

03471



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  
POLIESTERES DIACETILENICOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS  
( CIENCIA DE MATERIALES )

P R E S E N T A :  
QUIM. BIOL. MERIDA SOTELO LERMA

Director de Tesis : Dr. Takeshi Ogawa Murata

MEXICO, D. F.,

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

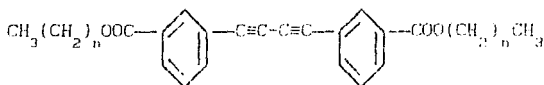
RESUMEN DE LA TESIS DE MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES

TITULO: " SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIESTERES DIACETILENICOS"

QUE PRESENTA LA ALUMNA : MERIDA SOTELO IERMA.

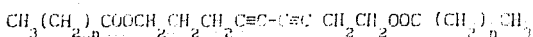
Este trabajo de investigación consiste básicamente en la síntesis y caracterización de varios monómeros diacetilénicos simétricos que contienen en su estructura grupos funcionales éster. Además, la polimerización con luz ultravioleta de estos monómeros en estado fundido, para formar películas delgadas de polímeros diacetilénicos amorfos. Dándole a este trabajo de investigación un giro muy interesante al estudiar propiedades ópticas no lineales en polímeros diacetilénicos amorfos y no cristalinos como se hace en la mayoría de los casos en los estudios de óptica no lineal de polidiacetilenos.

Se divide el trabajo en dos partes: la serie aromática y la serie alifática, esto es.



donde n = 1,2,3,5

y



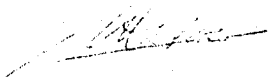
donde n = 0,1,2,4,5,6

Los ésteres diacetilénicos aromáticos se obtuvieron a partir del cloruro de 3-etilil benzoato y el alcohol correspondiente para la formación del grupo éster, y por una variación de la reacción de acoplamiento oxidativo de Eglinton. Para el caso de los ésteres

diacetilénicos alifáticos se llevó a cabo la reacción del 3-buten-1-ol con un cloruro de ácido, y la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser. [4], [5], para completar su síntesis. Todos ellos se sometieron a reacciones de polimerización con luz ultravioleta, en estado fundido, por varias horas, obteniéndose películas delgadas de los poliésteres diacetilénicos.

Tanto los monómeros como los polímeros que se sintetizaron se caracterizaron por análisis elemental, infrarrojo, estudios calorimétricos y de Rayos- $\gamma$ . Así como para algunas películas poliméricas se les hicieron estudios de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden, en el departamento de Física de la Universidad de Massachusetts.

Vols



# INDICE

	página
1. INTRODUCCION	1
2. PARTE TEORICA	4
2.1. De la Optica no lineal	4
2.1.1. Breve reseña histórica	4
2.1.2. Susceptibilidades no lineales. Consideraciones matemáticas y conceptuales básicas	9
2.1.3. Caracterización de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$	12
2.2. Polidiacetilenos	14
2.2.1. Obtención de los monómeros	14
2.2.1.1. Acoplamiento oxidativo de Glaser	14
2.2.1.2. Acoplamiento de Eglinton	15
2.2.1.3. Acoplamiento de Cadot-Chodkiewicz	16
2.2.2. Polimerización	17
2.2.2.1. Polimerización Topoquímica	17
2.2.2.2. Polimerización en estado fundido	20
3. PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1. Síntesis de los ésteres diacetilénicos aromáticos	21
3.1.1. Reacción de esterificación	21
3.1.2. Reacción de acoplamiento	22
3.1.3. Reacción de hidrólisis	23
3.1.4. Reacción de cloración	24
3.1.5. Reacción de esterificación	24
3.1.5.1. Reacción con metanol	24

	página
3.1.5.2. Reacciones con etanol, propanol butanol y hexanol	26
3.1.6. Reacción de acoplamiento oxidativo	27
3.1.7. Polimerización en estado sólido	28
3.1.8. Polimerización en estado fundido	28
3.1.9. Caracterización	28
3.2. Síntesis de los ésteres diacetilénicos Alifáticos	30
3.2.1. Reacción para la preparación de los cloruros de ácido	30
3.2.1.1. Síntesis del cloruro de etanoilo	30
3.2.1.2. Síntesis del cloruro de propanoilo	30
3.2.1.3. Síntesis del cloruro de butanoilo	31
3.2.1.4. Síntesis del cloruro de heptanoilo	31
3.2.1.5. Síntesis del cloruro de octanoilo	31
3.2.2. Reacción de esterificación	32
3.2.2.1. Síntesis del etanoato de buta-3-inilo	32
3.2.2.2. Síntesis del propanoato de buta-3-inilo	33
3.2.2.3. Síntesis del butanoato de buta-3-inilo	33
3.2.2.4. Síntesis del hexanoato de buta-3-inilo	34
3.2.2.5. Síntesis del heptanoato de buta-3-inilo	34
3.2.2.6. Síntesis del octanoato de buta-3-inilo	34
3.2.3. Reacción de acoplamiento oxidativo	35
3.2.3.1. Síntesis del dietanoato de octa-3,5- diinileno	35
3.2.3.2. Síntesis del dipropanoato de octa-3,5- diinileno	36
3.2.3.3. Síntesis del dibutanoato de octa-3,5- diinileno	36

	página
3.2.3.4. Síntesis del dihexanoato de octa-3,5-diinileno	37
3.2.3.5. Síntesis del diheptanoato de octa-3,5-diinileno	37
3.2.3.6. Síntesis del dioctanoato de octa-3,5-diinileno	38
3.2.4. Polimerización	38
3.2.5. Caracterización	39
4. RESULTADOS	40
4.1. Esteres diacetilénicos aromáticos simétricos y su polimerización	40
4.1.1. El m,m'-Butadiinilendimetilbenzoato (MBMB)	40
4.1.2. El m,m'-Butadiinilendietilbenzoato (MBEB)	41
4.1.3. El m,m'-Butadiinilendipropilbenzoato (MBPB)	42
4.1.4. El m,m'-Butadiinilendibutilbenzoato (MBBB)	43
4.1.5. El m,m'-Butadiinilendihexilbenzoato (MBHB)	44
4.2. Esteres diacetilénicos alifáticos simétricos y su polimerización	48
4.2.1. El dietanoato de octa-3,5-diinileno (DEOD)	48
4.2.2. El dipropanoato de octa-3,5-diinileno (DPOD)	49
4.2.3. El dibutanoato de octa-3,5-diinileno (DBOD)	51
4.2.4. El dihexanoato de octa-3,5-diinileno (DHOD)	52
4.2.5. El diheptanoato de octa-3,5-diinileno (DHpOD)	53
4.2.6. El dioctanoato de octa-3,5-diinileno (DOOD)	54
5. DISCUSION	83
6. CONCLUSIONES	89
APENDICES	91
REFERENCIAS	101

## I.- INTRODUCCION

Los polidiacetilenos son sistemas que presentan una estructura altamente conjugada que les imparte propiedades electrónicas y ópticas, especialmente en Optica no lineal, que hace de gran interés a estos compuestos entre los materiales poliméricos [1, 2, 3], por lo que en los últimos 20 años, los polidiacetilenos han recibido mucha atención en investigación básica, revelando sus estructuras cristalinas y amorfas, reacciones en estado sólido, y como en este trabajo, reacciones en estado fundido.

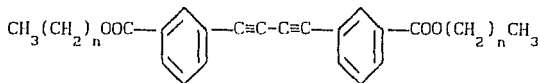
Se han hecho evaluaciones de los polidiacetilenos como una clase de materiales que prometen aplicaciones en procesos de señales ópticas ultra rápidas y en toda la tecnología de comunicación óptica. Desde las primeras investigaciones quedó establecido claramente que los polidiacetilenos presentan susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$  ([1]); Sauteret y colaboradores han reportado grandes incrementos en el orden de magnitud de la no linealidad óptica  $\chi^{(3)}$  en polidiacetilenos, este aumento es debido a una deslocalización unidimensional, y resultan valores tan grandes de  $\chi^{(3)}$  como los medidos en semiconductores inorgánicos (por ejemplo, GaAs, [3]).

Algunos de los monómeros diacetilénicos y sus polímeros obtenidos por diversos métodos, a los que primeramente se les hicieron estudios ópticos (entre ellos los de susceptibilidad de tercer orden), fueron el 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis(p-toluensulfonato) (PTS) y el 5,7-dodecadiino-1,12-diol-bis feniluretano (TCDU).



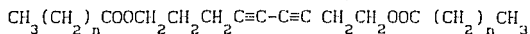
Wegner y sus colaboradores [2] han mostrado que la polimerización en estado sólido de diacetilenos  $R-C\equiv C-C\equiv C-R$  puede producir polímeros altamente conjugados en forma de cristales. Una deslocalización de electrones  $\pi$  extensa se lleva a cabo a través de la cadena polimérica. Sin embargo, la alternación de enlaces implica una modulación periódica de la densidad de carga electrónica la cual produce un gap de energía entre una banda de valencia ocupada y una banda de conducción vacía. Por otro lado, Bloor y colaboradores han hecho estudios ópticos de los polidiacetilenos, encontrando que tales polímeros presentan una región aguda de absorción, así como un fuerte pico de reflexión, lo que es de esperar en sistemas unidimensionales

Este trabajo de investigación consiste básicamente en la síntesis y caracterización de varios monómeros diacetilénicos simétricos que contienen en su estructura grupos funcionales éster. Además, la polimerización con luz ultravioleta de estos monómeros en estado fundido, para formar películas delgadas de polímeros diacetilénicos amorfos, dándole a este trabajo de investigación un giro muy interesante al estudiar propiedades ópticas no lineales en polímeros diacetilénicos amorfos y no en polímeros cristalinos como se hace en la mayoría de los casos en los estudios de Óptica no lineal de polidiacetilenos. Se divide el trabajo en dos partes: la serie aromática y la serie alifática, esto es,



donde n = 1,2,3,5

y



donde n = 0,1,2,4,5,6

Los ésteres diacetilénicos aromáticos se obtuvieron a partir del cloruro de 3-etinil benzoilo y el alcohol correspondiente para la formación del grupo éster, y por una variación de la reacción de acoplamiento oxidativo de Eglinton. Para el caso de los ésteres diacetilénicos alifáticos se llevó a cabo la reacción del 3-butin-1-ol con un cloruro de ácido, y la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser. [4], [5], para completar su síntesis. Todos ellos se sometieron a reacciones de polimerización con luz ultravioleta, en estado fundido, por varias horas, obteniéndose películas delgadas de los poliésteres diacetilénicos.

Tanto los monómeros como los polímeros que se sintetizaron, se caracterizaron por análisis elemental, infrarrojo, estudios calorimétricos y de Rayos-X. Así como para algunas películas poliméricas se les hicieron estudios de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden, en el Departamento de Física de la Universidad de Massachusetts.

## 2. PARTE TEORICA

### 2.1 DE LA OPTICA NO LINEAL

#### 2.1.1. Breve reseña histórica.

La Optica es la ciencia de la luz y la visión; esto es, estudia los fenómenos asociados con la generación, la transmisión y la detección de la radiación electromagnética en el intervalo espectral que abarca desde una parte de la región de rayos X hasta la región de ondas cortas de radio. Este intervalo, a menudo es llamado la región óptica o el espectro óptico, y se extiende en términos de longitud de onda desde cerca de los  $10 \text{ \AA}^{\circ}$  hasta cerca de 1 mm, [6].

Una de las mejores características de la luz es que su transmisión, su refracción y su reflexión en un material transparente, no son afectadas ni por cambios en su intensidad, ni por la presencia de otros haces en el material, es decir, la luz interacciona con la materia de manera lineal. De acuerdo a la teoría del electromagnetismo de James Clerk Maxwell, el comportamiento de un haz de luz puede predecirse conociendo únicamente su longitud de onda y su velocidad en el material.

Ahora bien, el desarrollo del laser condujo a la generación y al manejo de haces intensos de luz, mismos que han servido para hacer evidentes las propiedades de la luz como la generación de armónicos, o de sobretonos, de la frecuencia de luz original. También se ha demostrado que en presencia de materia, dos haces de luz interactúan mutuamente, lo cual es una muy buena razón para esperar interacciones entre haces de luz intensos aún en el vacío (por muy pequeñas que fueran las interacciones, pero observables).

Un tipo de interacción de luz con materia fue demostrado desde 1927, cuando el Físico indú C. V. Raman, observó que los cuantos de luz (o fotones) cedían algo de su energía a las moléculas y que reaparecían como cuantos dispersados, con una frecuencia más baja, [7].

Las ondas electromagnéticas que constituyen la luz contienen una componente de campo eléctrico y una componente de campo magnético, estas componentes oscilan conjuntamente en direcciones perpendiculares. Es posible cambiar la velocidad de la luz en un material transparente mediante la aplicación de un campo adicional eléctrico o magnético. En 1845 Michael Faraday descubrió que un campo magnético estático afecta la manera en que la luz viaja a través de un vidrio. También demostró que el plano de polarización de un haz de luz es rotado cuando la luz viaja a lo largo de las líneas de fuerza en un campo magnético; treinta años después el físico escocés John Kerr produjo doble refracción de la luz en un vidrio mediante la aplicación de un campo eléctrico fuerte; este fenómeno en Física es en sí, la separación de un haz de luz en dos haces polarizados que se mueven en direcciones paralelas con diferentes velocidades, [6, 7]. Como puede observarse, en estos dos experimentos, la aplicación de un campo magnético intenso o de un campo eléctrico intenso ocasionan cambios del índice de refracción del material, es decir, en razón de la velocidad de la luz en el vacío a la velocidad de la luz en el medio material. En el experimento de Faraday, un haz de luz plano-polarizado actúa como si estuviera constituido por dos haces circularmente polarizados, rotando en direcciones opuestas. La aplicación del campo magnético hace que el índice de refracción del vidrio sea diferente para cada haz.

Los efectos de Faraday y de Kerr, así como otros efectos que se estudiaron posteriormente, sugieren que en virtud de sus propios campos eléctrico y magnético, la luz de suficiente intensidad puede cambiar el índice de refracción de su medio de soporte, afectando su propia propagación y el de otros haces de luz presentes. Es evidente que las alteraciones en el índice de refracción, si se producen, tendrán una periodicidad, o frecuencia, igual a la frecuencia óptica del haz de luz que las ha creado. Esto implica que si un segundo haz de luz de frecuencia diferente está presente simultáneamente, su velocidad se alterará periódicamente por los cambios de alta frecuencia en el índice de refracción producido por el primer haz. Como un resultado de esta interacción un haz de luz deberá modular al otro produciendo frecuencias de suma y diferencia.

En la teoría cuántica de la radiación, de acuerdo a la cual la luz se propaga en paquetes discretos llamados fotones, dos fotones pueden ser aniquilados para producir un nuevo fotón abarcando la energía de los dos que desaparecieron, ya que la frecuencia de un fotón es proporcional a su energía, el nuevo fotón exhibirá la frecuencia suma de los dos fotones combinados. Asimismo, en el marco de esta misma teoría son consideradas otras interacciones de los haces de luz como la colisión y la dispersión de pares de fotones.

Debido a las bajas intensidades de los campos electromagnéticos producidas por las fuentes usadas hasta la década de los 50's y solamente surgieron a la luz las propiedades lineales de los medios materiales. Se dice que un material se comporta linealmente cuando al propagar una onda de luz de intensidad moderada se produce en éste un desplazamiento eléctrico simétrico en sus cargas eléctricas

débilmente elazadas con relación a la intensidad del campo aplicado

$$(\vec{P} = \chi \vec{E} ).$$

El desarrollo del laser en 1960, hizo posible obtener una fuente de luz capaz de producir efectos ópticos no lineales. Su rendimiento está concentrado en una banda angosta de frecuencias y sus ondas son altamente coherentes. Desde entonces y en la siguiente década se observó el descubrimiento de una amplia variedad de fenómenos ópticos no lineales; fueron hechas numerosas aplicaciones de Optica no lineal en espectroscopia con luz laser, en fuentes de luz sintonizable y de alta potencia, en la generación de luz ultravioleta coherente en la región de los  $1000 \text{ \AA}^0$ , en la medición de pulsos ópticos de corta duración ( $10^{-11}$  -  $10^{-13}$  segundos), en la generación de frecuencia-diferencia en el infrarrojo y en otras áreas de la Optica, [9]. Con lo anterior se obtuvo un entendimiento detallado de los aspectos electromagnéticos de la interacción de las ondas de luz, conduciendo esto a un considerable progreso en la introducción y explicación de susceptibilidades no lineales.

La luz enfocada de ciertos láseres tiene una campo eléctrico tan intenso como  $10^7$  volts por centímetro. Semejantes campos intensos son comparables a los campos eléctricos locales cohesivos en el cristal, los cuales son del orden de  $10^8$  a  $10^{10}$  volts por centímetro. Consecuentemente los haces intensos de luz laser que entran en un cristal transparente causan una redistribución masiva de los electrones, no obstante, la polarización resultante no es más grande en proporción que el campo eléctrico óptico interno. En realidad, en campos ópticos de  $10^7$  volts por centímetro y más altos muchos materiales se degradan completamente.

El diagrama simplificado de la fig. 1 ilustra la respuesta característica cuando un campo eléctrico óptico viaja a través de un material no lineal, por ejemplo un material iónico, [7].

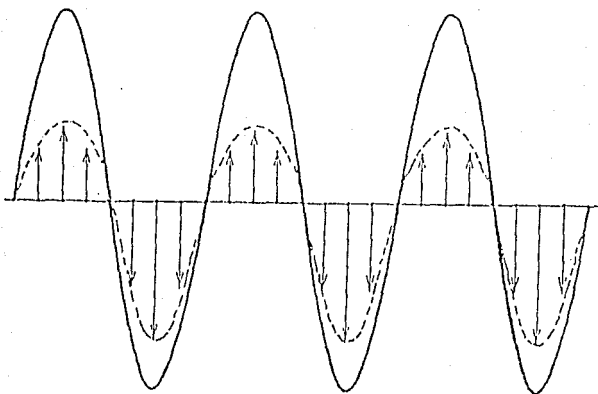


Figura 1. Onda de polarización no lineal (---) se crea cuando la luz de gran intensidad pasa a través de cristales con una dirección preferencial en su estructura. Los electrones débilmente enlazados (→) se mueven más fácilmente de un lado que del otro por el campo eléctrico óptico de la luz (—). (Mientras que para una onda de luz de

intensidad moderada, se causa un desplazamiento simétrico de los electrones débilmente enlazados).

Esto muestra que un campo intenso en la dirección "derecha" es más efectivo en polarización del material que un campo en la dirección "izquierda". Semejante situación puede ocurrir solamente en un cristal que tiene una dirección preferencial en su estructura, o para ser más precisos, uno que no tiene centro de simetría. De los cristales encontrados en la naturaleza solamente cerca del 10 % están en esta clase y usualmente exhiben el fenómeno llamado pizeoelectricidad.

### 2.1.2. Susceptibilidades no lineales. Consideraciones matemáticas y conceptuales básicas.

Las interacciones más importantes de los campos ópticos se explican con un modelo no lineal de polarización óptica de la forma:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi^{(1)} \vec{E}(\vec{r}, t) + \chi^{(2)} \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) + \chi^{(3)} \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) + \dots \quad (1)$$

y en forma tensorial

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

[8, 9, 11, 12, 13], donde  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  es la polarización dieléctrica,  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  es la intensidad de campo eléctrico resultante de todos los campos ópticos incidentes y  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , etc., son susceptibilidades materiales las cuales en general son tensores cuyas componentes dependen de las frecuencias de los campos ópticos incidentes, así como de las frecuencias de la polarización.

El vector de polarización dieléctrica está relacionado con los vectores de desplazamiento eléctrico ( $\vec{D}$ ) e intensidad de campo eléctrico, a través de la ecuación constitutiva:



$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (2)$$

Lo que implica para el caso lineal una relación entre la susceptibilidad  $\chi^{(1)}$  y la constante dieléctrica  $\epsilon$  de la forma:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi^{(1)} \quad (\text{ver el apéndice A}) \quad (3)$$

La conversión de la energía de las ondas de luz con frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  a frecuencias suma  $\omega_+$  y diferencia  $\omega_-$  mediante el término de polarización  $\chi^{(2)} \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t)$  corresponde a la aparición de frecuencias combinadas  $\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_+$  y  $\omega_1 - \omega_2 \rightarrow \omega_-$  en el producto  $\vec{E}^2$  de las amplitudes del campo sinusoidal en  $\omega_1$  y  $\omega_2$ . La potencia radiada en las frecuencias combinadas a partir de la distribución de polarización  $\vec{P}$  es proporcional al producto de las potencias incidentes de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ . De lo anterior, se tiene que los fenómenos ópticos no lineales descritos por el término  $\chi^{(2)} \vec{E}^2$  incluyen la generación del segundo armónico óptico ( $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$ ), la oscilación paramétrica ( $\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_+$ ), y la rectificación óptica ( $\omega - \omega \rightarrow 0$ ), (ver el apéndice B).

La polarización  $\chi^{(3)} E^3$  está relacionada con las dispersiones de Raman estimulada y de Brillouin, con la absorción bifotónica, con la conjugación de fase óptica, con el autoenfocamiento y con la generación del tercer armónico óptico, [6, 9, 12].

Otra información técnica adicional es que un caso especial de la ecuación (1) conduce a una relación de dependencia del índice de refracción con el campo eléctrico; que el término  $\chi^{(2)} \vec{E}^2$  describe también el efecto electro-óptico lineal (o efecto de Pockels), cuando el término  $\vec{E}^2$  es el producto de un campo óptico y de una frecuencia

baja (o de un campo dc); similarmente, el término  $\chi^{(3)}E^3$  incluye el efecto electro-óptico cuadrático (o efecto de Kerr) como el producto de un campo óptico y del cuadrado de una baja frecuencia (o de un campo dc); que los efectos electro-ópticos contienen contribuciones importantes del movimiento iónico o de la reorientación molecular, mientras que la generación de armónicos ópticos se debe principalmente a una respuesta electrónica. Los valores de  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  que describen las no linealidades ópticas son por lo general mucho más pequeños que los de  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  para los efectos electro-ópticos.

En sistemas orgánicos hay que tomar en cuenta dos factores importantes al analizar sus propiedades ópticas no lineales, la naturaleza de la estructura electrónica y la simetría en las moléculas. La expresión de la no linealidad es altamente dependiente de la simetría para el caso de procesos no lineales de segundo orden, pero no para los de tercer orden, sino que para éstos lo es la estructura molecular, y en particular el largo de la conjugación que presente las molécula.

Los polímeros conjugados, por ejemplo los polidiacetilenos, con enlaces simples y múltiples alternados en su estructura proveen de una gran conjugación, que es importante para la no linealidad óptica de tercer orden. Esto los hace uno de los grupos más ampliamente estudiados de los materiales orgánicos con respecto a  $\chi^{(3)}$ . Como puede esperarse no en todos los polímeros conjugados se va a manifestar igual esta deslocalización efectiva porque depende de los detalles en estructura electrónica de la unidad repetitiva y el orden.

La primera investigación sistemática de no linealidad de tercer orden en sistemas conjugados fue hecha por Hermann (1973); Rustagi y Ducuing (1974) reconocieron la importancia de la conjugación  $\pi$  en la determinación de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden; Sauteret (1976) reportó la primera investigación de polímeros conjugados donde se estudió la generación del tercer armónico en polidiacetileno producido por polímeros en estado sólido a partir de un monómero en forma de cristal. Su trabajo reveló claramente una fuerte dependencia del valor de  $\chi^{(3)}$  con la conjugación electrónica  $\pi$ . [16].

### 2.1.3. Caracterización de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$

Para llevar a cabo este procedimiento es necesario basarse en alguno de los siguientes efectos: la generación del tercer armónico, la generación del segundo armónico de campo eléctrico inducido, mezcla de cuatro ondas degeneradas, efecto Kerr y autoenfocamiento. Además, los procesos que envuelven un cambio de fase dependiente de la intensidad debido al índice de refracción dependiente de la intensidad se pueden también usar para medir  $\chi^{(3)}$ .

Como se observa de (1),  $\chi^{(3)}$  es un tensor de cuarto orden, el cual en un medio isotrópico como puede ser en polímeros amorfos tiene tres componentes independientes  $\chi_{1111}^{(3)}$ ,  $\chi_{1212}^{(3)}$  y  $\chi_{1122}^{(3)}$ , que están definidas por las polarizaciones relativas de las cuatro ondas. Para un medio isotrópico lejos de cualquier resonancia y para puramente no linealidades electrónicas  $\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)} = \frac{1}{3} \chi_{1111}^{(3)}$ . Esta relación reduce el número de variables independientes del tensor  $\chi^{(3)}$ . Más frecuentemente se mide  $\chi_{1111}^{(3)}$  donde las cuatro ondas tienen la misma

polarización y se refiere como el valor  $\chi^{(3)}$  para el medio, ([16], pag.200).

Por lo anterior y dadas las características de nuestros polímeros, el método que se utilizó fue el de mezcla de cuatro ondas degeneradas (DFWM, por sus siglas en inglés), en el cual las muestras deben ser transparentes, dado que las no linealidades no resonantes en sistemas orgánicos son generalmente débiles y una absorción débil en la muestra puede dar no linealidad térmica dominante (cambio del índice de refracción inducido térmicamente), especialmente con una fuente laser de pulso largo, por lo que solamente deben usarse fuentes laser que provean pulsos de  $\leq 10$  ps. Las potencias de los picos para estos sistemas están en los intervalos de  $10\text{MW}/\text{cm}^2$  a  $1\text{GW}/\text{cm}^2$ , por esta razón se requiere de pulsos laser de picosegundos.

En el método de DFWM, se utiliza un laser Nd: Yag, operando a una determinada longitud de onda, con pulsos del orden de 10 picosegundos; mediante espejos y divisores de haces, se generan tres haces ( $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ ) con frecuencias  $\omega$ ,  $\omega$  y  $-\omega$ , respectivamente, los cuales se hacen incidir sobre la muestra en un cierto arreglo o montaje experimental, ver [16] pag. 206. y [19] de esta interacción surge un haz ( $I_4$ ) de frecuencia  $-\omega$ , el cual es capturado en un detector. Utilizándose como compuesto de referencia al  $\text{CS}_2$ , bajo las mismas condiciones. Lo cual permite encontrar a  $\chi^{(3)}$  mediante las expresiones 9.3 y 9.4 de [16].

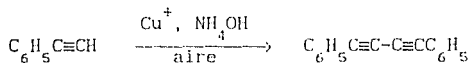
## 2.2. POLIDIACETILENOS.

### 2.2.1. Obtención de los monómeros.

La síntesis de los compuestos diacetilénicos se llevan a cabo, principalmente, por el método de acoplamiento oxidativo de los compuestos acetilénicos. Los métodos que se describen a continuación están de acuerdo a [4] y [20].

#### 2.2.1.1. Acoplamiento oxidativo de Glaser.

Glaser preparó por primera vez el fenilacetileno,  $C_6H_5C\equiv CH$ , en 1869. En los experimentos de caracterización con el fin de establecer la estructura de este compuesto, Glaser trató una solución etanólica diluida de la sustancia con una solución amoniacal de cloruro de cobre y obtuvo un precipitado amarillo brillante. Después de los análisis, Glaser determinó que el compuesto obtenido fue  $C_6H_5C\equiv C-Cu$ . Glaser entonces descubrió que cuando una suspensión de este derivado amarillo en amoniaco alcohólico se agita en aire el sólido gradualmente se disuelve con la formación de un nuevo hidrocarburo y óxido de cobre. El caracterizó el producto orgánico como difenildiacetileno (punto de fusión  $87^\circ C$ ). La reacción evidentemente envuelve la formación y dimerización del radical libre  $C_6H_5C\equiv C\cdot$ .



Así, este método de acoplamiento de acetilenos terminales, en presencia de sales cuprosas, se emplea especialmente para obtener diacetilenos simétricos.

Condiciones de reacción. El derivado cuproso puede formarse *in situ*. La proporción de  $Cu^+(I)$  utilizada varía de 0.2 a 600 % de la

cantidad teórica. Con un exceso de más del 300 % de  $\text{Cu}^+(\text{I})$ , la velocidad de reacción aumenta y las reacciones secundarias están limitadas. Se utilizan cantidades catalíticas (0.2-0.5 %) cuando la reacción es con acetilenos hidrofílicos (por ejemplo, alcoholes), y la oxidación se lleva a cabo con aire u oxígeno; siempre la proporción del acetileno debe ser mayor que la de  $\text{Cu}^+$ .

El hidróxido de amonio debe estar presente, alternativamente pueden usarse algunas aminas.

Los agentes oxidantes que se emplean más frecuentemente son el aire y el oxígeno. Cuando se usa oxígeno la reacción es más rápida. También pueden usarse como oxidantes el ferricianuro de potasio, el peróxido de hidrógeno y las sales cúpricas. Se ha comprobado que ion cúprico es el verdadero oxidante.

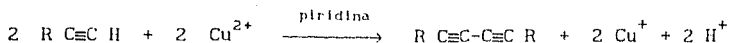
La piridina se utiliza como solvente debido a que es un buen solvente para los acetilenos y los derivados cuprosos.

La reacción se realiza a temperatura ambiente y el tiempo de reacción varía entre minutos y horas.

Este método se ha utilizado para una gran variedad de compuestos acetilénicos, es decir, con diferentes grupos funcionales; sólo está limitado a grupos como fosfina, o ciertos derivados metálicos que contengan Sb o Pb, porque son inestables bajo estas condiciones de reacción.

#### 2.2.1.2. Acoplamiento de Eglinton.

Aunque las sales cúpricas ya se utilizaban muchas décadas atrás, sólo fue reconocida su función hasta la década de los 50's, cuando Eglinton y Galbraith propusieron un nuevo método de acoplamiento, que utilizaba además de  $\text{Cu}^{++}$  (II) a la piridina



El compuesto acetilénico se pone en una solución de piridina anh. y acetato cúprico en exceso, a 60-70 °C. El tiempo de reacción es corto, menos de una hora y el rendimiento es bueno.

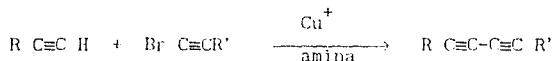
Una variación a este método es añadir oxígeno y  $\text{Cu}^+$ , en un medio de reacción con piridina.

La velocidad de reacción se incrementa con la acidez del protón acetilénico, los alquilacetilenos reaccionan más lento que los arilacetilenos.

Por este método, al igual que por el de Glaser, se obtienen compuestos diacetilénicos simétricos.

### 2.2.1.3. Acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz.

Esta es una reacción de particular interés, ya que se pueden obtener tanto diacetilenos simétricos como asimétricos. La reacción consiste en la condensación de acetilenos con 1-bromoacetilenos, en la presencia de una sal cuprosa  $\text{Cu}^+$  (I) y una amina.

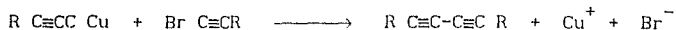
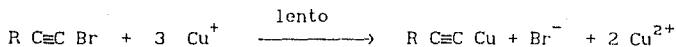


La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y con rendimientos altos.

La reacción del acoplamiento asimétrico, se realiza de la siguiente manera: A una solución del acetileno terminal, que contiene un exceso de la amina, generalmente etilamina, se le añade una cantidad catalítica de  $\text{CuCl}$ . Entonces se agrega lentamente y con agitación el 1-bromoalquino. Como la reacción es exotérmica, se debe

tener un sistema efectivo de enfriamiento.

La reacción de Cadiot-Chodkiewicz para la obtención de diacetilenos simétricos, se considera secundaria. La reacción general es



Debe asegurarse la presencia de  $\text{Cu}^+$ , para lo cual se agrega un agente reductor, la hidroxilamina.

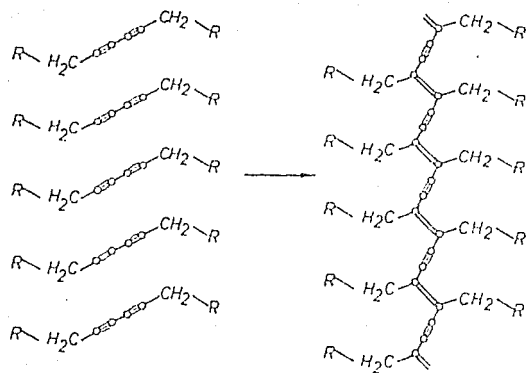
Las reacciones de acoplamiento de Glaser, Eglinton y de Cadiot-Chodkiewicz, son las más importantes para la síntesis de compuestos diacetilénicos.

## 2.2.2. Polimerización.

### 2.2.2.1. Polimerización Topoquímica.

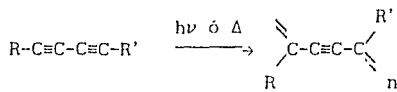
Cuando los cristales de diacetilenos se exponen a la luz sufren cambios drásticos de color, sin embargo al analizarlos, se descubre que aparentemente no hay cambios. G. Wegner demostró en 1969, que la polimerización en estado sólido de diacetilenos puede caracterizarse como un proceso sin difusión, se conserva la red cristalina; la posición cristalográfica y la simetría de las unidades monoméricas se retienen en el proceso, de acuerdo a la reacción siguiente:





Los principios de la reacción topoquímica fueron establecidos por G.M.J. Schmidt.

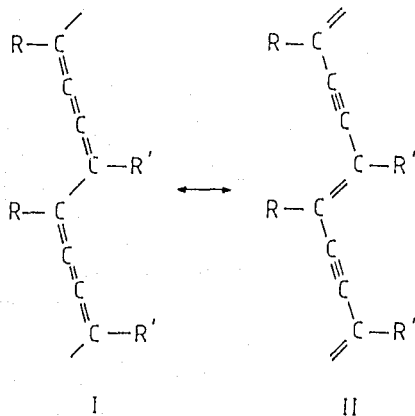
Toda la reactividad viene siendo por rotaciones específicas de los monómeros y por la adición 1,4 de unidades adyacentes y una extensión, se forman cadenas poliméricas altamente conjugadas. La polimerización topoquímica de diacetilenos procede por la reacción de adición 1,4, de acuerdo a



La reacción se inicia por irradiación o térmicamente.

Mecanismo de reacción. Se han postulado dos mecanismos de reacción diferentes para la polimerización topoquímica de diacetilenos, envolviendo dirradical o un carbeno.

El primer mecanismo dirige a una estructura butatrieno (I), y el segundo mecanismo a una estructura acetileno (II)



Para el esclarecimiento del mecanismo de reacción y la identificación de los intermediarios reactivos, ha sido necesario extensos estudios. Sixl y colaboradores demostraron que los dirradicales energéticamente favorecidos dan lugar a la estructura butatrieno (I) y son sólo observados en oligómeros de cadena muy corta ( $n < 7$ ). En cadenas más largas, la energía más alta de los intermediarios carbenos es compensado por la energía más baja por la estructura de resonancia (II), se han identificado a carbenos y

dicarbenos en el final de las cadenas reactivas. Por eso, la estructura acetileno (II) es la esperada para polidiacetilenos, [20].

#### 2.2.2.2. Polimerización en estado fundido.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo con el fin de obtener un polidiacetileno amorfo, en forma de película transparente y delgada.

El procedimiento es el siguiente:

Los cristales del monómero se colocan entre dos placas de cuarzo, y éstas sobre una parrilla eléctrica, a la que previamente se pone a la temperatura de fusión del monómero. Después, debe mantenerse esta temperatura mientras dure la irradiación con luz ultravioleta, que es como se inicia la polimerización.

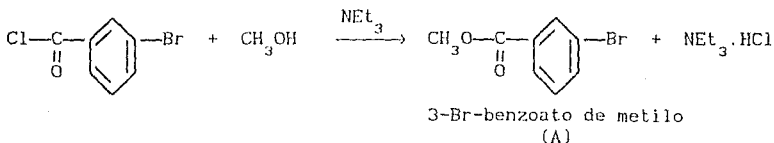
El tiempo de reacción de polimerización dependerá del tipo de monómero que se esté utilizando, además se le puede dar seguimiento por espectroscopia de ultravioleta-visible, esto es, cuando la película presente picos de absorción en la región del visible, la reacción de polimerización está prácticamente terminada.

### 3.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. SINTESIS DE LOS ESTERES DIACETILENICOS AROMATICOS.

Se llevaron a cabo una serie de reacciones químicas, hasta llegar a sintetizar los monómeros necesarios para la obtención de los polimeros funcionales deseados.

##### 3.1.1 REACCION DE ESTERIFICACION, [23]

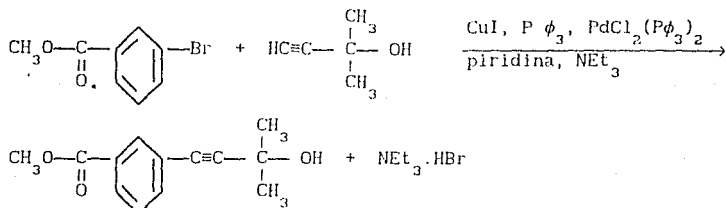


El 3-Br-cloruro de benzoilo (0.75 mol, 100 ml) se añadió gota a gota, utilizando un embudo de adición, al metanol anhidro (400 ml), y la mezcla se agitó enérgicamente.

Como el ácido clorhídrico fue un producto de la reacción, se hizo reaccionar con trietilamina ( $\text{NET}_3$ ), de tal manera que al terminar de agregar el 3-Br-cloruro de benzoilo, la trietilamina (140 ml) se añadió gota a gota, para formar la sal de trietilamina ( $\text{NET}_3\cdot\text{HCl}$ ). La reacción se realizó en un sistema seco y a temperatura ambiente. Cuando se terminó de agregar la trietilamina, la reacción se consideró finalizada, y se procedió a evaporar el metanol que no reaccionó. Posteriormente, se lavó con agua para eliminar la sal de trietilamina, que es muy soluble en agua. Como el producto deseado fue un sólido, éste se filtró y se puso a secar al medio ambiente.

Dado que el producto tiene un punto de fusión bajo ( $45^\circ\text{C}$ ), se pudo purificar por destilación al vacío.

### 3.1.2. REACCION DE ACOPLAMIENTO, [24-26]



m-(3-hidroxi-3-metil-1-butin) benzoato de metilo  
(B)

En un matraz de 1000 ml se pusieron trietilamina (240 ml) y piridina (240 ml), calentando en un baño de aceite, entonces se agregaron 3-Br-benzoato de metilo (100 g), previamente fundido, y 2-metil-3-butin-2-ol (0.67 mol, 65 ml). Después se añadieron yoduro de cobre (I) (1 g) y trifenilfosfina (1 g). Todo esto, agitando vigorosamente. El aire se reemplazó completamente por nitrógeno, y se mantuvo así durante el transcurso de la reacción.

Cuando los reactivos ya estuvieron bien mezclados, se le agregó el compuesto de paladio(II) (1 g). Se formó una suspensión de color amarillo. La reacción se llevó a cabo a la temperatura de ebullición de la trietilamina (88.8°C) y se dejó el sistema de reacción por 24 horas.

El trabajo para la separación de la mezcla de reacción del producto deseado fue el siguiente:

-Se filtró y se lavó con trietilamina.

-El filtrado, que es la sal de trietilamina, se dejó secar para pesarlo posteriormente.

-La solución que se obtuvo se destiló bajo presión reducida, para sustraerle gran parte de la piridina y trietilamina.

-Se lavó abundantemente la solución remanente con una solución diluida

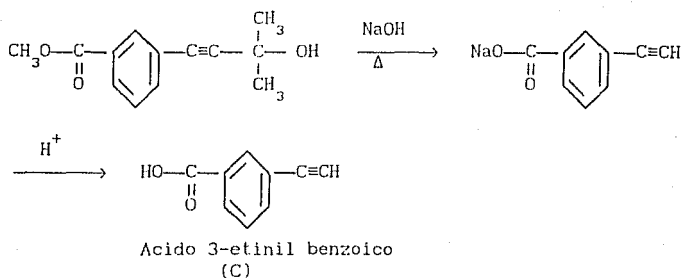
de ácido clorhídrico, para eliminar la piridina y la sal de trietilamina que hubiera quedado disuelta.

-El producto se extrajo utilizando éter etílico.

-Subsecuentemente, se puso la solución resultante en  $MgSO_4$  y carbón activado.

-Se filtró y se evaporó el éter.

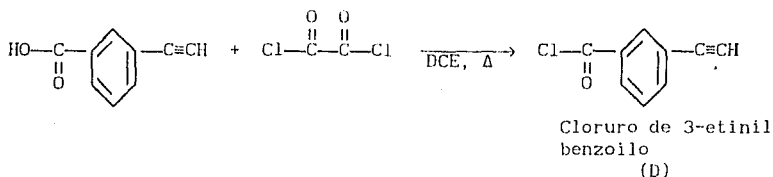
### 3.1.3 REACCION DE HIDROLISIS, [23-25]



A una solución acuosa de hidróxido de sodio, caliente, se le agregaron gota a gota el producto (B) obtenido en la reacción anterior, diluyéndolo previamente en metanol. La reacción se mantuvo a temperatura cercana a 100°C por un lapso de 48 horas, aproximadamente. Se formó una solución de color café.

Después, se añadió una solución diluida de ácido clorhídrico, para obtener el producto deseado, el ácido 3-etinil benzoico, que precipitó, se filtró y se puso a secar a temperatura ambiente.

### 3.1.4. REACCION DE CLORACION, [27]



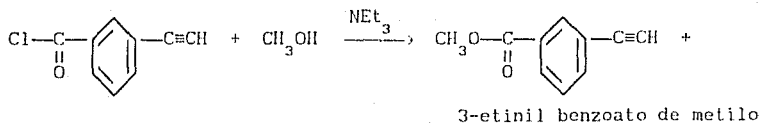
El ácido 3- etinil benzoico (0.07 mol, 10 g) y una solución de 25 ml de cloruro de oxalilo en 50 ml de dicloroetano, se pusieron en un matraz de 250 ml, con agitación vigorosa. La reacción se mantuvo a una temperatura de 50°C. Se formó una suspensión de color amarillo que con el transcurso del tiempo (24 horas de reacción) pasó a color café.

El solvente y el cloruro de oxalilo no reaccionados se destilaron a presión reducida.

### 3.1.5. REACCIONES DE ESTERIFICACION, [26,27]

A partir del cloruro de 3-etinil benzoilo, se hicieron reaccionar con él varios alcoholes: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol y n-hexanol.

#### 3.1.5.1. Reacción con metanol.

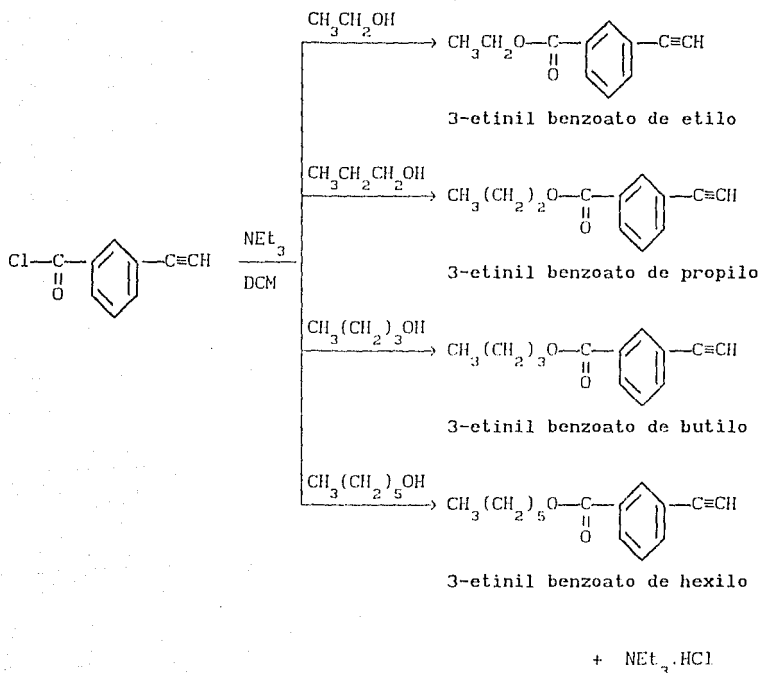


En un matraz de 250 ml, se pusieron a reaccionar 10 gr de cloruro de 3-etinil benzoilo con metanol (25 ml, en exceso). Como fue una reacción exotérmica, se puso el matraz en agua con hielo, Cuando ya no se calentó el sistema, se le agregó trietilamina en cantidad suficiente para reaccionar completamente con el HCl formado durante la reacción, formándose la sal de trietilamina,  $NEt_3.HCl$ .

El metanol en exceso se evaporó, después la parte remanente se pasó a un vaso de precipitado con agua, precipitando el producto; luego, este producto se filtró., y se puso a secar, por último, se destiló a presión reducida, para obtener un sólido fino de color blanco.



### 3.1.5.2. Reacciones con etanol, propanol, butanol y hexanol.



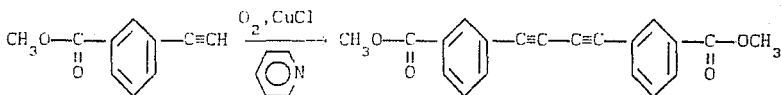
Una solución de cloruro de 3-etinil benzoilo en diclorometano destilado se repartió en cuatro partes iguales (5 ml cada una, 4 g de cloruro de 3-etinil benzoilo, aproximadamente) en matraces de 50 ml. Se le agregó a cada matraz un alcohol distinto, de los ya mencionados. El procedimiento realizado fue similar al que se utilizó en el caso de metanol. Las diferencias fueron que no se usó gran exceso de los alcoholes, porque no son tan volátiles como el metanol, y se dificultaban sus eliminaciones del sistema de reacción. Cabe anotar que las reacciones de esterificación con los alcoholes de cadena más larga que la del etanol no fueron tan exotérmicas, por lo que no fue

necesario enfriar el matraz al llevarse a cabo la reacción. Además, se realizaron extracciones con éter para cada uno de los productos que resultaron; a la solución con éter se le añadieron sulfato de magnesio y carbon activado.

### 3.1.6. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO, [4]

Las reacciones de acoplamiento oxidativo para cada uno de los ésteres obtenidos en 3.1.5 fueron muy similares, por lo que se describe, a manera de una reacción de acoplamiento general, la reacción para el *m,m'*-butadiinilendimetilbenzoato (MBMB).

#### Síntesis del *m,m'*-Butadiinilendimetilbenzoato (MBMB).



El 3-Etínil benzoato de metilo (0.03 mol, 4.5 g), piridina (10 ml) y cloruro de cobre (I) (1 g) se pusieron en un matraz de 50 ml, con agitación vigorosa, para formar una solución de color verde que fue sometida a una atmósfera de oxígeno, a temperatura ambiente por 24 horas. Durante el transcurso de la reacción se estuvo agregando metanol, para mantener el sistema de reacción en solución.

El producto se precipitó en una solución diluida de ácido clorhídrico, luego éste se filtro y se secó a temperatura ambiente.

Los otros monómeros obtenidos por el mismo método, fueron los siguientes:

el m,m'-butadiinilendietilbenzoato (MBEB),  
el m,m'-butadiinilendipropilbenzoato (MBPB),  
el m,m'-butadiinilendibutilbenzoato (MBBB) y  
el m,m'-butadiinilendihexilbenzoato (MBHB).

### 3.1.7. POLIMERIZACION EN ESTADO SOLIDO.

Los monómeros diacetilénicos se utilizaron para realizar la polimerización en estado sólido. Por ejemplo, el 1,4-di(m-benzoato de metil)-1,3-butadiino, sólido fino de color amarillo, se puso entre dos placas de cuarzo y se le hizo incidir luz ultravioleta a temperatura ambiente.

### 3.1.8. POLIMERIZACION EN ESTADO FUNDIDO.

Este método fue ideado por el Dr. Takeshi Ogawa y colaboradores [28-29], director de este trabajo de investigación, y consiste en lo siguiente:

Los monómeros se ponen entre placas de cuarzo y sobre una parrilla a temperatura constante de 120°C, a una distancia de 18 cm (para este trabajo) de la lámpara de luz ultravioleta; se les hace incidir por el tiempo suficiente para realizar la polimerización.

Mientras está en proceso la reacción de polimerización se monitorea por espectroscopia de luz ultravioleta-visible.

### 3.1.9. CARACTERIZACION

Los monómeros y los polímeros se caracterizaron por los siguientes métodos:

Análisis elemental. El análisis elemental de cada uno de los monómeros sólidos se realizaron en el laboratorio Desert Analysis, Arizona, Estados Unidos.

**Infrarrojo.** Para los compuestos sólidos, las muestras se prepararon como pastillas con KBr, y los compuestos líquidos se pusieron entre dos placas de NaCl. El aparato utilizado es de la marca Nicolet, modelo 5M-X. Los espectros se obtuvieron por la técnica de transmitancia.

**Calorimetría.** A los monómeros se les determinó el punto de fusión por DSC. Por el análisis de TGA se observó que tan estables térmicamente fueron los monómeros. El calorímetro de barrido diferencial es de la marca Du Pont Instruments, modelo 910.

#### Susceptibilidad óptica de tercer orden $\chi^{(3)}$ .

Los valores de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ) de las películas poliméricas se obtuvieron utilizando el método de Mezcla de Cuatro Ondas Degeneradas (DFWM, por sus siglas en inglés), a 532 nm con pulsos de 25 picosegundos con un Laser de Quantel Nd:YAG de frecuencia doble. Las películas fueron de un espesor de 20  $\mu$ m. Se usó como referencia una muestra de  $CS_2$ , bajo idénticas condiciones. Estas pruebas se realizaron en la Universidad de Massachusetts.

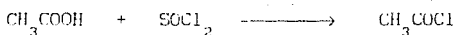
### 3.2. SINTESIS DE LOS ESTERES DIACETILENICOS ALIFATICOS.

Se sintetizaron varios monómeros de este tipo y la diferencia entre ellos fue el número de carbonos de las que estaban constituidos sus moléculas, para lo cual fue necesario obtener primeramente la materia prima, que fueron los ácidos orgánicos de diferente número de cadena y lineales. Seguidamente, se realizaron reacciones químicas con estos ácidos que permitieron obtener sus cloruros de ácido, después se llevaron a cabo reacciones de esterificación con un alcohol acetilénico, y por último reacciones de acoplamiento oxidativo que dieron como resultado cada uno de los monómeros de esta serie. A continuación se describen estas reacciones y las técnicas que se utilizaron.

#### 3.2.1. REACCION PARA LA PREPARACION DE LOS CLORUROS DE ACIDO, [22]

A excepción del cloruro de hexanoilo, que se encontró como tal en el laboratorio, los demás cloruros de ácido se prepararon a partir del ácido orgánico correspondiente.

##### 3.2.1.1. Síntesis del cloruro de etanoilo o de acetilo.



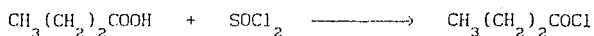
En un matraz de 250 ml se añadieron 50 ml de ácido etanoico recién destilado, con agitación constante, después se agregaron lentamente 80 ml de cloruro de tionilo. La temperatura de reacción fue de 25°C y el tiempo dado fue de 24 horas. Se obtuvo el cloruro de etanoilo en alto rendimiento, el cual se purificó por destilación.

##### 3.2.1.2. Síntesis del cloruro de propanoilo.



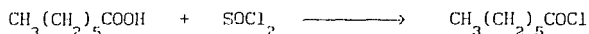
Con agitación constante, en un matraz de 250 ml se pusieron 56 ml de ácido propanoico destilado y se añadieron lentamente 49 ml de cloruro de tionilo, a temperatura ambiente y por 24 horas. Se obtuvo un alto rendimiento del cloruro de propanoilo que se purificó por destilación.

### 3.2.1.3. Síntesis del cloruro de butanoilo.



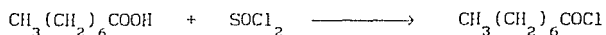
Se pusieron 50 ml de ácido n-butanoico destilado en un matraz de 250 ml y se agregaron 44 ml cloruro de tionilo lentamente, con agitación; se realizó a temperatura ambiente y por 24 horas. El producto obtenido se purificó por destilación.

### 3.2.1.4. Síntesis del cloruro de heptanoilo.



El ácido n-heptanoico utilizado (56 ml) se destiló y se hizo reaccionar con 26 ml de cloruro de tionilo a temperatura ambiente, por 24 horas. El producto obtenido fue el deseado y con alto rendimiento. El cloruro de heptanoilo se purificó por destilación.

### 3.2.1.5. Síntesis del cloruro de octanoilo.

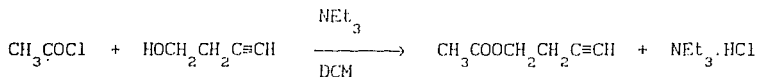


En un matraz de 250 ml, se pusieron 56 ml de ácido n-octanoico y se le añadieron lentamente 24 ml de cloruro de tionilo, utilizando agitación magnética. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y por un lapso de 24 horas. El cloruro de octanoilo se purificó por destilación.

### 3.2.2. REACCIONES DE ESTERIFICACION, [26,27]

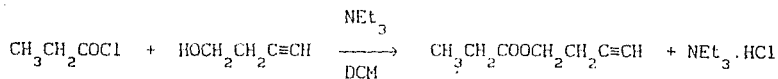
Con cada uno de los cloruros de ácido obtenidos se llevaron a cabo reacciones de esterificación con un alcohol que en su estructura posee una triple ligadura: el 3-butin-1-ol,  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ , el cual se utilizó previamente destilado sobre óxido de bario y a presión reducida, a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , para obtenerlo puro y seco.

#### 3.2.2.1. Síntesis del etanoato de buta-3-inilo.



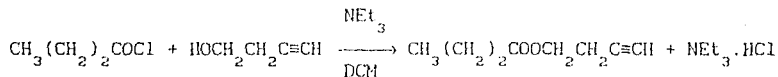
Se pusieron 100 ml de diclorometano destilado en un matraz de 250 ml, se le agregaron 5.5 ml de 3-butin-1-ol con pipeta, y después gota a gota se añadieron 5 ml de cloruro de etanoilo, agitando. Al terminar de agregar el cloruro se le añadió gota a gota trietilamina destilada suficiente para reaccionar con el HCl producido en la reacción. Se dejó reaccionar por 2 horas, después se evaporó el diclorometano en el rotavapor, quedando esencialmente el producto y la sal de trietilamina, la cual se separó fácilmente de la mezcla usando agua ya que es muy soluble en ella y el éster no, éste se extrajo utilizando éter etílico, se secó con sulfato de magnesio, se puso en carbono activado, se filtró y se evaporó el éter.

### 3.2.2.2. Síntesis del propanoato de buta-3-inilo.



En un matraz de 250 ml se pusieron 100 ml de diclorometano destilado que se utilizó como solvente, después agitando se le agregaron 5.5 ml de 3-butin-1-ol y gota a gota 7.0 ml de cloruro de propanoilo. Terminando de agregar este compuesto se le añadió gota a gota trietilamina destilada para reaccionar con el HCl formado en la reacción. Como la formación de sal de trietilamina hizo que el medio de reacción fuera muy denso fue necesario agregar 150 ml más de solvente. Esta reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas. Posteriormente, se procedió a extraer y purificar el éster de manera similar a la reacción de esterificación anterior.

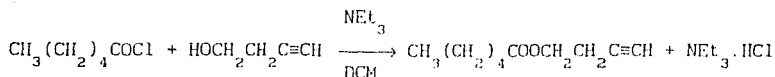
### 3.2.2.3. Síntesis del butanoato de buta-3-inilo.



Se pusieron 100 ml de diclorometano destilado en un matraz de 250 ml y con agitación, se le añadieron 5.5 ml de 3-butin-1-ol, además 7.5 ml de cloruro de butanoilo gota a gota. Después para reaccionar con el HCl formado se le agregó también gota a gota trietilamina destilada. Esta reacción se realizó a temperatura ambiente por 24 horas, luego se procedió de igual manera a las otras esterificaciones.

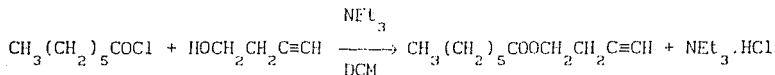


### 3.2.2.4. Síntesis del hexanoato de buta-3-inilo.



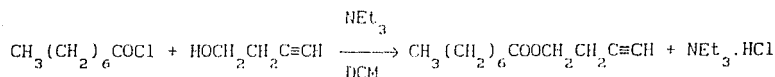
Se pusieron 100 ml de diclorometano destilado en un matraz de 250 ml y con agitación, se agregaron 5.5 ml de 3-butin-1-ol, también se añadieron gota a gota 10.5 ml de cloruro de hexanoilo, al terminar de agregarlo se puso gota a gota trietilamina destilada; se dejó reaccionando por 2 horas a temperatura ambiente. El procedimiento que se siguió hasta llegar a la obtención del éster puro fue el mismo que para las reacciones de esterificación anteriores.

### 3.2.2.5. Síntesis del heptanoato de buta-3-inilo.



En un matraz de 250 ml se pusieron 100 ml de diclorometano destilado y con agitación, se le añadieron 7 ml de 3-butin-1-ol, luego gota a gota se le agregaron 11 ml de cloruro de heptanoilo. Posteriormente, se añadió gota a gota la trietilamina necesaria para reaccionar con el HCl. Se hizo a temperatura ambiente con un tiempo de reacción de 24 horas. El procedimiento posterior fue análogo a las reacciones de esterificación anteriores.

### 3.2.2.6. Síntesis del octanoato de buta-3-inilo.



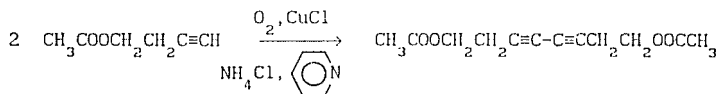
En un matraz de 250 ml se pusieron 100 ml de diclorometano destilado y con agitación, se añadieron 5.5 ml de 3-butin-1-ol y gota a gota 12.1 ml de cloruro de octanoilo. Después se agregó gota a gota

triethylamina destilada suficiente para reaccionar con el HCl. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y por 24 horas. Lo que siguió del procedimiento fue similar a las otras esterificaciones.

### 3.2.3. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO, [4]

Ya obtenidos los ésteres acetilénicos de diferente número de cadena se procedió a realizar el último paso para llegar a la síntesis de los monómeros, la reacción de acoplamiento oxidativo.

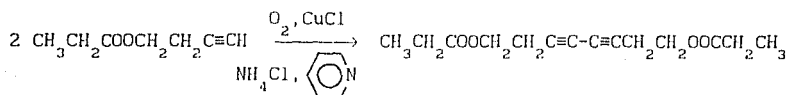
#### 3.2.3.1. Síntesis del dietanoato de octa-3,5-diinileno.



En un matraz de 250 ml y utilizando agitación magnética, se pusieron 100 ml de metanol destilado, 7 gr de etanoato de buta-3-inilo, 5 gr de cloruro de amonio, 5 gr de CuCl (I) y se le burbujeó oxígeno por 48 horas a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo se puso el contenido del matraz en un vaso de precipitado con una solución diluida de HCl. Luego se realizó una extracción con éter etílico.

Purificación. El monómero fue sólido que se recristalizó en metanol caliente, se hizo enfriar rápidamente e inmediatamente se filtró.

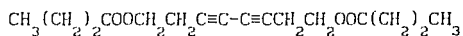
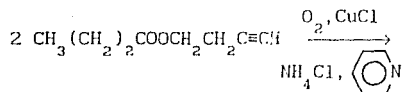
### 3.2.3.2. Síntesis del dipropanoato de octa-3,5-diinileno.



En un matraz de 250 ml y usando agitación magnética, se pusieron 100 ml de metanol destilado, 7 gr de propanoato de buta-3-inilo, 5 gr de cloruro de amonio, 5 gr de cloruro de cobre (I) y se le burbujeó oxígeno por 48 horas a temperatura ambiente. El contenido del matraz fue vertido en un vaso de precipitado que contenía una solución diluida de HCl. El producto de la reacción se extrajo con éter etílico.

Purificación. Este monómero fue líquido, primeramente se puso en hexano caliente y se filtró. Además, se trató de destilar a alto vacío.

### 3.2.3.3. Síntesis del dibutanoato de octa-3,5-diinileno.

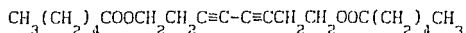
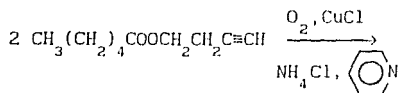


En un matraz de 250 ml y con agitación magnética, se pusieron 100 ml de metanol destilado, 7 gr de butanoato de buta 3-inilo, 5 gr de cloruro de amonio, 5 gr de cloruro de cobre (I) y se burbujeó oxígeno por 48 horas y a temperatura ambiente. Después, el contenido del matraz se vació en un vaso de precipitado que contenía una solución diluida de HCl. El producto se extrajo con éter etílico.

Purificación. El monómero fue líquido, primeramente se puso en

hexano caliente y se filtró. Después se trató de destilar a alto vacío.

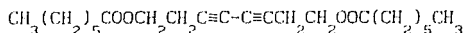
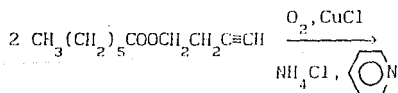
### 3.2.3.4. Síntesis del dihexanoato de octa-3,5-diinileno.



En un matraz de 250 ml y con agitación magnética, se pusieron 100 ml de metanol destilado, 7 gr de hexanoato de buta-3-inilo, 5 gr de cloruro de amonio, 5 gr de cloruro de cobre (I) y se burbujeó oxígeno por 48 horas a temperatura ambiente. Lo siguiente fue pasar el contenido del matraz a un vaso de precipitado con una solución diluida de HCl. Posteriormente, se llevó a cabo una extracción con éter etílico.

Purificación. El monómero fue sólido y se disolvió en hexano caliente, al enfriarse empezó a precipitarse y se filtró.

### 3.2.3.5. Síntesis del diheptanoato de octa-3,5-diinileno.

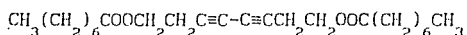
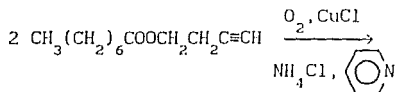


En un matraz de 250 ml y con agitación magnética, se pusieron 100 ml de metanol destilado, 7 gr de octanoato de buta-3-inilo, 5 gr de cloruro de amonio, 5 gr de cloruro de cobre (I) y se burbujeó oxígeno por 48 horas y a temperatura ambiente. Después de este lapso de tiempo

se pasó el contenido del matraz en un vaso de precipitado con una solución diluida de HCl, y de ahí una extracción con éter etílico.

Purificación. El monómero fue sólido que se recrystalizó utilizando metanol caliente como solvente.

### 3.2.3.6. Síntesis del dioctanoato de octa-3,5-diinileno.



En un matraz de 250 ml y con agitación magnética, se pusieron 100 ml de metanol destilado, 7 gr de octanoato de buta-3-inilo, 5 gr de cloruro de amonio, 5 gr de cloruro de cobre (I) y se burbujeó oxígeno por 48 horas a temperatura ambiente. El contenido del matraz se vertió en un vaso de precipitado con una solución diluida de HCl. Después se hizo una extracción con éter etílico.

Purificación. El monómero fue sólido y se recrystalizó utilizando hexano caliente como solvente.

### 3.2.4. POLIMERIZACION.

Para la obtención de polímeros amorfos a partir de estos monómeros diacetilénicos alifáticos, fue necesario primeramente fundirlos y después iniciar la reacción de polimerización con luz UV, de acuerdo a T. Ogawa y colaboradores:

El monómero se pone entre dos placas de cuarzo, colocándose después sobre una parrilla a una temperatura arriba del punto de fusión y a una distancia aproximada de 13 cm de la lámpara de luz

ultravioleta, que se prende cuando el monómero ya está fundido. El tiempo de exposición varia de un monómero a otro.

La lámpara de luz ultravioleta usada es la Photo Chem Lamp UV 45 W Immer Type Ace Glass Incorporated.

Mientras estuvo en proceso la reacción de polimerización se estuvo monitoreando por medio de espectroscopia de luz ultravioleta-visible.

### 3.2.5. CARACTERIZACION.

Los compuestos se caracterizaron por los siguientes métodos: análisis elemental , infrarrojo, calorimetría, en la forma descrita en la sección 3.1.9.

Rayos-X. Se utilizó el método de polvos, en un Difráctometro Siemens D500, 35KV. 30 mA  $2^{\circ}$  20/min.

## 4.- R E S U L T A D O S

### 4.1 ESTERES DIACETILENICOS AROMATICOS SIMETRICOS Y SU POLIMERIZACION.

El ácido *m*-etinil benzoico, materia prima para la síntesis de los monómeros del tipo éster diacetilénico aromático, fue sólido de color amarillo pálido, de punto de fusión de 128 C<sup>o</sup>, soluble en metanol y con un rendimiento de 85%. El espectro de infrarrojo de este compuesto mostró las siguientes bandas características:

$\equiv\text{C-H}$  a 3283  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\text{C=O}$  ácido a 1689  $\text{cm}^{-1}$  ; aromáticos 3070  $\text{cm}^{-1}$ , 1599  $\text{cm}^{-1}$  y 1574  $\text{cm}^{-1}$  . Ver la figura 2. <sup>NOTA</sup>

Los monómeros de este tipo de compuestos diacetilénicos que se sintetizaron y se caracterizaron por análisis elemental, infrarrojo y calorimetría, fueron los siguientes:

#### 4.1.1 El *m,m'*-Butadiinilendimetilbenzoato (MBMB).

Fue un compuesto sólido, en forma de cristales finos de color blanco. El MBMB es soluble en metanol y acetona.

El rendimiento fue del 90 % y los resultados del análisis elemental fueron:

Teórico: %C 75.47 ; %H 4.40 ; %O 20.01

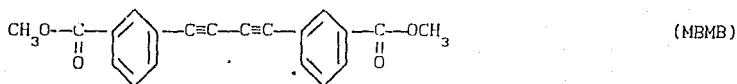
Experimental: %C 74.81 ; %H 4.26 ; %O 20.85

El espectro de infrarrojo proporcionó la siguiente información:

$\text{ArC-H}$  a 3019  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C-H}$  saturado a 2962  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$  a 2150  $\text{cm}^{-1}$ , (el otro pico característico del grupo diacetilénico no aparece sin ampliación del espectro);  $\text{C=O}$  éster a 1729  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C-O}$  éster a 1242 y 1199  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Ar } m\text{-di}$  a 749 y 677  $\text{cm}^{-1}$ . Ver figura 3.

NOTA: Todas las figuras de 4. RESULTADOS se encuentran al final del mismo.

La fórmula estructural del MBMB fue



De acuerdo a los resultados de los análisis calorimétrico y termogravimétrico de MBMB su punto de fusión fue de 225° C y fue estable hasta los 186 °C.

**Polimerización.** La polimerización de MBMB se llevó a cabo en estado fundido entre dos placas de cuarzo, con luz ultravioleta. El polímero resultante fue una película transparente de color rojo vino; la temperatura a la que se realizó la polimerización fue a 225°C y después de 4 horas de reacción el polímero fue soluble en metanol y acetona, pero después de 7 $\frac{1}{2}$  horas se hizo insoluble en metanol. El espectro de ultravioleta-visible se realizó en estado sólido en forma de película. Presentó una dispersión que se inició aproximadamente a los 400 nm.

#### 4.1.2. El m,m'-Butadiinilendietilbenzoato (MBEB).

El monómero MBEB fue sólido, formando cristales finos de color dorado, fue soluble en varios solventes comunes, por ejemplo, el metanol y la acetona. Se obtuvo un rendimiento del 90%.

Los resultados del análisis elemental fueron los siguientes:

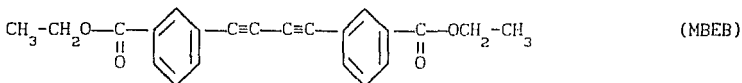
Teórico:        %C 76.30 ; %H 5.80 ; %O 18.49

Experimental: %C 76.59 ; %H 5.20 ; %O 17.21



El análisis del espectro de infrarrojo de MBEB arrojó los siguientes resultados:

ArC-H a  $3070\text{ cm}^{-1}$ ; C-H saturado a  $2982\text{ cm}^{-1}$ ; C=C a  $2145$  y  $2226\text{ cm}^{-1}$ ; C=O éster a  $1715\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1247$  y  $1192\text{ cm}^{-1}$ ; Ar *m*-di a  $748$  y  $676\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 4. La fórmula estructural del MBEB fue



El estudio calorimétrico reveló que este compuesto tuvo un punto de fusión de  $131^{\circ}\text{C}$  y por termogravimetría se obtuvo que fue térmicamente estable hasta los  $166^{\circ}\text{C}$ , como puede observarse en las figuras 5 y 6, respectivamente.

**Polimerización.** La polimerización se realizó con el monómero en estado fundido y utilizando luz ultravioleta, a una temperatura de  $145^{\circ}\text{C}$  por  $5\frac{1}{2}$  horas, para obtener una película transparente de color rojo vino, que fue soluble en metanol y acetona. El espectro de ultravioleta-visible, en estado sólido, tomado a este polímero presentó una dispersión iniciada a los  $400\text{ nm}$  y cuando el tiempo de polimerización fue de 18 horas, un pico a  $570\text{ nm}$ .

#### 4.1.3. El *m,m'*-Butadienilendipropilbenzoato (MEPB).

Este monómero es sólido, formando cristales finos de color blanco, solubles en solventes como metanol y acetona. El rendimiento obtenido fue de 90%.

El análisis elemental de MEPB arrojó los siguientes resultados:

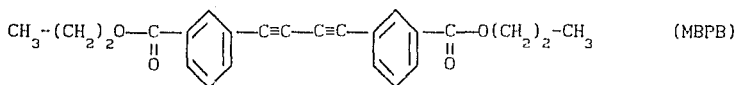
Teórico:        %C 77.83 ; %H 5.94 ; %O 16.23

Experimental: %C 77.23 ; %H 5.57 ; %O 17.20

El espectro de infrarrojo de MBPB presentó las bandas características de este tipo de compuestos:

ArC-H a  $3064\text{ cm}^{-1}$ ; C-H saturado a  $2976\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$  a  $2148$  y  $2214\text{ cm}^{-1}$ ; C=O a  $1722\text{ cm}^{-1}$  éster; C-O éster a  $1282$  y  $1190\text{ cm}^{-1}$ ; Ar *m*-di a  $745$  y  $673\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 7.

La fórmula estructural de MBPB fue



El estudio calorimétrico de MBPB demostró que éste presentó una de las características atribuibles a los compuestos diacetilénicos cristalinos, que es un reacomodo de sus cristales poco antes de llegar a fundirse, por lo que aparecen dos picos, en este caso uno a  $67.5^\circ\text{C}$  y otro a  $72.5^\circ\text{C}$ , correspondiente al punto de fusión de este compuesto. Por otro lado, el análisis termogravimétrico reveló que MBPB era estable hasta los  $156^\circ\text{C}$ . Ver figuras 8 y 9.

**Polimerización.** Este monómero se sometió a la reacción de polimerización con luz ultravioleta en estado fundido, por 18 horas a  $145^\circ\text{C}$ , formando una película transparente de color rojo vino. El espectro de ultravioleta-visible de esta película mostró una dispersión que se inicia a los 430 nm, similar al caso anterior cuando el tiempo de reacción de polimerización fue de 18 horas.

#### 4.1.4. El *m,m'*-Butadiinilendibutilbenzoato (MBBB).

Este monómero fue sólido, formando cristales finos de color blanco, solubles en metanol y acetona. El rendimiento fue de 90%.

El análisis elemental de MBBB fue el siguiente:

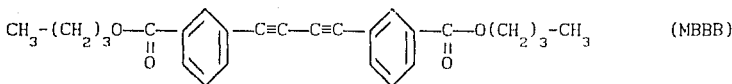
Teórico: %C 77.60 ; %H 6.46 ; %O 17.11

Experimental: %C 77.26 ; %H 5.20 ; %O 16.28

El espectro de infrarrojo de MBBB mostró las bandas características de este tipo de compuestos:

ArC-H a  $3068\text{ cm}^{-1}$ ; C-H saturado a  $2959\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{C}\equiv\text{C}$  a  $2148\text{ cm}^{-1}$ ; C=O éster a  $1717\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1252$  y  $1193\text{ cm}^{-1}$ ; Ar *m*-di a  $749$  y  $678\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 10.

La fórmula estructural de MBBB fue



El análisis calorimétrico de MBBB reveló un punto de fusión de  $71-73^{\circ}\text{C}$  y que es estable térmicamente hasta la temperatura de  $182^{\circ}\text{C}$ , de acuerdo al análisis termogravimétrico.

**Polimerización.** La polimerización en estado fundido bajo luz ultravioleta de MBBB a  $145^{\circ}\text{C}$  por  $5\frac{1}{2}$  horas, produjo una película de color rojo vino, soluble en metanol. En el espectro de ultravioleta-visible de este polímero se observó el inicio de una dispersión a  $400\text{ nm}$ , parecido al de MBPB.

#### 4.1.5. El *m,m'*-Butadiinilendihexilbenzoato (MBHB).

El monómero es sólido, formando cristales finos blancos, solubles en metanol y acetona. El rendimiento fue de aproximadamente 90% y su análisis elemental dió los siguientes resultados:

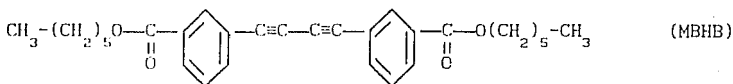
Teórico: %C 78.60 ; %H 7.42 ; %O 13.98

Experimental: %C 78.27 ; %H 6.64 ; %O 15.09

En el espectro de infrarrojo se encontraron algunas bandas características para MBHB:

C-H saturado a  $2954\text{ cm}^{-1}$ ; C=O a  $1716\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1283$  y  $1196\text{ cm}^{-1}$ ; Ar *m*-di a  $747$  y  $678\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 11.

La fórmula estructural de MBHB fue



En el análisis calorimétrico se observó que el punto de fusión para MBHB fue  $98^{\circ}\text{C}$ , y por el análisis termogravimétrico se encontró que es estable hasta los  $192^{\circ}\text{C}$ .

**Polimerización.** La polimerización con luz ultravioleta en estado fundido a  $160^{\circ}\text{C}$  por 16 horas, produjo una película transparente de color café rojizo. En los espectros de ultravioleta-visible, en estado sólido, se observó una dispersión iniciada alrededor de  $490\text{ nm}$ , después de 2 horas de reacción de polimerización. Aproximadamente a las 16 horas de reacción, el espectro mostró un pico adicional alrededor de  $560\text{ nm}$ .

A continuación se comparan en dos tablas las características de estos monómeros

En la tablas 1 y 2, se pueden comparar las características de los diferentes ésteres diacetilénicos aromáticos y de los polímeros obtenidos en forma de películas.

TABLA 1. Propiedades físicas de los Esteres diacetilénicos  
 Aromáticos.

Nombre	Estado físico a T. ambiente	Características de los cristales	T <sub>f</sub> °C	T <sub>est</sub> °C	Solubilidad
MBMB	Sólido	Finos Color blanco	225	186	Metanol, Acetona
MBEB	Sólido	Finos Color dorado	131	166	Varios solventes
MBPB	Sólido	Finos Color blanco	72.5	156	Metanol, Acetona
MBBB	Sólido	Finos Color blanco	73	182	Metanol, Acetona
MBHB	Sólido	Finos Color blanco	98	192	Metanol Acetona

T<sub>f</sub> = Temperatura de fusión del monómero.

T<sub>est</sub> = Temperatura a la cual el monómero aún es estable.

TABLA 2. Películas poliméricas obtenidas a partir de los Esteres Diacetilénicos Aromáticos.

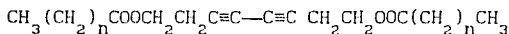
Película	N.º de horas con luz UV	T <sub>1</sub> °C	Color de la Película
Poli-MBMB	7 $\frac{1}{2}$	225	Rojo vino
Poli-MBEB	5 $\frac{1}{2}$	145	Rojo vino
Poli-MBPE	5 $\frac{1}{2}$	145	Rojo vino
Poli-MBBB	5 $\frac{1}{2}$	145	Rojo vino
Poli-MBHE	16	160	Café rojizo

\* La distancia entre la fuente de luz UV y la muestra es de 18 cm.

T<sub>1</sub> = Temperatura de irradiación.

## 4.2. ESTERES DIACETILENICOS ALIFATICOS SIMETRICOS Y SU POLIMERIZACION.

Esta serie de monómeros sintetizados tienen la fórmula estructural general:



donde  $n = 0, 1, 2, 4, 5, 6$ .

Cada uno de los monómeros se obtuvieron al llevar a cabo la reacción de esterificación entre un cloruro de ácido y el alcohol 3-butin-1-ol. El compuesto acetilénico terminal resultante sufrió la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser, que es específica para la obtención de compuestos diacetilénicos simétricos sin usar condiciones de reacción drásticas. Además, todos los monómeros se obtuvieron con un buen rendimiento (alrededor del 90%).

### 4.2.1. El Dietanoato de octa-3,5-diinileno (DEOD).

Este monómero fue sólido, formando cristales finos de color blanco, solubles en los solventes comunes. El rendimiento obtenido fue de 90%.

El análisis elemental mostró lo siguiente:

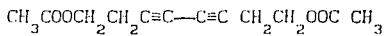
Teórico: %C 64.86 ; %H 6.30 ; %O 28.86

Experimental: %C 64.40 ; %H 6.19 ; %O 29.41

Con respecto al espectro de infrarrojo, se tiene que éste presentó bandas características de este tipo de compuestos:

C-H saturado a  $2963\text{ cm}^{-1}$ ; C≡C a  $2160$  y  $2201\text{ cm}^{-1}$ ; C=O éster a  $1734\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1246$  y  $1046\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 12.

La fórmula estructural para DEOD:



El análisis calorimétrico reveló un punto de fusión de 59°C y por el análisis termogravimétrico se encontró que este monómero es estable hasta una temperatura de 90°C.

#### Polimerización.

Polimerización Topoquímica. El DEOD polimeriza topoquímicamente, formando un polímero cristalino de color amarillo intenso cuando se irradia con luz UV por 4 horas.

Polimerización en estado fundido. Después de 17 horas de polimerización con luz ultravioleta, a una temperatura de 65°C, se formó una película transparente de color amarillo, insoluble en metanol y en acetona. El espectro de ultravioleta-visible de esta película presentó una dispersión que se inició aproximadamente a los 400 nm.

#### 4.2.2. El Dipropionato de octa-3,5-diinileno (DPOD).

Este monómero se presentó en estado líquido a temperatura ambiente, de color amarillo pálido transparente. El rendimiento fue de ~ 90%.

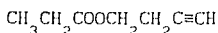
Dado que no se pudo obtener el análisis elemental de DPOD, se optó por analizar por espectroscopia de infrarrojo al propionato de buta-3-inilo, que es el compuesto precursor al monómero, y compararlo con éste.



Análisis del espectro de infrarrojo del compuesto precursor:

C-H alquino a  $3292\text{ cm}^{-1}$ ; C-H saturado a  $2979\text{ cm}^{-1}$ ; C≡C a  $2121\text{ cm}^{-1}$ ; C=O éster a  $1739\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1183$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 13.

La fórmula estructural para el compuesto precursor del DPOD:

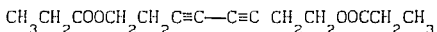


El espectro de infrarrojo del DPOD presentó bandas en:

C-H saturado a  $2982\text{ cm}^{-1}$ ; C≡C a  $2260\text{ cm}^{-1}$ ; C=O éster a  $1740\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1274$  y  $1181\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 14.

Como resultado de la reacción de acoplamiento que sufrió el propanoato de buta-3-ino para formar el DPOD, en el espectro de infrarrojo de éste desapareció la banda de  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a C-H alquino terminal, y sólo queda la de C≡C que se espera entre  $2100\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$

La fórmula estructural para DPOD:



El análisis termogravimétrico indicó que este monómero es estable térmicamente hasta los  $89^\circ\text{C}$ .

#### Polimerización.

La reacción de polimerización se realizó con luz ultravioleta, a temperatura ambiente, y durante las primeras 20 horas de reacción continuó en estado líquido, pero si con un marcado cambio de color, lo cual podía ser indicativo de que la reacción de polimerización se estaba llevando a cabo. Sólo después de las 32 horas, con luz

ultravioleta, se solidificó formando una película transparente de color amarillo. El espectro de ultravioleta-visible de la película fue similar al de DEOD.

#### 4.2.3. El Dibutanoato de octa-3,5-diinileno (DBOD).

Este monómero, al igual que el DPOD, fue un líquido a temperatura ambiente y su comportamiento también fue similar.

Así, se observó en el espectro de infrarrojo del compuesto precursor, el butanoato de buta-3-inilo, lo siguiente:

C-H alquino a  $3293\text{ cm}^{-1}$ ; C-H saturado a  $2965\text{ cm}^{-1}$ ; C=C a  $2122\text{ cm}^{-1}$ ; C=O éster a  $1736\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1254$  y  $1176\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 15.

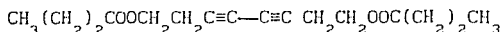
El espectro de infrarrojo del DBOD presentó las siguientes bandas características:

C-H saturado a  $2936\text{ cm}^{-1}$ ; C=C a  $2163\text{ cm}^{-1}$ ; C=O a  $1737\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1252$  y  $1176\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 16.

En el espectro de infrarrojo de DBOD desapareció la banda a  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a alquinos terminales, pero se mantuvo la de C=C, lo que se debió a la reacción de acoplamiento del butanoato de buta-3-inilo para dar el DBOD.

Este monómero es estable hasta los  $117^{\circ}\text{C}$ , de acuerdo al análisis termogravimétrico.

La fórmula estructural para el DBOD:



### Polimerización.

Fue necesario un tiempo de reacción de 32 horas a temperatura ambiente, para obtener una película polimérica transparente de color amarillo. El espectro de ultravioleta-visible de esta película también presentó una dispersión iniciada a los 400 nm.

#### 4.2.4. El Dihexanoato de octa-3,5-diinileno (DHOD).

Este monómero fue sólido, formando cristales finos de color blanco, solubles en los solventes comunes; tuvo un rendimiento del 90%.

El análisis elemental de este compuesto fue el siguiente:

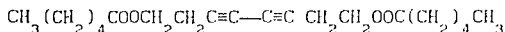
Teórico: %C 71.85 ; %H 8.98 ; %O 19.16

Experimental: %C 71.98 ; %H 9.32 ; %O 18.70

El análisis del espectro de infrarrojo del DHOD dió varias bandas características para DHOD:

C-H saturado a  $2957\text{ cm}^{-1}$ ; C=C a  $2163\text{ cm}^{-1}$ ; C=O éster a  $1738\text{ cm}^{-1}$ ; C-O éster a  $1251$  y  $1180\text{ cm}^{-1}$ ,  $-(\text{CH}_2)_n-$  a  $728\text{ cm}^{-1}$ . Ver figura 17.

La fórmula estructural para DHOD:



El análisis calorimétrico reveló un punto de fusión de  $39^\circ\text{C}$  y por el análisis termogravimétrico se encontró que es estable hasta una temperatura de  $154^\circ\text{C}$ . Ver figuras 18 y 19.

### Polimerización.

Polimerización topoquímica. El DHOD es un monómero altamente fotosensible, ya que al estar en presencia del luz ultravioleta procede a polimerizar topoquimicamente formando un polímero cristalino de color rosa intenso.

Polimerización en estado fundido. En cuanto a la polimerización

en estado fundido fue necesario que se irradiara (con luz ultravioleta) las placas con DHOD por 17 horas a 40°C, para que formara una película transparente de color amarillo. El espectro de ultravioleta-visible de esta película fue similar al del DBOD.

#### 4.2.5. El Diheptanoato de octa-3,5-diinileno (DHpOD).

Este monómero fue sólido, formando cristales finos de color blanco, solubles en los solventes comunes.

El rendimiento obtenido de DHpOD fue ~ 90% y los resultados del análisis elemental fueron los siguientes:

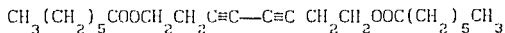
Teórico: %C 72.93 ; %H 9.39 ; %O 17.68

Experimental: %C 73.04 ; %H 9.71 ; %O 17.25

El espectro de infrarrojo del DHpOD mostró las siguientes bandas características:

C-H saturado a 2930 cm<sup>-1</sup>; C≡C a 2155 cm<sup>-1</sup>; C=O a 1739 cm<sup>-1</sup>; C-O éster a 1240 y 1181 cm<sup>-1</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> a 725 cm<sup>-1</sup>. Ver figura 20.

La fórmula estructural para DHpOD :



El análisis calorimétrico indicó que tuvo punto de fusión de 37.5°C y por el análisis termogravimétrico que fue estable hasta alrededor de los 160°C.

## Polimerización.

Polimerización topográfica. Cristales de DHPD se sometieron a luz ultravioleta por 4 horas, obteniéndose un polímero de color rojo intenso.

Polimerización en estado fundido. Por este método se obtuvo una película transparente de color amarillo, después de haber irradiado con luz ultravioleta por 17 horas a 40°C. El espectro de luz ultravioleta-visible de la película fue similar al caso anterior.

### 4.2.6. Dioctanoato de octa-3,5-diinileno (DOOD).

El DOOD fue un monómero sólido, formando cristales finos de color blanco, solubles en los solventes comunes. El rendimiento fue de 90%

Los resultados del análisis elemental fueron los siguientes:

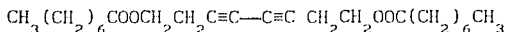
Teórico: %C 73.84 ; %H 9.74 ; %O 16.42

Experimental: %C 73.71 ; %H 9.99 ; %O 16.30

El espectro de infrarrojo del DOOD presentó las bandas características para este compuesto:

C-H saturado a 2923  $\text{cm}^{-1}$ ; C=C a 2154  $\text{cm}^{-1}$ ; C=O éster a 1788  $\text{cm}^{-1}$ ; C-O éster a 1231 y 1180  $\text{cm}^{-1}$ ,  $-(\text{CH}_2)_n-$  a 725  $\text{cm}^{-1}$ . Ver figura 21.

La fórmula estructural para DOOD:



Por análisis calorimétrico se encontró que el punto de fusión fue de 57°C y por análisis termogravimétrico que este compuesto es estable hasta los 160.5°C.

### Polimerización.

Polimerización topoquímica. Este monómero polimeriza topoquímicamente formando un polímero de color rojo intenso, después de 4 horas bajo luz ultravioleta.

Polimerización en estado fundido. Por este método DOOD polimeriza dando una película transparente de color amarillo cuando es sometido a luz ultravioleta 17 horas a 65°C. El espectro de ultravioleta-visible de esta película también mostró una dispersión que se inició a los 400 nm.

También se hicieron tablas comparativas de las características de los diferentes ésteres diacetilénicos alifáticos y de los polímeros obtenidos en forma de películas, tablas 3 y 4.

TABLA 3. Propiedades físicas de los Esteres diacetilénicos  
 Alifáticos.

Nombre	Estado físico a T. ambiente	Características de los cristales	T <sub>f</sub> °C	T <sub>est</sub> °C	Solubilidad
DEOD	Sólido	Finos Color blanco	59	90	Varios solventes
DPOD	Líquido	—	—	89	Varios solventes
DBOD	Líquido	—	—	117	Varios solventes
DHOD	Sólido	Finos Color blanco	39	154	Varios solventes
DHpOD	Sólido	Finos Color blanco	37.5	160	Varios solventes
DOOD	Sólido	Finos Color blanco	57	160	Varios solventes

T<sub>f</sub> = Temperatura de fusión del monómero.

T<sub>est</sub> = Temperatura a la cual el monómero aún es estable.

TABLA 4. Películas poliméricas obtenidas a partir de los Esteres Diacetilénicos Alifáticos.

Película	N.º de horas con luz UV	T <sub>i</sub> °C	Color de la Película
Poli-DEOD	17	65	Amarillo
Poli-DPOD	20	25	Amarillo
Poli-DBOD	32	25	Amarillo
Poli-DHOD	17	40	Amarillo
Poli-DHpOD	17	40	Amarillo
Poli-DOOD	17	65	Amarillo

\* La distancia entre la fuente de luz UV y la muestra es de 13 cm.

T<sub>i</sub> = Temperatura de irradiación.



Susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$  de algunos poliesteres diacetilénicos.

Los resultados obtenidos pueden observarse en la tabla 5.

(3)  
TABLA 5.  $\chi^{(3)}$  para algunas de las películas por el método DFWM.

PELICULA POLIMERICA	$\chi^{(3)}$ (esu)
Poli-MBBB	$3.30 \times 10^{-10}$
Poli-DPOD	$2.05 \times 10^{-11}$
Poli-DBOD	$1.80 \times 10^{-11}$

Rayos-X. Se observó que todos los difractogramas de los monómeros muestran una estructura altamente cristalina, como se observa en la figura 24.

En los difractogramas de los polímeros analizados se observa cierta cristalinidad pero el pico es muy ancho lo que indica una gran dispersión, ver figura 25.

Comparando los espectros de los monómeros y los polímeros correspondientes se observa una gran diferencia, los picos de los monómeros no coinciden con los de los correspondientes polímeros.

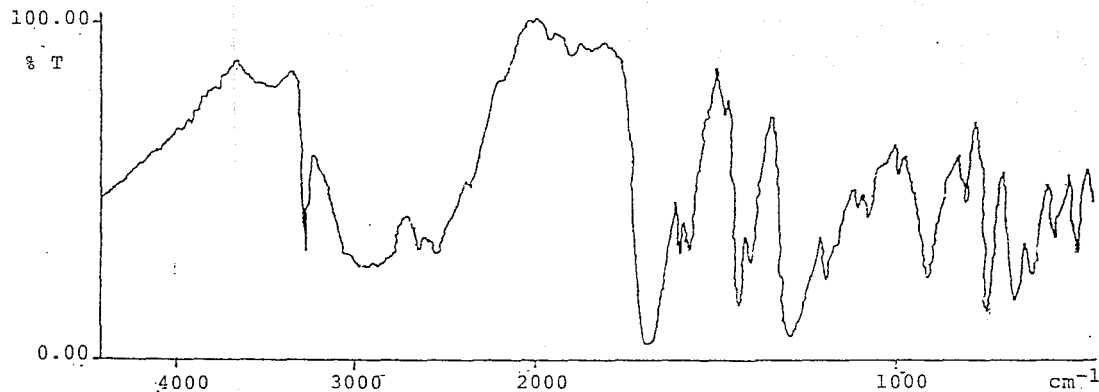


Figura 2. Espectro de infrarrojo del Acido 3-etinil benzoico, materia prima en la síntesis de los ésteres diacetilénicos aromáticos.

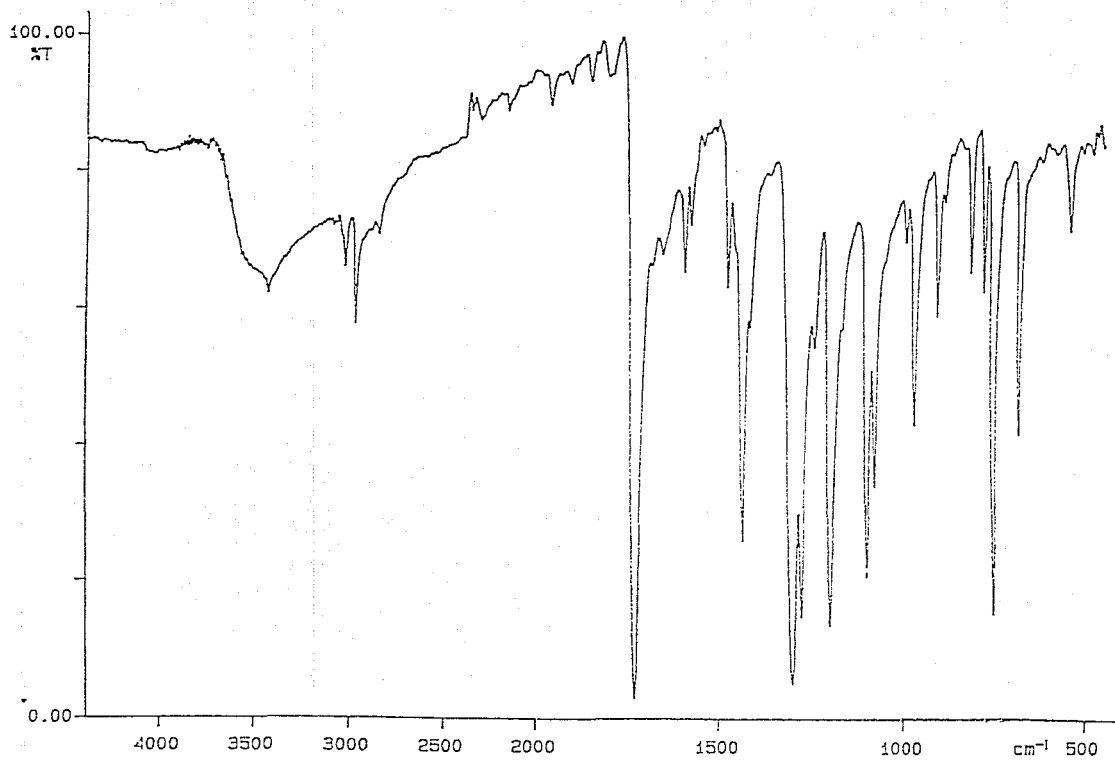


Figura 3. Espectro de infrarrojo del *m,m'*-Butadiinilendimetilbenzoato (MBMB)

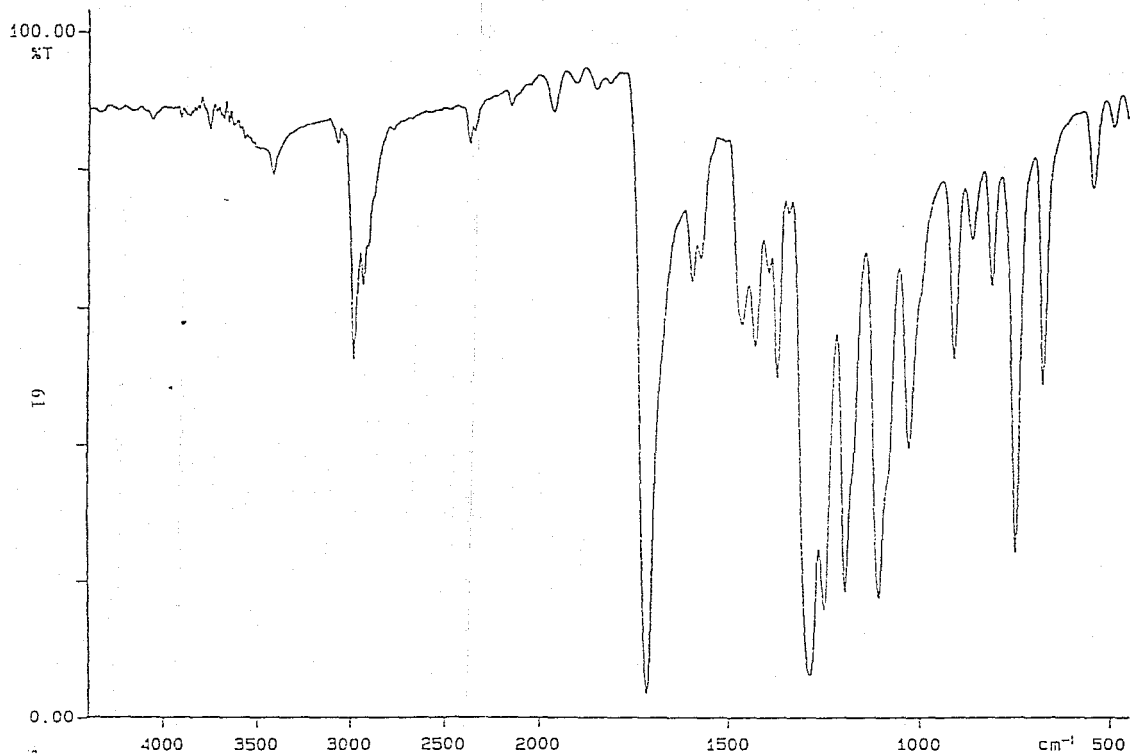


Figura 4. Espectro de infrarrojo del *m,m'*-Butadiinilendiethylbenzoato (MBEB)

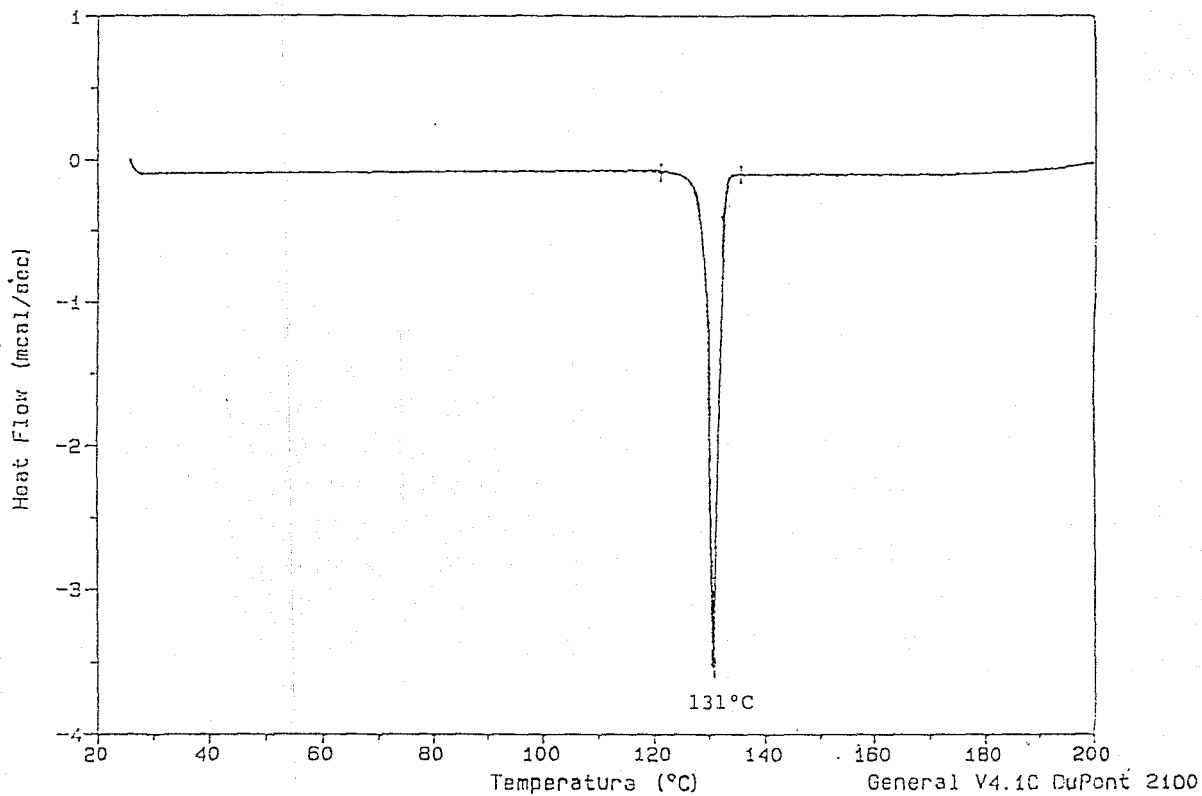


Figura 5. Análisis calorimétrico (DSC) del MBEB.

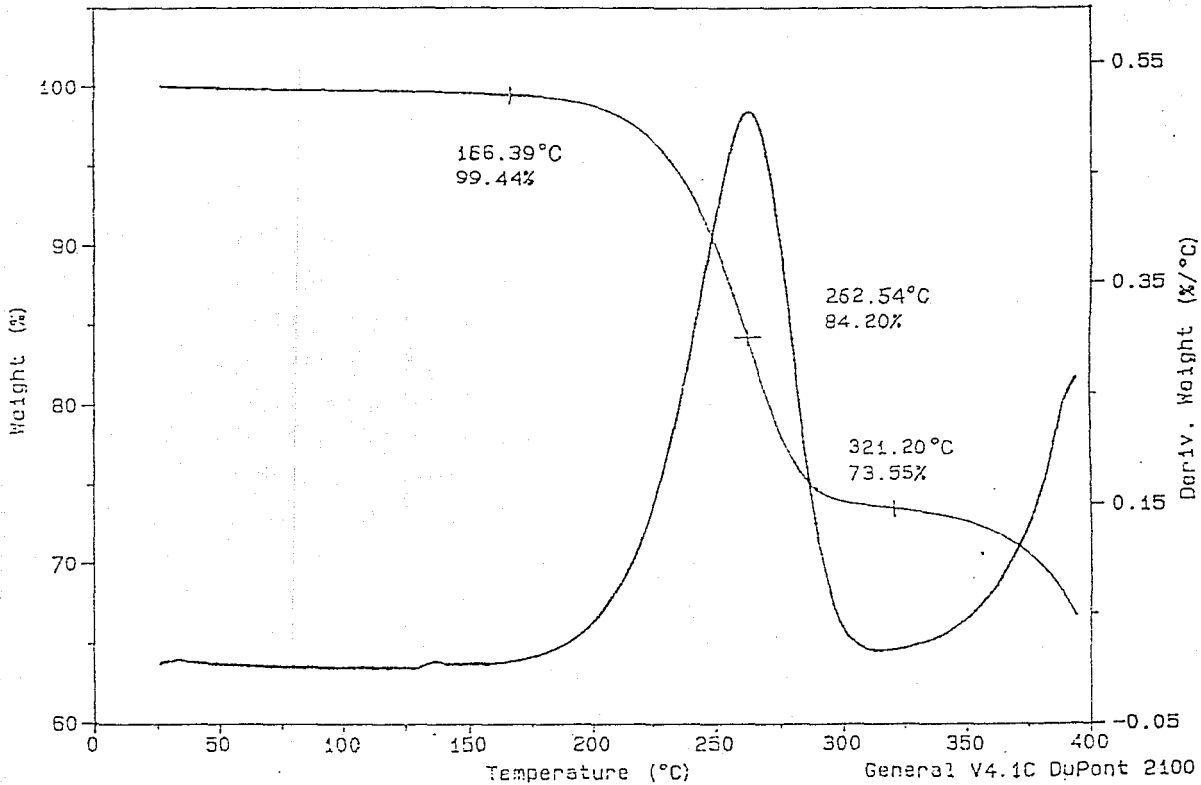


Figura 6. Análisis termogravimétrico (TGA) del MBEB.

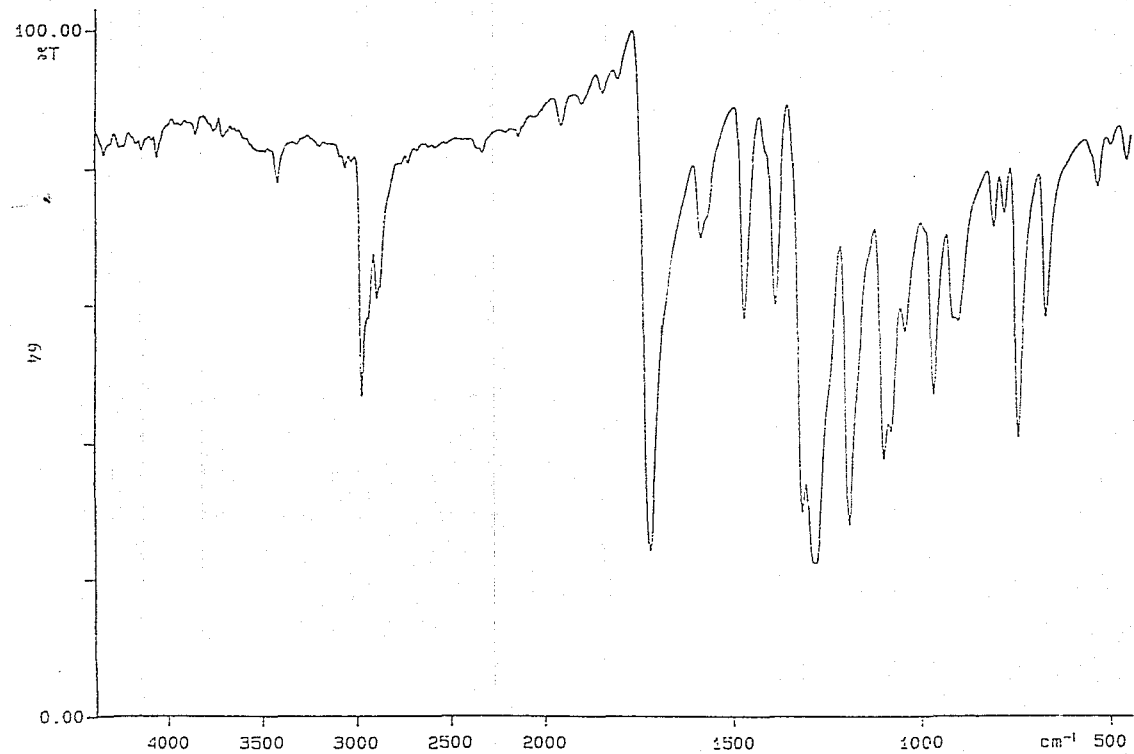


Figura 7. Espectro de infrarrojo del *m,m'*-Butadienilpropilbenzoato (MBPB)

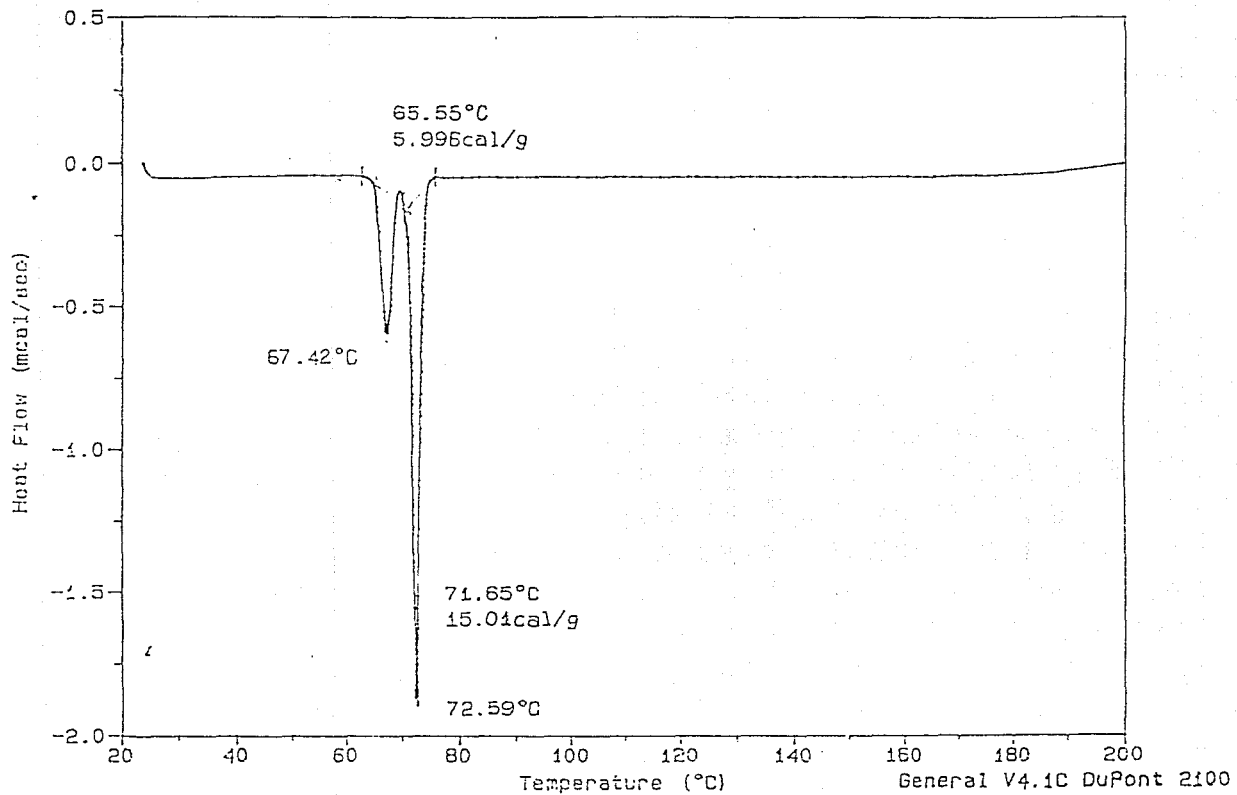


Figura 8. Análisis calorimétrico (DSC) del MBPB.



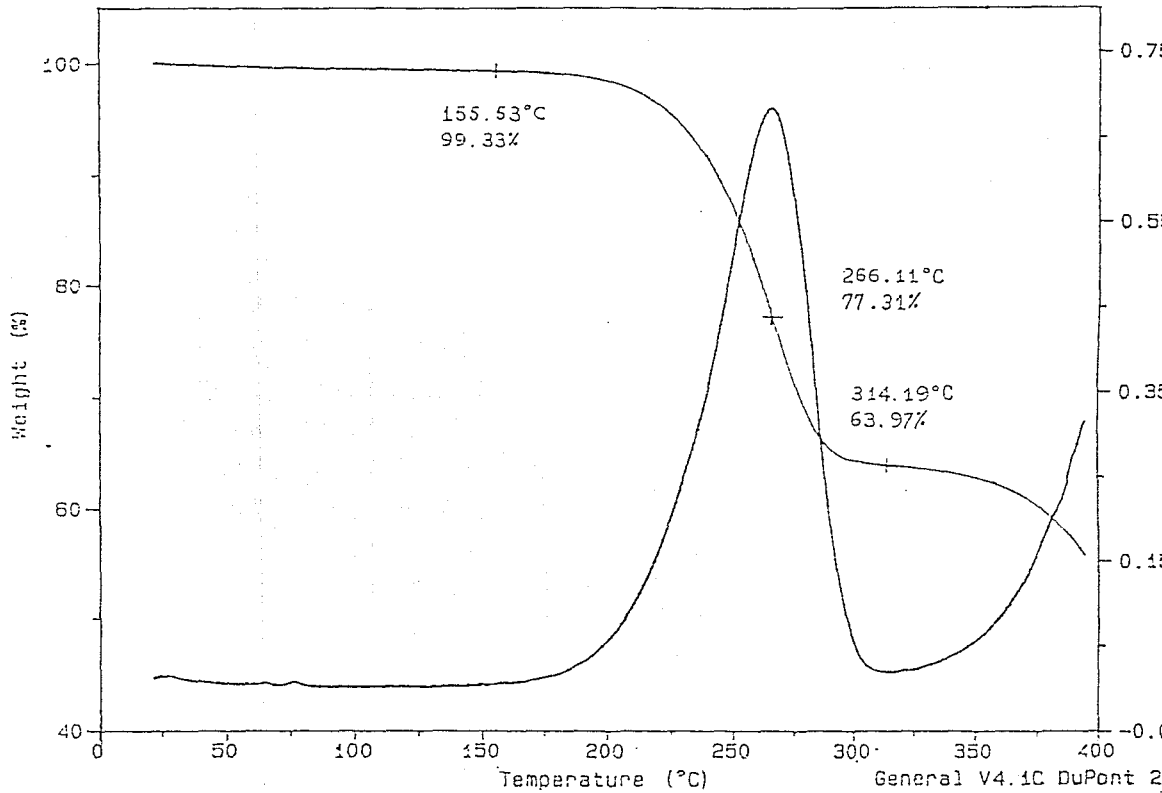


Figura 9. Análisis termogravimétrico del MRPE.

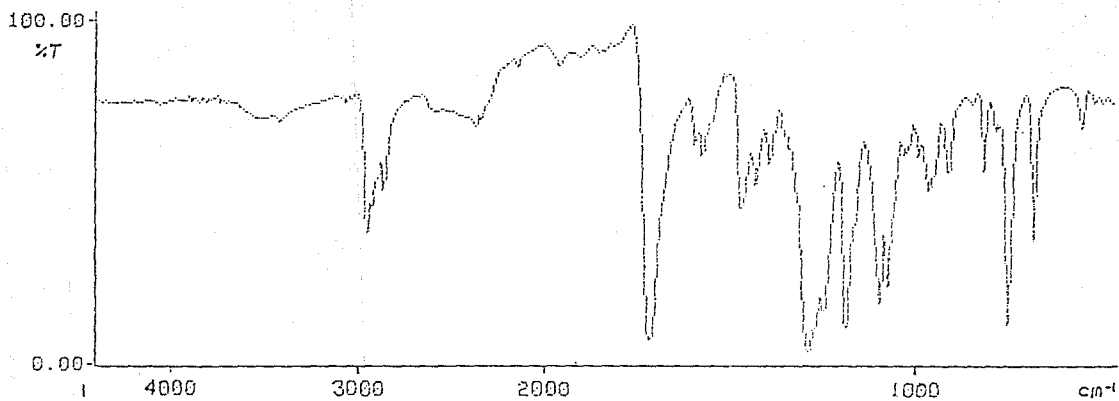


Figura 10. Espectro de infrarrojo del *m,m'*-Butadiinilendibutilbenzoato (MBBB)

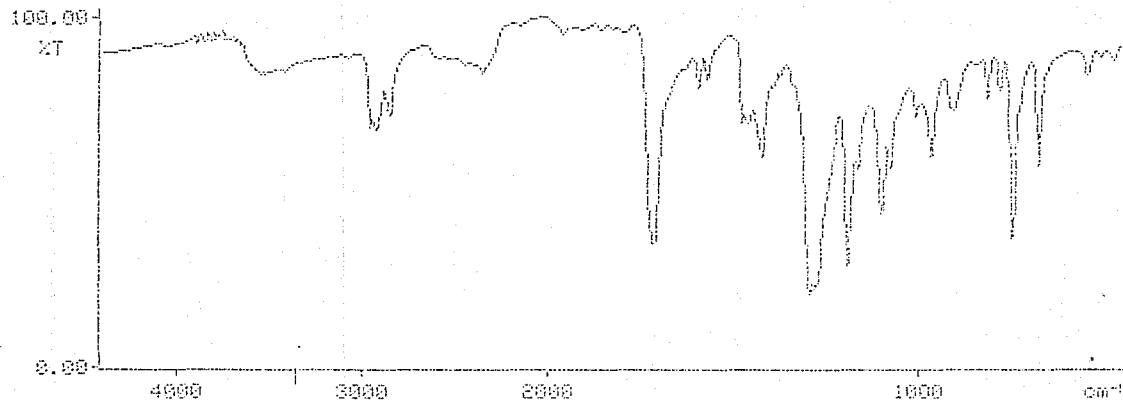


Figura 11. Espectro de infrarrojo del *m,m'*-Butadiinilendihexilbenzoato (MBHB)

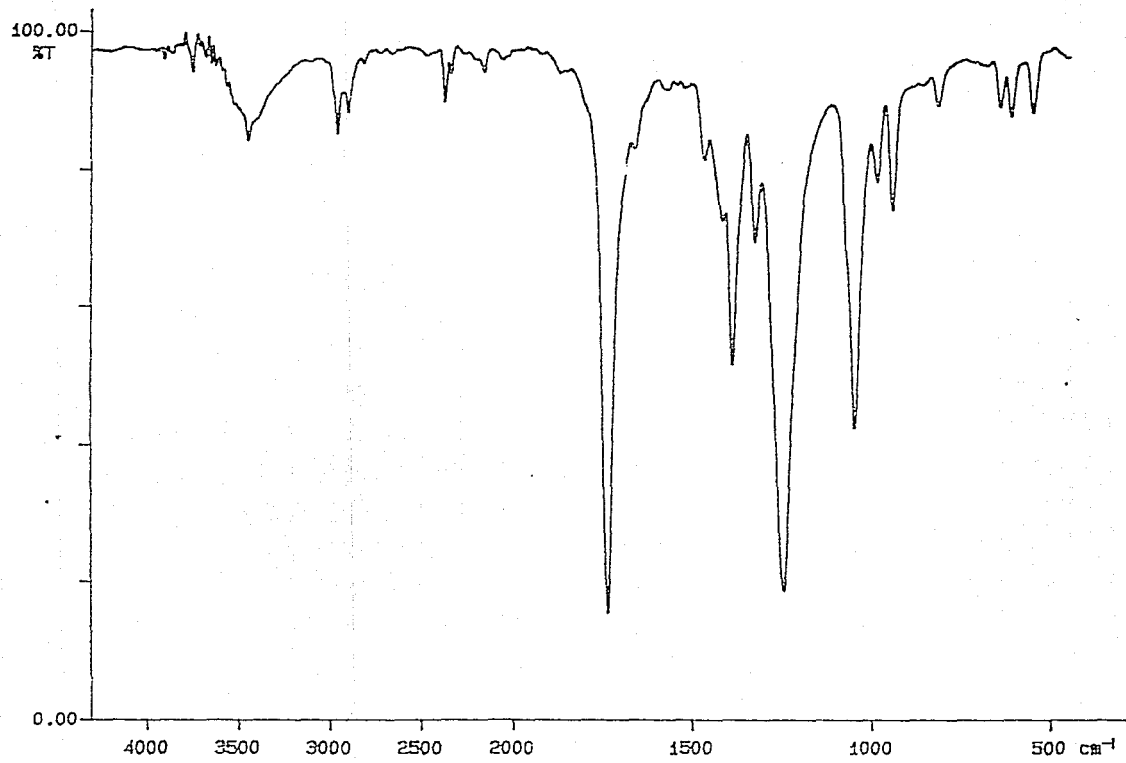


Figura 12. Espectro de infrarrojo del Dietanoato de octa-3,5-diinileno (DEOD)

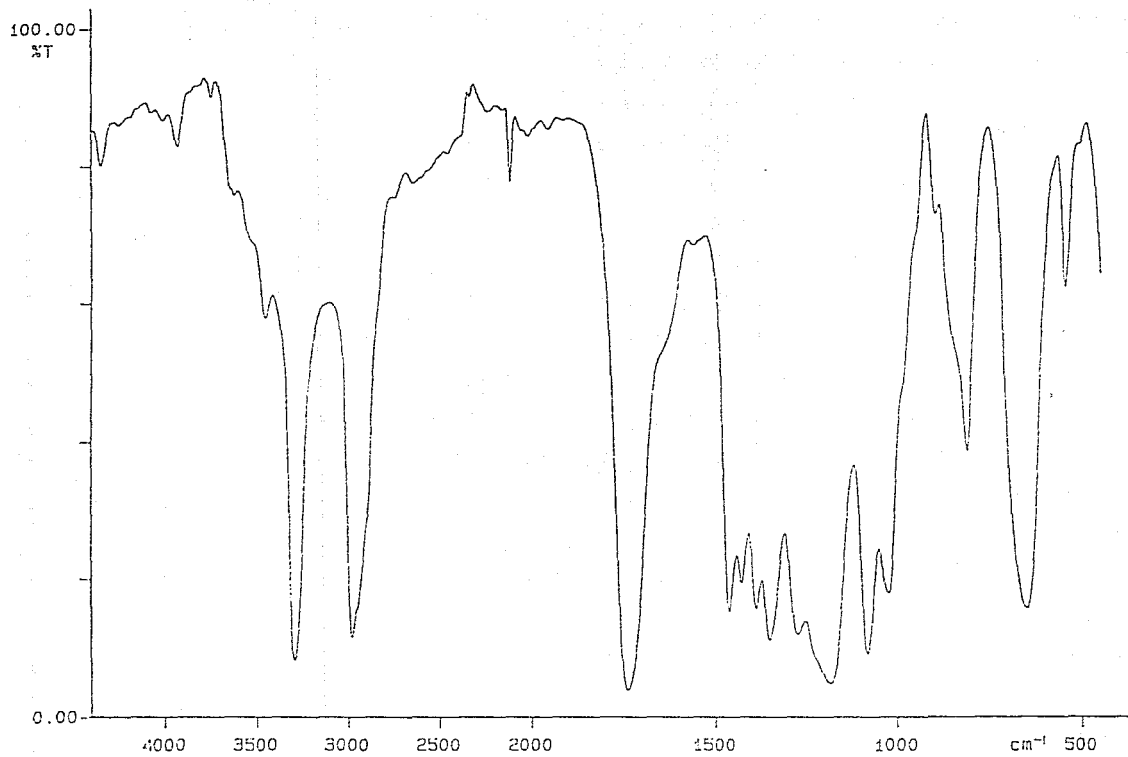


Figura 13. Espectro de infrarrojo del propanoato del Buta-3-eno, compuesto precursor del Dipropanoato de octa-3,5-diinileno.

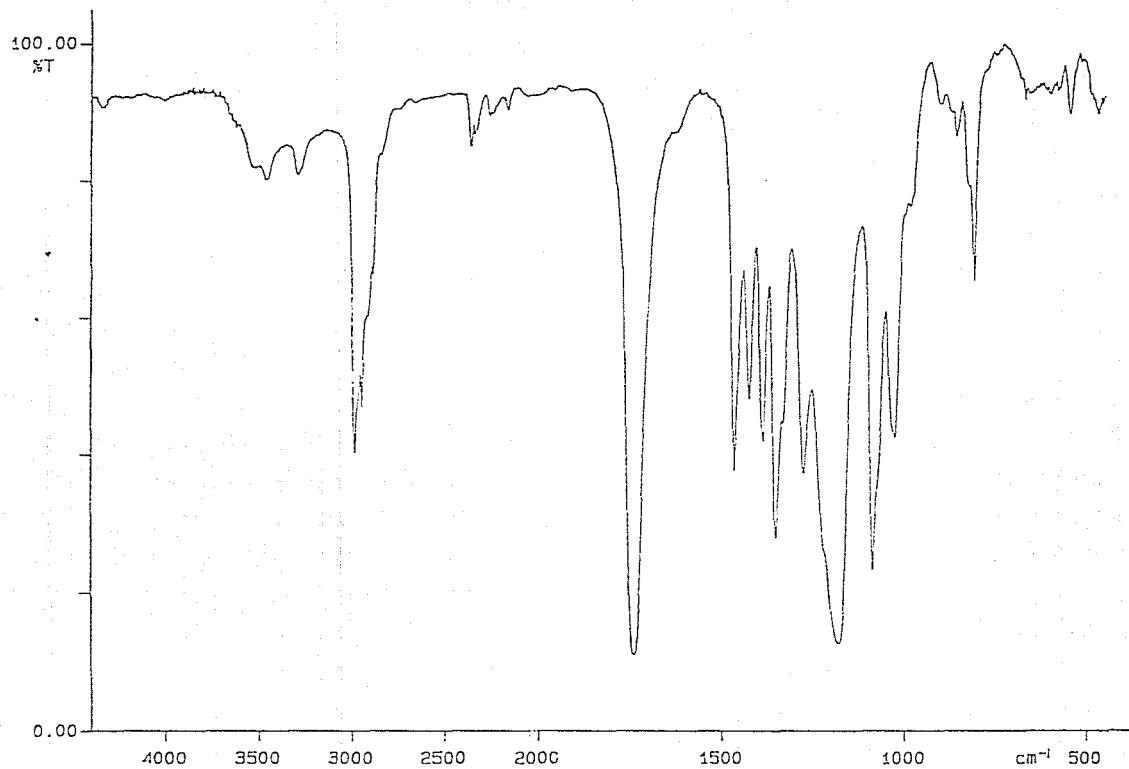


Figura 14. Espectro de infrarrojo del Dipropionato de octa-3,5-dienilo.

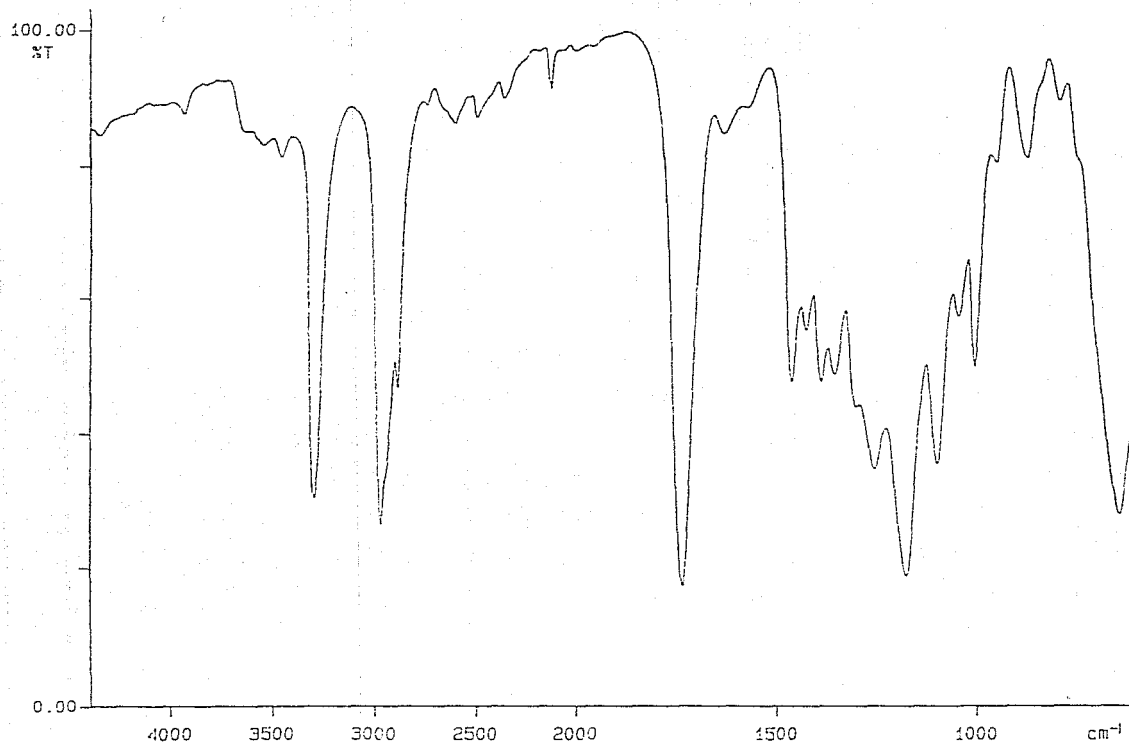


Figura 15. Espectro de infrarrojo del Butanoato de buta-3-inilo, compuesto precursor del Dibutanoato de octa-3,5-diinileno (DBOD).

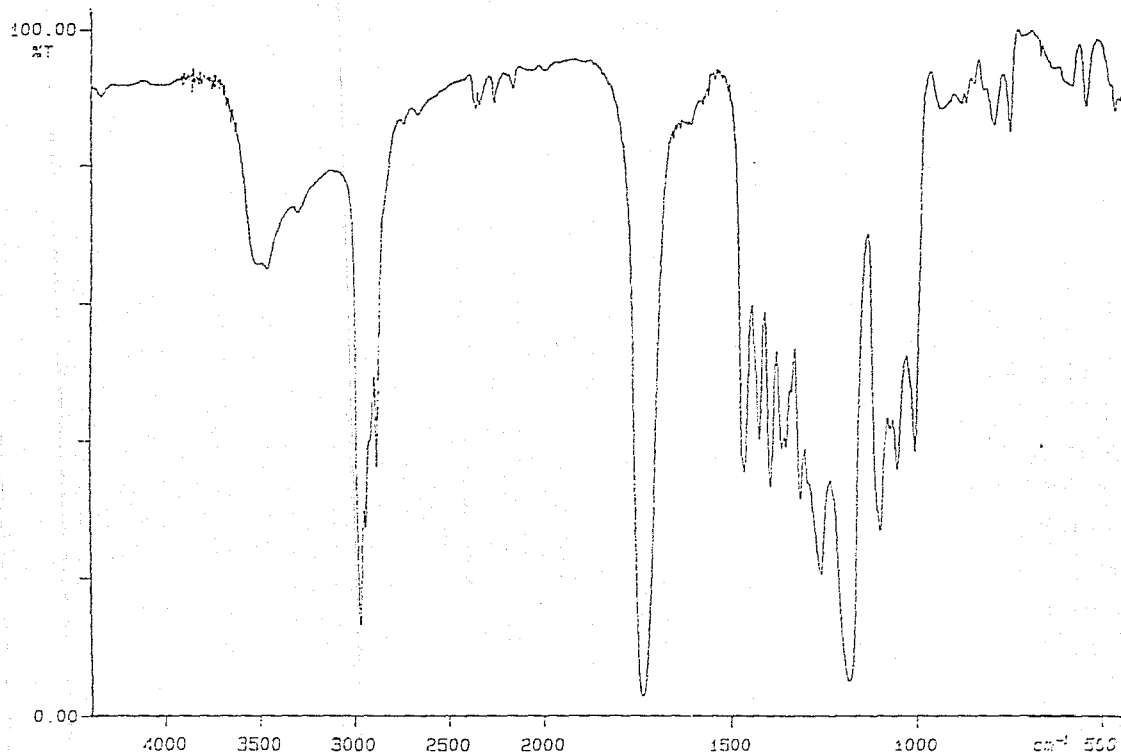


Figura 16. Espectro de infrarrojo del Dibutanato de octa-3,5-dienileno (DBOD).



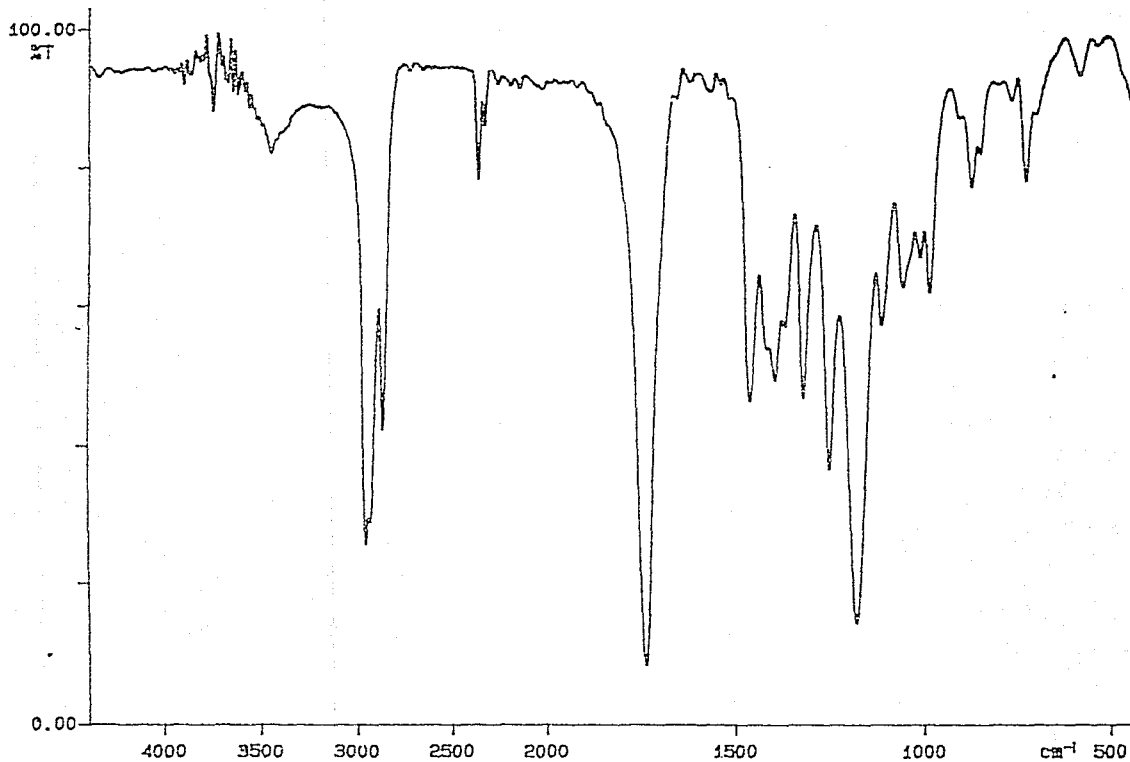


Figura 17. Espectro de infrarrojo del Dihexanoato de octa-3,5-diinileno (DHOD).

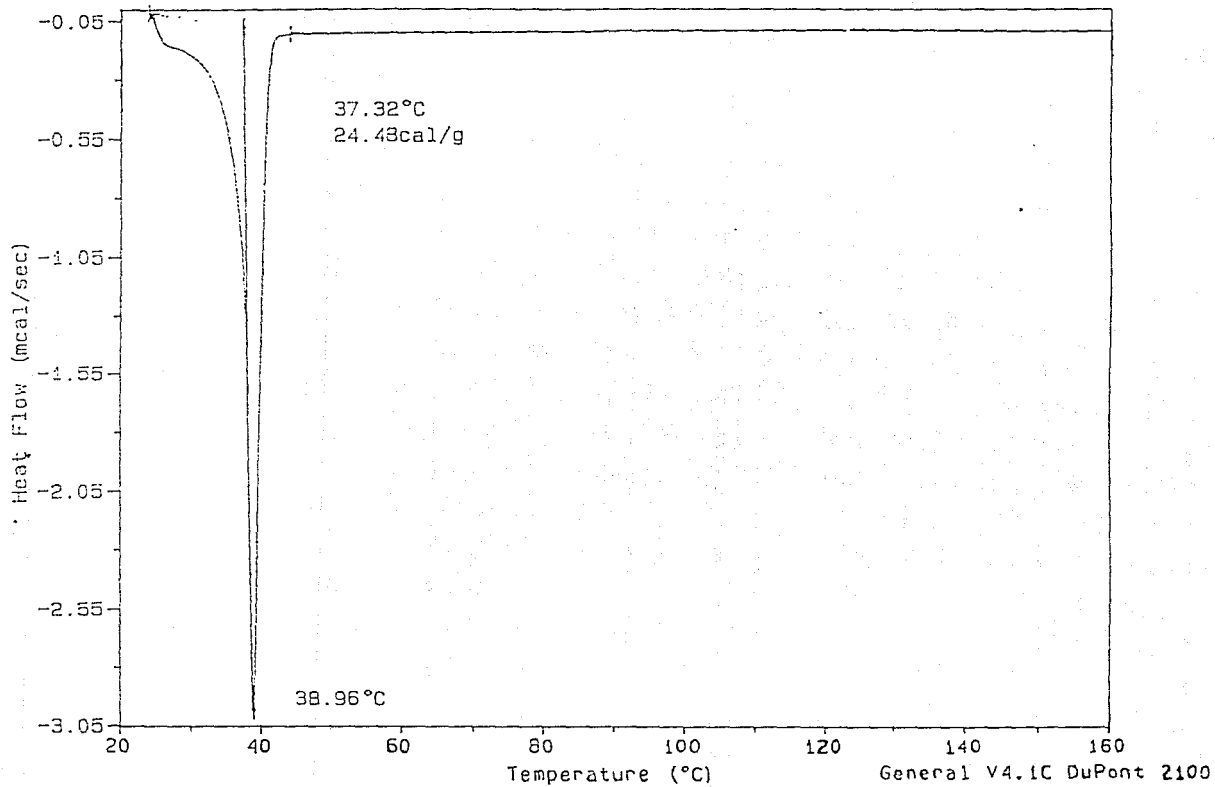


Figura 18. Análisis calorimétrico (DSC) del DHOD

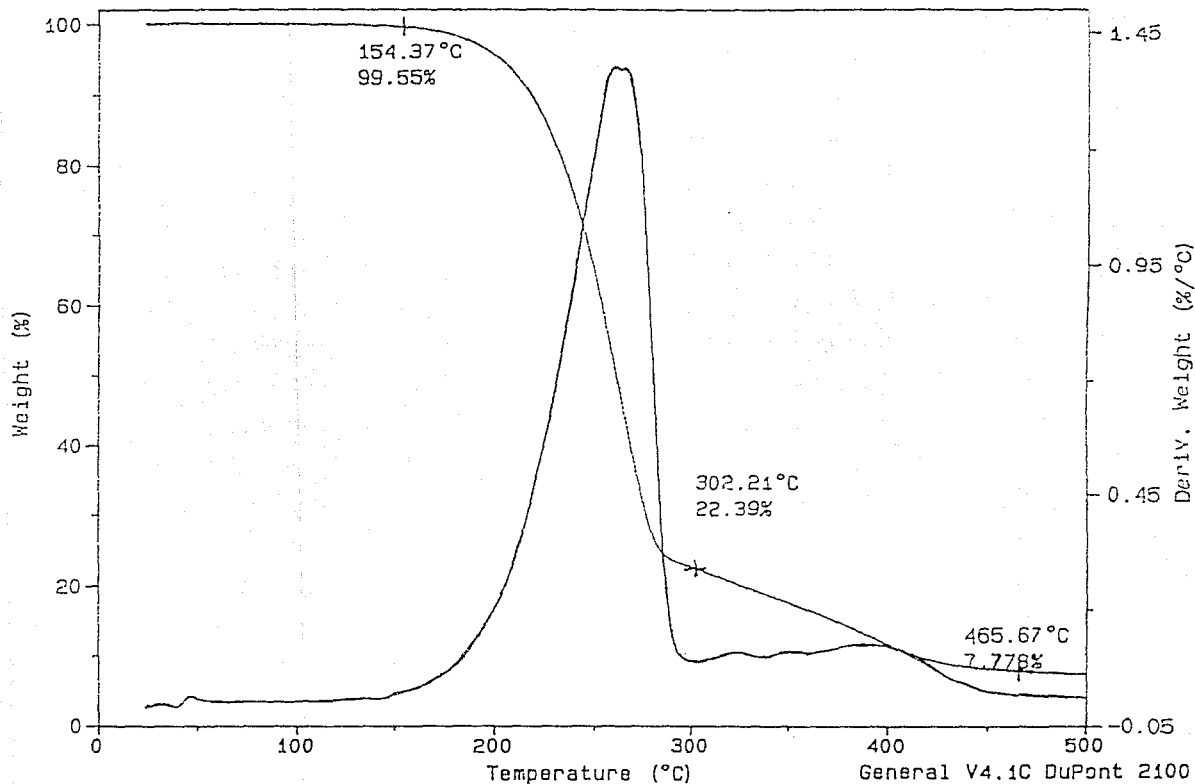


Figura 19. Análisis termogravimétrico (TGA) del DHOD.

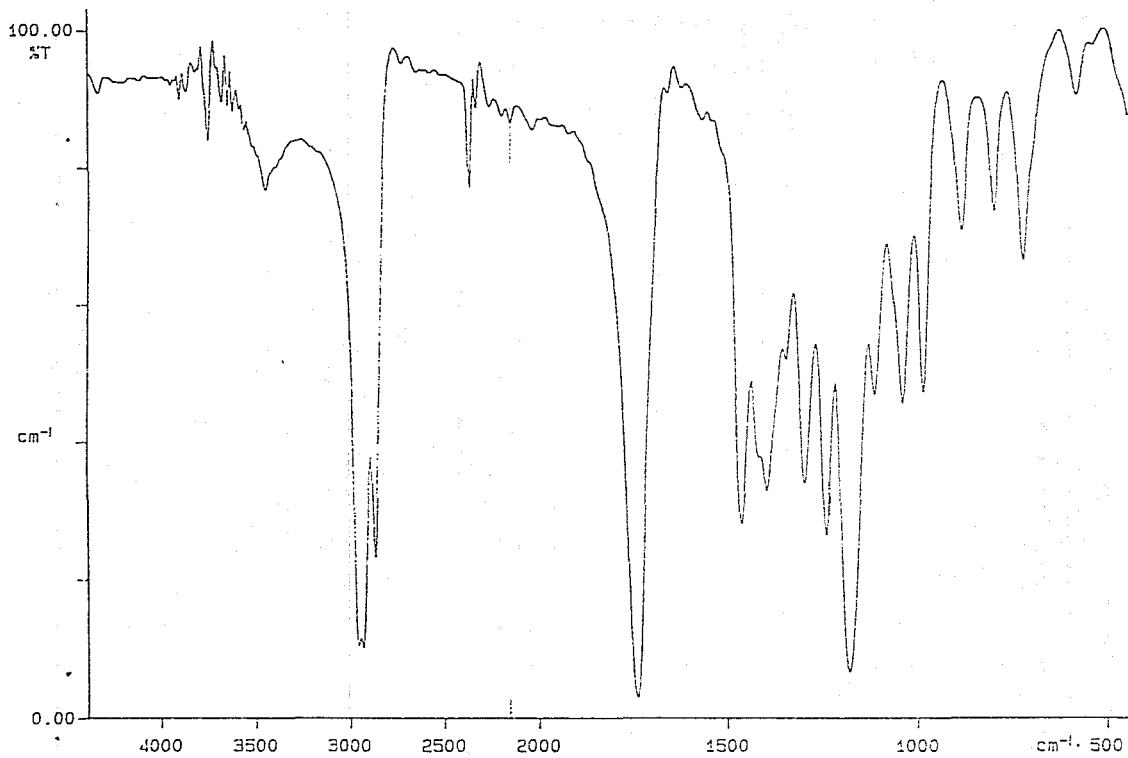


Figura 20. Espectro de infrarrojo del Diheptanoato de octa-3,5-dienileno (DHPPOB).

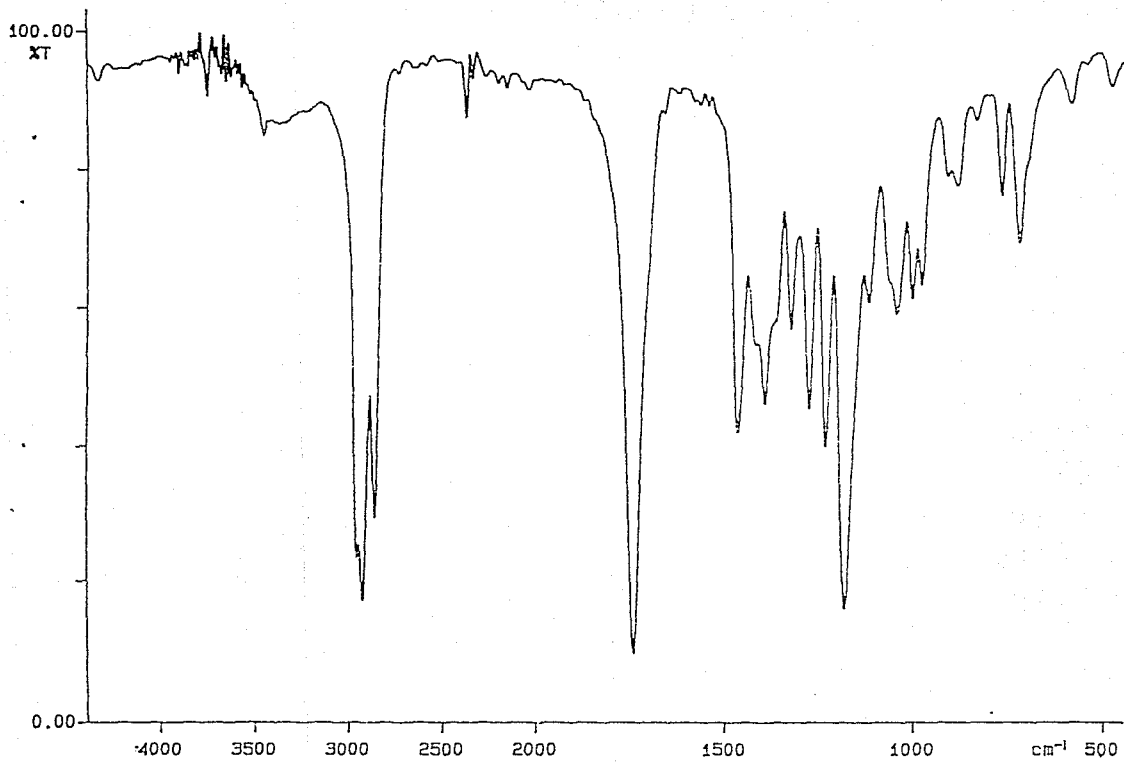


Figura 21. Espectro de infrarrojo del Dioctanoato de octa-3,5-diinileno (DODD).

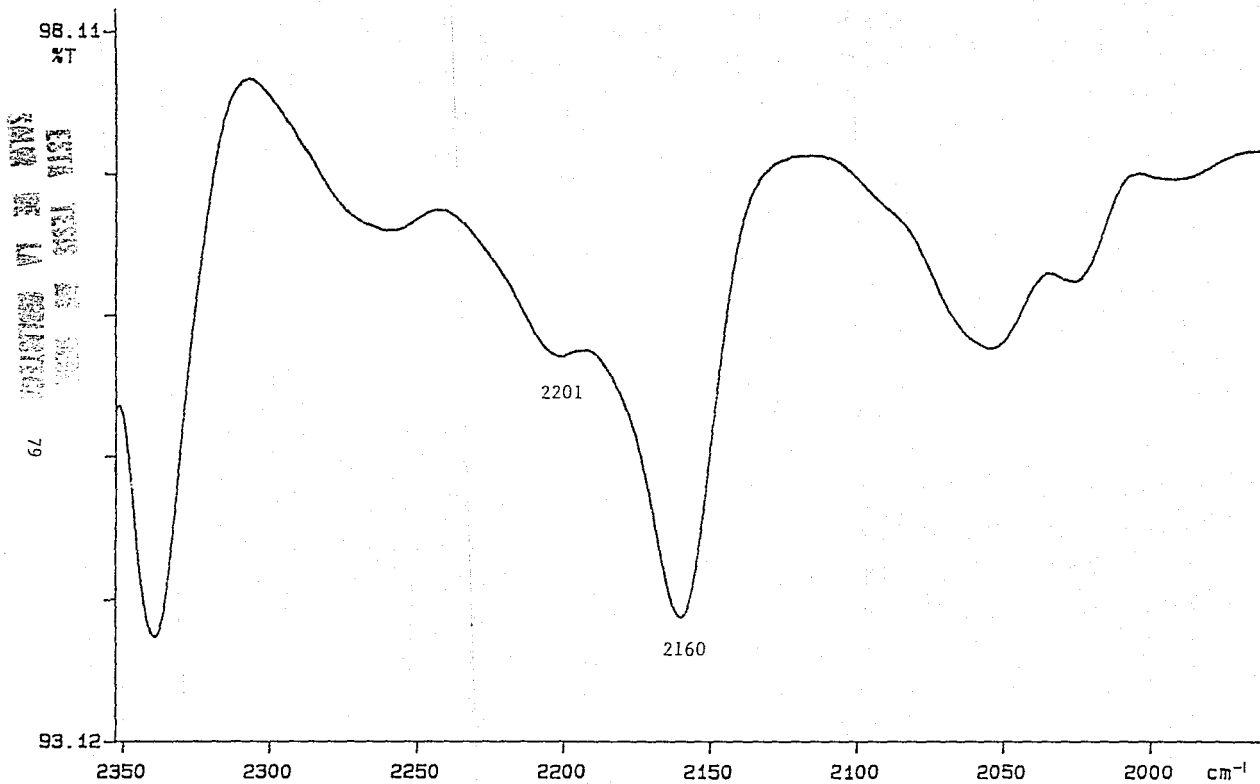


Figura 22. Espectro de Infrarrojo, región de 2350-2000 cm<sup>-1</sup>, del Dietanoato de octa-3,5-diinileno (DEOD).



Figura 23. Espectro de Infrarrojo, región de 2350-2000  $\text{cm}^{-1}$ , del Poli-DEOD.

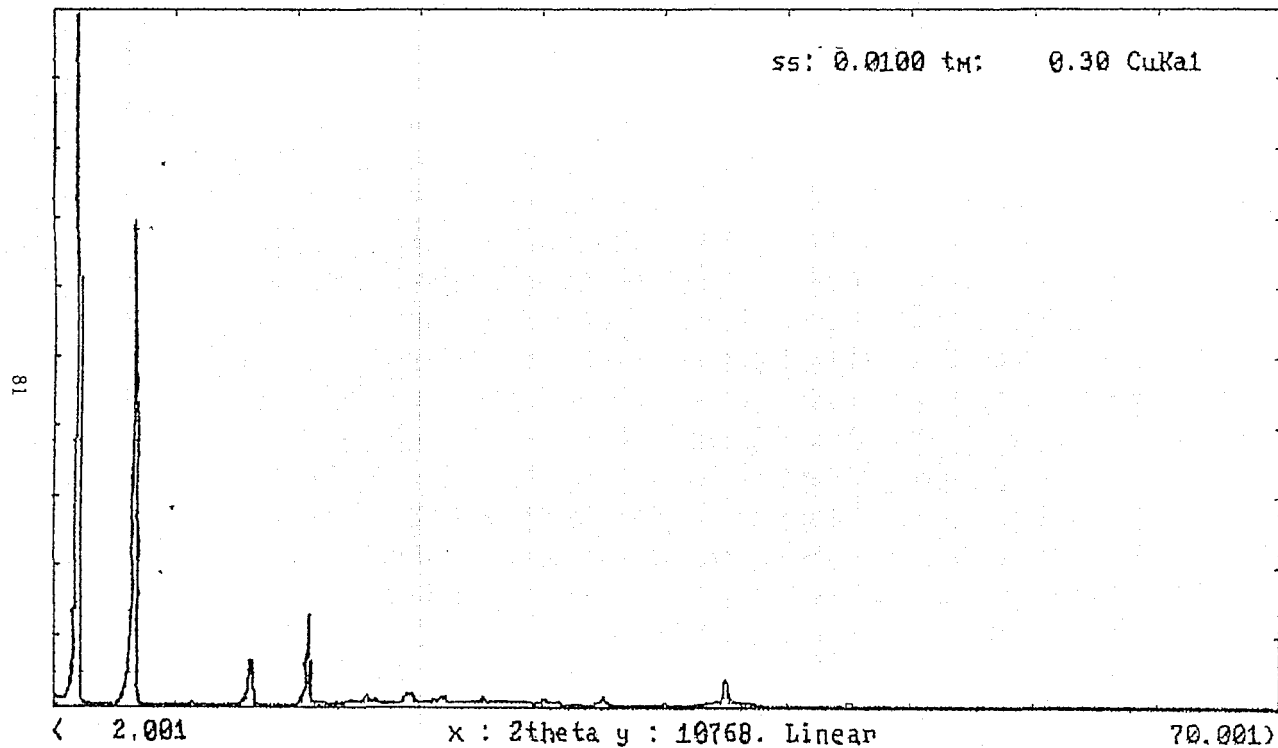


Figura 24. Difractograma del Diheptanoato de octa-3,5-diinileno (DHpOD).



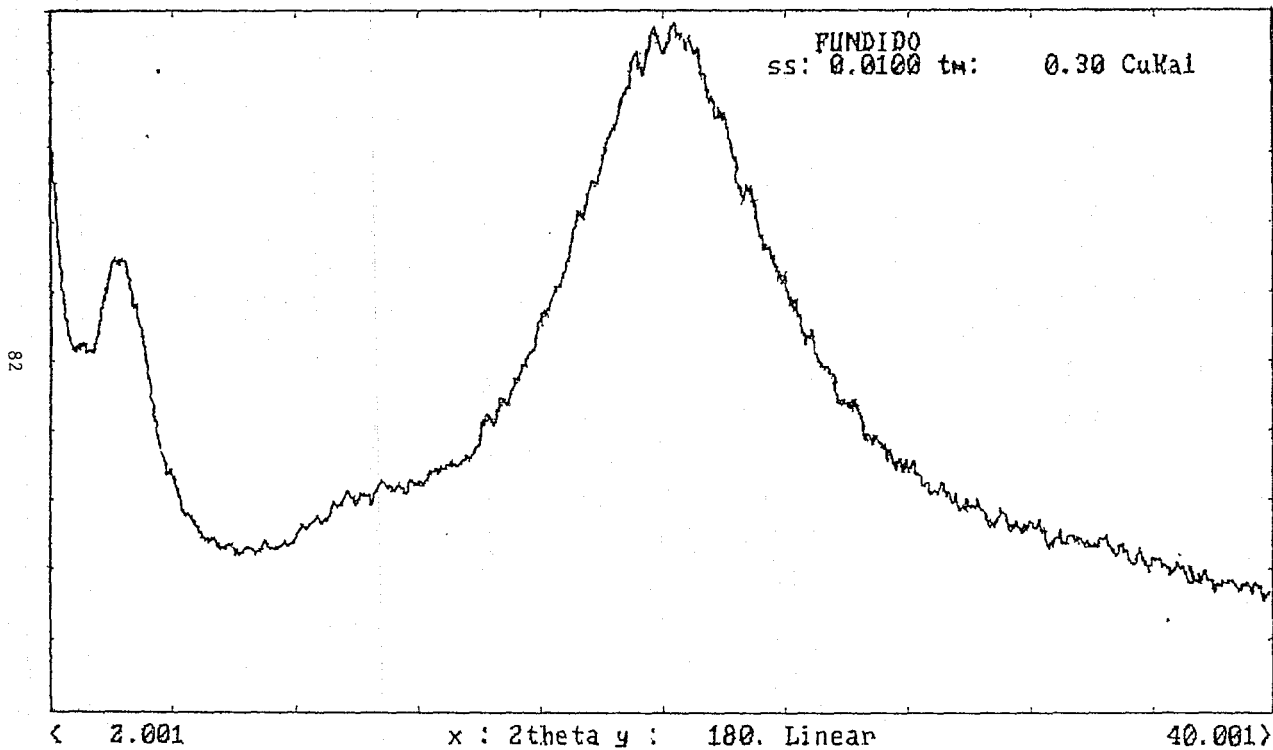


Figura 25. Difractograma de la película obtenida a partir del DHpOD.

## 5. DISCUSION

Por análisis elemental de cada uno de los monómeros, tanto aromáticos como alifáticos, se encontró que todos ellos fueron obtenidos lo suficientemente puros, alrededor de 99%.

Como no se pudo hacer análisis elemental para los dos monómeros líquidos (DPOD y DBOD) se caracterizaron principalmente por análisis de infrarrojo. Así, los espectros de infrarrojo de los compuestos precursores que fueron compuestos acetilénicos terminales, presentan un pico  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ , y desaparece en los espectros del DPOD y DBOD, demostrando que ya no existe el grupo acetilénico terminal, por lo tanto, que se llevó a cabo la reacción de acoplamiento para formar el grupo diacetilénico, por ejemplo ver figuras 13 y 14.

El grupo diacetilénico es poco activo en el infrarrojo ya que aunque presenta dos picos en la región de  $2100\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ , éstos son muy pequeños y algunas veces no aparecen, y cuando los compuestos diacetilénicos son completamente simétricos, como en el caso de todos los monómeros sintetizados en este trabajo, de estos picos sólo tiende a aparecer uno, como se muestra en las tablas 6 y 7.

Asimismo, los picos de  $\text{C}\equiv\text{C}$  para esta serie de compuestos diacetilénicos se presentan en el mismo lugar del espectro de i.r., confirmando la similitud en estructura .

Los monómeros DHPD y el DOD, además de presentar los picos característicos para este tipo de compuestos, presentaron un pico a  $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $(\text{CH}_2)_n$ , que es característico para compuestos de cadena larga, ver figura 20.

TABLA 6. ESTERES DIACETILENICOS AROMATICOS

MONÓMERO	<sup>1</sup>	C	H	O	<sup>2</sup>
	n				( % )
MBMB	0	74.81	4.26	20.85	2150
		(75.47)	(4.40)	(20.01)	
MBEB	1	76.59	5.20	17.21	2145
		(76.30)	(5.80)	(18.49)	
MBPB	2	77.23	5.57	17.20	2148
		(77.83)	(5.94)	(16.23)	
MBBB	3	77.26	5.20	16.28	2148
		(77.60)	(6.46)	(17.11)	
MBHB	5	78.27	6.64	15.09	—
		(78.60)	(7.42)	(13.98)	

1. numero de grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>).

2. Se presenta el pico que aparece en el espectro de i.r. sin necesidad de ampliacion en esa region.

TABLA 7. ESTERES DIACETILENICOS ALIFATICOS

MONÓMERO	n <sup>1</sup>	C H O			Infrarrojo <sup>2</sup> C≡C (cm <sup>-1</sup> )
		( % )			
DEOD	0	64.40 (64.86)	6.19 (6.30)	29.41 (28.86)	2160
DPOD	1	—	—	— <sup>2</sup>	2260
DBOD	2	—	—	—	2163
DHOD	4	71.98 (71.85)	9.32 (8.98)	18.70 (19.16)	2163
DHpOD	5	73.04 (72.93)	9.71 (9.39)	17.25 (17.68)	2155
DOOD	6	73.71 (73.84)	9.99 (9.74)	16.30 (16.42)	2154

1. no. de grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> antes del grupo ester -COOCH<sub>2</sub>CH(C≡C)

2. Se presenta el pico que aparece en el espectro de i.r. sin necesidad de ampliacion en esa region.

Analizando los DSC y TGA se encontró que todos los monómeros no polimerizan térmicamente, dentro del intervalo de temperatura en el cual son efectivamente estables, alrededor de los 200°C, ya que sólo se muestra en el DSC el pico endotérmico correspondiente al punto de fusión. Asimismo, se ha comprobado que algunos compuestos diacetilénicos presentan una fase de transición, o reacomodo de sus cristales justo antes de llegar al punto de fusión, tal es el caso para el m,m'- Butadiinilendipropilbenzoato (MBPB), ver figura 8.

La polimerización de cristales de diacetilenos, polimerización topoquímica, se lleva a cabo por irradiación con luz UV, rayos-X o rayos  $\gamma$  para formar un polímero cristalino. Los requerimientos que deben cumplirse para que se realice esta reacción satisfactoriamente son: en el empaquetamiento de las moléculas monoméricas debe existir un ángulo de  $45^\circ$  entre los grupos reactivos; una distancia interatómica de  $5.11 \text{ \AA}$  en el monómero y una de  $4.91 \text{ \AA}$  en el polímero; un arreglo óptimo de las moléculas monoméricas se obtiene en la elección apropiada de sus substituyentes R. En este trabajo, los ésteres diacetilénicos alifáticos sólidos fueron fotosensibles a temperatura ambiente y llevaron a cabo la polimerización topoquímica, para obtener polímeros cristalinos. Sin embargo, ningún éster diacetilénico aromático fue fotosensible, por lo que probablemente los grupos R (aromáticos en posición meta) interfirieron para realizar este tipo de polimerización, esto es, el grupo aromático al ser voluminoso y en posición meta no permite que se obtenga una distancia interatómica de  $5.11 \text{ \AA}$  y un ángulo de  $45^\circ$  entre los grupos reactivos, necesario para la polimerización topoquímica.

Estos compuestos diacetilénicos si polimerizan con luz ultravioleta, en estado fundido, para dar polimeros amorfos al formar películas transparentes de color rojo vino para el caso de los aromáticos y de color amarillo para los compuestos alifáticos, comparando los espectros obtenidos por rayos-X, figuras 24 y 25, muestran una evidencia de que hubo polimerización. La diferencia de color se debe principalmente al grado de conjugación. Así, en los compuestos diacetilénicos aromáticos existe mayor conjugación debido a la presencia del anillo.

Algunos polímeros obtenidos en estado fundido, resultaron solubles en metanol y acetona, pero al aumentar el peso molecular o presentar reticulación se hacen insolubles. El grado de conversión debe ser alto puesto que al final de la reacción la película es transparente, lo que indica la ausencia de monómero (cristales).

Como no se conserva un orden entre las moléculas monoméricas en el estado fundido, el polímero formado resultó amorfo y la estructura posible de estos polimeros diacetilénicos amorfos es la acetilénica; esto se puede observar en la figura 23, donde en el espectro de infrarrojo del polímero obtenido aparece sólo un pico, que corresponde al grupo acetilénico.

Todos los espectros de UV-visible de los polimeros se llevaron a cabo en estado sólido, películas, pero en este estado no es posible definir los picos (hay dispersión) porque se presenta saturación y sólo es posible en soluciones diluidas definir los picos. Para los casos de MBHB y MBEB que presentaron un pico  $\sim 560$  nm, tal vez todos los espectros de los polimeros lo presenten pero debido a la saturación no es posible determinarlos.

Con respecto a los valores de  $\chi^{(3)}$  obtenidos para algunas películas, se puede afirmar que tanto las películas con grupos aromáticos como con sólo parte alifática, presentaron buenos valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ). Para determinar si un valor de  $\chi^{(3)}$  es bueno o no, depende a que referencias se esté atendiendo. Sin embargo, Prasad [16] afirma que valores hasta  $10^{-11}$  esu son muy buenos.

## 5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron todos los monómeros y polímeros deseados para este trabajo de investigación, además se obtuvieron con un alto grado de pureza, de rendimiento y con las propiedades necesarias para cumplir con los objetivos.

Los poliésteres diacetilénicos obtenidos por polimerización en estado fundido fueron amorfos.

Dentro de la serie de ésteres diacetilénicos alifáticos se obtuvieron monómeros con muy bajo punto de fusión y algunos líquidos, lo que proporcionó una ventaja para el estudio la síntesis de los polímeros en estado fundido a temperaturas bajas.

Las películas obtenidas a partir de los ésteres diacetilénicos aromáticos fueron de color rojo, debido a la contribución a la conjugación o deslocalización electrónica del grupo aromático y el grupo diacetilénico. Sin embargo, los ésteres diacetilénicos alifáticos, con menos posibilidades de conjugación, formaron solamente películas de color amarillo.

La influencia del grado de conjugación también fue muy importante en los resultados de los valores obtenidos de  $\chi^{(3)}$  en las diferentes películas poliméricas, ya que la película que poseía grupos aromáticos en su estructura, fue la que presentó el valor más alto de  $\chi^{(3)}$ , pero junto con los valores de  $\chi^{(3)}$  para las películas completamente alifáticas, todos estuvieron entre los mejores que se han logrado para compuestos diacetilénicos, (tabla 10.2, referencia [16]).



La contribución esencial de este trabajo de investigación fue sintetizar compuestos con grupos diacetilénicos novedosos y polímeros en forma de películas que presentaron propiedades ópticas no lineales muy buenas, potencialmente disponibles para el desarrollo en el área de comunicación óptica y procesos de datos ópticos., en vista de sus buenas respuestas ópticas no lineales. Además, los ésteres diacetilénicos alifáticos al poseer puntos de fusión bajos y algunos en estado líquido a temperatura ambiente, fue posible estudiar la polimerización en estado fundido a temperaturas bajas.

Clásicamente la luz es una onda constituida por las intensidades de los campos eléctrico ( $\vec{E}$ ) y magnético ( $\vec{B}$ ), los cuales satisfacen las ecuaciones de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (A.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (A.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (A.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{J} \quad (A.4)$$

donde  $\rho$  y  $\vec{J}$  son las fuentes densidad de carga eléctrica y densidad de corriente eléctrica. Estas fuentes en términos de contribuciones multipolares tienen la forma:

$$\vec{J} = \vec{J}_0 + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{\nabla} \times \vec{M} + \frac{\partial (\vec{\nabla} \cdot \vec{Q})}{\partial t} + \dots \quad (A.5)$$

$$\rho = \rho_0 - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} - \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}) + \dots \quad (A.6)$$

donde  $\vec{P}$ ,  $\vec{M}$  y  $\vec{Q}$  corresponden a la polarización eléctrica, la magnetización y al tensor cuadrupolar eléctrico respectivamente.

Para el análisis en este tipo de trabajos de óptica no lineal requeriremos suponer a lo sumo de las siguientes contribuciones:

$$\vec{J} = \vec{J}_0 + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad \text{y} \quad \rho = \rho_0 - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \equiv \rho_0 \quad (A.7)$$

(A.3), (A.4), (A.1) y (A.7) implican:

$$\vec{\nabla}_x(\vec{\nabla}_x \vec{E}) \equiv \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\vec{\nabla}_x \left( \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\frac{\partial(\vec{\nabla}_x \vec{B})}{\partial t}$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} \epsilon_0 \mu_0 \left\{ \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \left[ \vec{j}_0 + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right] \right\} + \vec{\nabla} \frac{\rho_0}{\epsilon_0}$$

$$\nabla^2 \vec{E} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \left( \mu_0 \frac{\partial \vec{j}_0}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon_0} \vec{\nabla} \rho_0 \right) + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (\text{A.8})$$

Si  $\vec{j}_0$  y  $\rho_0$  son constantes, o nulas se tiene que el campo eléctrico de la luz que se propaga en un medio polarizable es determinado

considerando como fuente a  $\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$ .

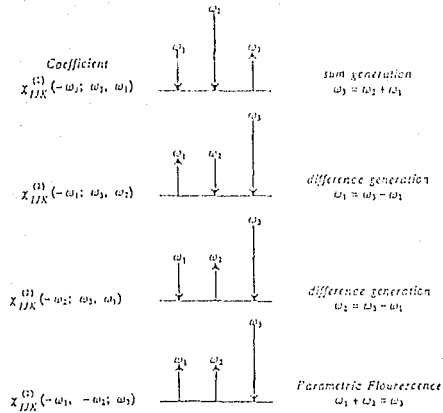


Figura 5.1, pag. S4 Prasad

Figura 1.- Interacciones de tres ondas posibles. Prasad.

GENERACION DEL TERCER ARMONICO.

La generación de armónico es un caso especial de mezcla de frecuencia que describe la interacción de los rayos de entrada de frecuencias diferentes para crear una polarización no lineal a una nueva frecuencia y la redistribución de la potencia entre los rayos. Ejemplos de los procesos de mezcla de frecuencias son la generación del tercer armónico, generación de suma y diferencia de frecuencias. Las componentes resultantes de la polarización y su relación con la susceptibilidad de tercer orden se puede expresar como sigue (Reintjes 1984), [16]:

$$P_1(3\omega) = \frac{1}{4} \chi_{1jkl}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega) \quad (B.1)$$

$$P_1(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = \left(\frac{6}{4}\right) \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (B.2)$$

$$P_1(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3) = \left(\frac{6}{4}\right) \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, -\omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l^*(\omega_3) \quad (B.3)$$

$$P_1(\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) = \left(\frac{6}{4}\right) \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, -\omega_2, -\omega_3) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2) E_l^*(\omega_3) \quad (B.4)$$

y donde la definición de la amplitud de campo complejo es

$$E(\omega, t) = \frac{1}{2} E(\omega) e^{+i(\omega t - kz)} + E^*(\omega) e^{-i(\omega t - kz)} \quad (B.5)$$

#### EFFECTOS DE AUTOACCION.

Los efectos de autoacción describen un caso especial de procesos derivados de la dependencia a la intensidad del índice de refracción en el cual la polarización no lineal se crea en el medio a la misma frecuencia según el rayo incidente. Hay solamente un rayo incidente que provee los tres fotones de entrada para la interacción. Se llaman efectos de autoacción dado que la polarización no lineal creada por un rayo incidente afecta la propagación u otras propiedades del mismo rayo a través de un índice de refracción dependiente de la intensidad. Algunos ejemplos de este tipo de efectos son los siguientes:

Autoenfocamiento. El índice de refracción del medio no lineal en el centro del rayo es más grande que en las orillas y el medio actúa como un lente positivo enfocando el rayo.

Otros efectos son el Autodesenfocamiento y Modulación de Autofase.

La polarización no lineal resultante de la interacción de autoacción puede escribirse como

$$P_1(\omega) = \frac{3}{4} \text{Re} \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega)^2 \quad (B.6)$$

## ABSORCIÓN BIFOTÓNICA.

Este proceso ocurre cuando el material tiene un nivel excitado electrónico al doble de la frecuencia  $\omega$  del rayo de entrada. En este proceso la polarización resultante está dada por

$$P_1(\omega) = \frac{3}{4} \text{Im} \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_1(\omega) E_k(\omega) \quad (B.7)$$

## MEZCLA DE CUATRO ONDAS DEGENERADAS.

La mezcla de cuatro ondas degeneradas es análogo a autoacción en el que las ondas de entrada y salida son a la misma frecuencia (por eso el término degenerado). Así este proceso también se deriva de la dependencia a la intensidad del índice de refracción. Describe el caso donde tres rayos (distinguidos por su dirección de propagación y/o polarización pero todos a la misma frecuencia) interactúan para generar un cuarto rayo de la misma frecuencia. La expresión para la polarización no lineal inducida correspondiente al campo generado, se escribe

$$P_1(\omega) = \frac{3}{4} \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_1(\omega) E_k(\omega) E_l^*(\omega) \quad (B.8)$$

(Ver Prasad (1991), pag. 178. Ref. [16].)

## EFFECTOS RAMAN COHERENTES.

Los efectos Raman coherentes son ejemplos de mezcla de cuatro ondas no degeneradas, en la cual las ondas de entrada de frecuencias diferentes interactúan en el medio para producir excitaciones a través de resonancia vibracional molecular. Es también un ejemplo de mezcla de frecuencias porque produce una salida coherente a una nueva frecuencia. Estas respuestas no lineales de tercer orden ocurren cuando la diferencia en las frecuencias de los dos rayos de entrada a

frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  igualan  $\omega_R$ , la frecuencia de un modo vibracional activo Raman:

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_R \quad (B.9)$$

El tercer rayo de entrada de frecuencia sirve como una prueba para la resonancia vibracional y se deriva del mismo rayo de entrada o como un tercer rayo separado espacialmente. La salida coherente es la cuarta onda. Hay tres procesos Raman coherentes diferentes:

El efecto Kerr de Raman inducido es debido a que la polarización de un rayo prueba de frecuencia  $\omega_1$  se efecta por la presencia de un rayo bomba de frecuencia  $\omega_2$ , con la condición de (B.9).

$$P_1(\omega_1) \stackrel{3}{=} \frac{3}{4} \text{Re} \chi_{i1kk}^{(3)}(-\omega_1; \omega_1, \omega_2, -\omega_2) E_i(\omega_1) E_k(\omega_2)^2 \quad (B.10)$$

Barrido de Stokes-Raman coherente. Una onda de salida coherente se produce como variación Stokes -Raman de la frecuencia de entrada  $\omega_2$  a la nueva frecuencia  $2\omega_2 - \omega_1$  (con  $\omega_1 > \omega_2$  y  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_R$ ). La polarización no lineal que describe este proceso está dada como

$$P_1(\omega_s) \stackrel{3}{=} \frac{3}{2} \text{Im} \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega_s; \omega_2, \omega_2, -\omega_1) E_j(\omega_2) E_k(\omega_2) E_l^*(\omega_1) \quad (B.11)$$

donde la frecuencia de variación Raman es  $\omega_s = 2\omega_2 - \omega_1$ .

Barrido de anti-Stokes-Raman coherente. Una onda de salida coherente se genera a la frecuencia  $2\omega_1 - \omega_2$  ( $\omega_1 > \omega_2$  y  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_R$ ). La polarización no lineal para este proceso es

$$P_1(\omega_{AS}) \stackrel{3}{=} \frac{3}{2} \text{Im} \chi_{1jkl}^{(3)}(-\omega_{AS}; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_1) E_l^*(\omega_2) \quad (B.12)$$

A continuación se hacen algunos comentarios breves en torno a ciertos análisis, cálculos y mediciones de susceptibilidades. Existe un análisis, relacionado con una cadena "infinita" de orbitales  $\pi$  conjugados. Este tipo de cadenas que presentan una deslocalización electrónica extendida, se presentan en algunos compuestos sólidos que ya fueron mencionados anteriormente (las sales de TCNQ, los complejos de metales de transición y polímeros conjugados tales como los diacetilenos), [9]; en este análisis se supone que los electrones están sujetos a un potencial periódico de la forma (cristal unidimensional de Mathieu):

$$V(x) = V_0 \cos\left(\frac{\pi}{d} x\right) \quad (C.1)$$

donde  $d$  es el parametro de red. Este modelo es visto además como un modelo de dos bandas (de valencia y de conducción) y utilizando la aproximación de Genking-Mednis entre otras consideraciones son obtenidas las susceptibilidades por unidad de longitud  $k^{(1)}$  y  $k^{(3)}$ , para el limite de bajas frecuencias:

$$k^{(1)} = \frac{4}{3\pi^2} \cdot \frac{e^2 d}{a V_0} \quad (C.2)$$

$$k^{(3)} = \frac{2^{14}}{45\pi^2} \cdot \frac{e^4 d^3}{W_f^3} \cdot \left(\frac{W_f}{V_0}\right)^6 \quad (C.3)$$

$$\text{para } a < 1 \text{ y donde } a = \frac{V_0}{4 W_f} = \frac{V_0}{\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m d^2}\right)} \quad (C.4)$$

$W_f$  = Energía de Fermi.



Esta expresión de  $k^{(3)}$ , se transforma a:

$$k^{(3)} = \frac{2^5}{45} \pi^2 \cdot \left(\frac{a_0}{d}\right)^3 \cdot \left(\frac{a_0^{10}}{V_0^6}\right) \quad (C.5)$$

$$\text{donde } a_0 = \frac{h^2}{m e^2} \quad (C.6)$$

$\Rightarrow \chi^{(3)} = \frac{k^{(3)}}{\sigma}$ , considerando  $V_0 \equiv E_{gap}$  y  $\sigma =$  El área transversal de

la cadena (unimolecular) unidimensional.

Para algunos cálculos numéricos véase [9], asimismo para mediciones experimentales de  $\chi^{(2)}$ , en [14], presentan incluso algunos montajes y respecto a la generación de segundo armónico en [13, 15] se reporta una investigación constructiva experimental, realizada en el país.

También estos resultados son obtenidos a partir del modelo del electrón libre (Prasad. pag. 54. [16]), lo cual corresponde al cálculo de la ecuación 3.37.

APENDICE D

REACTIVOS UTILIZADOS

- 1) 3-Bromo cloruro de benzoilo, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 2) Metanol anhidro, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 3) Trietilamina, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 4) 2-Metil-3-buten-2-ol, marca Farchan Laboratories, destilado.
- 5) Piridina, marca Aldrich Chemical Co. Inc., destilada.
- 6) Yoduro de cobre (I), marca Kanto Chemical Co. Inc.
- 7) Trifenilfosfina, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 8) Cloruro bis (trifenilfosfina) de paladio (II), Aldrich Co. Inc.
- 9) Nitrógeno, marca Linde.
- 10) Acido clorhídrico, marca Baker Analyzed.
- 11) Eter anhidro, marca Baker Analyzed.
- 12) Sulfato de magnesio, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 13) Carbón activado, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 14) Hidróxido de potasio en lentejas, marca Baker Analyzed.
- 15) Hidróxido de sodio en lentejas, marca Baker Analyzed.
- 16) Dicloroetano, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 17) Cloruro de oxalilo, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 18) Cloruro de cobre (I), marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 19) Oxígeno, marca Linde.
- 20) Etanol anhidro, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 21) 1-Propanol, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 22) 1-Butanol, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 23) 1-Hexanol, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 24) 2-Propin-1-ol, marca Farchan Laboratories

- 25) 3-Butin-1-ol, marca Farchan Laboratories
- 26) 5-Hexin-1-ol, marca Farchan Laboratories
- 27) Dimetilformamida, marca Aldrich Chemical Co. Inc.
- 28) Dimetilsulfóxido, marca Baker Analyzed.
- 29) Acido acético glacial, marca Baker Analyzed.

## REFERENCIAS

- 1.- M. Thakur, G. M. Carter, S. Meyler and H. Hryniewicz, *Polymer Reprints*, 49-51, 1986.
- 2.- C. Sauteret, J.-P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, and J. Ducuing, *Phys. Rev. Letters*, 36, No. 16, 956-959, 1976.
- 3.- Hiroshi Ohnuma, Koh Hasegawa, Kazunori Se, and Tadao Kotaka, *Macromolecules*, 18, 2341-2344, 1985.
- 4.- Lambert Brandsma, "Preparative Acetylenic Chemistry", *Studies in Organic Chemistry* 34, 2.<sup>a</sup> edición, Elsevier, 1988.
- 5.- Viehe, "Chemistry of Acetylenes", Marcel Dekker, New York 1969.
- 6.- G. S. Landsberg, "Optica, I, II", Editorial MIR Moscú, 1976.
- 7.- J. A. Giordmaine, *Scientific American*, Vol. 210, No 4., ., April 39-49, 1964.
- 8.- P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters* 7, No. 4, 118-119, 1961.
- 9.- Philip Harper and Brian S. Wherrett, "Nonlinear Optics", Academic Press, 1977.
- 10.- D. S. Chemla, J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1.", Academic Press, Inc., 1987.
- 11.- P. Palffy-Muhoray
- 12.- Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics.", John Wiley & Sons, 1984.
- 13.- Raúl Rangel Rojo, "Generación del segundo armónico en un cristal de ADP", Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Noviembre de 1989

- 14.- Herbert Rabin and C. L. Tang, "Quantum Electronics Vol. I. Optica no lineal. Parte A", Academic Press, 1977.
- 15.- Manuel Fernández G., Raúl Rangel R., y Manuel Yamada, Revista Mexicana de Física 37, No. 2. 309-320, 1991.
- 16.- Paras N. Prasad and David J. Williams, "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- 17.-D.V.G.L.N.Rao, F.J. Aranda, Joseph F. Roach, and D.E. Remy, J. App. Phys. 58, pag. 1241, 1991.
- 18.- Francisco J. Aranda and D.V.G.L.N.Rao, Joseph F. Roach, P.Tayebati, J. Appl. Phys. 73 (11), 7949-7951, 1993.
- 19.- V. Joshi, M. P. Cava, M. V. Lakshminantham and R. M. Metzger, Synth. Metals, 55-57, pag. 3974, 1993.
- 20.- H.J. Cantow, "Advances in Polymer Science 63. Polydiacetylenes", Springer-Verlag Berlin. Heidelberg New York Tokyo, 1984.
- 21.-J.D. Jackson, "Electrodinámica Clásica", 2a. edición, Ed. Alhambra, S.A., 1982.
- 22.- R.T. Morrison, "Química Orgánica", 2a. edición, Ed. Fondo Educativo Interamericano, 1986.
- 23.-Fisher, H.O.L. and Bauer, E. Helvetic Chim. Acta 18 516, 1955.
- 24.- Wallace, J.S and F.E. Arnold. A convenient synthesis of bis-phenol based acetylene terminated resins. Poly Preprints 25 106-7, 1984.
- 25.- Masuda, T. et al., Macromolecules 7, 1467-72, 1987.
- 26.-Takahashi S. et. al. Synthesis, 627-30 (1980).
- 27.- Negishi, E., ACS/JCS 24, 226-32 (1979).

28.-G. Burillo, P. Carreón, T. Ogawa, M. Sotelo, R. Navarro, Polymer Communications, 32, 8, 248-250, 1991.

29.- G. Burillo, S. Torres, T. Ogawa, J. App. Poly. Sc. 49, 1-8, 1991