



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

División de Estudios de Posgrado

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS POLIME-  
ROS LUMINISCENTES QUE CONTIENEN UNIDADES DE  
FLUORESCEINA

T E S I S

Que para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
(QUIMICA ORGANICA)

p r e s e n t a

Q. ARMANDO PINEDA CONTRERAS



México, D. F.

1997



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.

ESTE TRABAJO DE TESIS FORMA PARTE DEL PROYECTO DE CONACYT:

**"SINTESIS Y ESTUDIOS DE MATERIALES ORGANICOS PARA  
APLICACIONES ELECTRONICAS, OPTOELECTRONICAS Y OPTICAS".**

CON NUMERO DE CONTRATO: 4264-E9406.

RESPONSABLE DEL PROYECTO: DR. TAKESHI OGAWA.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas otras personas. Mi agradecimiento para el Dr. Sergei Fomine, el Dr. Takeshi Ogawa y para la Dra. Guillermina Burillo por la lectura del trabajo; también para Miguel Canseco por los termogramas de DSC y TGA y por los espectros de UV, a Carmen Vázquez por los termogramas de DSC y a Ruben Gabiño por los espectros de RMN.

**a quien amo**

# INDICE

	pag.
INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
ANTECEDENTES	5
PARTE EXPERIMENTAL	31
RESULTADOS Y DISCUSION	38
CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFIA	80

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nuevos polímeros solubles que contienen fluoresceína como unidad estructural de la cadena polimérica. Se utilizaron dos rutas sintéticas para obtener dichos polímeros. En la primera de ellas se utilizó a la molécula de la fluoresceína misma como monómero para obtener un poliéster por la técnica de policondensación directa. La segunda ruta consiste en la síntesis de un monómero bis-acetilénico de la fluoresceína, el cual puede ser polimerizado por la reacción de acoplamiento oxidativo en la presencia del complejo CuCl-TMEDA sin embargo, el polímero resultante fue insoluble debido a la rigidez de su estructura. Para proporcionar solubilidad a este polímero, se llevó a cabo la copolimerización del monómero bis-acetilénico de la fluoresceína con un comonómero flexible, el 1,12-dodecanato de dipropargilo. Los grupos diacetilénicos de estos copolímeros posiblemente sufren una reacción de ciclización con la parte correspondiente a la fluoresceína cuando se calientan arriba de 140 °C. Todos los polímeros sintetizados mostraron luminiscencia tanto en estado sólido como en disolución. La luminiscencia en disolución depende de la proporción de la fluoresceína en la cadena polimérica, debido a la formación de excímero. Todos los copolímeros resultaron semicristalinos. Los polímeros con los que fue posible preparar películas de buena calidad óptica, presentaron valores de  $\chi^{(3)}$  considerablemente altos.

# INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Los estudios llevados a cabo en polímeros luminiscentes han sido motivados por un amplio campo de aplicación científico y tecnológico. Algunos de los más importantes se mencionan a continuación:

- ♦ El estudio de la naturaleza de fotoemisión de polímeros con cromóforos incluidos en las unidades repetitivas de la macromolécula, en donde las interacciones entre esos cromóforos tienen especial interés. También es importante el estudio fundamental acerca de la fotoluminiscencia de moléculas pequeñas en matrices de polímeros.<sup>1</sup>

- ♦ Las medidas de las intensidades relativas de fluorescencia de una molécula proporcionan información acerca del ordenamiento de la cadena polimérica. En solución, los estudios de polarización proporcionan información sobre la relajación rotacional de las cadenas y de la viscosidad de un microambiente en la macromolécula. Recientemente las

medidas de la intensidad de luminiscencia de las macromoléculas como una función de la temperatura se han utilizado para estudiar las temperaturas de transición, tanto temperaturas de fusión como temperaturas de transición vítrea, y la libertad de movimiento de una sección del polímero.<sup>1</sup>

♦ Puesto que existen muchos problemas asociados para establecer un mecanismo para la foto-oxidación y desgaste de polímeros sintéticos, cualquier método que proporcione información adicional es útil. Además de los métodos tradicionales, tales como análisis de productos, espectroscopias de infrarrojo y absorción de luz UV-visible, recientemente se están empleando métodos luminiscentes para solucionar este tipo de problemas.<sup>1</sup>

♦ La espectroscopía de luminiscencia proporciona un método conveniente para una rápida identificación de polímeros.<sup>1</sup>

♦ Los polímeros que contienen componentes fotoactivos encuentran aplicación en el marcado fluorescente, en la fabricación de fotomultiplicadores y como "transformadores" de radiación invisible de alta energía a radiación visible. El marcado fluorescente se ha empleado para estudiar polímeros solubles en agua, polielectrolitos, copolímeros en bloque, homopolímeros y copolímeros al azar. Los polímeros solubles en agua con cromóforos aromáticos sensibilizan reacciones fotoquímicas. Otra innovación es el uso de polímeros en materiales "transformadores" de radiación donde una molécula fluorescente dispersa en una matriz de polímero emite luz por la excitación debida a una partícula de alta energía. Esos "plásticos transformadores", los cuales se procesan para formar láminas o fibras, tienen un tiempo de respuesta más rápido que los "transformadores" sólidos a base de compuestos

inorgánicos y por lo tanto son de gran utilidad en aplicaciones que requieren altas velocidades de conversión de energía.

Los plásticos "transformadores" empleados en el campo de altas dosis de radiación, debilitan drásticamente la luz que viaja a través del medio y están expuestos a severos daños en cuanto a la degradación misma del material debida a la radiación. Se ha demostrado, sin embargo, que este daño causado por la radiación se puede evitar, en cierto grado, con el uso de un colorante secundario que cambie la luz emitida a una region del espectro donde la absorción misma sea minimizada.<sup>2</sup>

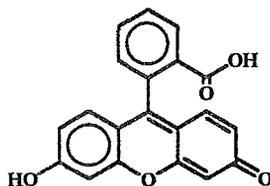
Los métodos comunes de dispersión de un colorante fluorescente en matrices de polímeros, involucran principalmente la disolución del colorante en el monómero puro y la polimerización de la mezcla aumentando lentamente la temperatura. El colorante se distribuye así físicamente en el polímero. Esta distribución física del colorante ocasiona problemas de solubilidad. Cualquier concentración supersaturada del colorante puede ocasionar que éste emigre y ocurra una separación de fases, particularmente cuando se enfría el material. Además es difícil procesar la solución del polímero y las cantidades en exceso del colorante pueden alterar las propiedades mecánicas de las fibras del plástico procesado.

Se ha reportado recientemente que los vidrios inorgánicos que contienen fluoresceína muestran, además de luminiscencia, una gran susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ) con un valor de  $1 \text{ esu}^2$ , lo cual hace a los materiales que contienen fluoresceína candidatos prometedores para su aplicación en óptica no lineal, sin embargo la calidad óptica de esos materiales resulta ser muy pobre debido a la baja solubilidad de la fluoresceína.

El hacer que el colorante de la fluoresceína sea una parte integral del polímero a través de enlaces covalentes, es un paso importante en el diseño razonable de materiales fluorescentes.

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de nuevos polímeros procesables que contienen fluoresceína como unidades estructurales de la cadena polimérica.

La fluoresceína tiene la siguiente estructura química:



Tomando en cuenta el requerimiento de incorporar a la fluoresceína en la cadena polimérica mediante enlaces covalentes para preparar polímeros luminiscentes de buena calidad, se plantearon los siguientes objetivos para ser desarrollados en el presente trabajo:

- ✓ Sintetizar e identificar nuevos polímeros que contengan unidades estructurales de fluoresceína.
  
- ✓ Estudiar sus propiedades ópticas:
  - espectros visible de absorción y de emisión.
  - susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden.

## 2 ANTECEDENTES

### DE LA LUMINISCENCIA

Cada molécula posee una serie de niveles de energía estrechamente espaciados y puede ir de un nivel de menor energía a uno de mayor energía por la absorción de un cuanto discreto de luz igual en energía a la diferencia entre los dos estados energéticos (Fig. 1). La energía emitida como **luminiscencia** (fluorescencia y/o fosforescencia) es consecuencia de esta energía absorbida de luz incidente. Entre cada estado electrónico principal hay varios niveles vibracionales ( $\nu$ ) de la molécula. En la Fig. 1, la cual ilustra los niveles energéticos potenciales de una molécula diatómica, se indican los niveles vibracionales, representados como 0, 1, 2, 3 y 4 de cada curva.<sup>6</sup>

Cada molécula tiene un estado base de singlete  $S_0$ . Los únicos estados que pueden alcanzarse directamente por absorción de luz son los estados de singlete excitados ( $S_1, S_2, \dots, S_n$ ).  $S_n$  son muy diferentes de  $S_0$  y deben considerarse como especies químicamente

diferente. Los espines electrónicos están apareados en el estado de singlete excitado. El tiempo de vida de un estado singlete excitado es de  $10^{-8}$  a  $10^{-10}$  s.<sup>7</sup>

Cuando un cuanto de luz incide sobre una molécula, se absorbe en  $10^{-15}$  s y tiene lugar una transición a un estado electrónico más alto. Esta absorción de radiación es altamente específica y la radiación de una energía particular se absorbe únicamente por ciertas estructuras. Las transiciones de absorción comúnmente se originan en el nivel vibracional más bajo del estado electrónico base.<sup>6</sup>

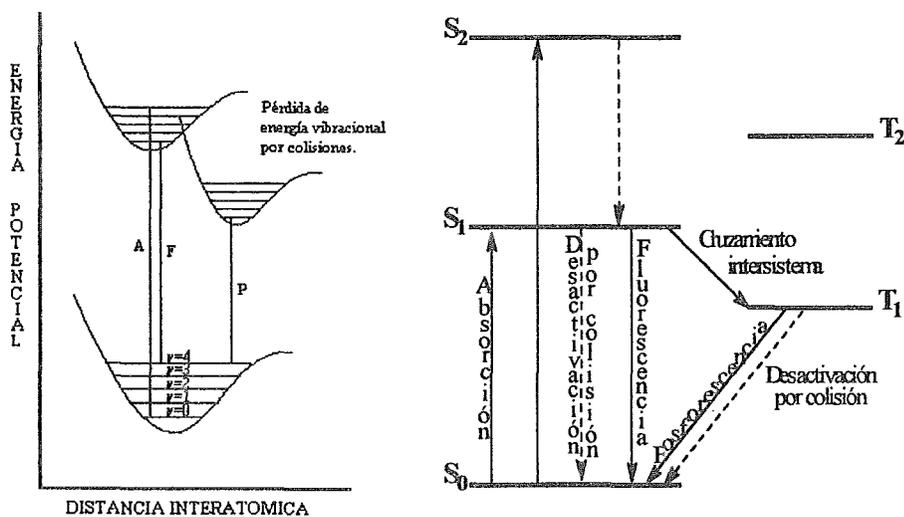


FIG. 1 Diagrama esquemático de niveles de energía para una molécula diatómica.  
(A=absorción, F=fluorescencia, P=fosforescencia)

Con el tiempo, la molécula puede permanecer en el estado excitado  $10^{-8}$  s; algo de energía en exceso del nivel energético vibracional más bajo se disipa rápidamente. Se alcanza entonces el nivel vibracional más bajo ( $v = 0$ ) del estado singulete excitado,  $S_1$ ,  $S_2$ . Si el exceso de energía no se disipa por colisiones con otras moléculas, el electrón regresa al estado base con emisión de energía. Este fenómeno se llama **fluorescencia**. Puesto que algo de energía se pierde en un breve periodo antes que la emisión ocurra, la energía emitida (fluorescencia) es de longitud de onda más grande que la de la energía que fue absorbida.<sup>6</sup>

El fenómeno de **fosforescencia** involucra un cruzamiento o transición intersistema del estado de singulete al estado de triplete ( $T_1$ ). Un estado triplete resulta cuando el espín de un electrón cambia para que tengan el mismo signo o no esten apareados. La transición del estado base al estado de triplete excitado es una transición prohibida. Una conversión interna de singulete a triplete es más probable ya que la energía del nivel vibracional más bajo de  $T^*$  es más bajo que de  $S^*$ . Las moléculas en  $T^*$  pueden regresar al estado base directamente, ya que un regreso via  $S^*$  resultaría sólo por la adquisición de energía del medio (ésto algunas veces ocurre y se llama **fluorescencia retardada**, lo que resulta en dos procesos de transición intersistema, primero de singulete a triplete y enseguida de triplete a singulete). En fosforescencia se observan tiempos de transición de  $10^{-4}$  a 10 s. Una característica de la fosforescencia es que la emisión continúa aún después de que la fuente de energía se ha eliminado. Debido al relativamente mayor tiempo de vida del estado de triplete, las moléculas en este estado son mucho más susceptibles a procesos de desactivación por radiación, únicamente sustancias disueltas en un medio rígido fosforecen.<sup>6</sup>

La fluorescencia resonante es la reemisión de fotones que tienen la misma energía que los fotones absorbidos. Este tipo de fluorescencia nunca se observa en soluciones debido a la interacción del disolvente, pero ocurre en gases y en cristales.<sup>6</sup>

El **rendimiento cuántico de luminiscencia** se define como el número de cuantos emitidos por cuantos absorbidos ( $\Phi$ ).<sup>6,7</sup>

Debido a la naturaleza de algunos estados base y excitados, en ocasiones se observan efectos *específicos* del disolvente. Así por ejemplo, cuando aparecen excitaciones de  $n \rightarrow \pi^*$  la banda de absorción sufre un corrimiento a menor longitud de onda en disolventes polares comparada a la observada con disolventes no polares, debido a la unión de electrones de antienlace con el disolvente. Cuando hay dos estados excitados de diferente configuración electrónica estrechamente cercanos, un cambio en la polaridad del disolvente puede invertir el orden de los estados excitados, conduciendo a un cambio en la naturaleza de la fluorescencia, lo cual puede influir fuertemente en el perfil espectral, tiempo de decaimiento y rendimiento.<sup>4</sup>

Una consecuencia obvia del incremento en la concentración de moléculas del colorante (M) sobre la fluorescencia es el aumento de la probabilidad de que la energía pueda emigrar de una molécula a otra sin emisión de radiación, influyendo así en el decaimiento característico de la fluorescencia. La migración de energía puede ocurrir a través de vecinos cercanos por una serie de saltos al azar, o puede ocurrir sobre distancias grandes a través de un mecanismo de dipolo inducido.<sup>4</sup>



La interacción de una molécula excitada  ${}^1M^*$  con una en estado base puede en algunos casos llevar al abatimiento electrónico del estado excitado.<sup>4</sup>



En muchos sistemas, el abatimiento debido a la concentración del colorante es acompañada por la aparición de una nueva banda de emisión desplazada a mayor longitud de onda comparada con la de la fluorescencia de la molécula no acomplejada  $^1M^*$ , la cual se atribuye a la formación de un dímero excitado. La formación de este complejo entre una molécula en estado excitado y el estado base de la misma molécula se denomina **excímero** (término generado por la combinación de las palabras: excitado y dímero). El espectro de fluorescencia de excímero es particularmente amplio, sin estructura vibracional, dependiente de la temperatura y sus características de decaimiento son complejas (Fig. 2), ya que la formación del excímero es reversible.<sup>4,6,7</sup>



Las moléculas aromáticas forman fácilmente excímeros, y se ha observado que la fluorescencia de polímeros con cromóforos aromáticos es dominada por la emisión de excímeros.<sup>6</sup>

Los excímeros se forman en disoluciones concentradas de polímeros o en estado sólido. Para que una molécula excitada forme un excímero con otra molécula, su contraparte debe aproximarse a una distancia de 3-4 Å de la molécula excitada durante el periodo de excitación. La probabilidad de formación de un excímero depende también de la alineación espacial del par de moléculas y de la alineación paralela de anillos aromáticos en polímeros rígidos.<sup>7</sup>

En la presencia de una impureza Q, los estados electrónicamente excitados también pueden abatirse:



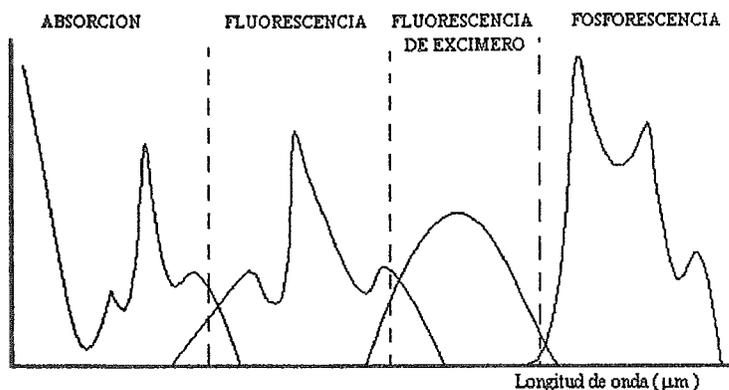


FIG. 2 Relación entre los espectros de absorción y de emisión.<sup>7</sup>

Este abatimiento puede resultar por la transferencia electrónica de energía, por reacciones químicas, por el aumento del decaimiento sin radiación efectuada por especies paramagnéticas o moléculas con átomos de alta carga nuclear o por la formación de un complejo. En el último caso se observa una nueva banda de emisión, la cual se asemeja a la fluorescencia de excímero. Estas emisiones con características similares a las de excímeros se deben a complejos formados entre una molécula excitada y el estado base de otra molécula diferente. Tales complejos se denominan "exciplejo". La emisión de fluorescencia de un exciplejo es dependiente de la polaridad del disolvente. Con un incremento en la polaridad del disolvente hay una disminución en el rendimiento cuántico de la fluorescencia. Muy a menudo los exciplejos aparecen como intermediarios en reacciones fotoquímicas, pero invariablemente no son fluorescentes.<sup>4,6,7</sup>

## DE LA OPTICA NO LINEAL

Se espera que la óptica no lineal juegue un gran papel en la tecnología fotónica. La fotónica describe la tecnología en la que los fotones, en lugar de los electrones como en el caso de la electrónica, se utilizan para adquirir, almacenar, transmitir y procesar información. Algunos ejemplos de fenómenos ópticos no lineales, que son potencialmente útiles en este contexto, son la habilidad para cambiar la frecuencia o el color de la luz, la capacidad para amplificar una fuente de luz con otra fuente intercambiándola o la capacidad para cambiar sus características de transmisión a través de un medio, dependiendo de su intensidad.<sup>8</sup>

Con el desarrollo del laser, el cual proporciona una fuente de luz coherente de alta intensidad, se han hecho muchos progresos en el campo de la óptica no lineal. El campo eléctrico fuerte y oscilante del rayo laser crea una respuesta de polarización que no es lineal en carácter y que puede actuar como una fuente de un nuevo campo óptico con propiedades alteradas.<sup>8,9,10</sup>

Entre los procesos ópticos no lineales que se han estudiado con mayor profundidad se encuentra el fenómeno de la doble frecuencia de la luz, fenómeno que se ha denominado *generación del segundo armónico*. Este gran descubrimiento abrió dos campos para la investigación: la ciencia del laser por un lado y la ciencia de la óptica no lineal por el otro. Los semiconductores de diodo de laser son la clave para la técnica del grabado óptico utilizado para los discos compactos y discos de audio digital.<sup>10</sup> En el campo del registro óptico de información, el proceso de doble frecuencia puede asegurar en un diodo de laser la conversión de luz del infrarrojo cercano a luz azul. Puesto que la cantidad de luz enfocada es inversamente proporcional a su longitud de onda, la generación del segundo armónico puede incrementar inmensamente la capacidad de almacenar información en discos. Utilizando este mismo fenómeno, también se pueden construir mezcladores de frecuencia que pueden actuar

como nuevas fuentes de luz, moduladores de luz para controlar la fase o la amplitud de un rayo de luz, convertidores ópticos y numerosas maneras de procesar la información de datos y de imágenes.<sup>8</sup>

El procesado óptico de información, la computación óptica y los sistemas de telecomunicación son de las más interesantes aplicaciones de la fotónica, las cuales requieren de velocidades altas de respuesta. Los procesos fotónicos tienen la gran ventaja de que ocurren a gran velocidad y son de varios órdenes de magnitud más rápidos que los procesos electrónicos.<sup>8,11</sup>

Básicamente todos los materiales (gases, líquidos y sólidos) presentan el fenómeno óptico no lineal y el valor de susceptibilidad depende de la naturaleza de la estructura electrónica de cada uno de los constituyentes moleculares y atómicos de esos materiales, de su comportamiento dinámico, de su simetría y de su arreglo geométrico.<sup>8</sup>

Existen dos clases de materiales para aplicación en el campo de la óptica no lineal:

- La primera clase de materiales es de tipo molecular, que consisten de unidades moleculares enlazadas químicamente que interactúan a través de las débiles fuerzas de van der Waals en estado condensado. Los polímeros y muchos cristales orgánicos se clasifican dentro de este tipo de materiales. Para estos materiales la no linealidad óptica se debe principalmente a su estructura molecular. En el caso de los procesos no lineales de segundo orden, la expresión para la no linealidad depende en gran medida del arreglo geométrico de las moléculas en medio condensado, mientras que para el caso de los procesos no lineales de tercer orden es menos dependiente de este arreglo geométrico. Se pueden definir coeficiente no lineales microscópicos (hiperpolarizabilidad molecular) que son los equivalentes moleculares de susceptibilidades ópticas no lineales en estado condensado. De hecho, la

susceptibilidad en estado condensado se puede relacionar fácilmente a las susceptibilidades de las moléculas constituyentes.

♦ En la segunda clasificación se encuentran los materiales en estado condensado. La no linealidad de éstos materiales es la consecuencia de electrones no asociados con núcleos individuales. Muchos de estos tipos de materiales ópticos no lineales, comúnmente utilizados en la fabricación de equipos fotónicos, son cristales inorgánicos ferroeléctricos. Por ejemplo, el cristal de fosfato dihidrógeno de potasio (KDP) se utiliza ampliamente como laser de doble frecuencia, el cristal del niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) es el único material empleado para moduladores electroópticos que operan en el intervalo espectral del infrarrojo cercano. Aunque la tecnología para cristales de este tipo está altamente desarrollada y sus susceptibilidades ópticas no lineales son suficientes para aplicación fotónicas comunes, estos materiales tienen algunas características no deseadas. Entre ellas se encuentran la restricción de trabajar únicamente con materiales cristalinos sencillos y el tiempo de respuesta relativamente lento, característico de cristales inorgánicos ferroeléctricos fotorrefractivos.<sup>11</sup>

Los materiales orgánicos son de mayor interés que los materiales inorgánicos debido a su costo relativamente bajo, a su fácil fabricación e integración en los equipos, a la versatilidad de su química sintética que puede utilizarse para cambiar y optimizar su estructura molecular maximizando su respuesta no lineal, a su mayor resistencia a los daños causados por el laser, a su baja constante dieléctrica, a su tiempo de respuesta óptica no lineal más rápido y a su susceptibilidad óptica no lineal sin resonancia, comparable o excediendo, a la que presentan los cristales inorgánicos ferroeléctricos.<sup>8,11</sup>

Debido a su estructura química única (los enlaces  $\pi$ ) los materiales orgánicos moleculares presentan la mayor no linealidad óptica no resonante (no absorbente). Mientras que para sistemas inorgánicos, los efectos ópticos no lineales de orden alto (por ejemplo tercer orden) son resonantes (absorbentes). Así, la no disipación del calor en los productos

derivados de los materiales inorgánicos tiende a limitar su tiempo de vida. Para muchas aplicaciones en equipos, tal como procesamiento óptico de señales, una consideración importante es el tiempo de respuesta óptico no lineal. Un proceso óptico no lineal electrónico no resonante, por su naturaleza, debe tener el tiempo de respuesta más rápido, limitado únicamente por la amplitud del pulso del laser estimulante. Con la tecnología del laser se pueden observar respuestas del orden de  $10^{-15}$  segundos y de hecho se han demostrado en polímeros orgánicos. Por otro lado, la no linealidad óptica resonante tiene tiempos de respuesta limitados por el tiempo de vida de la excitación. Otras desventajas asociadas con la no linealidad óptica resonante son la disminución de la intensidad del rayo debido a la absorción y el daño térmico causado por la misma absorción. También aparecen complicaciones de no linealidad debidas a la inducción térmica asociada con los cambios en el índice de refracción, lo cual con frecuencia puede dominar la no linealidad óptica electrónica intrínseca del material.<sup>8</sup>

Un medio molecular tal como un sólido orgánico cristalino o un sólido polimérico es generalmente no conductor y no magnético y se considera que los electrones están fuertemente unidos al núcleo. Cuando ese medio está bajo la influencia de un campo eléctrico  $E$  cuya fuerza es relativamente baja, la polarización del medio  $P$  es lineal al campo aplicado. La polarización lineal se expresa con frecuencia en términos de una susceptibilidad  $\chi^{(1)}$ :

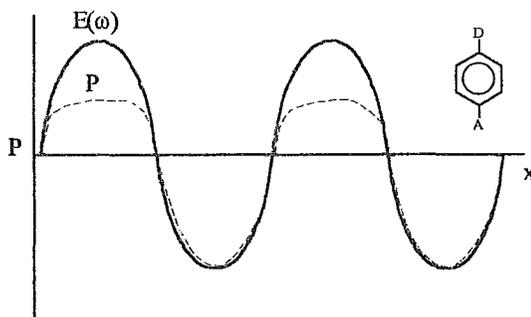
$$P = \chi^{(1)}E$$

Por otro lado cuando un medio está sujeto a un campo eléctrico intenso, tal como el producido por un pulso de laser, la respuesta del material a la polarización no se describe adecuadamente por la ecuación anterior.<sup>33</sup>

En la presencia de un campo eléctrico externo, la polarización microscópica inducida en un átomo o en una molécula está dada por la siguiente ecuación:

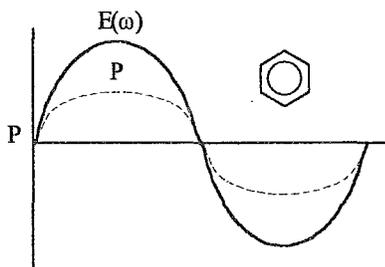
$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} + \beta\mathbf{E}^2 + \gamma\mathbf{E}^3 + \dots$$

el primer término  $\alpha$  en la ecuación anterior es la polarización lineal familiar y es el origen del índice de refracción siempre y cuando el campo  $\mathbf{E}$  esté asociado con una onda electromagnética en el intervalo de frecuencia óptica; los coeficientes  $\beta$  y  $\gamma$  son la primera hiperpolarizabilidad y la segunda hiperpolarizabilidad respectivamente.<sup>8,10,12</sup> Los coeficientes son en realidad números complejos, la parte real en  $\alpha$  corresponde al índice de refracción y la parte imaginaria a la absorción de un fotón por el medio. Cuando un campo electromagnético interactúa con una molécula o con un medio constituido por muchas moléculas, el campo polariza a las moléculas. Las moléculas a su vez, actúan como un dipolo oscilante dispersando radiación electromagnética, la cual puede entonces detectarse en algún punto en el espacio fuera del medio. La polarización inducida en un medio no lineal es una función no lineal del campo aplicado. Esto se ilustra en la Figura 3 para un medio en donde el primer término no lineal  $\beta$  tiene una contribución significativa en los componentes de frecuencia inducida. En este ejemplo el medio presenta una respuesta no lineal asimétrica para el campo aplicado  $E(\omega)$ . Un medio que exhiba este tipo de respuesta debe consistir de un material compuesto de moléculas con distribución de carga asimétrica, dispuestas de tal manera que la orientación polar se mantenga por todo el cristal. Es claro que las moléculas son más fácilmente polarizadas en la dirección del sustituyente rico en electrones D (donador) que en la de los sustituyentes deficientes en electrones A (aceptor).<sup>12</sup>



**FIG. 3** Gráfica de la respuesta de polarización  $P$  de un medio sin centro de simetría para una onda electromagnética incidente con fuerza de campo  $E(\omega)$  a una frecuencia  $\omega$ .<sup>1,2</sup>

En la siguiente figura se muestra un ejemplo de una respuesta no lineal de un medio que presenta centro de simetría tal como el benceno, en donde el sistema  $\pi$  polarizable es el responsable de la polarización no lineal simétrica.



**FIG. 4** Gráfica de la respuesta de polarización no lineal  $P$  de un medio con centro de simetría en un campo electromagnético incidente.<sup>1,2</sup>

**A) NO LINEALIDAD MICROSCOPICA**

La polarización inducida por un campo eléctrico aplicado en una molécula está dado por la siguiente ecuación:

$$P_i = \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots$$

en donde los subíndices i, j, k y l son el sistema de coordenadas molecular y  $E_j$ ,  $E_k$ , etc. denotan las componentes del campo aplicado.<sup>8,12</sup> De la ecuación anterior se observa claramente que la polarización inducida en una molécula es una cantidad vectorial y que está relacionada con vectores de campo eléctrico a través de coeficientes de tensor. El coeficiente  $\beta_{ijk}$  es un tensor de tercer rango y tiene propiedades similares a un vector, sin embargo, el coeficiente  $\gamma_{ijkl}$ , que es un tensor de cuarto rango, tiene propiedades de un escalar. Esto es, la dirección de polarización de campo de una molécula estará dada por los subíndices de  $\beta$ , mientras que las contribuciones de campo de  $\gamma$  estarán dadas en todas las direcciones moleculares.<sup>12</sup> Para demostrar estos hechos es necesario un análisis de las propiedades de todos los tensores y para lo cual será necesario consultar la bibliografía especializada, puesto que ésto no es posible de realizar en este trabajo dado que no es objetivo del mismo.

**B) NO LINEALIDADES MACROSCOPICAS**

Las propiedades ópticas no lineales se miden en muestras macroscópicas que consisten de muchas moléculas individuales. La polarización inducida por un campo eléctrico externo en un medio condensado está dado por la siguiente ecuación:<sup>8,12</sup>

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

En la ecuación anterior el término cuadrático describe el primer efecto no lineal. El coeficiente  $\chi^{(2)}$  que relaciona la polarización con el cuadrado del campo de fuerza  $\mathbf{E}$  se llama susceptibilidad no lineal de segundo orden del medio. Su magnitud describe la fuerza de los procesos de segundo orden. El término  $\chi^{(3)}$  es la segunda susceptibilidad y describe los procesos de tercer orden. Similarmente, los términos de orden superior describen procesos de orden superior. Para la mayoría de los materiales estos efectos de orden superior difícilmente logran observarse. De la ecuación anterior, los coeficientes de orden no  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , ... se relacionan con las propiedades moleculares a través de las siguientes ecuaciones:

$$\chi^{(1)} = N\alpha F(\omega)$$

$$\chi^{(3)} = N\gamma F(\omega_1)F(\omega_2)F(\omega_3)F(\omega_4)$$

en donde  $N$  es el número de moléculas por unidad de volumen y  $F$  es un factor de campo local a frecuencia  $\omega$  la cual determina el valor del campo eléctrico sobre la molécula.<sup>12</sup> Los coeficientes de orden par  $\chi^{(2)}$  requieren un conocimiento más detallado de la proyección del tensor de hiperpolarizabilidad molecular, conocimiento que está fuera de las perspectivas de este trabajo y por lo tanto no se discutirá aquí y será necesario consultar la bibliografía especializada.

Aunque es posible inferir a partir de valores moleculares propiedades ópticas no lineales de medios condensados y vice versa, debe tenerse mucho cuidado para realizar esto ya que los factores que necesitan considerarse son numerosos y difieren para los procesos  $\chi^{(2)}$  y para los procesos  $\chi^{(3)}$ . Para los procesos  $\chi^{(2)}$  la simetría del medio y la orientación de los constituyentes moleculares en el medio condensado son de gran importancia. La contribución a los procesos macroscópicos de los osciladores moleculares es íntimamente

dependiente de su orientación. El desorden a nivel molecular conduce a isotropía en el medio y resulta en una completa cancelación del efecto no lineal de segundo orden en el medio condensado. En medio condensado también pueden afectar en gran medida a la magnitud del campo eléctrico los efectos de campo locales que provienen de cualquier carga libre, tanto como de polarización mutua de electrones y núcleos de moléculas vecinas. También debe considerarse cualquier relajación en la orientación a nivel molecular como resultado de su momento dipolar. Además los efectos de campo local pueden cambiar la respuesta de algunas moléculas individuales.<sup>8</sup>

Para procesos de tercer orden la orientación es menos importante ya que la respuesta macroscópica es un promedio de todas las orientaciones de los constituyentes polarizables y por lo tanto no ocurren efectos de cancelación. En casos donde la respuesta no lineal es extremadamente anisotrópica y grande en una dirección, una orientación axial para incrementar la interacción entre la entidad y el componente de campo puede llevar a un incremento en la respuesta no lineal por un factor arriba de cinco.<sup>8</sup> Es claro que la no linealidad óptica de tercer orden se incrementa significativamente con el aumento de la densidad  $\pi$ -electrónica. En este sentido, los polidiacetileno son uno de los más interesantes y más estudiados sistemas  $\pi$ -conjugados. A continuación se mencionan algunos factores que afectan la magnitud de  $\chi^{(3)}$ :<sup>10</sup>

- ♦ La longitud de deslocalización de los electrones  $\pi$ .
- ♦ Los sustituyentes donadores y/o aceptores de electrones.
- ♦ La orientación de la cadena y la densidad de empaquetamiento.
- ♦ La conformación.
- ♦ La dimensionalidad.

En la Figura 5 se muestra una escala de  $\chi^{(3)}$  para varios tipos de materiales orgánicos. Los valores de  $\chi^{(3)}$  de materiales orgánicos varían en un intervalo de ocho órdenes de magnitud, de  $10^{-5}$  esu en la región resonante a  $10^{-13}$  esu en la región no resonante. (Para  $\chi^{(3)}$  1 esu =  $\text{cm}^4/\text{sC}^2$  en el sistema de unidades electroestáticas). Aunque muchos materiales orgánicos presentan un valor de  $\chi^{(3)}$  del orden de  $10^{-8}$  esu, el valor de  $\chi^{(3)}$  más grande que se ha medido es de  $2 \times 10^{-5}$  esu a 2.0 eV y corresponde para el cristal simple del poli(hexa-2,4-diino-bis(p-toluensulfonato)).<sup>8,10</sup>

Los puntos clave para la fabricación de nuevos equipos para aplicaciones ópticas son: un valor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden grande y una buena transparencia óptica. Un valor de  $\chi^{(3)}$  del orden de  $10^{-7}$  esu debe ser suficiente para que los materiales orgánicos se utilicen en aplicaciones tecnológicas siempre y cuando se combine con una buena transparencia óptica y un tiempo de respuesta menor a los picosegundos.<sup>10,11</sup>

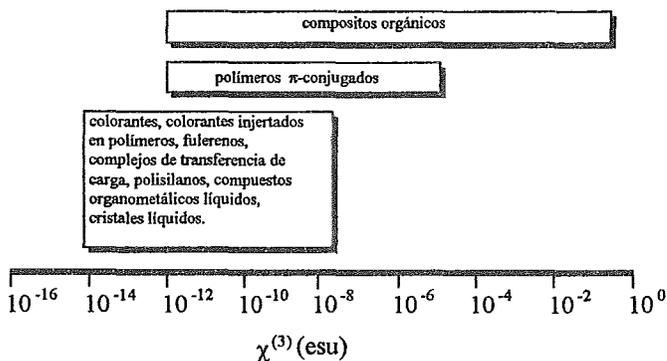


FIG. 5 Escala de  $\chi^{(3)}$  para varios tipos de materiales orgánicos.<sup>35</sup>

La susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden se determina comúnmente utilizando los siguientes métodos:<sup>8,10,11</sup>

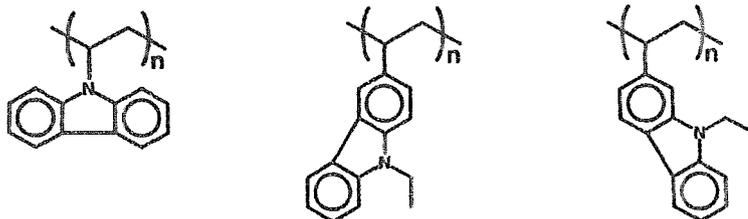
- ▲ Generación del tercer armónico (TGH, Third-Harmonic Generation).
- ▲ Mezcla de cuatro ondas degeneradas (DFWM, Degenerate Four-Wave Mixing).
- ▲ Barrera óptica de Kerr (OKG, Optical Kerr Gate).
- ▲ Autoenfoco y desenfoque.
- ▲ Generación del segundo armónico inducido por campo eléctrico (EFISHG, Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation).

Estas técnicas difieren grandemente una de otra debido a los distintos procesos ópticos no lineales y condiciones experimentales utilizadas, tales como las medidas de la longitud de onda, condiciones de pulso, poder del laser y estados de los materiales. Todos estos factores hacen que una comparación de los datos de óptica no lineal de tercer orden sea incorrecta. Los valores de no linealidad óptica de tercer orden de un material óptico no lineal con frecuencia se citan como valores resonantes o no resonantes provenientes de su dispersión de longitud de onda dentro o fuera de la región de absorción óptica. Los valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden resonante pueden ser de varios órdenes de magnitud más grandes que los valores no resonantes.<sup>10</sup> No es objetivo de este trabajo describir todas las técnicas de medición de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden, para ello será necesario consultar la bibliografía especializada; en un capítulo posterior se describirá brevemente uno de estos métodos.

## POLIMEROS LUMINISCENTES

En años recientes se han estudiado diferentes polímeros fluorescentes entre los que se encuentran polímeros funcionalizados que contienen grupos cromóforos colgantes de la cadena polimérica y de polímeros que contienen tales grupos cromóforos formando parte estructural de la cadena principal. En particular, se han estudiado intensamente polímeros que contienen cromóforos colgantes tal como poli(N-vinilcarbazol) los cuales tienen utilidad práctica en resinas fotoconductoras.<sup>13</sup>

Klopffer y Johnson observaron que la fluorescencia de polímeros derivados de vinilcarbazol, como los que se muestran a continuación, se debe a la existencia de la formación de un excímero intracadena.<sup>14,15</sup>



Esta fluorescencia de excímero, de polivinilcarbazol, es la que prevalece en estado sólido, pues en solución se observan tanto la fluorescencia del excímero como de la molécula excitada no acomplejada debido a la interacción entre grupos de la misma cadena, al menos en solución, ya que la emisión del excímero es independiente de la concentración de la disolución. Esto es contrastante con el comportamiento normal de sustancias monoméricas las cuales muestran fluorescencia de excímero sólo a concentraciones suficientemente altas para favorecer la formación del par.

Un requerimiento básico para la formación del excímero es que los grupos monoméricos puedan tomar una conformación de "sandwich".<sup>14</sup>

La velocidad de formación del excímero en polímeros derivados de vinilcarbazol resulta de la asociación de dos cromóforos colgantes uno de los cuales ha sido excitado electrónicamente. Puesto que el complejo molecular excitado (excímero) tiene un estado base disociado, no se observan cambios en el espectro de absorción debido a la excitación directa del excímero, y el espectro de emisión de éste es típicamente carente de estructura vibracional. Así, los polímeros vinílicos aromáticos en los que la formación del excímero es posible, exhiben, además de la fluorescencia molecular normal característica de los grupos colgantes, una nueva banda de emisión con pérdida de estructura vibracional a baja energía.<sup>15</sup>

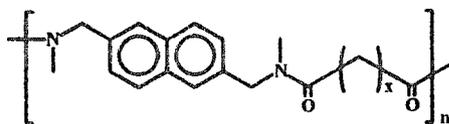
Se han realizado numerosos estudios sobre polímeros que contienen cromóforos de naftaleno y antraceno ya sea formando parte de una cadena lateral o formando parte estructural de la cadena polimérica principal.<sup>4,16,17</sup> En particular este tipo de polímeros se utilizan como fotomultiplicadores.<sup>5</sup>

Los trabajos de Hirayama<sup>18</sup> sobre  $\alpha,\omega$ -difeníl alcanos demostraron que únicamente el 1,3-difeníl propano presenta fluorescencia debida a la formación de un excímero intramolecular, lo cual permitió establecer "la regla  $n = 3$ " la cual predice que la formación de un excímero intramolecular ocurrirá únicamente cuando los cromóforos aromáticos estén separados por una cadena de tres átomos de carbono. Esta restricción a la geometría aparece por el hecho de que la condición óptima para la interacción excimérica, es aquella en la cual los componentes aromáticos están en una configuración simétrica paralela ("sandwich"). Esta configuración es accesible para  $n = 3$ ; sin embargo para  $n = 1, 2$  es imposible sin

deformar el ángulo de enlace tetrahédrico de la cadena del alcano, mientras que para  $n > 3$  la inestabilidad conformacional hace que una configuración de sandwich sea difícil de alcanzar.

Subsecuentes estudios soportaron la regla  $n = 3$ . Así, en  $\alpha,\omega$ -dinaftil alcanos, sólo el 1,3-dinaftilpropano mostró fluorescencia debida a la formación de un excímero intramolecular.<sup>19</sup> Similarmente, se estudió la fluorescencia de excímero intramolecular en poliestireno (atáctico e isotáctico), polivinilnaftaleno y poli-N-vinilcarbazol, en donde se cumple la regla  $n = 3$ . Sin embargo estos sistemas poliméricos representan una variedad limitada de estructuras moleculares (todas contienen enlace carbono-carbono y únicamente involucran un pequeño grupo de sistemas aromáticos, es decir, grupos fenilo, naftilo y carbazoilo). No obstante, recientemente los trabajos de Zachariasse y Kühnle<sup>20</sup> demostraron la existencia de fluorescencia debida a la formación de un excímero intramolecular en el  $\alpha,\omega$ -di(1-pirenil)alcano ( $\text{Py}(\text{CH}_2)_n\text{Py}$ ) para  $n = 2-4, 8-12$  y  $22$ . Esta observación fue atribuida a la naturaleza de una larga vida en la fluorescencia del monómero de pireno (250 ns comparado con 39 ns del tolueno) y la mayor energía de estabilización del excímero de pireno. También se reportó la formación de excímero intramolecular en polipéptidos en donde el grupo fenilo está separado por 5 ó 6 átomos de carbono y uno de nitrógeno. Tazuke y Banba<sup>21</sup> demostraron la existencia de excímero intramolecular en poliésteres con grupos colgantes 1-naftil-metil separados por 16 átomos de carbono y dos de oxígeno. Recientemente similares observaciones se han reportado para  $\alpha,\omega$ -diantranil ésteres<sup>22</sup> en donde los grupos cromóforos están separados por siete átomos de carbono y dos de oxígeno.

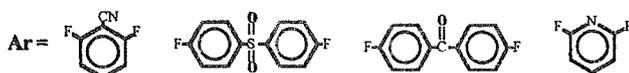
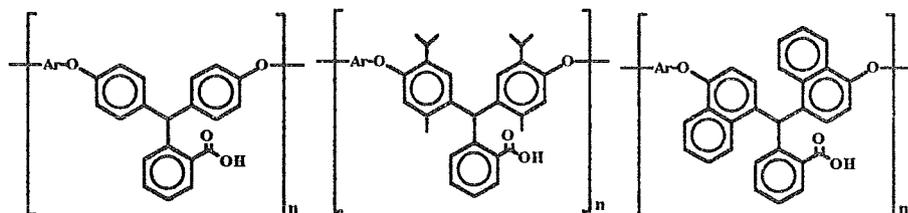
En el estudio de la fluorescencia en poliamidas Ibemesi<sup>20</sup> reportó el efecto de la cadena en la formación del excímero intramolecular en donde el grupo cromóforo forma parte integral de la cadena polimérica:



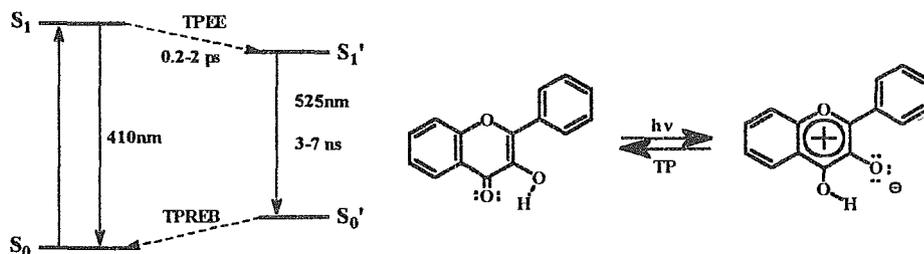
$$x = 2, 4, 6, 8$$

En el trabajo de Ibemesi se determinó que la intensidad de fluorescencia refleja la proporción de formación de excímero la cual es dependiente del disolvente y la temperatura que a su vez afectan la conformación espacial del polímero. Para un ambiente aromático dado, la formación de excímero intramolecular puede ocurrir a través de grandes distancias de separación entre los cromóforos siempre y cuando la cadena sea flexible. Los excímeros intramoleculares se forman entre grupos naftalénicos vecinos y no vecinos en proporciones dependientes de la cantidad de metilenos que separan a los grupos aromáticos en la cadena. En dicho trabajo se concluye que la regla  $n = 3$  debe ser modificada de la siguiente manera: la formación de excímero intramolecular se optimiza cuando los dos grupos aromáticos que interactúan están separados por una cadena de tres átomos.

Matsuo y colaboradores<sup>23</sup> sintetizaron y caracterizaron nuevos poli(aril éteres) fluorescentes derivados de monómeros no fluorescentes que hasta entonces no habían sido estudiados:

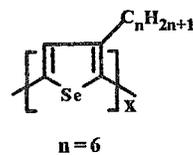
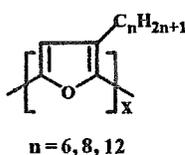
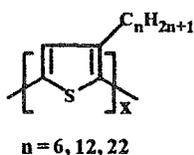


Dharia y su grupo<sup>2</sup> realizaron la primera síntesis de polímeros, utilizados en la fabricación de "plásticos transformadores", que contienen una especie química que transfiere un protón en el estado excitado y que logra cambiar la luz emitida a una región de menor energía en donde se minimizan los daños causados por la radiación, en dichos "plásticos transformadores". Dharia demostró que la 3-hidroxiflavona (3HF) es un intercambiador de longitud de onda muy efectivo. El desplazamiento de la emisión a mayor longitud de onda es la consecuencia de una transferencia intramolecular de un protón en el estado excitado (TPEE). El proceso TPEE se ha estudiado extensamente<sup>24,25,26</sup> y se muestra en la Figura 6 para el caso de la 3-hidroxiflavona. En el proceso TPEE de la 3-hidroxiflavona la molécula absorbe un fotón ( $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ ) a la vez que un protón hidroxílico se transfiere a un grupo carbonilo vecino en el estado excitado. El tautómero resultante emite a menor energía ( $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ ).



**FIG. 6** Diagrama de niveles de energía para la 3-hidroxiflavona. La excitación de 3HF conduce tanto a la fluorescencia como a la transferencia de protón en el estado excitado. El tautómero excitado emite a mayor longitud de onda y sufre una transferencia de protón al estado base (TPEB). El tiempo de vida y velocidad de transferencia de protón son dependientes del disolvente.<sup>2</sup>

Yoshino y colaboradores<sup>27</sup> estudiaron la dependencia de la luminiscencia en la temperatura y en el heteroátomo de polímeros conductores heterocíclicos de cinco miembros:



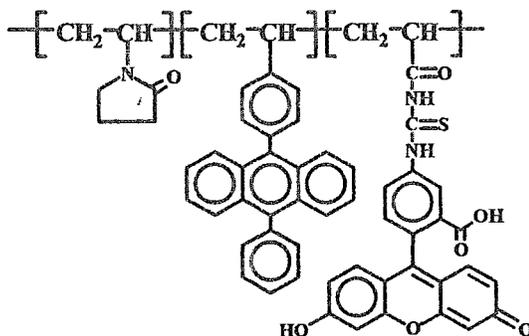
Se observó que la luminiscencia en los poli(3-alkiltiofenos), en estado sólido, se incrementa con el aumento de la temperatura y aquellos polímeros con una longitud de cadena alquílica más grande presentaron luminiscencia con mayor intensidad comparada con la de los polímeros con sustituyentes de cadena más corta. Esta característica la explicaron por el efecto de torsión de los enlaces entre los anillos de tiofeno vecinos, lo cual es consecuencia del aumento de impedimento estérico entre el átomo de azufre y la cadena alquílica en la conformación gauche a alta temperatura, lo que da como resultado una disminución en la longitud de conjugación efectiva y un aumento en la zona prohibida. Cuando la longitud de conjugación efectiva disminuye, los electrones no pueden migrar fuera de la región excitada, lo que resulta en un aumento de la intensidad de la luminiscencia. La probabilidad de transferencia de especies excitadas de una cadena a otra se ve disminuida cuando las distancias intercadena son suficientemente grandes, por esta razón se observa un aumento en la intensidad de la luminiscencia en polímeros con una cadena alquílica mayor comparada con la que se observa en polímeros con un sustituyente de cadena más corta.

Para los poli(3-alkilfuranos) no se observó la misma dependencia de la luminiscencia en la temperatura ni en la longitud de la cadena lateral como en el caso de los poli(3-alkiltiofenos). Estos resultados se explicaron en términos del poco impedimento

estérico entre el átomo de oxígeno y la cadena alquílica en la configuración gauche, a altas temperaturas, debido a que el tamaño del átomo de oxígeno es relativamente pequeño comparado con el átomo de azufre, lo que da como resultado muy poco aumento en la intensidad de la luminiscencia.

La luminiscencia en el poli(3-hexilselenófono) no se vio favorecida con el aumento de la temperatura. Este resultado se explicó en términos del gran impedimento estérico entre el átomo de selenio y la cadena alquílica comparado con el átomo de azufre. Esto es, aún si la cadena alquílica tiene una conformación trans, el impedimento estérico entre la cadena alquílica y el átomo de selenio debe ser muy grande obligando a una torsión de enlaces entre los anillos selenófenos vecinos. En tal caso, la longitud de conjugación efectiva no cambiará drásticamente con la temperatura. Esto sugirió que las especies excitadas están confinadas en una región estrecha tanto a altas como a bajas temperaturas y la recombinación a altas temperaturas resultará en la disminución de la intensidad de la luminiscencia, aún en fase sólida.

Finalmente Hargreaves y Webber<sup>28</sup> estudiaron el proceso de transferencia de energía intracadena y el decaimiento de la fluorescencia de la polivinilpirrolidinona (PVP) que contenía pequeñas cantidades en fracción mol de 9,10-difenilantraceno (DFA) y de isotiocianato de fluoresceína (TCF) colgantes de la cadena polimérica:



Estos investigadores demostraron que la eficiencia cuántica de transferencia de energía, definida como la fracción de fotones absorbida por DFA que son transferidos a TCF, es bastante alta y dependiente de la densidad del ovillo del polímero la cual a su vez es función del disolvente. También se demostró que el decaimiento de la fluorescencia implica que la transferencia de energía es esencialmente un proceso estático; esto es, a pesar de que se encuentran diferencias en el tiempo de vida de la fluorescencia, no se observan diferencias en las constantes de velocidad de abatimiento entre polímeros de PVP-DFA y PVP-DFA-TCF. El abatimiento de la fluorescencia se estudió en agua y en metanol utilizando represores como Dabco y dicloruro de metilviologeno ( $MV^{2+}$ ). Se encontró que la fluorescencia de DFA se abate con mayor eficiencia en metanol que en agua y que la fluorescencia de DFA unido al polímero se abate con menor eficiencia que la fluorescencia de DFA monomérico. Este efecto del disolvente se explicó como una agregación de DFA para formar una región hidrofóbica la cual está parcialmente protegida del disolvente por el ovillo polimérico.

No se observó el mismo efecto del disolvente para TCF, donde Dabco, por ejemplo, abate con mayor eficiencia en agua que en metanol por excitación directa. Esto implica que el TCF no se confina exclusivamente en regiones hidrofóbicas.

De esta breve revisión bibliográfica podemos concluir:

- ✍ Hasta la fecha no se ha reportado la síntesis de polímeros luminiscentes en los que la fluoresceína sea parte integral de la cadena polimérica.
- ✍ Los polímeros luminiscentes, además de presentar luminiscencia debida al cromóforo, también presentan una luminiscencia debida a la formación de un complejo.
- ✍ Para que una sustancia tenga un rendimiento cuántico de luminiscencia grande debe presentar rigidez en su estructura.
- ✍ Ciertos polímeros luminiscentes encuentran aplicación como "plásticos transformadores" emitiendo radiación de menor energía que la que fue absorbida.
- ✍ Todos los materiales presentan el fenómeno óptico no lineal siendo los materiales orgánicos los de mayor interés debido a su bajo costo y a la versatilidad en su química sintética.
- ✍ La no linealidad óptica de tercer orden se incrementa significativamente con el aumento de la densidad  $\pi$ -electrónica, por lo tanto los polidiacetilenos son unos de los más interesantes y más estudiados sistemas  $\pi$ -conjugados.

## PARTE EXPERIMENTAL

### REACTIVOS

El cloruro de tionilo (Fluka), el *o*-diclorobenceno (ODCB) (Aldrich) y la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMDA) se destilaron antes de utilizarse. La piridina (Aldrich) se secó con CaH<sub>2</sub> y se destiló. La fluoresceína (Aldrich) se recrystalizó de piridina. El bromuro de propargilo, la N-metilpirrolidona, el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el CuCl (Aldrich) se utilizaron sin purificación.

### SINTESIS DEL MONOMERO

MONOMERO 3 1-(propargiloxi-carbonil)-2-(6-propargiloxi-3-oxo-3H-9-xantenil)-benceno:  
A una disolución de 0.05 moles de fluoresceína 1 en 150 ml de N-metilpirrolidona se

adicionaron 0.1 moles de  $K_2CO_3$  anhidro y 0.15 moles de bromuro de propargilo con agitación constante, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 70-80 °C por 20 horas. Después de este tiempo de reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en un recipiente con agua. La disolución se mantuvo en agitación durante 30 minutos, el precipitado formado se filtró, se lavó con agua y se recristalizó dos veces de una disolución de propanol. El producto sólido, un polvo muy fino de color naranja intenso, se secó a vacío a temperatura ambiente durante 24 horas.

**Rendimiento:** 95 % con respecto a la fluoresceína.

$P_f = 189$  °C.

**IR:** ( $\equiv C-H$ ) 3290, 3190  $cm^{-1}$ ; ( $=C-H$ ,  $C-H$  arom.) 3080-3030  $cm^{-1}$ ; ( $C-H$  alif.) 2950  $cm^{-1}$ ; ( $C\equiv C$ ) 2110  $cm^{-1}$ ; ( $C=O$  éster) 1740  $cm^{-1}$ ; ( $C=O$  cetona) 1643  $cm^{-1}$ ; ( $C=C$  arom.) 1597, 1510  $cm^{-1}$ . (Espectro 1)

**RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ ):** (t, 1H,  $HC\equiv C-CH_2-OAr$ ) 2.3 ppm; (t, 1H,  $HC\equiv C-CH_2-OOC-$ ) 2.6 ppm; (d, 2H,  $HC\equiv C-CH_2-OAr$ ) 4.6 ppm; (d, 2H,  $HC\equiv CH_2-OOC-$ ) 4.8 ppm; (m, 10H, olef., arom.) 6.4-8.4 ppm. (Espectro 2)

**RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ):** ( $HC\equiv C-CH_2-OAr$ ) 52.86 ppm; ( $HC\equiv C-CH_2-OOC-$ ) 56.13 ppm; ( $HC\equiv C-CH_2-OAr$ ) 75.35 ppm;<sup>29</sup> ( $HC\equiv C-CH_2-OOC-$ ) 76.18 ppm;<sup>29</sup> ( $HC\equiv C-CH_2-OAr$ ) 77.22 ppm;<sup>29</sup> ( $HC\equiv C-CH_2-OOC-$ ) 77.47 ppm;<sup>29</sup> (carbonos de todos los anillos) 101.71, 102.23, 105.98, 113.73, 115.55, 118.29, 126.32, 128.99, 129.88, 130.25, 130.74, 131.49,

133.17, 134.68, 149.41, 154.12, 158.97, 161.81 ppm; (carbonilo del éster) 164.57 ppm; (carbonilo de la cetona) 185.86 ppm. (Espectro3)

UV:  $\lambda_{\max}$  509, 460, 435 nm. (Figura 10)

**Análisis Elemental:** Calculado para (C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>): C = 76.47 %, H = 3.92 %.

Encontrado: C = 75.96 %, H = 4.01 %.

## REACCION DE POLIMERIZACION

**POLIMERO 2:** A 1.2 g (10 mmol) de SOCl<sub>2</sub> recientemente destilado se adicionaron 30 ml de piridina manteniendo la temperatura por debajo de 30 °C y bajo un flujo constante de nitrógeno. Después de 20 minutos de agitación se agregaron a la disolución, 3 g de fluoresceína disuelta en 5 ml de piridina y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 5 horas a 70 °C y bajo una corriente de nitrógeno. Cuando se enfrió a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en un vaso de precipitados que contenía MeOH acidificado, el polímero precipitado se filtró y se lavó con metanol, finalmente se secó a vacío a temperatura ambiente. El producto final es un polvo color naranja.

**Rendimiento:** 85 % con respecto a la fluoresceína.

**IR:** (=C-H, C-H arom.) 3085-3020 cm<sup>-1</sup>; (C=O éster) 1740 cm<sup>-1</sup>; (C=O cetona) 1639 cm<sup>-1</sup>; (C=C arom.) 1597, 1510 cm<sup>-1</sup>. (Espectro 4)

**RMN-<sup>13</sup>C (DMS-d<sub>6</sub>):** (carbonos de los anillos) 102.26, 102.96, 109.58, 112.59, 113.59, 123.93, 126.15, 128.06, 128.88, 129.12, 129.95, 130.19, 130.50, 135.45, 150.89, 152.40, 159.47, 159.99 ppm; (carbonilo del éster) 168.82 ppm; (carbonilo de la cetona) 173.0 ppm. (Espectro 5)

**UV:**  $\lambda_{\text{max}}$  510, 460, 435 nm. (Figura 10)

**Análisis Elemental:** Calculado para (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>: C = 72.73 %, H = 3.03 %.

Encontrado: C = 73.06 %, H = 3.06 %.

**COPOLIMEROS 6a, 6b, 6c, 6d, 6e:** Estos polímeros se prepararon por medio de la reacción de acoplamiento oxidativo de los monómeros **3** y **5**, el polímero **6e** es el homopolímero del monómero **3** ya que contiene 0 % del comonómero **5**. (El monómero **5** fue sintetizado por el Dr. Fomine para un trabajo anterior.<sup>30</sup>)

A continuación se describe la reacción de copolimerización, en donde únicamente se varía la proporción de cada uno de los comonómeros:

Una mezcla (10 mmol) de los monómeros **3** y **5** se disolvió en 10 ml de ODCB a 70 °C. A continuación se adicionaron 0.05 g de CuCl y 0.5 ml de TMDA y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 2 horas a 75-80 °C bajo una corriente constante de oxígeno. La mezcla de reacción se vertió a una disolución de metanol acidificado con HCl, el precipitado se filtró, se lavó con metanol y agua y se secó a vacío a temperatura ambiente. Para el caso del copolímero **6d** y del homopolímero **6e** el producto de reacción precipitó a los 5 minutos de iniciada la reacción, no obstante se continua el tiempo de reacción hasta 2 horas para un mayor avance de la reacción.

**Rendimiento Copolímero 6a:** 95 % (polvo color amarillo).

**Copolímero 6b:** 96% (polvo color amarillo).

**Copolímero 6c:** 96% (sólido color oscuro).

**Copolímero 6d:** 94% (polvo color café-rojizo).

**Copolímero 6e:** 96% (polvo color café-rojizo).

Los rendimientos anteriores fueron calculados con respecto a la fluoresceína.

**IR Copolímero 6a:** (C-H alif.) 2850-2950  $\text{cm}^{-1}$ ; ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) 2152, 2262  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O éster) 1743  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O cetona) 1645  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=C arom.) 1600, 1510  $\text{cm}^{-1}$ ; (O-H libres) 3500  $\text{cm}^{-1}$ . (Espectro 6)

**RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Copolímero 6a:** (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ) 1.2 ppm; (m, 4H,  $-\text{OOC}-\text{CH}_2-$ ) 2.2 ppm; (s, 4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) 4.7 ppm. (Espectro 7)

**IR Copolímeros 6b, 6c y 6d:** ( $=\text{C}-\text{H}$ , C-H arom.) 3080-3020  $\text{cm}^{-1}$ ; (C-H alifáticos.) 2950-2850  $\text{cm}^{-1}$ ; ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) 2220, 2160  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O éster) 1740  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O cetona) 1640  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=C arom.) 1600, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . (Espectros 8, 9 y 10)

**RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Copolímero 6b:** (108H,  $-\text{CH}_2-$  cadena alifática) 1.28 ppm; (36H,  $-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) 1.62 ppm; (t, 36H,  $-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) 2.3 ppm; (s, 40H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) 4.73 ppm; (m, 10H, olef. y arom.) 6.4-8.4 ppm. (Espectro 11)

**RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Copolímero 6b:** (carbonilo del éster) 172.86 ppm; (carbonos de todos los anillos) región comprendida entre 100 ppm y 135 ppm; ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) 73.69 ppm;

(-C≡C-CH<sub>2</sub>-O-) 70.18 ppm; (-C≡C-CH<sub>2</sub>-OOC-) 51.98 ppm; (-OOC-CH<sub>2</sub>-) 33.88 ppm; (-OOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) 24.71 ppm; (m,-CH<sub>2</sub>- cadena alifática) 29.10 ppm. (Espectro 12)

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) Copolímero 6c:** (m, 16H, CH<sub>2</sub>) 1.2 ppm; (m, 4H, -OOC-CH<sub>2</sub>-) 2.2 ppm; (s, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-) 4.7 ppm; (m, 10H, olef. y arom.) 6.4-8.4 ppm. (Espectro 13)

**IR Homopolímero 6e:** (=C-H, C-H arom.) 3020-3080 cm<sup>-1</sup>; (-C≡C-C≡C-) 2150, 2250 cm<sup>-1</sup>; (C=O éster) 1728 cm<sup>-1</sup>; (C=O cetona) 1643 cm<sup>-1</sup>; (C=C arom.) 1595, 1500 cm<sup>-1</sup>. (Espectro 14)

Los datos de **análisis elemental** de los copolímeros se muestran en la Tabla 2.

**MEDICIONES:** Las viscosidades inherentes se determinaron a 25 °C con un viscosímetro de Ostwald y se utilizó una concentración de 0.05 g / 10 ml (0.5 %). Para los copolímeros **6a**, **6b** y **6c** las determinaciones se realizaron utilizando cloroformo como disolvente y para el polímero **2** se utilizó piridina como disolvente.

Las determinaciones de DSC se realizaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto en atmósfera de nitrógeno, utilizando un equipo Du Pont 2100. La cantidad de las muestras analizadas en el caso de los polímeros **2**, **6a**, **6b**, **6c**, **6d** y **6e** fue de 6.60, 3.50, 12.4, 10.20, 5.90 y 11.00 mg respectivamente. Las determinaciones de TGA se realizaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto en atmósfera de nitrógeno, en un equipo Du Pont 2100 y con una cantidad de muestra de 18.538, 5.257, 13.601, 12.507 y 17.142 mg para los copolímeros **6a**, **6b**, **6c**, **6d** y **6e** respectivamente.

Para el análisis de IR las muestras se prepararon en pastillas utilizando KBr como agente dispersante y las mediciones se realizan empleando un espectrómetro FTIR Nicolet modelo 510P.

Las espectroscopías de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C se determinaron utilizando un equipo Varian de 300 y 75.5 MHz respectivamente en CDCl<sub>3</sub> ó DMS-d<sub>6</sub> con TMS como estándar interno y un equipo JEOL de 60 MHz en CDCl<sub>3</sub> empleando el mismo estándar interno.

La difracción de rayos X se realizó utilizando un difractor Siemens D-500 con radiación de Cu-K<sub>α</sub> de 1.540 Å. El grado de cristalinidad se calculó utilizando un programa SOCABIM V. 3.0 1986, 1991- Copyright Siemens 1991.

Los espectros de UV se tomaron empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-260.

Las medidas de fotoluminiscencia se llevaron a cabo en un fluorímetro Perkin-Elmer LS-2 tanto para muestras en disolución de CHCl<sub>3</sub> como en película, con una excitación a 310 nm.

Los valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ) se determinaron para muestras en películas delgadas transparentes, utilizando un laser de Nd:YAG a una frecuencia de 532 nm empleando impulsos del orden de picosegundos.

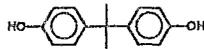
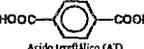
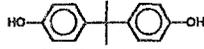
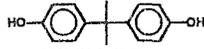
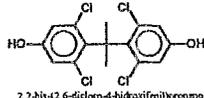
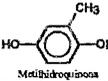
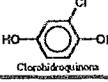
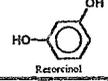
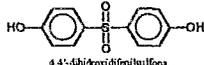
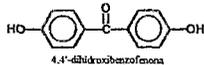
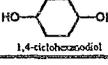
## RESULTADOS Y DISCUSION

### SINTESIS DE POLIMEROS

Se utilizaron dos rutas sintéticas para obtener polímeros que contienen fluoresceína **1** como unidades estructurales en la cadena polimérica. En el primero de ellos se utilizó la molécula de fluoresceína misma como monómero ya que contiene grupos hidroxilo y carboxilo los cuales pueden utilizarse para preparar, por la técnica de policondensación directa, un poliéster **2** que contiene fluoresceína (Esquema 1).

Las reacciones de policondensación directa de ácidos hidroxibenzoicos y de una mezcla de ácidos dicarboxílicos y bisfenoles, a través de la activación del grupo carboxilo con agentes de condensación, se han llevado a cabo con éxito limitado ya que se obtienen polímeros de bajo peso molecular debido a la dificultad de activar selectivamente los grupos carboxilo de los hidroxiaácidos y de los ácidos dicarboxílicos en la mezcla con bisfenoles. Por



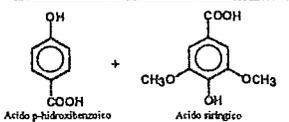
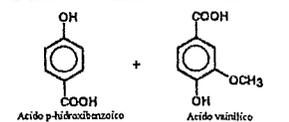
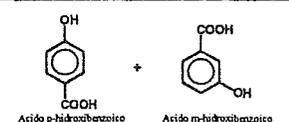
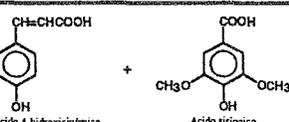
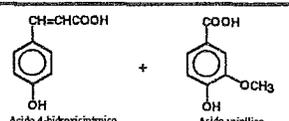
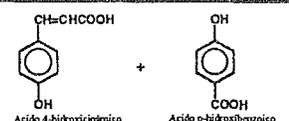
ACIDO DICARBOXILICO	BISFENOL	$\eta_{inh}$ (dl/g) <sup>1</sup>
 Acido isoftálico (AD)	 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	0.65
 Acido tereftálico (AT)	 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	0.30
AI/AT (50/50)	 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	1.39
	 2,2-bis-(2,6-dicloro-4-hidroxifenil)propano	0.69
	 Metilhidroquinona	1.13 <sup>2</sup>
	 Clorohidroquinona	0.78 <sup>2</sup>
	 Resorcinol	0.38
	 4,4'-dihidroxi difenil sulfona	0.34
	 4,4'-dihidroxi benzofona	0.25 <sup>2</sup>
	 1,4-ciclohexanodiol	0.35
	 1,4-dimetanol benceno	0.27

1. Medida en fenol/tetracloroetano 60/40 (peso) a 30 °C a una concentración de 0.5 %.
2. Medida en p-clorofenol a 45 °C a una concentración de 0.5 %.

**TABLA 1** Policondensación directa de ácidos dicarboxílicos y bisfenoles con BsCl en piridina a 120 °C

En 1983 Higashi y su grupo prepararon poliésteres aromáticos por la técnica de policondensación directa de varias combinaciones de ácidos dicarboxílicos aromáticos y bisfenoles. La reacción de policondensación se llevó acabo utilizando como agente de condensación cloruro de bencensulfonilo (BsCl) y se obtuvieron polímeros en rendimientos altos y se identificaron como poliésteres por sus espectros de infra-rojo y por su análisis elemental. En la Tabla 1 se muestran los resultados de viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) obtenidos para dichos polímeros.<sup>31</sup>

En trabajos posteriores Higashi encontró que el clorofosfato de difenilo (DPCP) es un agente de condensación eficaz para la síntesis de poliésteres aromáticos de alto peso molecular a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos y bisfenoles; sin embargo, no es tan efectivo para preparar poliésteres de alto peso molecular de ácidos hidroxibenzoicos. Este proceso de policondensación con el agente DPCP se mejoró llevando a cabo la reacción en la presencia de dimetilformamida (DMF) para preparar polímeros con peso molecular relativamente alto a partir de ácidos hidroxibenzoicos.<sup>32,33</sup> Se llevaron a cabo copolimerizaciones de varias combinaciones de ácidos hidroxibenzoicos en partes iguales bajo las condiciones más favorables encontradas para la reacción de ácido p-hidroxibenzoico y ácido siríngico, los resultados se encuentran en la Tabla 2. Se obtuvieron valores altos de viscosidad inherente y los autores los consideran, a su ver, polímeros de alto peso molecular.

MONOMERO		$\eta_{inh}(\text{dl/g})^1$
 <p>Acido p-hidroxibenzoico + Acido sirogico</p>	1.42	
 <p>Acido p-hidroxibenzoico + Acido vainilico</p>	0.73	
 <p>Acido p-hidroxibenzoico + Acido m-hidroxibenzoico</p>	0.34	
 <p>Acido 4-hidroxicinnamico + Acido sirogico</p>	2.03	
 <p>Acido 4-hidroxicinnamico + Acido vainilico</p>	2.32	
 <p>Acido 4-hidroxicinnamico + Acido p-hidroxibenzoico</p>	1.04	

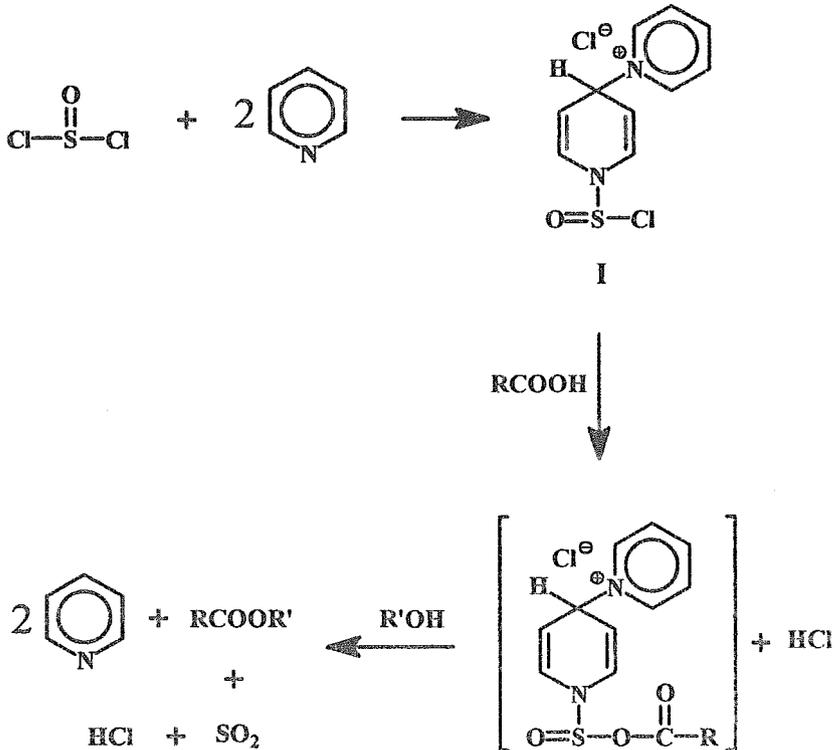
1. Medida a una concentración de 0.5 % en p-clorofenol a 50 °C.

**TABLA 2** Policondensación directa de ácidos hidroxibenzoicos con DPCP/DMF en piridina a 120 °C por 3 horas

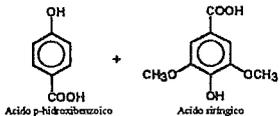
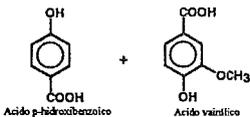
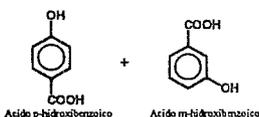
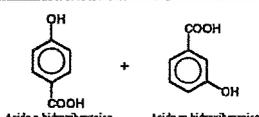
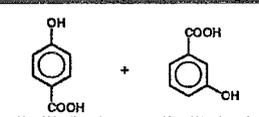
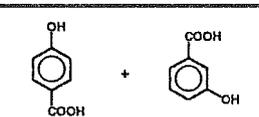
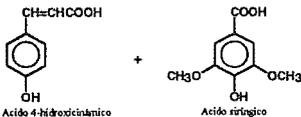
En 1986 Higashi y su grupo<sup>34</sup> demostraron que el intermediario I (Esquema 2) derivado del cloruro de tionilo y la piridina puede efectivamente activar ácidos carboxílicos para producir poliésteres de alto peso molecular a partir de ácidos dicarboxílicos y bisfenoles.

De igual manera se encontró que este mismo intermediario puede activar grupos carboxilo de ácidos hidroxibenzoicos para producir poliésteres de alto peso molecular.

Higashi encontró que cuando se tiene cloruro de tionilo en piridina y se hace reaccionar con una mezcla de ácido y fenol, el ácido se activa selectivamente para dar el benzoato en un 98 %.



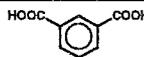
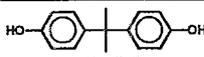
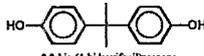
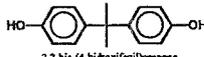
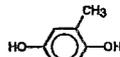
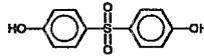
ESQUEMA 2

MONOMERO	mmol/mmol	$\eta_{inh}(\text{dl/g})^1$
 <p>Acido p-hidroxiobenzoico + Acido siríngico</p>	5/5	3.78
 <p>Acido p-hidroxiobenzoico + Acido vainílico</p>	5/5	1.61
 <p>Acido p-hidroxiobenzoico + Acido m-hidroxiobenzoico</p>	0/10	0.53
 <p>Acido p-hidroxiobenzoico + Acido m-hidroxiobenzoico</p>	5/5	1.74
 <p>Acido p-hidroxiobenzoico + Acido m-hidroxiobenzoico</p>	6/4	0.98
 <p>Acido p-hidroxiobenzoico + Acido m-hidroxiobenzoico</p>	7/3	0.40
 <p>Acido 4-hidroxicinámico + Acido siríngico</p>	5/5	insoluble

1. Medida a una concentración de 0.5 % en p-clorofenol a 50 °C.

**TABLA 3** Copolicondensaciones de varios ácidos hidroxibenzoicos con  $\text{SOCl}_2$ /Piridina a 80 °C durante 3 horas

En la Tabla 3 se muestran los resultados de viscosidades inherentes de copolicondensación de varias combinaciones de ácidos hidroxibenzoicos; estos copolímeros de viscosidad inherente alta se obtuvieron en rendimientos cuantitativos y son los mejores resultados obtenidos que aquellos cuando se utilizan otros agentes de condensación.<sup>34</sup>

ACIDO DICARBOXILICO	BISFENOL	$\eta_{inh}$ (dl/g) <sup>1</sup>
 Acido isoftálico (AI)	 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	1.48
 Acido teraftálico (AT)	 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	0.78
AI/AT (50/50)	 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano	2.00
	 Metilhidroquinona	1.89 <sup>2</sup>
	 Resorcinol	1.76
	 4,4'-dihidroxidifenilsulfona	0.94

1. Medida en fenol/tetracloroetano 60/40 (peso) a 30 °C a una concentración de 0.5 %.
2. Medida en p-clorofenol a 45 °C a una concentración de 0.5 %.

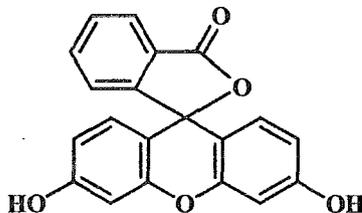
**TABLA 4** Preparación de poliésteres aromáticos por policondensación directa con  $\text{SOCl}_2$ /piridina a 80 °C durante 3 horas

Una característica importante de esta reacción promovida por el cloruro de tionilo en piridina, es que la reacción puede producir poliésteres de alto peso molecular en un proceso más simple, sin la activación inicial de los ácidos carboxílicos, en la reacción de una mezcla

de ácidos dicarboxílicos y bisfenoles. En la Tabla 4 se muestran los resultados, obtenidos por Higashi y su grupo, de viscosidad inherente para la reacción de policondensación de ácidos dicarboxílicos y bisfenoles, estos resultados son casi comparables a aquellos obtenidos por la activación inicial de los ácidos seguida por la alcoholisis con bisfenoles, sugiriendo que la reacción del intermediario I con los ácidos es selectiva y completa aun en la presencia de bisfenoles.<sup>34</sup>

Tomando en cuenta estos antecedentes, para la síntesis del polímero 2 se utilizó la técnica de polimerización directa: se lleva a cabo la reacción de policondensación de la fluoresceína con cloruro de tionilo en piridina. El polímero que se obtiene de esta reacción es de poca solubilidad probablemente debido a la rigidez de la estructura de la cadena polimérica, sin embargo es razonablemente soluble en disolventes tales como piridina.

Se determinó la viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) del polímero 2 en piridina a una concentración del 0.5 % en volumen encontrándose un valor de 0.39 dl/g, esta viscosidad sugiere que el polímero probablemente tenga un peso molecular bajo. Este resultado puede deberse quizá a la presencia de pequeñas cantidades del tautómero 4 en la fluoresceína lo cual ocasiona que la reacción de policondensación finalice.



No obstante, se pueden obtener películas transparentes de muy buena calidad preparadas a partir de una disolución de piridina las cuales resultan ser quebradizas cuando se remueven del soporte.

En un trabajo elaborado por William M. Eareckson en 1959, relacionado con la preparación de poliésteres, se demuestra que polímeros con viscosidades inherentes superiores a 0.4 dl/g forman películas fuertes y que es posible a partir de viscosidades inherentes especular acerca del peso molecular de polímeros. Es decir, se puede suponer por ejemplo que cuando un polímero tiene viscosidad inherente de 0.7 dl/g el polímeros es de peso molecular moderado y cuando un polímero tiene una viscosidad inherente superior a 1 dl/g el polímero es de peso molecular alto.<sup>35</sup>

Hay que hacer notar que el peso molecular del polímero 2 no se determinó por cromatografía de permeación en gel, (GPC), debido a que, como se mencionó anteriormente, es únicamente soluble en piridina y en nuestro laboratorio no se cuenta con columnas para este tipo de disolvente. Por otro lado, la determinación del peso molecular del polímero 2 por cromatografía de permeación en gel puede ser material para otra publicación y por el momento no contamos con el tiempo suficiente ni la infraestructura adecuada para tal objetivo.

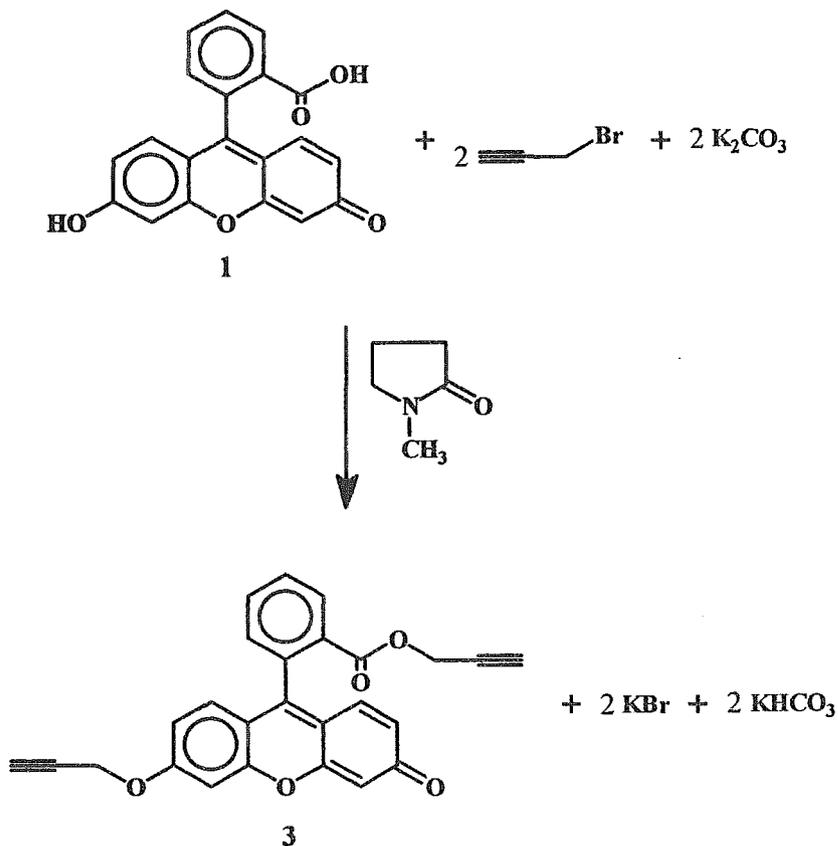
En el espectro de infrarrojo del polímero 2 las bandas de absorción a 1740 y 1640  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las señales de los grupos carbonílicos del éster y la cetona respectivamente (Espectro 4). Debido a la poca solubilidad del polímero 2 no se obtiene muy buena calidad en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C (Espectro 5), aunado a esto, la baja

intensidad de la señal correspondiente al carbono del carbonilo de la cetona ocasiona que no se aprecie con claridad ésta, la cual debe tener la señal más desplazada a bajo campo y se esperaría que apareciera entre 170 ppm y 210 ppm. No obstante, se observa una pequeña señal en 173 ppm la cual se asigna al carbonilo de la cetona; la señal que se observa en 168.82 ppm corresponde al carbonilo del éster.

El espectro de visible del polímero **2** correlaciona favorablemente con el espectro de la fluoresceína, es decir, el polímero **2** presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 460 nm y dos absorciones más de menor intensidad en 510 y 435 nm (Figura 10).

Con los datos espectroscópicos obtenidos de IR y de RMN-<sup>13</sup>C y la correspondencia del espectro de visible del polímero **2** con el espectro de visible de la fluoresceína se puede suponer que tal vez el grupo cromóforo en ambos casos es el mismo y que posiblemente se ha obtenido un polímero, a pesar de su bajo peso molecular, con unidades estructurales de fluoresceína.

La segunda ruta de síntesis de polímeros que contienen fluoresceína como parte estructural de la cadena polimérica consiste en la preparación inicial de un monómero a partir de la fluoresceína **1**. Se llevó a cabo una reacción de propargilación de la fluoresceína con bromuro de propargilo para obtener un bis-acetileno **3** que contiene fluoresceína (Esquema 3), el cual puede ser polimerizado por reacción de acoplamiento oxidativo para dar un polímero que contiene fluoresceína en la cadena polimérica (Esquema 7).



ESQUEMA 3

Los trabajos de Hay<sup>36,37,38</sup> demostraron que muchos compuestos etínicos se acoplan oxidativamente (Esquema 4) con gran rapidez en la presencia de una cantidad catalítica de complejos de aminas terciarias de cloruro de cobre (I), los cuales son solubles en una amplia

variedad de disolventes no polares, a temperatura ambiente y con un alto rendimiento cuantitativo.



#### ESQUEMA 4

Puesto que en la mayoría de los casos el rendimiento obtenido fue prácticamente cuantitativo, la oxidación de compuestos dietínicos debe producir polímeros de alto peso molecular (Esquema 5).



#### ESQUEMA 5

Debido a que la reacción de polimerización es extremadamente rápida, se obtienen fácilmente polímeros de alto peso molecular, aun cuando la reacción proceda a temperatura ambiente, y aún cuando el polímero precipite en la mezcla de reacción.<sup>36</sup>

Pesos moleculares más altos se pueden obtener con el uso del complejo N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina-CuCl (CuCl-TMEDA) como catalizador y con el incremento de la temperatura.<sup>36</sup>

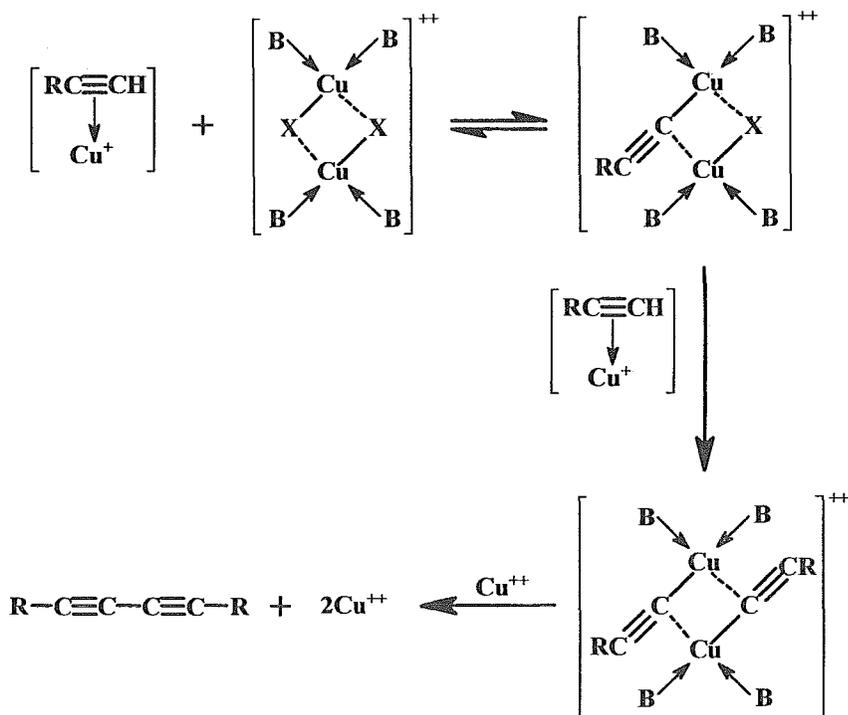
Los trabajos de Hay<sup>38</sup> también demostraron que las sales de cobre (II) son inactivas como catalizadores.

Cuando se utiliza un ligante bidentado tal como N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, la reacción procede considerablemente más rápida que, cuando se utiliza una amina diferente. Los catalizadores formados con este tipo de ligantes son particularmente atractivos ya que son solubles en muchos disolventes orgánicos. En contraste con una amina terciaria monodentada como la piridina, la reacción comunmente funciona satisfactoriamente cuando están presentes más de dos moléculas de amina por una de cobre, puesto que hay una mayor tendencia para formar acetiluros de cobre (I) insolubles a bajas concentraciones de ligantes.

A continuación se enlistan algunas de las ventajas del empleo del complejo CuCl-TMEDA:

- ^ La reacción puede llevarse a cabo en una gran variedad de disolventes orgánicos.
- ^ Se utilizan cantidades catalíticas de cloruro de cobre (I) y de la amina.
- ^ La reacción de acoplamiento puede llevarse a cabo bajo condiciones esencialmente neutras ya que se utilizan únicamente cantidades suficientes de amina para complejarse con el cobre.
- ^ Se utilizan bajas temperaturas ya que el catalizador es más activo.<sup>38</sup>

Se han propuesto varios mecanismos para la reacción de acoplamiento oxidativo. En el Esquema 6 se muestra el mecanismo más recientemente propuesto el cual explica el por qué la reacción es de segundo orden con respecto al alquino y además se descarta un mecanismo por radicales. En dicho mecanismo el agente oxidante real es el Cu<sup>2+</sup>.<sup>39</sup>



ESQUEMA 6

En el Esquema 3 se muestra la síntesis del monómero **3** a través de una reacción de propargilación de la fluoresceína con bromuro de propargilo. En este paso de reacción se obtiene el monómero bisacetilénico **3** con alto rendimiento. La estructura del monómero se confirmó por las espectroscopías de IR, RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, UV y datos de análisis elemental.

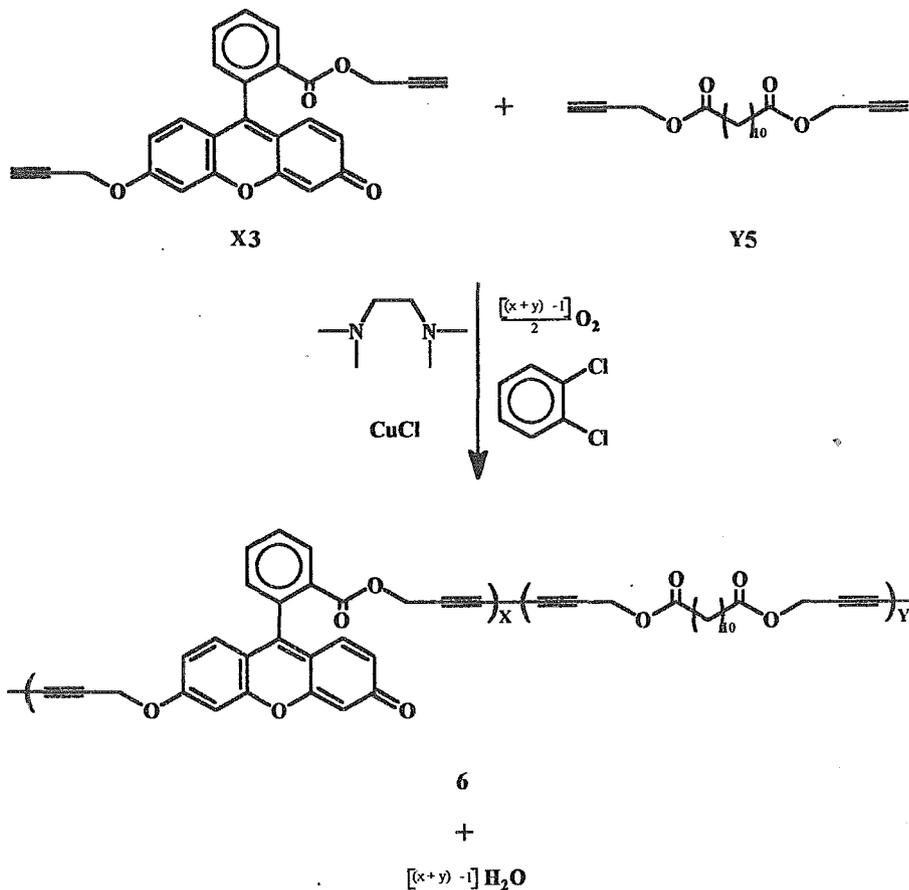
En el espectro de IR (Espectro 1) se observa una señal en 1740 cm<sup>-1</sup> que corresponde al carbonilo del éster y una señal en 1643 cm<sup>-1</sup> correspondiente al carbonilo de

la cetona. Una señal debida a la vibración longitudinal del enlace  $C\equiv C$  se observa en  $2110\text{ cm}^{-1}$  y las señales de la vibración longitudinal del enlace  $C-H$  de los grupos acetilénicos terminales se observan en  $3290$  y  $3190\text{ cm}^{-1}$ , dos grupos acetilénicos terminales diferentes, lo que se demuestra también por el espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$ .

En el espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  (Espectro 2) se observan dos tripletes debido a las señales de los protones de los grupos acetilénicos terminales en  $2.3\text{ ppm}$  y  $2.6\text{ ppm}$ . La señal a más alto campo corresponde al protón acetilénico unido al grupo  $-OAr$ , mientras que la señal a más bajo campo al protón acetilénico unido al éster; en  $4.6\text{ ppm}$  y  $4.8\text{ ppm}$  se observan dos dobletes correspondientes a los protones de los  $-CH_2-$  de las cadenas alifáticas unidos a los grupos  $-OAr$  y al éster respectivamente. Entre la región de  $6.4\text{ ppm}$  y  $8.4\text{ ppm}$  se observa un multiplete que por integración correlaciona a los 10 protones tanto olefinicos como aromáticos.

En el espectro de  $\text{RMN-}^{13}\text{C}$  (Espectro 3) se observan las señales de los carbonos de los dos grupos metilénicos de las cadenas alifáticas en  $52.86\text{ ppm}$  y  $56.13\text{ ppm}$ ; entre  $75.35\text{ ppm}$  y  $77.47\text{ ppm}$  se observan las señales de los cuatro carbonos acetilénicos. En  $164.57\text{ ppm}$  se observa una señal correspondiente al carbonilo del éster y en  $185.86\text{ ppm}$  se observa la señal del carbonilo de la cetona.

La correlación de los espectros de visible del monómero **3** y el de la fluoresceína (Figura 10) demuestran que el grupo cromóforo forma parte de dicho monómero bis-acetilénico.



ESQUEMA 7

La polimerización por acoplamiento oxidativo del monómero 3 (Esquema 7) se llevó a cabo a 75 °C en o-diclorobenceno (ODCB) en la presencia del complejo cloruro de cobre-N,N,N',N'-tetrametilenetilendiamina (CuCl-TMDA) el cual se ha probado proporciona los mejores resultados para bis-acetilenos no polares.<sup>40</sup> Sin embargo, en el caso de la

homopolimerización del monómero **3** el polímero comienza a precipitar a los pocos minutos de iniciada la polimerización. El polímero purificado de dicha reacción **6e** resultó ser insoluble en disolventes tales como cloroformo, dimetilsulfóxido, etc. Esta insolubilidad posiblemente se debe a la rigidez que presenta su estructura. Con el propósito de proporcionar solubilidad al polímero **6e** se llevó a cabo una reacción de copolimerización del monómero **3** con un monómero que tenga mayor flexibilidad en su cadena, el 1,12-dodecanato de dipropargilo<sup>30</sup> **5**. Ambos comonómeros son bis-acetilénicos y se copolimerizaron por el método de acoplamiento oxidativo en diferentes proporciones. La relación de alimentación de los comonómeros en la reacción de copolimerización se muestra en la Tabla 1. Los copolímeros **6a**, **6b** y **6c** que contienen 2, 10 y 50 % en mol del monómero **3** respectivamente resultaron ser solubles en cloroformo. El copolímero **6d** que contiene 70 % en mol del monómero **3**, al igual que el homopolímero **6e**, es insoluble tanto en cloroformo como en dimetilsulfóxido.

Copolimero	Monómero 3 (moles)	Monómero 5 (moles)	Rendimiento %
<b>6a</b>	0.02	0.98	95
<b>6b</b>	0.10	0.90	96
<b>6c</b>	0.50	0.50	96
<b>6d</b>	0.70	0.30	94
<b>6e</b>	1.00	0.0	96

**TABLA 5** Relación de alimentación de los comonómeros en la reacción de copolimerización.

Todos los copolímeros se caracterizaron por espectroscopías de IR, RMN-<sup>1</sup>H, UV, DSC y análisis elemental.

En el Espectro 6, que es el espectro de IR del copolímero **6a** se observan dos bandas de baja intensidad en 2152 cm<sup>-1</sup> y en 2262 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las señales del grupo diacetilénico -C≡C-C≡C-, una señal en 1743 cm<sup>-1</sup> y otra en 1645 cm<sup>-1</sup> correspondientes al carbonilo del éster y al carbonilo de la cetona respectivamente. Así mismo en 3500 cm<sup>-1</sup> se observa una señal aguda debida a los grupos -OH libres que no forman puentes de hidrógeno (húmedad en la muestra).

Debido a que en este copolímero existe muy baja concentración del comonomero que contiene fluoresceína en comparación con el comonomero **5** no se alcanzan a apreciar las señales correspondientes a la vibración longitudinal del enlace C-H aromático y olefínico entre 3020 cm<sup>-1</sup> y 3080 cm<sup>-1</sup>.

Los Espectros 8, 9 y 10 son los espectros de IR de los copolímeros **6b**, **6c** y **6d** respectivamente, en cada uno de ellos se observa una señal entre 3020 cm<sup>-1</sup> y 3080 cm<sup>-1</sup> debidas a la vibración longitudinal del enlace C-H olefínicos y aromáticos. Se observan las dos señales de baja intensidad del grupo diacetilénico en 2220 cm<sup>-1</sup> y en 2160 cm<sup>-1</sup>. También aparecen las dos señales de los grupos carbonílicos, en 1740 cm<sup>-1</sup> y en 1640 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los carbonilos del éster y la cetona respectivamente.

El homopolímero del monómero **3**, al cual se hace referencia como el copolímero **6e**, presenta ciertas dificultades para preparar una muestra y tomar su espectro de IR. Estas dificultades son su insolubilidad y su dificultad para moler y preparar una pastilla de buena calidad, obteniéndose únicamente muestras que presentan poca transparencia. Sin embargo en el Espectro 14 se observan las señales del grupo diacetilénico -C≡C-C≡C- en 2150 cm<sup>-1</sup> y

en  $2250\text{ cm}^{-1}$ , la señal correspondiente al carbonilo del éster en  $1728\text{ cm}^{-1}$  y la señal del grupo carbonílico de la cetona en  $1643\text{ cm}^{-1}$ .

De los espectros de infrarrojo de los copolímeros, examinando con un poco de detalle la región entre  $2100\text{ cm}^{-1}$  y  $2300\text{ cm}^{-1}$ , se puede suponer la obtención de copolímeros a partir de la reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo de los monómeros **3** y **5**. Para el caso de los monómeros únicamente se observa una señal aguda y de intensidad apreciable entre  $2110\text{ cm}^{-1}$  y  $2120\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración longitudinal del enlace  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  de acetileno terminal. Para el caso de los copolímeros donde se tiene ya el grupo diacetilénico  $\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}$  la señal que se observa para los monómeros desaparece y aparecen dos señales de baja intensidad entre  $2150\text{ cm}^{-1}$  y  $2260\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a este grupo funcional.

La caracterización por RMN- $^1\text{H}$  sólo se realizó para los copolímeros que son solubles, para los copolímeros **6a**, **6b** y **6c** que contienen 2, 10 y 50 % en mol del copolímero **3**, el copolímero **6b** se caracterizó además por RMN- $^{13}\text{C}$  para comprobar que se tienen grupos diacetilénicos  $\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}$  y no grupos acetilénicos terminales  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  en los copolímeros.

Para el copolímero **6a**, en el Espectro 7 de RMN- $^1\text{H}$  se observan: en 1.2 ppm un multiplete que nos da al integrar 16 H y que corresponden a los protones de los  $\text{-CH}_2\text{-}$  de la cadena alquílica que forman parte del comonómero **5**; en 2.2 ppm un multiplete que integra para 4 H de los protones de los  $\text{-CH}_2\text{-}$  unidos al carbono del carbonilo; en 4.7 ppm un singlete que integra para 4 H y que corresponde a los protones de los  $\text{-CH}_2\text{-}$  unidos a un oxígeno. Como consecuencia de la baja concentración del comonómero de la fluoresceína, en comparación con la concentración del comonómero **5**, no se alcanzan a observar las señales de los protones aromáticos ni de los protones olefinicos en la región de 6.4-8.4 ppm.

En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del copolímero **6b** (Espectro 11) se observan: una señal en 1.2 ppm que corresponde a 108 H de 6 -CH<sub>2</sub>- de la cadena alquímica; una señal en 1.6 ppm de los 36 H de los -CH<sub>2</sub>- de la cadena alquímica en posición β al carbonilo; una señal en 2.3 ppm de los 36 H de los -CH<sub>2</sub>- unidos directamente al carbonilo; una señal en 4.7 ppm correspondiente a 40 H de los protones de los -CH<sub>2</sub>- unidos a un oxígeno; entre 6.4 ppm y 8.4 ppm se observa un multiplete que corresponde a los 10 H tanto aromáticos como olefinicos de la fluoresceína.

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del copolímero **6b** (Espectro 12) se observa una señal en 172.86 ppm la cual se asigna al carbonilo del éster; entre la región de 100 ppm y 136 ppm se observa un conjunto de señales que corresponden a los carbonos del núcleo de la fluoresceína; se observan: una señal en 73.69 ppm debida al carbono externo del grupo diacetilénico y una señal en 70.18 ppm debida al carbono interno; una señal en 51.98 ppm del -CH<sub>2</sub>- unido al éster; una señal en 33.88 ppm del -CH<sub>2</sub>- α al carbonilo; una señal en 24.71 ppm del -CH<sub>2</sub>- β al carbonilo; un multiplete en 29.10 ppm de los -CH<sub>2</sub>- restantes de la cadena alquímica del comonomero **5**.

Para el copolímero **6c** en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Espectro 13) se observan: en 1.2 ppm un multiplete que integra para 16 H y que corresponde a los -CH<sub>2</sub>- de la cadena alquímica; un multiplete en 2.2 ppm que integra para 4 H de los -CH<sub>2</sub>- unidos al carbonilo; un singulete 4.7 ppm que integra para 4H de los -CH<sub>2</sub>- unidos a un oxígeno; un multiplete en la región de 6.4-8.4 ppm que integra para 10 H y que corresponden a los protones olefinicos y aromáticos.

De los datos obtenidos de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los copolímeros que son solubles, **6a**, **6b**, **6c**, y del espectro de RMN-<sup>13</sup>C del copolímero **6b** se puede suponer nuevamente que los productos obtenidos de la reacción de polimerización por acoplamiento

oxidativo son probablemente copolímeros y no homopolímeros. En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero **3**, en la región de 2.3-2.6 ppm se observan dos tripletes que corresponden a los protones de los grupos acetilénicos terminales, para el monómero **5** en 2.2 ppm se observa un triplete para el protón acetilénico terminal,<sup>30</sup> para el caso de los copolímeros estos tripletes desaparecen. En la región de 4.6-4.8 ppm para el monómero **3**, se observan dos dobletes correspondientes a los protones de los -CH<sub>2</sub>- del grupo propargílico y para el monómero **5**<sup>30</sup> se observa un doblete en 4.3 ppm de los protones del -CH<sub>2</sub>- del grupo propargílico, para el caso en que se tiene el copolímero estos dobletes desaparecen y sólo se observa un singulete en 4.7 ppm. Otro dato que puede ayudar a demostrar que se obtuvieron copolímeros es el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del copolímero **6b**, en donde se observan únicamente dos señales entre 70 y 74 ppm que corresponden a los carbonos del grupo diacetilénico, por otra parte, en el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del comonómero **3** se observan cuatro señales entre 76 y 78 ppm correspondientes a los carbonos de los grupos acetilénicos terminales. Además, se encuentra el hecho de que para el caso de la homopolimerización del monómero **3** el polímero es insoluble en el medio de reacción y comienza a precipitar a los pocos minutos de iniciada la polimerización, cosa que no sucede con los copolímeros **6a**, **6b** y **6c**.

En la Tabla 3 se encuentran los valores de  $\eta_{inh} = 0.67, 0.59$  y  $0.51$  dl/g para los copolímeros **6a**, **6b** y **6c** respectivamente, los cuales se obtuvieron para disoluciones de los copolímeros en cloroformo a una concentración de 0.005 g/ml y a 25 °C.

No se determinó el peso molecular por GPC de los polímeros sintetizados porque no se contaba en el momento con columnas adecuadas para dicha determinación. Pensamos, además, que esto puede ser buen material para otra futura publicación.

Tampoco se determinaron los pesos moleculares de polímeros por el método de dispersión de luz, por la razón de que la molécula de la fluoresceína siendo luminiscente puede interferir con dicho método.

La composición de los copolímeros se determinó tanto por análisis elemental (Tabla 2) como por espectroscopía de IR (Tabla 3).

En la espectroscopía de absorción todas las medidas cuantitativas se basan en la relación fundamental entre absorbancia, longitud de paso óptico y concentración. Esta relación es comunmente llamada Ley de Beer y se expresa por la siguiente ecuación:

$$A(\nu) = a(\nu)bc$$

De acuerdo a la ecuación anterior, la absorbancia a frecuencia  $\nu$ ,  $A(\nu)$ , es proporcional al producto de la longitud de paso óptico del rayo de infrarrojo a través de la muestra,  $b$ , y la concentración de la muestra,  $c$ . La constante de proporcionalidad se representa en la ecuación por  $a(\nu)$ . Esta constante es la absorptividad de la muestra que es analizada a la frecuencia  $\nu$  y es una medida de la habilidad de la sustancia para absorber radiación de infrarrojo a esa frecuencia y convertirla a energía vibracional molecular.<sup>41,42,43</sup>

Para determinar la composición de los copolímeros mediante el uso de la espectroscopía de IR se utilizó la banda de absorción de  $1640 \text{ cm}^{-1}$  que es una señal intensa y corresponde al carbonilo de la cetona. Se utilizó el copolímero **6e** como referencia para el cual tenemos según la ley de Beer:

$$A_o = aboco$$

para cualquiera de los otros polímeros se tiene

$$A_x = ab_x c_x$$

dividiendo las dos ecuaciones y puesto que de los espectros de IR se obtienen los valores de  $A_o$  y  $A_x$ , suponiendo el coeficiente de absorptividad igual para todos los copolímeros, los valores de  $b_o$  y  $b_x$  son los espesores de las pastillas utilizadas para obtener los espectros de IR, los cuales se determinaron con un vernier y el valor de  $c_o$  se conoce pues es el valor de referencia ya que se utilizó el polímero que contiene 100 % del monómero 3 se tiene:

$$c_x = \frac{c_o b_o A_x}{b_x A_o}$$

y apartir del valor de  $c_x$  es posible determinar la composición de los copolímeros.

Copolímero	Calculado para (C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> -(C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> (%)	% encontrado
<b>6a</b>	x = 0.02    C = 71.21 y = 0.98    H = 7.77	C = 70.98 H = 7.83
<b>6b</b>	x = 0.10    C = 71.80 y = 0.90    H = 7.32	C = 71.93 H = 7.21
<b>6c</b>	x = 0.50    C = 74.36 y = 0.50    H = 5.35	C = 73.99 H = 5.41
<b>6d</b>	x = 0.70    C = 75.44 y = 0.30    H = 4.53	C = 75.81 H = 4.33
<b>6e</b>	x = 1.00    C = 76.84 y = 0.0     H = 3.45	C = 76.88 H = 3.27

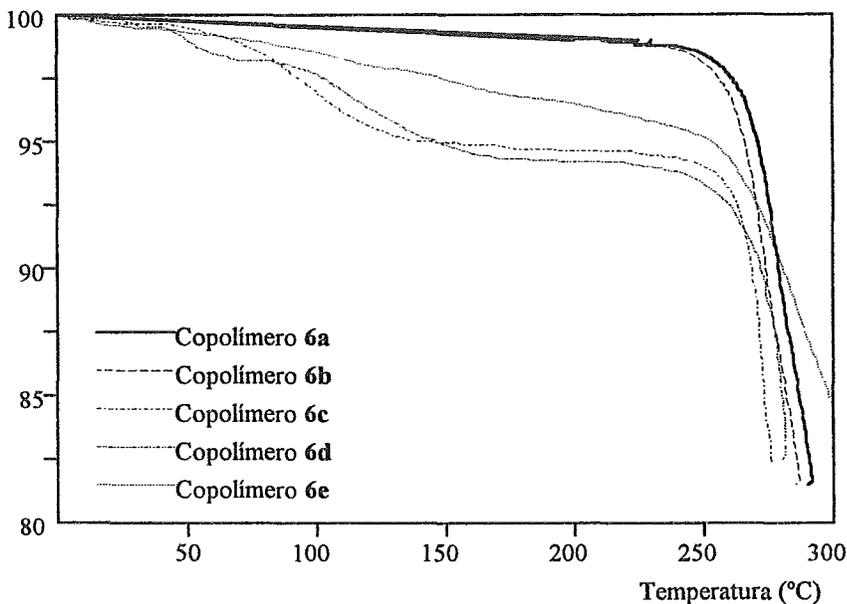
**TABLA 6** Datos de análisis elemental de los copolímeros 6a-6e.

Polímero	Composición de alimentación 3/5 (% en mol)	Composición de copolímeros encontrada 3/5 (% en mol)	$\eta_{inh}$ (dl/g)
<b>6a</b>	2/98	2.5/97.5	0.67
<b>6b</b>	10/90	11/89	0.59
<b>6c</b>	50/50	49/51	0.51
<b>6d</b>	70/30	69/31	-
<b>6e</b>	100/0		-

**TABLA 7** Composición calculada por IR y viscosidad inherente de los copolímeros 6a-6e.

## PROPIEDADES TERMICAS

En la Figura 7 se muestran los termogramas de TGA para los copolímeros **6a-6b**. Todos los polímeros presentan una temperatura de descomposición alrededor de 265 °C. Para el caso de los polímeros **6c**, **6d** y **6e** se observa ligera pérdida entre 70 y 150 °C debido probablemente a disolvente y/o humedad en la muestra.



**FIG. 7** Termogramas de TGA de los copolímeros **6a-6e**.

En la Figura 8 se muestran las curvas de DSC para todos los polímeros sintetizados. El polímero **2** tiene una  $T_g$  alrededor de 250 °C. Los copolímeros **6a-6d** muestran curvas de DSC más complicadas. Los copolímeros **6a 6b** presentan una endoterma correspondiente a

su temperatura de fusión en 81.7 °C y en 76.8 °C respectivamente. Los copolímeros **6c**, **6d** y **6e** no presentan una endoterma correspondiente a su temperatura de fusión debido posiblemente al enriquecimiento de la cadena polimérica con el monómero rígido **3**. Debe hacerse notar que el homopolímero sintetizado a partir del monómero **5** tiene una temperatura de fusión de 84 °C<sup>30</sup>, esta temperatura es más alta que la que presentan los copolímeros **6a** y **6b**, por su parte la fluoresceína tiene una temperatura de fusión de 320 °C.

Los copolímeros **6a**, **6b**, **6c** y **6d** presentan una exoterma a baja temperatura, entre 135-170 °C y una a mayor temperatura, alrededor de 190-210 °C. El polímero **6e** muestra únicamente la exoterma de mayor temperatura alrededor de 210 °C. El origen de la exoterma a baja temperatura se estudió por espectroscopía de IR utilizando el copolímero **6c**, en donde la exoterma es más pronunciada.

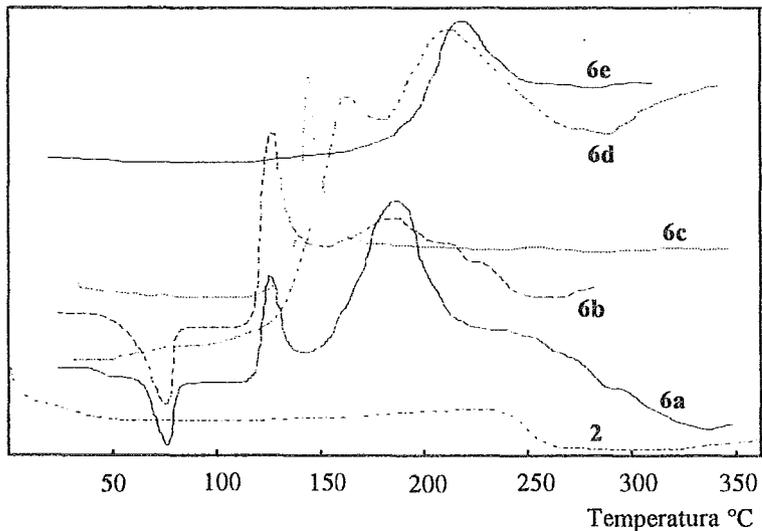


FIG. 8 Curvas de DSC de los polímeros sintetizados

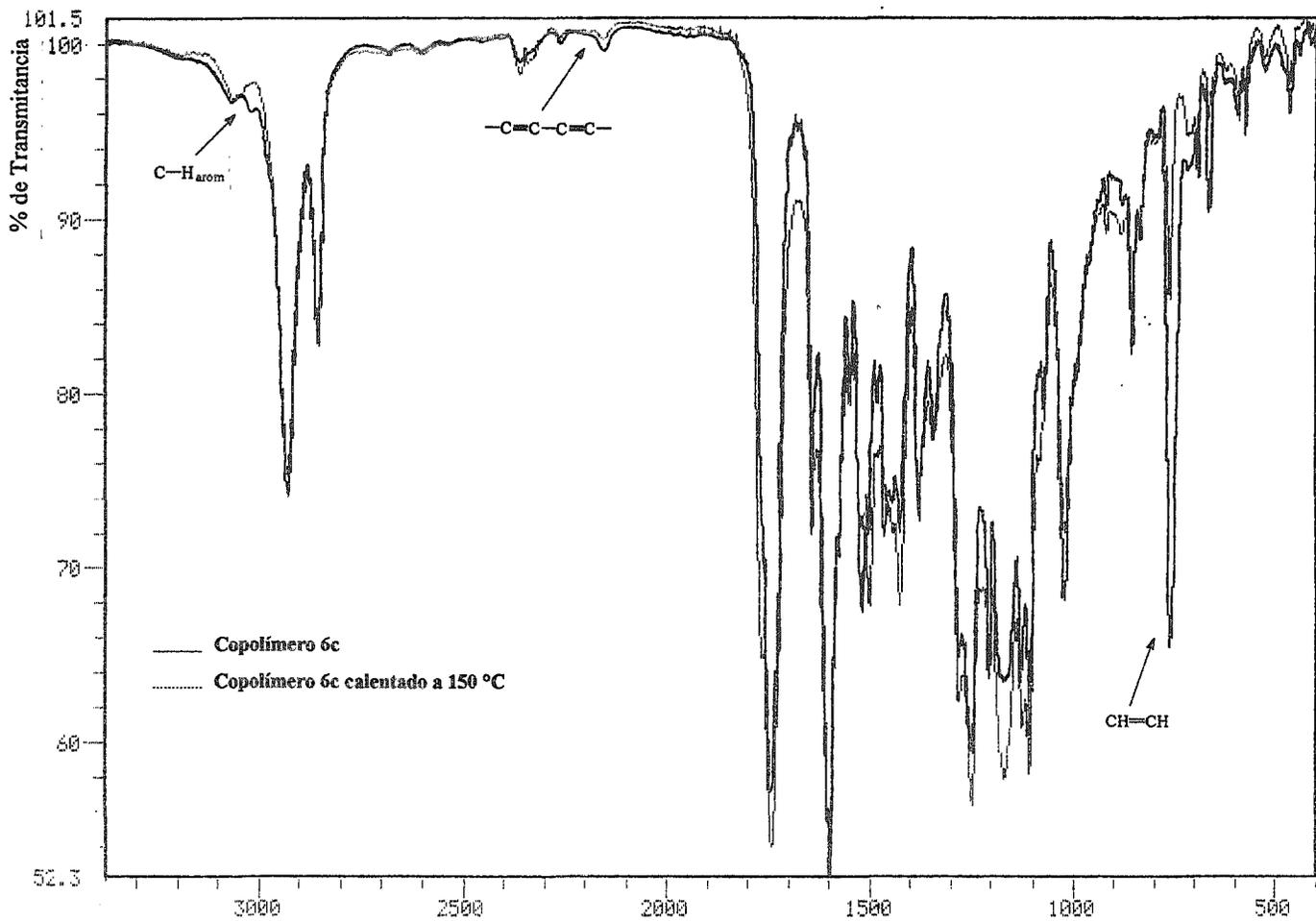


FIG. 9 Espectros de IR del copolímero 6c antes y después del calentamiento a 150 °C.

Número de onda

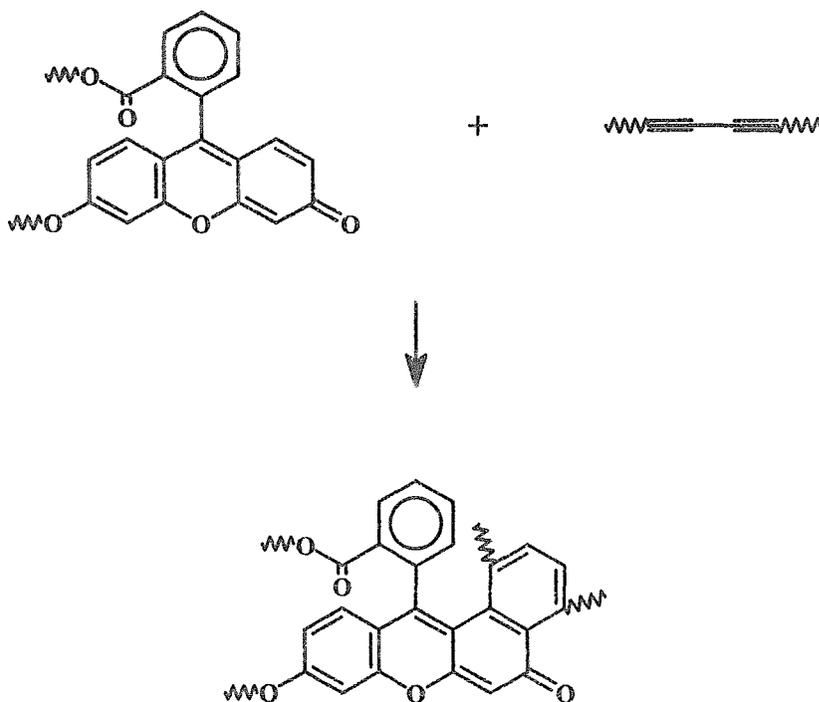
Cuando se calentó el copolímero a 150 °C, la región entre las dos exotermas, las bandas de absorción en 2220  $\text{cm}^{-1}$  y 2160  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al alargamiento de los grupos diacetilénicos ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) presentan una ligera disminución en su intensidad. Similarmente a lo ocurrido con las bandas de alargamiento de los grupos diacetilénicos, la banda de absorción a 750  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de deformación fuera del plano del doble enlace *cis* sustituido ( $-\text{HC}=\text{CH}-$ ) que forma parte de uno de los anillos de la molécula de la fluoresceína, también presenta una disminución en su intensidad cuando la muestra se calienta a 150 °C. Al mismo tiempo se observa un ligero aumento en la intensidad del alargamiento del enlace C-H aromático alrededor de 3050  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 9). Tomando en consideración estos datos espectroscópicos se sugirió que posiblemente una reacción de ciclización, la cual se muestra en el Esquema 8, se está llevando a cabo en el intervalo de temperatura de 135-170 °C. Se hace esta suposición teniendo en cuenta el antecedente de que un grupo diacetilénico puede formar ciclos como pirroles y tiofenos.<sup>44</sup> Por otra parte, en un trabajo publicado por Pontrelli<sup>45</sup> se demuestra que cuando una mezcla de diacetileno y propileno se irradia con una lámpara de mercurio (2537 Å), se obtiene tolueno como resultado de una reacción de ciclización, así mismo cuando se irradia una mezcla de diacetileno y 1-buteno se obtiene etilbenceno.

Con los datos con que se dispone no es posible especificar como se lleva a cabo esta reacción, únicamente podemos decir que puede estar ocurriendo una reacción de ciclización.

Continuando con el calentamiento hasta 210 °C las bandas de absorción a 2220 y 2160  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento de los grupos diacetilénicos desaparece completamente, por consiguiente la exoterma a alta temperatura puede ser el resultado de la polimerización térmica cruzada del resto de los grupos diacetilénicos. El máximo de la exoterma a baja temperatura sufre un cambio hacia la región de alta temperatura conforme la relación del comonomero 3 se incrementa. En el caso del homopolímero 6e la exoterma a

baja temperatura coincide con la exoterma a alta temperatura. Esto quizá se deba a que, para que la reacción de ciclización ocurra con el homopolímero 6e el cual es un polímero muy rígido, es necesario mayor temperatura que la que necesitan los polímeros más flexibles y por ésta razón la reacción de ciclización ocurre a la temperatura en la cual ocurre también la reacción de polimerización térmica cruzada de los grupos diacetilénicos.

La razón para que la exoterma a baja temperatura se desplace a mayor temperatura tal vez pueda explicarse por el aumento en la rigidez de la cadena polimérica a medida que se va incrementando la relación del comonomero 3.



ESQUEMA 8

## DIFRACCION DE RAYOS X

El grado de cristalinidad de los polímeros sintetizados se determinó utilizando el programa SOCABIM V. 3.0 1991. Dicho programa mediante el cálculo de áreas de los espectros de difracción de rayos X determina el grado de cristalinidad de cada muestra.

De acuerdo con los datos de difracción de rayos X, el polímero 2 presenta una estructura casi totalmente amorfa, el grado de cristalinidad determinado es de 3.3 %. Los copolímeros 6a-6e, que contienen grupos diacetilénicos son más cristalinos que el polímero 2, el grado de cristalinidad de estos copolímeros se muestra en la Tabla 4.

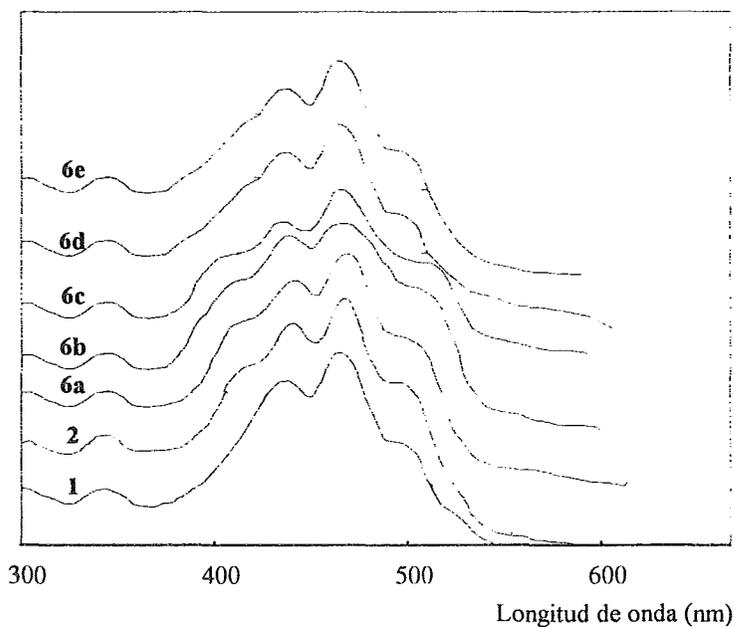
Copolímero	6a	6b	6c	6d	6e
Grado de cristalinidad (%)	33.2	32.5	11.9	24.3	14.7

**TABLA 8** Grado de cristalinidad de los copolímeros 6a-6e

Existe una tendencia regular en la disminución del grado de cristalinidad conforme la relación de comonomeros alcanza una equimolaridad, lo cual es característico de los copolímeros al azar. Esta tendencia se rompe al pasar del polímero 6c al polímero 6d lo cual se debe a una gran diferencia en la rigidez de los comonomeros 3 y 5. Debe hacerse notar que para aplicaciones ópticas los materiales presumiblemente amorfos tienen una ventaja sobre los materiales presumiblemente cristalinos debido a la mucho mayor transparencia de los amorfos.

## PROPIEDADES LUMINISCENTES

La Figura 10 muestra los espectros de absorción de visible de los polímeros sintetizados. Todos los polímeros muestran bandas de absorción idénticas en la región del visible, debido a la presencia del cromóforo de la fluoresceína en cada uno de ellos.



**FIG. 10** Espectros de absorción de visible de los polímeros sintetizados

En la Figura 11 se muestran los espectros de luminiscencia del polímero 2 y de los copolímeros 6a, 6b y 6c. Para los copolímeros, las determinaciones de luminiscencia se

realizaron en disoluciones a una concentración de  $10^{-3}$  mol/ml utilizando cloroformo como disolvente, para el polímero **2** la determinación se realizó a la misma concentración pero utilizando piridina como disolvente. En la región de 400-500 nm se puede observar un hombro que tal vez se deba a la reabsorción de la luz emitida por la parte correspondiente al cromóforo de la fluoresceína. Las características del espectro de luminiscencia dependen de la concentración de las moléculas de fluoresceína en la cadena polimérica. Así, el espectro del copolímero **6a** en el que la concentración del comonomero que contiene al cromóforo de la fluoresceína es de 2 % en mol, muestra únicamente un máximo a 544 nm, mientras que el espectro de los copolímeros **6b** y **6c** muestran un máximo adicional en la región a mayor longitud de onda, en 560 y 588 nm respectivamente.

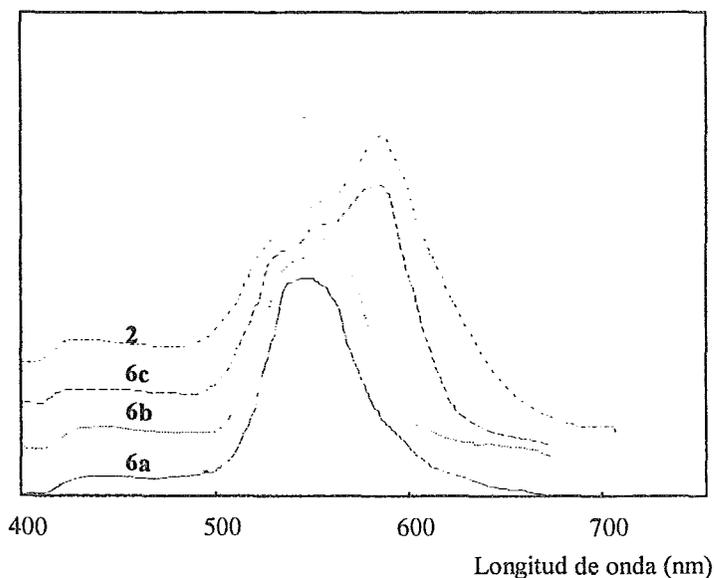


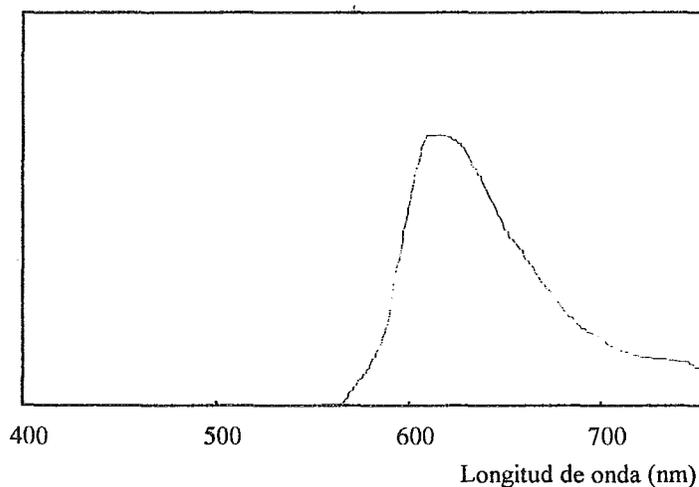
FIG. 11 Espectros de luminiscencia en disolución

En el caso del copolímero **6a** la parte cromófora tiene mayor separación debido a su baja concentración en la cadena polimérica y el espectro de luminiscencia presenta las características de un espectro de un cromóforo aislado. En el caso de los copolímeros **6b** y **6c** (especialmente **6c** el cual tiene mucho mayor concentración de los grupos cromóforos) las partes correspondientes a la fluoresceína pueden interactuar una con otra en la cadena polimérica. Las bandas a mayor longitud de onda en el espectro de luminiscencia de los copolímeros **6b** y **6c** pueden tener su origen en la luminiscencia debida a la formación de excímero. Cuando se irradia el polímero se obtiene una entidad excitada  $A^*$  correspondiente a la parte del cromóforo de la cadena polimérica, la cual puede interactuar con otro cromóforo en el estado base  $A$  de la misma cadena formandose así un excímero  $(AA)^*$ . Este excímero emite radiación a mayor longitud de onda de la que lo hace la parte del cromóforo sin complejar  $A^*$ .<sup>4,6,7</sup>



También se midió la luminiscencia de los copolímeros **6a-6e** y del polímero **2** en forma de películas. El máximo en el espectro de luminiscencia de las películas sufre un cambio a mayor longitud de onda de 30-50 nm, comparado con los espectros de los copolímeros en solución y la posición del máximo no depende de la composición de los mismos. Todos los copolímeros presentan un espectro de luminiscencia similar y tienen un máximo de emisión alrededor de 610 nm. Un ejemplo del espectro de luminiscencia en una película, se muestra en la Figura 12 para el copolímero **6c**. Este cambio del máximo de emisión a mayor longitud de onda en estado sólido tal vez se deba a la diferencia en la energía de polarización de los estados  $S_0$  y  $S_1$  de la parte correspondiente a la fluoresceína. Esto significa que la estabilización del estado  $S_1$  en el estado sólido es mayor que en el

estado  $S_0$  debido a la mayor polarizabilidad del primero, lo cual lleva a una disminución en la energía de transición  $S_0 \leftrightarrow S_1$ , comparada con la energía de transición en solución, y a un desplazamiento a mayor longitud de onda del máximo de luminiscencia.



**FIG. 12** Espectro de luminiscencia en película del copolímero 6c

## SUSCEPTIBILIDAD OPTICA NO LINEAL

Los valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$  para los polímeros con los que es posible preparar películas transparentes se determinaron por la técnica de mezcla de cuatro ondas degeneradas (DFWM por sus siglas en inglés).

En un proceso DFWM se presenta una interacción entre tres rayos distinguibles por su dirección de propagación y/o polarización, pero todos de la misma frecuencia, para generar un cuarto rayo de la misma frecuencia pero con diferente dirección de propagación. La expresión para la polarización no lineal inducida correspondiente al campo generado es:<sup>8,11</sup>

$$P_i(\omega) = \chi^{(3)}_{ijkl}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l^*(\omega)$$

Esta ecuación se resuelve bajo la suposición de ciertas consideraciones matemáticas.

El proceso de mezcla de cuatro ondas degeneradas tiene contribución tanto de la parte real como de la parte imaginaria de  $\chi^{(3)}$ . Este es un método conveniente para medir tanto no linealidades dinámicas como electrónicas y para obtener el tiempo de respuesta.<sup>11</sup>

En esta técnica es muy importante seleccionar la fuente del laser. Es posible que se presenten no linealidades dinámicas y aún una débil absorción puede dar como resultado una no linealidad térmica dominante (cambio en el índice de refracción térmicamente inducido). Esto sucede con frecuencia cuando se utilizan pulsos largos del laser (del orden de los nanosegundos). Si se van a medir susceptibilidades electrónicas se deberán utilizar pulsos del orden de picosegundos.<sup>11</sup>

En el método DFWM se utiliza un laser Nd:YAG operado a una determinada longitud de onda con pulsos del orden de picosegundos. Mediante el uso de espejos y cristales que dividen el rayo laser, se generan tres rayos de intensidades  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  con frecuencias  $\omega$ ,  $\omega$  y  $-\omega$  respectivamente, los cuales se hacen incidir sobre la muestra; de esta interacción se genera un rayo más de intensidad  $I_4$  de frecuencia  $-\omega$ . La intensidad de esta señal se mide y se compara con una referencia de  $CS_2$ . En el caso de muestras no absorbentes los valores de  $\chi^{(3)}$  se obtienen utilizando la siguiente ecuación:<sup>8,11</sup>

$$\frac{\chi_{\text{muestra}}^{(3)}}{\chi_{\text{CS}_2}^{(3)}} = \left( \frac{n_{\text{muestra}}^0}{n_{\text{CS}_2}^0} \right)^2 \frac{l_{\text{CS}_2}}{l_{\text{muestra}}} \left( \frac{I_{\text{muestra}}}{I_{\text{CS}_2}} \right)^{1/2}$$

en donde  $n_{\text{muestra}}^0$  y  $n_{\text{CS}_2}^0$  son los índices de refracción lineal de la muestra y de  $\text{CS}_2$ ;  $l_{\text{CS}_2}$  y  $l_{\text{muestra}}$  son la longitud de la trayectoria de los dos medios.  $I_{\text{muestra}}$  e  $I_{\text{CS}_2}$  son las señales de DFWM de la muestra y de  $\text{CS}_2$  respectivamente.<sup>8,11</sup> Para emplear la ecuación anterior, se usan los ángulos más pequeños entre los rayos 1 y 3 y las muestras deben ser lo más delgadas posibles, lo que permite detectar con mayor facilidad las señales. Para muestras en la forma de películas delgadas, se utilizan referencias de  $\text{CS}_2$  con espesor  $< 100 \mu\text{m}$ . Para muestras sólidas y muestras en disoluciones diluidas que presentan baja intensidad en las señales de DFWM, se recomienda utilizar referencias diferentes que tengan valores bajos de  $\chi^{(3)}$ . Por ejemplo, para muestras en disolución se recomienda como el mejor material de referencia al  $\text{CCl}_4$ .<sup>8</sup>

Para una muestra absorbente se debe incluir un factor exponencial que considere esa pérdida:

$$\frac{\chi_{\text{muestra}}^{(3)}}{\chi_{\text{CS}_2}^{(3)}} = \left( \frac{n_{\text{muestra}}^0}{n_{\text{CS}_2}^0} \right)^2 \frac{l_{\text{CS}_2}}{l_{\text{muestra}}} \left( \frac{I_{\text{muestra}}}{I_{\text{CS}_2}} \right)^{1/2} \frac{\alpha l_{\text{muestra}}}{\exp(-\alpha l_{\text{muestra}}/2)(1-\exp(-\alpha l_{\text{muestra}}))}$$

En la ecuación anterior  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal. Se asume que que la referencia de  $\text{CS}_2$  no es absorbente en la longitud de onda de estudio.<sup>8</sup>

Aunque en algunos casos y con ciertos lasers es necesario un enfoque del rayo, en general se pueden observar señales ópticas con fase conjugada sin enfocar. Esto significa que se encuentran pocos problemas con la descomposición y la fotodegradación de las

moléculas orgánicas, ésto se debe a que se utilizan energías más bajas en comparación con el método de la generación del tercer armónico.<sup>11</sup>

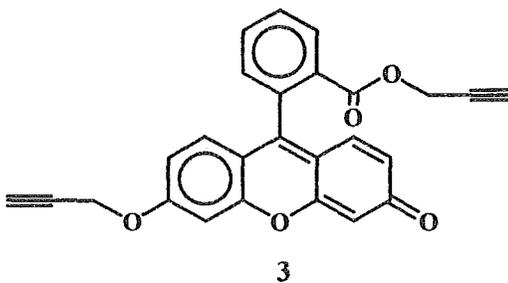
Los valores de  $\chi^{(3)}$  que se muestran en la Tabla 5 se obtuvieron a una frecuencia de 532 nm, entre las regiones absorbente y no absorbente de las muestras. Estos valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden y el hecho de que con estos polímeros se pueden preparar películas de buena calidad óptica, hacen que dichos polímeros tengan posibilidad de aplicarse en el campo de la óptica no lineal.

Polímero	2	6a	6b	6c
$\chi^{(3)}$	$4.10 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-11}$	$5.4 \times 10^{-13}$	$2.1 \times 10^{-10}$

**TABLA 9** Valores de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$

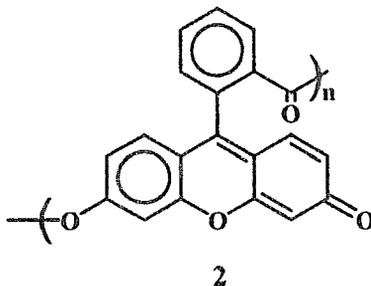
## 5 CONCLUSIONES

⇒ A través de una reacción de propargilación de la fluoresceína se sintetizó un nuevo monómero bis-acetileno **3**:

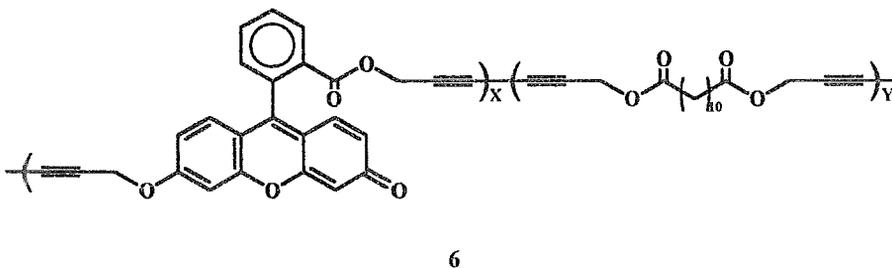


⇒ Mediante la técnica de policondensación directa de la fluoresceína se sintetizó un nuevo poliéster **2**, soluble en piridina, en el cual se comprobó, mediante espectroscopia de FTIR y

RMN- $^{13}\text{C}$ , la presencia de unidades estructurales de la molécula de la fluoresceína en la cadena polimérica:



⇒ El homopolímero sintetizado por la reacción de acoplamiento oxidativo del monómero 3 resultó ser insoluble. Para proporcionar solubilidad a dicho polímero, se realizó una reacción de copolimerización, por el mismo método de acoplamiento oxidativo, del monómero 3 con el comonómero bis-acetilénico 5, el cual es un monómero flexible:



⇒ La reacción de copolimerización se llevó a cabo con diferentes proporciones del comonómero 3: 2, 10, 50, 70 y 100 % en mol, dando como resultado los copolímeros 6a, 6b, 6c, 6d y 6e respectivamente. Los copolímeros 6a, 6b y 6c presentaron solubilidad en cloroformo.

⇒ La obtención de copolímeros se confirmó mediante la espectroscopia de FITR, en donde los monómeros presentan únicamente una señal aguda y de intensidad apreciable entre 2110 y 2120  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración longitudinal del enlace acetileno terminal  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , en los copolímeros esta señal desaparece y aparecen dos señales de baja intensidad entre 2150 y 2260  $\text{cm}^{-1}$  debido a la vibración longitudinal del grupo diacetilénico  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ .

La obtención de copolímeros también se confirmó mediante la espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  en donde se observan para los monómeros, en la región de 2.2-2.6 ppm, dos tripletes que corresponden a los protones de los acetilenos terminales, los copolímeros no presentan más estas señales. Otro dato adicional se observa en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del copolímero **6b**, para el cual se observan únicamente dos señales debidas al grupo diacetilénico entre 70 y 74 ppm, mientras que en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del monómero se observan cuatro señales correspondientes a los grupos acetilénicos terminales.

⇒ Todos los polímeros sintetizados resultaron semicristalinos.

⇒ Únicamente los copolímeros **6a** y **6b** mostraron una endoterma en sus termogramas de DSC correspondiente a su temperatura de fusión.

⇒ Los grupos diacetilenos de los copolímeros **6a-6e** sufren una reacción de ciclización con la molécula de la fluoresceína a una temperatura por arriba de 140 °C.

⇒ Todos los polímeros sintetizados mostraron luminiscencia, tanto en estado sólido como en disolución. En disolución, debido probablemente a la formación del excímero, la posición del máximo de luminiscencia depende de la proporción del monómero que contiene a la molécula de la fluoresceína en la cadena polimérica. El máximo de luminiscencia en estado

sólido sufre un cambio a mayor longitud de onda de 30-50 nm comparado con el máximo de luminiscencia en solución, debido a la diferencia en la energía de polarización entre el estado sólido y en disolución.

⇒ El polímero 2 y los copolímeros 6a, 6b y 6c, con los cuales es posible preparar películas de buena calidad óptica, resultan ser buenos candidatos para utilizarse en aplicaciones tecnológicas de acuerdo con los valores obtenidos de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ).

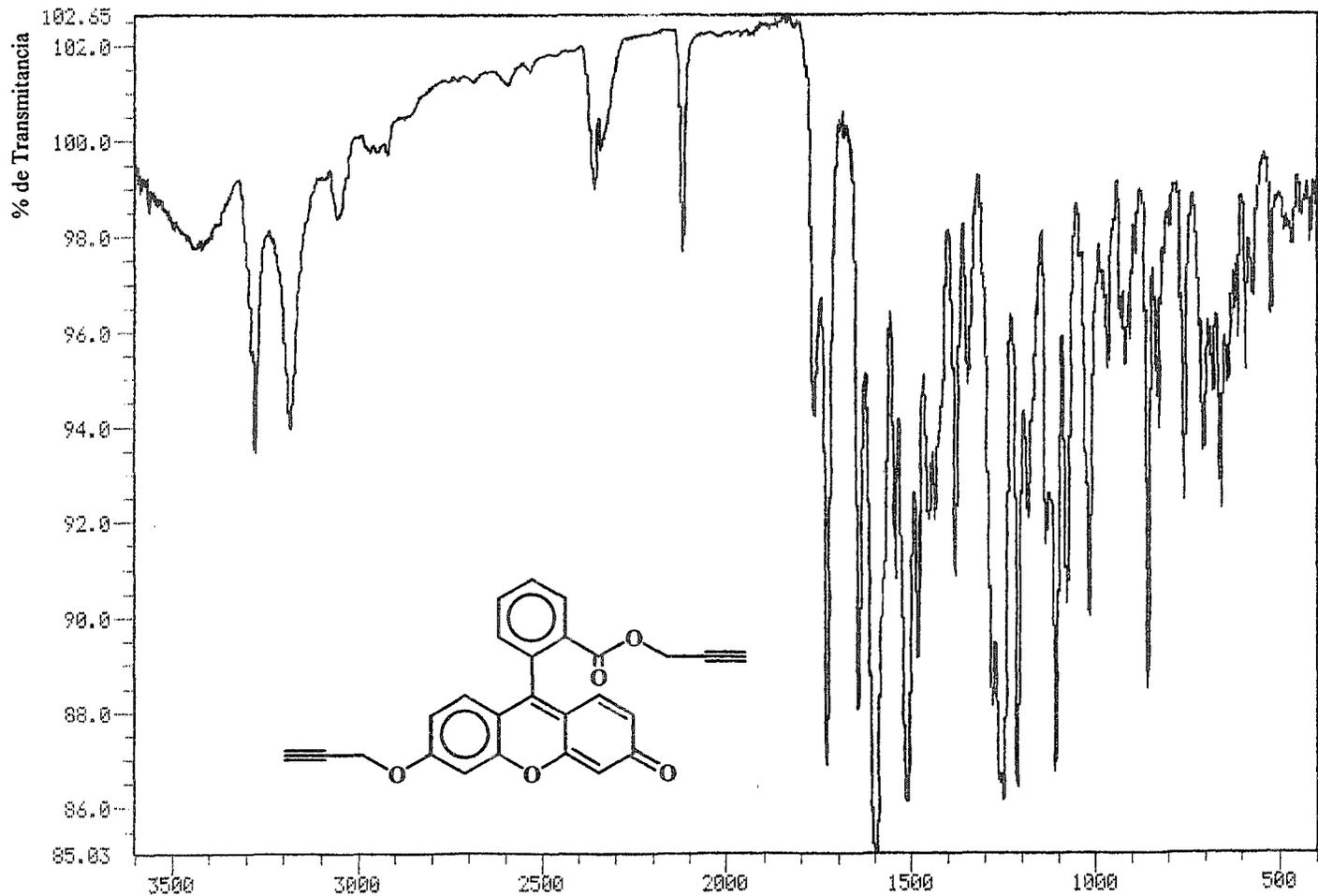


D. I. M. F. C. A.  
D. S. P. S.

## BIBLIOGRAFIA

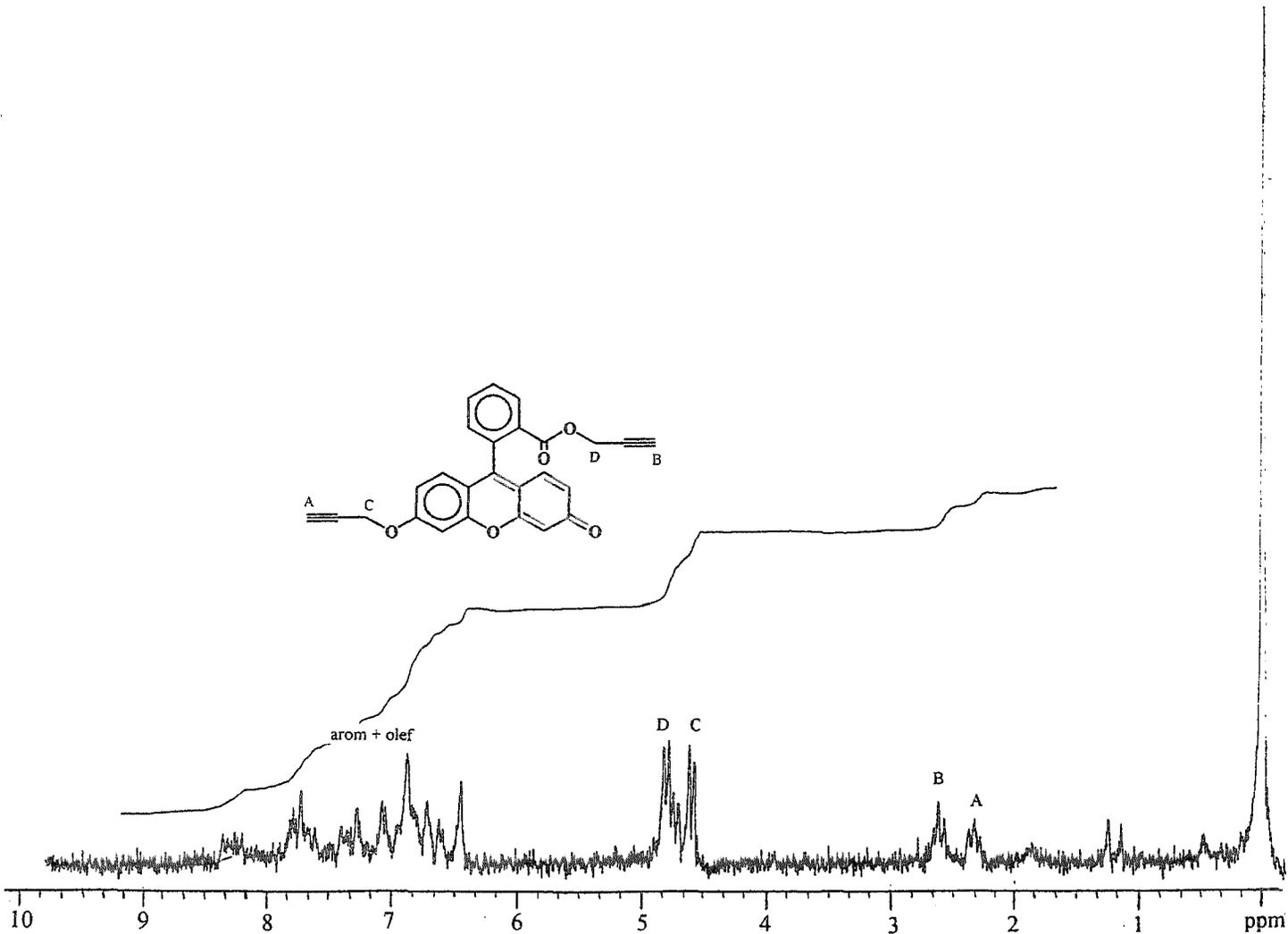
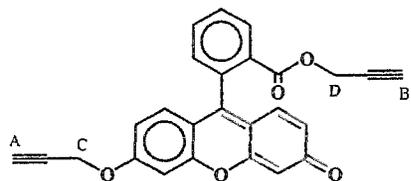
1. David Philips-Ed. *Polimer Photophysics*. Chapman and Hall, New York, (1985).
2. Dharia J.R. et al. *Macromolecules*, **27**, 5167, (1994).
3. Kramer M.A. *Phys. Rev. A*, **34**, 2026, (1986).
4. Ghiggino K.P., Roberts A.J. and Phillips D. *Adv. Polym. Sci.* **40**, 71, (1981).
5. Webber S.E. *Chem. Rev.* **90**, 1469, (1990).
6. Guilbault G.G. *Practical Fluorescence*. Marcel Dekker, New York, (1973).
7. Rabek J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. Wiley, New York, (1980).
8. Prasad N.P. and Williams J.D. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymer*. Wiley, New York, (1991).
9. Harper P. and Wherrett B.S. *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, (1977).
10. Nalwa H.S. *Adv. Mater.* **5**, 341, (1993).
11. Brédas J.L. et al. *Chem Rev.* **94**, 243, (1994).
12. Williams J.D. *Angew Chem Int Ed Engl.* **23**, 690, (1984).
13. Matsuo S. et al. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **32**, 1071, (1994).

38. Hay A.S. *J. Org. Chem.* **27**, 3320, (1962).
39. Viehe H.G. Ed. *Chemistry of Acetylenes* Marcel Dekker, New York (1969).
40. Fomin S., Neyra R. and Ogawa T. *J. Polymer* **26**, 845, (1994).
41. Siester H.W. and Holland-Moritz K. *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymer* Marcel Dekker, New York (1980).
42. PC/IR Quantitative Analysis. Nicolet Analytical Instruments (1991).
43. Sun S.F. *Physical Chemistry of Macromolecules* John Wiley, New York (1994).
44. Saul Petai Ed. *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond Part I* John Wiley, New York (1978).
45. Pontrelli G.J. *J. Chem. Phys.* **43**, 2571 (1965).

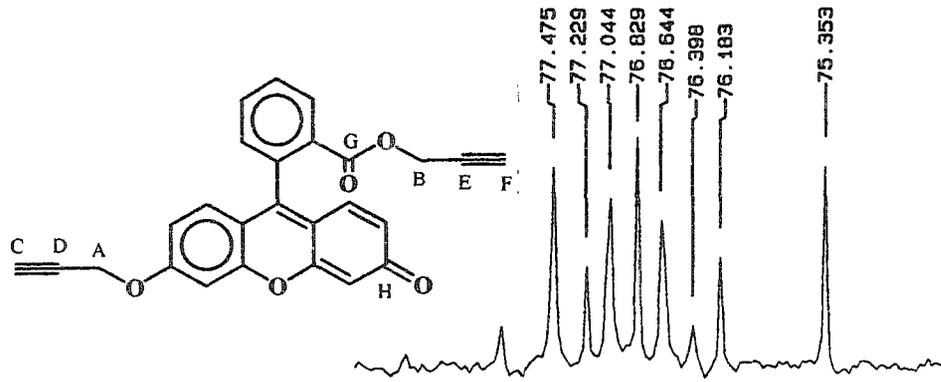


ESPECTRO 1

Número de onda



ESPECTRO 2



C+D+E+F

B

A

H

G

180

160

140

120

100

80

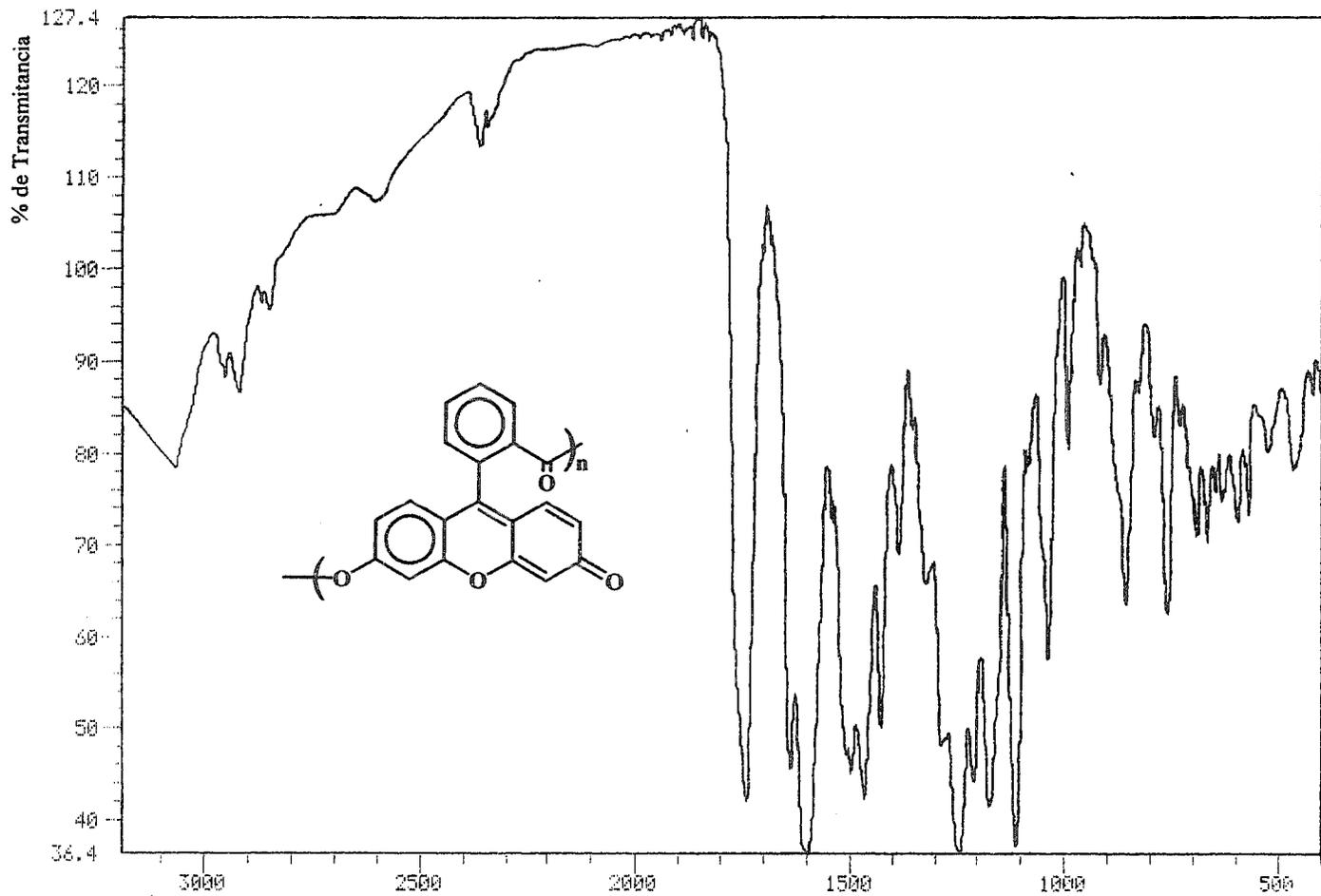
60

40

20

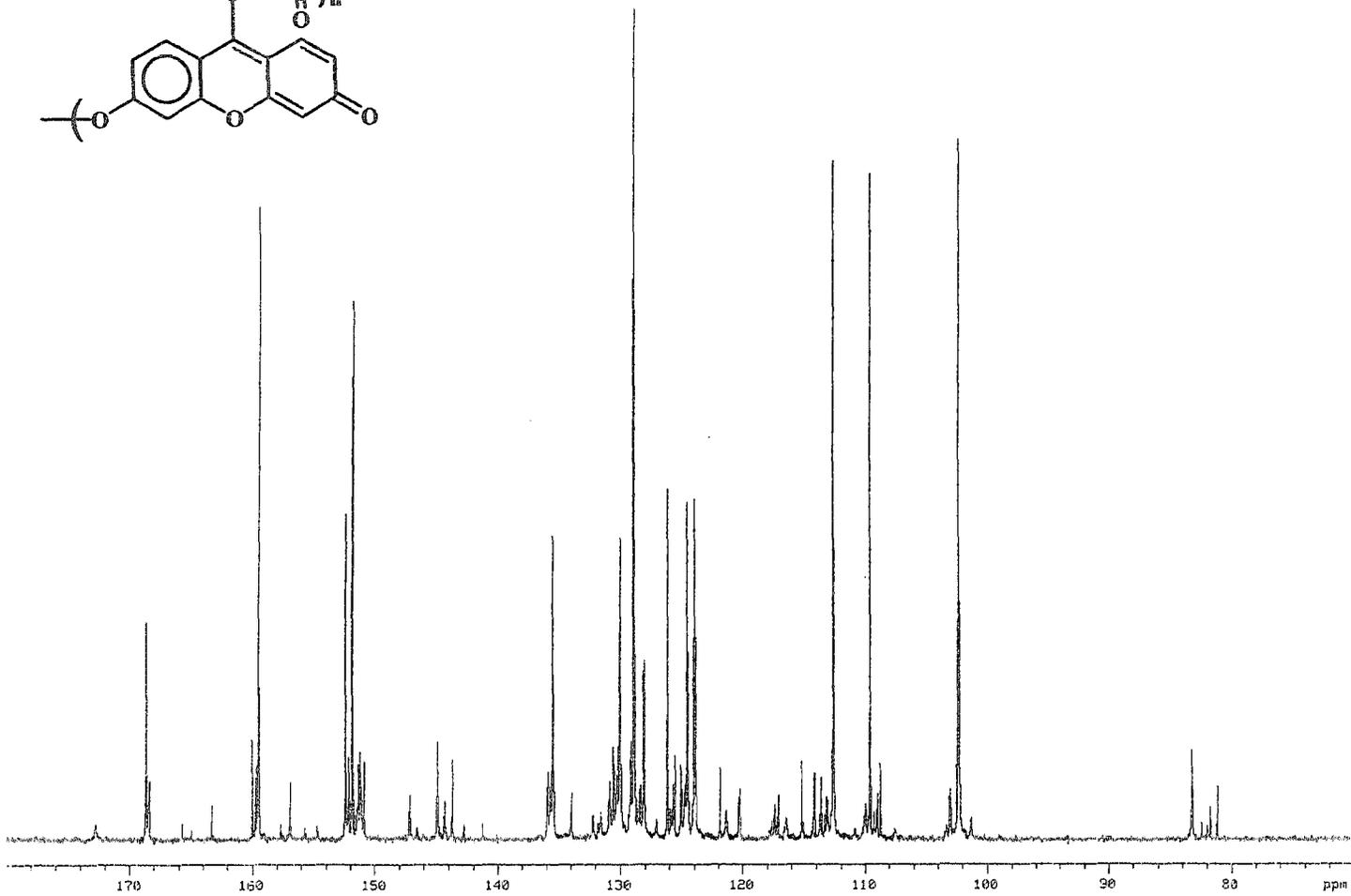
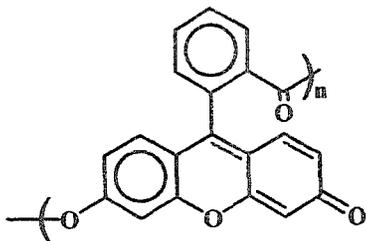
ppm

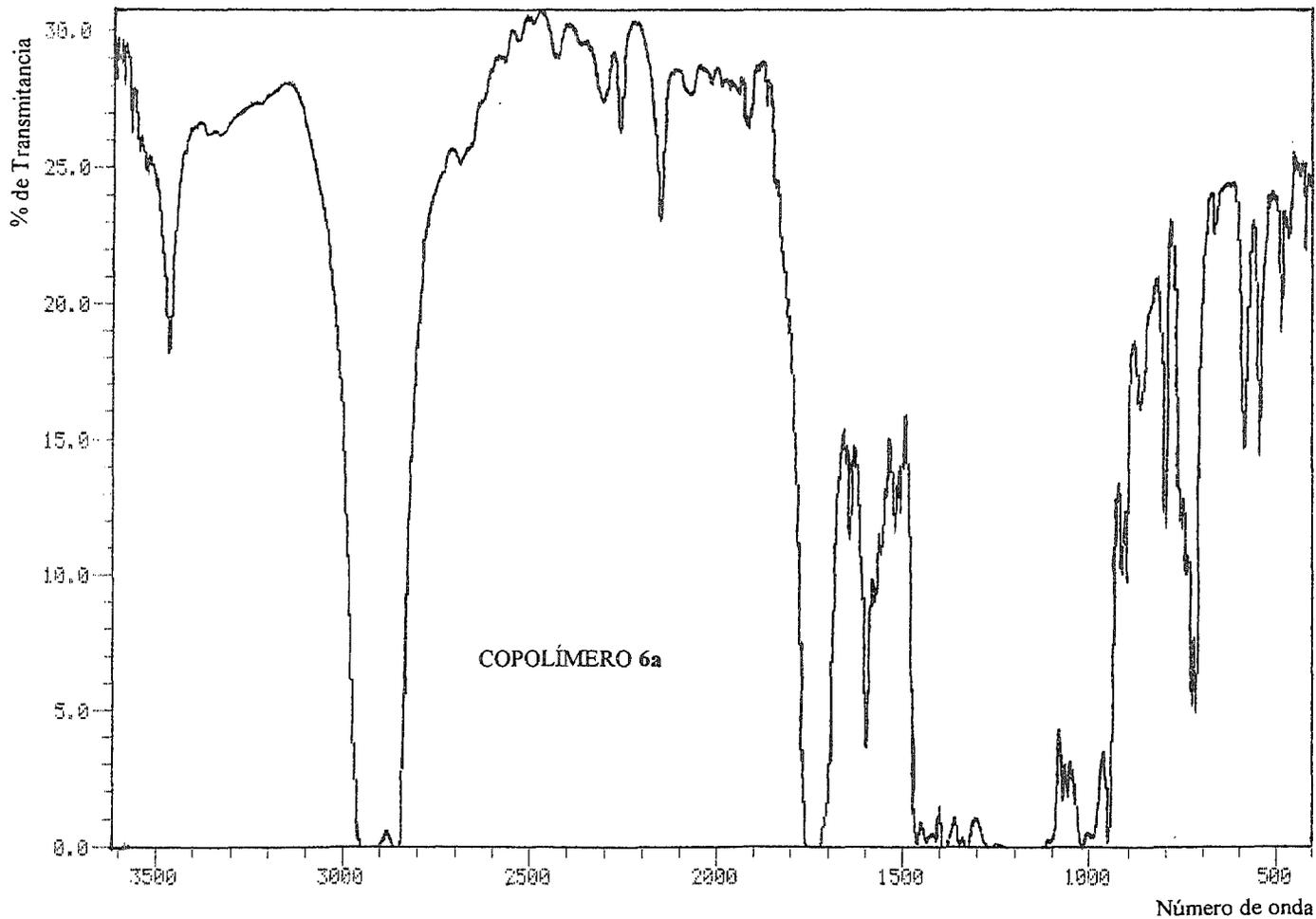
ESPECTRO 3



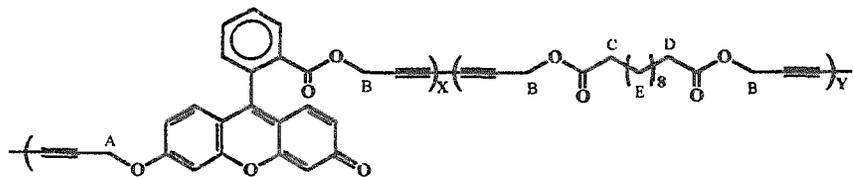
ESPECTRO 4

Número de onda

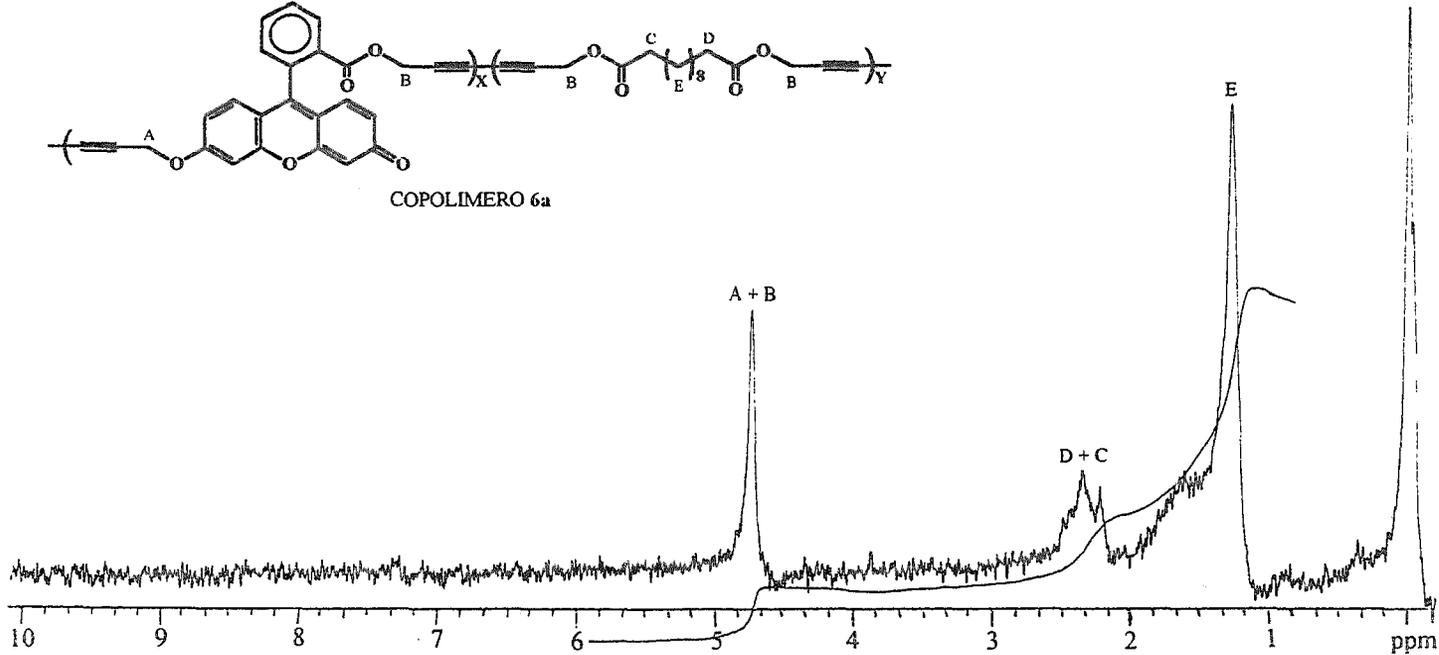




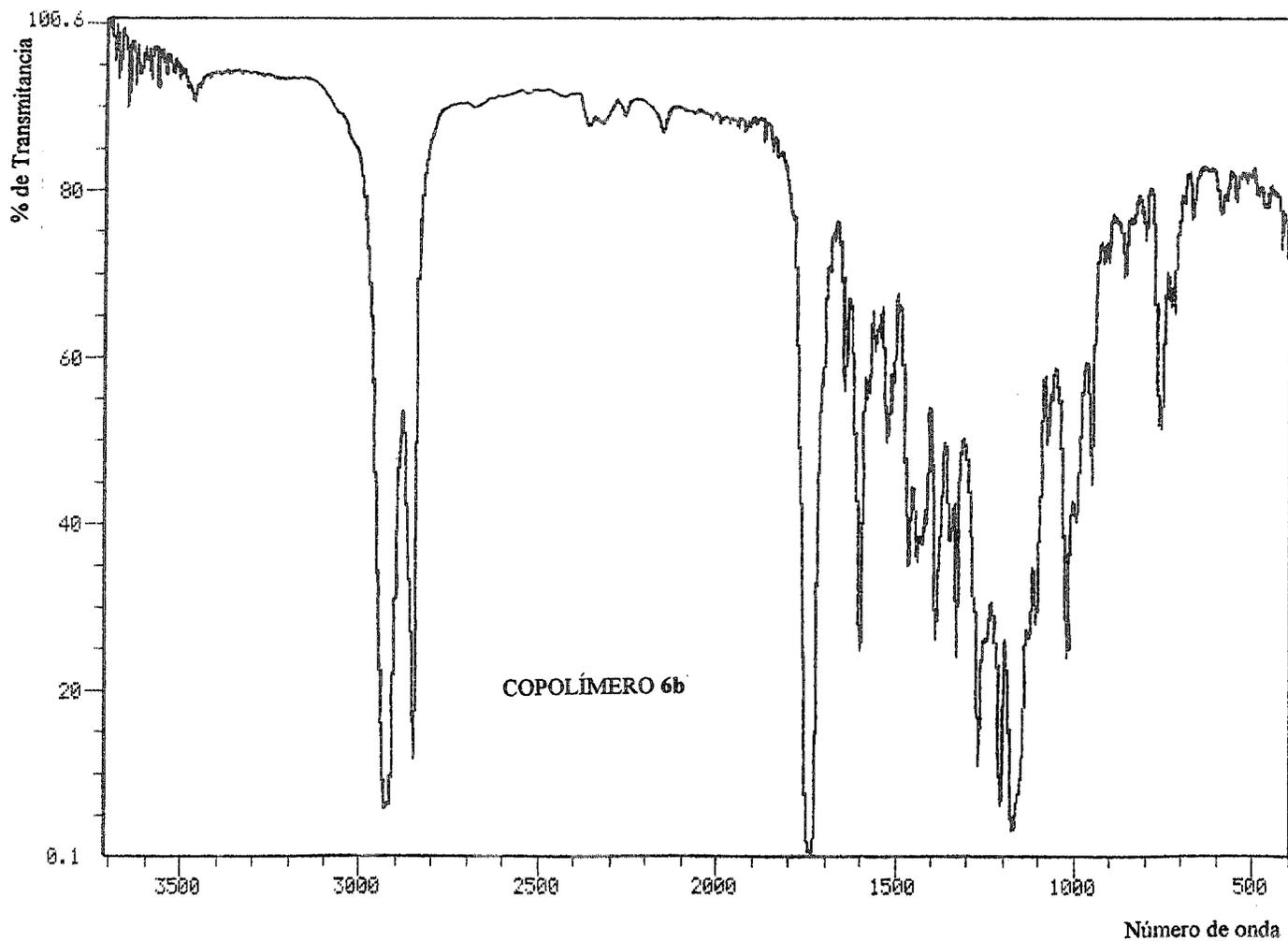
ESPECTRO 6



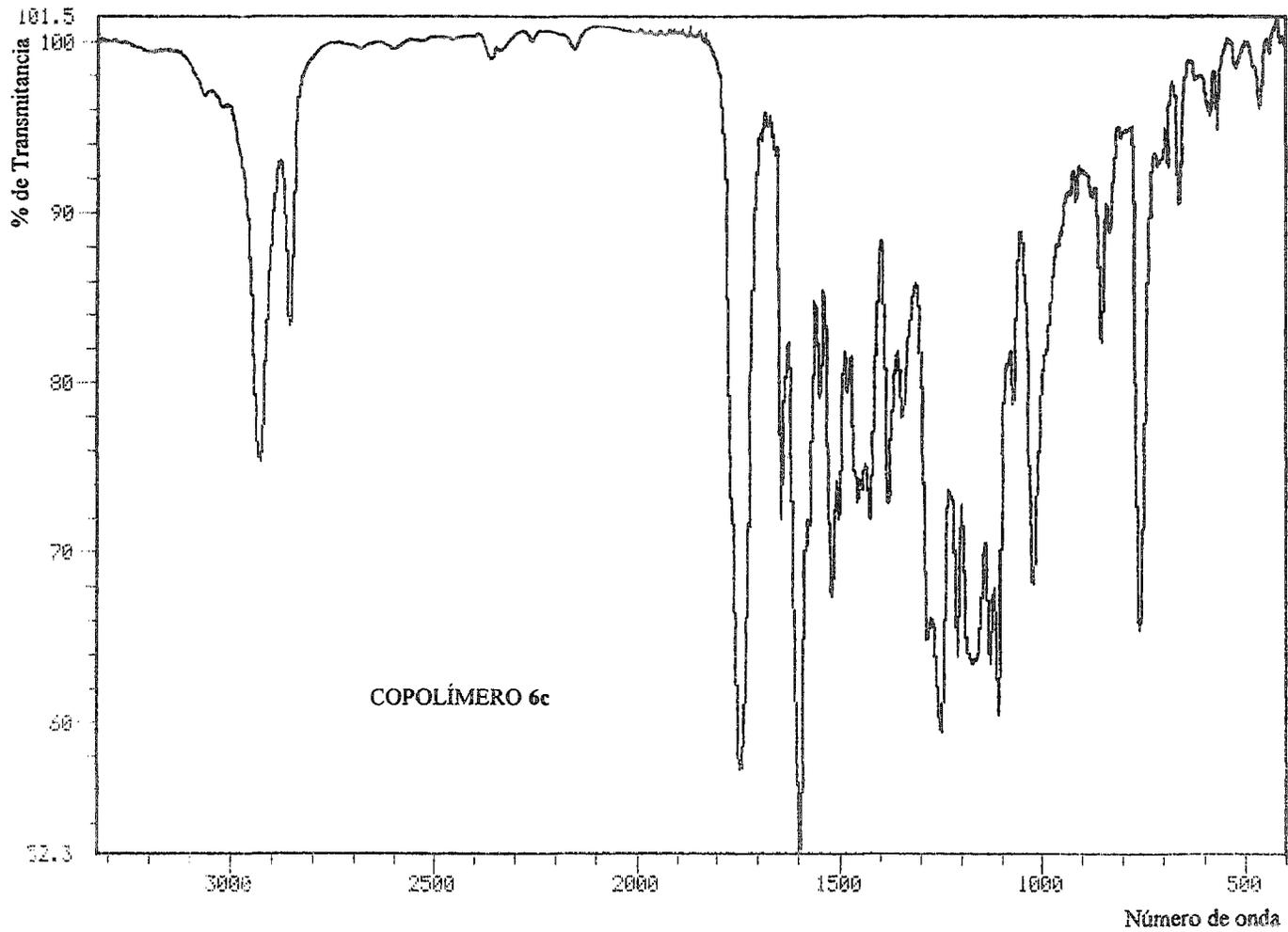
COPOLIMERO 6a



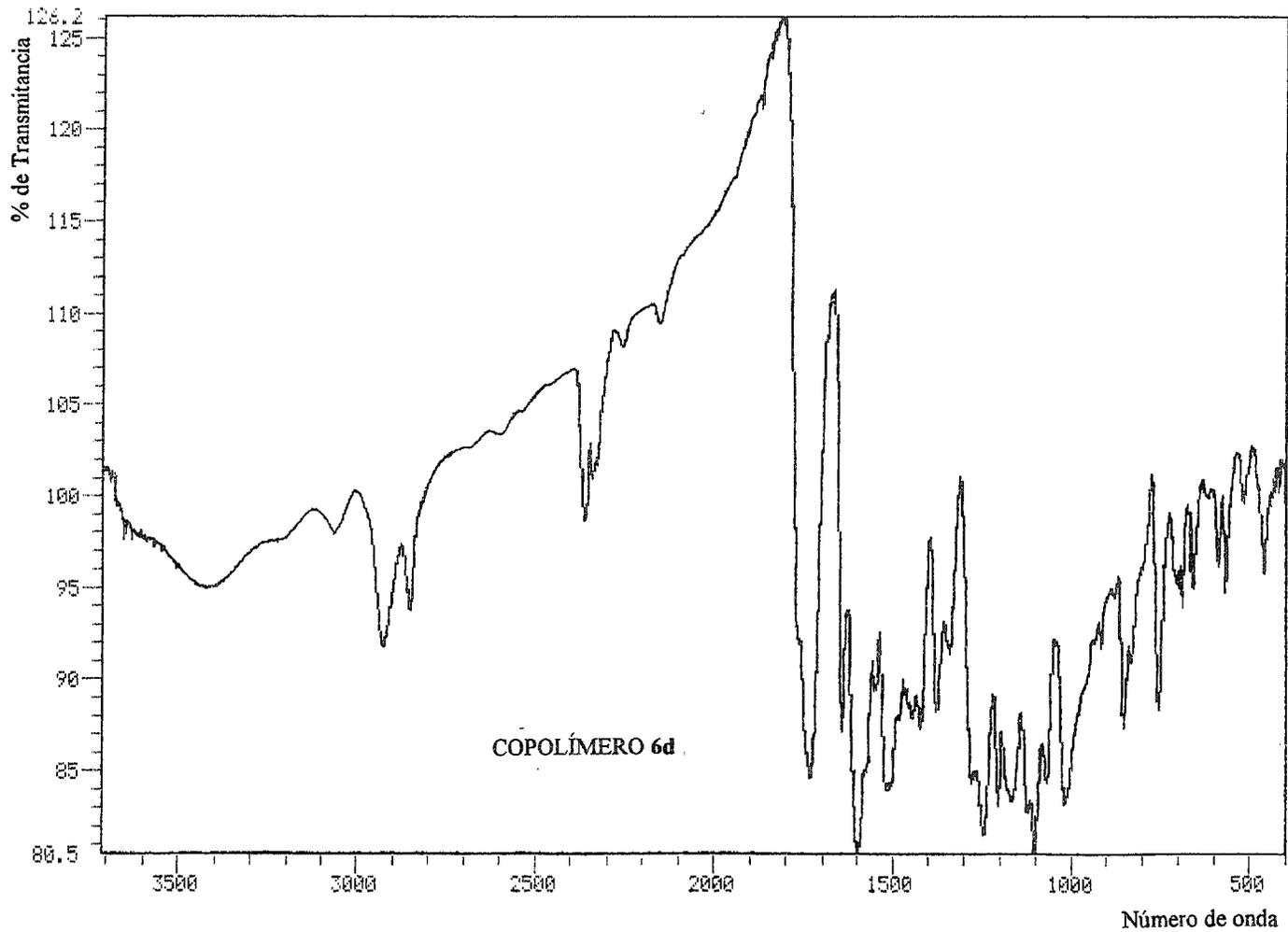
ESPECTRO 7



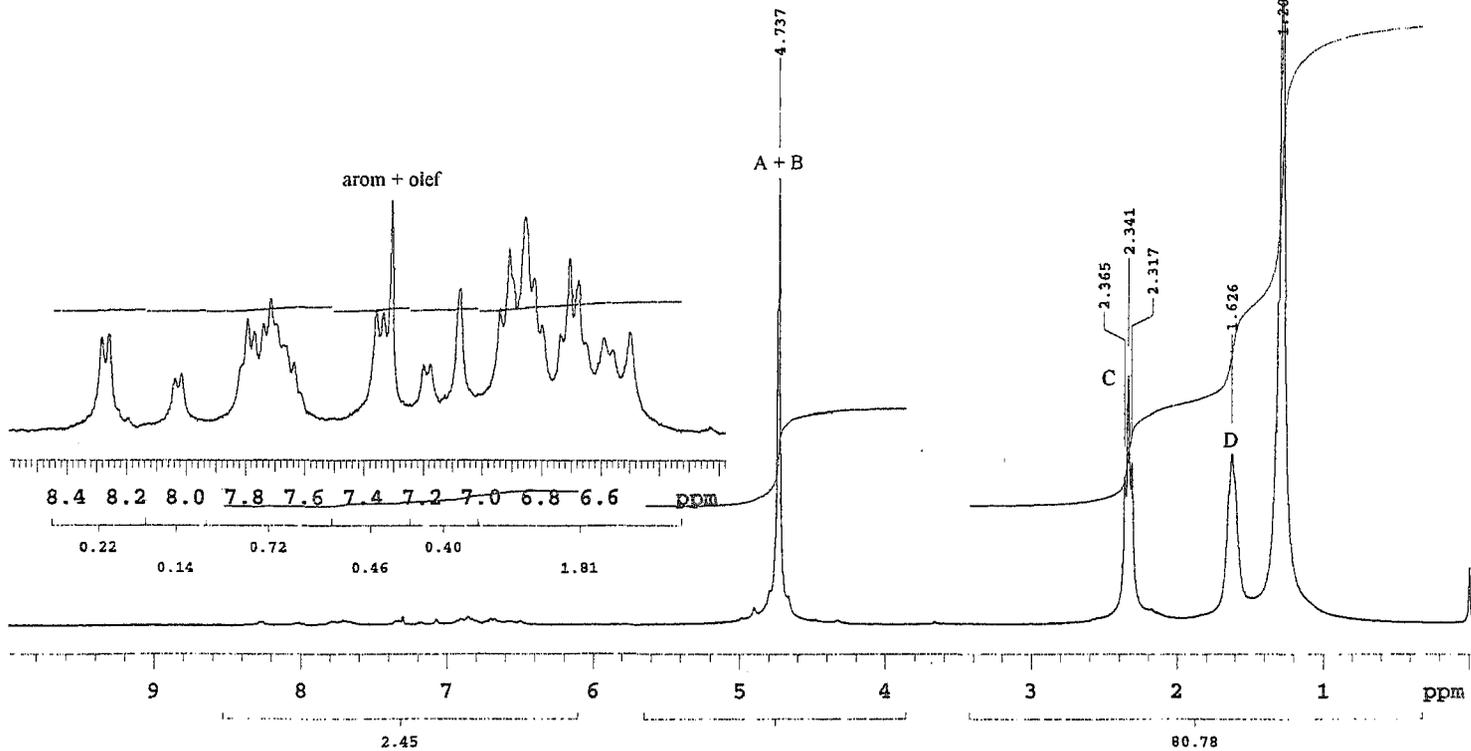
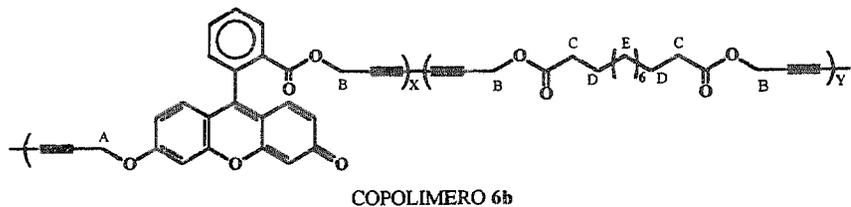
ESPECTRO 8



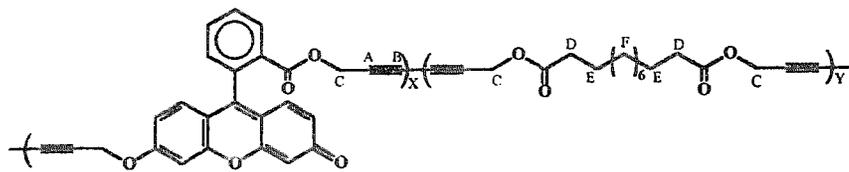
ESPECTRO 9



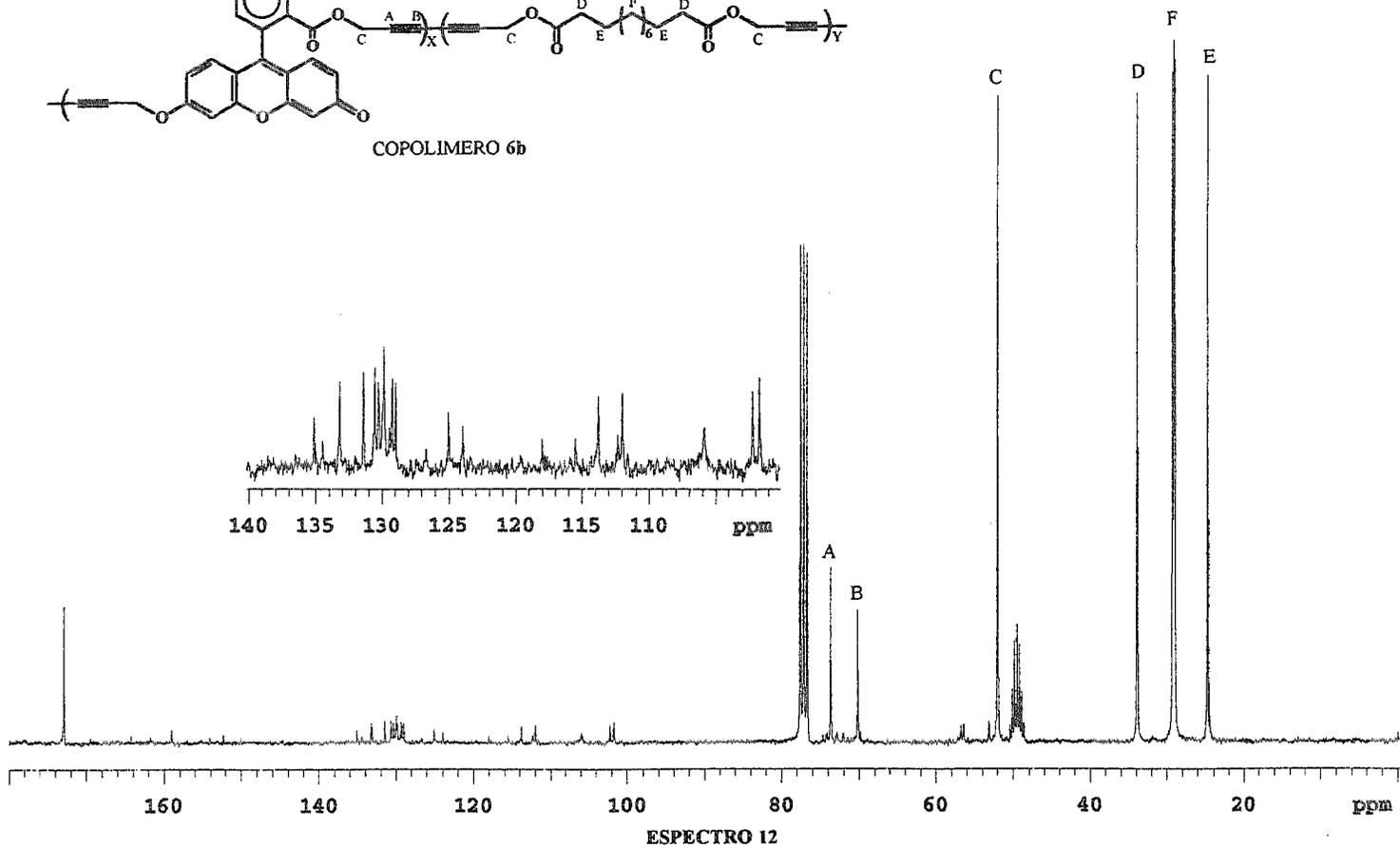
ESPECTRO 10

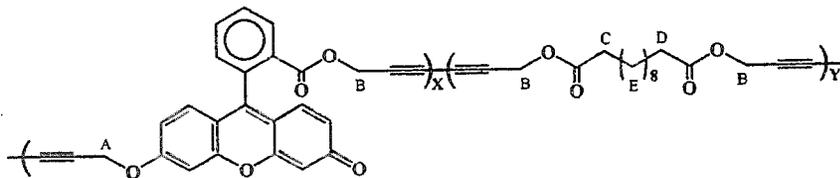


ESPECTRO 11

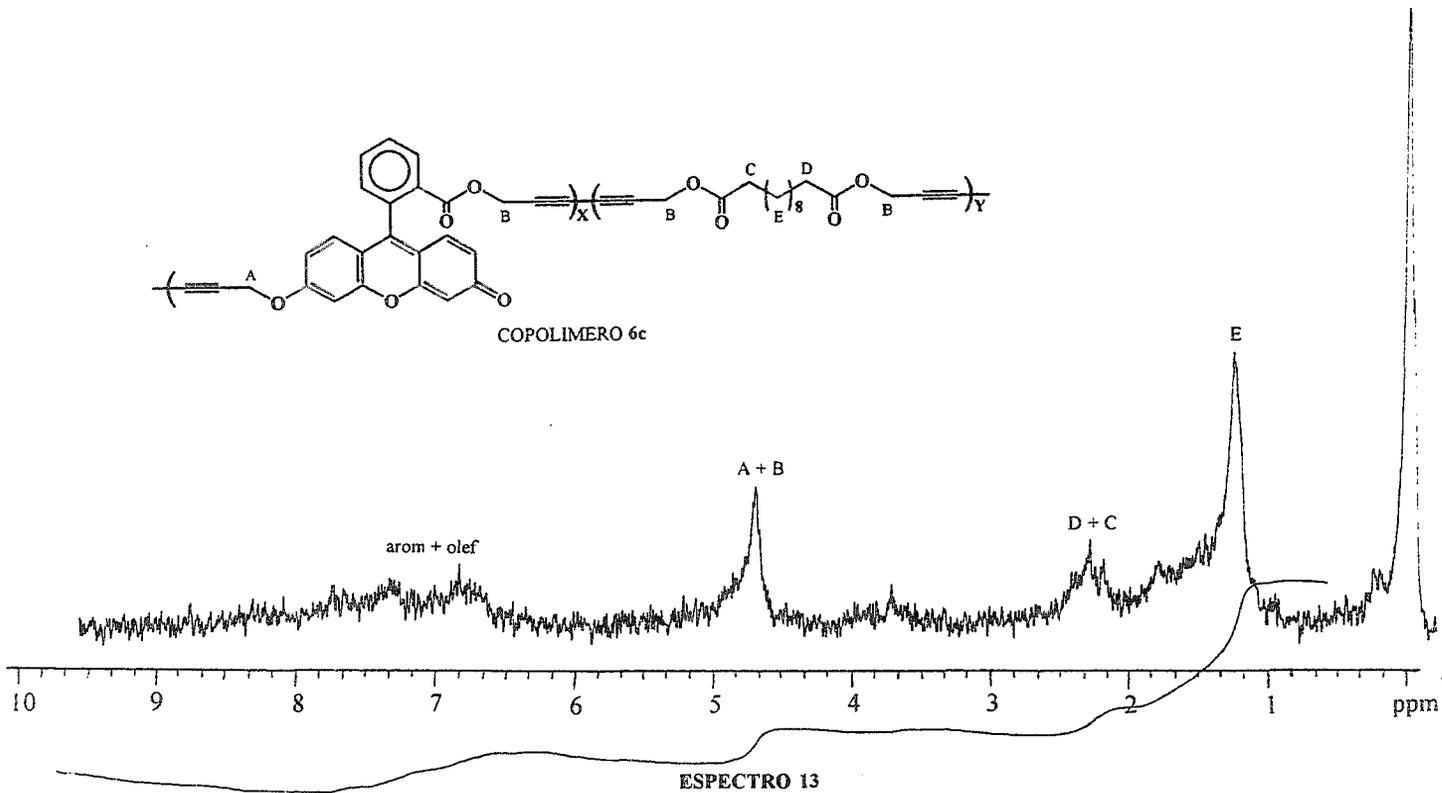


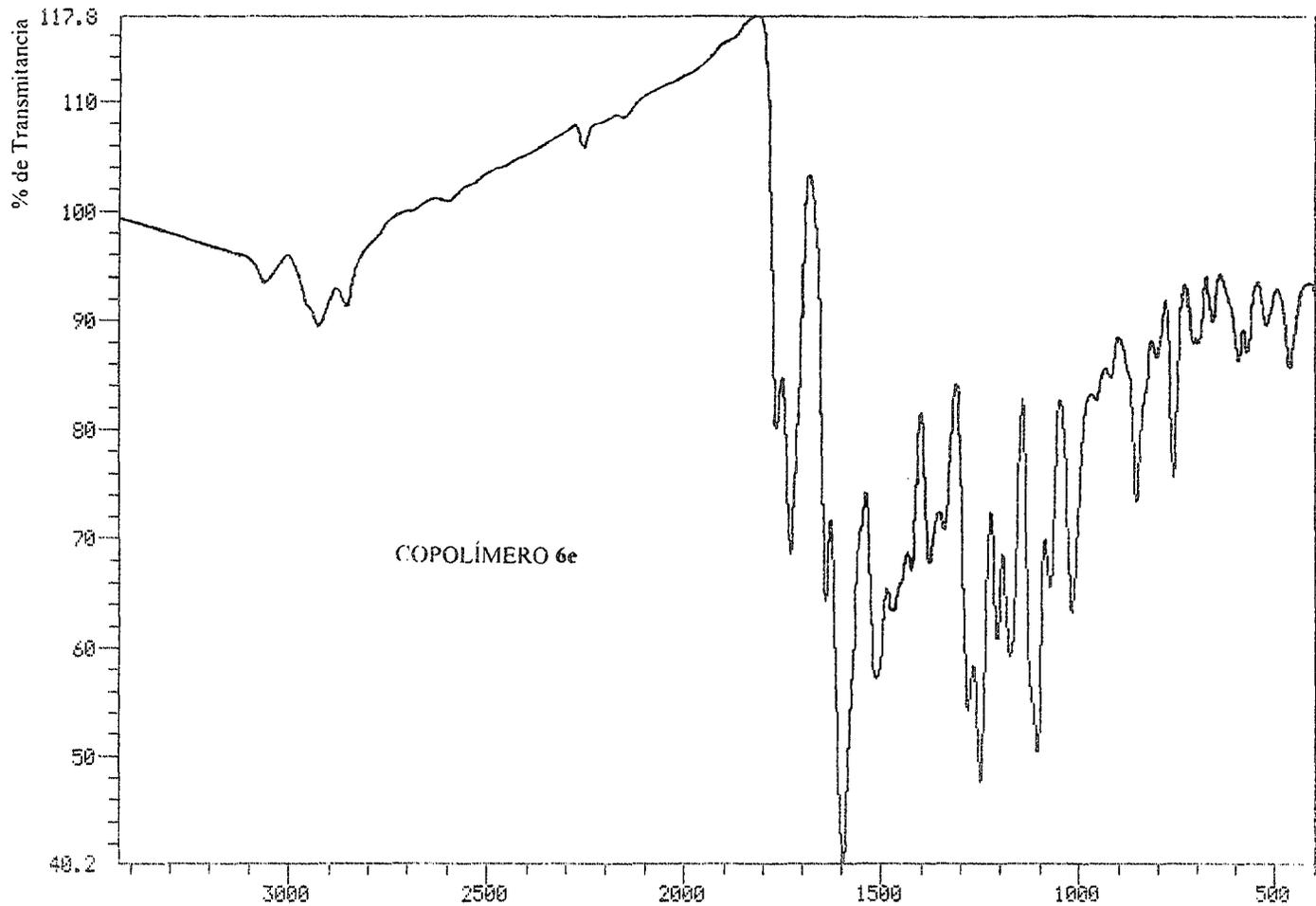
COPOLIMERO 6b





COPOLIMERO 6c





COPOLÍMERO 6e

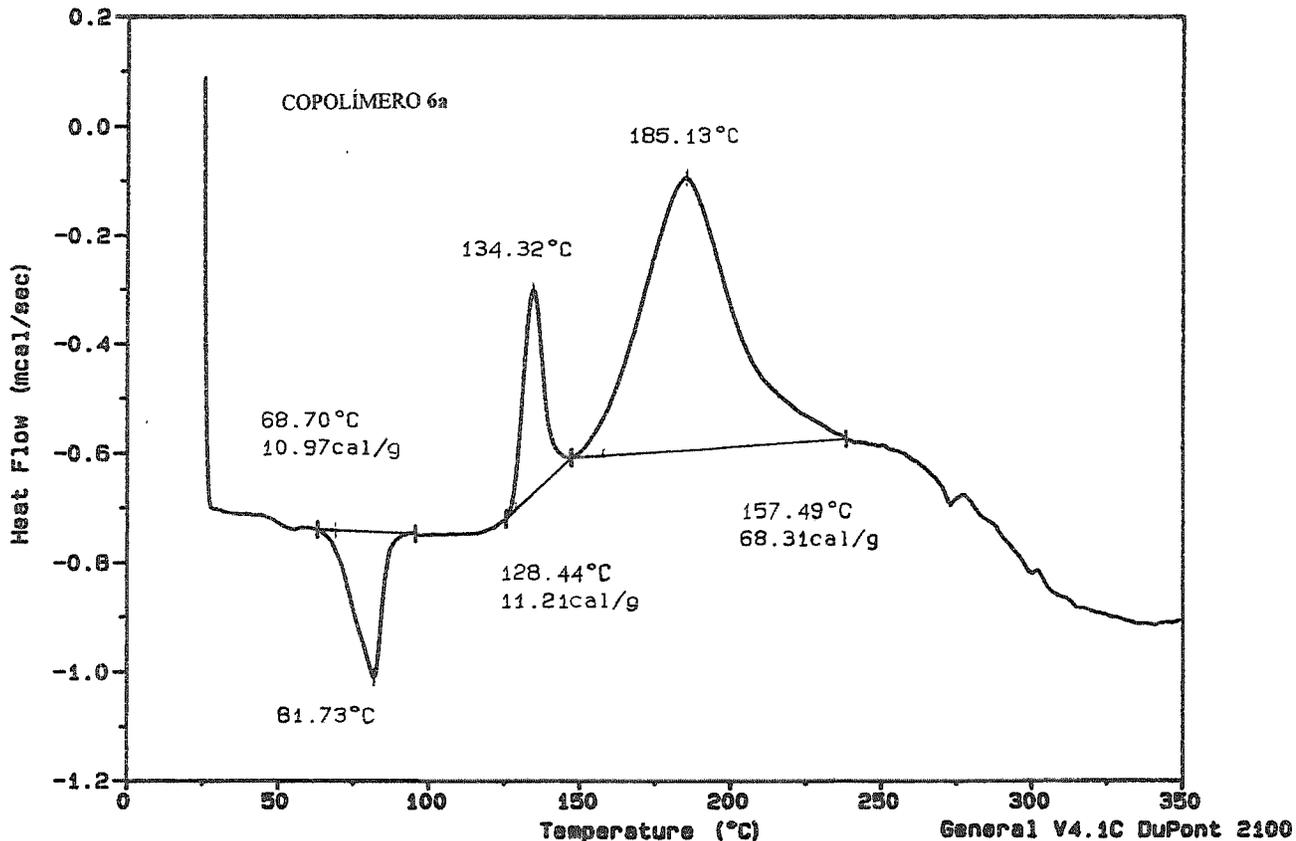
ESPECTRO 14

Número de onda

Sample: M1 2% S.FOMINE  
Size: 3.1000 mg  
Method: S.FOMINE  
Comment: ATM N2 VEL. CAL.5°C/MIN

DSC

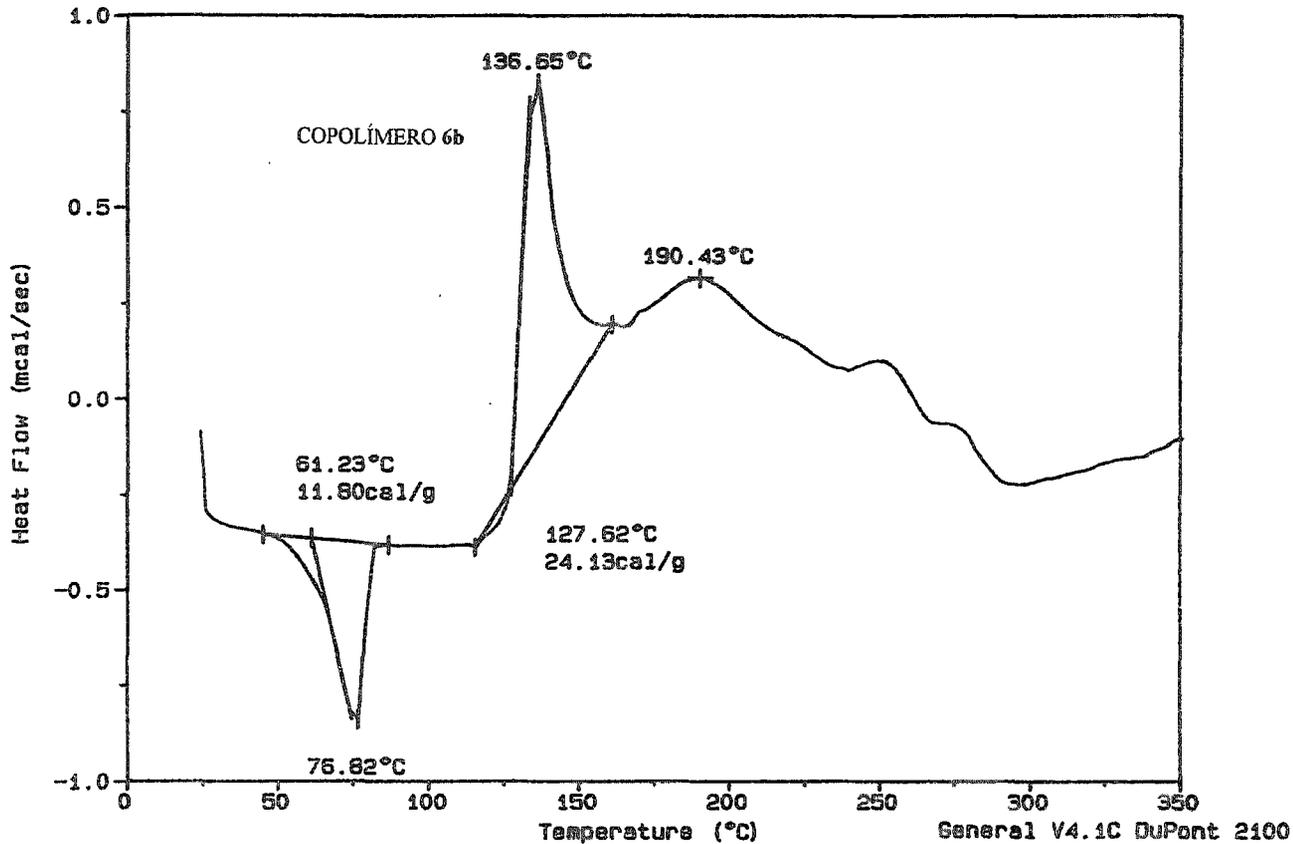
File: C:M1-20%.008  
Operator: C.VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 30-Mar-95 11:29



Sample: POLIMERO 10X  
Size: 6.1000 mg  
Method: S. FOMINE  
Comment: ATM N2 VEL. DE CAL. 5°C/MIN.

DSC

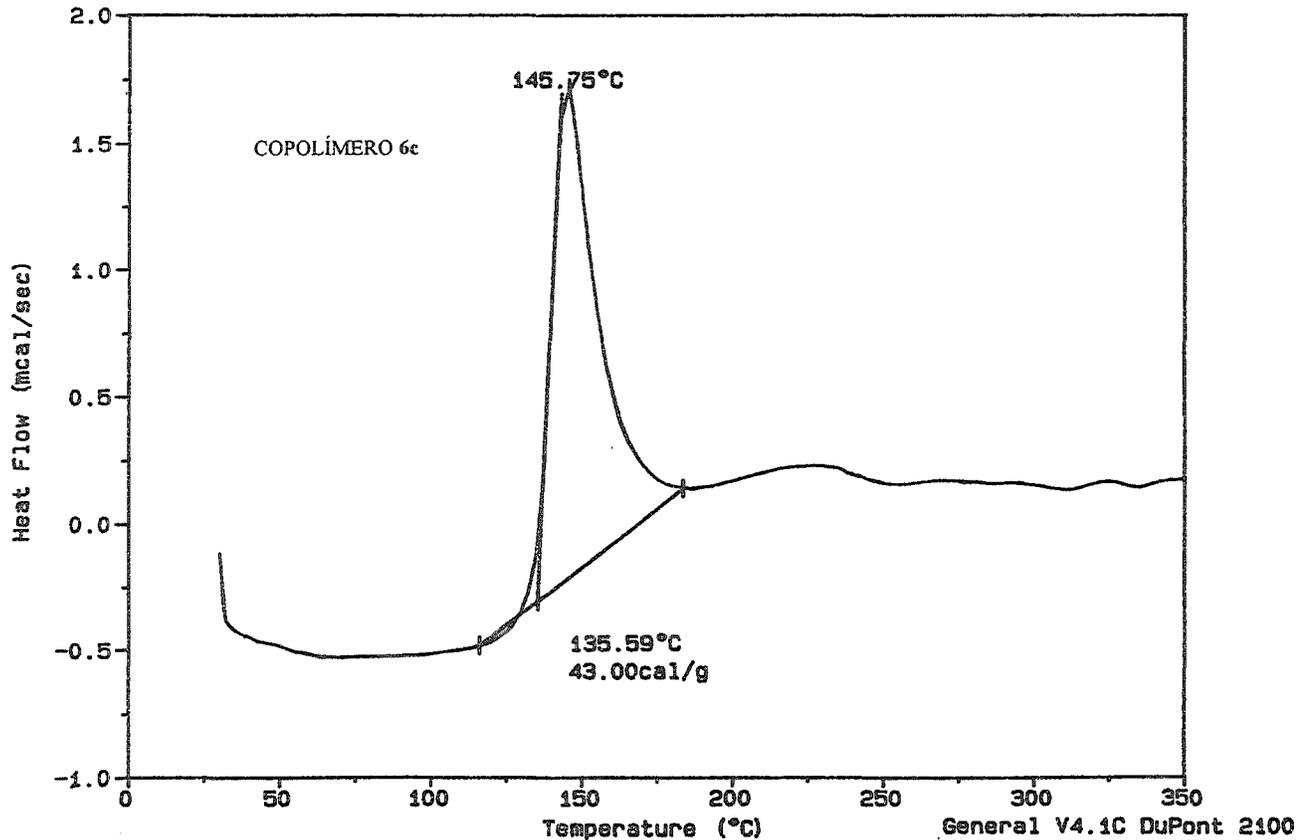
File: C: APPOL.001  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 23-Oct-95 11:01



Sample: POLIMERO 50%  
Size: 9.6000 mg  
Method: S. FOMINE  
Comment: ATM N2 VEL. DE CAL. 5°C/MIN.

DSC

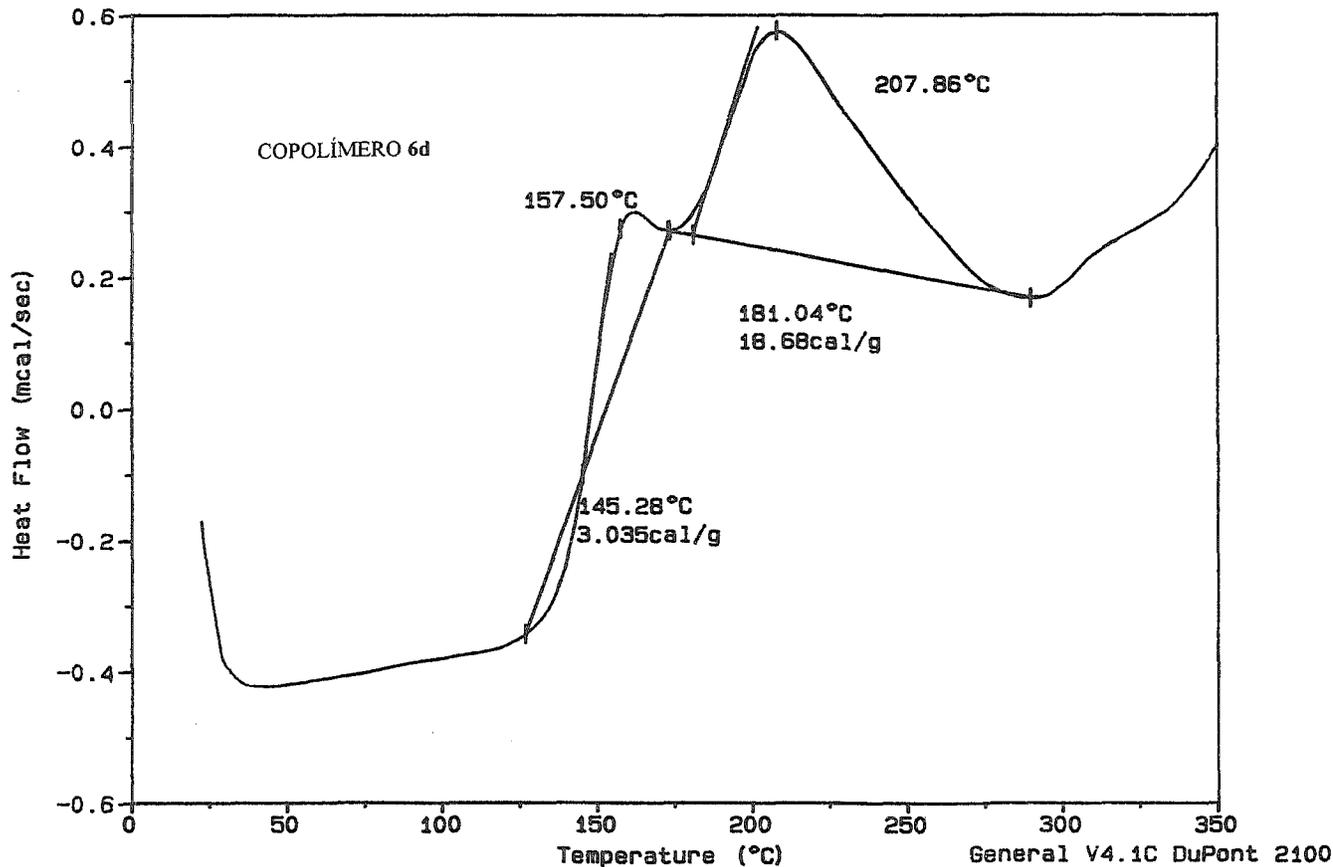
File: C:APPOL.002  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 23-Oct-95 12:59



Sample: POLIMERO 70% CORRIDA 2  
Size: 10.9000 mg  
Method: T. OGAWA  
Comment: ATM N2 VEL. DE CAL. 5°C/MIN.

DSC

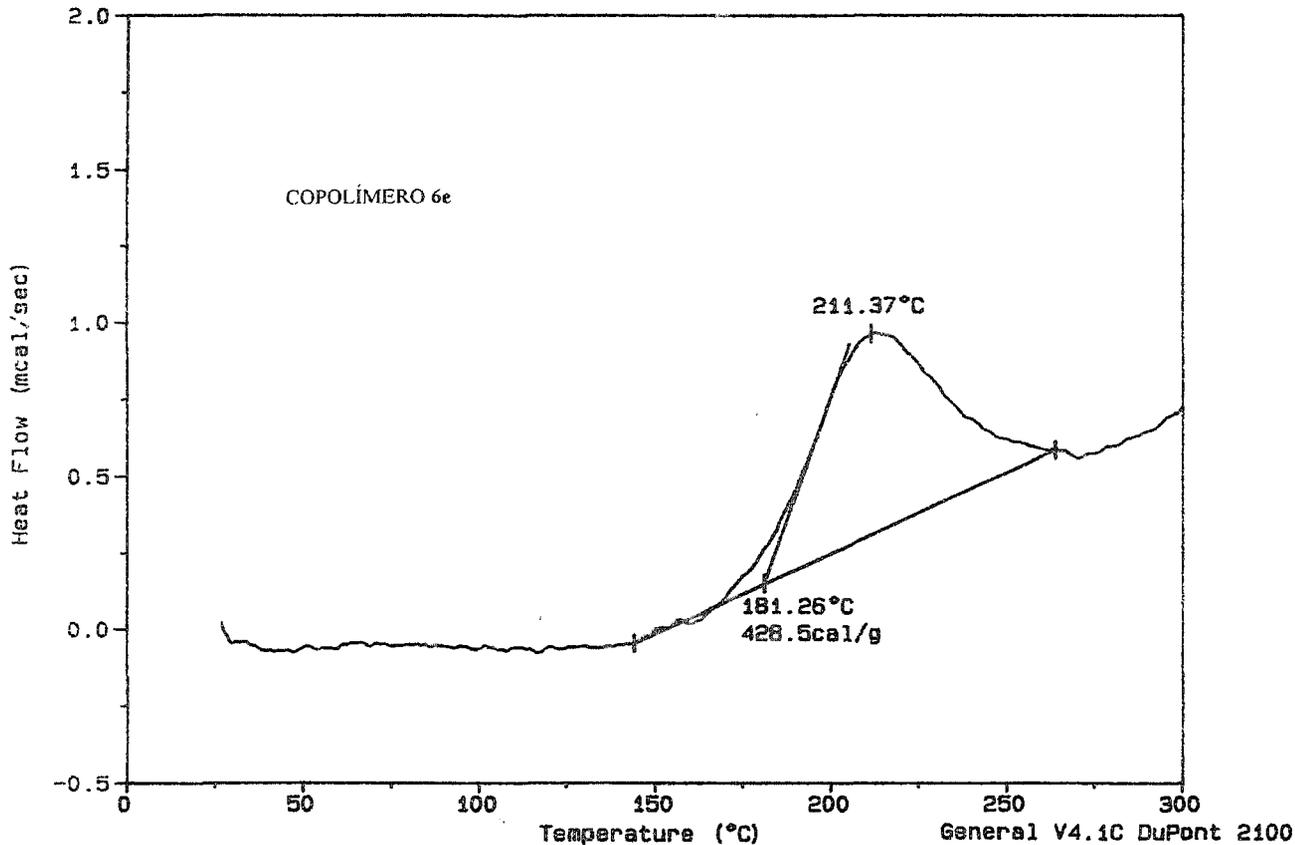
File: C: APPOL.004  
Operator: M. A. CANSECO  
Run Date: 24-Oct-95 08: 56



Sample: ARMANDO 100%  
Size: 0.8000 mg  
Method: ARMANDO  
Comment: ATMOSFERA DE N2 5°C/MIN

DSC

File: C: ARMDSC.01  
Operator: M.A.CANSECO  
Run Date: 27-Nov-95 11:00



Mi agradecimiento también para Elodia, Alfredo, Alejandro, Angélica, Alma Rosa, Ricardo, Erika, Sebastian, Guadalupe Contreras, José Luis, Roberto, Dasney, Rafael, Gabriela, Margarita Rodríguez, Martha Solano, Martha y Patricia Barragán, Norma y Cristina Rodríguez, Ethel, Laura Jaquinde, Yolanda Fernández, Margarita Osorio, Ana Ordóñez, Verónica Landa, Consuelo Franco, Francisco Solorza, Joaquín Vela, Jorge Deschamps, Oscar González, Héctor Quiroz, Guadalupe López, Cesar Ochoa, Elías Perales, Jerónimo Luna, Danilo Linares, Luis y Lorena, Efraín Analco, Tannia Santiago, Familia Alvarez, Felipe y Ana, José Luis Miranda, Andrés Jaquinde, David Padilla, José Carlos, Gabriel, Humberto, Ricardo Mendieta, Carlos Neri I, Rosalba, Isabel, Caridad, Susana, Laura Cantón, Ma Elena Solares, Felix, Elizabeth Pérez, Fabiola, Reyna y Gustavo, Miguel A. López, Victoria, Carolina, Verónica López, Patricia Rodríguez, Patricia Banda, Norma Ortega, Claudia Valverde, Juan Manuel Juárez, Héctor García, Jorge Vargas, Marco y Angeles, Juan Gómez, Nidia, Martha Menes, Natalia, Nieves, Enrique, Federico, Carlos Neri II, Carlos Romero, Julio Cortez, Alfredo Anaya, Mauricio Lara, Juan Manuel Pérez, Inocencio, Lourdes Tovar, Concepción, Ismael, Mauricio, Daniel, Fausto.

**GRACIAS POR SER UN MOMENTO DE ESTE INSTANTE.**

¡Por supuesto! un profundo agradecimiento a la triple A.

El sabor del pan es amargo  
si a cambio de él  
se hace del hombre un esclavo  
y la libertad sin pan es tan sólo una quimera.  
¡Tierra y libertad! tal es nuestro grito.  
¡Ni libertad sin tierra, ni tierra sin libertad!

RICARDO FLORES MAGON

Perdóname, no puedo hablar más alto.  
No sé cuándo me oirás, tú, a quien me dirijo.  
¿Y acaso me oirás?  
Te ruego que acerques tu oído a mi boca,  
por lejos que estés de mi, ahora o siempre.  
De otro modo no puedo hacerme entender por tí.  
Y aunque te avengas a satisfacer mi ruego  
quedaran bastantes secretos que tendrás que desvelar por tu cuenta.  
Necesito tu voz donde la mía falla.

MICHAEL ENDE