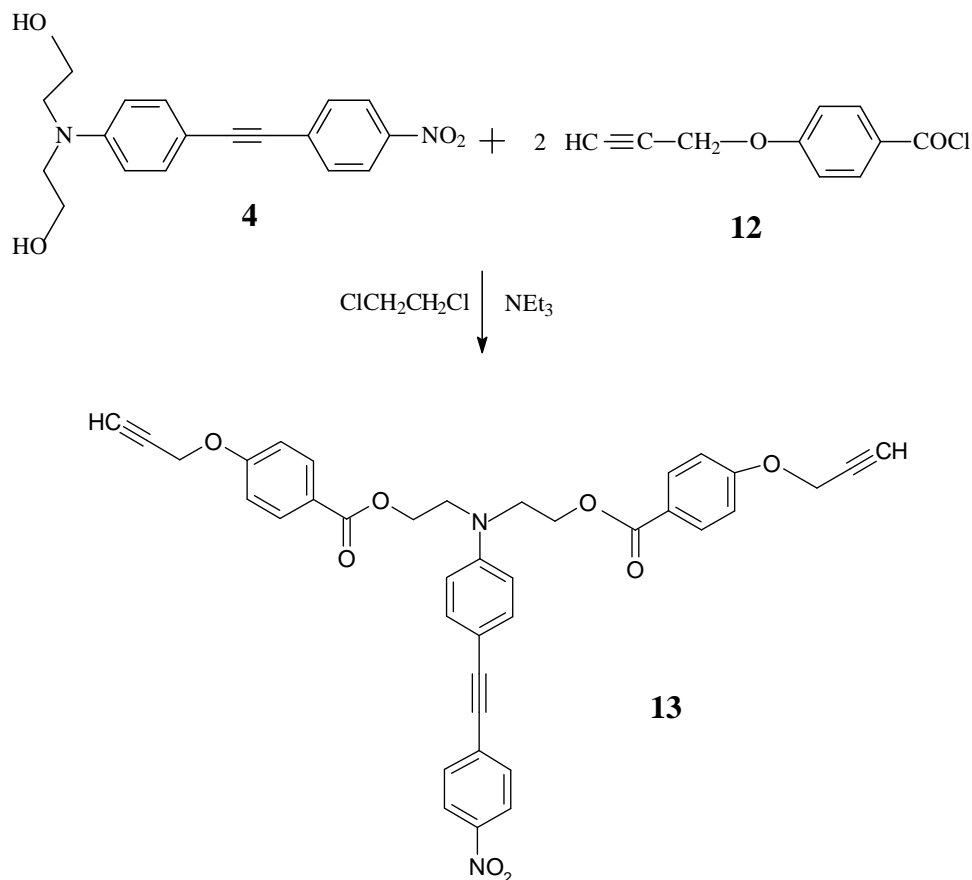
^1H RMN (400MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 3.91 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz, N-CH $_2$, H $_1$), 4.05 (t, 4H, $J = 5.6$ Hz, CH $_2$ -OH, H $_2$), 4.58 (s, 2H, OH, H $_3$), 7.47 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, CH-Ar- N, H $_4$), 7.49 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, CH-N-Ar-C \equiv C, H $_5$), 7.58 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, CH-Ar-NO $_2$, H $_6$), 7.61 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, CH-C \equiv C-Ar- NO $_2$, H $_1$).

^{13}C RMN (100MHz, Acetona d_6) δ (ppm): 56.2 (C $_1$), 61.9 (C $_2$), 63.4 (C $_8$), 67.5 (C $_7$), 111.9 (C $_4$), 124 (C $_{11}$), 128.7 (C $_6$), 130.9 (C $_9$), 133.0 (C $_5$), 133.9 (C $_{10}$), 167.0 (C $_{12}$), 172.64 (C $_3$).



Segunda Parte: Síntesis de monómeros

El monómero **13** 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxietil]amino-4'-nitrotolano fue obtenido a partir del cromóforo tolano **4** y del cloruro *p*-propargiloxibenzoilo **12**. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 4).

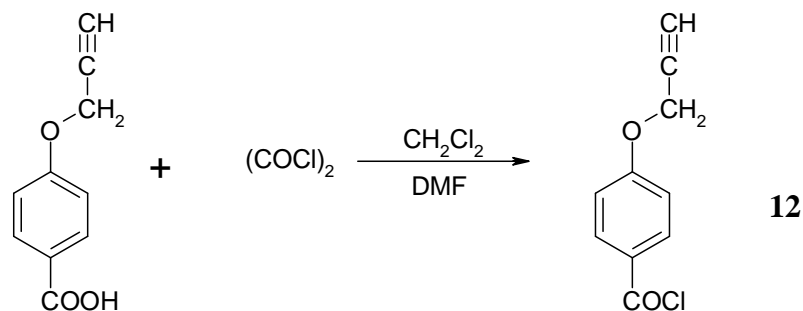


Esquema 4. Síntesis del monómero **13**

III.3.12 Síntesis del cloruro *p*-propargiloxibenzoilo, **12**

Se disolvieron 2 g (0.0113 mol) de ácido *p*-propargiloxibenzoico, 1 ml (3.531 x 10⁻³ mol) de cloruro de oxalilo (COCl)₂ en 60 ml de diclorometano seco (CH₂Cl₂). Posteriormente, se adicionaron 3 gotas de dimetilformamida (DMF). La mezcla de reacción se dejó en agitación constante a 40 °C por 2 horas. Después de este tiempo el disolvente se evaporó a

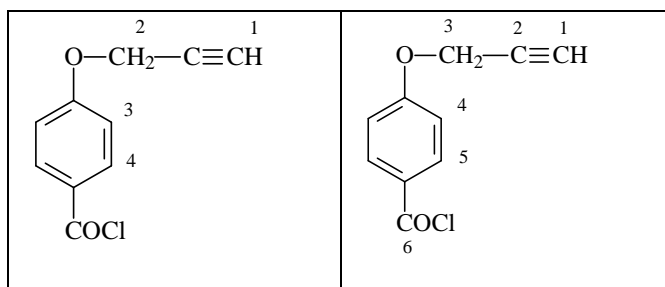
presión reducida, obteniéndose un sólido de color blanco con un p.f. de 58-59 °C. Rendimiento del 94 %, 2 g (0.011 mol).



FT-IR, ν (cm⁻¹): 3101, 1599, 835 (Ar-H, Ar-C), 2937, 1379 (CH₂), 3285, 2127 (C≡H), 1734 (Ar-COCl), 1169, 1019 (Ar-CO), 651 (Ar-Cl).

¹H RMN (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.59 (t, 1H, C≡H, H₁, $J = 2.4$ Hz), 4.80 (d, 2H, CH₂, H₂, $J = 2.4$ Hz), 7.06 (d, 2H, CH-Ar-CO, H₃, $J = 6.8$ Hz), 8.11 (d, 2H, CH-Ar-COCl, H₄, $J = 6.8$ Hz).

¹³C RMN (100MHz, CDCl₃) δ (ppm): 56.1 (C₃), 76.6 (C₁), 77.2 (C₂), 115.1 (C₅), 126.3 (C₂), 133.9 (C₆), 163.1 (C₄), 167.2 (C₈).



III.3.13 Síntesis del monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxietil]amino- 4'-nitrotolano, 13

Se disolvieron 1.5 g (7.732×10^{-3} mol) de cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo, 1g (3.064×10^{-3} mol) del (4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano) en 170 ml de dicloroetano seco (ClCH₂CH₂Cl) y se adicionaron 6 ml de trietilamina (TEA). La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 40 °C durante 11 días, observándose la formación de un precipitado, el cual se filtró por gravedad y se lavó con ClCH₂CH₂Cl, el disolvente se

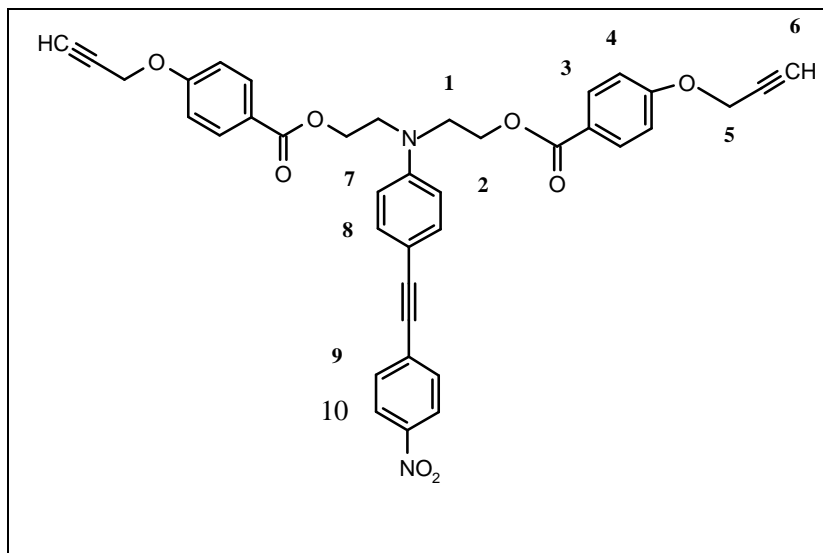
evaporó. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna, primero se eluyó con hexano y después con hexano-AcOEt, obteniéndose un sólido de color naranja con un p.f. de 91-94 °C. Rendimiento del 83 %, 1.6 g (2.543×10^{-3} mol).

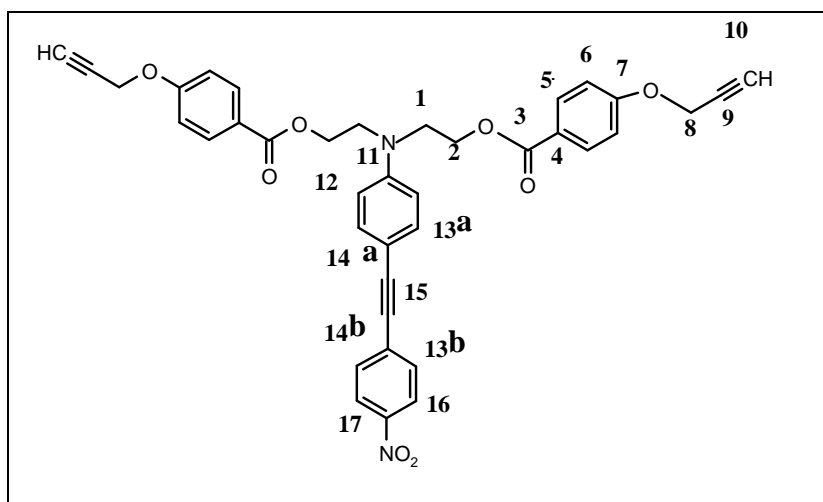
FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3062, 1601, 853, 765 (Ar-H, Ar-C), 2926, 1376 (CH_2), 3270, 2118 ($\text{C}\equiv\text{H}$), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1716, 1165 (Ar-COO), 1512, 1333 (Ar- NO_2), 1240, 1105, 1023 (Ar-CO). UV-Vis λ max= 408 nm.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.92 (t, 2H, $\text{C}\equiv\text{H}$, $J = 2.2$ Hz, H_6), 3.80 (t, 4H, CH_2 , $J = 5.2$ Hz, H_1), 4.38 (t, 4H, CH_2 , $J = 4.8$ Hz, H_2), 4.68 (s, 4H, CH_2 , H_5), 6.80 (d, 2H, CH-Ar-N, $J = 9.6$ Hz, H_7), 6.90 (d, 2H, CH-Ar-CO, $J = 9.2$ Hz, H_4), 7.01 (d, 2H, CH-N-Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$, $J = 8.4$ Hz, H_8), 7.54 (t, 2H, CH- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ar- NO_2 , $J = 7.8$ Hz, H_9), 7.84 (d, 4H, CH-Ar-COO, $J = 8.4$ Hz, H_3), 8.11 (t, 2H, CH-Ar- NO_2 , $J = 8.4$ Hz, H_{10}).

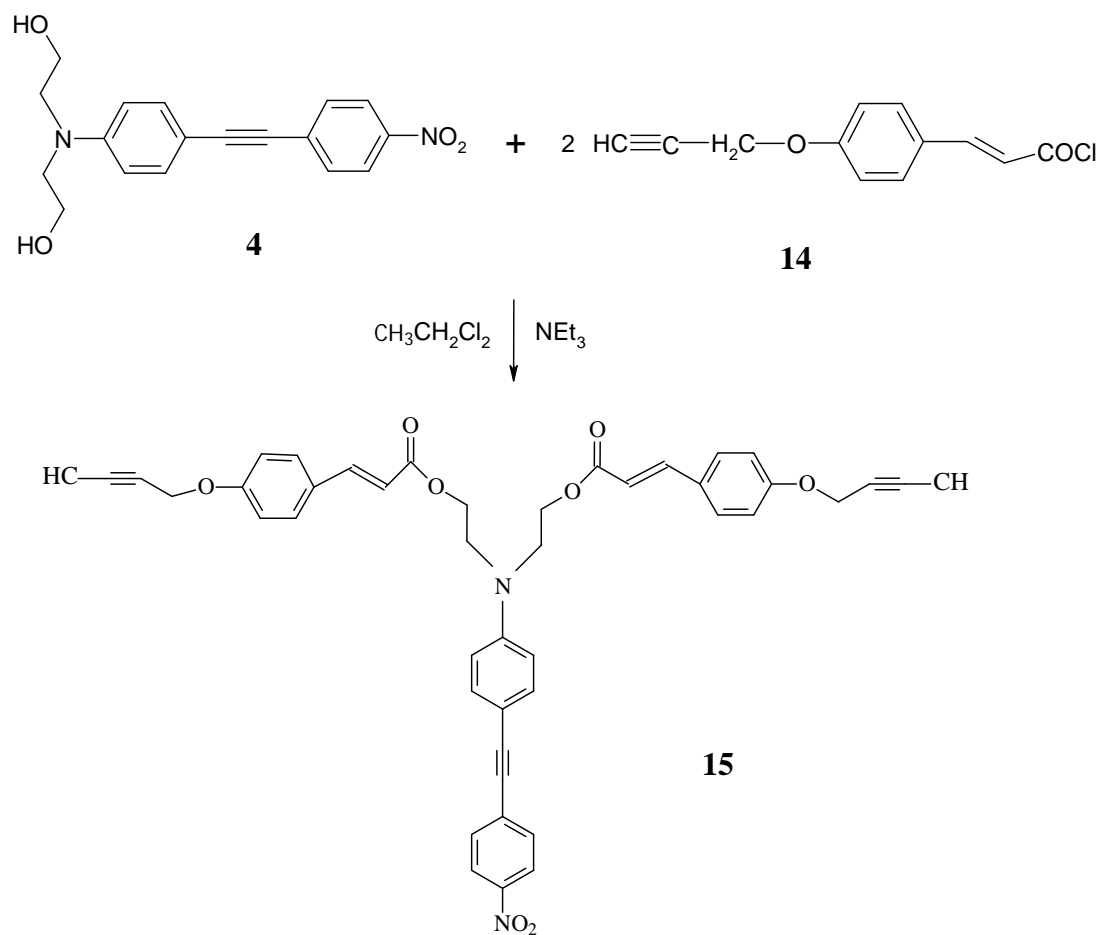
^{13}C RMN (100MHz, THF- d_8) δ (ppm): 50.4 (C_1), 56.6 (C_8), 62.5 (C_2), 77.3 (C_{10}), 79.1 (C_9), 89.7 (C_{15}), 112.8 (C_{14a}), 114.4 (C_{12}), 115.4 (C_6), 120.9 (C_4), 124.2 (C_{16}), 129.0 (C_{14b}), 130.9 (C_{13a}), 132.3 (C_5), 134.2 (C_{13b}), 146.7 (C_{17}), 149.2 (C_{11}), 162.7 (C_7), 166.4 (C_3).

(FAB $^+$) (m/z); 642.





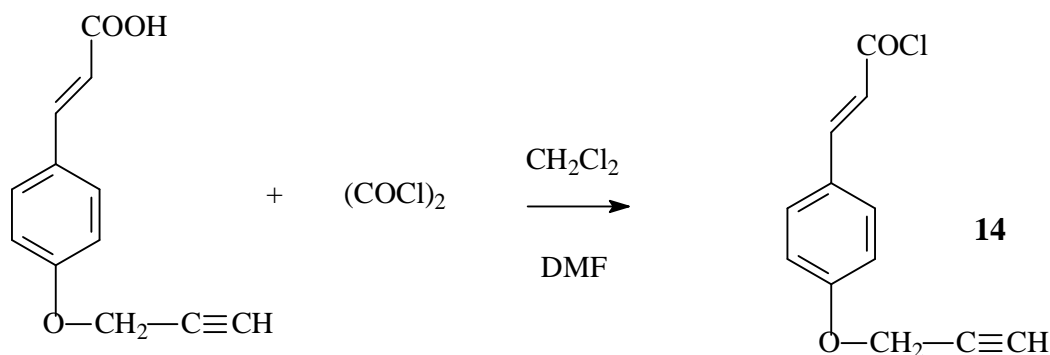
El monómero **15** 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamato]etil]amino-4'-nitrotolano) fue obtenido a partir del cromóforo **4** tolano y del cloruro *p*-propargiloxicimaloilo **14**. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis del monómero 15

III.3.14 Síntesis del cloruro *p*-propargiloxicinamoilo, 14

A una solución de 2 g (9.89×10^{-3} mol) de ácido *p*-propargiloxicinámico en 90 ml de diclorometano seco (CH_2Cl_2), se adicionaron 2.5 ml (3.53×10^{-3} mol) de cloruro de oxalilo (COCl_2) y 6 gotas de DMF. La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 40°C por 3 horas. El disolvente se evaporó y el sólido obtenido se secó, obteniéndose sólido de color blanco.



Debido a que este compuesto se hidroliza muy rápidamente no se realizó su caracterización y se utilizó sin ninguna purificación en la siguiente reacción.

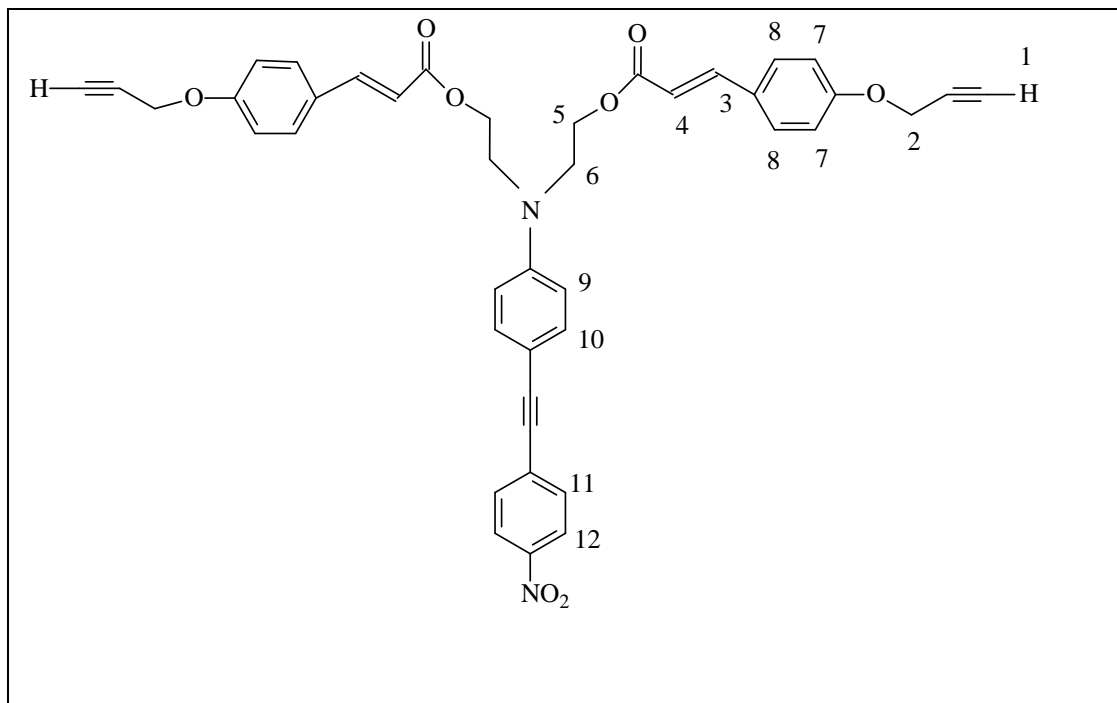
III.3.15 Síntesis del monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamoilo]etil]amino-4'-nitrotolano, 15

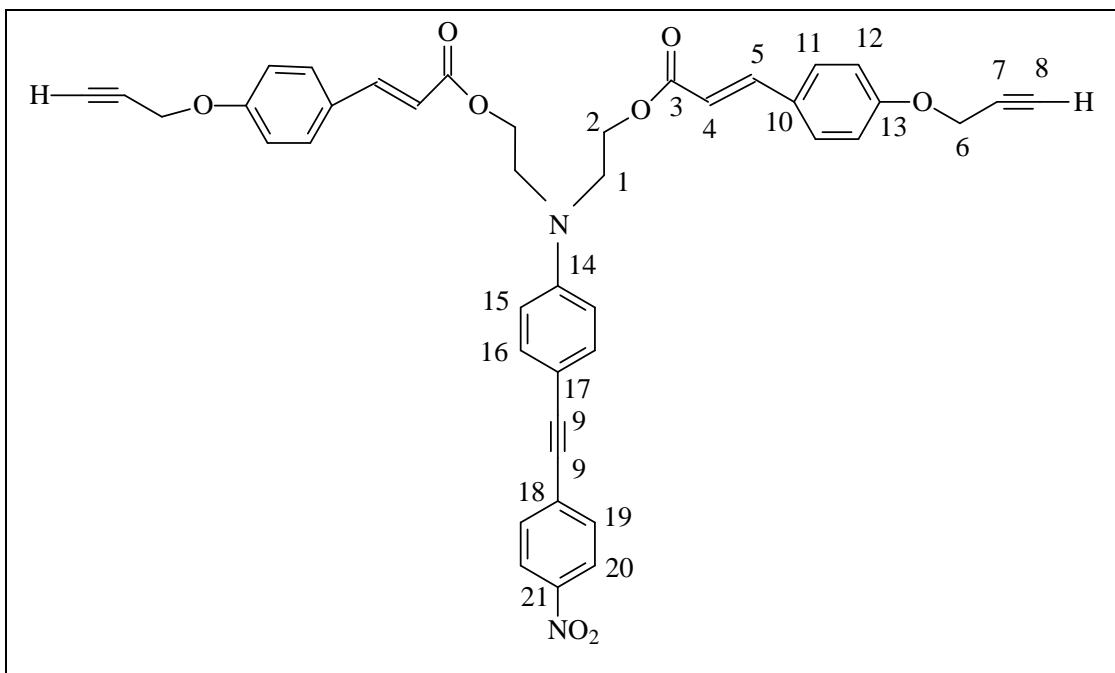
Se disolvieron 2 g (9.79×10^{-3} mol) de cloruro *p*-propargiloxicinamoilo, 1.5 g (4.60×10^{-3} mol) de 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano en 170 ml de dicloroetano ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Posteriormente, se adicionaron 7 ml de trietilamina (TEA). La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 60°C durante 25 días; el disolvente se evaporó y se secó a vacío. La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna usando hexano y después una mezcla hexano-AcOEt, obteniéndose un sólido de color naranja con un p.f. de $70-74^\circ\text{C}$.

FT-IR, ν (cm^{-1}): 3010, 1620, 883, 779, 755 (Ar-H, Ar-C), 2920, 1409 (CH_2), 3159, 993 ($\text{C}=\text{C}$), 3273, 2111 ($\text{C}\equiv\text{H}$), 2199 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1701, 1186 (Ar-COO), 1537, 1350 (Ar- NO_2), 1296, 1202, 1059 (Ar-CO).

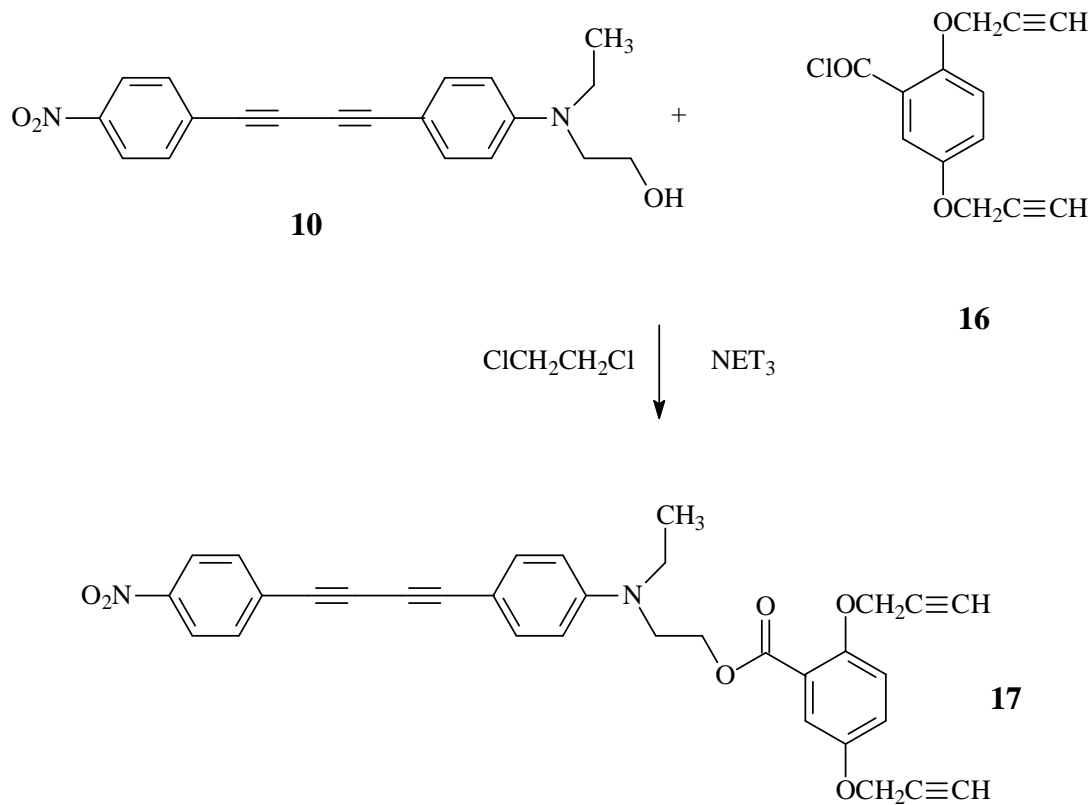
^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 2.49 (t, 2H, $J= 1.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{H}$, H_1), 3.61 (t, 4H, $J= 2.2$ Hz, N-CH_2 , H_6), 4.34 (t, 4H, $J= 5.2$ Hz, COO-CH_2 , H_5), 4.85 (d, 4H, $J= 2.4$ Hz, O-CH_2 , H_2), 6.47 (d, 2H, $J= 8.0$ Hz, CH-Ar-COO-C=C , H_4), 6.93 (d, 2H, $J= 8.8$ Hz, CH-Ar-N , H_9), 7.01 (d, 2H, $J= 9.2$ Hz, CH-Ar-CO , H_7), 7.56 (d, 2H, $J= 8.2$ Hz, $\text{CH-N-Ar-C}\equiv\text{C}$, H_{10}), 7.64 (d, 4H, $J= 9.2$ Hz, CH-C=C-Ar , H_8), 7.73 (d, 2H, $J= 8.4$ Hz, CH-Ar-C=C , H_3), 7.81 (d, 2H, $J= 9.2$ Hz, $\text{CH-C}\equiv\text{C-Ar-NO}_2$, H_{11}), 8.22 (d, 2H, $J= 8.4$ Hz, CH-Ar-NO_2 , H_{12}).

^{13}C RMN (100MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 49.9 (C_1), 56.2 (C_6), 61.7 (C_2), 78.8 (C_8), 79.4 (C_7), 89.7 (C_9), 111.6 (C_{17}), 115.3 (C_{15}), 115.8 (C_{12}), 116.0 (C_4), 124.3 (C_{20}), 127.8 (C_{10}), 129.5 (C_{18}), 130.4 (C_{11}), 130.7 (C_{16}), 131.7 (C_{19}), 144.9 (C_5), 146.7 (C_{21}), 152.1 (C_{14}), 159.6 (C_{13}), 166.8 (C_3).





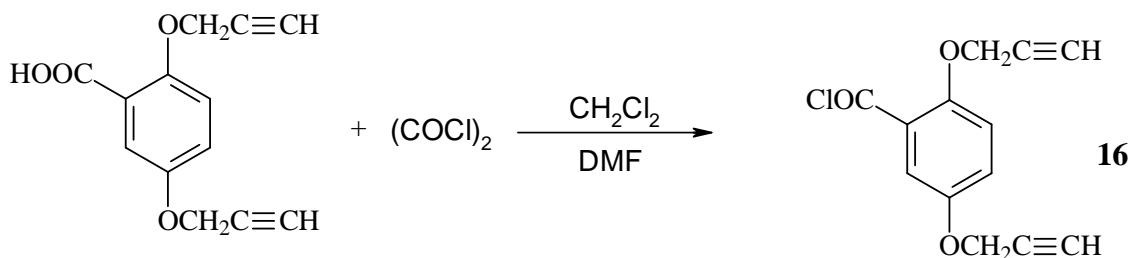
El monómero 17 4-nitrofenilbutadienil-4'-N-etilaminoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato fue obtenido a partir del cromóforo 10 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxi-etilaminodifenilbutadieno y del cloruro 2,5 dipropargiloxibenzoilo 16. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 6)



Esquema 6. Síntesis del monómero 17

III.3.16 Síntesis del cloruro 2,5-dipropargiloxibenzoilo, 16

A una solución de 1 g (4.344×10^{-3} mol) de ácido 2,5 dipropargiloxibenzoico en 50 ml de diclorometano seco (CH_2Cl_2), se adicionaron 0.5 ml (4.782×10^{-3} moles) de cloruro de oxalilo (COCl_2), 3 gotas de DMF. La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 40°C por 2 horas. Se evaporó el disolvente, obteniéndose un sólido de color blanco.



Debido a que este compuesto se hidroliza muy rápidamente no se realizó su caracterización y se utilizó sin ninguna purificación en la siguiente reacción.

III.3.17 Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-N-etilanilinoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato, 17

A una solución de 1 g (4.022×10^{-3} mol) de cloruro 2,5 de dipropargiloxibenzoilo en 35 ml de dicloroetano seco ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1 g (2.99×10^{-3} mol) de 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxi-etilaminodifenilbutadiino) en 70 ml de dicloroetano seco ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), se adicionaron 4 ml de trietilamina (TEA). La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 60°C durante 14 días, al final de ese tiempo se evaporó el disolvente y la mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna, empleando inicialmente hexano y después una mezcla de Hexano-AcOEt, se obtuvo un sólido naranja oscuro, con un p.f. 173°C , un rendimiento del 90 %, 1.5 g (2.74×10^{-3} mol).

FT-IR, ν (cm^{-1}): 3100, 1591, 854, 813 (Ar-H, Ar-C), 2960, 1456 (CH_3), 2926, 1493 (CH_2), 3289, 2121 ($\text{C}\equiv\text{H}$), 2199 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1719, 1196 (Ar-COO), 1518, 1340 (Ar- NO_2) 1282, 1074, 1032 (Ar-CO). UV-Visible: ($\lambda_{\text{max}}=423\text{nm}$)

^1H RMN (400MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 0.75 (t, 3H, $J= 5.8$ Hz, CH_3 , H_1), 2.97, 2.98 (t, 2H, $J= 2.4, 2.2$ Hz, $\text{C}\equiv\text{H}$, H_6 , H_6), 3.47 (c, 2H, CH_2 , H_2), 3.71 (t, 2H, $J= 7.4$ Hz, N- CH_2 ,

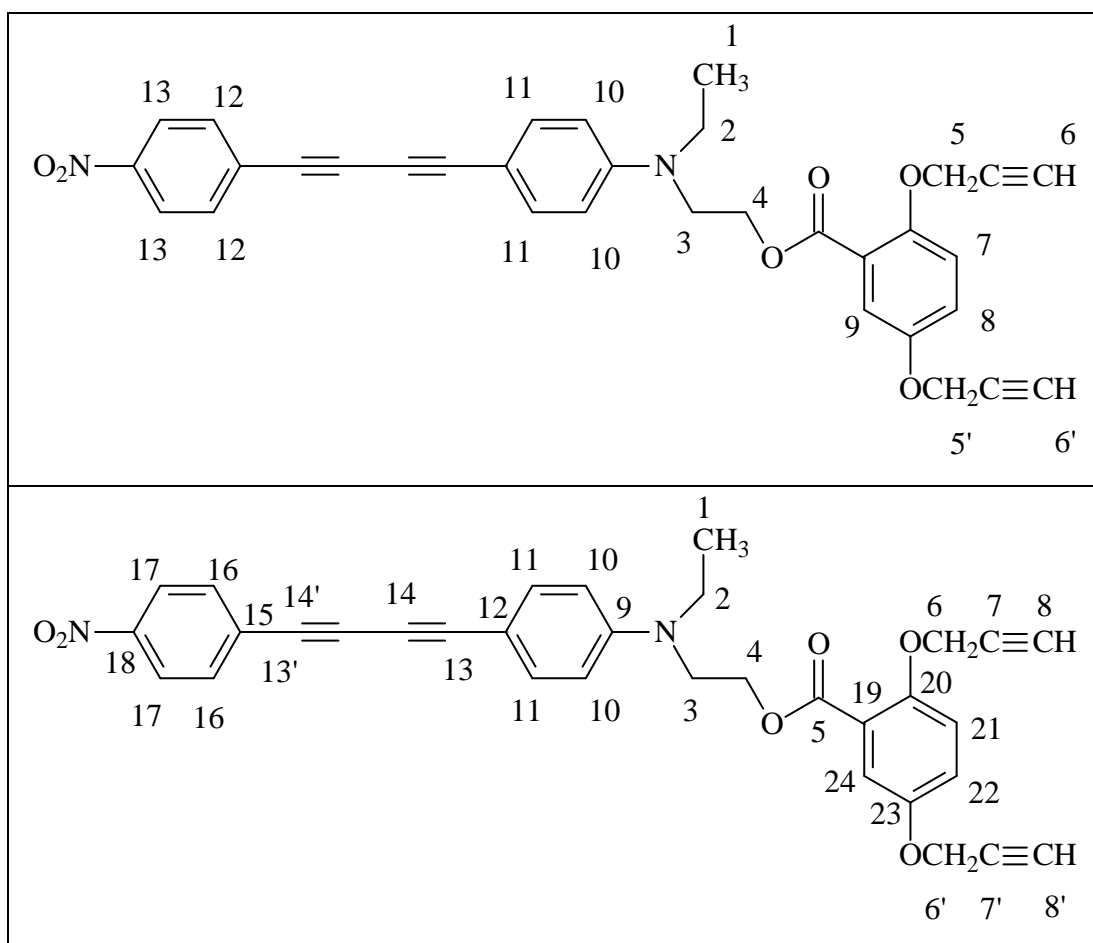
H₃), 4.34 (t, 2H, *J* = 5.8 Hz, COO-CH₂, H₄), 4.64, 4.67 (d, 4H, *J* = 2.4, 2.4 Hz, O-CH₂, H₅, H₅), 6.73 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, CH-Ar-N, H₁₀), 6.87 (d, 1H, CH-Ar-CO, *J* = 8.8 Hz, CH-Ar-COO, H₇), 6.92 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, CH-Ar-CO, CH-Ar-COO, H₈), 7.08 (s, 1H, *J* = 7.0 Hz, CH-Ar-CO, CH-Ar-COO, H₉), 7.30 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, CH-N-Ar-C≡C, H₁₁), 7.51 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, C≡C-CH-Ar-NO₂, H₁₂), 8.15 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, CH-Ar-NO₂, H₁₃).

¹³C RMN (100MHz, Acetona-d₆) δ (ppm): 13.2 (C₁), 42.8 (C₂), 45.6 (C₃), 57.4(C_{6'}), 59.1 (C₆), 66.6(C₄), 73.9 (C₁₄), 76.5 (C₈), 77.1 (C₇), 79.9 (C₁₃), 113.0 (C₁₂), 115.6 (C₁₀), 116.2 (C₂₂), 116.9 (C₂₁), 121.1 (C₂₄), 123.2 (C₁₉), 124.7 (C₁₇), 131.2 (C₁₅), 134.1 (C₁₁), 135.2 (C₁₆), 146.6 (C₂₀), 147.3 (C₁₈), 150.7 (C₉), 152.0 (C₂₃), 163.4 (C₅).

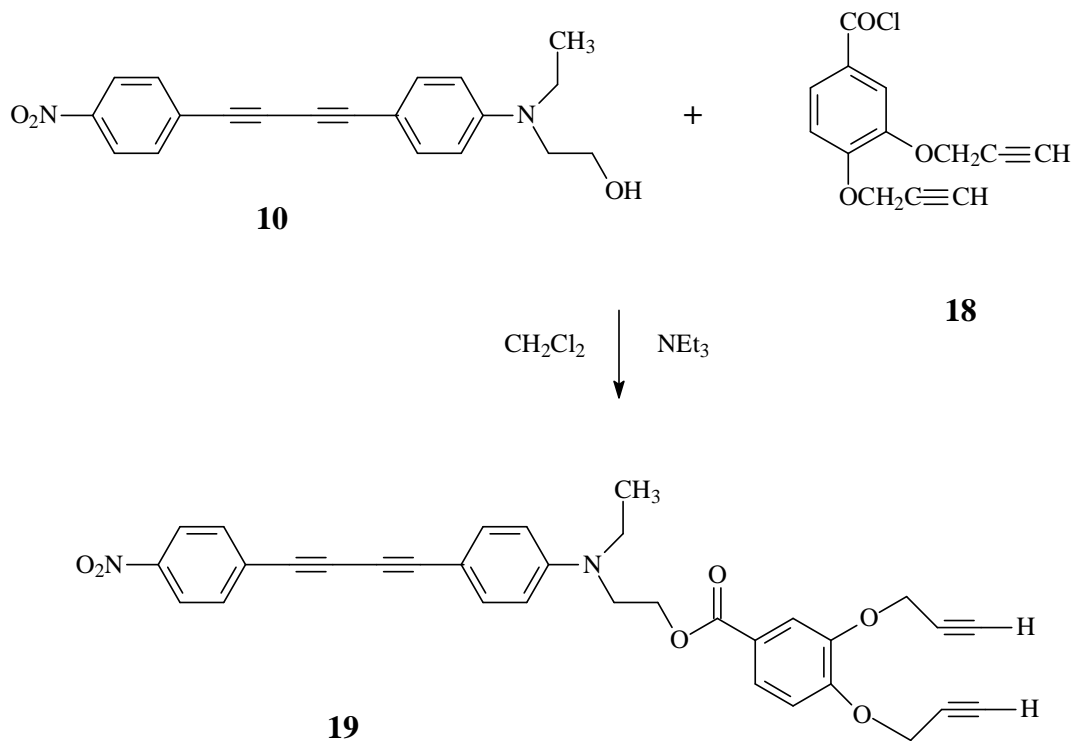
(FAB⁺) (*m/z*); 546.

Anal. Elem. calc. para C₃₃H₂₆N₂O₆; C 72.52, H 4.79, N 5.13 %.

Anal. Elem. encon. para C₃₃H₂₆N₂O₆; C 72.28, H 4.35, N 5.34 %.



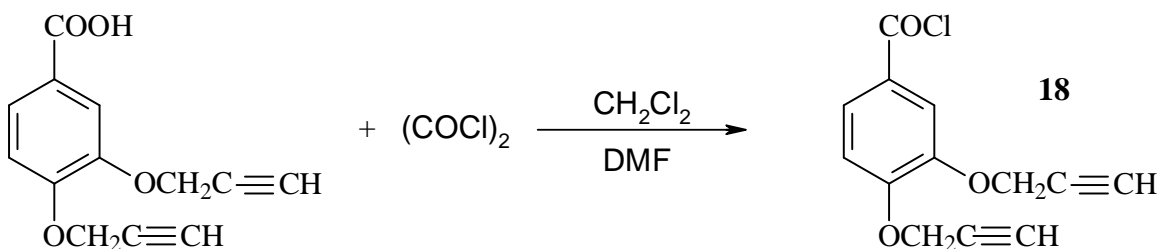
El monómero **19** 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilnilinoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato fue obtenido a partir del cromóforo **10** 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2-hidroxi-etilaminodifenilbutadiino y del cloruro 3,4-dipropargiloxibenzoilo **18**. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis del monómero **19**

III.3.18 Síntesis del cloruro de 3,4-dipropargiloxibenzoilo, 18

Se disolvió 1 g (4.344×10^{-3} mol) de ácido 3,4-dipropargiloxibenzoico, en 50 ml de diclorometano seco (CH_2Cl_2), enseguida se agregaron 0.5 ml de cloruro de oxalilo (COCl_2) (4.783×10^{-3} mol) y se añadieron 3 gotas de DMF como catalizador. La reacción se realizó a temperatura de 40°C por 2 horas, se destiló a presión reducida y se secó al vacío, se obtuvo un compuesto de color blanco. Rendimiento del 99 %, 1 g (4.022×10^{-3} mol).



Debido a que este compuesto se hidroliza muy rápidamente no se realizó su caracterización y se utilizó sin ninguna purificación en la siguiente reacción.

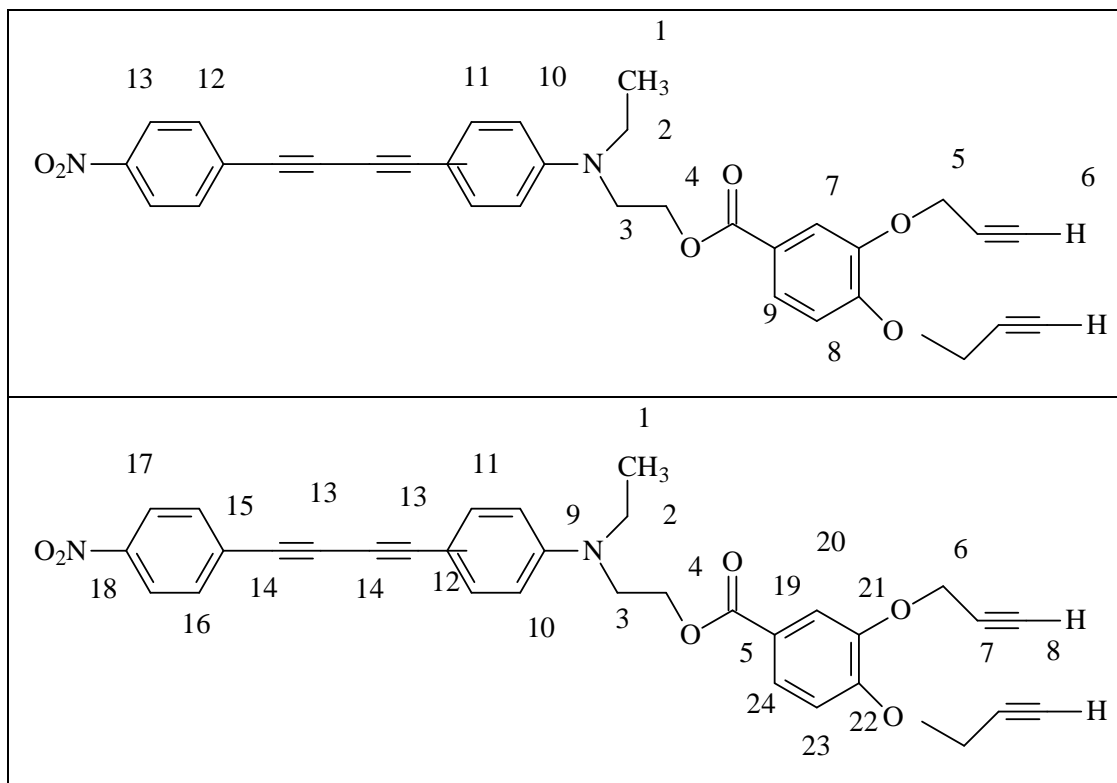
III.3.19 Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilnilinoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato, 19

A una solución de 1 g (4.022×10^{-3} mol) de cloruro de 3,4 dipropargiloxibenzoilo, 1 g (2.99×10^{-3} mol), de 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2-hidroxi-etilamino-difenilbutadiino en 17 ml de diclorometano seco (CH₂Cl₂), se adicionaron 2 ml de trietilamina (TEA). La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 30 °C, durante 28 días. Posteriormente, se evaporó el disolvente y se purificó por cromatografía en columna empleando hexano y después una mezcla de hexano-AcOEt. Obteniéndose un sólido naranja oscuro con un p.f. de 75-80 °C.

FT-IR, ν (cm⁻¹): 3089, 1597, 876, 852, 762 (Ar-H, Ar-C), 2960, 1456 (CH₃), 2929, 1431 (CH₂), 3252, 2125 (C≡H), 2206 (C≡C), 1699, 1205 (Ar-COO), 1510, 1340 (Ar-NO₂) 1265, 1113, 1007 (Ar-CO). UV-Visible: (λ max=430 nm).

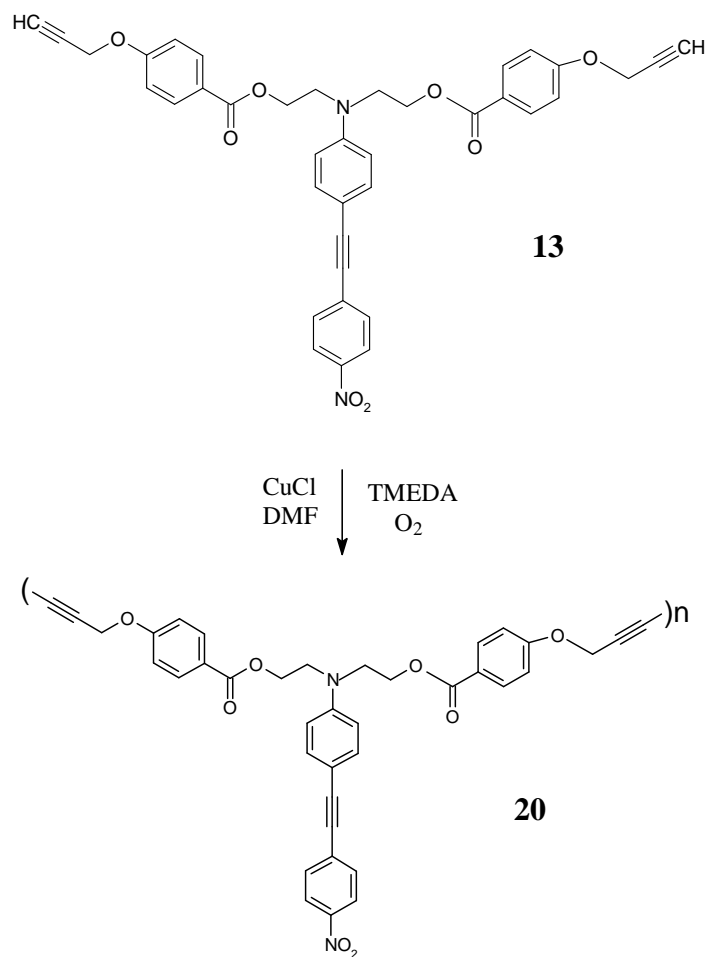
¹H RMN (400MHz, Acetona-d₆) δ (ppm): 0.88 (t, 3H, *J*= 5.0 Hz, CH₃, H₁), 2.97 (s, 2H, C≡H, H₆), 3.16 (c, 2H, CH₂, H₂), 3.96 (t, 2H, *J*= 4.8 Hz, N-CH₂, H₃), 4.57 (t, 2H, *J*= 5.8 Hz, COO-CH₂, H₄), 4.90, 4.93 (d, 4H, *J*= 2.4, *J*= 2.4, O-CH₂, H₅, H₅), 6.54 (d, 1H, *J*= 6.8 Hz, CH-Ar-CO, H₈), 6.85 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, CH-Ar- N, H₁₀), 7.23 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, N-CH-Ar-C≡C, H₁₁), 7.41 (d, 1H, *J*= 8.8 Hz, CH-Ar-COO, H₉), 7.47 (s, 1H, CH-Ar-CO, Ar-COO, H₇), 7.74 (d, 2H, *J*= 7.6 Hz, C≡C-CH-Ar- NO₂, H₁₂), 8.31 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, CH-Ar- NO₂, H₁₃).

^{13}C RMN (100MHz, Acetona- d_6) δ (ppm): 11.8 (C_1), 43.0 (C_2), 57.5 (C_3), 57.8 (C_6), 65.4 (C_4), 77.4 (C_{14}), 77.6 (C_8), 77.2 (C_7), 79.5 (C_{13}), 110.4 (C_{12}), 113.9 (C_{23}), 114.9 (C_{20}), 117.4 (C_{10}), 123.3 (C_{24}), 124.3 (C_{19}), 124.7 (C_{25}), 125.3 (C_{17}), 129.1 (C_{15}), 132.2 (C_{11}), 134.2 (C_{16}), 148.4 (C_{18}), 151.9 (C_{21}), 152.8 (C_{22}), 153.3 (C_9), 166.1 (C_5).



Tercera Parte: Síntesis de los Polímeros

El polímero **20** poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato que contiene el colorante 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano. (*p*-propargiloxibenzoato) fue obtenido a partir del monómero **13**, en DMF, usando como catalizador el CuCl , con TMEDA y como agente oxidante O_2 , por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis del polímero 20

III.3.20 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminotolano, 20. (p-propargiloxibenzoato)

A una solución de 2 g (3.112×10^{-3} mol) de monómero 4-N,N-bis[2-(p-propargiloxi)benzoiloxietil]amino- 4'-nitrotolano en 10 ml de dimetilformamida (DMF), se adicionaron 0.2 g (0.0019 mol) de cloruro de cobre (CuCl) y 30 gotas de N,N,N,N-tetrametilendiamina (TMEDA), al sistema se le burbujeó oxígeno O₂. La mezcla de reacción se colocó a una temperatura de 60 °C por 12 días hasta que no se observó el acetileno terminal, esto se monitoreo por IR-FT, después de este tiempo se detuvo la reacción y se agregó a una solución de MeOH y HCl (100 y 5 ml respectivamente). Se filtró por gravedad obteniéndose un precipitado, el cual se lavó con MeOH y NH₄OH, se filtró y

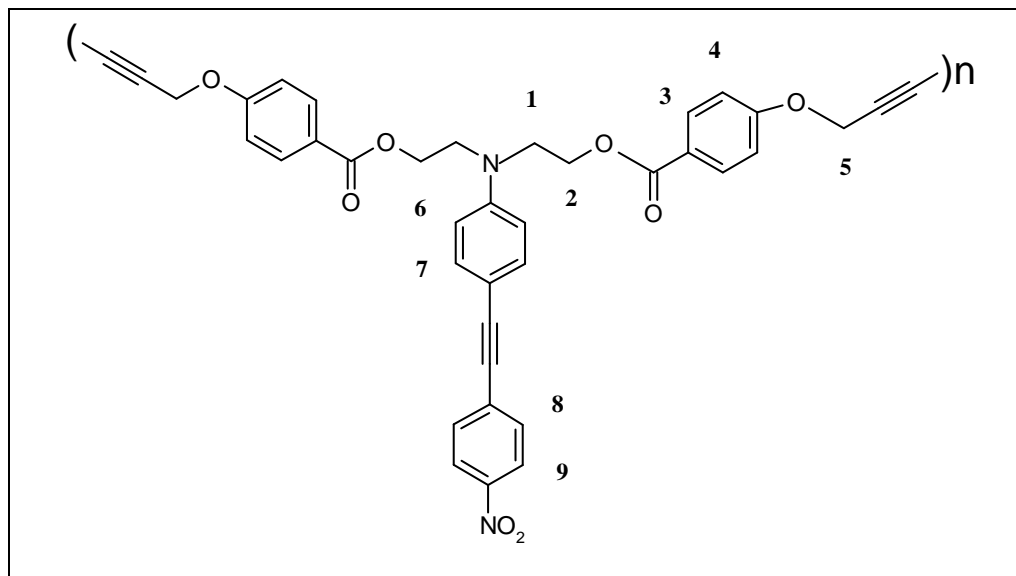
se volvió a lavar con MeOH. El producto obtenido fue un polvo color amarillo oscuro. Rendimiento del 93 %, 1.9 g (4.022×10^{-3} mol).

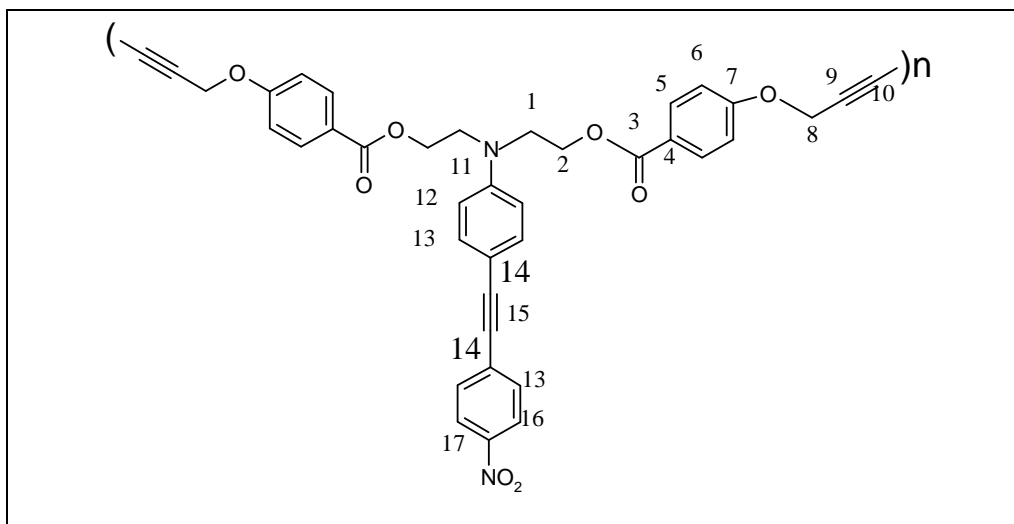
FT-IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3060, 1604, 847, 768 (Ar-H, Ar-C), 2926, 1380 (CH_2), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1711, 1169 (Ar-COO), 1511, 1340 (Ar- NO_2), 1261, 1103, 1014 (Ar-CO). UV-Vis λ max= 422 nm.

^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 3.87 (s, 4H, CH_2 , H_1), 4.44 (s, 4H, CH_2 , H_2), 5.01 (s, 4H, CH_2 , H_5), 6.90 (m, 2H, CH-Ar- N, H_6), 7.04 (m, 4H, CH-Ar-CO, H_4), 7.15 (m, 2H, N-CH-Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$, H_7), 7.40 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{C}$ -CH-Ar- NO_2 , H_8), 7.87 (s, 4H, CH-Ar-COO, H_3), 8.22 (s, 2H, CH-Ar- NO_2 , H_9).

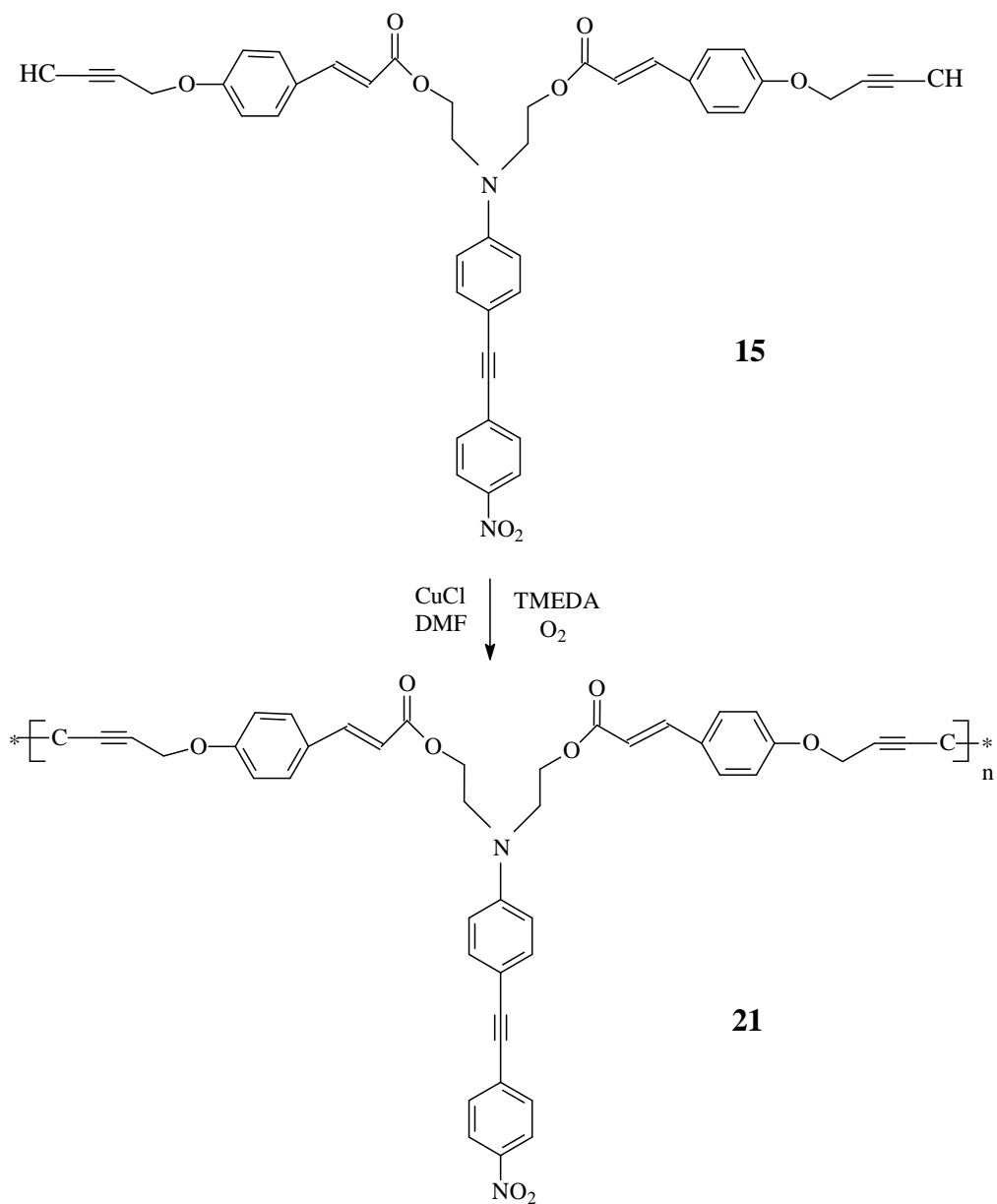
^{13}C RMN (100MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 49.6 (C_1), 56.5 (C_8), 63.3 (C_2), 76.3 (C_{10}), 81.3 (C_9), 89.7 (C_{15}), 112.2 (C_{14}), 112.4 (C_{12}), 115.3 (C_6), 123.3 (C_4), 123.9 (C_{16}), 130.5 (C_{13}), 131.8 (C_5), 146.4 (C_{17}), 149.2 (C_{11}), 161.3(C_7), 165.7 (C_3).

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) $M_w = 4809$; $M_w/M_n=1.121$





El polímero **21** poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxicinamato, que contiene el colorante **4** 4-nitro-4'-*N*, *N*-dietanolaminotolano. (*p*-propargiloxicinamato) fue obtenido a partir del monómero **15**, en DMF, usando como catalizador el CuCl, la base TMEDA y como agente oxidante O₂ por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis. (Esquema 9)



Esquema 9. Síntesis del polímero 21

III.3.21 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato, que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminotolano, 21. (*p*-propargiloxicinamato)

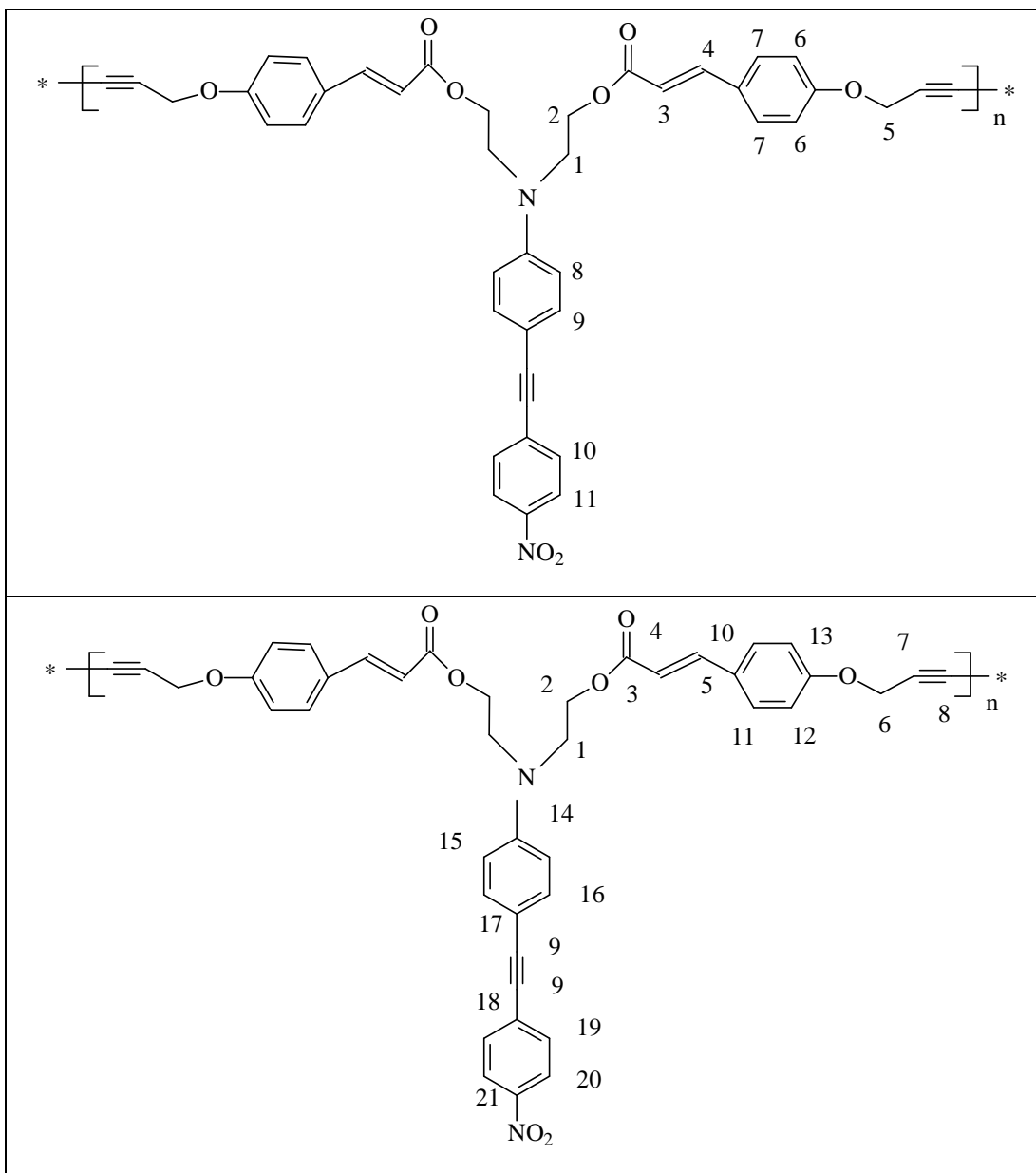
A una solución de 2 g (2.879×10^{-3} mol) de monómero 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamato)etil]amino-4'-nitro tolano, en 10 ml de dimetilformamida (DMF), se adicionaron 0.2 g (0.0019 mol) de cloruro de cobre (CuCl) y 30 gotas de *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), al sistema se le burbujeó oxígeno O₂. La mezcla de reacción se colocó en agitación constante a 60 °C por 7 días hasta que no se observó el acetileno terminal; la reacción fue monitoreada por IR-FT, después de ese tiempo se quitó la reacción, y se le adicionó una solución de MeOH y HCl (100 y 5 ml respectivamente), se filtró por gravedad obteniendo un precipitado, el cual se lavó con MeOH y NH₄OH, se filtró y se volvió a lavar con MeOH, obteniéndose un polvo de color café claro. Rendimiento del 90 %, 1.8 g (2.591×10^{-3} mol).

FT-IR, ν (cm⁻¹): 3007, 1618, 791, 775, 727 (Ar-H, Ar-C), 2926, 1380 (CH₂), 3159, 993 (C=C), 2160 (C≡C), 1676, 1194 (Ar-COO), 1541, 1333 (Ar-NO₂), 1250, 1130, 1063 (Ar-CO).

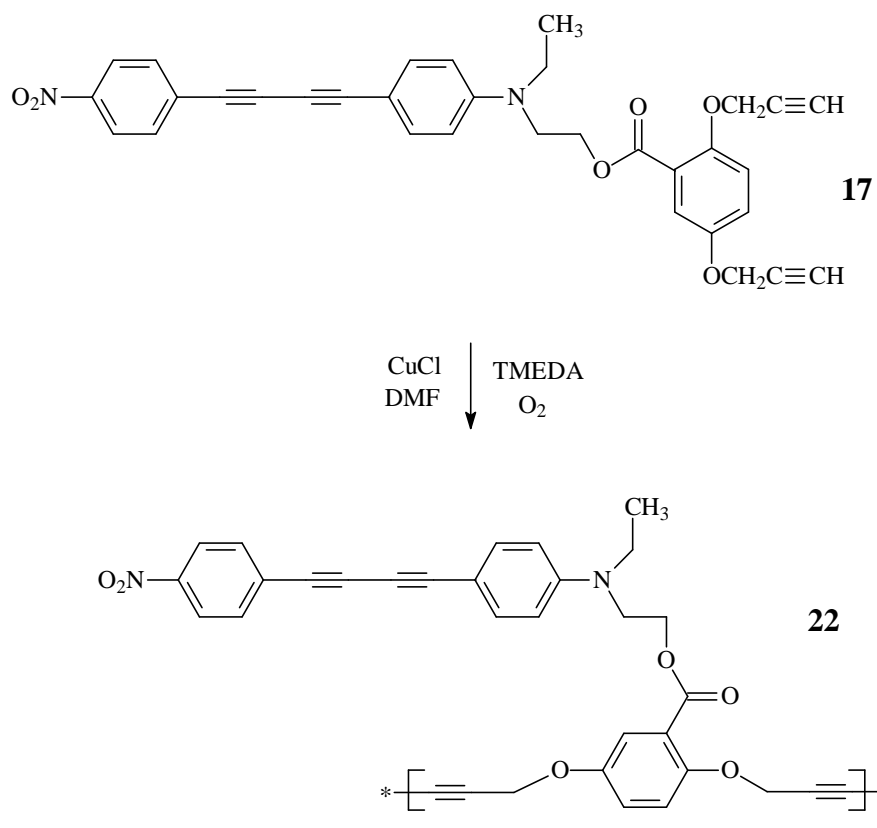
¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 4.14 (s, 4H, N-CH₂, H₁), 4.33 (t, 4H, COO-CH₂, H₂), 5.01 (s, 4H, O-CH₂, H₅), 6.55 (d, 2H, CH-Ar-COO-C=C, H₃), 7.00 (s, 2H, CH-Ar- N, H₈), 7.20 (s, 4H, CH-Ar-CO, H₆), 7.64 (m, 2H, CH-N-Ar-C≡C, H₉), 7.66 (m, 4H, C=C-CH-Ar, H₇), 7.85 (m, 2H, CH-Ar-C=C, H₄), 7.95 (m, 2H, C≡C-CH-Ar- NO₂, H₁₀), 8.04 (d, 2H, CH-Ar-NO₂, H₁₁).

¹³C RMN (100MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 55.8 (C₁), 59.0 (C₆), 65.6 (C₂), 70.0 (C₈), 75.7 (C₇), 89.7 (C₉), 111.2 (C₁₇), 112.7 (C₁₅), 115.1 (C₁₂), 116.0 (C₄), 122.4 (C₂₀), 127.6 (C₁₀), 128.7 (C₁₈), 129.3 (C₁₁), 131.8 (C₁₆), 133.1 (C₁₉), 143.7 (C₅), 144.9 (C₂₁), 158.5 (C₁₄), 61.6 (C₁₃), 166.3 (C₃).

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) Mw: 5364, Mw/Mn=1.128.



El polímero **22** poli(2,5-dipropargiloxibenzoato) que contiene el colorante 4-nitro-4'-*N*-etil,*N*-2 hidroxietilaminodifenilbutadiino fue obtenido a partir del monómero **17**, en DMF, usando como catalizador el CuCl, la base TMEDA y como agente oxidante O₂ por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis del polímero 22

III.3.22 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinileno-1,6-dioxi-benzoato, que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N*-etil, *N*-2-hidroxi-etilamino-difenilbutadiino, 22

A una solución de 2 g (3.659×10^{-3} mol) de monómero 4-nitrofenilbutadiinil-4'-*N*-etilaminoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato, en 10 ml de dimetilformamida (DMF), se adicionaron 0.2 g (0.0020 mol) de cloruro de cobre (CuCl) y 30 gotas de *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), al sistema se le burbujeó O₂. La mezcla de reacción se colocó en agitación a 60 °C por 48 horas, hasta que no se observó acetileno terminal; la reacción fue monitoreada por IR-FT, después de este tiempo se detuvo la reacción. La mezcla se precipitó en una solución de MeOH y HCl (100 y 5 ml respectivamente). Posteriormente, se filtró por gravedad obteniendo un precipitado, el cual se lavó con MeOH y NH₄OH, se filtró y se volvió a lavar con

MeOH, por último se secó, se obtuvo un polvo de color naranja oscuro.

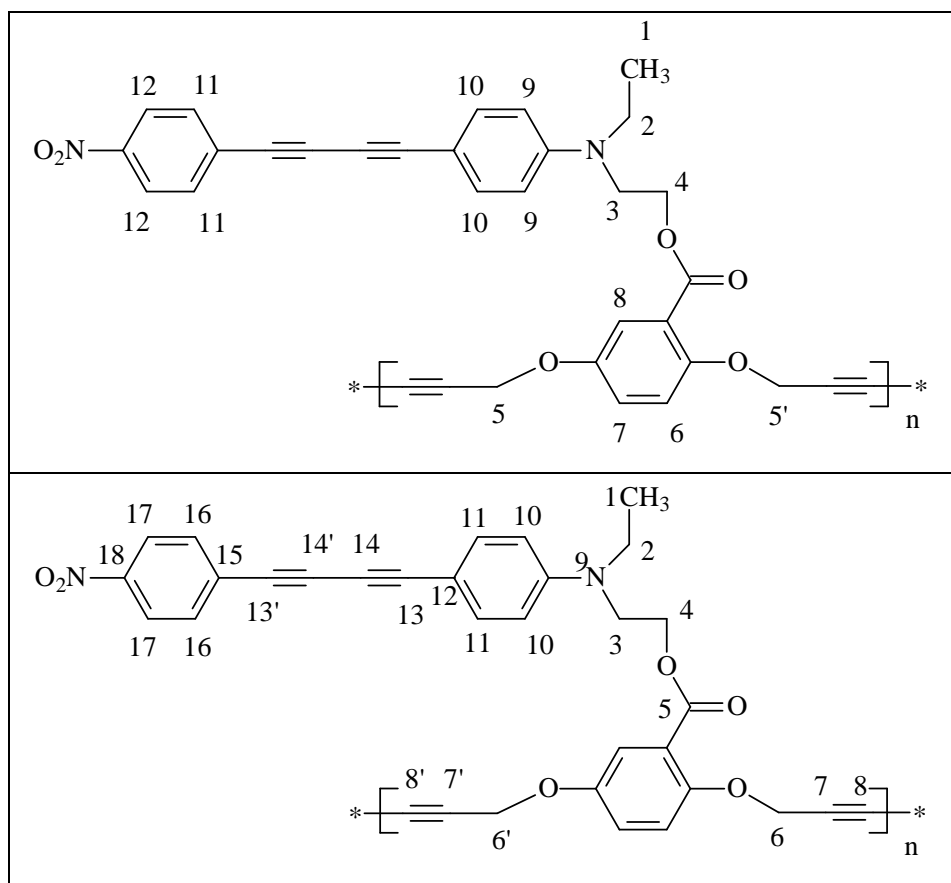
Rendimiento del 99 %, 2 g (3.659×10^{-3} mol)

FT-IR, ν (cm^{-1}): 3100, 1599.73, 853.38, 813.36 (Ar-H, Ar-C), 2963.7, 1456.05 (CH_3), 2930, 1491 (CH_2), 2197 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1719, 1194 (Ar-COO), 1518, 1339 (Ar- NO_2) 1280, 1075, 1024 (Ar-CO).

^1H RMN (400MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 1.06 (1, s, 3H, CH_3), 3.17 (2, s, 2H, CH_2), 3.87 (3, s, 2H, N- CH_2), 4.37 (4, d, 2H, COO- CH_2), 4.93 (5, s, 4H, O- CH_2), 6.78 (9,s, 2H, N-CH-Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$), 7.29 (6, m, 1H, CH-Ar-CO, CH-Ar-COO), 7.29 (7, m, 1H, CH-Ar-CO, CH-Ar-COO), 7.29 (8, m, 1H, CH-Ar-CO, CH-Ar-COO), 7.29 (10, m, 2H, CH-Ar- N), 7.75 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{C}$ -CH-Ar- NO_2), 8.22 (s, 2H, CH-Ar- NO_2).

^{13}C RMN (100MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 15.0 (C_1), 42.3 (C_2), 49.0 (C_3), 56.2 (C_6), 62.2 (C_6'), 70.6 (C_8), 73.9 (C_{14}), 77.2 (C_7), 82.5 (C_{13}), 111.6 (C_{12}), 114.7 (C_{10}), 114.7 (C_{22}), 118.5 (C_{21}), 120.2 (C_{24}), 123.2 (C_{19}), 123.7 (C_{17}), 130.1 (C_{15}), 133.0 (C_{11}), 134.0 (C_{16}), 144.3 (C_{20}), 147.3 (C_{18}), 148.7 (C_9), 151.8 (C_{23}), 163.4 (C_5).

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) Mw: 12560, Mw/Mn=1.548.



III.4 Preparación y orientación de las películas

Preparación de soluciones de los polímeros

Se prepararon dos soluciones al 10 % del polímero, una en *N,N*-dimetilformamida (DMF), y por otra parte se preparó otra disolución también al 10 % del polímero con 1-metil-2-pirrolidona (NMP). ⁽¹³⁰⁾

Preparación de los sustratos

Los sustratos de ITO (Óxido de Indio y Estaño, InSnO₂) se lavaron con un baño de ultrasonido (Cole-Parmer 8892) a 30 °C, durante un periodo de 15 minutos con cada disolvente en el siguiente orden: 1) Tolueno, 2) Acetona, 3) Agua + jabón, 4) Agua, 5) Agua destilada, 6) EtOH.

Los sustratos se almacenaron en acetona y conforme se fueron utilizando se pasaron a una solución de agua destilada, se secaron en una parrilla a 90 °C del lado del ITO hacia arriba, los sustratos se manipularon con pinzas para no contaminarlos. ⁽¹³⁰⁾

Preparación de las Películas por el Método de Depósito por giro (Spin Coating)

La solución del polímero se filtró en una pipeta con un pequeño algodón introducido en la punta, luego se pasó a una jeringa y se le colocó un filtro con un tamaño de poro aproximadamente de 45µm, se aplicó al sustrato poco a poco y se colocó en el equipo de depósito por giro a 60-65 °C y a una velocidad de 1100-1300 rpm por aproximadamente un minuto para cada película. Las películas se secaron en un horno acoplado a una bomba de vacío a 80 °C. ^(130,131)

Orientación de las Películas por la Técnica de Corona Poling

Se realizó el espectro de absorción en UV-Vis de cada película: se colocó como referencia ITO, enseguida se colocó la película. Posteriormente, se colocó la película en una parrilla con una punta de 1.5-2 cm de distancia que genera la parte positiva y un electrodo pegado en una esquina del sustrato con un pegamento electroconductor de plata, que genera la parte negativa; se utilizó una fuente de poder para generar el campo eléctrico (E) a 8-9Kv.

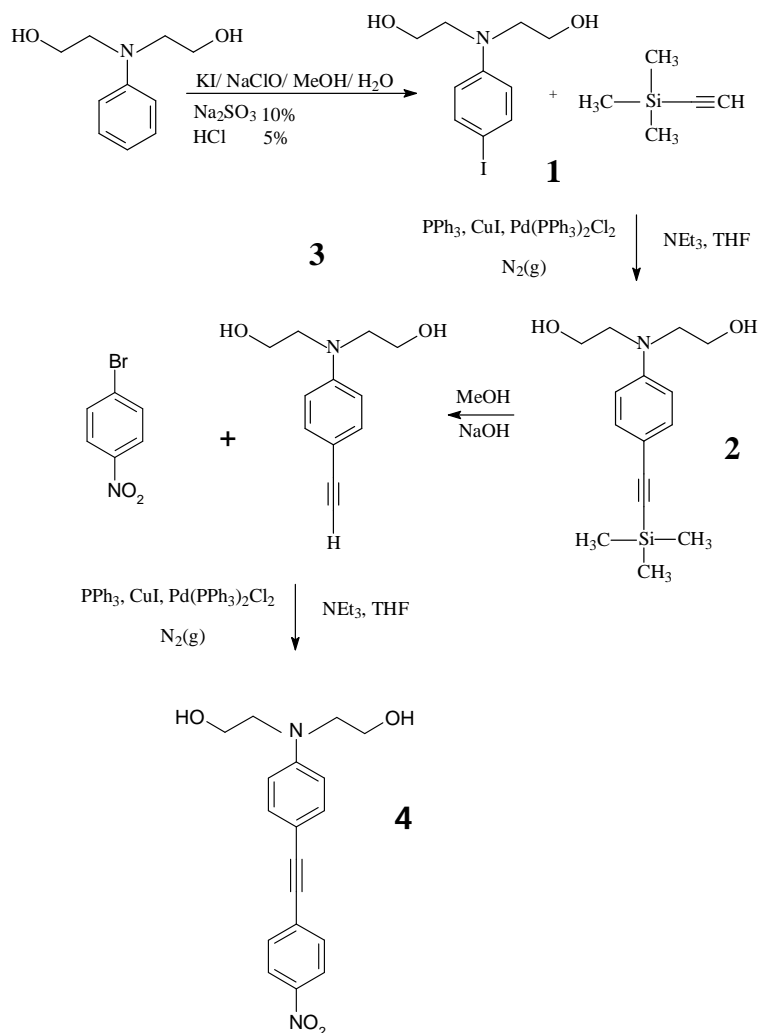
Se llevó una temperatura de 10 °C por encima de la Tg de cada polímero a una rampa de calentamiento de 90 °C/h en un período de 30 minutos, teniendo una isoterma a 90 °C. Posteriormente se enfrió hasta 60-70 °C con el E inducido. Se volvió a medir el espectro de absorción por UV-Vis de la película. ^(130,132)

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La materia está constituida por moléculas pequeñas o moléculas grandes, las moléculas grandes pueden ser macromoléculas, biomoléculas, dendrímeros y entre estas macromoléculas de gran tamaño, encontramos a los denominados polímeros. Ya que una gran parte de los productos que se emplean en la vida diaria en la actualidad están hechos de compuestos poliméricos, es que esta clase de compuestos tienen una gran influencia en el desarrollo de la ciencia y de la tecnología. Es de esta manera como en el presente trabajo de investigación iniciamos la síntesis de los cromóforos, posteriormente los monómeros que serán la base para la síntesis de los polímeros.

IV.1 Primera Parte: Síntesis de cromóforos

Inicialmente se realizó la síntesis del cromóforo **4**, de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del cromóforo 4

IV.1.1 Síntesis del *p*-yodofenildietanolamina, **1**

La síntesis de la *p*-yodofenildietanolamina se inició con un tratamiento de la *N*-fenildietanolamina en metanol, con KI en agua, posteriormente se adicionó NaOCl observándose la formación de un precipitado, al término de la reacción el disolvente se evaporó obteniéndose cristales blancos con un rendimiento del 80 %.

La *p*-yodofenildietanolamina **1** inicialmente fue caracterizada por resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ^1H (Figura 1) en donde se pueden observar dos tripletes a 3.5 y a 3.73 ppm asignados a los hidrógenos de los grupos CH_2 (H_1 , H_2), a 4.24 ppm un singlete

asignado al hidrógeno de los grupos OH (H_3), a 6.44 y a 7.42 dos dobletes con constantes de acoplamiento $J= 9.2$ y $J= 8.8$ Hz correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático (H_4, H_5).

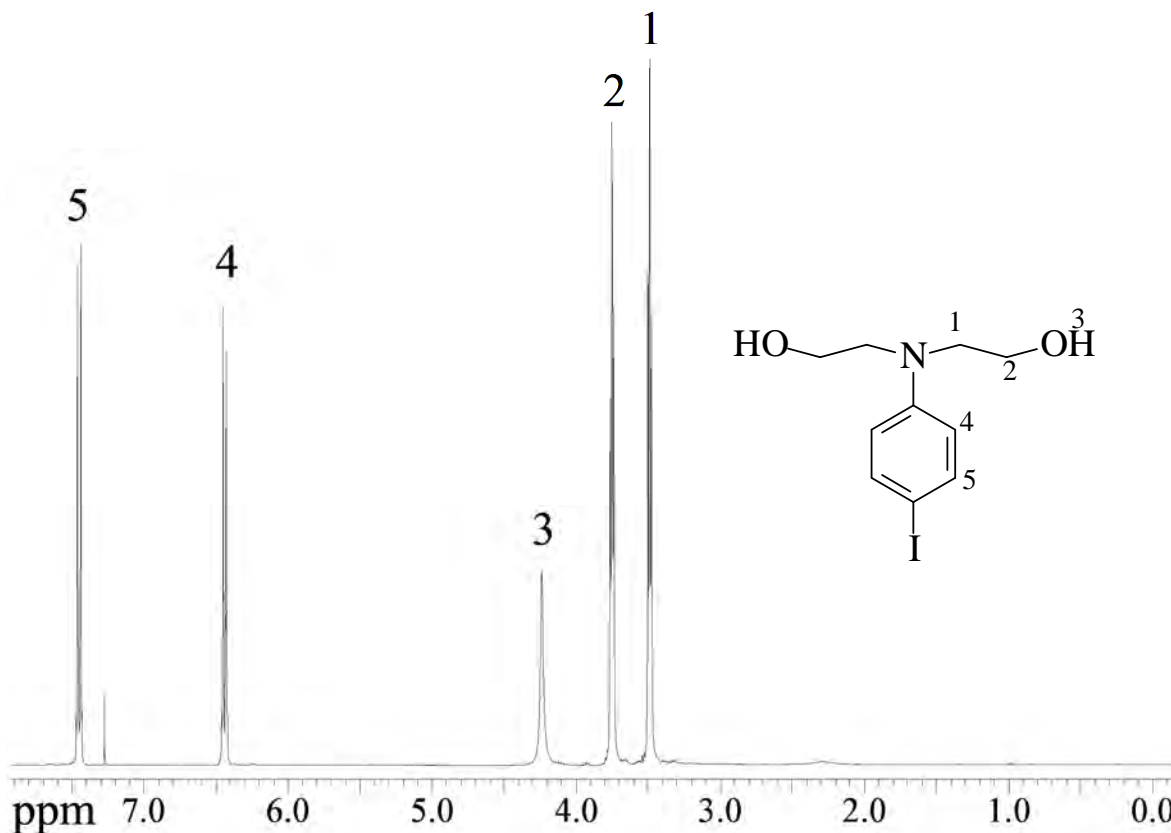
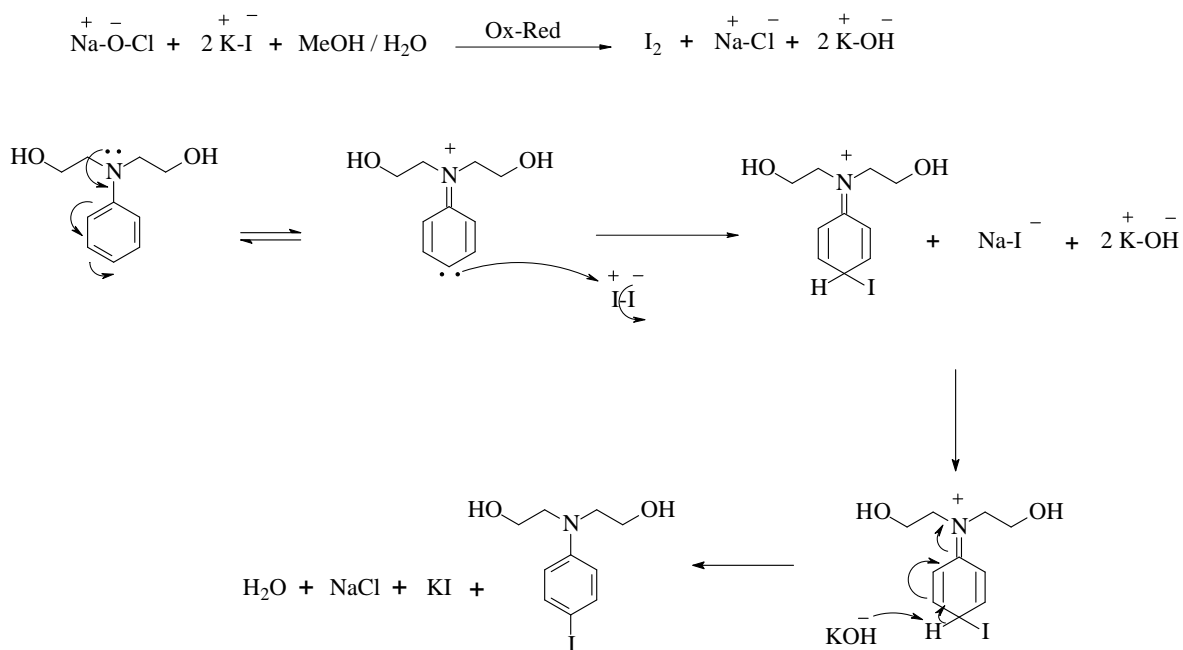


Figura 1. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 400MHz del compuesto **1**

Las reacciones de yodación a anillos aromáticos son una herramienta importante en síntesis orgánica, ya que permiten obtener derivados halogenados de manera fácil y rápida, los cuales pueden ser empleados posteriormente para obtener moléculas más complejas. ⁽¹¹⁾ Es por esta razón que discutiremos brevemente el mecanismo de la reacción.

La reacción inicia con la formación de una especie diyodada por medio de una reacción de óxido reducción, uno parcialmente positivo y el otro parcialmente negativo, posteriormente hay una activación del anillo por efecto resonante del grupo amino, luego ocurre una sustitución electrofílica aromática donde un protón del anillo es sustituido por un yodo y finalmente el anillo aromático recupera su aromaticidad.



Esquema 1. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto **1**

IV.1.2 Síntesis del *p*-dietanolaminofeniltrimetilsililacetileno, **2**

La síntesis del *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno (acetileno protegido) se llevó a cabo por medio de la reacción de Sonogashira. A partir de *p*-yodofenildietanolamina disuelto en TEA, se adicionó CuI, Pd(Ph₃P)₂Cl₂ y finalmente el trimetilsililacetileno, la reacción se llevó en atmósfera de N₂, obteniéndose cristales de color crema con un rendimiento del 90 %.

El *p*-dietanolaminofeniltrimetilsililacetileno **2**, fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de carbono RMN ¹³C (Figura 2) en donde se puede observar una señal muy intensa a 0.39 ppm que corresponde a los carbonos de los metilos (C₉) unidos al silicio, a 55.4 y 60.9 ppm señales asignadas a los carbonos de los grupos CH₂ (C₁ y C₂), a 91.9 y 106.2 ppm señales asignadas a los carbonos del grupo acetileno (C₈ y C₇), y de 110.9 a 147.9 señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático (C₄, C₅, C₆, C₃).

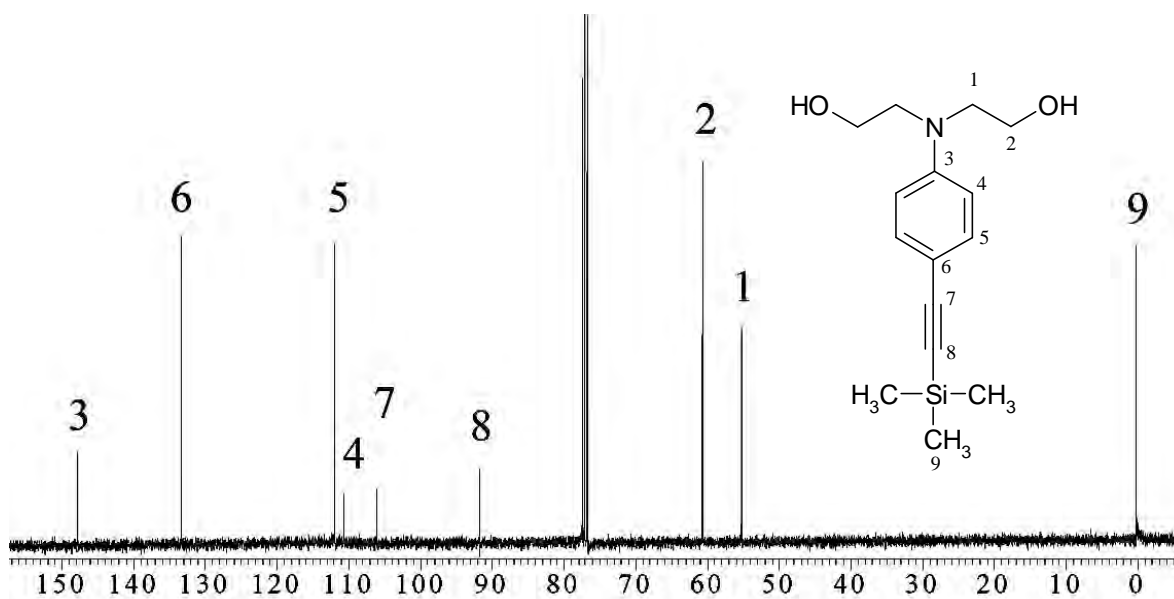
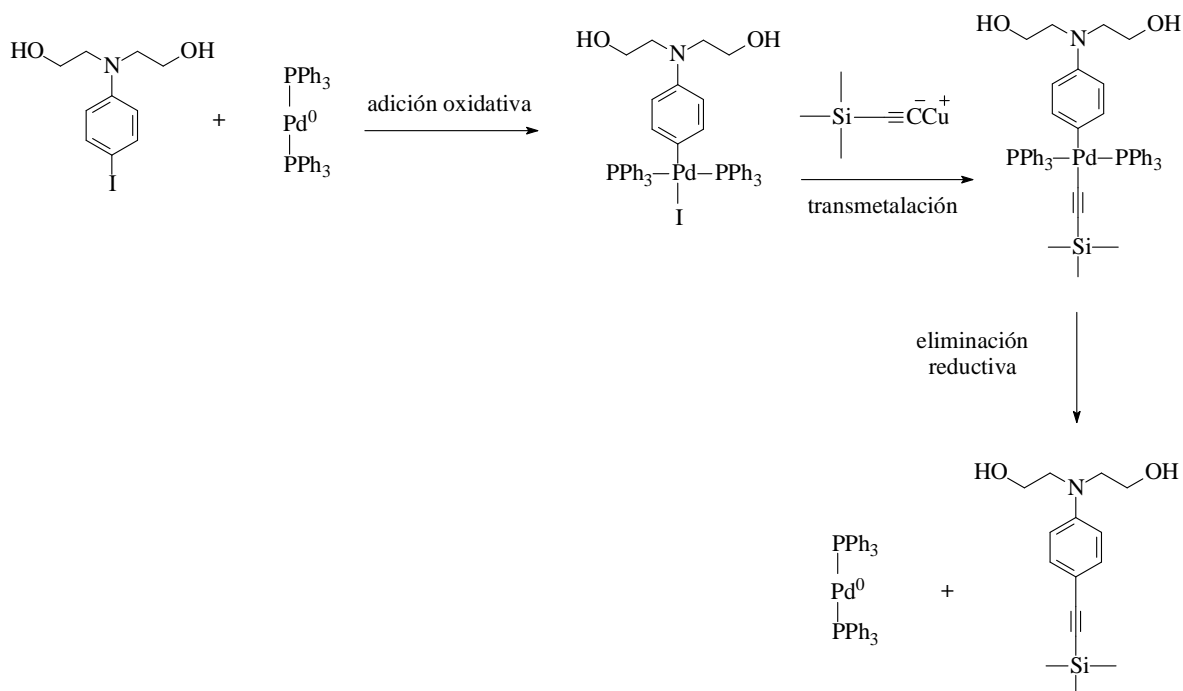


Figura 2. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 100MHz del compuesto **2**

Tanto los enlaces C-H como los $\text{C}\equiv\text{C}$ requieren protección para evitar reacciones paralelas. El enlace C-H es relativamente ácido y puede tomar parte en reacciones no deseadas. Los acetilenos en general y los acetilenos terminales en particular, son susceptibles de polimerizar, lo que puede ser evitado utilizando grupos protectores. Un grupo protector muy útil es un derivado de trialquilsilil ($\text{R}'\text{SiR}_3$). Anteriormente se utilizaba la reacción de sustitución de un derivado de Grignard del acetileno ($\text{R}'\text{C}\equiv\text{CMgX}$) con un halogenuro de trialquilsilil (R_3SiY) para formar el acetileno protegido ($\text{R}'\text{C}\equiv\text{CSiR}_3$).⁽¹⁰⁹⁾ Una alternativa más sencilla, propuesta por Hagihara y Austin,^(13,110) es el uso de la reacción de Sonogashira de un yoduro o bromuro de arilo con trimetilsililacetileno (TMSA). En ésta reacción el grupo acetileno $\text{C}\equiv\text{C}$ está protegido desde un inicio; esta reacción es ventajosa para la síntesis de acetilenos asimétricos.^(19,110)

Con base en lo mencionado anteriormente, nos propusimos el siguiente mecanismo de reacción:



Esquema 2. Mecanismo de reacción para la preparación del compuesto **2**

IV.1.3 Síntesis del p -dietanolaminofenilacetileno, **3**

Una vez que se realizó la síntesis del acetileno protegido con TMSA, fue necesario la desprotección para formar el acetileno terminal. La síntesis del compuesto p -dietanolaminofenilacetileno (acetileno terminal). Se llevó a cabo a partir de p -dietanolaminofeniltrimetilsililacetileno (acetileno protegido), NaOH y MeOH, obteniéndose unos cristales de color amarillo claro con un rendimiento del 80 %.

El p -dietanolaminofenilacetileno **3** fue caracterizado por espectrometría de masas por la técnica de impacto electrónico (Figura 3), en donde se puede observar una señal en 205 m/z que corresponde al ión molecular con un 86 % de abundancia. El fragmento 174 m/z corresponde al pico base con un 100 % de abundancia.

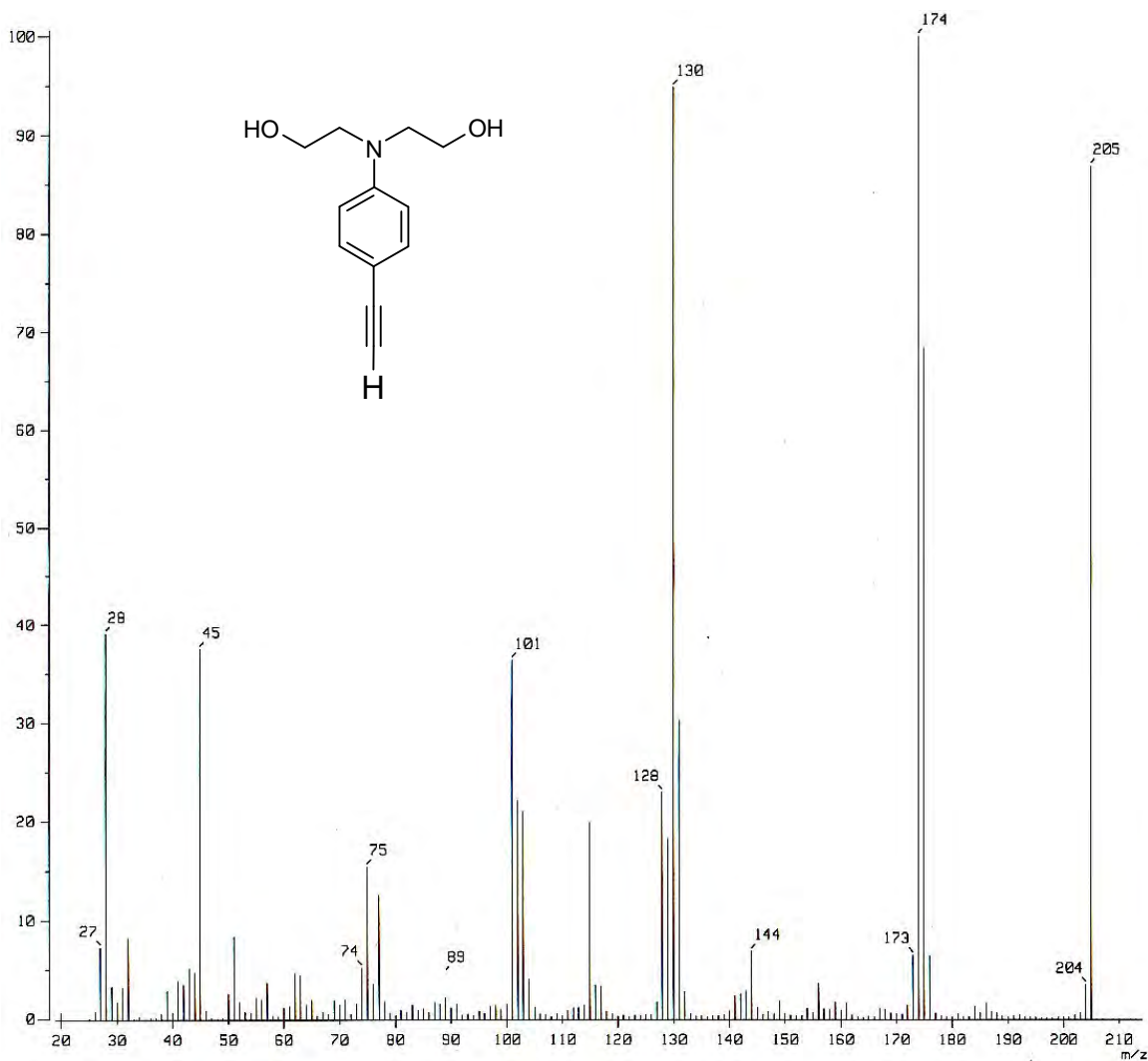
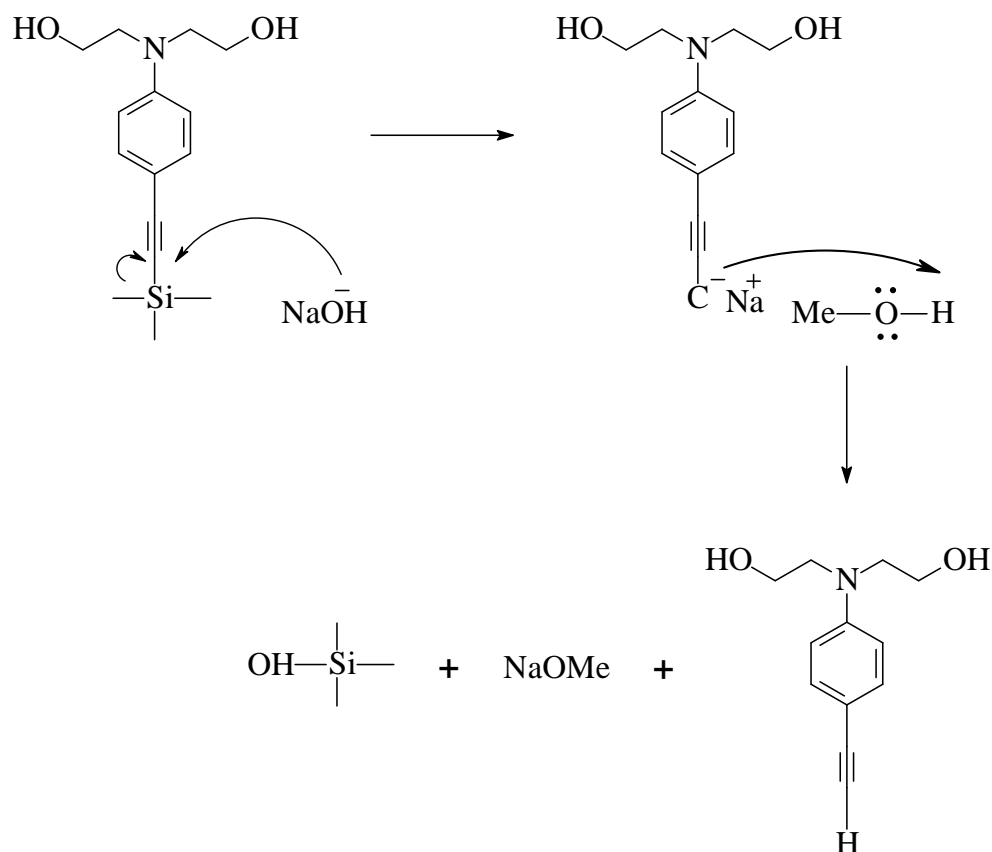


Figura 3. Espectro de Masas, EI⁺ del compuesto **3**

La desprotección de derivados de feniletinilos del grupo sililo, se realiza empleando KOH en solución H₂O-MeOH, ⁽¹¹²⁾ La desprotección de (feniletinil)silanos también se puede realizar utilizando bases fuertes, como KOH o NaOH en los mismos disolventes. La reacción inicia con el ataque del hidróxido de sodio al grupo más electropositivo que es el silicio, que a su vez deja su par de electrones para formar un acetiluro de sodio, el acetiluro abstrae un protón del MeOH y forma el acetileno terminal, como subproducto se tiene silanol y metóxido de sodio, así como el producto deseado.



Esquema 3. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto **3**

IV.1.4 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminotolano **4**

La síntesis del compuesto **4** se llevó a cabo a partir de *p*-dietanolaminofenilacetileno y *p*-bromonitrobenceno disueltos en TEA y THF; se adicionaron catalizadores organometálicos, la reacción se llevó en atmósfera de N_2 , obteniéndose un sólido de color naranja con un rendimiento del 81 %.

El cromóforo **4** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ^1H (Figura 4) en donde se pueden observar dos tripletes a 3.63 y a 3.78 ppm, asignados a los hidrógenos de los grupos CH_2 (H_1 , H_2), a 4.34 ppm un singlete asignado al hidrógeno de los grupos OH (H_3), a 6.80, a 7.39, a 7.70 y a 8.24 ppm dobletes con constantes de acoplamiento $J= 9.2, 9.2, 8.8$ y 8.8 Hz respectivamente, correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático (H_4 , H_5 , H_6 , H_7).

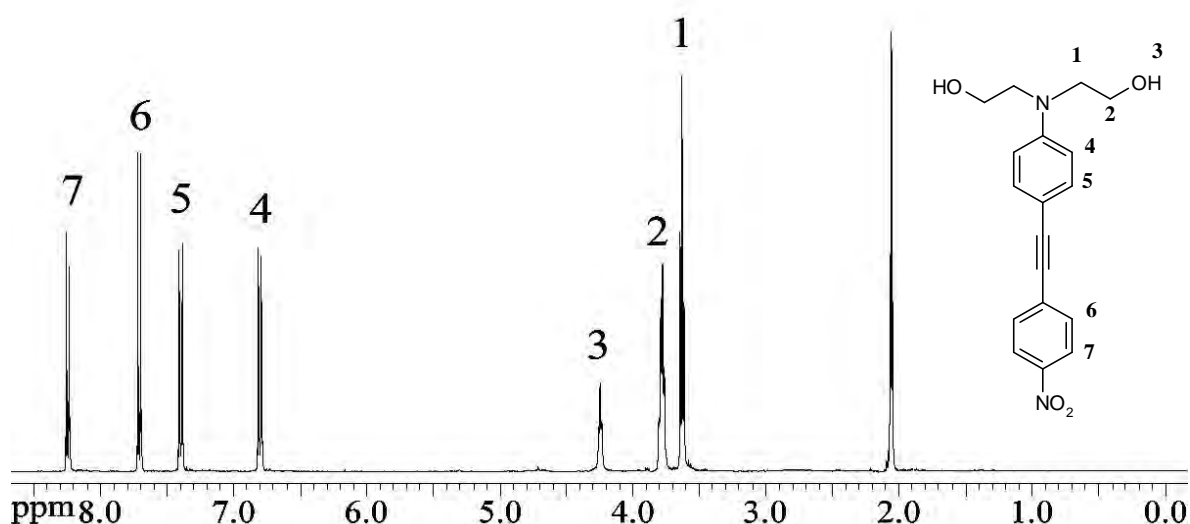
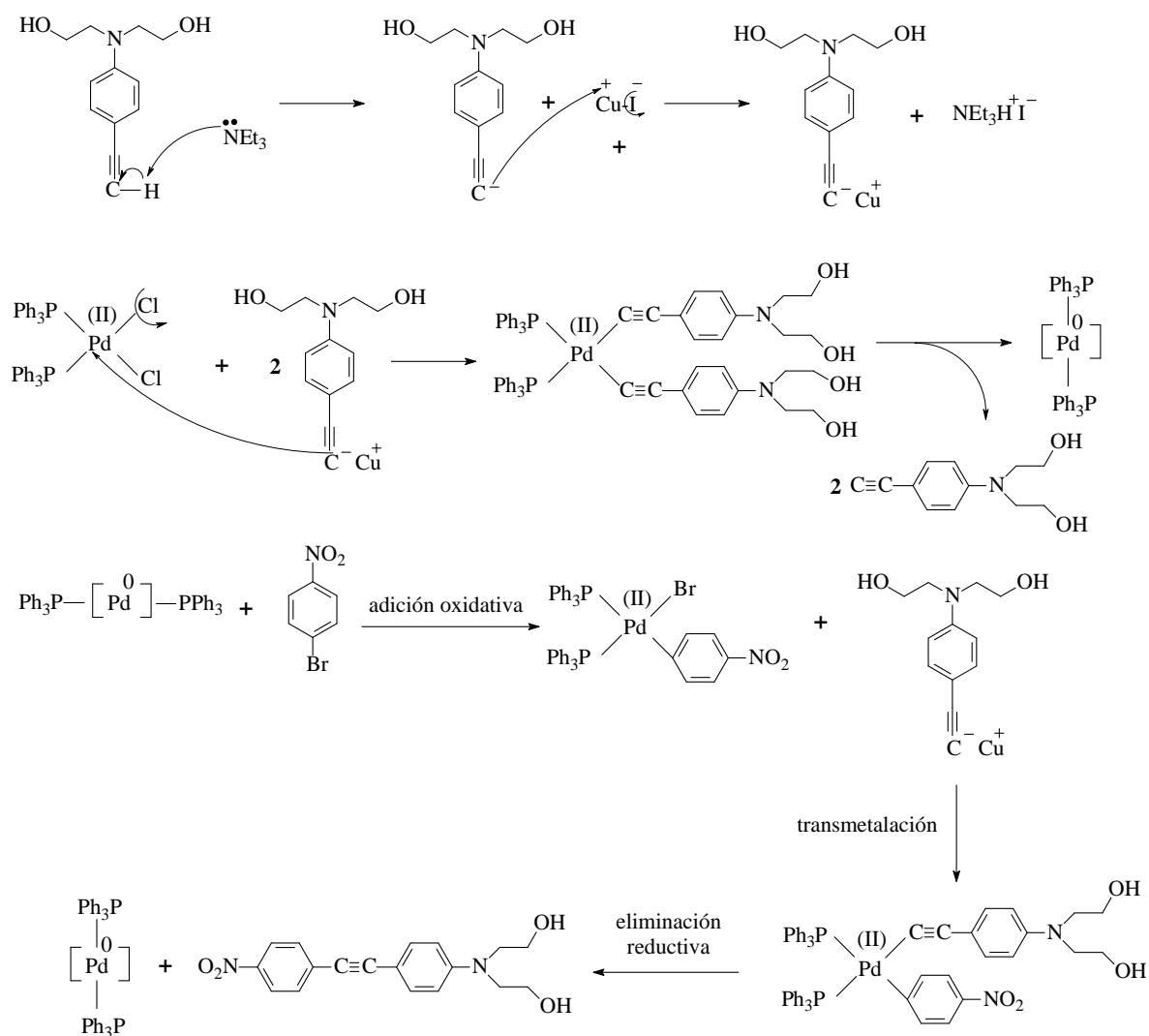


Figura 4. Espectro de ^1H RMN, Acetona- d_6 , 400MHz del compuesto **4**

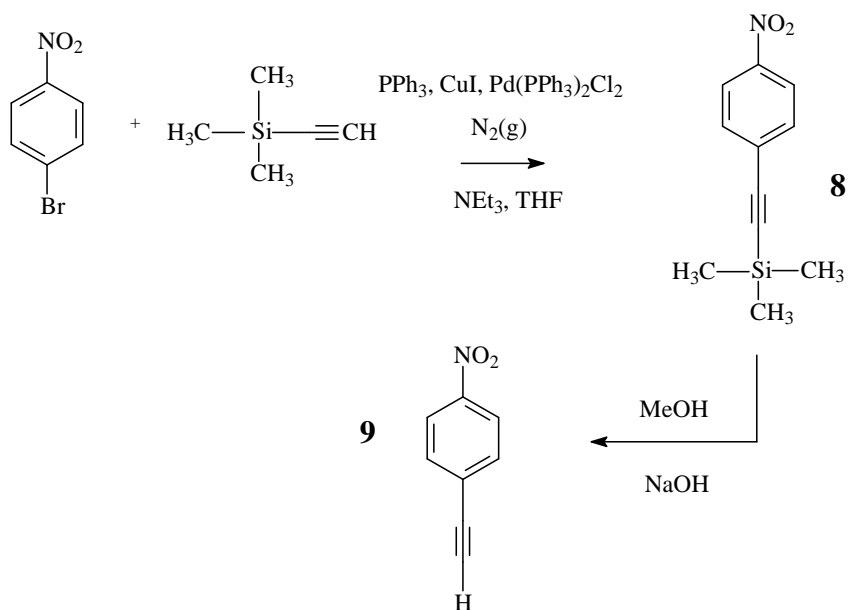
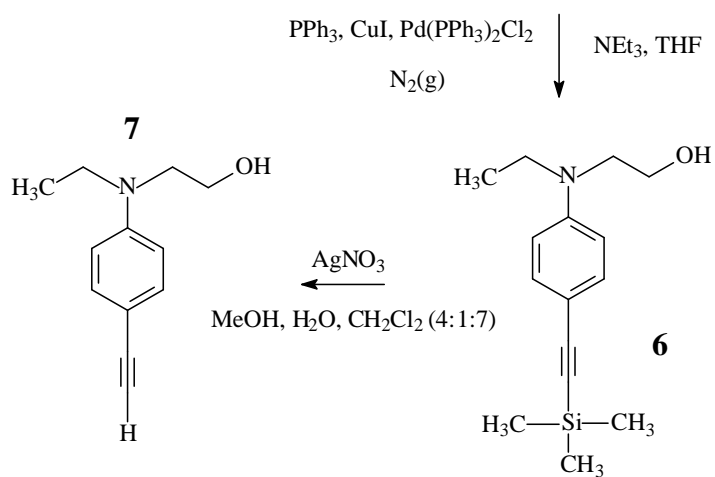
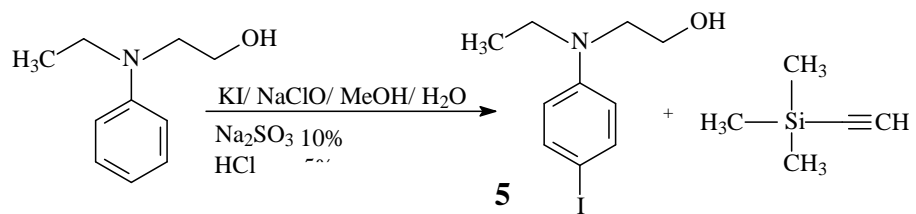
En 1970, los tolanos despertaron un gran interés como cristales líquidos y se estudiaron sus métodos de síntesis y propiedades térmicas. ⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾ Stiegman, Miskowski, Perry y Coulter, ⁽⁵¹⁾ llevaron a cabo la síntesis de compuestos acetilénicos y del tipo tolanos, a los cuales midieron sus propiedades espectroscópicas. En años más recientes, los mismos investigadores realizaron mediciones de ONL-2 de diferentes tolanos con varios grupos donadores-aceptores. ⁽¹⁷⁾ En ese mismo año el equipo de investigación de D.Y. Yoon, ⁽⁵²⁾ reportó la síntesis exitosa del primer cromóforo tolánico (4-amino-4'-nitrotolano) como grupo colgante en un polímero epóxico.

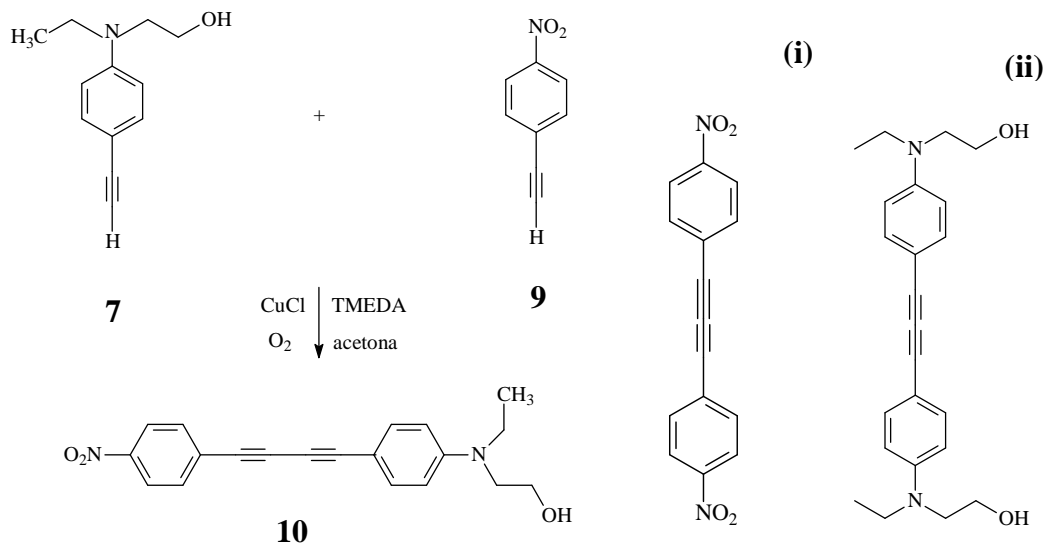
Como ya se describió anteriormente, acorde al mecanismo de la reacción de Sonogashira para la formación del acetileno **2**, a continuación se propuso el siguiente mecanismo de reacción para el colorante tolano:



Esquema 4. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto **4**

Posteriormente se realizó la síntesis del cromóforo **10** de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis (Esquema 2).





Esquema 2. Síntesis del cromóforo **10**

IV.1.5 Síntesis del *p*-yodo-2-(*N*-etilnilino)etanol, **5**

La síntesis del compuesto *p*-yodo-2-(*N*-etilnilino)etanol, se inició con un tratamiento del 2-(*N*-etilnilino)etanol en metanol, con KI en agua; posteriormente se adicionó NaOCl observándose la formación de un precipitado, al termino de la reacción el disolvente se evaporó, obteniéndose cristales blancos con un rendimiento del 57 %.

El compuesto **5** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ^1H (Figura 5). Se puede observar un triplete a 1.13 ppm asignado a los hidrógenos del grupo CH_3 (H_1), a 1.77 ppm un singulete asignado al hidrógeno de los grupos OH (H_5), también se pueden observar un cuadruplete y dos triplete a 3.39, a 3.41 y a 3.75 ppm asignados a los hidrógenos de los grupos CH_2 (H_2 , H_3 , H_4), a 6.51 y a 7.43 ppm dobletes con constantes de acoplamiento $J= 7.2$ y 7.2 Hz respectivamente, correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático (H_6 y H_7).

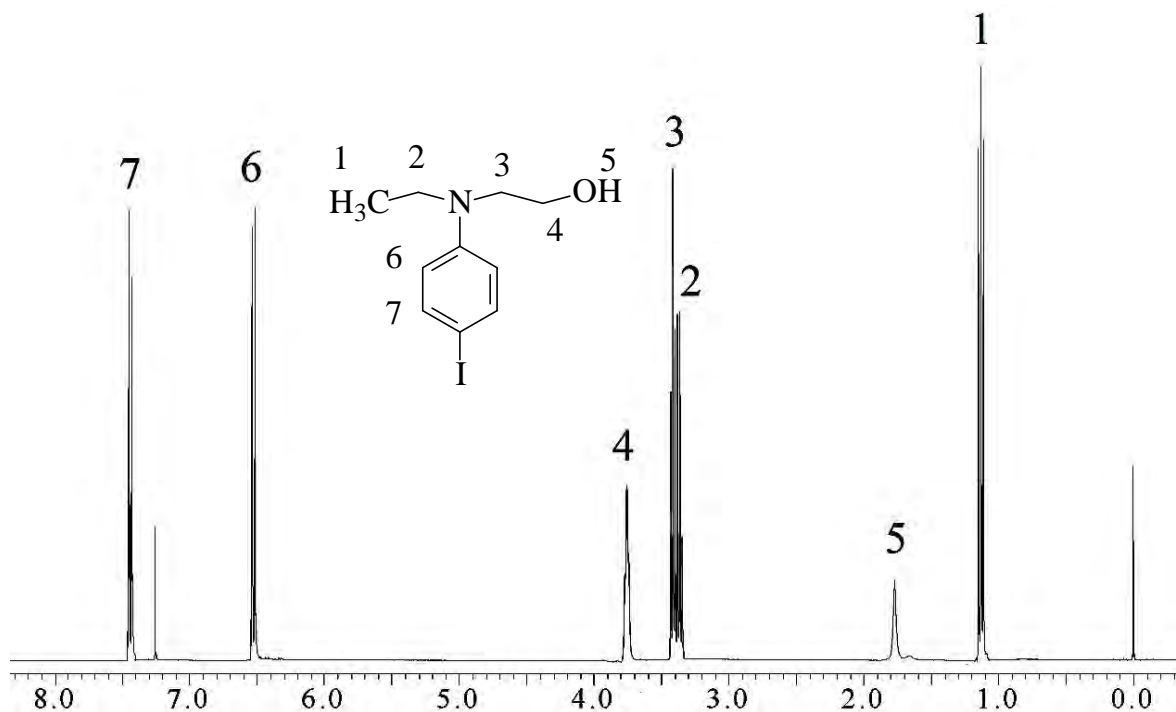


Figura 5. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 400MHz del compuesto **5**

IV.1.6 Síntesis del *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfeniltrimetilsililacetileno, **6**

La síntesis del *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfeniltrimetilsililacetileno (acetileno protegido) se llevó a cabo por medio de una reacción de Sonogashira. A partir de *p*-yodo-2-(*N*-etilnilino)etanol disuelto en TEA, se adicionaron catalizadores organometálicos y finalmente trimetilsililacetileno; la reacción se llevó en atmósfera de N_2 , obteniéndose un líquido amarillo claro, con un rendimiento del 89 %.

El *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfeniltrimetilsililacetileno **6**, fue caracterizado inicialmente por espectroscopia de infrarrojo FT-IR (Figura 6) en donde se pueden observar las dos bandas características de un acetileno protegido a 2895 y 1456 cm^{-1} , otras bandas características de este compuesto son las señales a 1249 y 843 cm^{-1} que corresponde a una vibración C-Si y una señal a 1356 cm^{-1} que corresponde a vibración C- NO_2 .

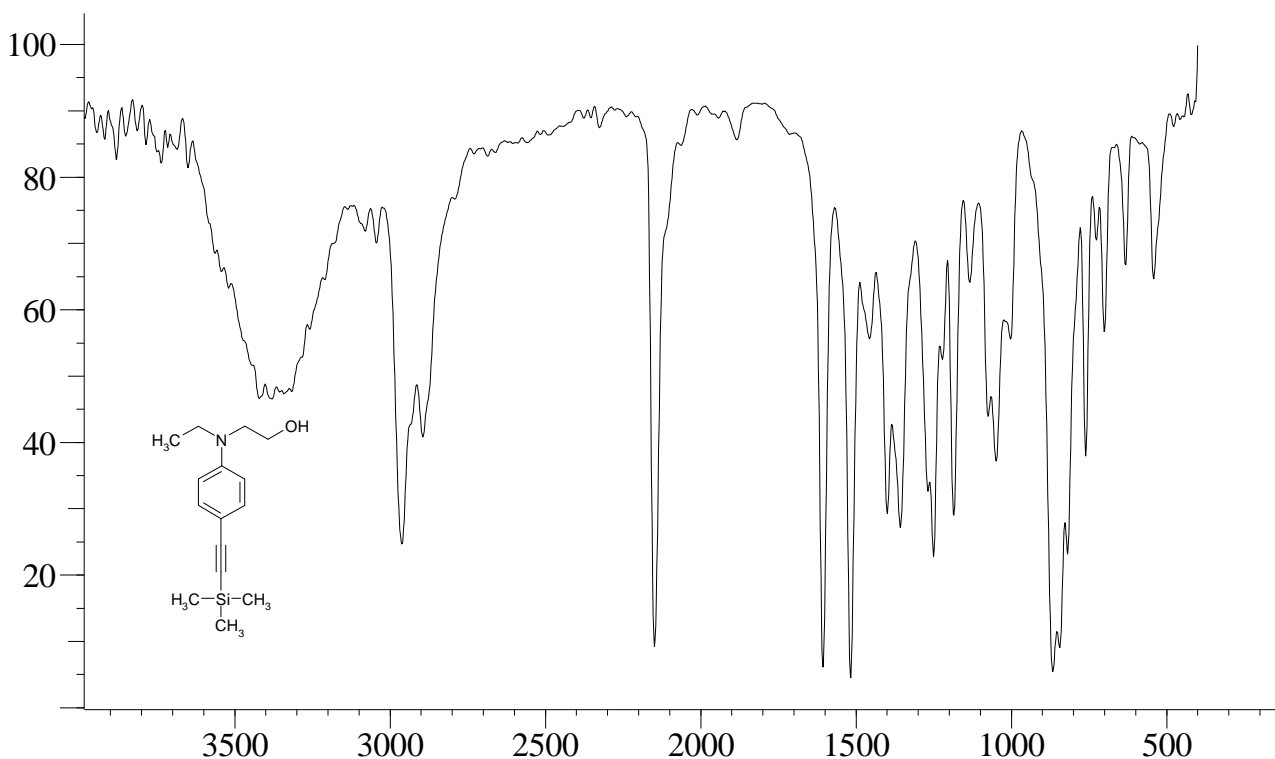


Figura 6. Espectro de FT-IR del compuesto, **6**

IV.1.7 Síntesis del *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfenilacetileno, **7**

La síntesis del compuesto *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfenilacetileno se inició disolviendo el *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfeniltrimetilsililacetileno, en una mezcla de MeOH, H₂O y CH₂Cl₂ en relación 4:1:7; se adicionó AgNO₃. Al término la reacción se trató con NH₄Cl observándose un sólido café oscuro, el cual fue purificado en Hexano-CH₂Cl₂ 95:5 y se obtuvieron cristales de color amarillo con un rendimiento del 57%.

Este compuesto se desprotegió con AgNO₃ ⁽¹¹⁸⁾ debido a que los rendimientos obtenidos con NaOH en MeOH eran muy bajos y con esta técnica los rendimientos se vieron incrementados.

El compuesto *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfenilacetileno **7**, fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de carbono RMN ¹³C (Figura 7) en donde se puede observar una señal a 11.9 ppm que corresponde al carbono del metilo (C₁), a 45.5, 52.3 y 60.2 ppm

son señales asignadas a los carbonos de los grupos CH₂ (C₂, C₃, C₄), a 74.8 y 84.7 ppm señales asignadas al acetileno (C₁₀ y C₉) y de 108.9 a 148.3 son señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático (C₈, C₆, C₇, C₅).

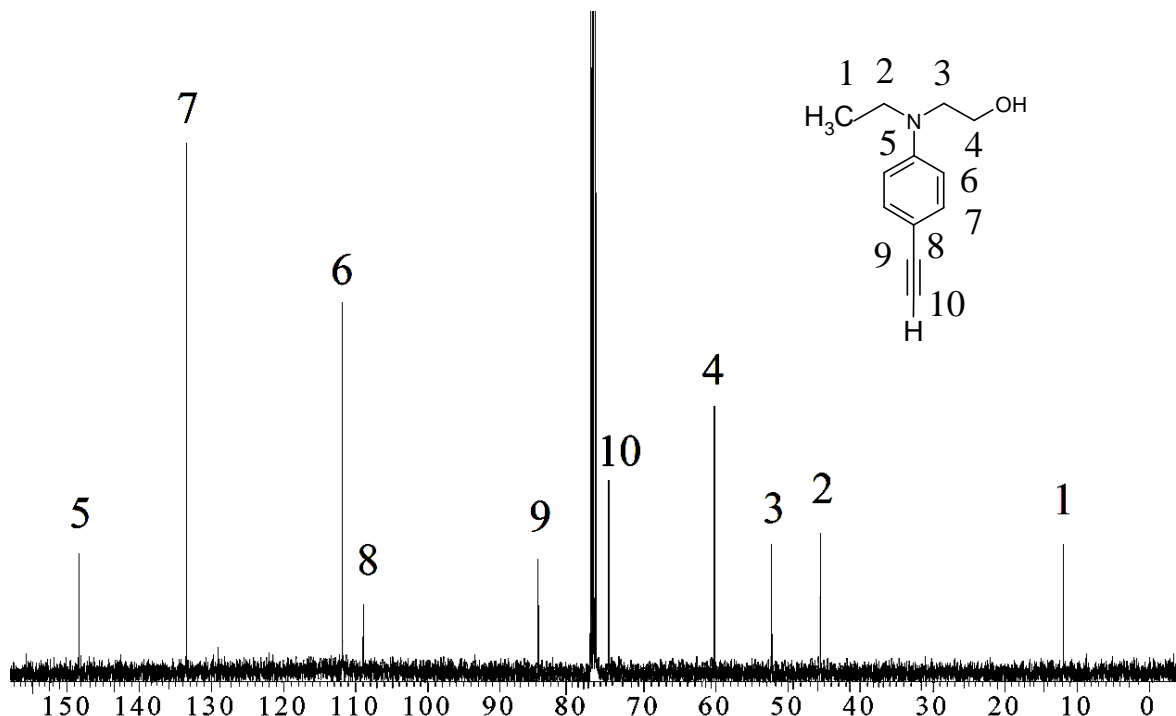
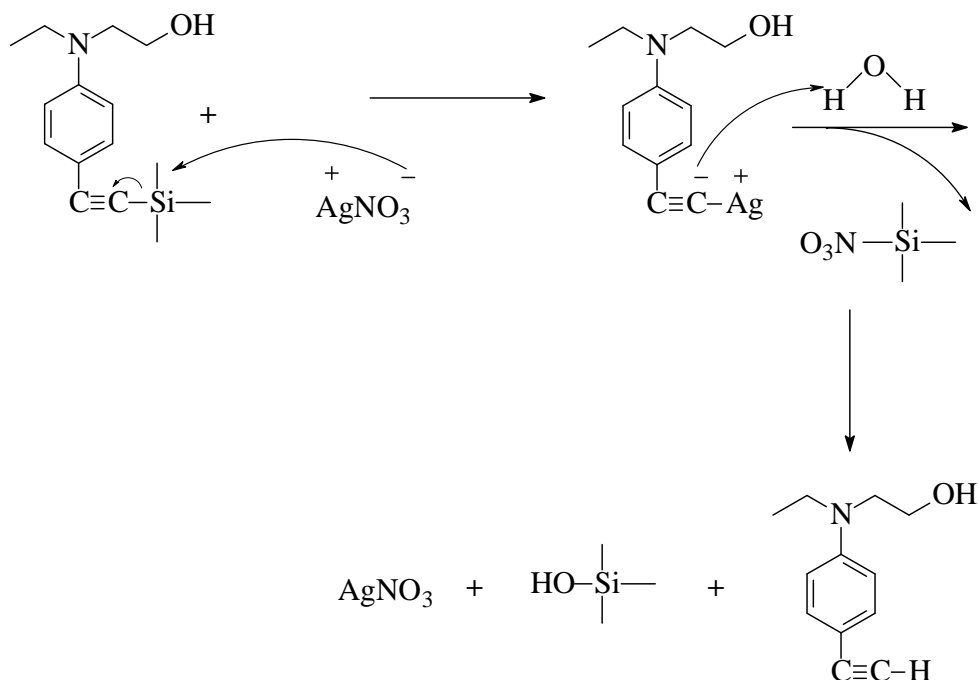


Figura 7. Espectro de ¹³C RMN, CDCl₃, 100MHz del compuesto, 7

La protección y desprotección de alquinos terminales se está convirtiendo en una cuestión importante, especialmente cuando se involucra la selectividad. ⁽¹¹⁴⁾ Comúnmente, los alquinos son protegidos por grupos sililo, los cuales son removidos por iones fluoruro en varias condiciones. ⁽¹¹⁵⁾ La desprotección se efectúa con un exceso de una base blanda y usualmente es selectiva para los grupos sililo menos voluminosos como trimetilsilo TMS o trietilsililo. ^(114,115,116) Se ha observado el papel fundamental que desempeñan los iones de plata. ⁽¹¹⁷⁾ Esto ha llevado a investigar aún más la protodesililación de alquinos sililados usando sales de plata como reactivos de desprotección; pero solo pocos reportes han descrito el uso de de nitrato de plata como reactivo desprotector. ⁽¹¹⁸⁾ Es por esta razón que discutiremos brevemente el mecanismo de la reacción. ⁽¹¹⁸⁾

Se sabe que la sal de nitrato de plata es lo suficientemente nucleofílica para atacar el átomo de silicio. Esto lleva a la ruptura del enlace C-Si y a la formación in situ de una especie de alquinilo de plata y una especie de sililo-X. En disolventes próticos, este último es hidrolizado lo que conduce a una mejor fuente de protones lo suficientemente fuerte como para hidrolizar la especie de alquinilo de plata. Los iones de plata se liberan y esto permite que un ciclo catalítico tenga lugar.



Esquema 4. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto **7**

IV.1.8 Síntesis del *p*-nitrofeniltrimetilsililacetileno, **8**

La síntesis del *p*-nitrofeniltrimetilsililacetileno (acetileno protegido) se llevó a cabo por medio de una reacción de Sonogashira. A partir de *p*-bromonitrobenceno disuelto en TEA y THF, se adicionaron los catalizadores organometálicos y finalmente trimetilsililacetileno, la reacción se llevó en N₂, obteniéndose un sólido amarillo opaco con un rendimiento del 85 %.

El *p*-nitrofeniltrimetilsililacetileno **8**, fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo FT-IR (Figura 8) en donde se pueden observar las dos bandas características de un acetileno protegido a 2157 y 1342 cm^{-1} , otra banda característica de este compuesto es la señal a $1246, 764\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a una vibración C-Si y dos señales a $1504, 1339\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a vibraciones C-NO₂.

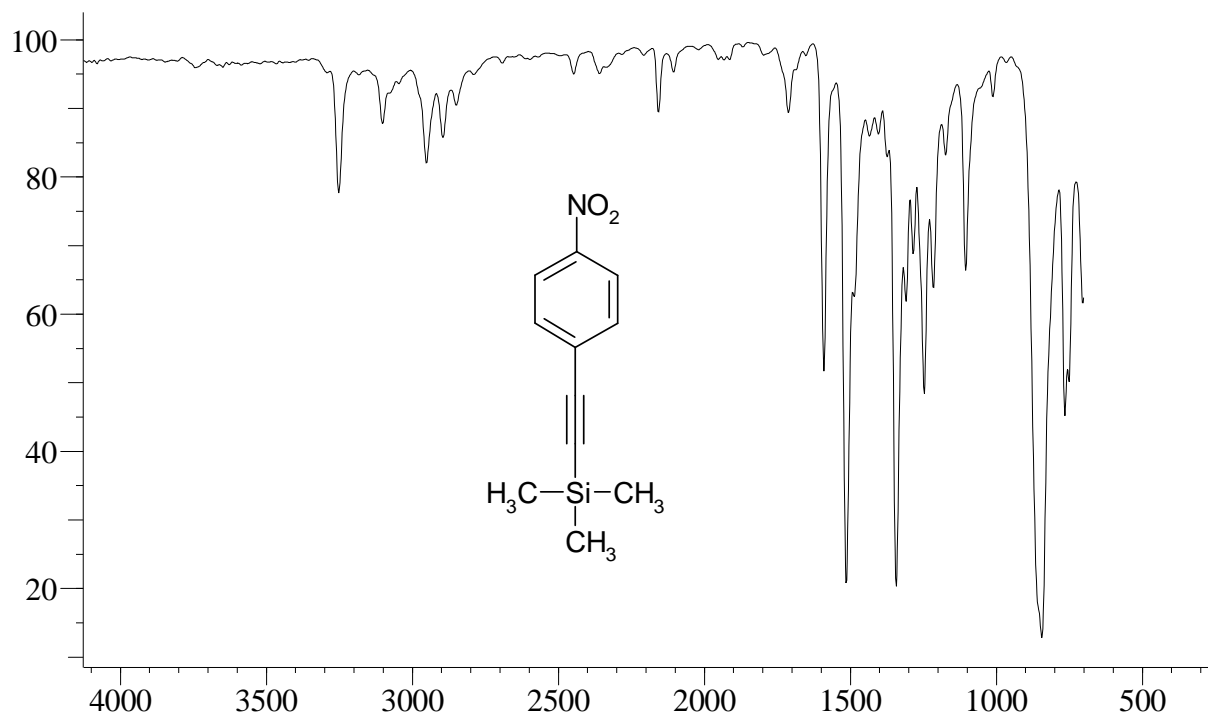


Figura 8. Espectro de FT-IR del compuesto **8**

IV.1.9 Síntesis del nitrofenilacetileno, **9**

La síntesis del compuesto *p*-nitrofenilacetileno **9** (acetileno terminal), se llevó a cabo a partir de *p*-nitrofeniltrimetilsililacetileno **8** (acetileno protegido), NaOH y MeOH, obteniéndose unos cristales de color amarillos con un rendimiento del 83 %.

El compuesto *p*-nitrofenilacetileno **9**, fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de carbono RMN ¹³C (Figura 9) en donde se pueden observar señales a 81.6 y 82.3

ppm asignadas al acetileno (C_2 y C_1), de 123.7 a 147.6 ppm son señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático (C_5 , C_3 , C_4 , C_6).

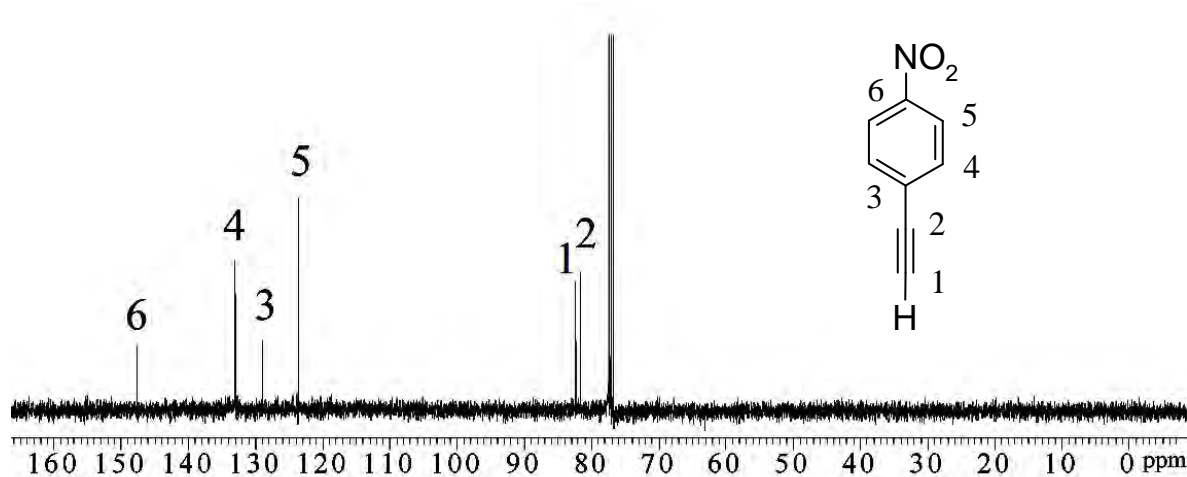


Figura 9. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 100MHz del compuesto **9**

IV.1.10 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxiethylamino-difenilbutadiino, **10**

La síntesis del colorante diacetilénico se llevó a cabo a partir de *p*-2-(*N*-etilnilino)etanolfenilacetileno y *p*-nitrofenilacetileno disueltos en acetona; se adicionó el catalizador CuCl , la base TMEDA, la reacción se llevó a cabo en atmósfera de O_2 , obteniéndose un sólido de color naranja con un rendimiento del 73 %. Se obtuvieron otros dos subproductos (i y ii), con rendimientos del 15 % y 7% respectivamente, estos subproductos pueden presentarse en las reacciones de acoplamiento oxidativo,⁽¹⁰⁾ no se caracterizaron porque ya se tenían conocimiento de ellos en investigaciones previas.

El cromóforo **10** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ^1H (Figura 10) en donde se puede observar un triplete a 1.11 ppm que corresponde a un CH_3 (H_1), dos triplete a 3.48 y a 3.81, un cuadruplete a 3.51 ppm asignados a los hidrógenos de los grupos CH_2 (H_3 , H_2 , H_4), a 6.61, a 7.35, a 7.63, y a 8.19 ppm dobletes

con constantes de acoplamiento $J = 8.8, 8.4, 9.2$ y 8.8 Hz respectivamente, correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático (H_6, H_7, H_8, H_9).

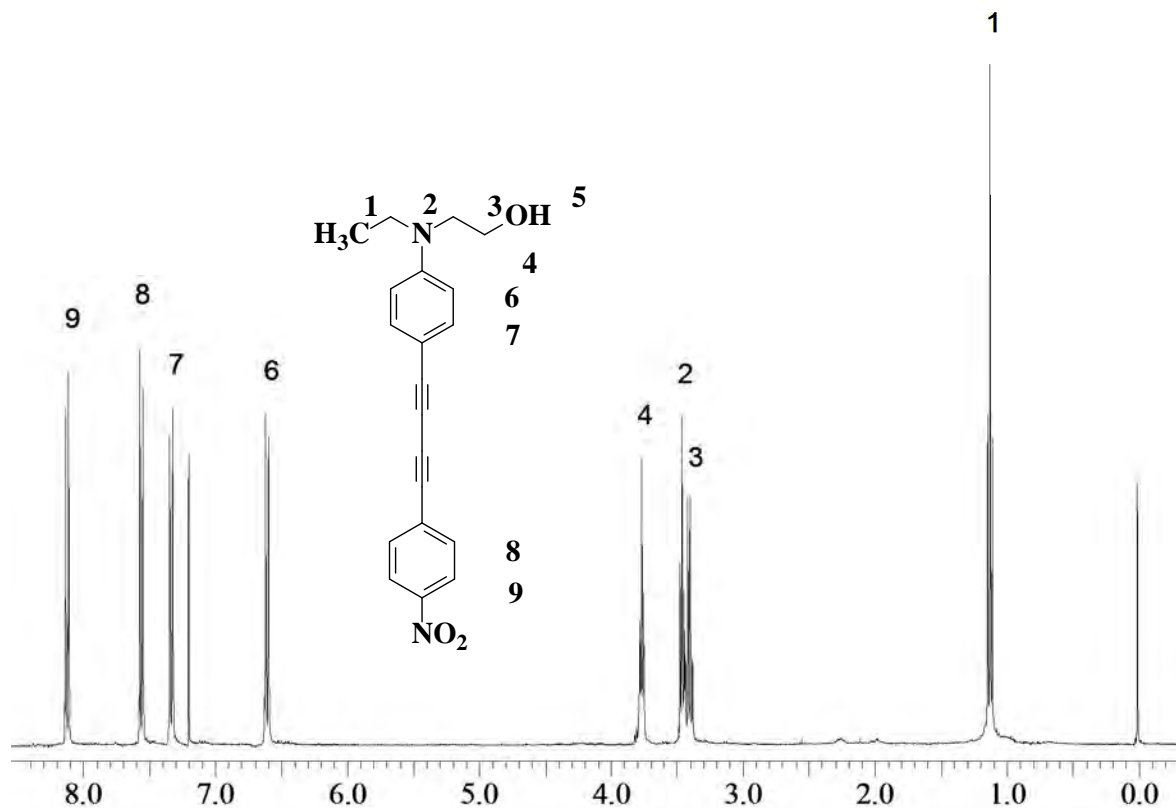
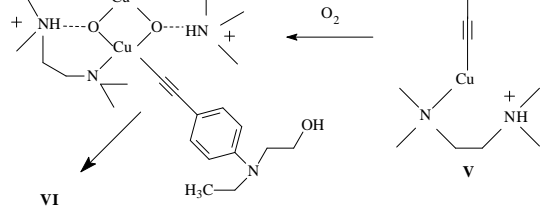
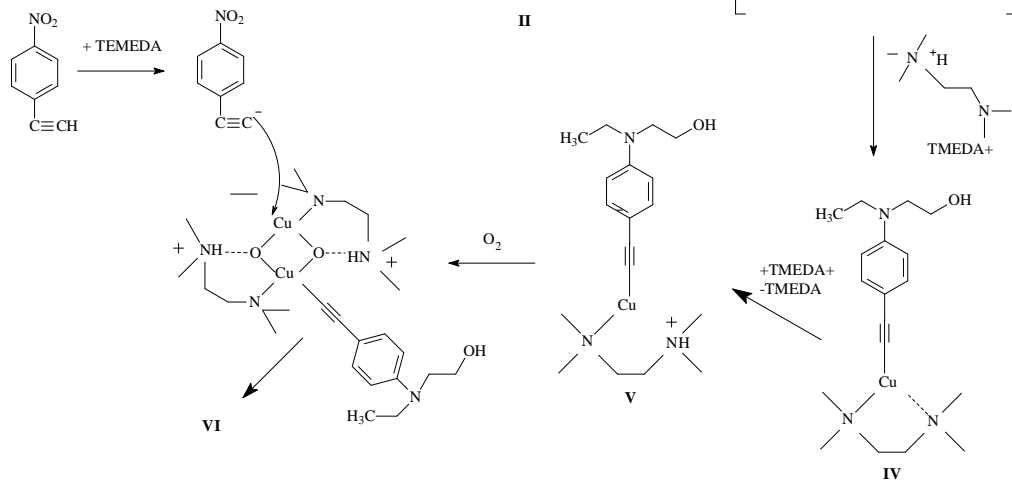
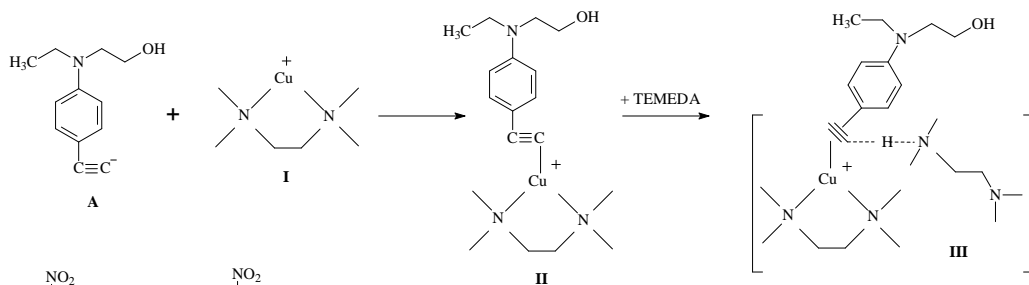
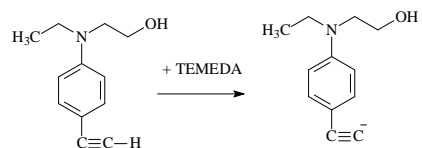
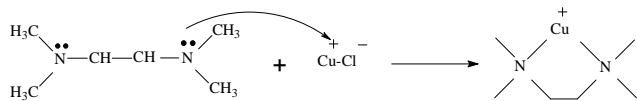
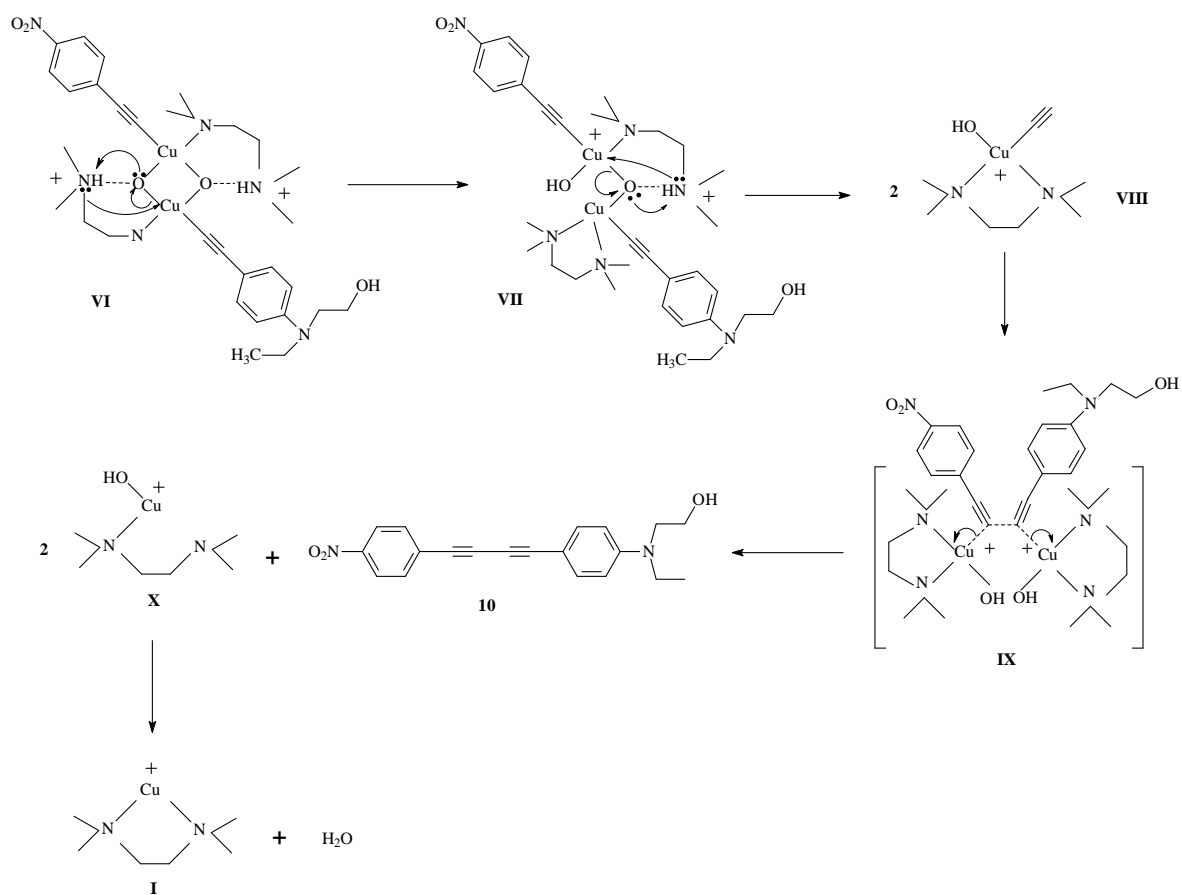


Figura 10. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 400MHz del compuesto **10**

Dentro de los grupos cromóforos están los diacetilenos, que son reactivos valiosos por que permiten preparar compuestos insaturados como eninos, butadienos y poliinos.⁽⁵³⁾ El incremento de las triples ligaduras permite la extensión de la conjugación y da lugar a desplazamientos batocrómicos.⁽⁵⁴⁾

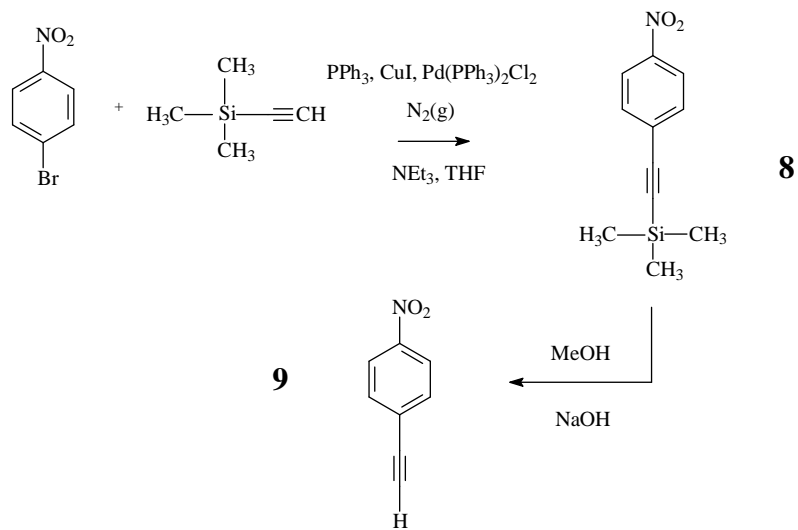
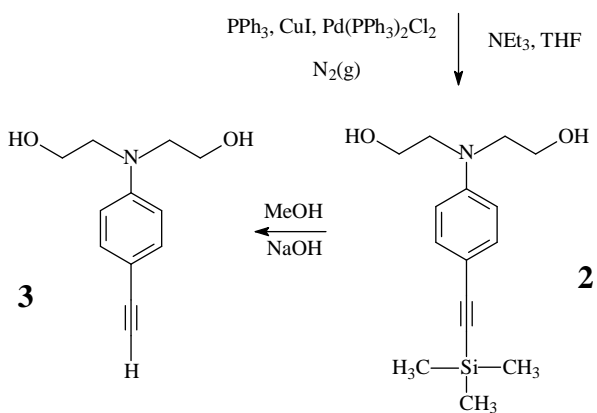
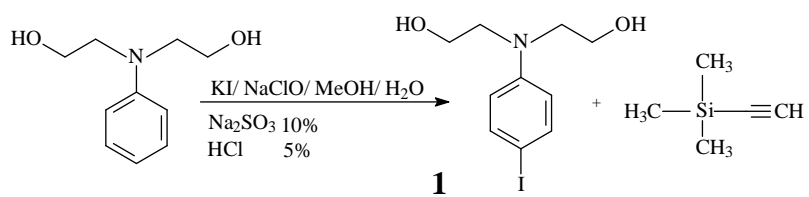
El mecanismo de reacción para la obtención del cromóforo diacetilénico se describió a detalle en la sección de los antecedentes y a continuación se muestra:

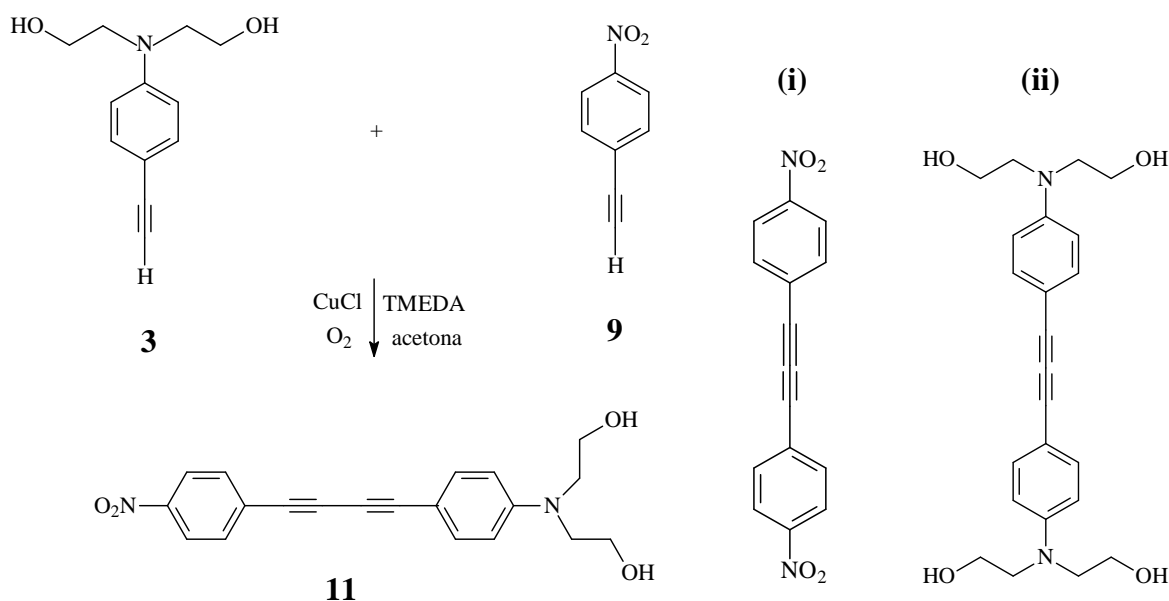




Esquema 5. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto **10**

Posteriormente se realizó la síntesis del cromóforo, **11** de acuerdo con el siguiente esquema de síntesis (Esquema 3).





Esquema 3. Síntesis del cromóforo **11**

IV.1.11 Síntesis del cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminodifenilbutadiino, **11**

La síntesis del cromóforo diacetilénico se llevó a cabo a partir de *p*-dietanolaminofenilacetileno y *p*-nitrofenilacetilano disueltos en acetona; se adicionó el catalizador CuCl y como base TMEDA. La reacción se llevó en O₂, obteniéndose un sólido de color naranja con un rendimiento del 83 %. Se obtuvieron otros dos subproductos (i y ii), con rendimientos del 10 % y 5 % respectivamente, estos subproductos pueden presentarse en las reacciones de acoplamiento oxidativo,⁽¹⁰⁾ no se caracterizaron porque ya se tenían conocimiento de ellos en investigaciones previas.

El cromóforo **11** se caracterizó por UV-Vis (Figura 11). En el espectro se pueden observar tres bandas de absorción de las cuales, las dos bandas intensas de absorción a 320 y 338 nm corresponden a los estados excitados π - π^* y la más importante en nuestro caso, es la banda que se observa a 424 nm asignada a las excitaciones n - π^* .

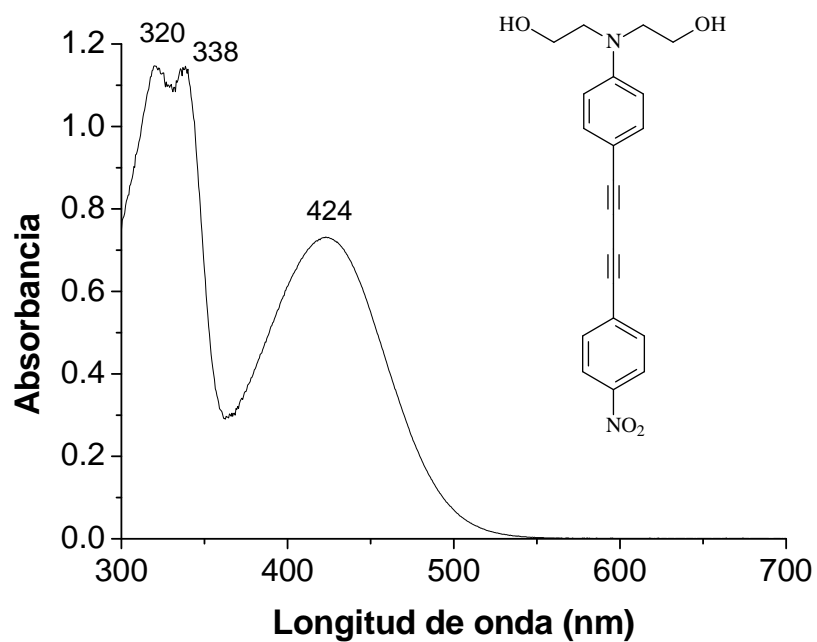
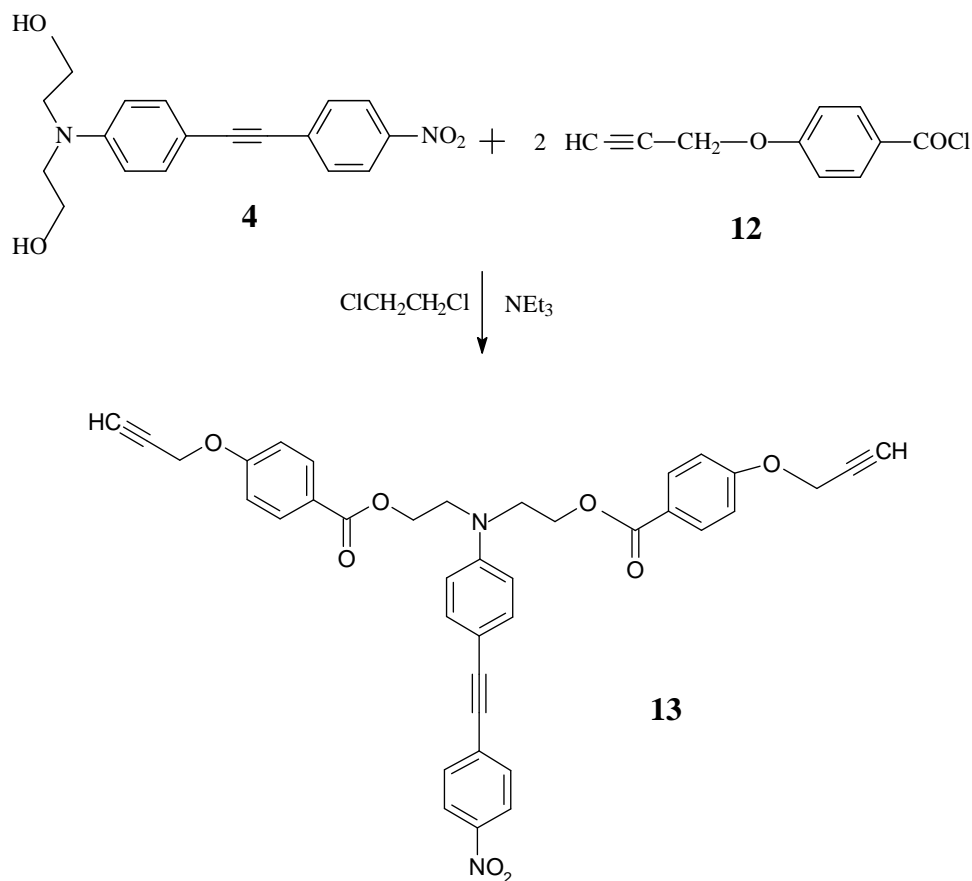


Figura 11. Espectro de UV-visible del compuesto **11**

Segunda Parte: Síntesis de monómeros

El monómero **13** fue obtenido a partir del cromóforo **4** y del cloruro lo **12**. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis del monómero 13

IV.1.12 Síntesis del cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo, 12

La síntesis del cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo ⁽¹¹⁹⁾ se realizó con un tratamiento del ácido *p*-propargiloxibenzoico en (CH₂Cl₂), posteriormente se adicionó cloruro de oxalilo (COCl)₂ y unas gotas de (DMF), después de evaporar se obtuvo un sólido de color blanco con un rendimiento del 94 %.

El compuesto **12** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ¹H (Figura 12), en donde se puede observar un triplete a 2.59 ppm asignado al hidrógeno acetilénico (H₁), a 4.80 ppm un doblete asignado a los hidrógenos de un grupo CH₂ (H₂), a 7.06 y a 8.11 dos dobletes con constantes de acoplamiento *J* = 6.8 Hz, correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático (H₃, H₄).

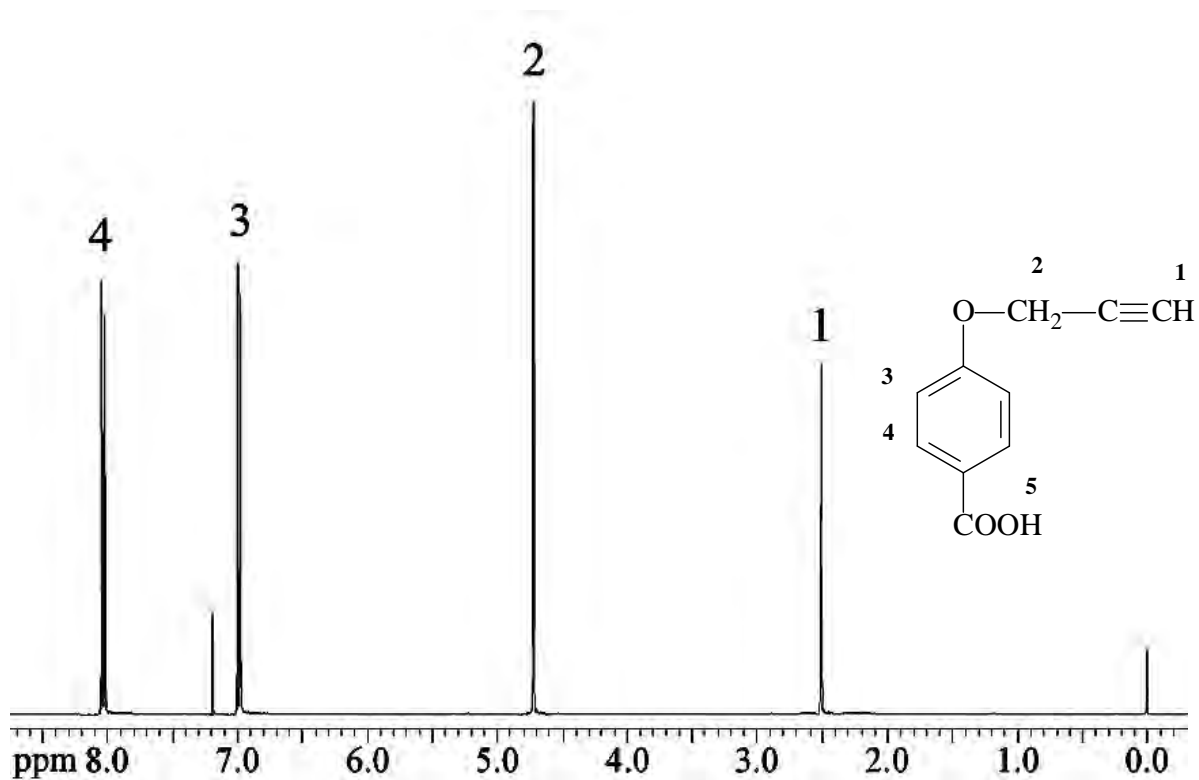
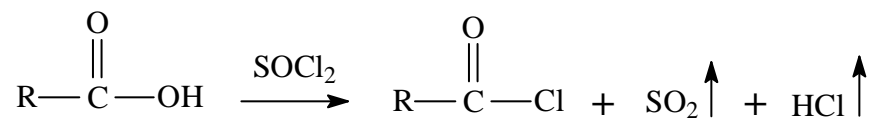
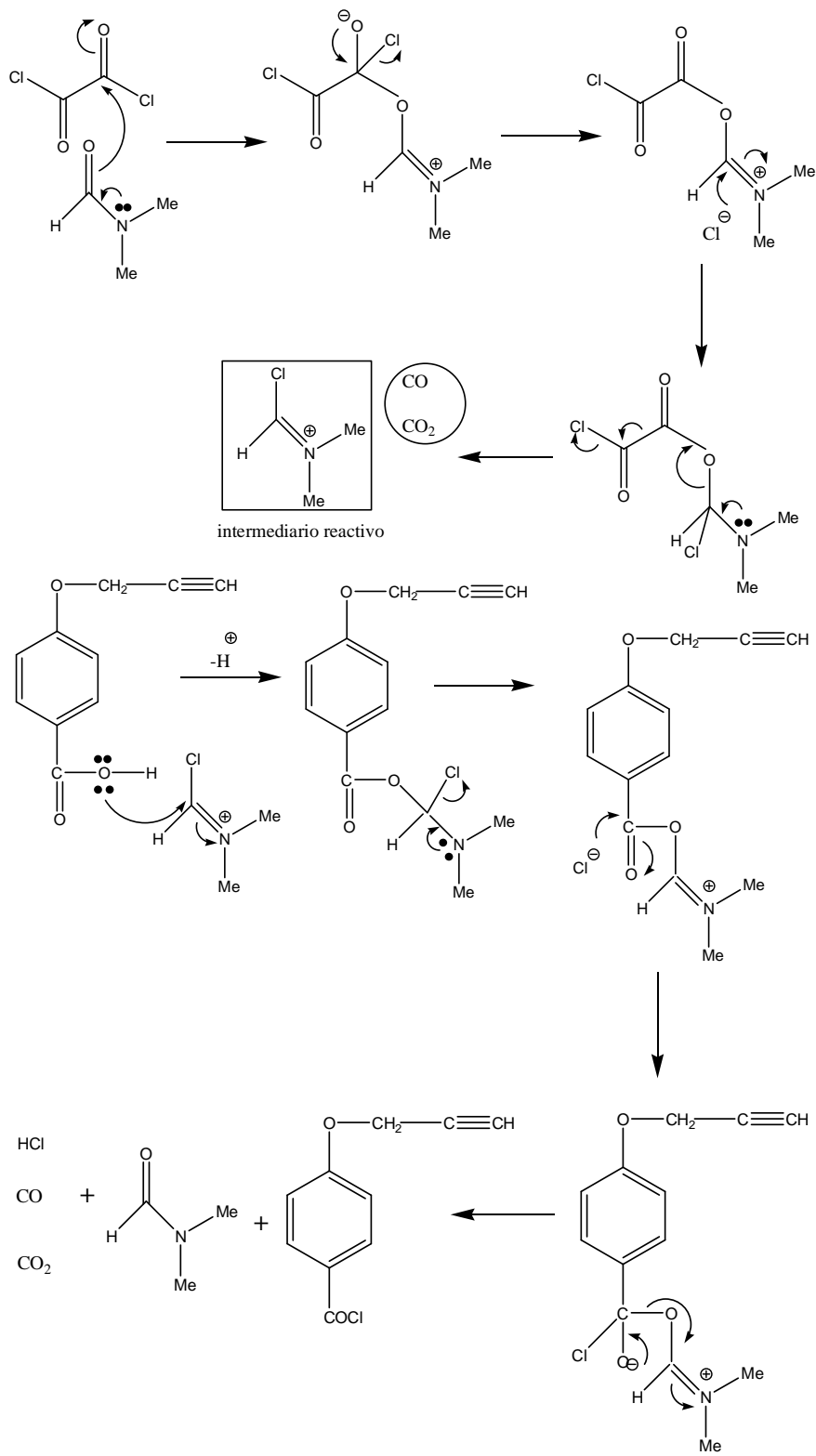


Figura 12. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 400MHz del compuesto **12**

Los cloruros de ácido se preparan a partir de los ácidos carboxílicos correspondientes mediante una variedad de reactivos. El cloruro de tionilo, SOCl_2 , y el cloruro de oxalilo (COCl_2) son los reactivos más convenientes porque producen productos secundarios gaseosos. ⁽¹²⁰⁾



Es por esta razón que se estableció el siguiente mecanismo de la reacción:



Esquema 6. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto **12**

IV.1.13 Síntesis del monómero: 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxietil]amino- 4'-nitrotolano, **13**

La síntesis del monómero 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxietil]amino- 4'-nitrotolano ⁽¹¹⁹⁾ se inició con cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo y el colorante **4** en $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y TEA; al término de la reacción el disolvente se evaporó obteniéndose un sólido naranja con un rendimiento del 83 %.

El monómero benzoato **13**, fue caracterizado por espectrometría de masas por la técnica de FAB^+ (Figura 13) en donde se puede observar una señal en 642 m/z que corresponde al ión molecular del compuesto **13**.

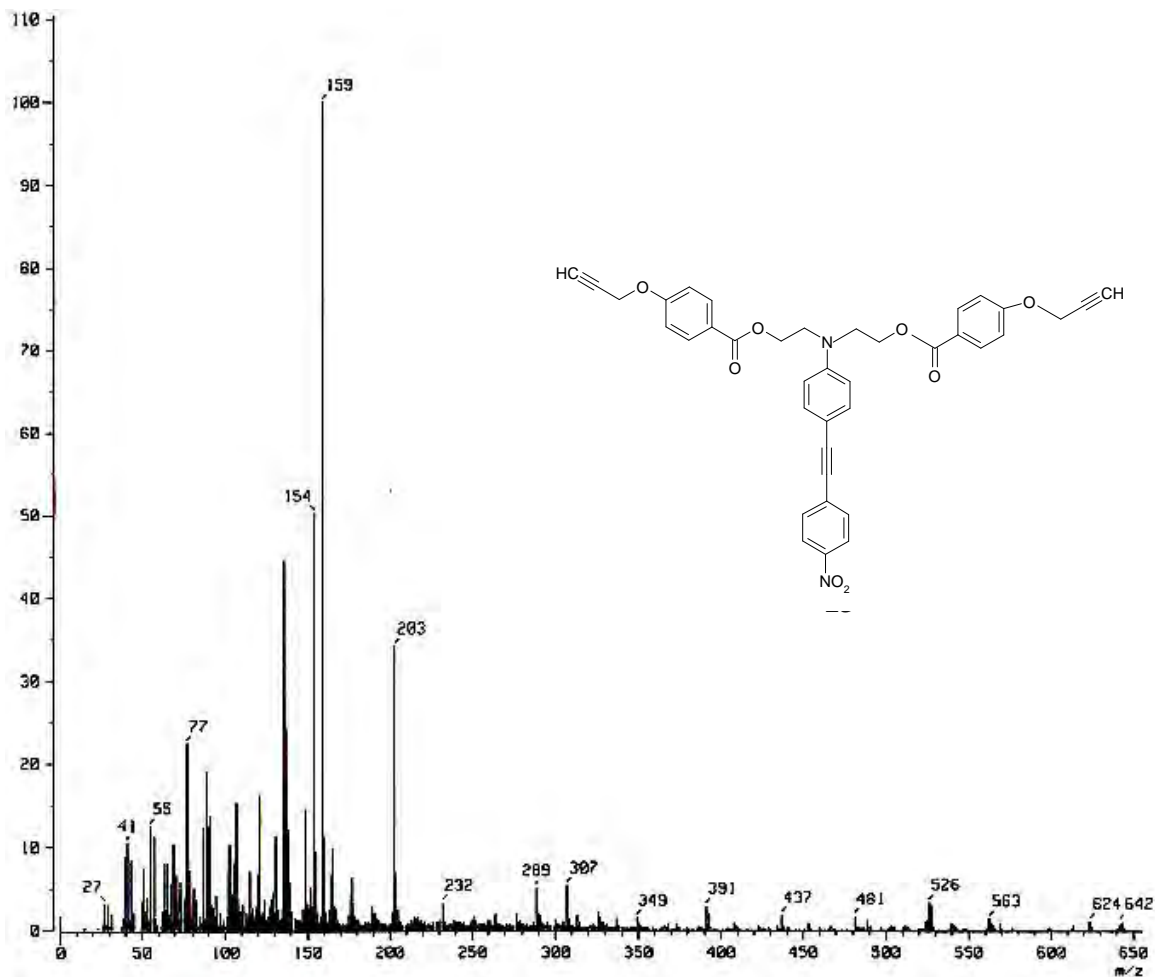
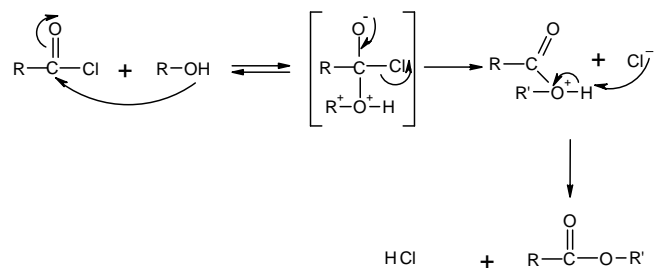
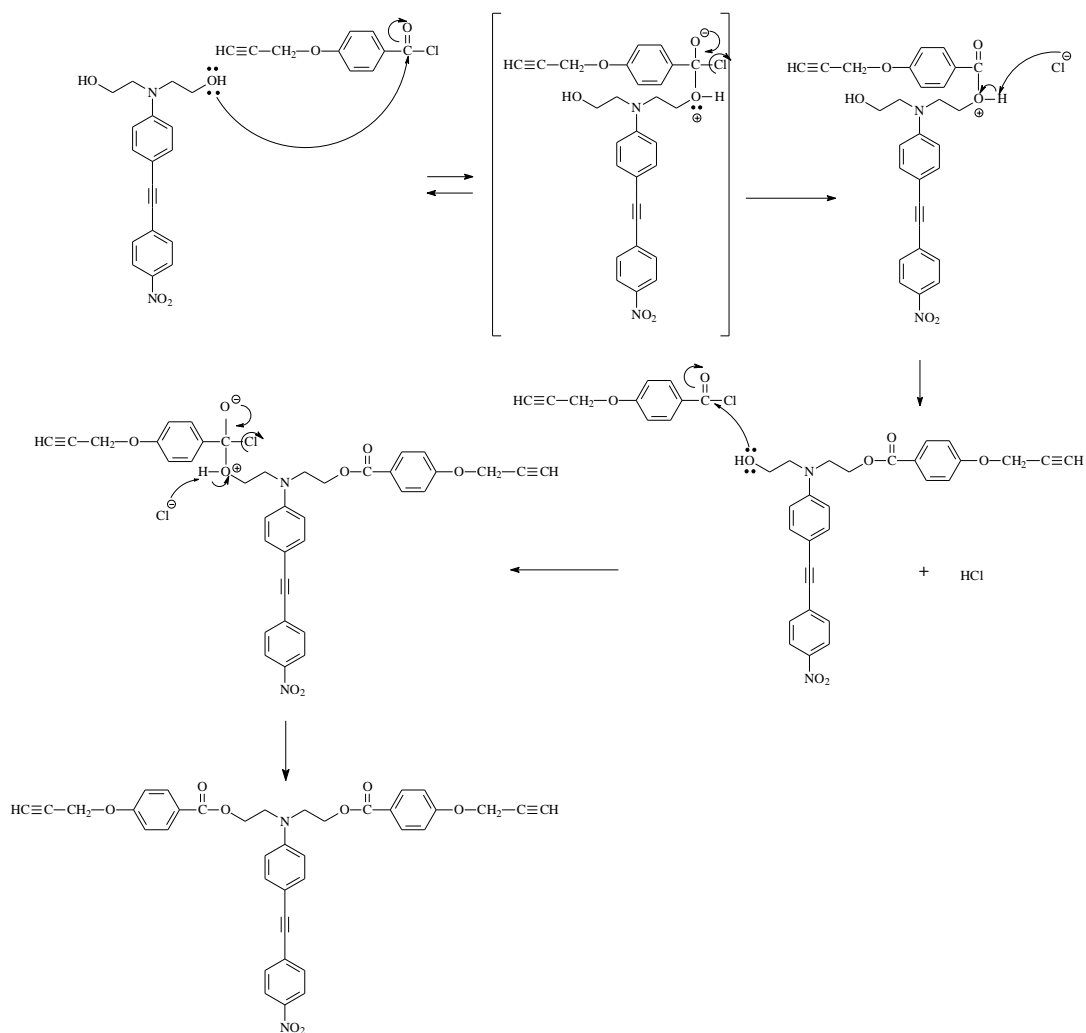


Figura 13. Espectro de Masas, (FAB^+) del compuesto **13**

El mecanismo de reacción se inicia con la adición del alcohol al grupo carbonilo electrofílico del cloruro de ácido, dando un intermediario tetraédrico. La eliminación del cloruro y la desprotonación forman el éster. (120)

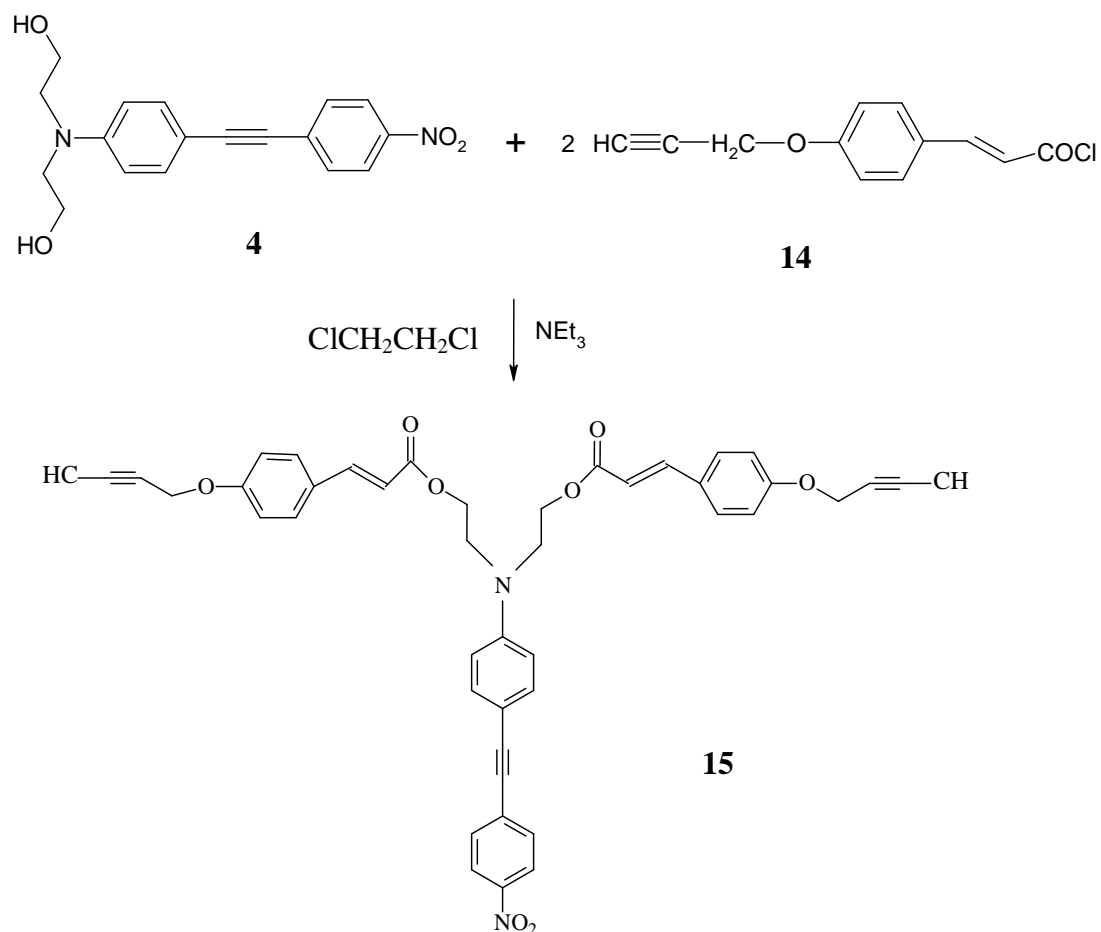


En nuestro caso, el mecanismo de reacción es el siguiente:



Esquema 7. Mecanismo de reacción para la formación del compuesto 13

El monómero **15** fue obtenido a partir del cromóforo **4** y del cloruro **14**. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis del monómero **15**

IV.1.14 Síntesis del cloruro *p*-propargiloxicinamoilo, **14**

La síntesis del cloruro de *p*-propargiloxicinamoilo ^(121,129) se realizó con un tratamiento del ácido *p*-propargiloxicinámico en diclorometano CH₂Cl₂ con cloruro de oxalilo (COCl)₂ y unas gotas de DMF. Obteniéndose un sólido de color blanco.

Debido a que este compuesto se hidroliza muy rápidamente no se realizó su caracterización. Sin embargo, la formación de este compuesto se confirmó cuando se empleó en la siguiente etapa de la síntesis.

IV.1.15 Síntesis del monómero: : 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamoiloxietil]amino-4'-nitrotolano, **15**

La síntesis del monómero 4-*N,N*-bis[2-(*p*-propargiloxi)cinamoiloxietil]amino-4'-nitrotolano **15**, ^(121,129) se inició con el cloruro de *p*-propargiloxicinamoilo, el colorante tolano **4** en dicloroetano (ClCH₂CH₂Cl) y TEA; al término de la reacción el disolvente se evaporó obteniéndose un sólido naranja con un rendimiento del 80 %.

El monómero **15** fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de carbono RMN ¹³C (Figura 15) en donde se pueden observar a 49.9, 56.2 y 61.7 ppm señales asignadas a los carbonos de los grupos CH₂ (C₁, C₆ y C₂), a 78.8 y 79.4 ppm señales asignadas a los acetilenos de la cadena principal (C₈ y C₇), a 89.7 una señal asignada a los carbonos del acetileno de la cadena lateral (C₉) y de 111.6 a 166.8 son señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos (C₁₇, C₁₅, C₁₂, C₄, C₂₀, C₁₀, C₁₈, C₁₁, C₁₆, C₁₉, C₅, C₂₁, C₁₄, C₁₃, C₃).

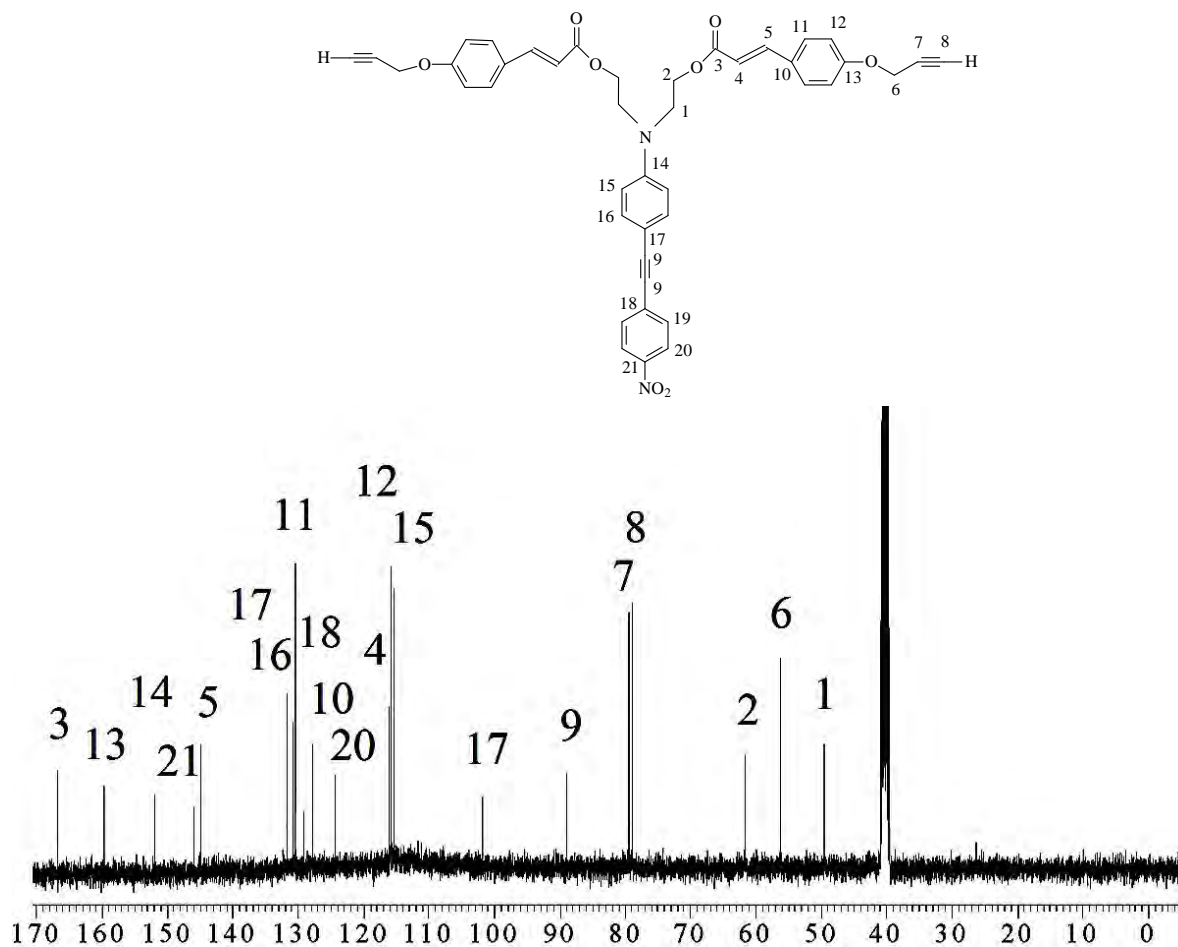
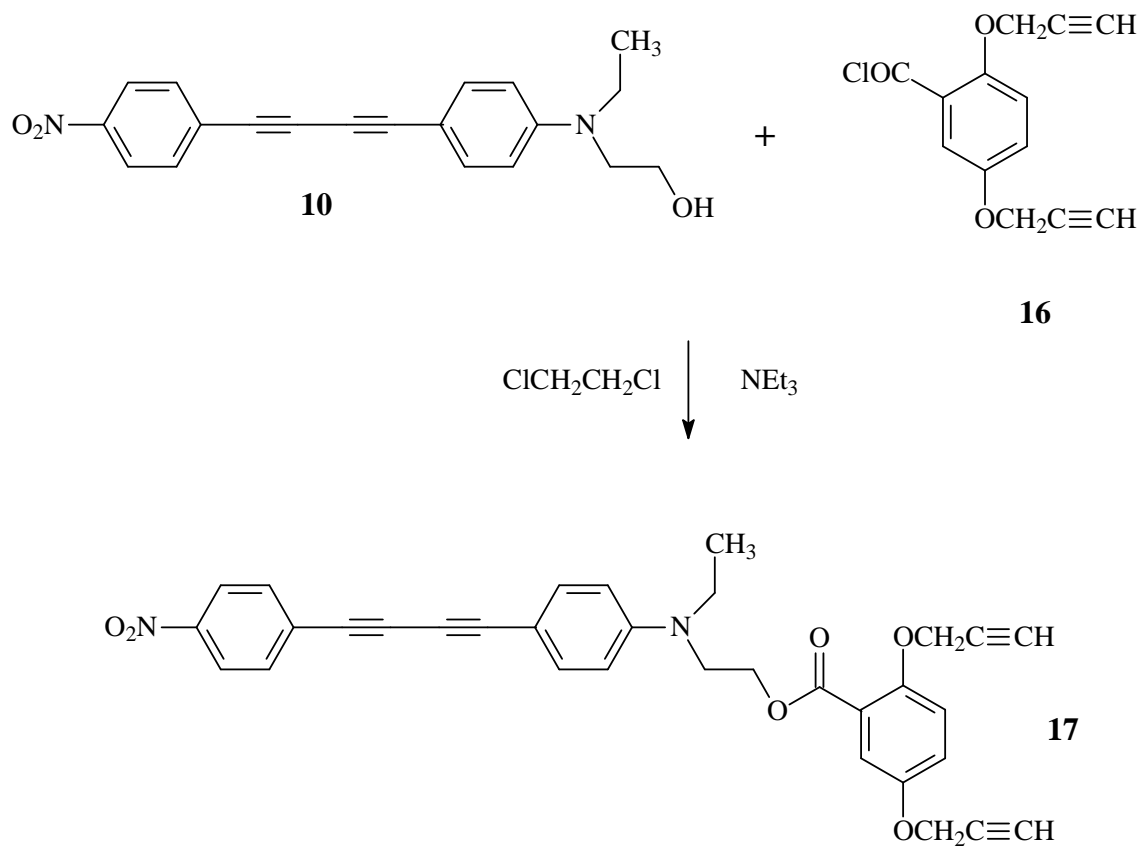


Figura 14. Espectro de ^{13}C RMN, DMSO-d₆, 100MHz del compuesto **15**

El monómero 17 fue obtenido a partir del cromóforo 10 y del cloruro 16. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 6)



Esquema 6. Síntesis del monómero **17**

IV.1.16 Síntesis del cloruro de 2,5-dipropargiloxibenzoilo **16**

La síntesis del cloruro de 2,5-dipropargiloxibenzoilo ⁽¹²²⁾ se realizó por tratamiento del ácido 2,5-dipropargiloxibenzoico en cloruro de metileno (CH_2Cl_2) con cloruro de oxalilo (COCl_2) y unas gotas de DMF, el producto obtenido después de evaporar el disolvente, fue un sólido de color blanco.

Debido a que este compuesto se hidroliza muy rápidamente, no se realizó su caracterización. Sin embargo la formación de este compuesto se confirmó cuando se empleó en la siguiente etapa de la síntesis.

IV.1.17 Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-N-etilanilinoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato, **17**

La síntesis del monómero 4-nitrofenilbutadiinil-4'-N-etilanoetil-2,5-dipropargiloxibenzoato, ⁽¹²²⁾ se inició con cloruro de 2,5-dipropargiloxibenzoilo **16** y el colorante diacetilénico 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxietilamino-difenilbutadiino **10** en dicloroetano y TEA; al término de la reacción el disolvente se evaporó obteniéndose un sólido naranja oscuro con un rendimiento del 90 %.

El monómero 2,5-dipropargiloxibenzoico **17** fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo FT-IR (Figura 15) en donde se pueden observar las dos bandas características de un acetileno terminal a 3287 y 2117 cm^{-1} y la banda característica de un acetileno protegido a 2199 cm^{-1} .

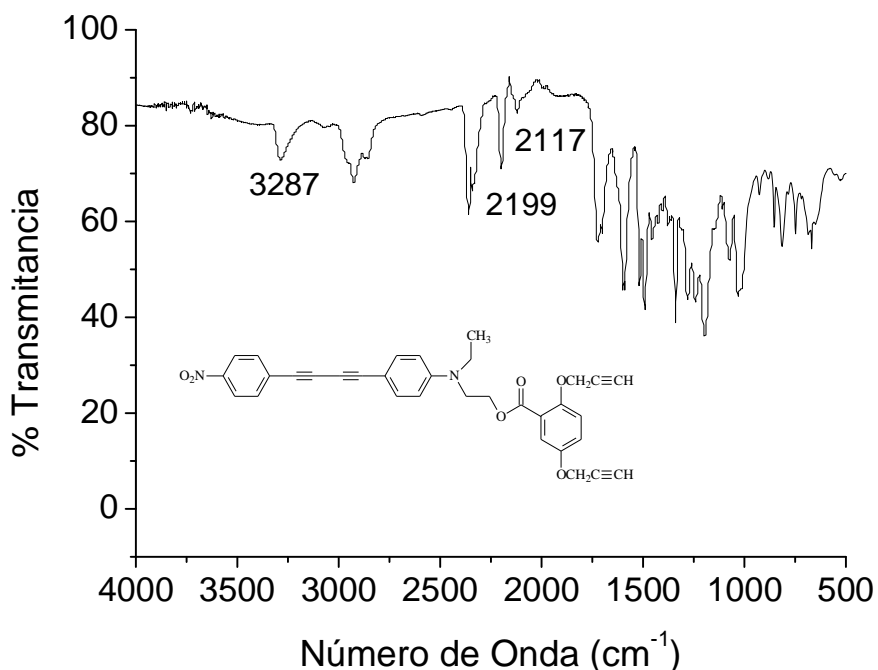
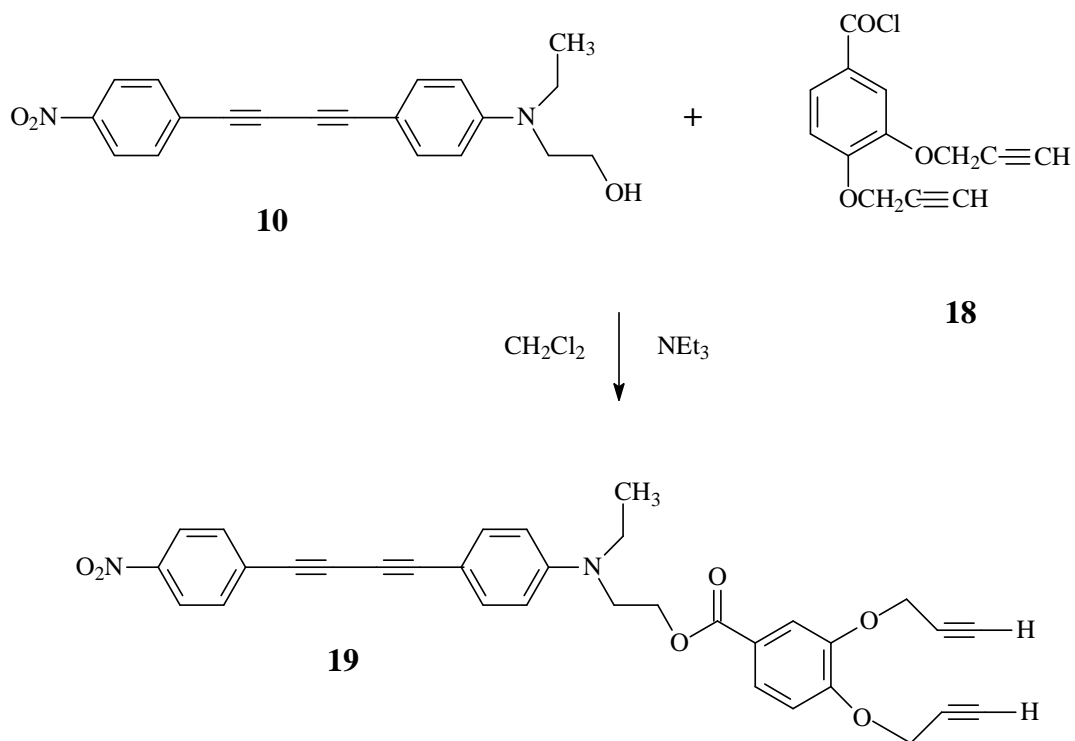


Figura 15. Espectro de FT-IR del compuesto **17**

El monómero **19** fue obtenido a partir del cromóforo **10** y del cloruro **18**. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis del monómero 19

IV.1.18 Síntesis del cloruro de 3,4-dipropargiloxibenzoilo, 18

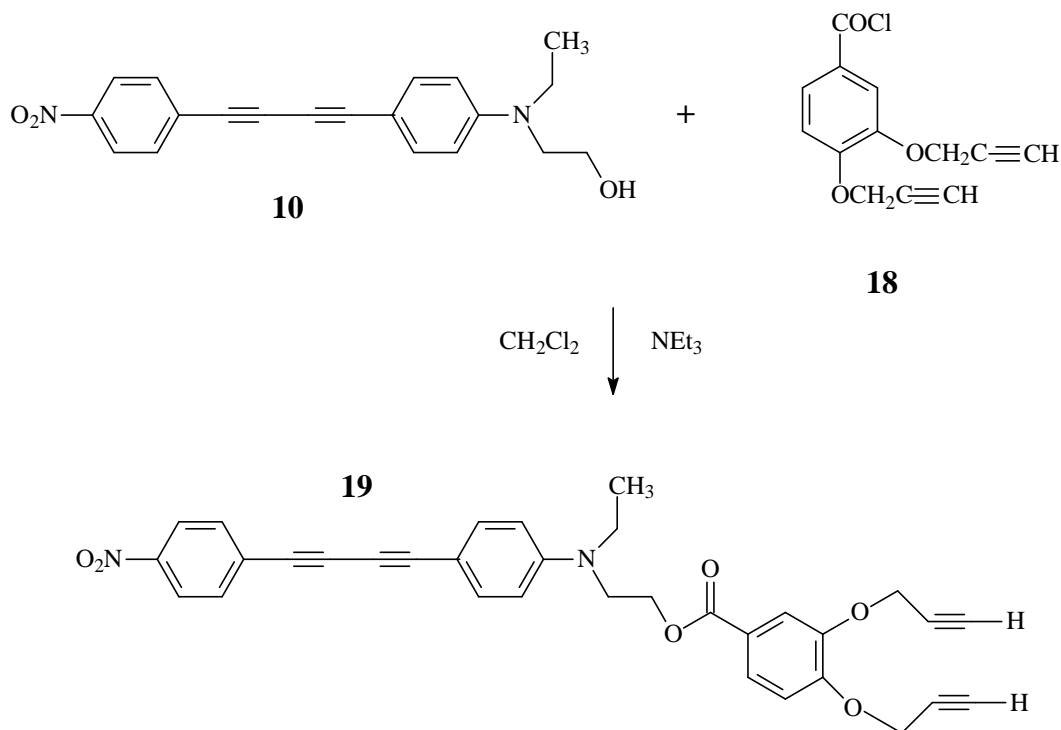
La síntesis del cloruro de 3,4-dipropargiloxibenzoilo ⁽¹²²⁾ se realizó por tratamiento del ácido 3,4-dipropargiloxibenzoico en CH_2Cl_2 con cloruro de oxalilo $(\text{COCl})_2$ y unas gotas de DMF, obteniéndose un sólido de color blanco.

Debido a que este compuesto se hidroliza muy rápidamente, no se realizó su caracterización. Sin embargo, la formación de este compuesto se confirmó cuando se empleó en la siguiente etapa de la síntesis.

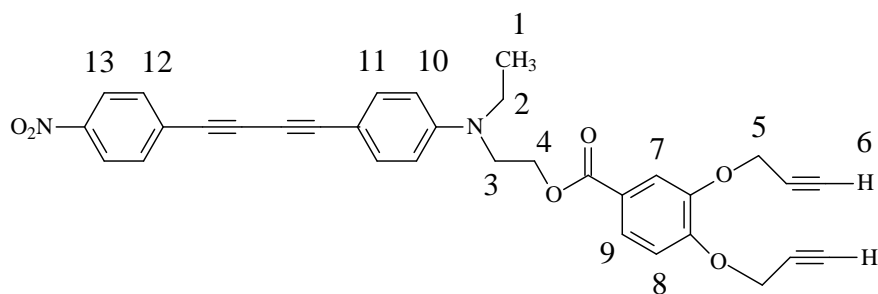
IV.1.19 Síntesis del Monómero: 4-nitrofenilbutadiinil-4'-N-etilaminoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato, 19

La síntesis del monómero 4-nitrofenilbutadiinil-4'-N-etilaminoetil-3,4-dipropargiloxibenzoato ⁽¹²²⁾ se inició con cloruro de 3,4-dipropargiloxibenzoilo 18 y el colorante diacetilénico 4-nitro-4'-N-etil,N-2-hidroxietilamino-difenilbutadiino 10 en

CH₂Cl₂ y TEA; al término de la reacción el disolvente se evaporó, obteniéndose un sólido naranja oscuro con un rendimiento del 80 %.



El monómero 3,4 dipropargiloxibenzoico **19**, se caracterizó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN ¹H (Figura 16) en donde se puede observar un triplete a 0.88 ppm que corresponde a un CH₃ (H₁), un singulete a 2.97 ppm asignado al hidrógeno de los grupos C≡H (H₆), un cuadruplete a 3.16 ppm, dos triplete y dos dobles a 3.96, a 4.57, a 4.90 y 4.93 respectivamente asignados a los hidrógenos de los grupos CH₂ (H₂, H₃, H₄, H₅, H₅). Un singulete a 7.47 ppm asignado al hidrógeno del anillo aromático (H₇). Se observan seis dobles a 6.54, a 6.85, a 7.23, a 7.41, a 7.74 y 8.31 ppm con constantes de acoplamiento *J*= 6.8, 8.8, 8.8, 8.8, 7.6 y 8.31 Hz respectivamente, correspondientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos (H₈, H₁₀, H₁₁, H₉, H₁₂, H₁₃).



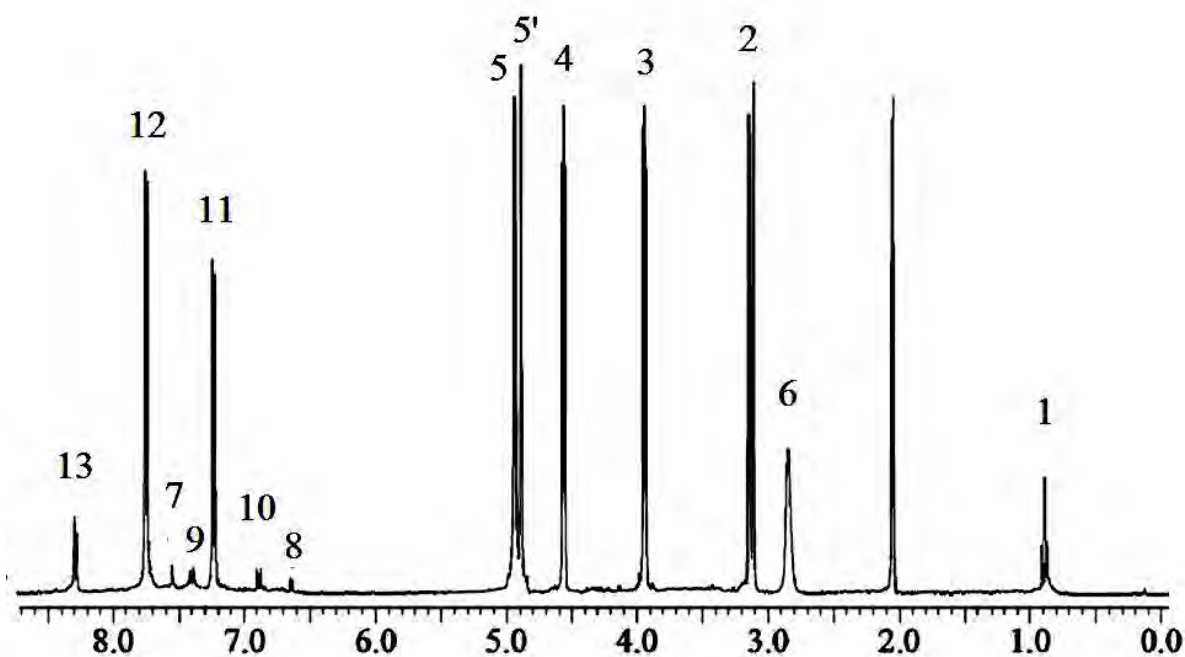
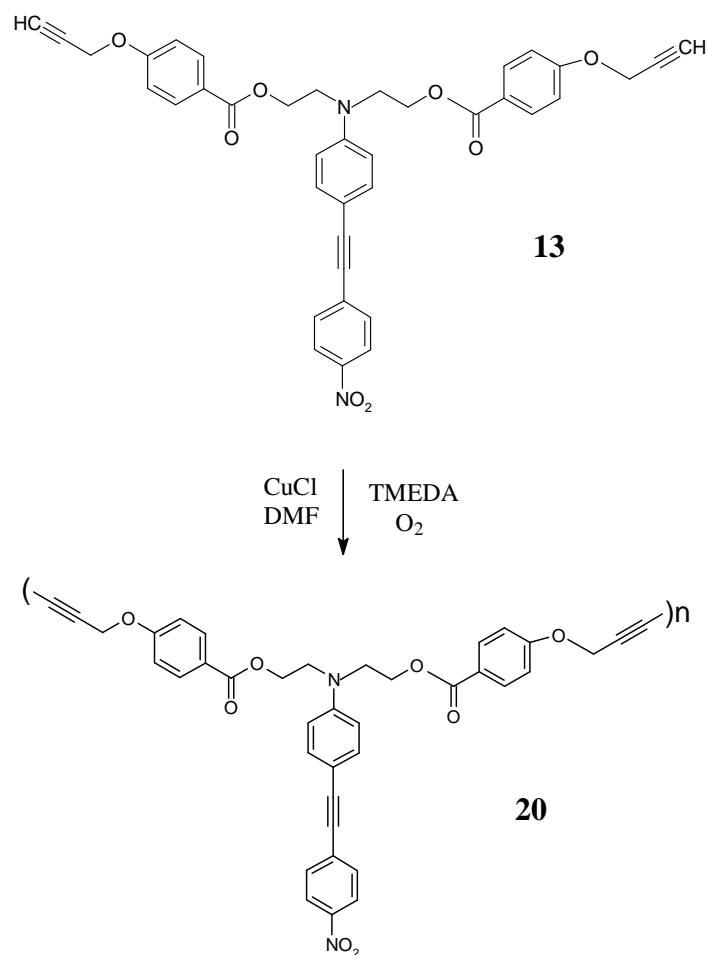


Figura 16. Espectro de ^1H RMN, Acetona d-6, 400MHz del compuesto **19**

Tercera Parte: Síntesis de los Polímeros

IV.1.20 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminotolano, **20**. (Polibentol)

El polímero **20** poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidibenzoato ^(10,119) fue obtenido a partir del monómero **13** en DMF, usando como catalizador el CuCl, con TMEDA y como agente oxidante O₂, por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo; al término de la reacción, cuando ya no hay un aumento en la viscosidad, el producto se reprecipitó de MeOH, obteniéndose un polvo color amarillo oscuro con un rendimiento del 93 %. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis del polímero 20

El polímero **20** se caracterizó empleando la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), usando como referencia un polimetilmetacrilato de peso molecular conocido; el valor obtenido para el polímero **20** fue de 4809 con una polidispersidad de 1.121. También se realizó la caracterización por espectroscopia de infrarrojo FTIR. En el espectro se puede observar la banda de absorción característica de las vibraciones del grupo (C≡C) a 2206 cm⁻¹, lo cual indica que los grupos de acetileno terminales pasaron a ser diacetilenos centrales debido a la polimerización por el acoplamiento oxidativo.

En el espectro de ¹H NMR se observó la ausencia del singulete de los hidrógenos del acetileno que se encontraba a 3.03 ppm (C≡H), lo cual indicó que todos los hidrógenos acetilénicos habían reaccionado (Figura 17).

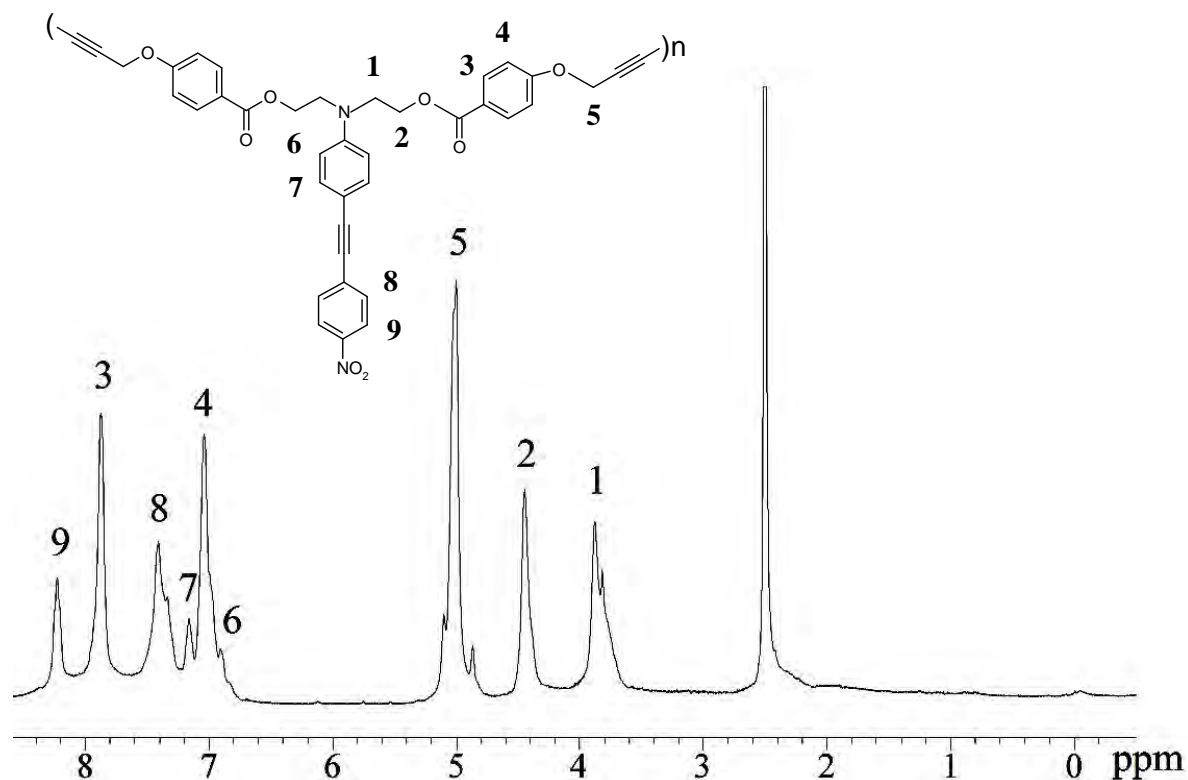
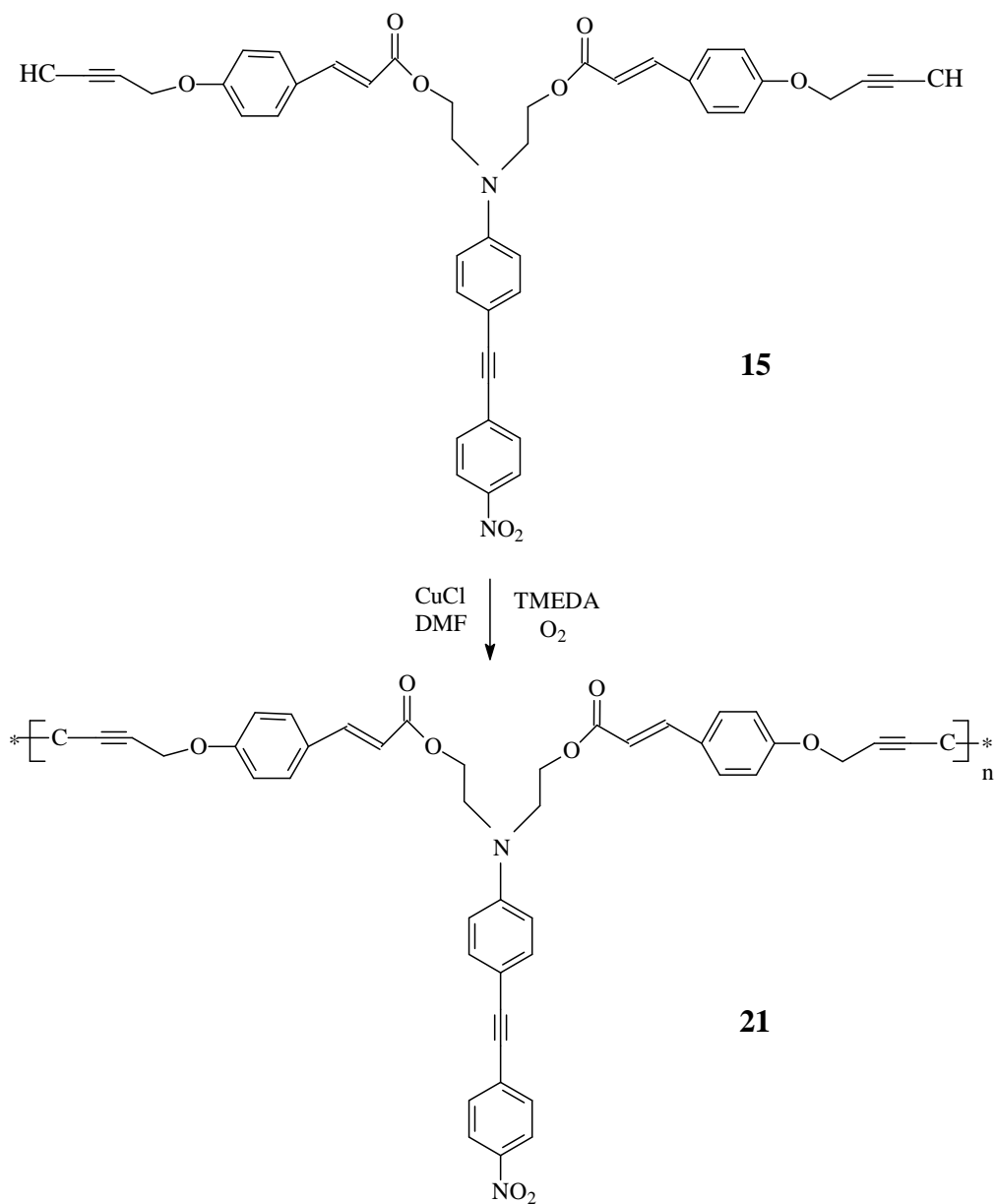


Figura 17. Espectro de ^1H RMN, DMSO- d_6 , 400MHz del polímero **20**

IV.1.21 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato, que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N,N*-dietanolaminotolano, **21**. (Policintol)

El polímero **21** poli(hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxidicinamato, ^(10,121,129) fue obtenido a partir del monómero **15**, en DMF, usando como catalizador el CuCl, la base TMEDA y como agente oxidante O₂; al término de la reacción, cuando ya no hay un aumento en la viscosidad, el producto se reprecipitó de MeOH, obteniéndose un polvo color amarillo oscuro con un rendimiento del 90 %. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis. (Esquema 9)



Esquema 9. Síntesis del polímero 21

El polímero **21** se caracterizó empleando la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), usando como referencia a un polimetilmetacrilato de peso molecular conocido. El valor obtenido para el polímero **21** fue de 5364 con una polidispersidad de 1.128. También se realizó la caracterización por espectroscopia de infrarrojo FTIR, en el espectro se puede observar la banda característica de absorción de las vibraciones del grupo (C≡C) a 2160 cm⁻¹, lo cual indica que todos los grupos de acetilenos terminales pasaron a ser diacetilenos centrales debido a la polimerización por el acoplamiento oxidativo.

En el espectro de ^1H NMR se observó la ausencia del singlete asignado a los hidrógenos del acetileno el cual se encontraba a 2.49 ppm ($\text{C}\equiv\text{H}$), lo cual nos indica que todos los hidrógenos acetileno habían reaccionado.

En el espectro de ^{13}C RMN (Figura 17) se pueden observar a 55.8, 59.0 y 65.6 ppm señales asignadas a los carbonos de los grupos CH_2 (C_1 , C_6 y C_2), a 70.0 y 75.7 ppm señales asignadas a los acetileno de la cadena principal (C_8 y C_7), a 89.7, una señal asignada a los carbonos del acetileno de la cadena lateral (C_9) y de 111.2 a 166.3 las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos (C_{17} , C_{15} , C_{12} , C_4 , C_{20} , C_{10} , C_{18} , C_{11} , C_{16} , C_{19} , C_5 , C_{21} , C_{14} , C_{13} , C_3).

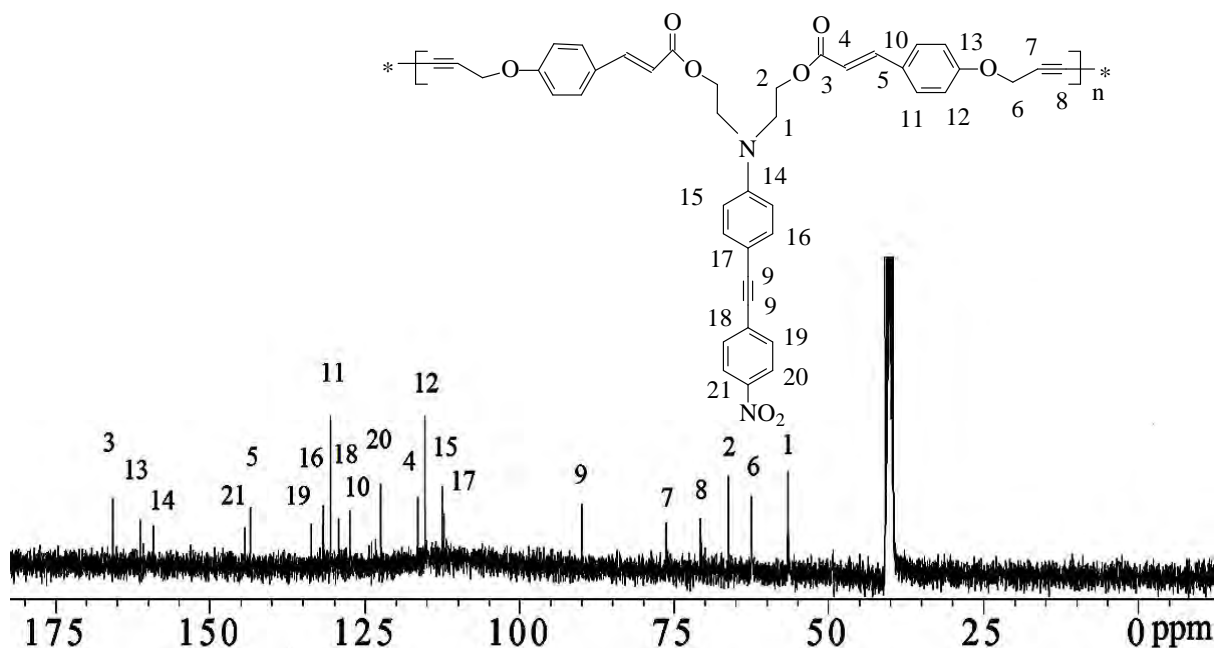
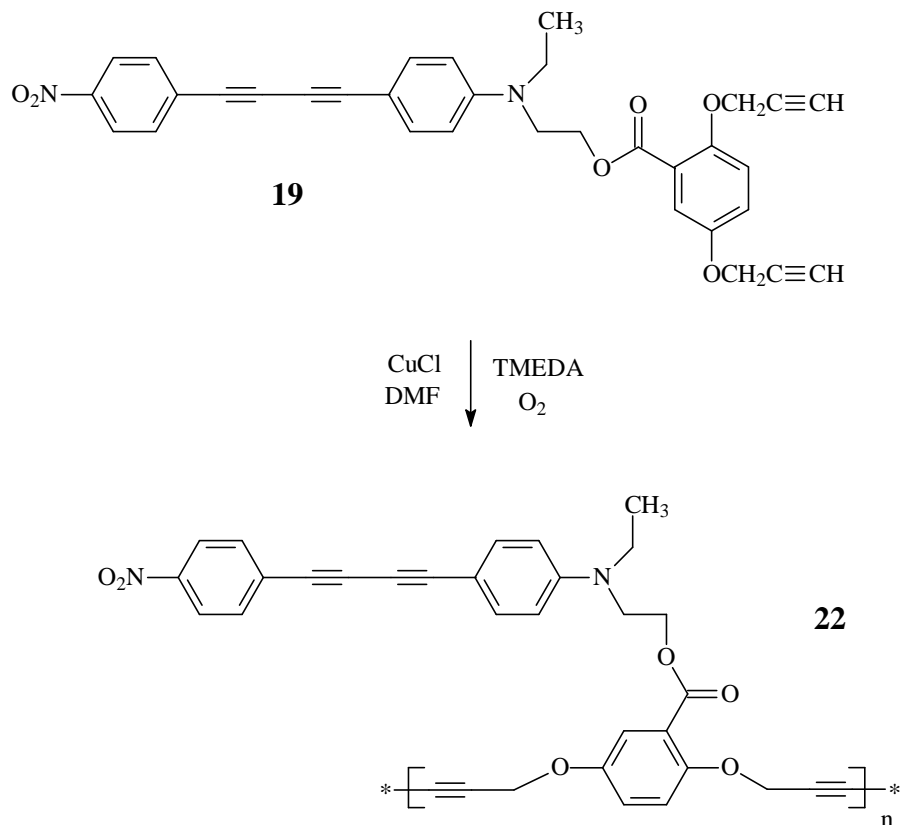


Figura 18. Espectro de ^{13}C RMN, DMSO- d_6 , 100MHz del polímero **21**

IV.1.22 Síntesis del poli(hexa-2,4-diinilenen-1,6-dioxi-benzoato, que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-*N*-etil, *N*-2-hidroxi-etilamino-difenilbutadiino, **22**. (Polímero 2,5)

El polímero **22** poli(hexa-2,4-diinilenen-1,6-dioxi-benzoato ⁽¹²²⁾ fue obtenido a partir del monómero **19**, en DMF, usando como catalizador el CuCl, la base TMEDA y como agente oxidante O_2 ; al término de la reacción, cuando ya no hay un aumento en la viscosidad, el producto se

reprecipitó de MeOH, obteniéndose un polvo color amarillo oscuro con un rendimiento del 99 %. De acuerdo al siguiente esquema de síntesis (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis del polímero 22

El polímero **22** se caracterizó empleando la técnica de GPC (cromatografía de permeación en gel) usando como referencia al polimetilmetacrilato de peso molecular conocido, el valor obtenido para el polímero **22** fue de 12,560 con una polidispersidad de 1.548.

También se realizó la caracterización por espectroscopia de Infrarrojo FTIR, en el espectro se puede observar la banda característica de absorción de un acetileno con vibraciones del grupo ($\text{C}\equiv\text{C}$) a 2197 cm^{-1} , lo cual nos indica que todos los grupos de acetilenos terminales se convirtieron en diacetilenos debido a la polimerización por un acoplamiento oxidativo (Figura 19).

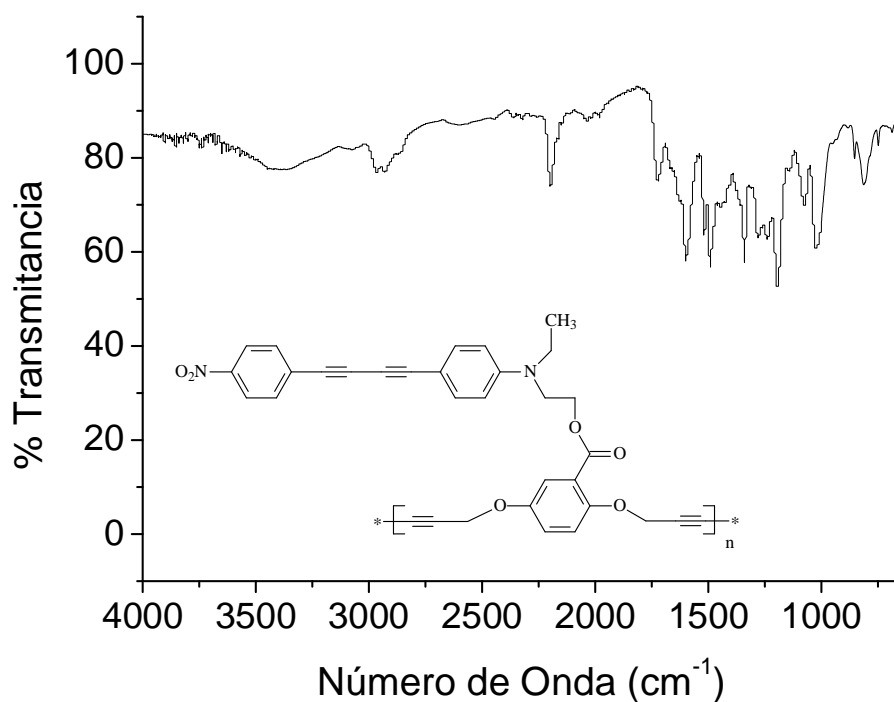


Figura 19. Espectro de IR del polímero **22**

En el espectro de ^1H NMR se observó la ausencia del singlete asignado a los hidrógenos del acetileno el cual se encontraba a 2.97, 2.98 ppm ($\text{C}\equiv\text{H}$), lo cual nos indica que todos los hidrógenos acetilénicos habían reaccionaron.

Una vez obtenidos, purificados y caracterizados los polímeros por RMN de ^1H , ^{13}C , UV, IR se procedió a determinar sus propiedades físico-químicas.

Cuarta Parte: Determinación de propiedades Térmicas por TGA, DSC y TMA

IV.2.1 Polímero benzoato, 20 (Polibentol)

En el termograma de calorimetría diferencial de barrido del polímero **20** (Figura 21) se observa la temperatura de transición vítrea (T_g) a 115 °C. Sin embargo, mediante el

análisis termogravimétrico (TMA) (Figura 20), la Tg obtenida fue a 98 °C; esta técnica permite observar de forma mas precisa la transición vítrea Tg. Por TGA se observa que a una temperatura a 243 °C se pierde el 10 % de su peso, a 400 °C una pérdida aproximadamente del 50 %, y a 600 °C una perdida de otros 10 % aproximadamente.

El termograma de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Figura 21) también mostró que el polímero presenta una reacción exotérmica que se inició alrededor de 140 °C, que corresponde al entrecruzamiento de los diacetilenos de la cadena principal, alcanzando un valor máximo a 190 °C. El comienzo de la reacción exotérmica es atribuido a reacciones de entrecruzamiento.

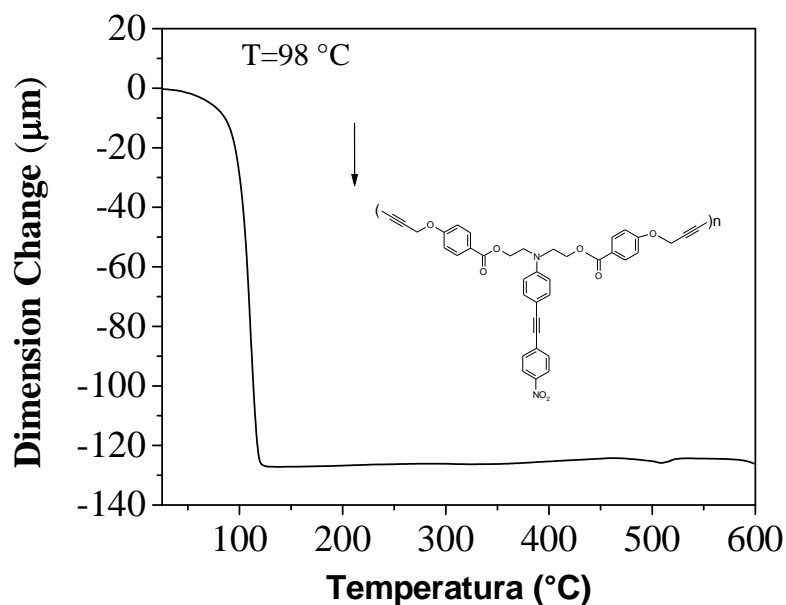


Figura 20. Termograma de TMA del polímero 20

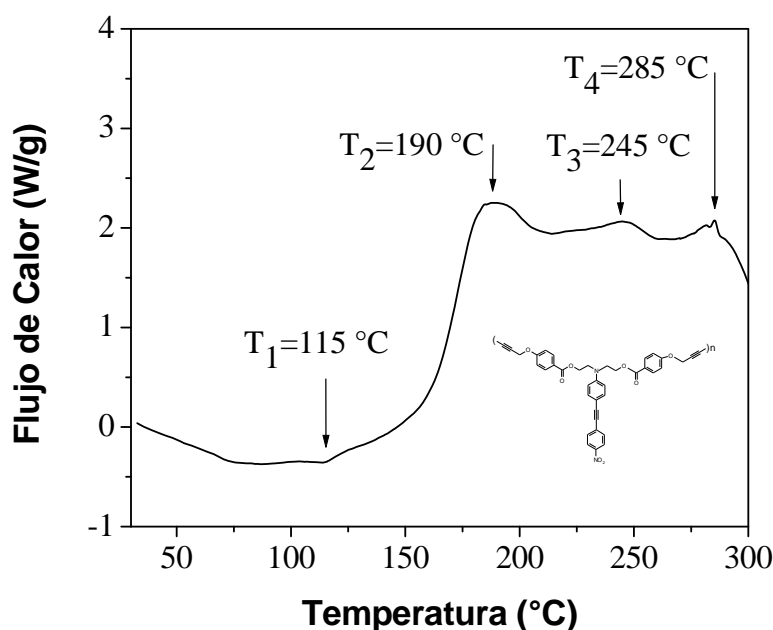


Figura 21. Termograma de DSC del polímero **20**

IV.2.2 Polímero cinamato **21** (Policintol)

El termograma de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del polímero **21** muestra la temperatura de transición vítrea (T_g) a 155 °C. Sin embargo, mediante el análisis termomecánico (TMA) (Figura 23), la T_g obtenida fue a 160 °C. En el termograma de análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 22) se observa que a 250 °C, hay una pérdida de 10 % de su peso debido a la pérdida del disolvente remanente. Posteriormente se observa que a 400 °C se tiene una pérdida aproximadamente del 50 %.

El termograma de calorimetría diferencial de barrido (DSC), también mostró que el polímero presenta una reacción exotérmica a 180 °C, que corresponde al entrecruzamiento de los diacetilenos de la cadena principal, alcanzando un valor máximo a 245 °C. Otra reacción exotérmica se observa a temperaturas de más de 350 °C. El comienzo de la reacción exotérmica ocurrió mucho antes de que cualquier pérdida significativa de peso de degradación que se observa en el TGA, y es atribuido a reacciones de entrecruzamiento de los grupos diacetilenos presentes en el polímero.

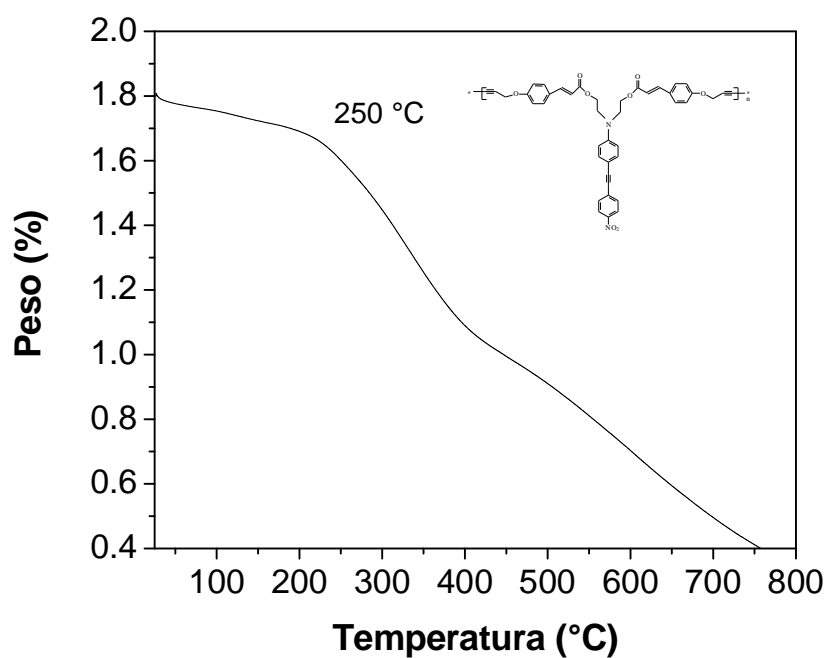


Figura 22. Termograma de TGA del polímero **21**

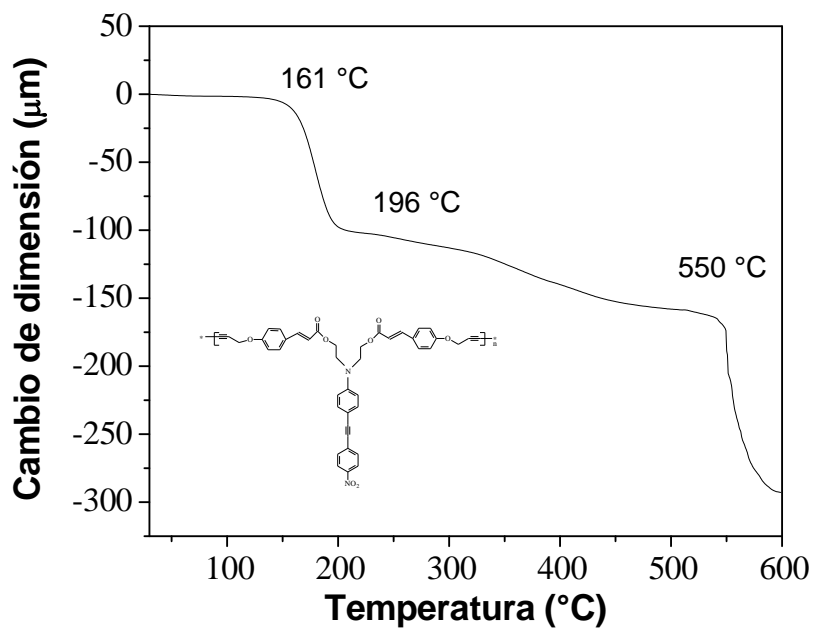


Figura 23. Termograma de TMA del polímero **21**

IV.2.3 Polímero 22 (Polímero 2,5)

En el termograma de análisis diferencial de barrido (DSC) del polímero **22** se observa la temperatura de transición vítrea (T_g) a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, mediante el análisis de TMA (Figura 24), se obtiene un valor de T_g a $105\text{ }^\circ\text{C}$. También por análisis termogravimétrico (TGA) se observó que a $280\text{ }^\circ\text{C}$ comienza una pérdida de 10% , y a $400\text{ }^\circ\text{C}$ una pérdida del 50% de su peso aproximadamente. El termograma de DSC también mostró que el polímero presenta una reacción exotérmica que se inició alrededor de $140\text{ }^\circ\text{C}$, que se debe al entrecruzamiento de los grupos diacetilénicos de la cadena principal, alcanzando un valor máximo a los $195\text{ }^\circ\text{C}$, la reacción exotérmica también se presenta a temperaturas de más de $225\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 25). Esto es comúnmente observado en la mayoría de los polímeros cuyas cadenas principales consisten de grupos hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi y una estructura altamente reticulada. ^(119,127,128)

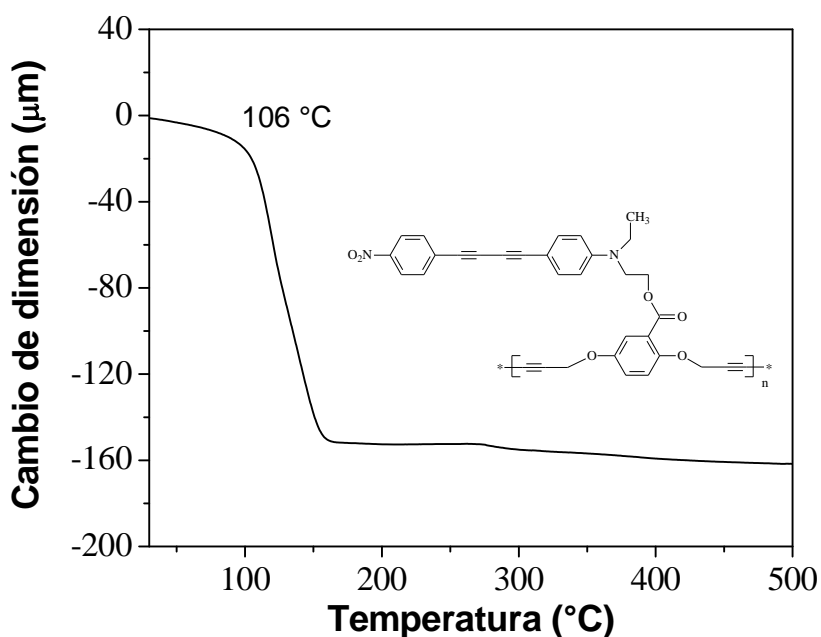


Figura 24. Termograma de TMA del polímero **22**

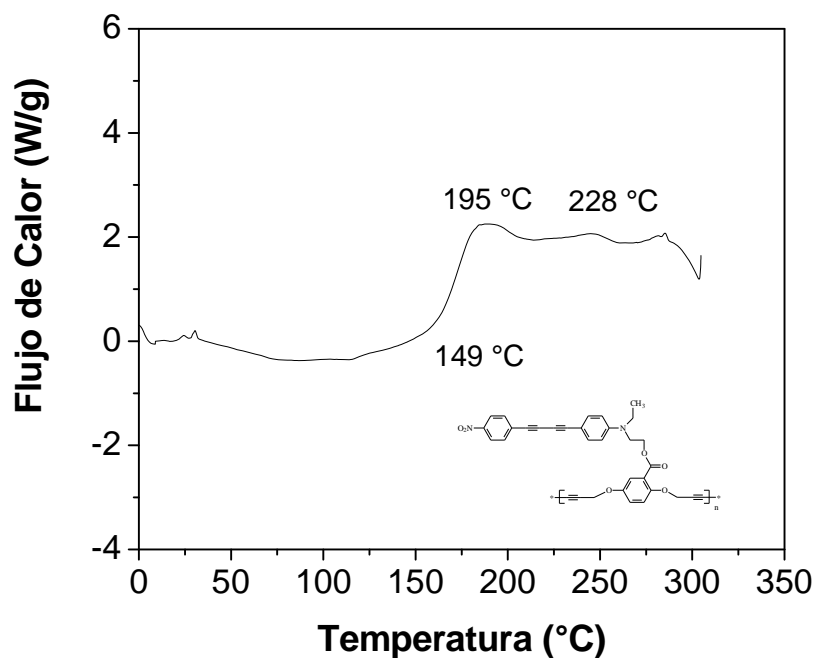


Figura 25. Termograma de DSC del polímero **22**

Quinta parte

IV.3.1 Determinación de las propiedades en óptica no lineal de tercer orden del polímero **22**

El comportamiento típico de datos obtenidos por la técnica de Z-scan se muestra en la Figura 26. El valor de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ que fue determinado de una película para el polímero **22** a 1064 nm. Se encontró que fue de $-4,5 \pm 1 \times 10^{-10}$ esu. La susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ de la película irradiada con luz UV durante 30 minutos a 120 °C, fue de $-6,7 \pm 1 \times 10^{-10}$ esu, la finalidad de irradiar la película fue entrecruzar las cadenas de los diacetilenos y así aumentar la conjugación del polímero y por consiguiente obtener un mayor valor de $\chi^{(3)}$.

Estos valores se consideran muy altos para sistemas orgánicos conjugados comunes, en comparación con los valores de los polímeros altamente conjugados como polidiacetilenos y politiofenos, cuya $\chi^{(3)}$ son del orden de 10^{-12} esu. ⁽²⁰⁾ El valor de $\chi^{(3)}$ de

este polímero surge del grupo conjugado discreto de los polímeros (diacetileno del cromóforo), cuya concentración es alta, 58% w/w. El polímero también contiene cantidades sustanciales de radicales, y esto podría aumentar el valor de $\chi^{(3)}$. Hay algunas discusiones sobre los efectos de los polímeros con estructura abierta y en los polímeros que contienen spines, sobre las propiedades en ONL-3, y se dice que las propiedades ONL-3 se mejoran. (124-126) Sin embargo, algunos polímeros que contienen grupos conjugados discretos son conocidos por poseer valores de $\chi^{(3)}$ de un orden de 10^{-10} esu. (72,73,94) Para el caso de nuestro polímero, se esperaba que las películas irradiadas con luz UV a 140 °C tuvieran un coeficiente de ONL-3 mucho más alto, debido a la reacción de los cromóforos diacetilénicos por la expansión de la conjugación, como se muestra en la Figura 26. Sin embargo, la medición de ONL-3 no podía ser llevada a cabo para las películas calentadas a más de 140 °C ya que se formaban muchas micro-grietas por la contracción del volumen de la película causadas por un denso entrecruzamiento de los grupos hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi de las cadenas principales, Las grietas fueron observadas por medio de microscopia óptica.

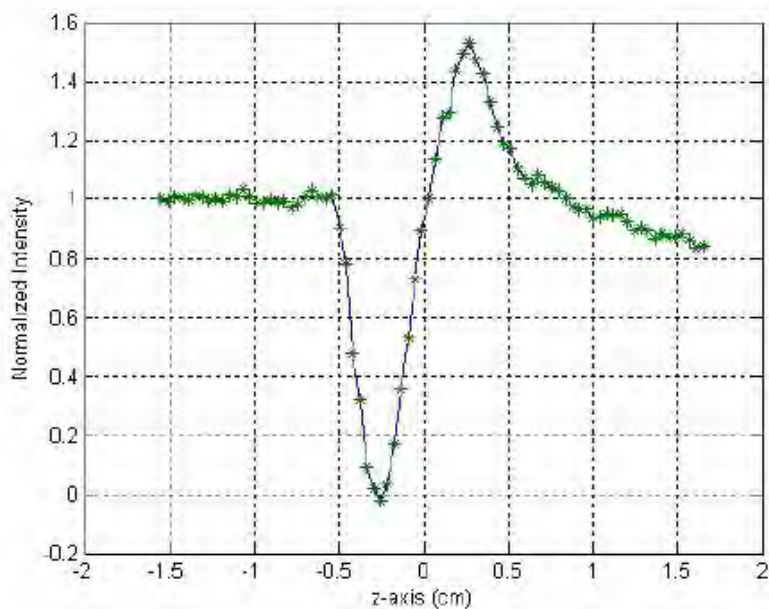


Figura 26. Apertura cerrada en Z-scan del polímero **22** calentado a 120 °C con irradiación UV

Sexta parte

IV.4.1 Determinación del espectro resonancia paramagnética electrónica (RPE) para el polímero 22

La muestra de RPE se preparó en un tubo con argón y luego se tapó. Para poder determinar la formación de radicales libres en el polímero, se realizaron experimentos de resonancia paramagnética electrónica (RPE). Debido a que los radicales libres no se pueden observar a temperatura ambiente; nuestras investigaciones se iniciaron calentando el polímero **22** hasta alrededor de 140 °C. El polímero caliente muestra dos tipos de radicales libres por (RPE), uno formado por la reacción de entrecruzamiento de la cadena principal hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi y otro radical del cromóforo aromático diacetileno. Se sabe que los polímeros amorfos que contienen diacetilenos alifáticos y grupos hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi, se entrecruzan a veces a temperatura ambiente (Figura 27).⁽¹³³⁾

Señales de RPE del polímero por efecto del calentamiento

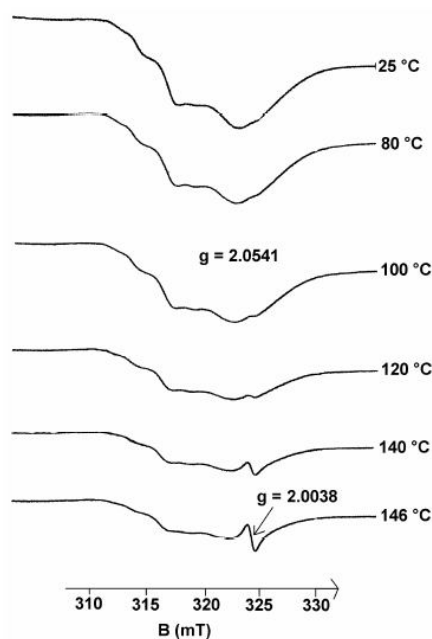


Figura 27

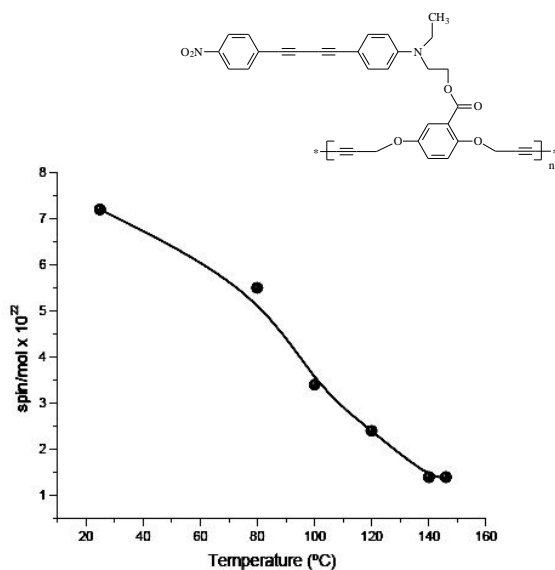


Figura 28

Figura 27 Efecto del calentamiento en las señales del espectro de RPE; **Figura 28** Decremento en el número de spines en función de la temperatura observado en el espectro de RPE con base en el peso molecular del monómero

Los espectros de RPE para el polímero **22** se muestran en la Figura 27 y los cambios en el número de spines con respecto a la variación de la temperatura se muestran en la Figura 28. Para nuestro caso en particular, el polímero **22** presentó la formación de radicales a temperatura ambiente incluso antes de ser calentado. Los espectros se tomaron varios días después de que se preparó el polímero, por lo que se cree que los radicales se habían formado durante este período por efecto de la luz visible. Las señales anchas a temperatura ambiente se deben a la formación de radicales por la reacción de los grupos de la cadena principal hexa-2,4- diinilen. ⁽¹³³⁾ La luz de la habitación podría haber sido la causa de la reacción. Se sabe que los polímeros amorfos que contienen diacetilenos alifáticos y grupos hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi, algunas veces se entrecruzan incluso a temperatura ambiente. ⁽¹³³⁾ Sin embargo, los radicales generalmente no son observados por RPE a temperatura ambiente, porque no son estables a menos que sean atrapados e inmovilizados en sólidos. Por tanto, estos radicales podrían estar atrapados en el polímero sólido o estabilizados por los grupos diacetilenos aromáticos y es por esa razón que pueden ser observados en el espectro de RPE. La estabilización transitoria de los radicales de diacetilenos aromáticos, es conocida a través de la polimerización por radicales libres de monómeros de vinilo en la presencia de diacetilenos aromáticos. ^(134, 135)

Esto significa que los radicales se pueden estabilizar por los diacetilenos aromáticos y pueden ser detectados por RPE (Figura 29). Las señales son de los diacetilenos de la cadena principal y la señal aguda que aparece encima de 100 ° C es de los diradicales oligoméricos estables de los diacetilenos aromáticos (Figura 27), la disminución en el número de radicales con el aumento de la temperatura, es probablemente debido a la recombinación del radical como puede ser observado en la Figura 28. Esta desaparición de los radicales se debe principalmente a los grupos de hexadiinilen alifáticos. El pico nuevo que aparece por encima de 100 °C se debe a los radicales formados por la reacción entre los diacetilenos unidos a los anillos aromáticos y el valor de g de 2,0038 es causado por el sistema altamente conjugado y estabilizado por los radicales de carbono. La señal de RPE por

encima de 140 °C, es una señal típica de diradicales estables de las cadenas oligoméricas diacetilénicas aromáticas, (Figura 30).⁽¹³⁶⁻¹³⁸⁾

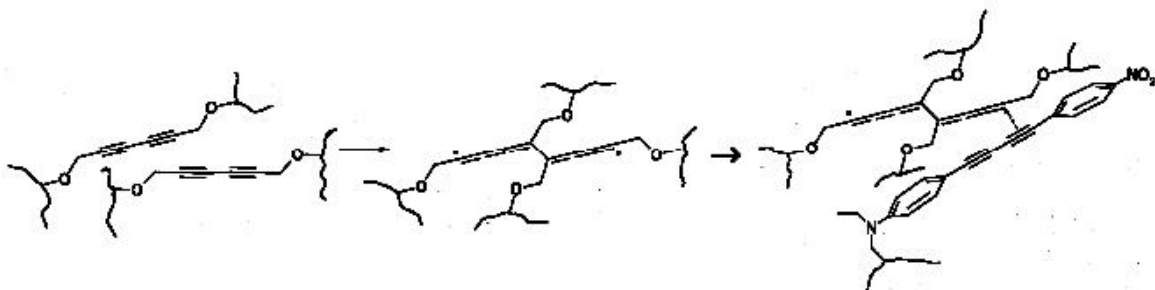


Figura 29. Entrecruzamiento de los grupos hexa-2,4-butadienil-1,6-dioxi y la estabilización del resultado de los radicales del diacetileno del cromóforo.

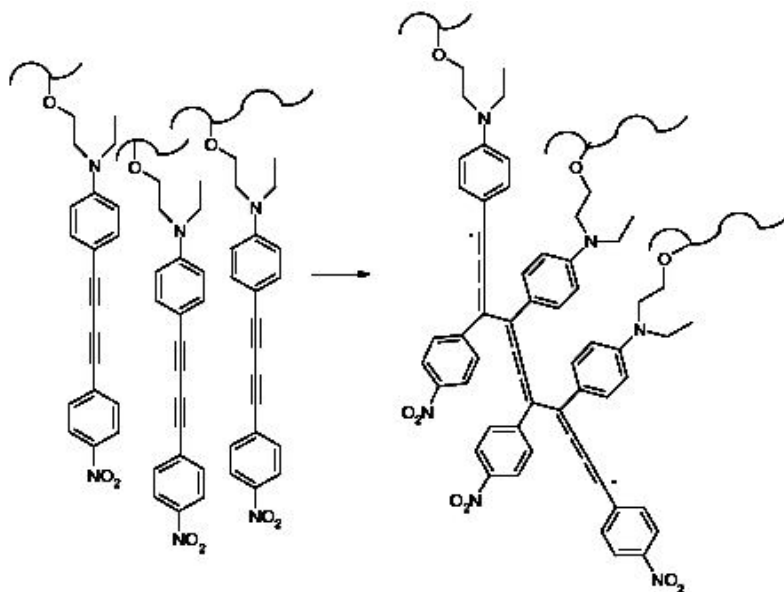


Figura 30. Oligomerización del diacetileno aromático del cromóforo en el polímero

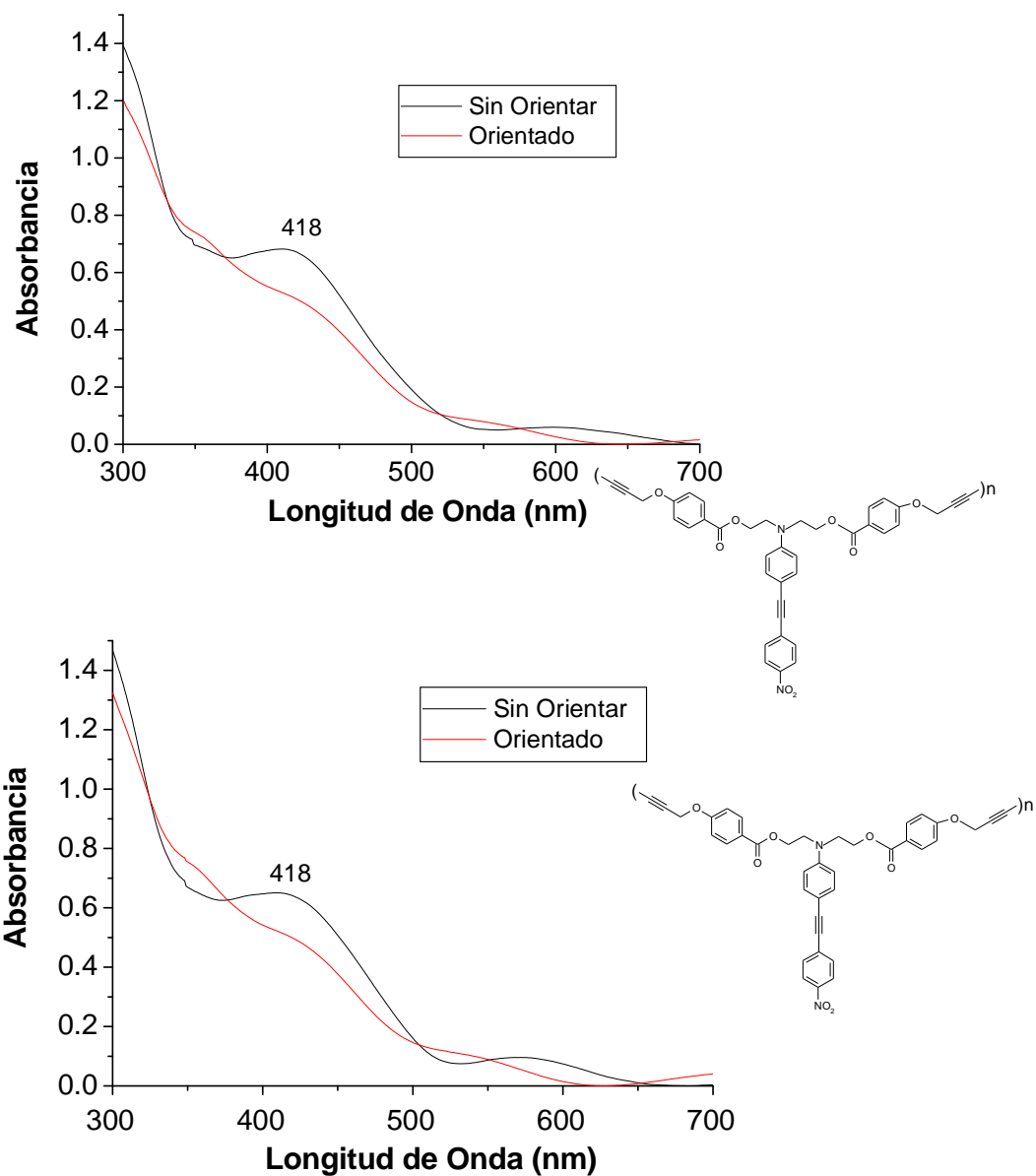
Séptima parte

IV.5 Algunas propiedades de los polímeros para sus posibles mediciones en óptica no lineal de segundo orden (ONL-2)

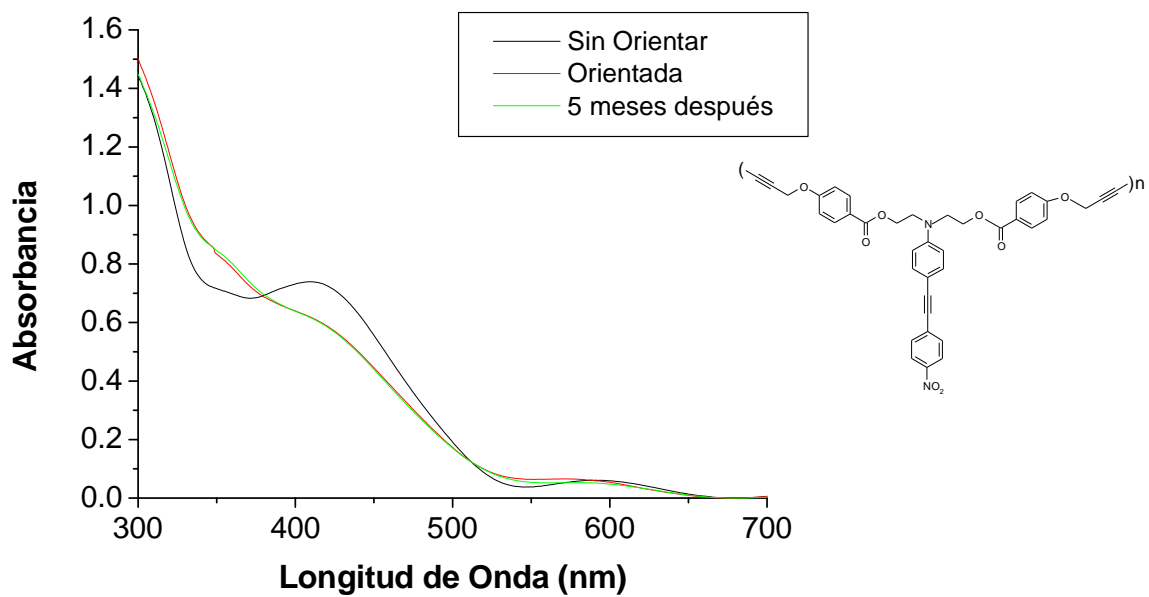
Polímero	Espesor Å	Absorbancia λ max	Parámetro de orden Φ

polibenzoato	5370	418	0.25
polibenzoato	5690	418	0.23

IV.5.1 Polímero 20, Polibentol

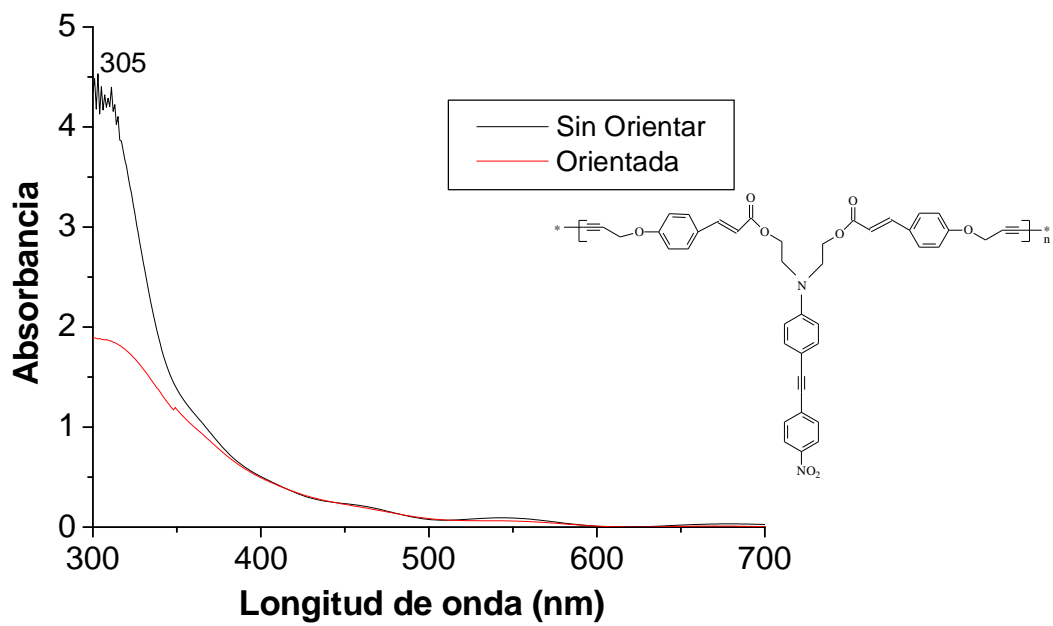
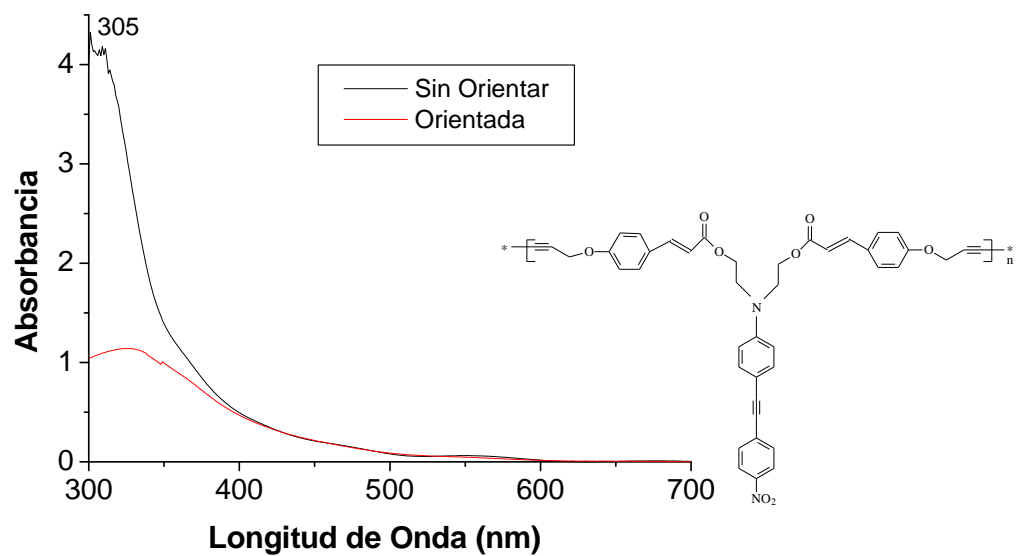


Estabilidad Temporal

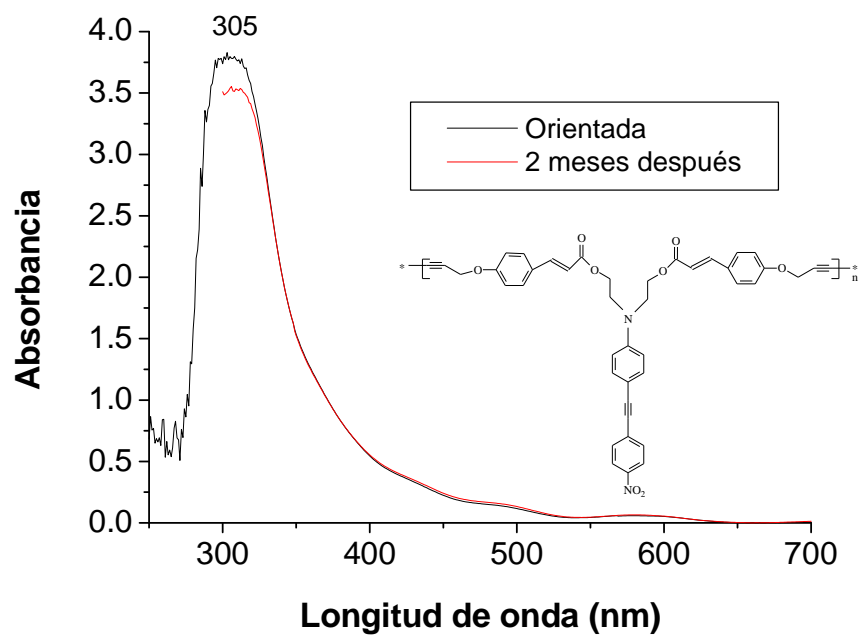


IV.5.2 Polímero 21, Policintol

Polímero	Espesor Å	Absorbancia λ max	Parámetro de orden Φ
policinamato	5219	305	0.57
policinamato	8050	305	0.74

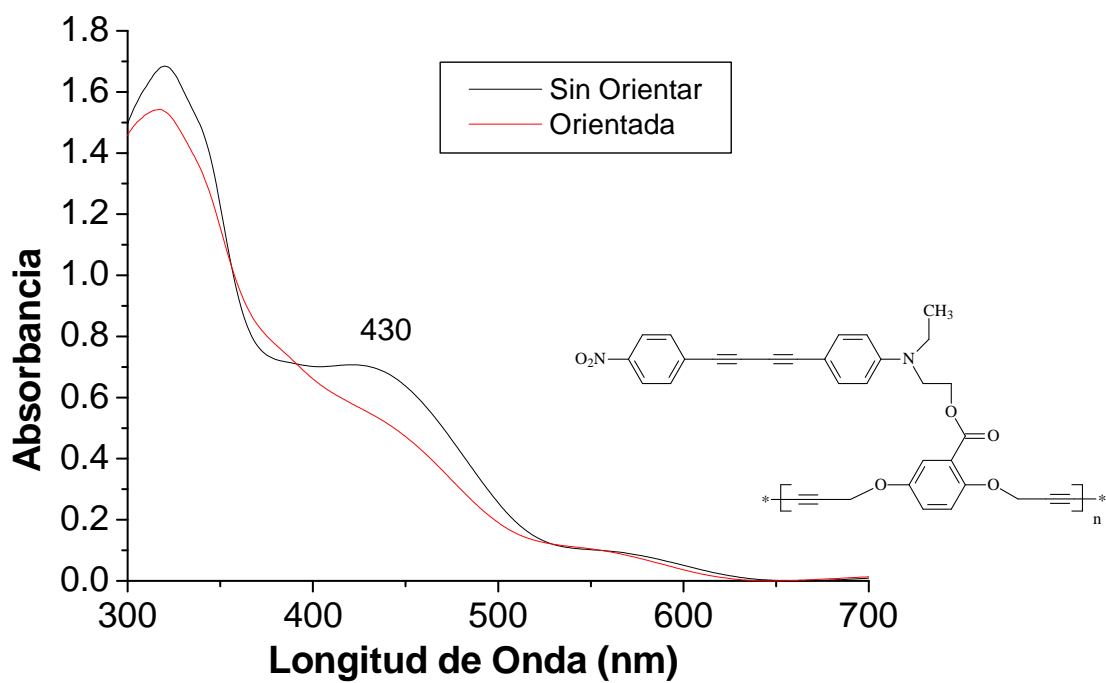
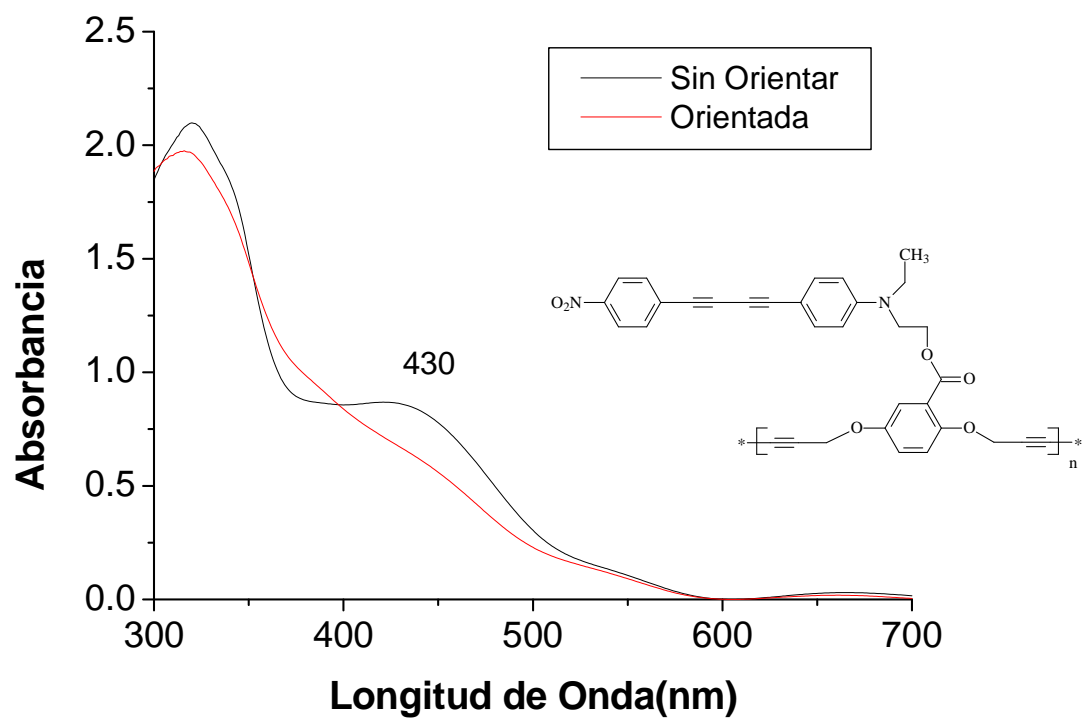


Estabilidad Temporal

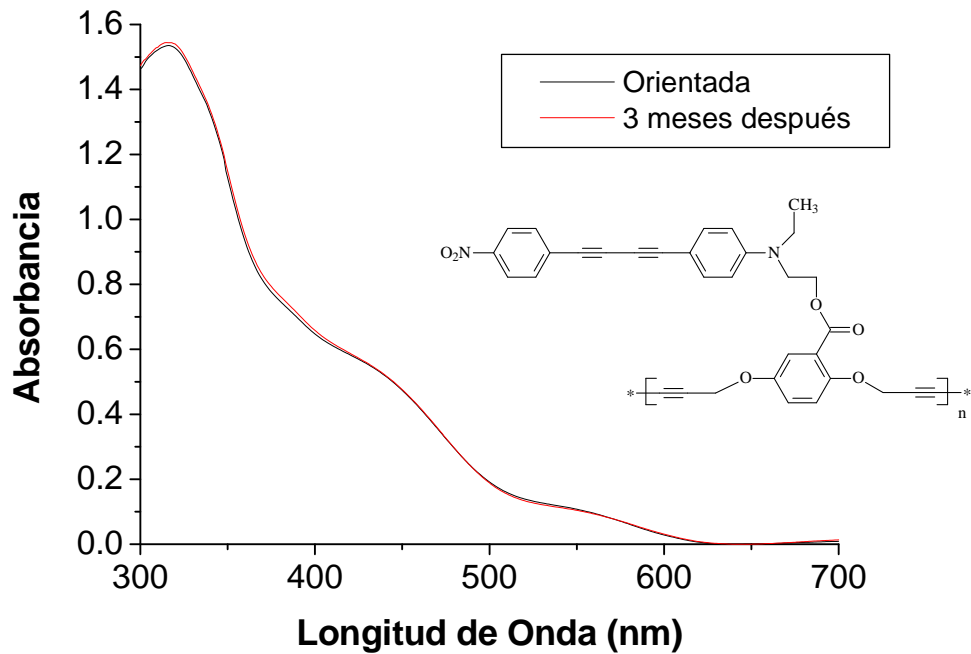


IV.5. 3 Polímero 22, Polímero 2,5

Polímero	Espesor Å	Absorbancia λ max	Parámetro de orden Φ
Poli2,5	5328	430	0.23
Poli2,5	6059	430	0.21



Estabilidad Temporal



De acuerdo a los valores medidos con respecto a los espesores de las películas determinados por la técnica de perfilometría, estos valores se encuentran en el intervalo de 5000-8000 Å, este espesor es adecuado para realizar las mediciones en ONL-2. ⁽¹³⁰⁾

Los parámetros de orden (Φ), son calculados de la siguiente ecuación:

$$\Phi = 1 - A_1/A_0$$

Donde A_1 es la absorbancia final; es decir la absorbancia máxima del polímero después de orientarlo y A_0 es la absorbancia inicial; es decir la absorbancia máxima del polímero antes de orientarlo. Estos valores están alrededor de 0.2 en los parámetros de orden.

En cuanto a la estabilidad temporal se puede decir que en un periodo de 3 a 5 meses los polímeros no se relajan, lo cual es muy bueno en cuanto a la aplicación ONL-2.

Se puede decir que con referencia a otros polímeros que se han estudiado anteriormente con las mismos tipos de cadenas principales dieron una muy buena respuesta en ONL-2, pero este estudio no se contempla en este trabajo.

CONCLUSIONES

- ❖ Se realizó la síntesis de nuevos cromóforos del tipo tolano y diacetilenos que se identificaron mediante las técnicas espectroscópicas: RMN ^1H , ^{13}C , IR, UV-vis y espectrometría de masas.
- ❖ Se realizó la síntesis de nuevos monómeros que se identificaron por las técnicas espectroscópicas antes mencionadas.
- ❖ Se realizó la síntesis de nuevos polímeros, comprobándose su obtención por las técnicas ya descritas, por medio de GPC se determinaron los pesos moleculares de los polímeros, los cuales estuvieron por arriba de 4000.
- ❖ Se determinaron las propiedades térmicas de los nuevos polímeros con ayuda de las siguientes técnicas: TGA, DSC, TMA.
- ❖ Estos polímeros presentan una transición vítrea alrededor de $100\text{ }^\circ\text{C}$, condición necesaria para lograr una buena orientación y en consecuencia la obtención de un parámetro de orden dentro del intervalo necesario para presentar respuesta en ONL.
- ❖ Los polímeros son solubles y capaces de formar películas de la calidad necesaria para realizar pruebas ópticas.
- ❖ Se determinó la susceptibilidad Óptica No Lineal de tercer orden del polímero 22 (polímero 2,5).
- ❖ De las pruebas de óptica no lineal se observó que este nuevo polímero 22 (polímero 2,5) que tiene un grupo diacetileno presenta una respuesta superior a la susceptibilidad de tercer orden en comparación con otros compuestos orgánicos; el valor de $\chi^{(3)}$ fue de $-4.5 \pm 1 \times 10^{-10}$ esu y $-6.7 \pm 1 \times 10^{-10}$ esu, cuando se calentó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. El valor de $\chi^{(3)}$ de este polímero se debe a la alta conjugación de los grupos diacetileno del cromóforo.
- ❖ Se realizaron estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE) del polímero 22 (polímero 2,5) y se demostró que este nuevo polímero presentó la formación de radicales aún a temperatura ambiente y con el aumento de la temperatura se observó la disminución de los espines, debido probablemente al entrecruzamiento de los acetilenos de la cadena principal y en segunda etapa de acetilenos de los cromóforos.

- ❖ La contribución de mi trabajo es la síntesis de nuevos polímeros con grupos diacetilenos conjugados que tienen aplicaciones en ONL-2 y ONL-3, ya que son materiales optoelectrónicos.
- ❖ Como investigaciones futuras se estudiarán las propiedades ONL-2 de los polímeros; así como concluir con las síntesis de los polímeros que no se lograron sintetizar, pero que se llevó a cabo la síntesis de un cromóforo y un monómero como intermediarios en la ruta sintética de estos polímeros.

- 1) H, Robert., Crabtree; V, Eduardo and P, Fajarnés. *Química Organometálica de los metales de transición*, Tercera edición, publicaciones de la Universitat Jaime I., **1997**, pp. 211- 213.
- 2) J, March. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure*. Third edition., **1985**, pp. 639-640.
- 3) C, Glaser. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1869**, 2, 422.
- 4) C, Glaser, *Ann. Chem. Pharm.*, **1870**, 154, 137.
- 5) J, Ducuing. *Non Linear Spectroscopy*, Ed. N. Bloembergen & Ed. Enrico Fermi Course., **1997**, 44, Academic press, New York.
- 6) T, Ogawa. *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, 20, 943.
- 7) M, Ozaki., M, Liess., R,E, Renner., Z, V, Vanderly., K, Yoshiro., R, Sugimoto. *Synthetic Met.*,**1997**, 84, 511
- 8) Viehe. *Chemistry of Acetylenes*. Ed. Dekker. New York, **1969**, Vol I, pp. 597-647. And Vol II, pp. 640-708.
- 9) M, F, Shoatakovskii and A,V, Bogdanova. *The Chemistry of diacetylenes*, John Wiley and Sons **1974**.
- 10) a) A, S, Hay. *J.Org. Chem.*, **1960**, 25, 2928 ; b) A, S, Hay. *J.Org. Chem*, **1962**, 27, 3320.
- 11) P, Siemsen., R, C, Livingston and F, Diederich. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632.
- 12) L, Fomina., B, Vazquez., E, Tkatchouk and S, Fomine. *Tetrahedron.*, **2002**, 58, 6741-6747.
- 13) S, Takahashi., Y, Kuroyama., K, Sonogashira and N, Hagihara. *Synthesis.*, **1980**, 627.
- 14) C, Cassar. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 253.
- 15) H, A, Dieck., F, R, Heck. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 259.
- 16) K, Sonogashira., Y, Tohda and N, Hagihara. *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 50, 4467.
- 17) A, E, Stiegman., E, M, Graham., K, J, Perry., L, R, Khundkar., L, T, Cheng and J, W, Perry. *J.Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7658-7666.
- 18) E, Poetsch., Kontakte. *Darmstadt.*, **1988**, 2, 15.
- 19) Y, Xu., P, Fan., Q, Chen and J, Wen. *J.Chem. Res., Synop.*, **1994**, 240-241.
- 20) K, Sonogashira. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 46-49.

- 21) K, Sonogashira., T, Yatake., Y, Tohda., S, Takahashi and N, Hagihara. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 291.
- 22) V, Grossshenny., F, M, Romero and R, Ziessel. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1491.
- 23) Y, Zhao., K, Campbell and R, R, Tykwinski. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 336.
- 24) Q, Zhou., J., Carrol and T. Swager. *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1294.
- 25) R, R, Chance., G, N, Patel., E, A, Turi and Y, P, Khanna. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1307.
- 26) C, Shi., K, Yang and Y, Cao. *Synth. Met.*, **2005**, 154, 121.
- 27) C, Badarau and Z, Y, Wang. *Macromolecules.*, **2003**, 36, 6959-6961.
- 28) T, J, Marks and M, A, Ratner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 155.
- 29) L, R, Dalton, et. Al. *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1060-1081.
- 30) J, Zyss (ed.) *Molecular Nonlinear Optics*, Academia Press, San Diego., **1994**.
- 31) S, R, Marder., B, Kippelen., A, K-Y, Jen., N, Peyghambarian, *Nature.*, **1997**, 388, 845-851.
- 32) D, M, Burland; R, D, Miller; C, A, Walsh. *Chem. Rev.*; **1994**, 94, 31-75.
- 33) R, W, Munn; C, N, Ironside (eds.) *Principles and applications of Nonlinear Optical Materials*, Blackie A & P, Glasgow, **1993**.
- 34) H, Kuhn; J. Robillard (eds.) *Nonlinear Optical Materials*, CRC Press, Boca Raton, **1992**.
- 35) M, Chen; Luping, Yu and Larry R. Dalton. *Macromolecules*; **1991**, 24, 5421-5428
- 36) K, Nassau. *The physics and Chemistry of color*. The 15 causes of color. John Wiley & Sons. New york, **1983**.
- 37) H, Zollinger. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd edition, WILEY-VCH, **1991**.
- 38) R, E, Kirk y D, F, Othmer. *Enciclopedia de Tecnología Química*. Tomo V, primera edición, editorial Hispano-Americana. pp. 131-133, 139-140, 148-151, 287-292.
- 39) F, Pino-Pérez; D, Pérez-Bendito. *Publicaciones de la Universidad de Sevilla*; **1983**, pp. 49-52.
- 40) H, S, Nalwa. *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, Academic Press, New York, **2001**.

- 41) P, Günter and J.-P, Huignard. "Photorefractive materials and their applications II," in *Topics in applied physics*, P. Günter and J.-P, Huignard, ed., Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- 42) P, Günter. *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
- 43) D,S, Chemla and J, Zyss. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, vols. 1 and 2, Academic Press, Orlando, **1987**.
- 44) H, S, Nalwa and S, Miyata. *Nonlinear optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1997**.
- 45) C, Dehu; F, Meyers and J, L, Bredas. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**,115, 6198-6206
- 46) C, Ferrante; U, Kensy and B, Dick. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13457-13463.
- 47) J, Malthéte; M, Leclercq; M, Dvolaitzky; J, Gabard; J, Billard; V, Pontikis and J, Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 23, 233.
- 48) J, C, Dubois; A, Couttet and A, Zann. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1974**, 27, 187.
- 49) R, J, Cox; N, J, Clecak. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 37, 241.
- 50) T, Kurihara; H, Tabei and T, Kaino. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 959.
- 51) A, E, Stiegman; V, M, Miskowski; J, W, Perry and D, R, Coulter. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5884.
- 52) D, Jungbauer; I, Teraoka; D, Y, Yoon,; B, Reck; J, D, Swalen; R, Tweig; C. G. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69, 12.
- 53) I, A, Maretina and B.A. Trofimov, *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, 69, 591.
- 54) D, J, Pasto and Carl, R, Johnson. *Determinación de estructuras orgánicas*, Reverté **1991**. pp 112-113
- 55) F, Moreno; A, Lasagabaster; M, Ulagares de la orden. *Óptica no lineal (ONL)*. Departamento de Química Orgánica. Escuela Universitaria de Óptica. Madrid.
- 56) P, Prasad; D.J. Williams (Eds.) *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons: New York, **1991**.
- 57) Y, R, Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*; John Wiley & Sons: New York, **1984**.
- 58) R, W, Boyd. *Nonlinear Optics*; Academic Press: New York, **1992**.
- 59) D, S, Chemla. *Materials for Nonlinear Optics: chemical Perspectives*, ACS Symp. Ser. 455, American Chemical Society, Washington, **1991**.

- 60) P, A, Franken; A, E, Hill; C, W, Peters and G, Weinreinch, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 7, 118.
- 61) S, Hernández-López and J, Trujillo-Reyes. *Polímeros con propiedades ópticas no lineales de segundo orden (2-PONL)*.
- 62) G, de la Torre; L, Sánchez and N,M, León. *Compuestos orgánicos con propiedades ópticas no lineales: Hacia las nuevas tecnologías fotoelectrónica y Fotónica*. Anales de la Real Sociedad Española de Química; **2002**,4, 5-17.
- 63) J, Zyss and I, Ledoux. *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 77.
- 64) J, Zyss. *Nonlinear Opt.*, **1991**, 1, 3.
- 65) A, E, Stiegman., E, M, Graham., K, J, Perry., L, R, Khundkar., L, T, Cheng and J, W, Perry. *J.Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7658-7666.
- 66) Seizo, Miyata; Hiroyuki, Sasabe. *Gordon and Breach Science Publishers*. Printed in Singapore., **2000**, p.244
- 67) S, He Huang; S, H, Liu. *Physics of Nonlinear Optics*. World Scientific Publishing Co. Singapoure. **1999**, p. 1-60.
- 68) P, N, Butcher; D, Cotter. *Cambridge Studies in Modern Optics: 9*. Cambridge University Press., **1991**, 344 p.
- 69) J, L, Brédas; C, Adant; P, Tackx and A, Persoons. *Chem Rev.*, **1994**, 94, 243-278.
- 70) H, S, Nalwa. *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 341.
- 71) R, R, Tykwinski; U, Gubler; R, E, Martin; F, Diederich; C, Bosshard and P, Gunter. *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 4451.
- 72) S, Fomine; A, Pineda; T, Ogawa; R, Pérez and M, Sotelo. *Polymer Journal.*, **1995**, 27(7), 712-8.
- 73) S, Fomine; L, Fomina; H, Quiroz; J, M, Méndez and Ogawa T. *Polymer Journal.*, **1995**, 27(11), 1085-93
- 74) L, Fomina; A, García; S, Fomine; M, Tlenkopatchev and T.Ogawa. *Polymer Journal.*, **1997**, 29 (7), 626-629.
- 75) H, J, Cantown. *Advances in Polymer Science*. Spring-Verlag., **1984**, 149 p.
- 76) C, Sautered; J-P, Hermann; R, Frey; F, Pradere; J, R, Ducuing; H, Baughman and R, R, Chance. *Phys. Rev. Lett.*, **1976**, 36, 956.
- 77) G, M, Carter; J, V, Hryniewicz; M, K, Thakur; Y, J, Chen and S, E, Meyler. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 998.

- 78) T, Hattori and T, Kobayashi. *Chem. Phys Lett.*, **1987**, *133*, 230.
- 79) G, M, Carter; Y, J, Chen and S, K, Tripathy. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *43*, 891.
- 80) B, J, Orchard and S, K, Tripathy. *Macromolecules.*, **1986**, *19*, 1844.
- 81) S, B, Clough; S, Kumar; X, F, Sun; S, K, Tripathy; H, Matsuda; H, Nakanishi; S, Okada and M, Kato. *Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**, 149.
- 82) S, Okada; M, Ohsugi; A, Masaki; H, Matsuda; S, Takaragi and H, Nakanishi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, *183*, 81.
- 83) H, Nakanishi; H, Matsuda; O, Okada and M, Kato. *Proc. In Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors*, Hongo, Japan, **1988**, 155.
- 84) W, H, kim; X, L, Jiang; J, Kumar and S. K. Tripathy. *Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67(12)*, pp. 2023-2030.
- 85) Yu, Xiaowu; Luo, Yanhua; Deng, Yan; Yan, Qing; Zou, Gang and Zhang, Qijin. *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 881-888.
- 86) M, K, Kolel-Veetil; H, W, Beckham and T, M, Keller. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3162-3167
- 87) C, Badarau and Z, Y, Wang. *Macromolecules.*, **2004**; *37(1)*, 147-153.
- 88) N,T, Karangu; M, E, Rezac and H, W, Beckham. *Chem. Mater.*, **1998**, *10(2)*, 567-573.
- 89) X, Hu; J, L, Stanford; R, J, Day and R, J, Young. *Macromolecules.*, **1992**, *25(2)*, 684-691.
- 90) Y, Wang; W, Chengshan; X, Wang; Y, Guo; B, Xie and Z, Cui. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1265-8.
- 91) M, Sukwattanasinitt; D-C, Lee; M, Kim; Wang, Xiaogong; L, Li and K, Yang *Macromolecules.*, **1999**, *32*, 7361-9.
- 92) D-C, Lee; S, K, Sahoo; A, L, Cholli and D, J, Sandman. *Macromolecules.*, **2002**, *35*, 4347-55
- 93) D, J, Ahn; E, H, Chae; G, S, Lee; H, Y, Shim; T, E, Chang; and K, D, Ahn. *J. Am Chem Soc.*, **2003**, *125(30)*, 8976-7.
- 94) A, Ortega; A, L, Perez-Martinez and T, Ogawa. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials.*, **2009**, *18(1)*, 161-166
- 95) N, J, Long. *Angew. Chem. Int: Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 21
- 96) G, de la Torre; P, Vázquez; F, Agulló-López and T, Torres. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1671
- 97) G, de la Torre; T, Torres and F, Agulló-López. *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 265.

- 98) H, S, Nalwa and J, S, Shirk. *Properties and Applications*, Vol. 4 (Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever). VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, **1996**, p.79.
- 99) T, E, Screen; K,B, Lawton; G, S, Wilson; N, Dolney; R, Ispasoiu; T, Goodson III; S, J, Martín; D, C, Bradley and H, L, Anderson. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 312.
- 100) J, W, Perry; K, Mansour; I-Y, S, Lee; X-L, Wu; P, V, Bedworth; C-T, Chen; D, Ng; S, R, Marder; P, Miles; T, Wada; M, Tian and H. Sasabe. *Science.*, **1996**, *273*, 1533.
- 101) M, Hanack; T, Schneider; M, Barthel; J, S, Shirk; S, R, Flom; R, G, S, Pong, Coord. *Chem. Rev.* **2001**, *235*, 219-221.
- 102) L, W, Tuft and A, Kost. *Nature.*, **1992**, *356*, 225.
- 103) D, M, Guldi; N, Martin; eds. Kluwer. *Fullerenos: From Synthesis to Optoelectronics Properties.* **2002**.
- 104) M, Sheik-Bahae; A, A, Said; E, W, Van Stryland. *Opt. Lett.*, **1989**, *14*, 955-957.
- 105) M, Sheik-Bahae; A, A, Said; T, Wei; D, Hagan and E, W, Van Stryland. *IEEE J. Quantum Electron.*, **1990**, *QE-26*, 760.
- 106) A, E, Siegman. *Lasers*, Mill Valley, (Calif.: University Science Books, **1986**).
- 107) Yariv A. *Optical Electronics* (Holt, Rinehart and Winston, **1976**).
- 108) M, Sheik-Bahae. *Optical engineering.*, **1991**, *30*, 8.
- 109) S, Patai (ed.). *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2*. John Wiley and Sons, **1978**, pp. 801-804.
- 110) W, B, Austin; N, Bilow; W, J, Kelleghan; K, S, Lau. *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 2280.
- 111) Edgar KJ, Steinmentz GR. Process for the iodation of hydroxyl aromatic and amino aromatic compounds. US Patent **1991**, *4*, 997, 946.
- 112) H, Gilman; A, G, Brook and L, S, Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 4531.
- 113) C, Eaborn; D, R, M, Walton. *J. Org. Chem.*, **1965**, *4*, 217-228.
- 114) R, D, Crouch. *Tetrahedron.*, **2004**, *60*, 5833-5871.
- 115) E, W, Colvin. *Silicon Reagent in Organic Synthesis*. Academic: London, **1988**.
- 116) A, Benkouider and P, J, Pale. *Chem. Res. (S).*, **1999**, *10*, 4105.
- 117) S, Dillinger; P, Bertus and P, Pale. *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1661-1664
- 118) A, Orsini; A, Vitéresi; A, Bodlenner; Jean-Marc and P, Pale. *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 2259-2262.

- 119) S, Hernández; M, F, Beristain and T, Ogawa. *Designed Monomers and Polymers.*, **2002**, *5(1)*, 125-139.
- 120) L, G, Wade JR. *Química Orgánica*. 5ª Edición, Pearson Educación, S.A., Madrid **2004**.
- 121) H, Miura and T, Ogawa. *Polym. Bull.*, **2002**, *49*, 103-110.
- 122) C, Ramirez; M, F, Beristain and T, Ogawa. *Desingned Monomers and Polymers.*, **2004**, *7(1-2)*, 85-89.
- 123) A, L, Pérez-Martinez; T, Ogawa; T, Aoyama and T, Wada. *Optical Materials.*, **2009**, *31*, 912-918.
- 124) M, Nakano; H, Nagai; H, Fukui; K, Yoneda; R, Kishi; H, Takahashi; A, Shimizu; T, Kubo; K, Kamada; K, Ohta; B, Champagne and Botek E. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *467*, 120-5.
- 125) H, Nakano; R, Kishi; N, Nakagawa; S, Ohta; H, Takahashi; S, Furukawa; K, Kamada; K, Ohta; B, Champagne; E, Botek; S, Yamada and K, Yamaguchi. *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 4238-43.
- 126) H, Nakano; R, Kishi; S, Ohta; H, Takahashi; T, Kubo; K, Kamada; K, Ohta; E, Botek and B, Champagne. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *99*, 3001.
- 127) S, Hernandez and T, Ogawa. *Polym. Bull.*, **2001**, *47*, 127-134.
- 128) Yu, Xiaowu; Luo, Yanhua; Deng, Yan; Yan, Qing; Zou, Gang and Zhang, Qijin. *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 881-888.
- 129) S, Hernandez; H, Miura; M, F, Beristain; T, Ogawa; T, Watanabe and S, Miyata. *Macromol. Symp.*, **2003**, *192*, 123-134
- 130) A, L, Pérez. "Efecto eléctrico de azopolímeros con alto contenido de colorantes polares". Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM; **2005**, pp.40-46.
- 131) C, J, Lawrens. *Phys. Fluids.*, **1988**, *31(10)*, 2786-2795.
- 132) R, A, Hill; A, Knoesen and M, A, Mortazavi. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65(14)*, 1733-1735.
- 133) T, Ogawa; M, F, Beristain and M, E, Hernández-Rojas. *Polymer Preprint.*, **2009**, *50(1)*, 151-2.
- 134) G, Cañizal; G, Burillo; E, Muñoz; R, Gleason and T, Ogawa. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32*, 3147-51.

- 135) M, F, Beristain; E, Bucio; G, Burillo; Muñoz E and T, Ogawa. *Polym. Bull.*, **1999**, *43*, 357-64.
- 136) M, F, Beristain; S, Fomine; E, Muñoz; R, Salcedo and T, Ogawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *8*, 1986-93.
- 137) M, F, Beristain; E, Muñoz; S, Fomine; A, Marcos and T, Ogawa. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, *447*, 251-63.
- 138) M, F, Beristain; E, Muñoz and T, Ogawa. *J. Macromol Sci. Part A, Chem.*, **2007**, *44(6)*, 605-11.
- 139) B, E, A, Saleh; M, C, Teich. *Fundamentals of photonics*, Wiley, New York, **1991**.
- 140) G, A, Lindsay and K, D, Singer (Eds), (**1995**) *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, ACS Symposium Series 601, ACS, Washington,DC
- 141) S. Miyata and H, Sasabe, (Eds), (**1997**) *Poles Polymers and Their Applications to SHG and ED Devices, Advances in NLO*, vol 4, Gordon & Breach, Amsterdam
- 142) S, Hernandez; T, Ogawa; T, Watanabe and S, Miyata. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *354*, 503-512
- 143) E, Rivera. *Los azopolímeros: polímeros que se mueven bajo la influencia de luz. Materiales Avanzados*, **2004**, *Núm. 2*, 23-30.