

99
207



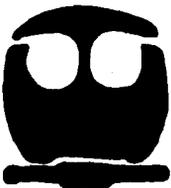
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS DE COMPUESTOS DERIVADOS DE
FLUORESCINA PARA APLICACION EN
OPTICA NO LINEAL.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ROBERTO OLEA PEREZ



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Jurado asignado según el tema:

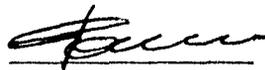
Presidente :	Prof. Jose María García Saiz
Vocal :	Prof. Jose Serafín Calderón Pardo
Secretario :	Prof. Takeshi Ogawa Murata
1er. Suplente :	Prof. Victor Manuel Castaño Meneses
2do. Suplente :	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

Sitio donde se desarrolló el tema

Instituto de Investigaciones en Materiales U. N. A. M.



Dr. Takeshi Ogawa Murata
Asesor del Tema



Dr. Sergei Fomine
Supervisor Técnico



Roberto Olea Pérez
Sustentante

DEDICATORIAS

A mi madre: Eva Pérez Santos por tu apoyo incansable y sobre todo por el amor que le has brindado a tu hijo.

A mi padre: Melquedes Olea Olea por tu apoyo y por haberme formado con carácter y disciplina.

A mis hermanos: Marco Antonio, Alejandro y Eve por su apoyo y comprensión.

A mi familia: por que sigamos unidos.

A los profesores de la Facultad de Química.
por la formación brindada.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México
por ser la institución más noble en la formación de la élite profesional.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales
por brindarme la oportunidad de uso de instalaciones de primer nivel.

Al Dr. Takeshi Ogawa.
por la invaluable aportación de conocimientos y dirección de tesis.

Mi más sincero agradecimiento a:

Dr. Sergei Fomine.
por la supervisión técnica en el trabajo de tesis y los conocimientos brindados.

Dra. Lioudmila Fomina.
por la asistencia técnica en el desarrollo experimental.

Q. Miguel Angel Canseco Martínez.
por la asistencia técnica y supervisión en espectroscopia de infrarrojo y Ultravioleta/Visible.

Q. Carmen Vázquez Ramos.
por la asistencia técnica y supervisión en la evaluación de propiedades térmicas.

ING. Alfredo Maciel Cerda.
por su colaboración en la revisión de la tesis.

TEC. Luis Fernando Pérez.
por su asistencia técnica en la digitalización de imágenes.

C. Roberto Pérez Cisneros
por su colaboración en el diseño del trabajo de tesis.

Agradezco a DGAPA por la beca de Tesis de Licenciatura otorgada con el proyecto de investigación IN - 102295.

A las personas que colaboraron en la realización del trabajo de tesis:

Ricardo Espinosa Márquez, Alberto García Concha, Vero y Paty.

INDICE

Introducción iii

Capítulo 1 1

Generalidades

 Óptica no lineal 1

 Teoría electromagnética 2

 Orígenes de la no linealidad óptica..... 3

 El efecto electro óptico..... 7

 Origen de la respuesta óptica no lineal de tercer orden9

 Técnicas para medir la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden..... 11

 Materiales orgánicos para óptica no lineal de tercer orden 13

 Factores que afectan la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden 15

Capítulo 2 18

Diacetilenos

 Diacetilenos 18

 Síntesis de compuestos diacetilénicos por acoplamiento oxidativo 18

 Acoplamiento oxidativo de Glaser 19

 Acoplamiento oxidativo de Eglinton - Galbraith 20

 Acoplamiento de Cadiot - Chodkiewicz 20

 Acoplamientos de acetilenos terminales 21

 Acoplamiento Straus 21

 Acoplamiento de haluros arílicos con alquínidos metálicos..... 22

 Acoplamiento de derivados de Grignard con 1-Haloacetilenos 22

 Acoplamiento oxidativo de derivados acetilénicos de Grignard 23

 Acoplamiento de Heck 23

Polimerización de diacetilenos	23
Polimerización topoquímica en estado sólido	24
Polidiacetilenos	26
Capítulo 3.....	28
<i>Técnicas de Caracterización</i>	
Solubilidad	28
Espectroscopia de infrarrojo	28
Espectroscopia ultravioleta/visible	29
Calorimetría de Barrido Diferencial	29
Análisis Termogravimétrico.....	30
Capítulo 4.....	31
<i>Desarrollo experimental</i>	
Capítulo 5.....	38
<i>Resultados y Discusión</i>	
Capítulo 6.....	64
<i>Conclusiones</i>	
Bibliografía	65

INTRODUCCIÓN

La óptica no lineal se relaciona con las interacciones de los campos electromagnéticos en varios medios para producir nuevos campos modificados en fase, frecuencia, amplitud y otras características de propagación. Es por ello que se espera que la óptica no lineal juegue un mayor papel en la tecnología de la fotónica. La fotónica ha emergido como una nueva frontera multidisciplinaria de la ciencia y la tecnología debido a sus aplicaciones potenciales en muchas áreas de la tecnología del presente y del futuro, entre las principales se encuentran la de la información y procesamiento de imágenes. La fotónica es la análoga de la electrónica y se describe como la tecnología en la cual los fotones, en lugar de los electrones, se usan para adquirir, almacenar, transmitir y procesar información.

Muchos procesos ópticos no lineales han sido estudiados, por ejemplo en el campo de almacenaje de información óptica es posible convertir la luz (infrarrojo cercano) del diodo láser en luz de color azul, como el tamaño del sitio enfocado es inversamente proporcional a la longitud de onda, la segunda generación armónica puede incrementar la capacidad de información almacenada en los discos ópticos.

La respuesta fotónica se lleva a cabo en tiempos del orden de femtosegundos (10^{-15} s) con lo cual se gana velocidad que supera en varios órdenes de magnitud a los procesos electrónicos.

Además del campo de la fotónica existen otras importantes aplicaciones de la óptica no lineal, varias de estas emplean la transmisión de la luz la cual depende de la estructura electrónica y geométrica.

Normalmente todos los materiales exhiben fenómenos ópticos no lineales, sólo que la potencia requerida del campo óptico para observar estos efectos varía muchos órdenes de magnitud dependiendo de la naturaleza, estructura electrónica, simetría y arreglo geométrico del medio.

Principalmente existen dos tipos de materiales que se emplean en óptica no lineal. El primer tipo, materiales moleculares, consiste de moléculas enlazadas químicamente que interactúan en su seno por medio de fuerzas de van der Waals. En este grupo de materiales se encuentran los cristales orgánicos y los polímeros conjugados los cuales presentan una fuerte deslocalización en su sistema electrónico π . Para estos materiales la no linealidad óptica se deriva de la estructura molecular y depende del arreglo geométrico de las moléculas en el medio.

El segundo tipo es el de los materiales más comunes. La no linealidad en estos materiales surge de los electrones no asociados a los núcleos individuales tal como en los metales y semiconductores. La no linealidad óptica en estos materiales está determinada por las características electrónicas del seno del medio. Estos materiales son compuestos derivados de arseniuro de galio (GaAs) y semiconductores de las familias químicas II - VI tales como el selenuro de cadmio (CdSe), y cristales inorgánicos como el fosfato de potasio dihidrogenado y fosfato de potasio titanilo.

Si comparamos, los materiales para óptica no lineal inorgánicos y orgánicos el desarrollo de los últimos es totalmente nuevo. Los materiales orgánicos comienzan a ser reconocidos como las materiales del futuro debido a que su naturaleza molecular combinada con la versatilidad de la síntesis química pueden usarse para alterar y optimizar la estructura molecular con el propósito de maximizar la respuesta no lineal y otras propiedades. Otros beneficios asociados en los sistemas orgánicos se derivan de los métodos de fabricación disponibles para producir películas muy delgadas.

La ventaja en síntesis orgánica es que uno puede diseñar la estructura de los materiales sintetizados para obtener transparencia óptica, así como también tiempos de respuesta óptica del orden de femtosegundos, valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden aceptables para aplicación tecnológica el cual es suficiente con 10^7 esu (unidades electrostáticas), todos estos son factores importantes para poder dar alguna aplicación tecnológica en óptica no lineal al material sintetizado.

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar compuestos derivados de fluorescina con enlaces conjugados los cuales tienen sistemas electrónicos π , esto con el propósito de obtener propiedades ópticas no lineales de tercer orden. Se buscó que los compuestos obtenidos fueran amorfos a temperatura ambiente para evitar que se obtuvieran cristales en los cuales se debe controlar el crecimiento de la red cristalina, esto se logró aumentando la longitud de la cadena alifática para abatir la temperatura de fusión del compuesto, además los compuestos obtenidos debían ser solubles en disolventes orgánicos comunes para permitir la formación de películas delgadas de buena calidad óptica (transparencia), este último factor determinante para la procesabilidad del material obtenido.

También se examinó la posibilidad de polimerizar los compuestos diacetilénicos obtenidos por medio de la polimerización topoquímica en estado sólido.

Las mediciones de punto de fusión, espectroscopia de IR y RMN (^1H y ^{13}C) así como la solubilidad resultaron de gran ayuda para caracterizar los compuestos obtenidos. Por medio de las técnicas de calorimetría de barrido diferencial y el estudio por análisis termogravimétrico fue posible conocer las propiedades térmicas de los compuestos obtenidos.

CAPITULO 1 GENERALIDADES

Óptica no lineal

El fenómeno óptico no lineal no es parte de nuestra experiencia diaria. Su descubrimiento y desarrollo sólo fue posible después de la invención de la Amplificación de la Luz por Emisión Estimulada de Radiación por sus siglas en inglés *laser*⁽¹⁾. Este descubrimiento abrió dos grandes campos de investigación: la ciencia *laser* y la óptica no lineal. El rápido crecimiento en la investigación *laser* ha provisto de una gran variedad de *laseres* que hoy están disponibles comercialmente.

Es por esto que en óptica es muy importante estudiar la interacción de la luz con la materia. En la naturaleza la intensidad de la luz es relativamente baja y las propiedades ópticas de los materiales son independientes de la intensidad luminosa, es decir, si la onda luminosa penetra y pasa a través de un medio esto ocurre sin interacción alguna entre las ondas, estas son las propiedades ópticas de la materia que son familiares a nuestros sentidos. Sin embargo, si la iluminación es suficientemente intensa, las propiedades ópticas comienzan a depender de la intensidad y otras características de la luz. Las ondas luminosas pueden interactuar una con otra así como con el medio, este es el campo de la óptica no lineal. Las intensidades necesarias para observar estos efectos pueden obtenerse usando una fuente coherente de luz tal como un *laser*. El comportamiento óptico no lineal provee una visión interna de la estructura y propiedades de la materia.

Otro efecto de la luz sobre la materia es la inducción de cambios en la composición química mejor, conocido como proceso fotoquímico.

Las propiedades ópticas no lineales son empleadas en aparatos y técnicas que se basan en dicho efecto, es por ello que se aplican en muchas ramas de la industria y la ingeniería⁽²⁾ por ejemplo actualmente el diodo semiconductor *laser* es el elemento clave de la técnica de grabación óptica para discos compactos y discos audio digitales, la cual es la aplicación más novedosa del fenómeno óptico no lineal.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre un material esta interactúa por reflexión, transmisión, absorción o dispersión. Las propiedades ópticas de los materiales son fenómenos físicos, la interacción de la radiación electromagnética con el material es reversible y además se encuentra fuertemente ligada a las propiedades químicas, atómicas y cristalográficas del material involucrado. Los arreglos atómicos, moleculares y cristalográficos también afectan otras propiedades físicas, termomecánicas y químicas de los materiales es por ello que existen familias de materiales que exhiben propiedades particulares. Por ejemplo, algunos materiales de óxidos que son transparentes en el espectro visible e infrarrojo cercano absorben arriba de $2 \mu\text{m}$ mientras que los fluoruros, sulfuros y nitruros exhiben propiedades semiconductoras. Los cristales cúbicos presentan características ópticas lineales en tanto que las estructuras hexagonales y no simétricas presentan efectos no lineales. Las propiedades ópticas van desde el comportamiento lineal hasta el efecto óptico no lineal y los efectos electro - óptico, opto - electrónico y acusto - óptico⁽³⁾.

Teoría electromagnética.

Todos los fenómenos electromagnéticos están gobernados por las ecuaciones de Maxwell⁽⁴⁾.

El hecho de que la luz sea una onda electromagnética es fundamental e implica que está asociada con ondulaciones en los campos eléctrico (E) y magnético (H), estos campos están sujetos a la ley de la conservación de energía y permiten predecir y cuantificar la interacción de la luz en el seno y la interface de los materiales.

El espectro de transmisión de un material está asociado a una longitud de onda corte por la absorción multifotón y a una longitud de onda mayor por la banda prohibida⁽⁵⁾. Entre estos límites la dispersión Rayleigh y la difracción Fresnel⁽⁶⁾ definen la mínima transmitencia correspondiente a una incidencia óptica baja por eso no es posible incrementar indefinidamente la potencia transmitida ya que se presenta el efecto no lineal y finalmente el daño inducido por el laser.

Orígenes de la no linealidad óptica

Los materiales que nos conciernen en óptica pueden considerarse como un conjunto de partículas cargadas: electrones e iones internos o de core. Cuando se aplica un campo eléctrico las cargas se mueven, las positivas tienden a moverse en la dirección del campo, mientras las negativas lo hacen en la dirección opuesta. En los materiales conductores, algunas de las partículas cargadas están libres y se mueven a través del material mientras se aplica el campo eléctrico originando un flujo de corriente eléctrica. En los materiales dieléctricos las partículas cargadas están enlazadas unas con otras, los enlaces tienen cierta elasticidad por eso el movimiento de las cargas es transitorio mientras se aplica el campo, es decir, las partículas se desplazan lentamente de su posición original. Este pequeño movimiento, cargas positivas en una dirección y negativas en otra, origina la formación de momentos dipolares inducidos. En otras palabras, el efecto del campo en un medio dieléctrico induce una polarización.

El campo eléctrico puede aplicarse en forma de un voltaje a través del material o como un haz de luz que pasa por el material o bien la combinación de ambos.

Una onda luminosa consiste en campos eléctricos y magnéticos los cuales varían sinusoidalmente con la frecuencia óptica desde 10^{13} hasta 10^{17} Hz. Cuando un campo electro óptico se aplica en un medio dieléctrico las partículas cargadas se mueven de manera oscilatoria. Como el efecto del campo eléctrico es mayor que el efecto del campo magnético este último puede despreciarse. Las partículas cargadas positivamente (iones de core) tienen mayor masa que los electrones por eso éstos últimos tienen un movimiento más significativo a frecuencias ópticas altas, es decir, en las regiones ultravioleta y visible del espectro. Podemos analizar esto en términos de una simple analogía mecánica, supongamos que el electrón de masa m y carga $-e$, está unido al ion por un resorte como se muestra en la figura 1.

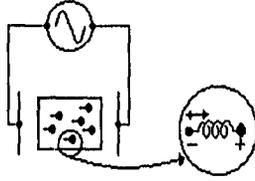


Figura 1

Representación esquemática del movimiento de las cargas enlazadas en un medio dieléctrico el cual está sujeto a un campo eléctrico alternante a la frecuencia de la luz visible. El movimiento de los iones es insignificante comparado al de los electrones que son mucho más ligeros.

Por simplicidad consideremos el caso en el que todos los dipolos eléctricos están orientados en la misma dirección, en la del campo. La posición de los electrones varía en respuesta al campo eléctrico $E(t)$ y está gobernada por la ecuación de movimiento para un oscilador:

$$(m) \left[d^2x / dt^2 + 2\Gamma dx / dt + \Omega^2 x - \left(\xi^{(2)} x^2 + \xi^{(3)} x^3 + \dots \right) \right] = -eE(t) \quad \dots (1.1)$$

donde:

x es el desplazamiento de la posición maestra

Ω es la frecuencia resonante

Γ es una constante

El término en el lado derecho de la ecuación 1.1 representa la fuerza ejercida en el electrón por la aplicación del campo el cual origina las oscilaciones. Ignorando los términos inarmónicos ($\xi^{(2)} x^2 + \xi^{(3)} x^3 + \dots$) y considerando la respuesta armónica a un campo aplicado de la forma:

$$E(t) = E_0(t) \cos(\omega t) = \frac{1}{2} E_0 [\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)] \quad \dots (1.2)$$

la solución de la ecuación (1.1) es:

$$x = -\theta E_0 \exp(-i\omega t) / ((2m)(\Omega^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2)) + \text{c.c.} \dots (1.3)$$

donde c.c. denota el complejo conjugado. Si hay N dipolos eléctricos por unidad de volumen, la polarización inducida en el medio es $P = -N\theta x$. Podemos expresar esta dependencia en términos de la susceptibilidad como:

$$P = \frac{1}{2} E_0 \epsilon_0 \chi \exp(-i\omega t) + \text{c.c.} \dots (1.4)$$

donde:

$$\chi = Ne^2 / \epsilon_0 m (\Omega^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2) \dots (1.5)$$

ϵ_0 es la permisividad en el espacio libre.

Los dipolos eléctricos y la polarización oscilan a la misma frecuencia que el campo óptico incidente, estos radian el medio y modifican el camino en el cual la onda se propaga. Como el desplazamiento eléctrico es: $D = \epsilon_0 E + P$, vemos que la constante dieléctrica es $1 + \chi$ y el índice refractivo es $n = \sqrt{1 + \chi}$. Las pérdidas en el medio están incluidas en la parte imaginaria de χ y se toman en cuenta en la componente P . La parte imaginaria de la ecuación (1.5) se esboza en la figura 2. En esta se describen las propiedades ópticas lineales de un medio.

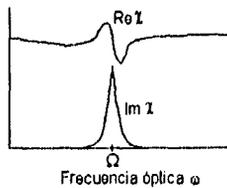


Figura 2

Variación de las partes real e imaginaria de la susceptibilidad χ con la frecuencia en la región de una frecuencia resonante Ω .

Cuando se incluyen los términos inarmónicos, no hay una solución exacta de la ecuación de movimiento (1.1). Sin embargo, suponiendo que los términos inarmónicos son pequeños comparados con el armónico, se puede resolver esta ecuación para órdenes sucesivos por aproximación expresando χ como una serie de potencias en E . De manera similar se puede expandir la polarización P en la forma:

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) \dots \quad (1.6)$$

donde

$\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad óptica lineal.

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

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

La susceptibilidad, χ , es un tensor el cual puede expresarse como una matriz hecha de los coeficientes de susceptibilidad no lineal más relevantes, d_{im} . Los valores de d_{im} más grandes denotan comportamiento no lineal más eficiente. El coeficiente de susceptibilidad se relaciona directamente con las estructuras moleculares y cristalinas.

La oscilación de la onda electromagnética provocará una oscilación del momento dipolar inducido que generará luz con diferentes frecuencias a la de la luz entrante.

Debemos notar que el movimiento de los electrones en el medio dieléctrico puede considerarse lineal solo si el desplazamiento de los electrones es pequeño. Esto se logra cuando el campo incidente es grande ($E = 3 \times 10^{10}$ V/m) en comparación con el campo interno que mantiene unidos los electrones e iones.

La intensidad requerida para observar procesos no lineales puede reducirse varios órdenes de magnitud escogiendo una o más de las frecuencias ópticas tales que correspondan a la frecuencia resonante de los dipolos oscilantes; esto se denomina "resonancia realzada (mejorada)". En óptica no lineal, la resonancia realzada se usa de

dos formas: primero, permite que los procesos y aparatos que emplean el efecto no lineal operen efectivamente a niveles de potencia bajos, así se incrementa su intervalo de uso y eficiencia, y segundo el fenómeno resonante no lineal nos da las bases para la "espectroscopia no lineal"; la observación de estos efectos provee de información de la estructura de la materia que no es accesible usando espectroscopia óptica lineal convencional.

El efecto electro óptico.

La estructura de la celda unitaria (tamaño y arreglo atómico o iónico) determina la estructura del cristal, de manera similar la simetría o asimetría determinan las propiedades físicas del material⁽⁷⁾. El tamaño y arreglo en la escala atómica tiene una influencia directa en la determinación de la susceptibilidad y las propiedades no lineales del material. Por ejemplo, los cristales centro simétricos los cuales exhiben una inversión no presentan efectos no lineales de segundo orden tal como un generador armónico pero como el tensor de susceptibilidad de cuarto orden no se reduce a cero los efectos no lineales de tercer orden pueden presentarse.

Para dar una idea de la utilidad de la óptica no lineal en la tecnología la tabla 1 presenta la aplicación de los efectos ópticos de primer $\chi^{(1)}$, de segundo $\chi^{(2)}$ y de tercer $\chi^{(3)}$ orden .

Tabla 1
Aplicación de los Efectos Ópticos ⁽⁶⁾

Término de Susceptibilidad	Efecto	Aplicación
$\chi^{(1)} (\omega = \omega)$	Refracción	Lentes Fibras ópticas Física óptica
$\chi^{(2)} (2\omega = \omega + \omega)$	Doble frecuencia	Segunda generación armónica
$\chi^{(2)} (\omega_a = \omega_b + \omega_c)$	Mezclador de frecuencia	Convertidor superior de frecuencia Osciladores de parámetros ópticos Espectroscopia
$\chi^{(2)} (2\omega = \omega + 0)$	Efecto electro óptico	Celdas Pockels p / interruptor Q Moduladores de fase / amplitud Deflector de Haz luminoso
$\chi^{(3)} (3\omega = \omega + \omega + \omega)$	Triplicador de frecuencia	Tercera generación armónica Espectroscopia
$\chi^{(3)} (3\omega = \omega + 0 + 0)$	Efecto DC Kerr	Retardador de fase variable Materiales de Investigación
$\chi^{(3)} (3\omega_a = \omega_a + \omega_b - \omega_b)$	Efecto AC Kerr Efecto óptico Kerr Dispersión Raman	Interruptores rápidos Experimentos de tiempo de resolución Generar diferentes longitudes de onda
$\chi^{(3)} (\omega = \omega + \omega - \omega)$	Dependencia de la intensidad IR Afocamiento automático Degenerador de cuatro ondas mezcladas	Bi estabilidad óptica Limitación óptica Conjugación de fase Holografía de tiempo real

Origen de la respuesta óptica no lineal de tercer orden

Una característica esencial que debe enfatizarse es que los polímeros y oligómeros conjugados poseen fuertes acoplamientos de electrones y fonones⁽⁹⁾. Esto indica que existe una relación muy estrecha entre la estructura electrónica y geométrica. Cualquier modificación en la estructura electrónica origina una rápida relajación de la geométrica molecular, la cual puede conducir a la formación de excitaciones no lineales tales como los solitones y polarones⁽¹⁰⁾. Por otra parte, la modificaciones geométricas alteran la estructura electrónica y provocan un mayor cambio en la intensidad de las oscilaciones lo cual puede conducir a respuestas ópticas altamente no lineales.

Las relajaciones geométricas que se inducen sobre la fotoexcitación origina una redistribución de la densidad de electrones π en el estado excitado. En un sistema conjugado, los enlaces carbón - carbón sencillo y doble imponen la densidad de electrones π . Para ilustrar esto, tomemos el caso simple de una molécula de polieno (Figura 3a). En primer lugar asumiremos la presencia de sistemas σ , y que todos los enlaces carbón - carbón tienen una longitud de 1.5 - 1.51 amstrongs. Cuando se añaden electrones π , la función de onda de éstos en el estado basal ocasiona una alteración en las densidades π en los enlaces. Como resultado hay una alteración de los enlaces sencillos y dobles, de tal forma que los enlaces externos serán dobles (Figura 3b). En el primer estado ópticamente permitido, un fotón modifica la función de onda de los electrones π . Esta modificación ocasiona un incremento en las densidades máxima y mínima de los enlaces π de un enlace continuo (Figura 3c). Todo este proceso se lleva a cabo instantáneamente; las relajaciones geométricas, seguidas al cambio en la función de onda del electrón π y la densidad de los enlaces π , ocurren lentamente. Como podemos observar en la figura 3c, todos estos cambios provocan una fuerte separación de cargas.

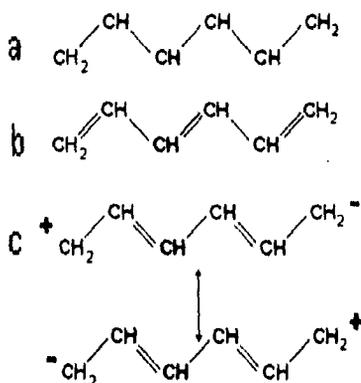


Figura 3

Parte de una molécula de polieno con sus enlaces carbón - carbón sencillo y doble: a) en el estado basal, considerando exclusivamente los sistemas σ , b) en estado basal, tomando en cuenta los electrones σ y π ; y c) en el estado ópticamente permitido.

Con esta situación podemos remarcar que el proceso antiresonante puede describirse en base a las excitaciones virtuales. El proceso para la polarización instantánea de los electrones se lleva a cabo en tiempos del orden de femtosegundos lo cual implica que su origen es puramente electrónico. Por el contrario, el proceso resonante involucra la absorción de fotones y es independiente del tiempo de duración del estado excitado, esto también induce efectos térmicos. Sin embargo, en los polímeros conjugados la desexcitación multifonón es muy rápida y conduce a tiempos de recuperación del orden de picosegundos^(11,12).

En contraste a la situación de sistemas conjugados, en los compuestos saturados ocurre una excitación deslocalizada $\sigma - \sigma^*$ la cual no permite la separación de cargas en la molécula. Esta es la razón por la que la polarizabilidad de estos compuestos puede describirse muy bien tan sólo como una base aditiva, esto es, la polarizabilidad de la molécula es la suma de las polarizabilidades individuales de los grupos que la forman. Como resultado hay una dependencia lineal de la polarizabilidad con la longitud de la cadena.

Técnicas para medir la susceptibilidad de tercer orden⁽¹³⁾

La susceptibilidad es una frecuencia fuertemente dependiente y se limita a una banda de absorción. La frecuencia de repetición y la duración del pulso del laser son importantes en la medición. Diferentes mecanismos no lineales dan diferentes contribuciones a la susceptibilidad de tercer orden entre ellos se encuentran la orientación molecular, el alineamiento atómico y la redistribución de los electrones al estado basal en los subniveles degenerados⁽¹⁴⁾. De hecho la no linealidad electrónica es el único parámetro que se puede comparar. Para evitar que ocurran no linealidades dinámicas en tiempos mayores al orden de picosegundos se necesitan técnicas que empleen duraciones de pulso muy cortas y una rapidez de repetición baja.

Las técnicas que existen para medir susceptibilidad de tercer orden son:

A) Tercera Generación Armónica (THG).

La tercera generación armónica por sus siglas en inglés (THG) es un caso especial de mezclado de frecuencias. La polarización no lineal $P_i(3\omega)$ es responsable de este efecto y esta dado por:

$$P_i(3\omega) = \chi_{ijii}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega) \dots (1.7)$$

La generación armónica es un proceso coherente ocurre instantáneamente e implica interacciones puramente electrónicas que no dependen de la población del estado excitado.

B) Campo Eléctrico Inductor de la Segunda Generación Armónica (EFISHG).

Esta técnica de tercer orden da la segunda generación armónica de acuerdo a siguiente polarización no lineal:

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijii}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(0) \dots (1.8)$$

Como en el caso de la tercera generación armónica, la técnica EFISHG prueba que la parte puramente electrónica de la no linealidad de tercer orden provee una respuesta instantánea. Esta técnica no mide las no linealidades dinámicas.

C) Mezcla de Cuatro Ondas Degeneradas (DFWM).

En este proceso hay una interacción entre tres haces para generar un cuarto con la misma frecuencia. La expresión para la polarización no lineal inducida que corresponde al campo generado es:

$$P_i(\omega) = \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l^*(\omega) \dots (1.9)$$

Este proceso se deriva de las contribuciones real e imaginaria de $\chi^{(3)}$. Es un método conveniente para medir no linealidades electrónicas y obtener sus tiempos de respuesta.

D) Afocamiento Propio (Self Focusing) y Desafocamiento.

Este caso especial de acción propia se deriva de la dependencia de la intensidad del índice de refracción del medio. Aquí sólo entra un haz que provee la entrada de tres fotones para la interacción. La polarización no lineal es creada a la misma frecuencia que la del haz incidente:

$$P_i(\omega) = \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega) E_j(\omega) |E_k(\omega)|^2 \dots (1.10)$$

Es llamado de acción propia por que la polarización inducida por el haz incidente cambia la propagación y otras propiedades del mismo haz incidente. Este efecto no da información del tiempo de respuesta. La débil absorbancia de la muestra y una gran interacción de la longitud provee un alto cambio en el índice de refracción derivado de los efectos térmicos. El problema más serio en esta técnica es que la longitud del pulso es muy grande del orden de nanosegundos.

E) Puerta Óptica Kerr (OKG).

Este efecto es causado por la birrefringencia inducida por una fase no lineal. La polarización no lineal corresponde a:

$$P_i(\omega) = \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega) \dots \quad (1.11)$$

La evolución de la birrefringencia y el tiempo de respuesta de la susceptibilidad óptica, χ , puede probarse. Hay varios mecanismos responsables del cambio en índice de refracción no lineal en la técnica OKG.

Materiales orgánicos para óptica no lineal de tercer orden

El efecto óptico no lineal de tercer orden provoca un cambio en el índice de refracción, fenómeno que es fundamental para el proceso de información ultrarápido y los procesos que implican respuesta óptica⁽²⁾. Es por ello que el presente trabajo está enfocado a la síntesis de materiales que presentan dicho efecto, estos materiales son novedosos debido a que sus modelos de síntesis están menos desarrollados.

Los sistemas poliméricos orgánicos han sido de gran interés en los estudios de no linealidad óptica de tercer orden, esto se debe a que poseen mejores cualidades que los materiales inorgánicos, algunas de ellas son la resistencia al daño óptico inducido por el laser que supera en muchos órdenes de magnitud a la de los materiales inorgánicos, además de su costo relativamente bajo, su facilidad de fabricación e integración en aparatos, bajas constantes dieléctricas y rápidos tiempos de respuesta óptica, además de que la versatilidad de su química ayuda a maximizar la respuesta óptica no lineal⁽¹⁸⁾. Sin embargo, los sistemas orgánicos pueden presentar algunos problemas como volatilidad, baja estabilidad térmica y debilidad mecánica, es por ello que debe hacerse una amplia investigación que permita superar estos problemas. Una vez logrado esto se deben controlar ciertas características en el polímero que permitan determinar la utilidad tecnológica, las principales son la solubilidad, procesabilidad, claridad óptica, absorción y estabilidad térmica, todo esto hará que el material tenga grandes posibilidades de

aplicación en los campos de las telecomunicaciones, computación y procesadores de señales ópticas ⁽¹⁶⁾ tales como:

- a) Conjugadores ópticos de fases y procesamiento de imagen.
- b) Respuesta óptica por ejemplo transmisión de la luz que depende del índice de refracción del material.
- c) Procesamiento óptico de datos para computadoras en las que se requieren movimientos increíblemente rápidos.
- d) Generación de nuevas frecuencias.

La razón por la cual los polímeros con enlaces conjugados, dobles y triples, presentan efectos ópticos no lineales es que estos enlaces tienen electrones π deslocalizados en su estructura, éstos son los responsables de la actividad óptica no lineal. Se ha comprobado que la longitud de electrones deslocalizados π aumentan la no linealidad de tercer orden ⁽¹⁷⁾.

El descubrimiento de que los electrones deslocalizados π aumentaba la componente inarmónica de las oscilaciones no resonantes sugirió que las estructuras con largas conjugaciones de electrones π eran ideales para obtener valores altos de $\chi^{(3)}$.

Los materiales orgánicos que proveen de electrones π son los polímeros conjugados tales como los poliacetilenos y politiofenos entre otros. Estos sistemas orgánicos amplían el estudio de nuevos materiales ópticos no lineales, sólo es necesario considerar formas de modificar la configuración electrónica.

Los poliacetilenos son polímeros que presentan enlaces con electrones π unidimensionales que tienen isómeros cis y trans ^(18,19). La comparación de $\chi^{(3)}$ en los isómeros indica que la susceptibilidad del cis (CH)_n es de 15 a 20 veces menor que la del trans (CH)_n, esta diferencia se debe fundamentalmente al cambio en la simetría del polímero.

Factores que afectan la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$

La magnitud de la no linealidad óptica de tercer orden está gobernada por varios factores, los más importantes son aquellos que aumentan este fenómeno, algunos de ellos son:

- Longitud de la deslocalización π
- Grupos funcionales donador - aceptador
- Densidad y orientación de la cadena.
- Conformación de la molécula
- Dimensionalidad

La figura 4 muestra la escala de $\chi^{(3)}$ de varios tipos de materiales orgánicos. En ella podemos apreciar que el intervalo de $\chi^{(3)}$ en los materiales orgánicos es de 8 órdenes de magnitud, esto es desde 10^{-5} hasta 10^{-13} esu, valores que corresponden a las regiones de resonancia y antiresonancia respectivamente.

10^{-16}	10^{-14}	10^{-12}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^0	0 esu
------------	------------	------------	------------	-----------	-----------	-----------	-----------	--------	-------

|----- Composites Orgánicos -----|
 |----- Polímeros Conjugados π -----|
 |---Colorantes, colorantes injertados ---|
 |--en polímeros, fullerenos, complejos-|
 |de transferencia de carga, polisilanos,|
 |-----compuestos organometálicos.--|

Figura 4

Escala de $\chi^{(3)}$ para varias clases de materiales orgánicos.

Como podemos observar existen muchos materiales que presentan efectos ópticos no lineales de tercer orden, la tabla 2 muestra los valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden que se han alcanzado con algunos compuestos orgánicos.

Tabla 2.

Propiedades ópticas no lineales de tercer orden para algunos compuestos^(20,21,22).

Compuesto	$\chi^{(3)}$ (10^{-14} esu)
Benceno	6.33
Tetracloruro de carbono	5.2
Disulfuro de carbono	17.8
1,2 Diclороetano	12.0
o - Fluoronitrobenceno	169
Hexano	2.63
Heptano	2.88
Nitrometano	4.16
1-Nitropropano	8.98
2-Nitropropano	6.32
Nitrociclohexano	11.3
p - Xileno	5.94
Tolueno	6.8
Piridina	20.6
Naftaleno	1300
Polidiacetileno - p-Toluen sulfonato	90000

Por otra parte se han usado polímeros como agentes capturadores de fotones, entre ellos la antril fluorescina poli(vinilpirrolidona), un polímero sintetizado por Hargreaves y Webber⁽²³⁾, dicho polímero presentó comportamiento óptico no lineal al variar algunos factores involucrados en su síntesis.

Es así como una gran variedad de materiales orgánicos tienen potencial aplicación en óptica no lineal de tercer orden, entre estas se incluyen la conversión de frecuencias, biestabilidad óptica, procesamiento de imágenes y fibras ópticas para telecomunicaciones. Para utilizar materiales orgánicos en aplicaciones tecnológicas es suficiente con un valor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden, $\chi^{(3)}$, de 10^{-7} esu si se combina con la transparencia óptica deseada y el tiempo de respuesta menor a al orden de picosegundos.

CAPITULO 2

DIACETILENOS.

Dado que los compuestos diacetilénicos son materiales de potencial aplicación en óptica no lineal, debido a sus altas densidades de electrones π , es necesario explicar los aspectos más relevantes relacionados con esta área específica.

Diacetilénos.

Un diacetileno⁽²⁴⁾, es un compuesto cuya estructura contiene dos triples enlaces conjugados, la cual se representa en la ecuación 2.1



donde R y R' pueden ser cualquier grupo, estos pueden ser iguales (diacetilénos simétricos) o diferentes (diacetilénos asimétricos).

La función diacetilénica es una entidad monomérica que puede repetirse a lo largo de una molécula grande y originar las moléculas polidiacetilénicas (ecuación 2.2).



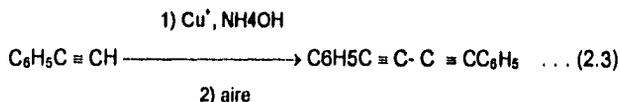
A los grupos XXXX ó ZZZZ de la ecuación 2.2 se les denomina grupos espaciadores entre las funciones diacetilénicas y pueden ser ésteres, uretanos, amidas, alcanos, carbonatos, etc. Si el grupo espaciador es el mismo a lo largo de la cadena se forma un homopolímero, si son diferentes se forma un copolímero.

Síntesis de compuestos diacetilénicos vía acoplamiento oxidativo.

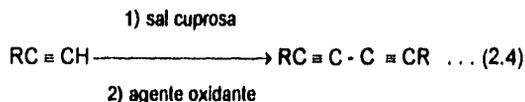
Uno de los métodos más importantes de preparación de diacetilénos consiste en el acoplamiento de acetilénos terminales con algunos de sus derivados.

Acoplamiento oxidativo de Glaser.

En 1869, Glaser⁽²⁵⁾ observó el acoplamiento oxidativo del fenilacetileno (ecuación 2.3).



Este método consiste en tratar un acetileno en presencia de una sal cuprosa, aire o un agente oxidante apropiado y de sales de amonio a un pH conveniente (ecuación 2.4).



Originalmente el compuesto derivado cuproso era aislado y posteriormente oxidado, sin embargo esto resulta inconveniente debido a que las sales cuprosas son difíciles de preparar con buenos rendimientos y son insolubles en la mayoría de los disolventes. Por lo tanto se modificó la técnica para obtener mejores resultados de la formación *in situ* de los derivados cuprosos.

La oxidación se realiza en un amplio intervalo de pH que va de 3 a 7, esto permite que los materiales sensibles a los ácidos y bases se puedan adaptar al acoplamiento. La precipitación de derivados cuprosos puede ser problemática arriba de pH = 5 en soluciones acuosas y bajo condiciones altamente básicas pueden presentarse reacciones indeseables. Las condiciones altamente ácidas deben evitarse para no permitir reacciones como deshidratación, hidrólisis o bien un acoplamiento de Straus.

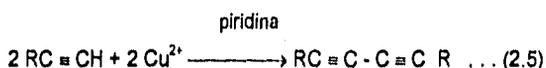
El acoplamiento oxidativo en medio básico se ha aplicado más a los alcoholes acetilénicos, mientras los hidrocarburos acetilénicos se oxidan en medio básico.

En cuanto a los disolventes, el agua es adecuada para acetilenos hidrofílicos. La piridina es un buen disolvente de los acetilenos y derivados cuprosos, así como también las amidas terciarias como la N - metil pirolidona y la dimetilformamida.

El acoplamiento de Glaser se aplica a todos los acoplamientos simétricos sin importar que grupos funcionales están presentes, sólo en los acoplamientos asimétricos no da buenos resultados. Los rendimientos son buenos y sólo se limita por la inestabilidad de los diacetilenos formados.

Acoplamiento de Eglinton - Galbraith.

La oxidación de acetilenos utilizando sales cúpricas en piridina (ecuación 2.5), fue propuesta por Eglinton y Galbraith⁽²⁶⁾ en 1956:



Generalmente los derivados acetilénicos son calentados en una solución de piridina anhidra a 60 - 70 °C con un exceso de acetato cúprico. El tiempo de reacción es menor a una hora y los rendimientos son altos.

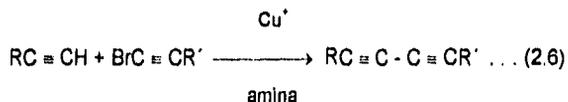
La velocidad de reacción se incrementa con la acidez del protón acetilénico, por este motivo los alquilacetilenos reaccionan a menor rapidez que los arilacetilenos.

La piridina es un buen disolvente y agente buffer, por lo que ha sido la amina más empleada, sin embargo se pueden usar otras como la morfolina y la tetrametiletiléndiamina.

Acoplamiento Cadlot - Chodkiewicz.

Este método se propuso en 1957⁽²⁷⁾ y proporciona una gran solución al problema de la síntesis de diinos asimétricos.

El método consiste en la condensación de acetilenos con 1-bromoacetilenos en presencia de sales cuprosas y una amina adecuada (ecuación 2.6).



En general se adiciona una cantidad catalítica de cloruro cuproso, disuelto en una amina primaria, a la solución del compuesto etínllico. Para mantener la concentración del ion cuproso se adiciona un agente reductor en pequeñas cantidades. A esta mezcla se agrega lentamente una solución de 1-bromoacetileno. En algunos casos es necesario enfriar exteriormente debido a la exotermia de la reacción. La reacción puede detenerse agregando cianuro.

El acoplamiento Cadiot - Chodkiewicz no ocurre en medio ácido por ello es necesaria una base para neutralizar el ácido bromhídrico resultante de la condensación, además de que modifica el poder oxidante del acetiluro cuproso y ayuda a su formación.

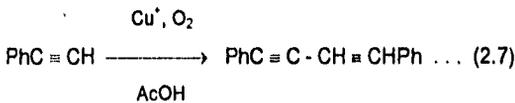
Es necesario que el acetileno terminal sea soluble en el medio de reacción, el agua es un buen disolvente para los alcoholes, aminas y polioles acetilénicos mientras que para los acetilenos terminales las aminas terciarias como la dimetil forma amida y la N-metil pirlidona son buenos disolventes.

El acoplamiento Cadiot - Chodkiewicz es el método más utilizado para la preparación de poliacetilenos conjugados, dado que cualquier grupo funcional puede tolerar las condiciones de reacción.

Acoplamientos de acetilenos terminales⁽²⁸⁾.

Acoplamiento Straus.

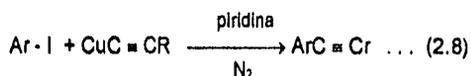
En 1905 Straus⁽²⁹⁾ observó que los derivados cuprosos de fenilacetileno disueltos en ácido acético caliente originan una solución amarilla que en aereación produce los 1,4-difenilbuteninos diinos esperados (ecuación 2.7).



El proceso original consiste en calentar a reflujo por pocas horas una solución del derivado cuproso en ácido acético bajo atmósfera inerte (CO₂).

Acoplamiento de haluros arílicos con alquínidos metálicos. Acoplamiento Stephen - Castro.

En 1963, Castro y colaboradores⁽³⁰⁾ publicaron la preparación de acetilenos arílicos con buenos rendimientos, mediante la reacción de yoduros de arilo con acetiluros cuprosos en piridina, e reflujo y con atmósfera de nitrógeno (ecuación 2.8).

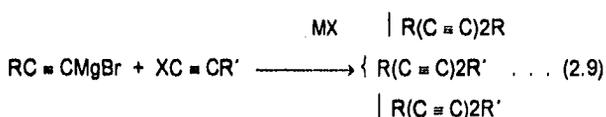


donde R puede ser un alquilo, arilo o alquenilo.

El acoplamiento de Castro ha sido importante en la preparación de benzoanulenos y macrociclos relacionados.

Acoplamiento de derivados acetilénicos de Grignard con 1-haloacetilenos.

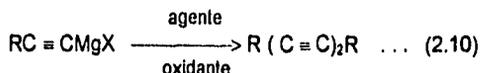
Este acoplamiento se ha realizado para 1-bromoalquinos y 1-iodoalquinos. Como catalizador se usan sales de cobalto. Este método es similar al de Cadot - Chokiewicz, sin embargo tiene desventajas debido a que el intercambio halógeno - magnesio genera dos acetilenos simétricos y uno asimétrico (ecuación 2.9)



donde X = Br, I y M = Cobalto.

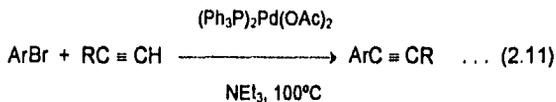
Acoplamiento oxidativo de derivados acetilénicos de Grignard.

Esta reacción es un ejemplo particular del acoplamiento mejor conocido como reactivo de Grignard, $2RMgBr \longrightarrow R-R$, y se efectúa bajo condiciones similares de reacción en donde los acetiluros metálicos y los 1-haloacetileno se involucran en la reacción (ecuación 2.10).



Acoplamiento de Heck.

El acoplamiento de Heck⁽³¹⁾ consiste en la conversión de acetileno monosustituídos en acetileno disustituídos mediante la reacción de bromuros o yoduros arílicos, heterocíclicos o vinílicos a 100°C en presencia de una amina básica y el catalizador diacetils (trifenilfosfina) de Paladio II (ecuación 2.11).



Polimerización de diacetileno.

Las reacciones de polimerización por procedimientos convencionales se llevan a cabo en fase fluida⁽³²⁾. La cristalización de macromoléculas fundidas conduce inevitablemente a la formación de macrocristales de cadena plegada. Es por ello que el estudio de la *polimerización topoquímica en estado sólido*⁽³¹⁾ ha sido de gran importancia, ya que es un método de polimerización que permite obtener macrocristales poliméricos casi perfectos sin necesidad de polimerizar y cristalizar posteriormente.

Este método de polimerización lo llevó a cabo Wegner en 1969 para algunos diacetilenos^(33,34) y observó que la posición cristalográfica y la simetría de las unidades monoméricas diacetilénicas se retienen en el proceso de polimerización, conservándose así la red cristalina. También demostró que este tipo de polimerización es un proceso de

control de retículo y si los parámetros que intervienen en él no son favorables el diacetileno no polimeriza.

Polimerización topoquímica en estado sólido.

La polimerización topoquímica es una transición directa de las moléculas monoméricas al polímero sin destrucción de la red cristalina.

Las características más importantes de la polimerización topoquímica en estado sólido son las siguientes⁽³⁶⁾:

- Es un proceso determinado por la geometría del retículo en los cristales monoméricos.
- Se lleva a cabo con un mínimo de movimientos atómicos y moleculares.

Esto implica que la polimerización es controlada por las distancias relativas y orientaciones entre los centros reactivos (figura 2.1).

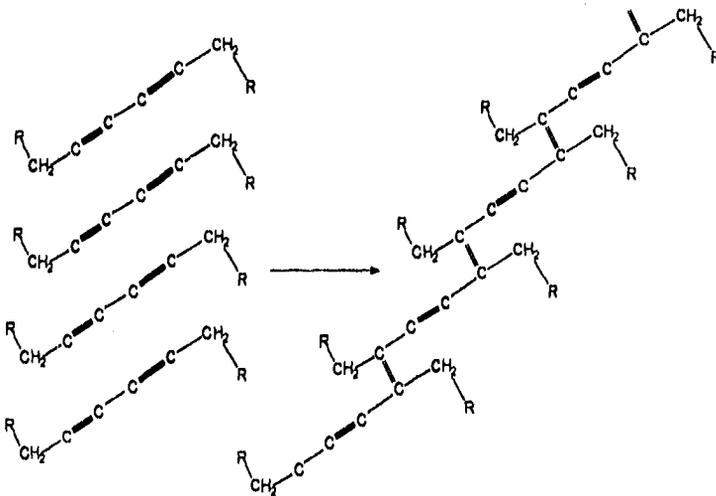


Figura 2.1

Polimerización de diacetilenos sustituidos.

Se ha determinado que la distancia máxima que debe existir entre los centros reactivos es de 4 amstrongs⁽³⁶⁾, dependiendo de los espacios del enrejado y el empaquetamiento global de los monómeros en la celda unitaria la reacción puede o no proceder. Si procede, la dirección de propagación es controlada por la estructura cristalina y simetría del monómero. Si el arreglo no es favorable, la reacción puede proceder con igual probabilidad en direcciones arbitrarias y producir polimeros amorfos.

La reactividad es controlada por el empaquetamiento del monómero y no por la naturaleza química de los sustituyentes⁽³⁷⁾, sin embargo los parámetros de empaquetamiento no son una escala de la velocidad de polimerización, por ejemplo los monómeros con empaquetamientos virtualmente iguales pueden mostrar grandes diferencias en su reactividad⁽³⁵⁾.

Wegner y colaboradores, enunciaron algunas reglas que se derivaron de experimentos basados en diferentes derivados acetilénicos⁽³⁸⁾. Estas reglas relacionan la estructura molecular y la reactividad de los derivados acetilénicos:

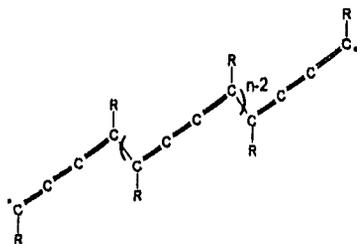
- a) Nunca se han observado efectos inductivos o mesoméricos de los sustituyentes durante la polimerización.
- b) Los sustituyentes que evitan el acercamiento mutuo de las moléculas vecinas a una distancia menor de 4 amstrongs impiden la polimerización, así los carbonos secundarios alifáticos muestran una polimerización pobre mientras los terciarios evitan la polimerización.
- c) Los anillos aromáticos no interfieren con la reactividad por que permiten el estrecho contacto en direcciones perpendiculares al plano del anillo.

Polidiacetilenos.

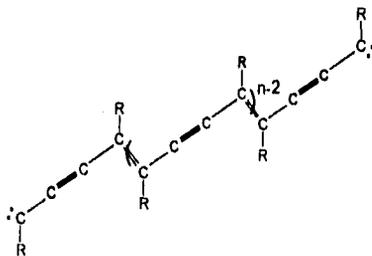
Los polidiacetilenos pueden generarse por polimerización topoquímica en estado sólido de diacetilenos o por polimerización en estado fundido de los mismos. Generalmente, la polimerización se inicia por varios métodos entre ellos el fotoquímico (Uv), radioquímico (Rayos X, gama o electrones acelerados) y el térmico.

El mecanismo de reacción más estudiado es el de radicales libre, en él se involucran tres pasos: iniciación, propagación y terminación⁽³⁸⁾.

En la iniciación dos moléculas monoméricas deben ser excitadas: $2M + \lambda\nu \longrightarrow 2M^*$, posteriormente la energía de excitación se transfiere a los alrededores inmediatos del centro de reacción. Se han postulado⁽³⁹⁾ dos especies de centros de reacción distintos para la polimerización topoquímica de diacetilenos, los que involucran cadenas terminales o dirradicales:



y los que involucran dicarbenos:



La reacción de polimerización de la primera especie conduce a la estructura butatriénica y el segundo a la estructura acetilénica.

Sixl y colaboradores⁽⁴⁰⁾, demostraron que los dirradicales favorecidos energéticamente dan origen a la estructura butatriénica, esto se observó en oligómeros con longitudes de cadena relativamente cortas ($n < 7$). En cadenas más largas, la energía más alta de los carbenos intermedios se compensa por la menor energía de la estructura acetilénica de resonancia; por lo tanto la estructura predominante es la acetilénica.

CAPITULO 3

Técnicas de caracterización

El desarrollo de nuevos compuestos genera constantemente la necesidad de técnicas que puedan proporcionarnos información, cuantitativa y cualitativa, de la microestructura de dichos compuestos. La información obtenida puede emplearse para establecer las relaciones que existen entre las propiedades y la estructura.

El alcance de la caracterización puede ser relativamente estrecho o amplio, esto dependerá del grado de interés científico y comercial que se pretenda obtener de tal información.

A continuación se describen la técnicas de caracterización más empleadas en síntesis orgánica, dichas técnicas fueron de gran utilidad en la caracterización de los productos intermedios y finales en la síntesis de los nuevos derivados de fluorescina.

Solubilidad⁽⁴¹⁾

La solubilidad es un factor determinante para determinar el uso final al que el compuesto se someterá. La solubilidad se emplea para comparar las interacciones que existen entre diferentes compuestos y disolventes a diferentes temperaturas en forma cualitativa.

Espectroscopia de Infrarrojo⁽⁴²⁾

La espectroscopia de infrarrojo es una de las técnicas más empleadas en el estudio de las transformaciones químicas.

Esta técnica se basa en la interacción de la radiación electromagnética infrarroja con la materia, como resultado hay absorción de ciertas longitudes de onda de la radiación incidente, la longitud de onda absorbida corresponde a la energía de transición

entre varios estados de vibración y rotación de la moléculas o grupos de átomos en una molécula. En el espectro producido la intensidad de absorción es función de la longitud de onda. Los grupos específicos de átomos en la molécula originan bandas de absorción características, cuyos números de onda caen dentro de un intervalo definido, esto hace posible la identificación de grupos funcionales presentes en el compuesto en estudio.

Cualquier reacción química que origine un cambio en la composición de uno o más grupos se manifestará en el espectro de infrarrojo, con ello es posible estudiar oxidaciones, degradaciones, ciclizaciones y otras reacciones químicas.

Espectroscopia ultravioleta / visible⁽⁴²⁾

La estructura de las moléculas origina absorción de radiación a varias longitudes de onda y como consecuencia a la formación de distintos colores, este fenómeno se debe a la excitación de los electrones en la molécula, de estos algunos son excitados por radiación con longitudes de onda en la región UV o visible.

La absorción y emisión de la radiación en la región ultravioleta cercano y visible del espectro se asocia con las transiciones electrónicas en los sistemas π y σ de las moléculas. Los compuestos que tienen grupos aromáticos y heteroaromáticos absorben en la región ultravioleta lejano (310 - 210 nm). Los compuestos con cromóforos que presentan transiciones $\sigma\pi^*$ y $\pi\pi$ absorben en la región ultravioleta cercano / visible.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)⁽⁴³⁾

La calorimetría de barrido diferencial, es un análisis térmico que permite medir la cantidad de energía aplicada a una muestra, dado que la energía transferida es igual a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona la medición calorimétrica de la energía en transición.

Los cambios físicos o químicos que sufra la muestra se manifestarán como exotermas, endotermas o cambios en la pendiente de la línea base en un termograma.

Mediante este análisis es posible determinar constantes térmicas como temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea (para polímeros), calores y entalpías de transición tales como los calores de fusión, cristalización, deshidratación, etc.

Análisis Termogravimétrico (TGA)⁽⁴³⁾

Esta técnica mide la cantidad y tasa de cambio en el peso de un material como función del tiempo o de la temperatura en una atmósfera controlada, con ella es posible caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de masa debido a la descomposición por oxidación o deshidratación.

El análisis TGA proporciona información para la selección de materiales prediciendo su comportamiento en base a su estabilidad oxidativa y térmica, efectos de reactividad corrosiva sobre el material, humedad y contenido de compuestos volátiles.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El principal objetivo del presente trabajo de investigación fue sintetizar nuevos compuestos derivados de fluorescina para aplicación en óptica no lineal.

El desarrollo experimental está dividido en tres partes:

- 1.- Síntesis y caracterización de compuestos,
- 2.- Polimerización por calentamiento de los monómeros, y
- 3.- Elaboración de películas para medir susceptibilidad óptica no lineal.

El desarrollo de cada reacción se siguió por espectroscopia de IR y técnicas cromatográficas.

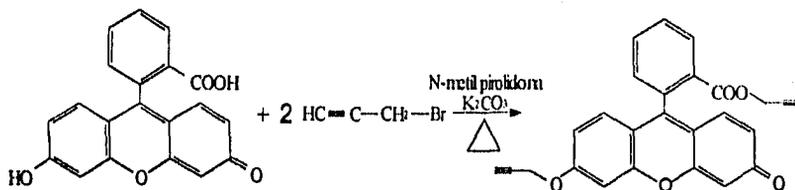
La caracterización de los productos obtenidos durante la síntesis se llevó a cabo por espectroscopia de IR, RMN protónica (H^1) y de (^{13}C).

Los espectros y termogramas se muestran en el capítulo 6.

Los aparatos instrumentales empleados en la caracterización de los compuestos obtenidos son los siguientes:

- Un espectrómetro de IR, Nicolet 510 FT-IR.
- Un espectrómetro de UV/visible Shimadzu 260.
- Un módulo de análisis termogravimétrico TGA DuPont 2950.
- Un módulo de análisis térmico diferencial DSC DuPont 2910.
- Un espectrómetro de RMN de 300 MHz modelo Gemini 200, con sondas para H^1 y ^{13}C (el disolvente utilizado para los compuestos fue cloroformo deuterado).

Síntesis del monómero 1A (6-[1-propino-éter]-9-[o-benzolio-1-propino]-3-antrona) a partir de la reacción de sustitución nucleofílica de la fluorescina.



Primero se montó el sistema a reflujo, con protección de humedad, en un matraz de fondo redondo de 250 ml, provisto de un agitador magnético, se disolvieron 16.61 g (0.05 mol) de fluorescina (6-Hidroxi-9-[o-bencilo]-3-antrona) en 150 ml de metil pirrolidona, se añadieron 27.64 g (0.2 mol) de carbonato de potasio y 17.84 g (0.15 mol) de bromuro de propargilo; la mezcla de reacción se agitó a 85°C durante 48 horas.

La mezcla de reacción se mezcló en frío en una solución 500/50 ml de agua y HCl respectivamente, se formó una mezcla viscosa de color café, al cabo de una hora precipitó un sólido de color naranja que se filtró y se lavó con agua. Finalmente se recrystalizó de una solución de isopropanol, y se dejó secar.

Descripción del monómero 1A

Estado físico: sólido amorfo.

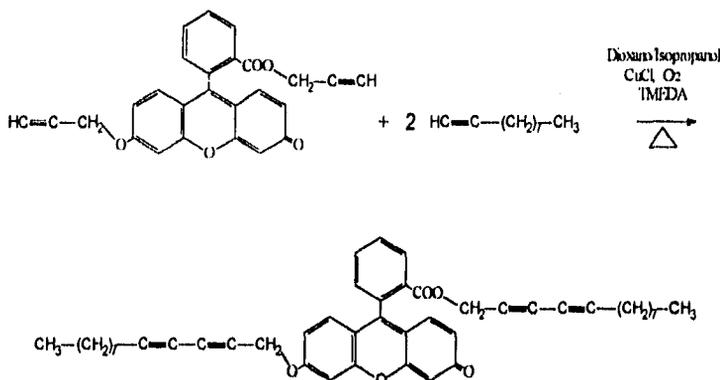
Color: naranja.

Punto de fusión: 189° C

Solubilidad: soluble en metanol, etanol, cloroformo, dimetilsulfóxido.

Rendimiento experimental: 83%

Síntesis del monómero 1B (6-[9,11-tridecadiino-éter]-9-[o-benzilo-β,δ-tridecadiino]-3-antrona), por la reacción de acoplamiento oxidativo



En un matraz redondo de 500 ml., provisto de un agitador magnético se disolvieron 5 g (0.0122 mol) del monómero 1A en 250 ml. de una solución 1:1 de dioxano e isopropanol . Se agregó 5.07 g (0.0367 mol) de 1-decino. Se añadieron 0.07 g (6×10^{-3} mol) de cloruro de cobre I y 4 ml. de TMEDA (tetrametiletilendiamina). En seguida, se instaló un flujo constante de oxígeno y se dejó reaccionar por espacio de 24 horas.

La mezcla de reacción se evaporó en el rotavapor para eliminar el dioxano e isopropanol, obteniéndose un sólido de color negro del cual se extrajo el monómero con benceno. La solución de benceno se concentró para separar el monómero por cromatografía. Esta separación fue monitoreada por medio de cromatoplasas, el eluyente empleado fue una mezcla de benceno y acetona de 80/20 % respectivamente. La solución eluida que contenía el monómero se concentró en el rotavapor, se obtuvo un sólido de color rojizo el cual se secó al vacío.

Descripción del monómero 1B

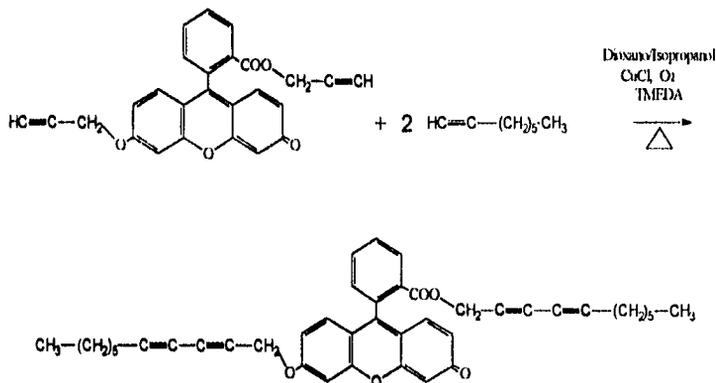
Aspecto físico : sólido amorfo

Color : rojizo

Solubilidad : soluble en cloroformo, CCl₄

Rendimiento experimental: 84%

Síntesis del monómero 2B (6-[7,9-undecadiino-éter]-9-[o-benzoilo-β,δ-undecadlino]-3-antrona), por la reacción de acoplamiento oxidativo



En un matraz redondo de 500 ml., provisto de un agitador magnético se disolvieron 5 g (0.0122 mol) del monómero 1A en 250 ml. de una solución 1:1 de dioxano e isopropanol. Se agregó 5.38 g (0.0489 mol) de 1-octino. Se añadieron 0.07 g (6×10^{-3} mol) de cloruro de cobre I y 4 ml. de TMEDA (tetrametiletilendiamina). En seguida, se instaló un flujo constante de oxígeno y se dejó reaccionar por espacio de 24 horas.

La mezcla de reacción se evaporó en el rotavapor para eliminar el dioxano e isopropanol, obteniéndose un sólido de color negro del cual se extrajo el polímero con benceno. La solución de benceno se concentró para separar el polímero por cromatografía. Esta separación fue monitoreada por medio de cromatoplasas, el eluyente empleado de 80/20 % de benceno y acetona. La solución eluida que contenía el monómero se concentró en el rotavapor, se obtuvo un sólido de color rojo-naranja el cual se secó al vacío.

Descripción del monómero 2B

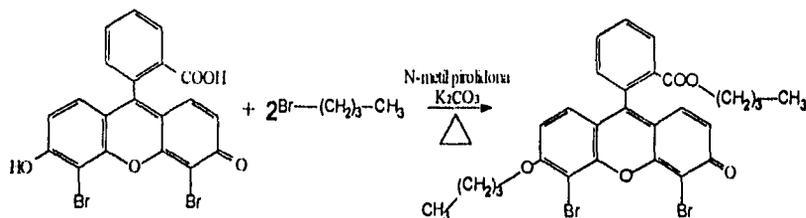
Aspecto físico : sólido amorfo

Color : rojo-naranja

Solubilidad : soluble en cloroformo, CCl₄.

Rendimiento experimental: 84%

Síntesis del compuesto 3A (4,5-dibromo-6-[butanil-éter]-9-[o-bencilo butanil]-3-antrona) por la reacción de sustitución nucleofílica.



Primero se montó el sistema a reflujo, con protección de humedad, en un matraz de fondo redondo de 250 ml, provisto de un agitador magnético, se disolvieron 10 g (0.0204 mol) de 4',5'-dibromofluorescina (4,5-dibromo-6-hidroxi-9-[o-bencilo]-3-antrona) en 150 ml de metil pirrolidona, se añadieron 11.27g (0.0816 mol) de carbonato de potasio y 8.38g (0.0612 mol) de 1-bromo butano; la mezcla de reacción se agitó a 75°C durante 48 horas.

La mezcla de reacción se mezcló en frío en una solución 500/50 ml de agua y HCl respectivamente, se formó un sólido muy viscoso de color marrón, el cual se separó por decantación debido a que no precipitó. Finalmente se recristalizó de una solución de 1-butanol y se dejó secar.

Descripción del compuesto 3A

Aspecto físico: sólido amorfo

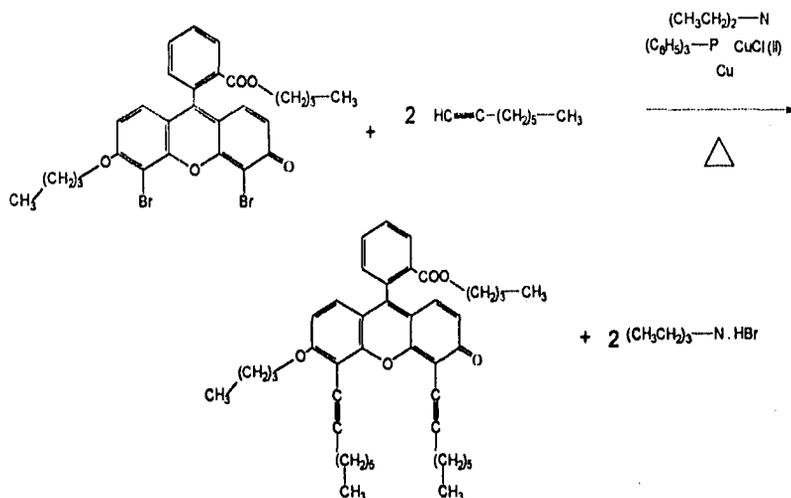
Color: marrón.

Punto de fusión: 189°C

Solubilidad: soluble en cloroformo, CCl₄.

Rendimiento experimental: 87%

Síntesis del compuesto 3B (4,5-[di(1-octino)]-6-[butanil-éter]-9-[o-benzoilo butanilo]-3-antrona) por la reacción de acoplamiento de Heck



Se montó el dispositivo a reflujo con atmósfera de nitrógeno, en un matraz redondo de tres bocas de 100 ml se disolvieron 2 g (0.00332 mol) del compuesto 3A en 50 ml de una mezcla 1:1 de piridina y trietilamina, se agregaron 0.913 g (0.0083 mol) de 1-octino, se dejó burbujear nitrógeno en benceno durante 15 minutos, posteriormente se añadieron 0.3 g (0.001 mol) de trifenilfosfina, 0.2 g (0.003 mol) de cobre pulverizado y 0.2 g (0.0002 mol) de Bis (trifenilfosfina) - cloruro de paladio (II). La mezcla de reacción se agitó a durante 24 horas a una temperatura de 80°C.

La mezcla de reacción se vertió en frío a una solución de 300 ml de agua y 50ml de ácido clorhídrico, precipitó un sólido muy viscoso de color rojizo, éste se separó y se secó a vacío. El sólido se disolvió en benceno para separar el compuesto por medio de cromatografía, al principio se eluyó con benceno y después se aumentó la polaridad con una mezcla 80/20 % de benceno y acetona respectivamente. La solución que contenía el polímero se concentró en el rotavapor, el polímero obtenido se secó a vacío.

Descripción del compuesto 3B

Aspecto físico : sólido amorfo

Color : rojizo

Solubilidad : soluble en cloroformo, CCl_4 .

Rendimiento experimental: 85%

Formación de películas y polimerización.

Se elaboraron películas de los compuestos 1B, 2B y 3B colocando una pequeña cantidad del respectivo compuesto entre dos placas de vidrio (de 2 x 2 cm) éste se calentó ligeramente para fundir el monómero y formar una película delgada del mismo.

Para la polimerización se colocó una pequeña cantidad de monómero 1B sobre un portaobjetos de vidrio y se calentó a 175°C durante 1 hora, de la misma forma se preparó otra muestra que se calentó por 2 horas y finalmente durante 3 horas, las muestras calentadas se analizaron por espectroscopia de IR para monitorear la polimerización.

Finalmente se prepararon películas del monómero 1B colocando un poco de éste entre dos portaobjetos de vidrio calentado a 175°C durante 1, 2 y 3 horas para medir susceptibilidad óptica no lineal, también se preparó una muestra sin calentar.

Para el compuesto 3B se elaboraron películas disolviendo una pequeña cantidad del compuesto en cloroformo, la película se formó al evaporar la solución sobre una placa de vidrio (2 x 2 cm) a temperatura ambiente, a esta muestra se le midió susceptibilidad óptica no lineal.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados logrados a lo largo de la síntesis de los derivados de fluorescina, gracias a las técnicas de caracterización espectroscópica (IR, Uv/vis) y térmicas (DSC y TGA) fue posible dar seguimiento a las reacciones efectuadas.

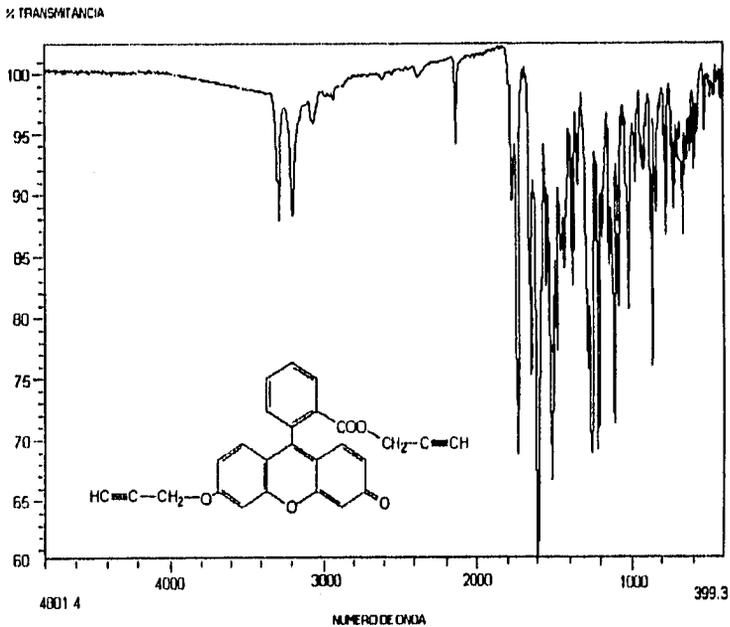
Los estudios térmicos de DSC y TGA se llevaron a cabo con el fin de conocer el comportamiento y propiedades de los compuestos obtenidos al someterlos a una temperatura relativamente elevada con una velocidad de calentamiento constante.

La información obtenida del termograma DSC es la temperatura de fusión cristalina y la temperatura de polimerización de entrecruzamiento de cada monómero. Del termograma TGA se obtiene la temperatura de degradación del compuesto.

A partir de los análisis de los espectros y termogramas de cada producto fue posible dar seguimiento en las transformaciones químicas de cada reacción así como también conocer y diferenciar las propiedades de los polímeros obtenidos.

Caracterización del monómero 1A:

El monómero 1A obtenido por la reacción de sustitución nucleofílica de la fluorescina presentó el espectro de IR con las bandas correspondientes siguientes:

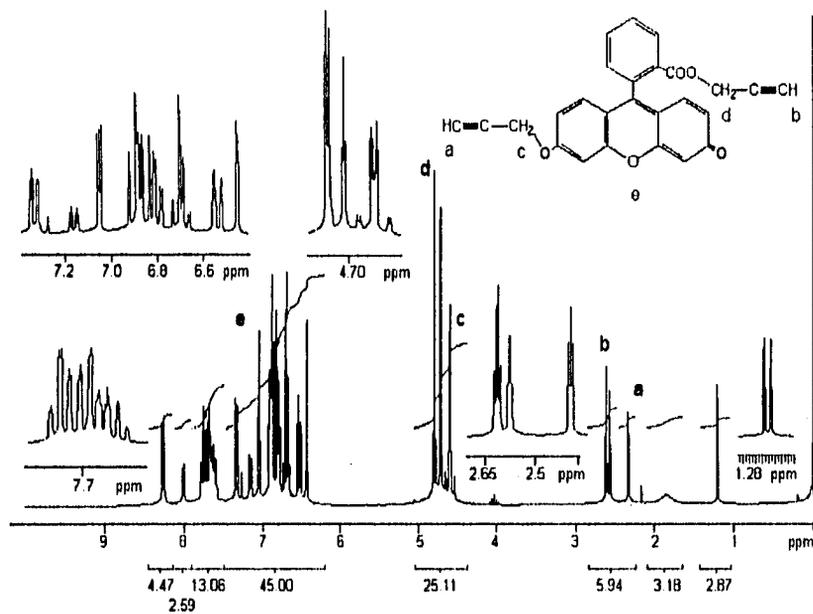


Número de onda cm ⁻¹	Vibración
3290	C - H aromático
3190	C - H alifático simétrico y asimétrico
3060	
2120	C ≡ CH
1740	C = O éster
1643	C = O cetona
1597	C = C aromático

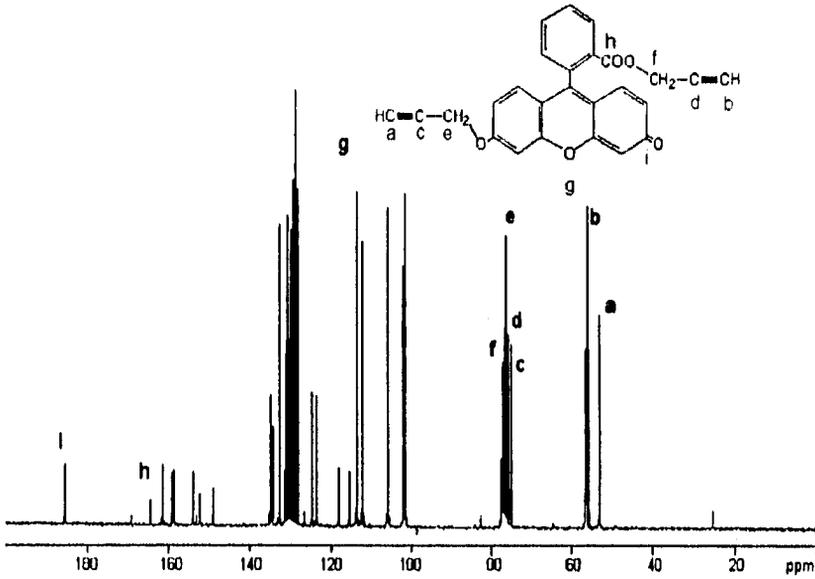
Se puede observar que aparece una señal en 2120 cm⁻¹ correspondiente al acetileno terminal, lo cual confirma que se formó el producto esperado.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C confirman que la estructura del producto obtenido en esta reacción corresponde a la del monómero 1A.

^1H RMN (CDCl_3):



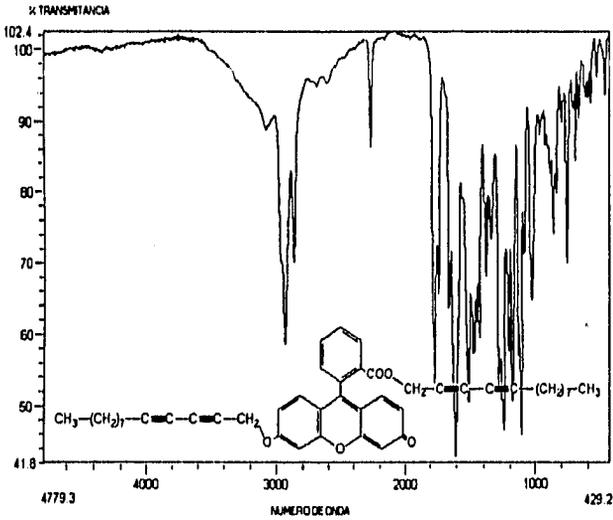
Desplazamiento ppm	Grupo
2.32	t, 1H, $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$
2.55 - 2.81	m, 1H, $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{C}$
4.58	d, 2H, $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$
4.78	d, 2H, $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{C}$
6.44 - 7.34	m, 10H, olefina, aromático

^{13}C RMN (CDCl_3):

Desplazamiento ppm	Grupo
52.86	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$
56.13	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{C}$
75.35	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$
76.18	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{C}$
77.22	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$
77.47	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{C}$
101.71, 102.23, 105.98, 113.73, 115.55, 118.29, 126.32, 128.99, 129.88, 130.25, 130.74, 131.48, 133.17, 134.68, 149.41, 154.12, 158.97, 161.81	carbonos de todos los anillos
164.57	carbonilo éster
185.86	carbonilo cetona

Caracterización del monómero 1B:

El monómero obtenido por la reacción de acoplamiento oxidativo presentó el espectro de IR con las bandas correspondientes siguientes:

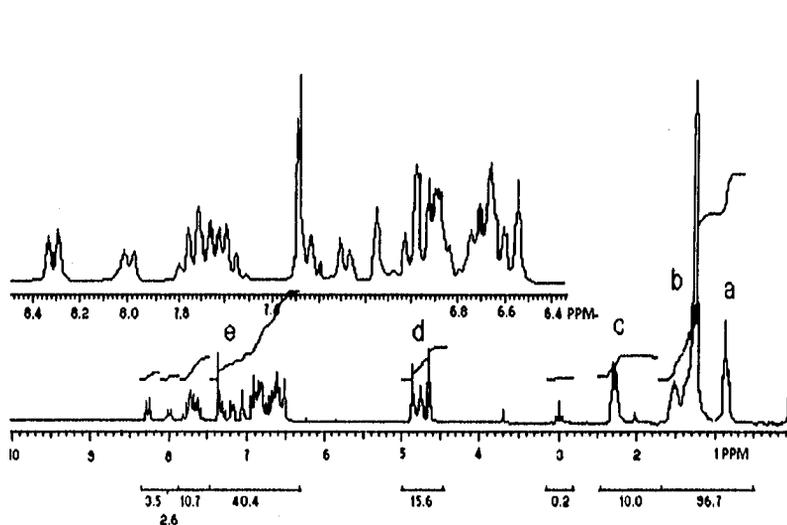
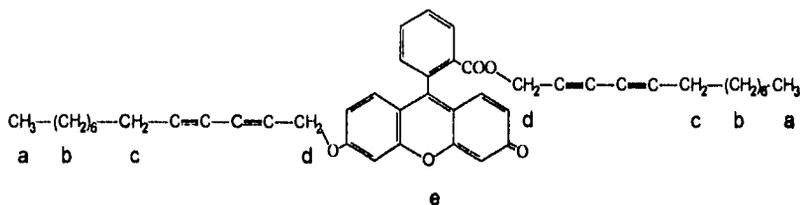


Número de onda cm^{-1}	Vibración
3100	C - H aromático
2950	C - H alifático simétrico y asimétrico
2850	
2220	C \equiv C - C \equiv C
1740	COO
1643	C = O
1600	C = C aromático

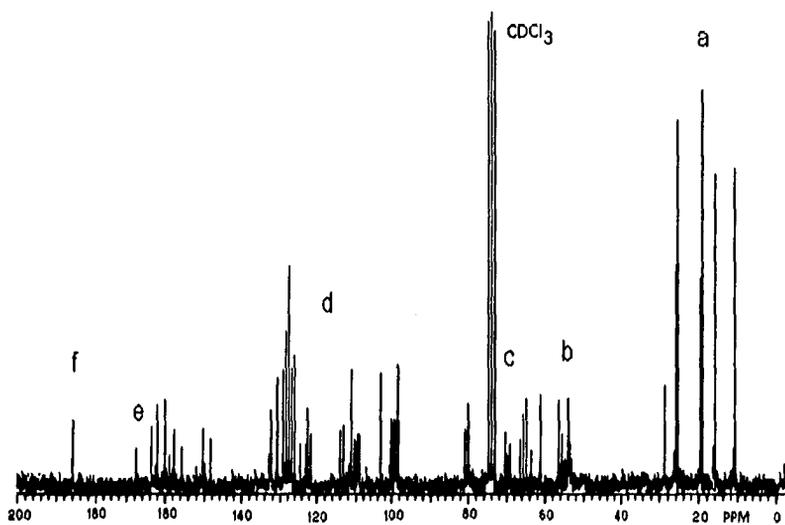
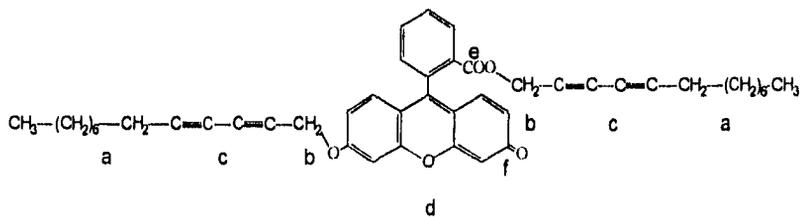
La región que se tomó en cuenta para verificar el acoplamiento oxidativo es la que se encuentra entre 2220 y 2100 cm^{-1} . Para el monómero 1A en esta región aparece una sola señal (2105 cm^{-1}) correspondiente a la vibración acetilénica terminal. En la reacción de acoplamiento se lleva a cabo la unión de dos de estos grupos terminales; por consiguiente en el espectro de IR del monómero 1B esa señal aparece desplazada a 2220 cm^{-1} . Esto confirma que las señales obtenidas corresponden al compuesto esperado.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C confirman que la estructura del producto obtenido en esta reacción corresponde a la del monómero 1B.

^1H RMN (CDCl_3):



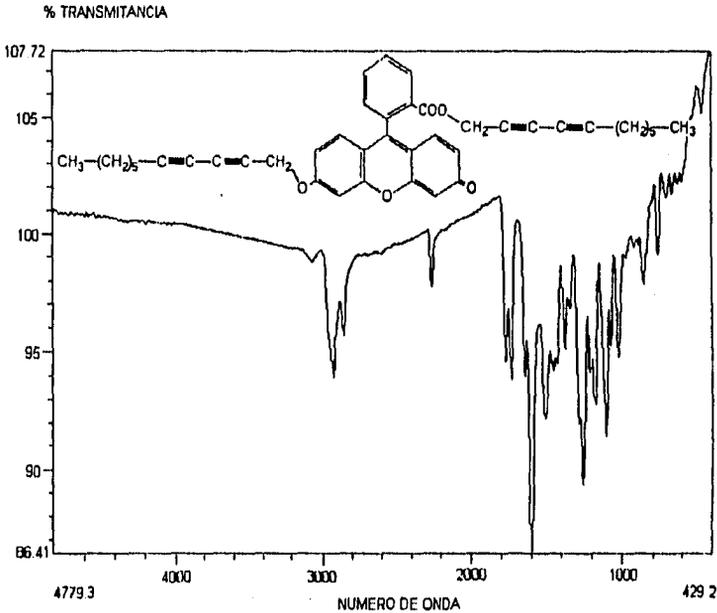
Desplazamiento ppm	Grupo
0.9	t, 6 H, CH_3
1.2 - 1.6	m, 24 H alifático
2.3	d, 4 H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$
4.8	t, 4 H, $\text{O}-\text{CH}_2$
6.44 - 8.6	m, 10 H, aromático

^{13}C RMN (CDCl_3):

Desplazamiento ppm	Grupo
14.09 - 31.79	$(\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$
53.50 - 57.01	$\text{CH}_2 - \text{O}$
64.05 - 83.17	$\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$
101.62 - 162.0	carbonos de los anillos
164.31	carbonilo éster
185.84	carbonilo cetona

Caracterización del monómero 2B :

El monómero 2B obtenido por la reacción de acoplamiento oxidativo presentó el espectro de IR con las bandas correspondientes siguientes:

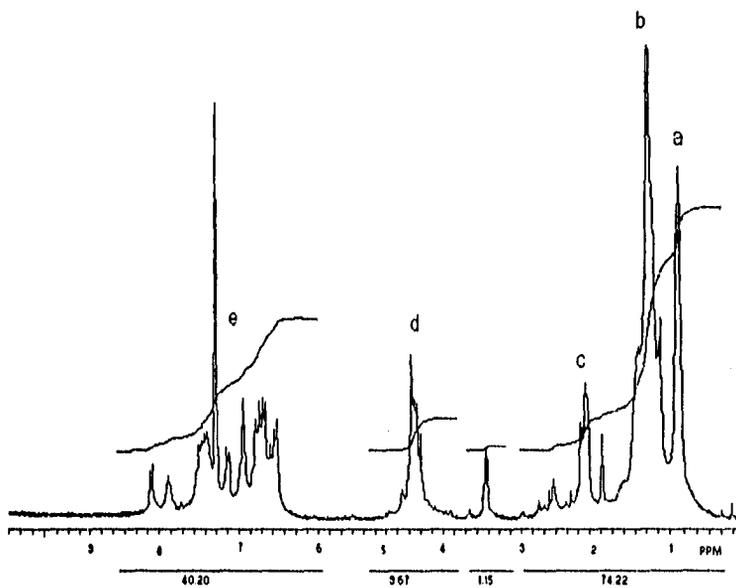
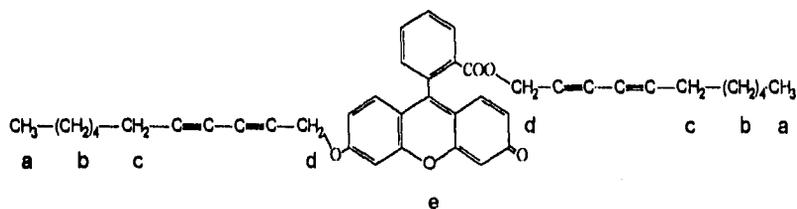


Número de onda cm ⁻¹	Vibración
3100	C - H aromático
2950	C - H alifático, simétrico y asimétrico
2850	
2220	C ≡ C - C ≡ C
1740	COO
1643	C = O
1597	C = C

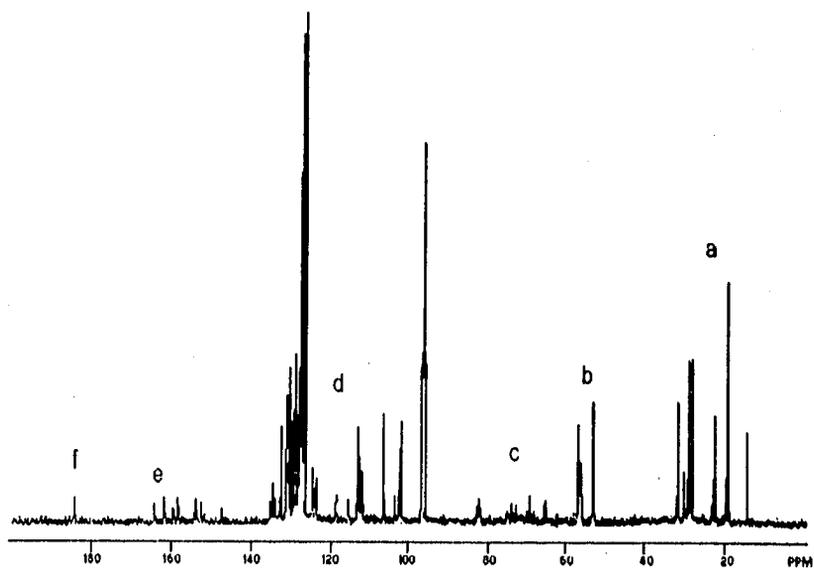
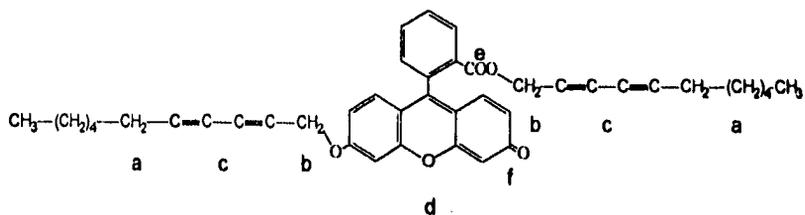
Al igual que el monómero 1B la señal que nos indica que se llevó a cabo la reacción de acoplamiento se encuentra en 2220 cm⁻¹ correspondiente al diacetileno interno, esto confirma que las señales obtenidas corresponden al compuesto esperado.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C confirman que la estructura del producto obtenido en esta reacción corresponde a la del monómero 2B.

^1H RMN (CDCl_3):

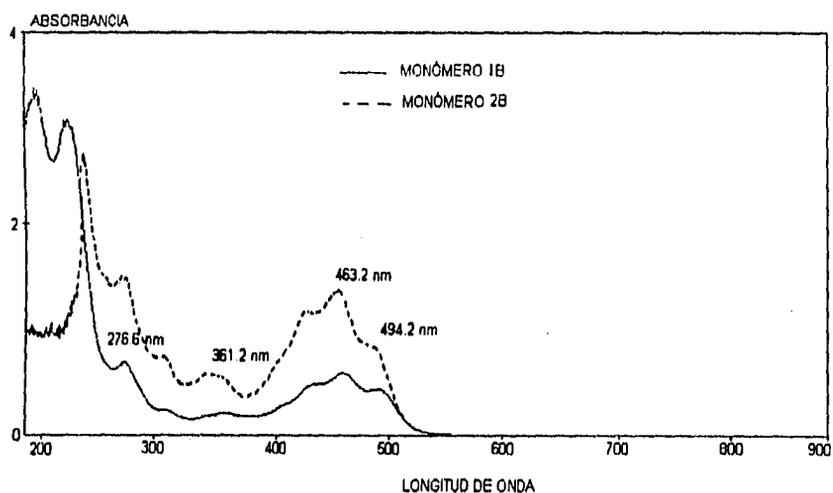


Desplazamiento ppm	Grupo
0.9	t, 6 H, CH_3
1.2 - 1.6	m, 16 H alifático, $(\text{CH}_2)_4$
2.3	m, 4 H, $\equiv \text{C} - \text{CH}_2$
4.5	m, 4 H, $\text{O} - \text{CH}_2$
6.44 - 8.6	m, 10 H, aromático

^{13}C RMN (CDCl_3):

Desplazamiento ppm	Grupo
14.38 - 31.59	$\text{C} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$
52.93 - 58	$\text{CH}_2 - \text{O}$
65.11 - 82.66	$\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$
96.54 - 161.68	carbonos de los anillos
164.04	carbonilo éster
184.66	carbonilo cetona

El espectro de UV / vis de los monómeros 1B y 2B nos indica las longitudes de onda a las cuales se presenta la máxima absorción.



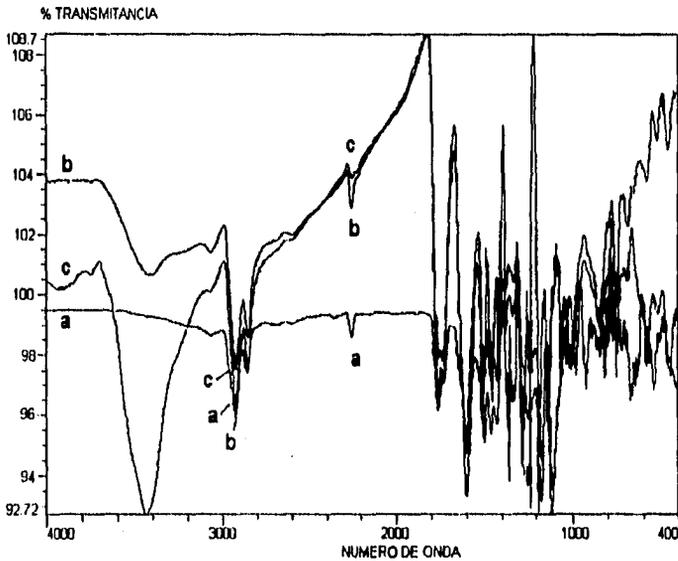
Monómero	λ_{max} , nm
1B	494.2, 463.2, 361.2, 276.6
2B	494.2, 463.2, 361.2, 276.6

Como podemos observar las longitudes de onda de un polímero y otro no varían, esto se debe a que los polímeros tienen una estructura similar, ya que el monómero 1B tiene una cadena alifática de 8 carbonos, mientras la cadena del monómero 2B es de 6 carbonos. Además debemos considerar que ambos compuestos tienen el mismo grupo cromóforo en su estructura, esto ocasiona que las longitudes de onda a las que se absorbe la radiación UV/visible sean las mismas para un compuesto y otro.

Pollmerización del monómero 1B

El monómero 1B se calentó a una temperatura de 175°C, por períodos de 1, 2 y 3 horas, esto con el propósito de polimerizarlo topoquímicamente.

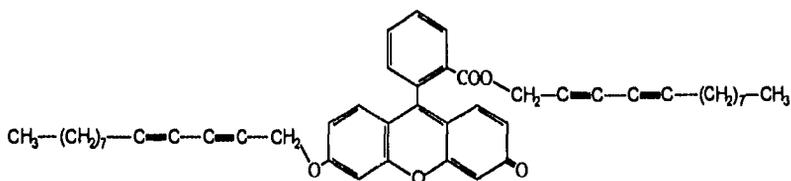
La polimerización del monómero se monitoreó por medio de análisis infrarrojo, el espectro resultante del curso de la polimerización se presenta a continuación con sus bandas correspondientes:



Los números de onda correspondientes a los grupos más importantes en el espectro se resumen en la tabla siguiente:

Número de onda cm ⁻¹	Vibración
3330	O - H
3100	C - H
2950	C - H alifático, simétrico y asimétrico
2850	
2220	C ≡ C - C ≡ C
1600	C = C

En el espectro anterior se muestra el curso de la polimerización del monómero 1B



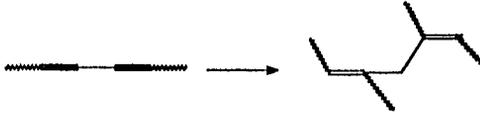
la nomenclatura del espectro es la siguiente:

- a .- corresponde al monómero sin calentar
- b .- corresponde al monómero calentado a 175°C por una hora
- c .- corresponde al monómero calentado a 175°C por tres horas

Como podemos apreciar con el transcurso del tiempo la señal correspondiente al diacetileno interno disminuye, esto indica la posible desaparición de la entidad diacetilénica en el grupo, por el contrario en la banda de 3330 cm^{-1} aparece la señal característica al grupo OH, esto último es una muestra clara de que el monómero se oxidó con el transcurso del tiempo al ser expuesto al calor.

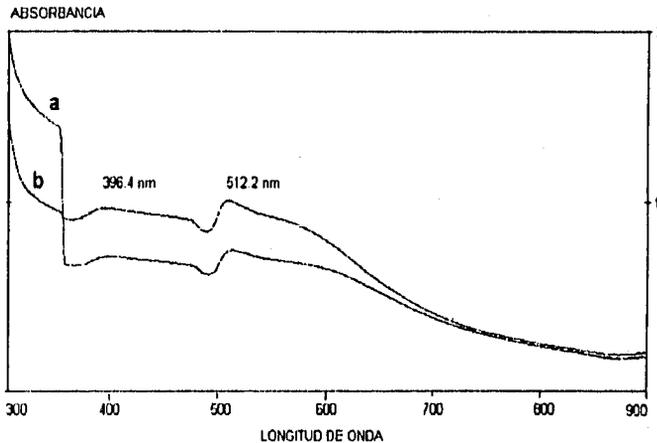
En base a estas observaciones podemos decir que el monómero se reticuló, aunque se esperaba que la polimerización fuese por vía topoquímica pero no fue así.

Es posible que la entidad diacetilénica del monómero polimerizara en forma entrecruzada de acuerdo al siguiente esquema:



Sin embargo esto no es del todo cierto, sólo es una suposición basada en el análisis infrarrojo, no es posible describir con precisión la estructura del polímero formado debido a que resultó insoluble lo cual no permitió hacer análisis por Resonancia Magnética Nuclear.

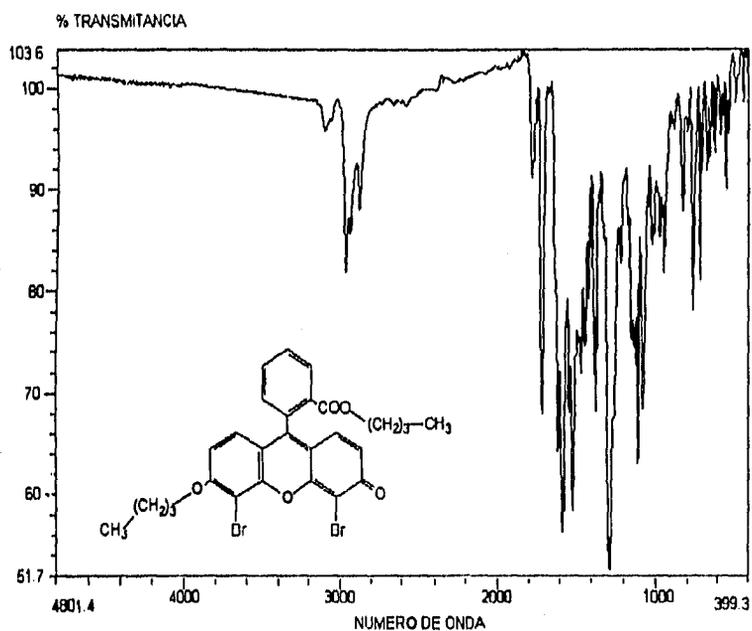
El espectro de UV/visible de monómero expuesto a calentamiento por 1(b) y 3(a) horas nos indica las longitudes de onda a las cuales el polímero absorbe radiación.



Como podemos apreciar no hay gran diferencia entre una muestra y otra, esto se debe a que el grupo cromóforo en su estructura es el mismo. La diferencia entre la absorbancia de una muestra y otra se debe a que el espesor de la película no fue el mismo, pero para fines cualitativos el espectro es aceptable.

Caracterización del compuesto 3A:

El compuesto 3A obtenido por la reacción de sustitución nucleofílica presentó el espectro de IR con las bandas correspondientes siguientes:

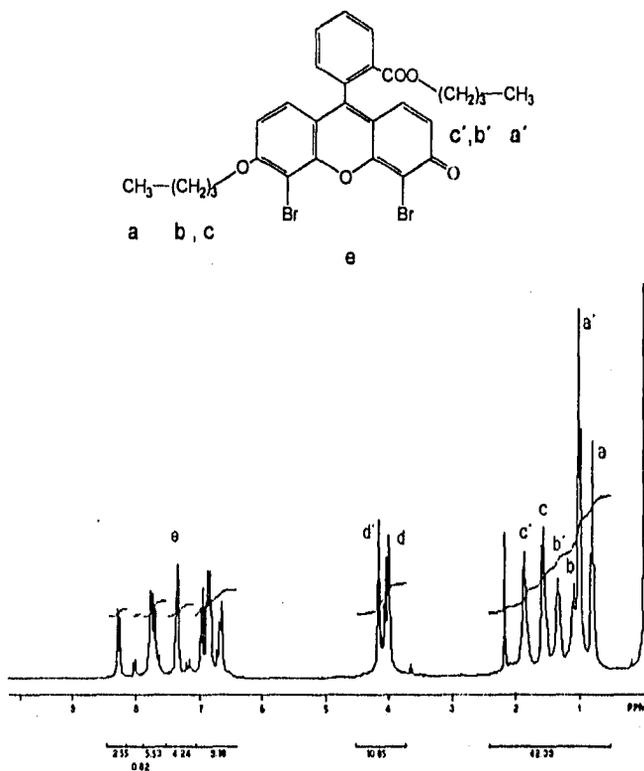


Número de onda cm^{-1}	Vibración
3100	C - H aromático
2959	C - H alifático, simétrico y asimétrico
2850	
1711	C = O éster
1614	C = O cetona
1583	C = C aromático

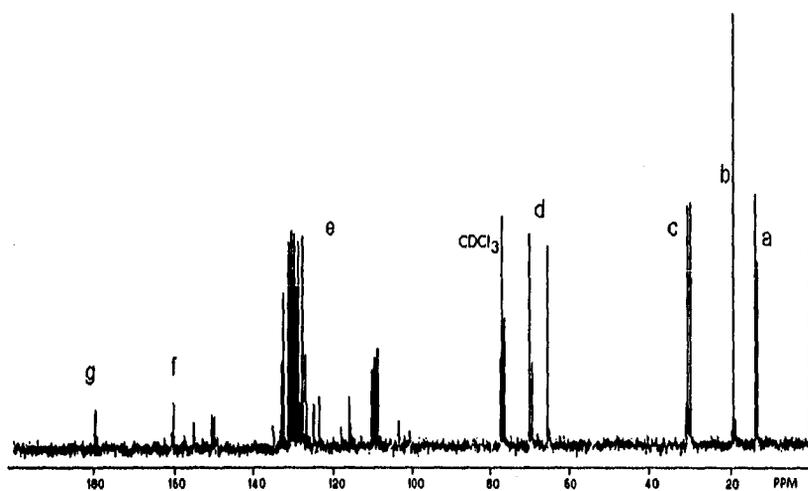
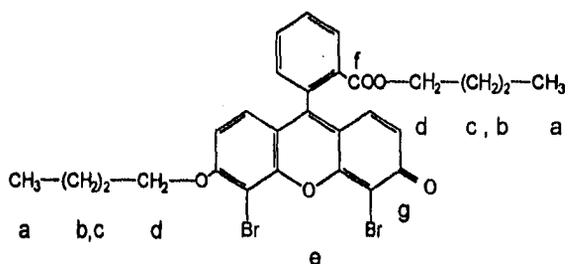
Las señales obtenidas corresponden al compuesto esperado, lo cual indica que la reacción se lleva a cabo satisfactoriamente.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C confirman que la estructura del producto obtenido en esta reacción corresponde a la del compuesto 3A.

^1H RMN (CDCl_3):



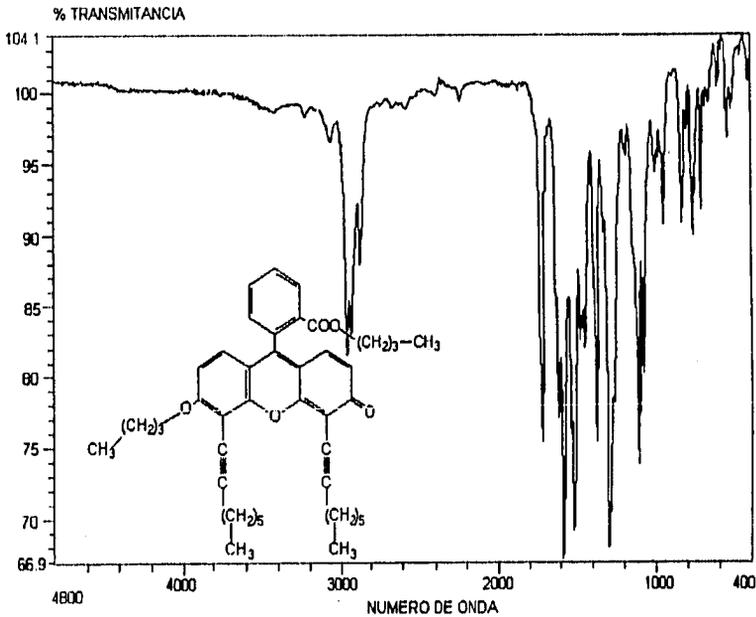
Desplazamiento ppm	Grupo
0.8	t, 3 H, CH_3
1.0	m, 3 H, CH_3
1.09	m, 2 H, CH_2
1.34	t, 2 H, CH_2
1.55	m, 2 H, CH_2
1.84	m, 2 H, CH_2
3.99	m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$
4.14	m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$
6.62 - 8.3	m, 10 H, aromático

¹³C RMN (CDCl₃):

Desplazamiento ppm	Grupo
13.54	CH ₃
13.7, 19.11, 30.39, 30.95, 31.06,	(CH ₂) ₅
65.6 - 69.94	CH ₂ -O
100.73 - 160.65	carbonos de los anillos
165.33	carbonilo éster
178.95	carbonilo cetona

Caracterización del compuesto 3B:

El compuesto 3B obtenido por el acoplamiento de Heck presentó el espectro de IR con las bandas correspondientes siguientes:

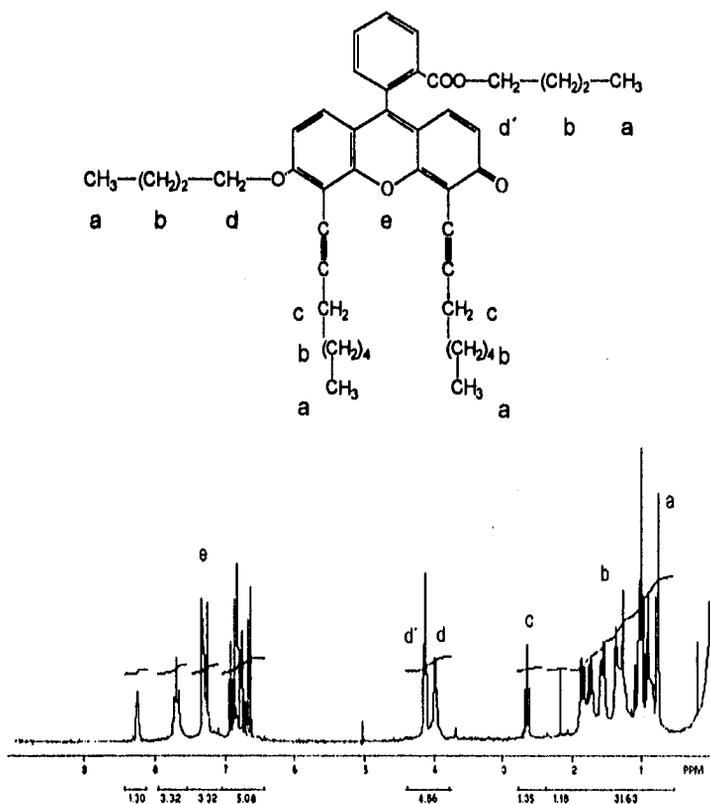


Número de onda cm ⁻¹	Vibración
3061	C - H aromático
2959	C - H alifático, simétrico y asimétrico
2932	
2220	C ≡ C
1740	C = O éster
1616	C = O cetona
1597	C = C aromático

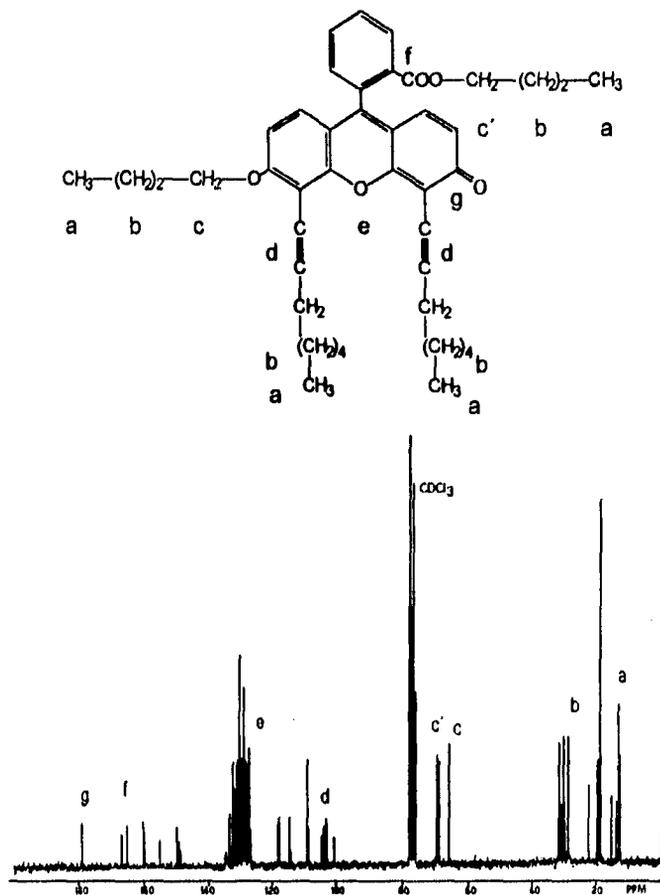
La señal más importante es la de 2220 cm⁻¹ correspondiente al acetileno interno, esto indica que el acoplamiento se llevó a cabo satisfactoriamente.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C confirman que la estructura del producto obtenido en esta reacción corresponde a la del compuesto 3B.

^1H RMN (CDCl_3):

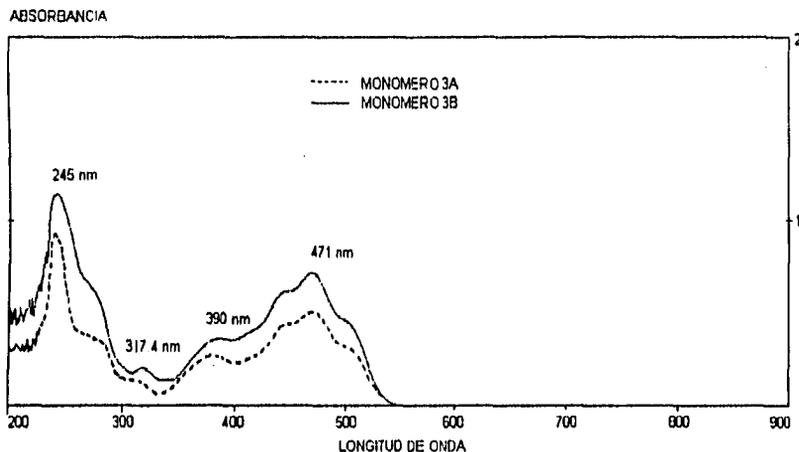


Desplazamiento ppm	Grupo
0.74 - 1.9	m, 30 H, $(\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$ $\text{C} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$
4.0	m, 2 H, $\text{CH}_2 - \text{O}$
4.12	m, 2 H, $\text{CH}_2 - \text{O}$
6.64 - 8.27	m, 10 H, aromático

^{13}C RMN (CDCl_3):

Desplazamiento ppm	Grupo
13.56 - 31.57	$(\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$
65.63	$\text{CH}_2 - \text{O}$
69.41	$\text{CH}_2 - \text{O}$
100.86 - 105.7	$\text{C} \equiv \text{C}$
110.86 - 160.1	carbonos de los anillos
164.06	carbonilo éster
179.03	carbonilo cetona

El espectro UV/vis del compuesto 3A y el compuesto 3B nos indica las longitudes de onda a las cuales se presenta la máxima absorbancia.



Muestra	λ_{max} , nm
Compuesto 3A	509, 472, 440, 381, 317, 242
Compuesto 3B	509, 471, 440, 390, 317, 245

Dado que se trata de compuestos similares, las señales son casi las mismas, si acaso las ligeras variaciones pueden deberse a las interacciones de los acetilenos internos en el compuesto 3B, ya que éstos tienen alta densidad de electrones π y pueden interactuar con las ondas incidentes.

Determinación de Susceptibilidad Óptica No Lineal

La susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden, $\chi^{(3)}$, de las películas de los compuestos obtenidos se determinó por el método DFMW (Mezcla de Cuatro Ondas Degeneradas) utilizando un laser Nd/Yag a una frecuencia de 532 nm. Los valores obtenidos fueron del orden de 10^{-10} esu para el compuesto 2B y de 10^{-8} esu para el compuesto 3B.

Análisis Térmico

La información obtenida del análisis térmico para los compuestos 1B y 3B se encuentra resumida en la tabla siguiente, la información se obtuvo de los termogramas DSC y TGA de cada compuesto.

Compuesto	T_f °C	T_p °C	T_{deg} °C
1B	-	218.3	250
3B	-	286.3	259.3

donde:

T_f es la temperatura de fusión cristalina

T_p es la temperatura de polimerización de entrecruzamiento

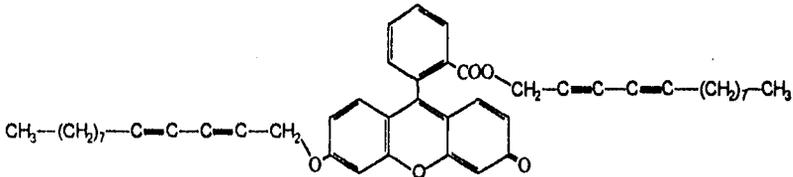
T_{deg} es la temperatura de degradación

El hecho de que estos compuestos no presenten temperatura de fusión ni de transición vítrea se debe a que carecen de simetría en su estructura, esto ocasiona que el compuesto no pueda adquirir una estructura cristalina y como resultado se obtiene un compuesto amorfo a temperatura ambiente.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

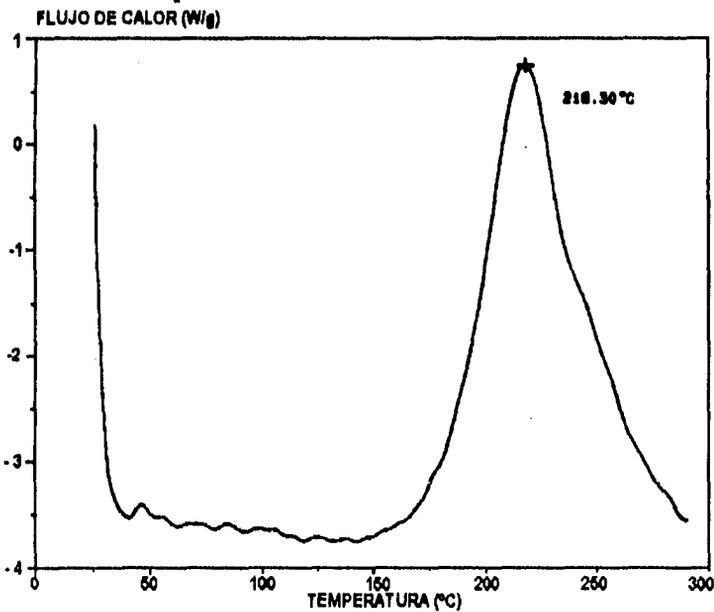
Análisis Térmico para el compuesto 1B

Calorimetría de Barrido Diferencial



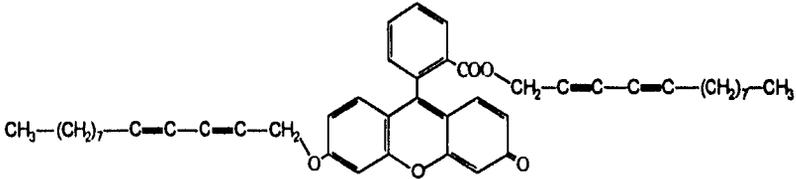
MUESTRA: MONÓMERO 1B
 TAMAÑO: 2.8 mg
 CONDICIONES: ATM DE N₂ A 10°C/MIN

DSC



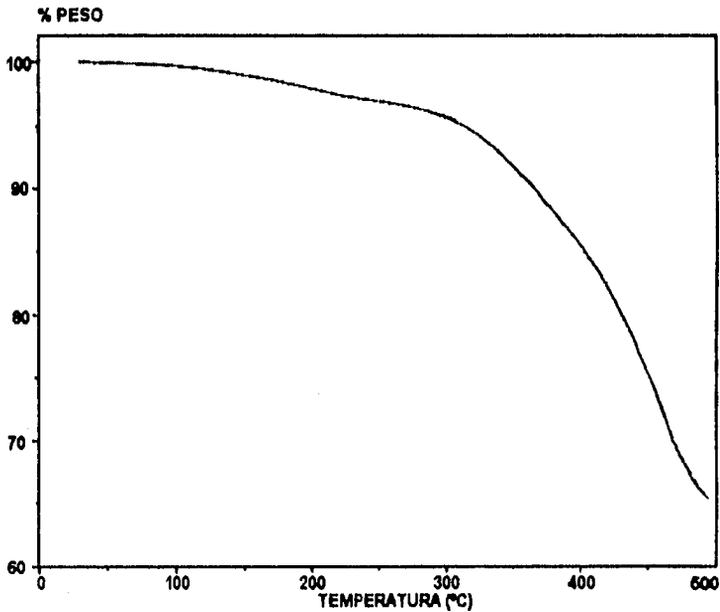
Como podemos apreciar en el termograma DSC, el compuesto presenta una exotermia en 218°C, esta manifestación energética se debe a que a esta temperatura se alcanza la energía de activación de la entidad diacetilénica del compuesto lo cual provoca que los triples enlaces se abran para polimerizar por entrecruzamiento, esto ocasiona que se libere energía la cual corresponde al área bajo la curva.

Análisis Termogravimétrico



MUESTRA: MONÓMERO 1B
 TAMAÑO: 13.175 mg
 CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/MIN

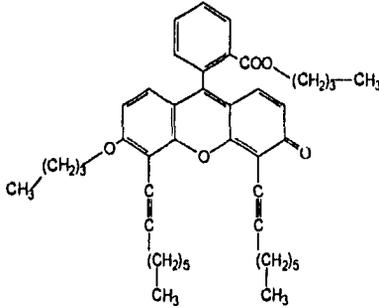
TGA



El termograma TGA nos indica que el compuesto 1B tiene relativa estabilidad térmica, ya que al calentarlo la pérdida en peso del compuesto no es tan abrupta.

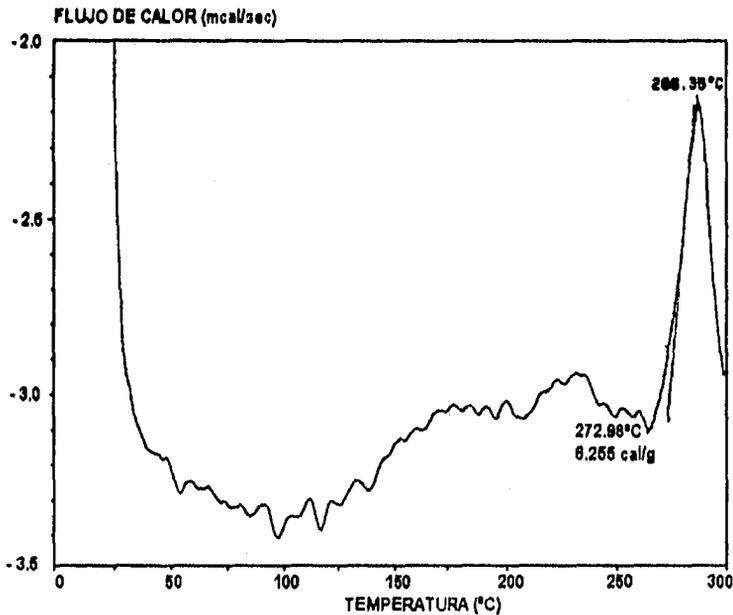
Análisis Térmico para el compuesto 3B

Calorimetría de Barrido Diferencial



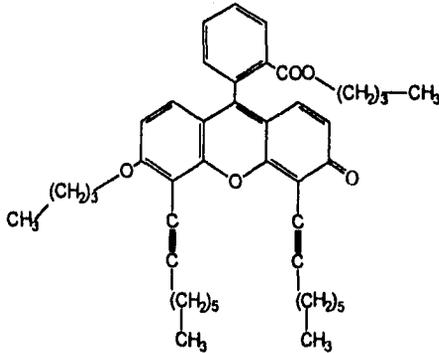
MUESTRA: COMPUESTO 3B
 TAMAÑO: 11.5 mg
 CONDICIONES: ATM DE N₂ A 10° C/MIN

DSC



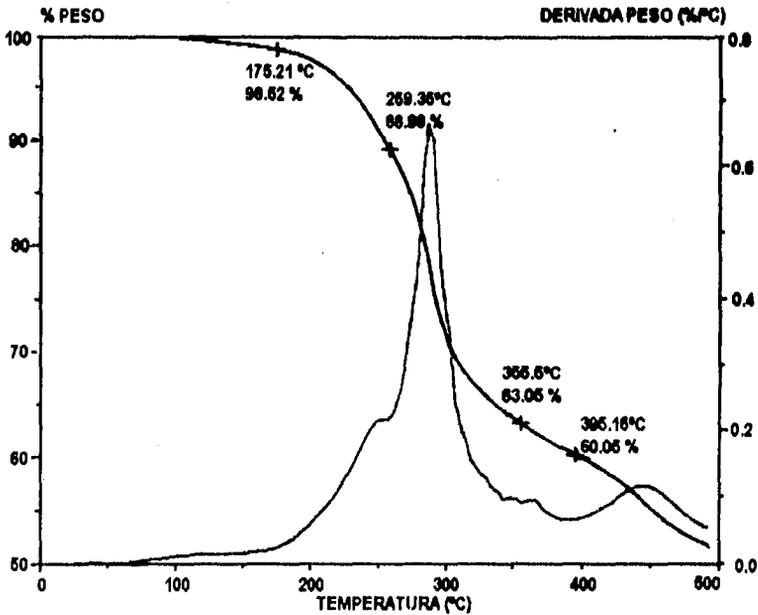
Como podemos apreciar en el termograma DSC, el compuesto presenta una clara exotermia en 286°C, esta energía es ocasionada por la apertura de los triples enlaces del compuesto, la energía liberada por los triples enlaces corresponde al área bajo la curva (6.255 cal/g).

Análisis Termogravimétrico



MUESTRA: COMPUESTO 3B
 TAMAÑO: 61.106 mg
 CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/MIN

TGA



En el termograma TGA se observa que el compuesto tiene muy poca estabilidad térmica, ya que entre 259°C y 355°C hay una pérdida del 47% en peso del compuesto.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron compuestos derivados de la fluorescina con características que permitieran que fuesen procesables, es decir, obtener compuestos con buena solubilidad, alta transparencia y relativa estabilidad térmica, esto se logró modificando la estructura del compuesto combinada con las propiedades físicas del mismo.

En este trabajo se sintetizaron tres nuevos compuestos derivados de fluorescina para aplicación en óptica no lineal, los compuestos sintetizados presentan las siguientes ventajas:

- Son amorfos a temperatura ambiente, esto se debe a la asimetría en su estructura.
- Son solubles en disolventes comunes como el tetracloruro de carbono, acetona y dioxano, esto se logró insertando una cadena alifática relativamente larga. Esta característica es de gran importancia pues permitirá que el material pueda procesarse en forma de películas muy delgadas.
- Las películas que se forman con los compuestos tienen alta transparencia, factor muy importante en óptica.
- Presentan un coeficiente de susceptibilidad óptica no lineal $\chi^{(3)}$ del orden de 10^{-10} - 10^{-8} esu, valores que son bastante aceptables.

Las características anteriores son factores determinantes para que un compuesto pueda ser procesado industrialmente.

Bibliografia

- 1.- Mainman, T. H., "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, **V. 8** (1960) 187,493.
- 2.- Midwinter, J. & Guo, Y. Optoelectronics an Ligthware Technology. Wiley (1992).
- 3.- Prasad, N. Paras. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers.
John Wiley & Sons. 1991.
- 4.- Ghatak, A. K. & Thyagarajan, K. Optical Electronics. University Press (1989).
- 5.- Kanatzidis, M. G. "Conductive Polymers", *Chem. & Eng. News*. December 3 (1990)
pp. 36 - 54.
- 6.- Wood M. Roger. Optical Materials. The Institute of Materials. 1993.
- 7.- Agrawal, G. P. & Boyd, R. Contemporary Non-Linear Optics. Advanced Press. 1992.
- 8.- Kolinsky, P. V. & Jones, R. J. "Advances in material for non-linear optics", *J. Research*, **V.1** (1989) 7, 46.
- 9.- Yariz, A. Quantum Electronics. Wiley, New York, 1975
- 10.- Taylor, J. R. Optical Solitons - Theory and Experiment. Cambridge University Press.
- 11.- Woo, I. S., Graham, S. C., Halliday, D. A., Bradley, D. C., Friend, R. H., Burn, P. L.,
Holmes, A. B. *Phys. Rev. B*, **46** (1992),7379.
- 12.- Vardeny, Z. V. In Relaxation in Polymers. Ed. World Scientific. Singapore. 1985.
- 13.- Bredas, J. L., Adant, C., Tackx, P. & Persoons, A. "Third Order Nonlinear Optical
Response in Organic Material: Theoretical an Experimental Aspects". *Chem. Rev.*
94 (1994), 243 - 278.
- 14.- Wu, C. K. Agustin, P., Petite, G., Fabre, F. *Optical. Lett.* **8** (1983), 67.
- 15.- S'eeeren, G., Derhaey, L., Verbiest, T., Samyn, C., Persoons, A. Nonlinear Optical
Properties of Polymers an Thin Polymer Films. *Makromol. Chem.* **69** (1993)193 -203.
- 16.- Sasaki, K., Fujii, K., Tomioka, T., Kinoshita, T. *J. Opt. Soc. Am. B.* **5** (1988) 457.
- 17.- Nalwa, H. S. Organic Materials for Third Order Nonlinear Optics. *Adv. Mater.*
5 (1993) pp. 341 - 358.
- 18.- Kajzar, F., Messier, J. *J. Opt. Soc. Am. B.* **4** (1987) 1040.
- 19.- Kajzar, F., Messier, J. *Phys. Rev. A.* **35** (1985) 2352.
- 20.- Levine, B. F., Bethea, C. G. *J. Chem. Phys.* **15** (1975) 258.
- 21.- Gotoh, T., Kondoh, T., Egawa, K., Kubodera, K. *J. Opt. Soc. Am. B.* **6** (1989) 703.
- 22.- Zyss, D. S. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals.
Academic Orlando. Vol. 1. 1987.
- 23.- Hargreaves J. & Webber, S. Water - Soluble Photon - Harvesting Polymers: Intracoil
Energy Transfer in Antril and Fluorescein Tagged Poly(vinylpyrrolidones).
Macromolecules, **18** (1985) 734 - 740.
- 24.- Viehe. Chemistry of Acetylenes. Ed. New York. pp. 597 - 617.
- 25.- Glaser, G. *Chem. Ber.* **2** (1869) 442; *Ann. Chem.* **159** (1870) 154
- 26.- Eglinton, G. & Galbraith, R. Macrocyclic Acetilenic Compuonds. Par I. Cyclotetradeca
- 1:3 - diyne and related compounds. *J. Chem. Soc.* (1959) pp 889 - 896.
- 27.- Eglinton, G. MacCrae, W. Advances in Organic Chemistry. Methods and Results.V.4.
Interscience Publisher. N. Y.
- 28.- Fuhrhop, Jürgüen & Penzlin, Gustav. Organic Syntesis. VCH Verlagsgesellschaft.
Germany 1985
- 29.- Straus, F. & Kallek, L. *Ber.* **59** (1926) 1664.
- 30.- Castro C. E. & Stephens, R. D. *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2163.
- 31.- Heck F. R. Organitransition Metal Chemistry. 1976
- 32.- Odian, G. Principles of Polimerization. Interscience, John Wiley & Sons. pp 13 - 42.

- 33.- Wegner, G. Z. *Naturforsch.* **24B** (1969) 824.
- 34.- Wegner, G. Z. Topochemical Reactions of Monomers with Conjugated Triple Bonds. III. Solid State Reactivity of derivated of Diphenyldiacetylene. *Polymer Letters.* **9** (1971) pp 133 - 144.
- 35.- Schmidt, G. M. & Hirshfeld, F. L. Topochemical Control of Solid State polymerization. *J. Poly. Sci. Part A.* **V,2** (1964) pp. 2181 - 2190.
- 36.- Wegner, G. Z. Solid State Polymerization Mechanisms. *Pure and Appl. Chem.* **49** (1977) pp 443 - 454.
- 37.- Schmidt, G. M. & Cohen, M. D. Topochemistry. Part IA Survey. *J. Chem. Soc.* **383** (1964) pp 1996 - 2000.
- 38.- Schmidt, G. M. *Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule.* Wiley N. Y. 1967 pp. 227 - 235.
- 39.- Basler, H., Enkelman, Sixl, H. *Polydiacetylenes.* Springer - Verlag. Berlin Heidelberg N. Y. 1984.
- 40.- Sixl, H., Hersel, W., Wolf, H. C. *Chem. Phys. Lett.* **53** (1978) 39.
- 41.- West, R. A. *Organic Solid State Chemistry and its Applications.* Wiley 1989. pp. 666 - 671.
- 42.- Koenig, L, J. *Spectroscopy of Polymers.* ACS. Professional Reference Book. 1992.
- 43.- Kroschwitz, J. *Polymers Characterization and Analysis.* Encyclopaedia Reprints Series John Wiley & Sons.