



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE TOLANOS POLARES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA:
GUSTAVO GOMEZ SOSA



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Prof. José Manuel Méndez Stivalet

**VOCAL:** Prof. Roberto René Salcedo Pintos

**SECRETARIO:** Prof. Takeshi Ogawa Murata

**1er. SUPLENTE:** Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández

**2º SUPLENTE:** Prof. Modesto Javier Cruz Gómez

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio de Síntesis de Polímeros

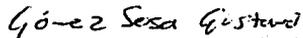
Instituto de Investigaciones en Materiales

Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor**

**Sustentante**

  
Dr. Takeshi Ogawa Murata

  
Gustavo Gómez Sosa

## *DEDICATORIA*

*Este trabajo fue realizado con mucho esfuerzo, tiempo y dedicación, pero sobre todo con mucho amor. Es por eso que quiero dedicárselo a las personas que me han apoyado en mi vida y en mi desarrollo personal y profesional:*

- *A mi mamá Lupita, a quien debo todo lo que soy.*
- *A mi hermano Rolando.*
- *A mi papá Alejandro.*
- *A mi tío Arturo Hernández Fujigaki, quien siempre me ha apoyado y aconsejado y de quien he aprendido muchas cosas.*
- *A todos mis tíos y primos y a mi abuelita Lucrecia.*
- *A mi mejor amiga, Blanquita Salas, a quien sólo me queda decirle que es el Bébé.*
- *A la Q. Susana Hernández López, quien con su apoyo incondicional, consejos, asesoría, supervisión y enseñanzas, hizo que este trabajo pudiera llevarse a cabo.*

## *AGRADECIMIENTOS*

*Al Dr. Takeshi Ogawa Murata por abrirme las puertas de su laboratorio, por su asesoría durante el desarrollo de este trabajo, por los conocimientos que obtuve y por confiar en mí.*

*A LA Q. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ, QUIEN CON SU APOYO INCONDICIONAL, CONSEJOS, ASESORÍA, SUPERVISIÓN Y ENSEÑANZAS, HIZO QUE ESTE TRABAJO PUDIERA LLEVARSE A CABO.*

*Al Dr. Roberto Salcedo Pintos y al M. en C. José Manuel Méndez Stivalet por el tiempo empleado en la revisión del texto.*

*A la I.Q. Miriam Beristain por su apoyo en el trabajo de laboratorio.*

*Al Dr. Sergei Fomine, por la asesoría en los cálculos teóricos.*

*A mis mejores amigos de la Facultad de Química, quienes siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y me brindaron sus consejos y su apoyo desde el primer semestre y hasta el fin: Blanquita Salas, Anita Pérez Martínez, Rubén Estrada y Diego Celis.*

*A mis amigos de la Facultad de Química: Jorge López, Luis Ojeda, Karla del Valle, Jimena Saucedo, Oscar Ortíz, Mario García Carrillo, Julieta Rodríguez, Jessica Domínguez, Ricardo Robles, Mina Koooh, Paco Espinoza, Alejandro Santillán y a todos de los que no me acuerde ahora.*

*A mis compañeros del Laboratorio de Síntesis de Polímeros y del Instituto de Ciencias Nucleares: Alejandro Ruiz, Claudia Ramírez, Gerardo Cedillo, el Dr. Emilio Bucio, Paty Ponce y Nayelli Terán, por hacer el trabajo más agradable y por compartir sus conocimientos conmigo.*

*A mis amigos de FOBACHUPE Inc.*

*Al Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM y a su personal por los servicios que me brindó durante todo este tiempo para el trabajo experimental y la revisión bibliográfica y por otorgarme una beca para el desarrollo de mi tesis.*

*A la Programa de Becas PROBETEL-UNAM por la beca recibida para el desarrollo de este trabajo.*

*Al CONACYT porque este trabajo se desarrolló con presupuesto de uno de sus proyectos.*

*A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, la institución que desde el Bachillerato me ha formado y me ha ayudado a lograr mis metas. Agradezco a todos los profesores que me educaron y por todas las actividades culturales a las que asistí: estoy orgulloso de pertenecer a la Universidad más importante del país y de América Latina.*

- ¿Qué es?
- ¿Qué es qué?
- Eso, el ruido ese...
- Es el silencio...

**Luvina, Juan Rulfo**

# ÍNDICE

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
	<b>GENERALIDADES</b>	
	<b>II.1 Colorantes.....</b>	<b>2</b>
	<b>II.2 Cromóforos en tecnología fotónica y optoelectrónica.....</b>	<b>11</b>
	<b>II.3 Métodos de caracterización.....</b>	<b>21</b>
<b>II.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
<b>III.</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	
	<b>IV.1 Tolanos.....</b>	<b>31</b>
	<b>IV.2 Métodos de síntesis.....</b>	<b>33</b>
<b>IV.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
	<b>V.1 Síntesis de precursores .....</b>	<b>39</b>
	<b>V.2 Síntesis de los tolanoes .....</b>	<b>42</b>
<b>V.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
	<b>VI.1 Espectrometría .....</b>	<b>46</b>
	<b>VI.2 Termogravimetría.....</b>	<b>51</b>
	<b>VI.3 Cálculos teóricos.....</b>	<b>52</b>
	<b>VI.4 Discusión.....</b>	<b>52</b>
<b>VI.</b>	<b>ESPECTROS Y TERMOGRAMAS</b>	
	<b>VII.1 Espectros de FT-IR.....</b>	<b>57</b>
	<b>VII.2 Espectros de RMN de <sup>1</sup>H.....</b>	<b>64</b>
	<b>VII.3 Espectros de RMN de <sup>13</sup>C.....</b>	<b>68</b>
	<b>VII.4 Espectros de UV-Visible.....</b>	<b>72</b>
	<b>VII.5 Termogramas.....</b>	<b>74</b>
<b>VII.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>78</b>
<b>IX.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>80</b>

## I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales orgánicos para aplicación en alta tecnología, como la fotónica y la optoelectrónica, ha sido un tema de investigación ampliamente desarrollado durante los últimos 25 años. Nuevos materiales poliméricos injertados, copolimerizados o funcionalizados con cromóforos (tintes) polares, han mostrado características interesantes y han sido estudiados para un posible uso en dispositivos de almacenamiento y transmisión de información.

Estos grupos cromóforos son principalmente moléculas altamente conjugadas constituidos por un sistema  $\pi$  conjugado y sustituidos en sus terminales opuestas a grupos donadores y aceptores de electrones. Debido a la alta polaridad de estas moléculas, los materiales que las contienen responden ante la aplicación de un campo eléctrico y a la luz láser, métodos mediante los cuales se pueden conocer sus propiedades de óptica no lineal (NLO).

En este proyecto de tesis, se realizó la síntesis de los siguientes cuatro cromóforos con grupo funcional tolano:

- a) p-(formil)-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano;
- b) p-(ciano)-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano;
- c) p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano;
- d) p-(nitro) -p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano.

Los materiales se caracterizaron utilizando: Espectroscopías de FT-IR, UV-visible, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y termogravimetría (TGA).

Se realizaron cálculos teóricos computacionales de los valores del momento dipolar ( $\mu$ ) y de la hiperpolarizabilidad de 1<sup>er</sup> orden de las moléculas ( $\beta$ ) para conocer las posibles propiedades de óptica no lineal de 2<sup>o</sup> orden.

Utilizando los valores teóricos calculados y los datos experimentales obtenidos mediante el análisis térmico, se realizó la comparación de las propiedades de las moléculas en función del grupo polar atractor de electrones (formil, ciano, 2,2-dicianoetenil y nitro).

## II. GENERALIDADES

### II.1 COLORANTES <sup>1-3</sup>

#### II.1.1 Clasificación general.

Los colorantes se caracterizan por su capacidad de absorber la luz visible. Una gran cantidad de colorantes orgánicos e inorgánicos se han utilizado desde tiempos prehistóricos, pero el descubrimiento de la mauveína por W.H. Perkin en 1865, marcó el inicio de la industria de colorantes sintéticos. En los ya casi 150 años de este descubrimiento, muchos millones de colorantes se han sintetizado y cerca de 10,000 de estos se producen a escala industrial.

Una consideración importante al momento de clasificar a los colorantes es el hecho de que pueden ser pigmentos (insolubles en el medio en que se aplican y agregados a sus sustratos mediante el uso de otros compuestos) o tintes (aplicados a varios sustratos usando un líquido en el cual son solubles, al menos parcialmente). En este trabajo hablaremos de los colorantes en general refiriéndonos a las características que presentan los tintes.

Los colorantes pueden clasificarse de acuerdo al área y método de aplicación (clasificación colorística) o con respecto al tipo de excitación electrónica que ocurre durante la absorción de luz. Debido a que los colorantes son compuestos que absorben radiación, y pueden presentarla de diferentes maneras, hay quien los clasifica como colorantes de absorción, colorantes fluorescentes y colorantes de transferencia de energía, dependiendo del mecanismo por el que la energía luminosa que se absorbe se disipa.

Dentro de la clasificación colorística se pueden agrupar como colorantes para textiles, colorantes con aplicaciones en medicina, biología, bioquímica, análisis, colorantes para plásticos, papel, para industria de alimentos, etc. Un grupo importante dentro de esta clasificación es la de los llamados *tintes funcionales*, con aplicaciones en procesos físicos y técnicos avanzados (ejemplos: tintes para láseres, pantallas de cristal líquido,

convertidores de energía solar, tintes para fotografía y procesos de reproducción gráfica, etc.).

### **II.1.2 Causas físicas y químicas del color en las moléculas orgánicas.**

El color de un cuerpo se percibe como resultado de la absorción de luz de la parte visible del espectro electromagnético por el objeto, lo cual produce la transición de un electrón de un determinado nivel energético a otro superior. La absorción se da para un estrecho intervalo de longitudes de onda de luz visible (400 a 700 nm), no siendo absorbida la radiación visible complementaria o restante, la cual, al ser detectada por la vista, produce en el cerebro el efecto de coloración de la sustancia. Es decir, el color que percibimos corresponde a la luz visible que no fue absorbida por el objeto.

#### ***II.1.2.1 Modelos empíricos***

Dentro del grupo de colorantes orgánicos, la estructura química es importante como un método de clasificación. Una alternativa empírica propuesta por O.N. Witt en 1867 sirvió como guía durante varias décadas. De acuerdo con este modelo, un compuesto es colorido debido a la presencia de grupos funcionales particulares, llamados *cromóforos*, que deben estar unidos a un sistema de dobles enlaces conjugados. Las partículas potencialmente cromofóricas pueden llegar a ser coloridas si se le introducen los así llamados grupos *auxóchromos*. Las combinaciones de ambos grupos son llamadas *cromógenos*.

Los cromóforos pueden ser compuestos con dobles enlaces carbono-carbono, particularmente en sistemas conjugados con enlaces simples y dobles alternados, tal como lo muestra la estructura de la Figura II.1-1 (Estructura 1.1), así como también como los grupos azo- (estructura 1.2), tio- (estructura 1.3) y el nitroso- (estructura 1.4).



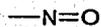
(1.1)



(1.2)



(1.3)



(1.4)

Figura II.1-1: Estructura química de algunos cromóforos comunes.

Los grupos auxóchromos incluyen entre otros:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$ , etc. De estos grupos, algunos son donadores de electrones, como el  $-\text{NH}_2$  y otros aceptores de electrones, como el  $-\text{NO}_2$  o el  $-\text{Br}$ .

Alrededor de la década de 1920, algunos químicos comenzaron a investigar la estructura química de los colorantes con respecto no solo a la percepción visual del color, sino también relacionando sus espectros, en particular con las longitudes de onda de máxima absorción en el intervalo visible. De forma general, se ilustra en la Figura II.1-2 la banda de absorción de una solución de un tinte orgánico.

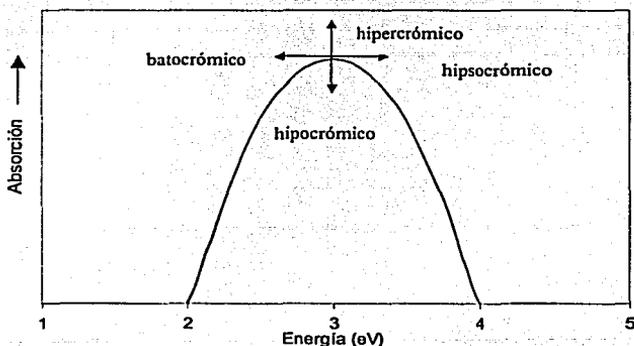


Figura II.1-2: Banda de absorción UV de un tinte orgánico

En esta figura, se representa la absorción de luz cerca del límite ultravioleta del espectro visible, la cual puede cambiar de posición mediante el uso de auxóchromos: *batocrómico* o *desplazamiento al rojo* (hacia una longitud de onda más larga); *hipsocrómico* o *desplazamiento al azul* (longitud de onda más corta); *hipercrómico* (incremento de la intensidad del color) o *hipocrómico* (decremento de la intensidad). Por fortuna, los auxóchromos que son batocrómicos tienden a ser hipercrómicos, con la consiguiente intensificación y el desplazamiento deseado a una longitud de onda más grande (de menor energía). Para el diseño de algunos colorantes puede utilizarse esta alternativa, utilizando grupos auxóchromos específicos para obtener una absorción determinada en el espectro.

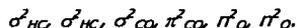
### ***II.1.2.2 Teoría de Orbital Molecular (MO)***

Debido a que el modelo de Witt tenía algunas limitaciones, se propusieron alternativas basadas en la resonancia. Alrededor de la década de 1940, se descubrió que los tintes tienden a tener varias estructuras de resonancia, y entre mayor fuera el número de estructuras que se pudieran dibujar, se obtendrían mayores desplazamientos batocrómicos e hipercrómicos.

Para el diseño de nuevos colorantes, se utilizaron los modelos anteriores, pero sólo fue hasta que se desarrolló un modelo basado en la química cuántica, llamado *teoría de orbital molecular* (MO) que se pudo obtener una explicación satisfactoria para los fenómenos que involucran color en las moléculas orgánicas.

Como se mencionó antes, la energía de la luz visible (y también la del ultravioleta, 10-400 nm) es absorbida por una molécula y se usa para desplazar uno de los electrones a un nivel de energía más alto. Las moléculas orgánicas simples tienen transiciones electrónicas que absorben en la región ultravioleta del espectro y por lo tanto no observamos color. Los desplazamientos batocrómicos debidos a la presencia de sistemas conjugados y/o a la adición de grupos auxocrómicos se utilizan para mover las bandas de absorción hacia el visible. Esto involucra varios tipos de orbitales, tanto de enlace como de antienlace y pueden ser del tipo sigma ( $\sigma$  o  $\sigma^*$ ) o pí ( $\pi$  y  $\pi^*$ ) y también existen orbitales de no enlace del tipo  $n$ .

Como ejemplo representativo, escogeremos al formaldehído ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) como una molécula simple y subsecuentes moléculas conjugadas para explicar de manera sencilla el mecanismo de absorción de luz. Esta molécula tiene un total de 12 electrones. En el estado basal, esta molécula tiene 3 orbitales  $\sigma$ , dos para los enlaces C-H (4 electrones) y uno para el C-O (2 electrones); un orbital  $\pi$  para el enlace conjugado C=O (2 electrones) y dos orbitales  $n$  de no enlace (4 electrones) correspondientes al oxígeno. La secuencia de orbitales, acomodados de menor a mayor energía, sería:



De manera conjunta, pueden producirse orbitales de antienlace en la molécula al cambiar los signos de los orbitales híbridos  $sp^2$  en el enlace C-O, produciendo orbitales  $\sigma^*$ . Por analogía, el intercambio de signos del orbital  $p_z$  genera un orbital de antienlace  $\pi^*$  y lo mismo sucede con los orbitales para los enlaces H-C. La secuencia de energía sería la siguiente y el arreglo del estado basal se representa en la Figura II.1-3:

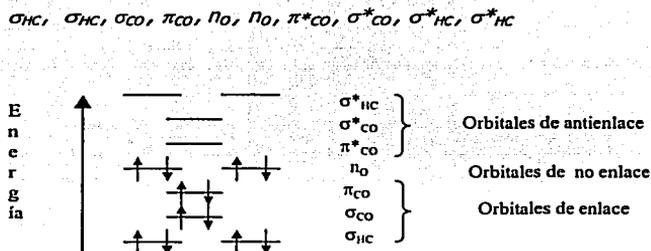


Figura II.1-3: Niveles de energía ocupados del formaldehído en estado basal.

Si simplificamos el diagrama con tal de que se pueda utilizar para cualquier molécula orgánica, dejando los dos niveles ocupados mayores y los dos niveles desocupados menores y eliminando uno de los orbitales  $n$  duplicados, obtenemos el de la figura II.1-4

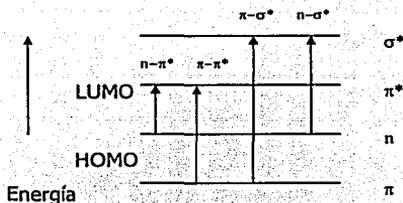


Figura II.1-4: Transiciones a estados excitados en el formaldehído.

Por costumbre, se utilizan las siglas HOMO (*highest occupied molecular orbital*) para el orbital molecular ocupado de mayor energía y LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) para el orbital molecular desocupado de menor energía. La transición entre los niveles de energía HOMO y LUMO que corresponden a la absorción de las cantidades más pequeñas de energía está dada por la flecha vertical  $n-\pi^*$ . Otras transiciones que tienen energías un poco mayores son las  $\pi-\pi^*$ ,  $n-\sigma^*$  y  $\pi-\sigma^*$ . Sólo las dos primeras son importantes; existen otras transiciones de mayor energía, pero no son observables en la región visible del espectro. La transición  $\pi-\pi^*$  en el formaldehído produce una absorción fuerte en el ultravioleta a 185 nm.

En el estado basal un orbital molecular es ocupado por dos electrones (orbital  $\pi$ ), mientras que un orbital desocupado ( $\pi^*$ ) se encuentra a mayor energía. Los electrones en los orbitales  $\pi$  se encuentran unidos con menor fuerza y pueden ser fácilmente excitados para ocupar orbitales  $\pi^*$  mediante la absorción de luz de una longitud de onda correspondientemente mayor (de menor energía). Esta propiedad explica el principio que dice que los compuestos insaturados con dobles ligaduras absorben luz a longitudes de onda mayores que los correspondientes compuestos saturados. Si la longitud de onda cae en la región visible, el compuesto será colorido. Además, un compuesto es más probable de presentar color si sus dobles enlaces son conjugados.

Retomando el ejemplo del formaldehído, si agregamos un sistema conjugado, se puede producir un desplazamiento batocrómico; este compuesto es la acroleína ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ )

y en la cual la absorción  $n-\pi^*$  se ha movido de 290 a 330 nm al añadir un doble enlace carbono-carbono extra. La adición de otro enlace doble conjugado ( $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ ) produce un color amarillo y las absorciones  $n-\pi^*$  y  $\pi-\pi^*$  se han unido. Esto sucede debido a que la diferencia de energía entre los niveles  $\pi$  y  $\pi^*$  se hace más pequeña, mientras que la del  $n$  (y los  $\sigma$  y  $\sigma^*$ ) permanece sin cambio; como resultado, esta diferencia de energía  $\pi-\pi^*$  se mueve dos veces más rápido que la del  $n-\pi^*$  y rápidamente la sobrepasa.

En los compuestos orgánicos, el enlace que nos conduce al color incluye principalmente orbitales p desprotegidos de interacciones electrostáticas y frecuentemente producen bandas de absorción y de fluorescencia amplias.

### II.1.3 Estructuras químicas representativas de colorantes orgánicos

Como discutimos en la sección anterior, si un sistema de enlaces dobles conjugados, un *polieno*, es lo suficientemente grande, absorberá luz en la región visible del espectro y observaremos color. Consideraremos tres grupos de colorantes orgánicos: polienos no cíclicos, sistemas cíclicos no bencénicos y sistemas bencénicos.

Ejemplos de colorantes poliénicos conjugados no cíclicos son los carotenoides, como el  $\beta$ -caroteno, que se encuentra en las zanahorias y otros vegetales y la Vitamina A (Figura II.1-5). Otros tipos de carotenoides presentes en la naturaleza aparecen en animales, por ejemplo, como el color rojo, amarillo o naranja de las plumas de algunas aves.

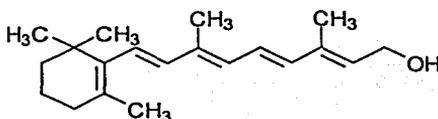


Figura II.1-5: La vitamina A, un derivado carotenoide.

Dentro del grupo de los polienos cíclicos, sin tener sistemas benzoicos conjugados, se encuentran las porfirinas, como la clorofila y la heamina (pigmento rojo de la sangre de

mamíferos) y se representan en la Figura II.1-6. La clorofila es de los pocos colorantes naturales que no pueden ser reemplazados por productos sintéticos y se utiliza en jabones, cera, dulces y otros productos alimenticios.

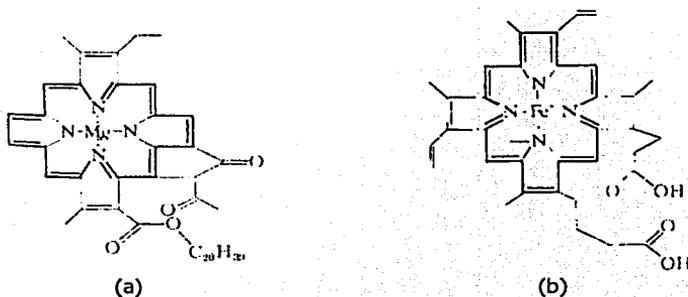


Figura II.1-6: La clorofila (a) y la heamina (b).

Dentro del grupo de colorantes bencénicos encontramos una gran variedad de estructuras, siendo los colorantes azo los de mayor número. Estos colorantes tienen uno o más grupos *azo* -N=N- en el cromóforo conjugado. Ejemplos son el rojo toluidina y el amarillo alizarino (Figura II.1-7)

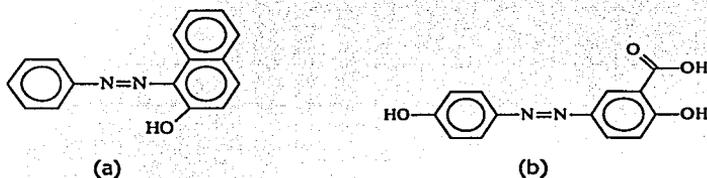
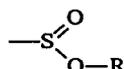
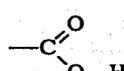
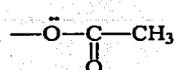
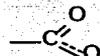


Figura II.1-7: Estructura química de (a) rojo toluidina y (b) amarillo alizarino.

### II.1.4 Colorantes con grupos donador-aceptor

Como se mencionó anteriormente, basados en el modelo de Witt, la gran mayoría de los tintes orgánicos pueden ser vistos como un sistema de cromóforos conjugados al cual se le unen grupos donadores y aceptores de electrones. En estas estructuras, se debe procurar desplazar las absorciones del ultravioleta al visible al disminuir la frecuencia. Esto puede ser posible incrementando el tamaño del sistema conjugado, extendiendo directamente el tamaño del cromóforo o agregando donadores o aceptores que posteriormente lo incrementarán, ya sea por conjugación directa o al incluir orbitales p de no enlace orientados de tal forma de que puedan interactuar fuertemente con el sistema  $\pi$ . Algunos de los grupos más importantes se muestran en la tabla III.1 y se encuentran acomodados en orden aproximado de efectividad, siendo el primero el que provoca el desplazamiento batocrómico más intenso.

**Tabla II.1: Grupos donadores y aceptores de electrones comunes.**

Grupos donadores		Grupos aceptores	
	Amina terciaria	$-\text{NO}_2$	Nitrato
	Amina secundaria	$-\text{C}\equiv\text{N}$	Cianuro
$-\text{NH}_2$	Amina primaria		Sulfenato de alquilo
$-\ddot{\text{O}}-\text{R}$	Alcóxido		Ácido carboxílico
$-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	Hidróxido	$-\text{N}=\text{O}$	Nitrito
	Acetato		Carboxilato

## II.2 CROMÓFOROS EN TECNOLOGÍA FOTÓNICA Y OPTOELECTRÓNICA

### II.2.1 Óptica No Lineal (NLO) <sup>4-7</sup>

Un proceso es llamado no lineal cuando la respuesta a un estímulo cambia el proceso en sí mismo. La óptica no lineal representa la interacción del campo electromagnético de una onda de luz con los campos electromagnéticos de la materia y de otras ondas de luz. La interacción de la luz con un material con propiedades de óptica no lineal, causará que las propiedades de éste cambien y el siguiente fotón que llegue, "verá" un material diferente. En este tipo de materiales, las fuertes interacciones entre los campos pueden cambiar la frecuencia, la fase, polarización o la dirección de un rayo de luz incidente. El reto de la química de materiales de la actualidad es la síntesis de compuestos en los que se puedan controlar estos procesos, a la vez de regular tanto la magnitud como los tiempos de respuesta de los procesos ópticos. Para tener este control, se debe conocer la interacción de la luz con la densidad de carga electrónica de la materia.

La luz tiene un campo eléctrico,  $E$ , que interactúa con las cargas en un material. El desplazamiento de la densidad electrónica lejos del núcleo resulta en una separación de carga, un dipolo inducido con momento  $\mu$ . Para campos pequeños, se puede representar:

$$\text{Polarización} = \mu = \alpha E \quad (\text{Ec. II.2-1})$$

En este modelo clásico,  $\alpha$  representa la polarizabilidad lineal del medio óptico; esta propiedad conduce a efectos ópticos lineales, como el índice de refracción y la birefringencia.

Por otra parte, la polarizabilidad no lineal nos conduce a efectos no lineales más interesantes. La relación fundamental que describe el cambio inducido en el momento dipolo molecular como respuesta a una interacción con un campo eléctrico oscilante externo (luz) puede expresarse como una expansión en serie de potencias:

$$p = \alpha E + \beta E E + \gamma E E E + \dots \quad (\text{Ec. II.2-2})$$

Aquí,  $p$  es la polarización electrónica,  $E$  es el campo eléctrico aplicado,  $\alpha$  es la polarizabilidad lineal,  $\beta$  es la hiperpolarizabilidad cuadrática y  $\gamma$  la hiperpolarizabilidad cúbica. Los términos siguientes a  $\alpha E$  son no lineales en  $E$  y dan lugar a efectos de NLO. Debido a que  $\alpha \gg \beta, \gamma$ , se obtuvieron pocas observaciones de efectos de NLO antes de la invención del láser, al cual se le asocian grandes campos eléctricos.

De manera similar, la polarización macroscópica, debida a un arreglo de moléculas, está dada por:

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

Las susceptibilidades macroscópicas  $\chi^{(n)}$  se relacionan con los correspondientes términos moleculares,  $\alpha, \beta, \gamma$ , etc., por correcciones de campo local (interacciones moleculares), cuya explicación queda fuera del alcance de este trabajo. Los cromóforos de este estudio pueden presentar propiedades de NLO de 2º orden debido a su estructura química.

### II.2.1.1 Efectos de Óptica No Lineal de 2º orden - Generación del segundo armónico (SHG).

Los cromóforos sintetizados en este trabajo pueden presentar propiedades que conduzcan a un efecto optoelectrónico muy interesante, llamado *duplicación de frecuencia óptica o generación del segundo armónico (SHG: second-harmonic generation)*. Este fenómeno consiste en la combinación de una sola onda de luz, de frecuencia  $\omega$  incidente en el material, "con ella misma", generando una onda con el doble de frecuencia,  $2\omega$ . Este efecto es un caso especial de la *generación de suma de frecuencias*, en el cual dos ondas de luz con diferente longitud,  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , se combinan para crear una onda con longitud  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Ambos efectos son utilizados en sistemas láser para crear un haz de luz con alta coherencia y, especialmente, para tener acceso al intervalo de longitud de onda corta de la región ultravioleta o visible. Un ejemplo simple consiste en que dos fotones de luz infrarroja producida por un láser a una longitud de onda de  $1 \mu\text{m}$  pueden producir un fotón de luz verde con una longitud de onda de  $0.5 \mu\text{m}$  al hacerlos pasar por una película de un material que pueda producir este efecto.

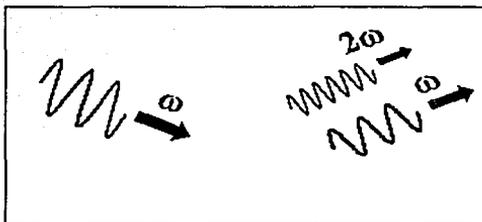


Figura II.2-1 Generación del segundo armónico en una película de un material con propiedades de NLO de 2º orden.

## II.2.2 Moléculas orgánicas con propiedades de NLO <sup>7-11</sup>

### II.2.2.1 Estructura

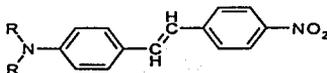
Todos los efectos de NLO de 2º orden descritos por  $\chi^{(2)}$  se presentan solamente en materiales no centrosimétricos, por lo que al diseñar nuevos compuestos con estas propiedades, se debe comenzar por la síntesis de moléculas con altos valores de hiperpolarizabilidad cuadrática o de 1º orden  $\beta$ , sólo posibles en estructuras no centrosimétricas, con un alto grado de deslocalización electrónica.

Por otra parte, el diseño básico de moléculas con propiedades de NLO está basado en sistemas con enlaces  $\pi$  conjugados, los cuales se caracterizan por tener regiones de distribución electrónica de carga deslocalizadas. Esta deslocalización permite una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula. La distribución electrónica puede ser modificada por la adición de sustituyentes a ambos lados del sistema de enlaces  $\pi$ . El grado de la redistribución es medido por el momento dipolar  $\mu$  y la facilidad con que ésta se da ante la presencia de un campo eléctrico externo aplicado, se mide con la hiperpolarizabilidad  $\beta$ . El carácter óptico no lineal de las moléculas orgánicas puede aumentarse al incrementarse la longitud de conjugación y por el uso y localización apropiados de grupos aceptores y donadores de electrones.

La estructura más común de los cromóforos orgánicos con propiedades de NLO de 2º orden es la siguiente:

**[Donador de electrones] – [Sistema central con electrones  $\pi$  conjugados] – [Aceptor de electrones]**

Como ejemplo simple, se puede representar una molécula polar:



R= Alquilo

Figura II.2-2: Molécula de 4-(N,N-dialquilamino)-4' nitroestilbeno.

En esta molécula, los dos anillos aromáticos, el doble enlace C=C y los electrones polarizados proporcionan el sistema  $\pi$  conjugado, el grupo dialquilamino actúa como donador y el grupo nitro como aceptor de electrones.

Durante la década de 1980 y en años siguientes, los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad se enfocaron en encontrar grupos donadores y aceptores más fuertes y en incrementar la longitud del segmento conector  $\pi$ . En la tabla se presentan las estructuras más comunes, entre muchas otras, utilizadas a la fecha.

**Tabla II.2-1: Categorías de moléculas orgánicas con propiedades de NLO de 2º orden.**

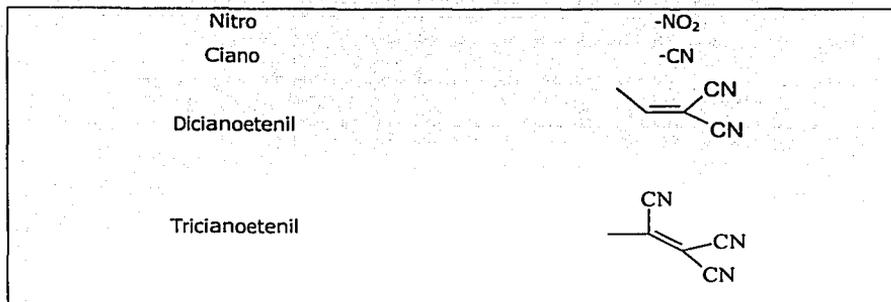
**Sistemas con enlace  $\pi$**

Bencenos	
Estilbenos	
Azo-bencenos	
Tolanos	
Fenil tiofenos	
	$n, m = 1, 2, \dots$
Polienos	
	$n = 1, 2, \dots$

**Donadores de electrones**

Amino	$\text{H}_2\text{N}-$
Dialquilamino	$\text{R}_2\text{N}-$
Difenilamino	
Metoxi	$\text{H}_3\text{CO}-$

### Aceptores de electrones



#### II.2.2.2 Efectos del campo eléctrico (Estructuras quinoidales)

Las moléculas que contienen al mismo tiempo grupos funcionales tanto donadores como aceptores de electrones, los cuales se interrelacionan fuertemente a través de una estructura molecular conjugada, presentan una variedad de propiedades estructurales y electrónicas poco comunes. Desde un punto de vista estructural, la existencia de ambos grupos donador-aceptor en la misma molécula da como resultado una redistribución de carga debida a una excitación óptica (transiciones de transferencia de carga intramolecular), del donador al aceptor, provocando cambios sustanciales de la estructura molecular, a su vez que afectan la estructura electrónica. Esta redistribución súbita de carga en el estado excitado produce grandes momentos dipolares, los cuales generan la mayoría de los efectos espectroscópicos lineales y no lineales más interesantes.

Las moléculas conjugadas que poseen fuertes transiciones de transferencia de carga intramolecular presentan hiperpolarizabilidades moleculares de primer orden con valores muy altos, las cuales, si se encuentran en un ambiente molecular adecuado (no centrosimétrico), puede resultar en el fenómeno de SHG.

En las moléculas orgánicas el grado de deslocalización es afectado por la hibridación, el grado de acoplamiento y el número de orbitales (y de electrones) en los sistemas de interés; se ha observado también que las moléculas con bandas de absorción intensas de

baja energía tienden a ser altamente polarizables, así como otros materiales con pequeñas diferencias de energía entre los orbitales HOMO y LUMO.

Como ejemplo de los efectos, supongamos una molécula conjugada asimétrica que en su estado electrónico basal tiene esta estructura:



Si aplicamos un campo eléctrico en forma de luz a esta molécula se producirá una redistribución de carga, en la que un electrón se transfiere del grupo donador al aceptor, produciendo un estado excitado (estado de máxima transferencia de carga):



En este nuevo estado, la molécula presenta una estructura llamada *quinoidal*, y tiene una duración muy corta, regresando en un período muy breve al estado electrónico basal.

Como resultado de este mecanismo físico, debido a la gran facilidad de desplazamiento de la densidad electrónica del donador al aceptor y viceversa, obtenemos una respuesta electrónica asimétrica (no lineal) de la polarización a la aplicación de un campo, en contraste con la respuesta electrónica lineal de moléculas centrosimétricas. En la siguiente figura se ilustran de manera gráfica estos efectos.

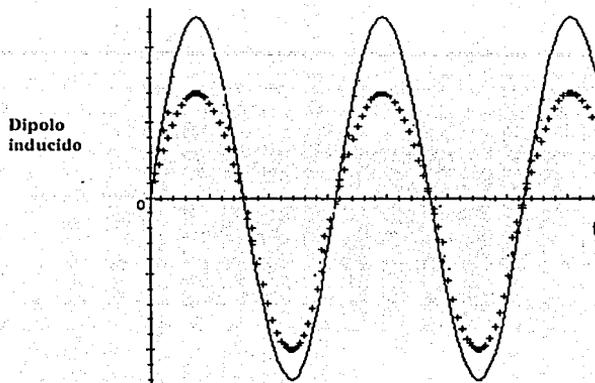


Figura II.2-4: Gráfica del dipolo inducido de una molécula en función del tiempo para una respuesta lineal (línea sólida) y una respuesta no lineal (línea punteada).

### II.2.3 Funcionalización en polímeros <sup>9,10,12-17</sup>

Los polímeros son una clase importante de materiales, que al combinarse con las propiedades de NLO de sistemas conjugados de electrones  $\pi$  (los cromóforos) nos proporcionan la posibilidad de crear nuevos materiales con propiedades ópticas y estructurales apropiadas para su uso en dispositivos de almacenamiento y transmisión de información.

En los materiales poliméricos, el reto a vencer es maximizar la densidad numérica de los cromóforos conservando la máxima acentricidad de la microestructura. En la matriz polimérica, las moléculas se encuentran distribuidas al azar, contribuyendo a tener una estructura centrosimétrica. Esta simetría puede romperse al alinear las moléculas en dirección de un campo eléctrico aplicado de magnitud considerable.

Se han estudiado tres formas principales de polímeros para aplicación en NLO de 2º orden: (1) polímeros transparentes (incluidos cristales líquidos poliméricos) con agregados de moléculas que poseen actividad de NLO sin que exista unión química, es decir, materiales del tipo receptor-huésped; (2) polímeros funcionalizados covalentemente con cromóforos que poseen actividad de NLO, tanto en sistemas de cadena lateral (cromóforos colgantes) o con los cromóforos incluidos en cadena principal y; (3) polímeros

con comóforos unidos covalentemente y entrecruzados después de la polarización eléctrica. El segundo tipo presenta una mejor estabilidad de la actividad de NLO que el primero y una densidad mayor de cromóforos en el polímero, pero se ha encontrado que los sistemas entrecruzados presentan una estabilidad mucho mayor que los dos primeros tipos. En la siguiente figura se presentan los tipos de polímeros para óptica no lineal.

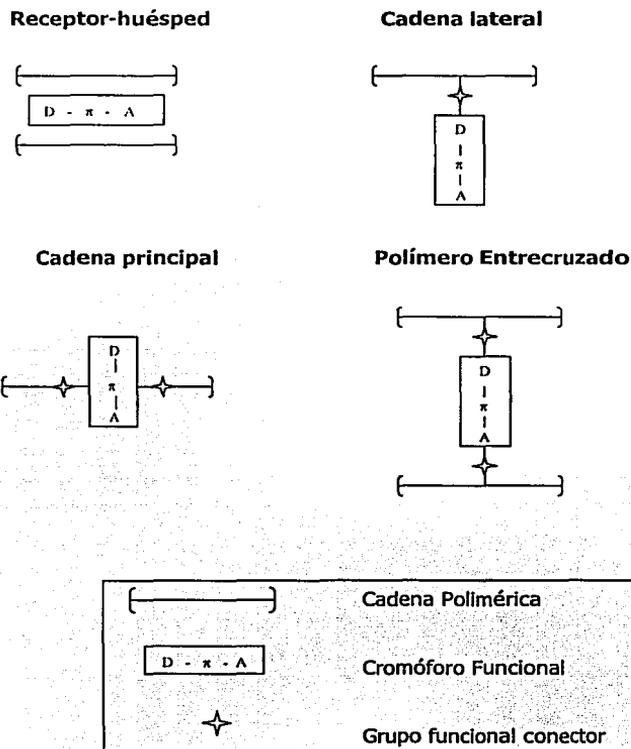


Figura II.2-4: Tipos de polímeros para óptica no lineal

## II.2.4 Aplicaciones <sup>18-21</sup>

Los sistemas orgánicos con propiedades de óptica no lineal tienen aplicaciones interesantes en óptica, semiconductores, telecomunicaciones y otras industrias. Entre los dispositivos que se pueden fabricar se encuentran los interruptores ópticos, dobladores de frecuencia y pantallas para visualizar información. Los polímeros que pueden ser utilizados en estos instrumentos corresponden a los injertados con cromóforos que presentan propiedades de NLO de 2º orden. Estos materiales tienen varias ventajas sobre los compuestos inorgánicos, incluyendo estabilidad física y química, bajo costo, facilidad de procesamiento, posibilidad de cubrir grandes superficies manteniendo las propiedades a nivel molecular y, una de las más importantes, facilidad de modificación o ajuste de las propiedades ópticas (índice de refracción, transparencia, no linealidad óptica) basados en la versatilidad de la ingeniería molecular.

Como caso particular, para que los polímeros presenten una gran eficiencia del efecto de SHG, es necesario que las cadenas poliméricas se encuentren entrecruzadas, y las moléculas de los cromóforos injertadas estén alineadas de una forma no centrosimétrica por la acción de un campo eléctrico externo. Debido a estos requisitos, además de presentar valores altos de hiperpolarizabilidad de 2º orden y de momento dipolar, el cromóforo debe tener una estabilidad térmica razonable, debido a que la matriz polimérica llega a alcanzar temperaturas de 200 a 300 °C en condiciones de procesamiento y de polarización (temperaturas superiores a la  $T_g$  del polímero).

## II.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

### II.3.1 MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

Entre los tres métodos espectrométricos más utilizados por los químicos de hoy en día para identificar la estructura de un compuesto, se encuentran la espectrometría infrarroja (IR), la espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectrometría de radiación ultravioleta-visible (UV-Visible). La *espectrometría IR* nos da información de los grupos funcionales presentes en un compuesto (por ejemplo, -OH, -COOH, un anillo bencénico, etc.). La *espectrometría de RMN* nos revela muchos detalles de la estructura de un compuesto orgánico, particularmente la conectividad interrelacionada de sus átomos de hidrógeno y de carbono. La *espectrometría de UV-Visible* se usa principalmente para la caracterización de compuestos que contienen dobles enlaces conjugados o uno (o más) pares de electrones de no enlace. A continuación se presenta un breve resumen de cada técnica.

#### II.3.1.1 Espectrometría de FT-IR

Esta técnica es utilizada para identificar grupos funcionales de compuestos orgánicos. Las moléculas absorben selectivamente frecuencias específicas de radiación IR, que corresponden a las frecuencias de las oscilaciones vibracionales de los átomos unidos por enlaces covalentes; cuando una molécula absorbe radiación IR, las amplitudes de estas vibraciones aumentan. La absorción correspondiente a estas oscilaciones aparece en una determinada región de longitud de onda (o frecuencia) del espectro, sin importar el compuesto en particular en el cual se encuentran los átomos. Cuando la radiación IR es absorbida por una muestra, los cambios en las vibraciones (que pueden ser de *estiramiento*, en la que los átomos de un enlace oscilan alargando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace, o de *flexión*, en las cuales se modifica continuamente el ángulo de enlace) de los enlaces se miden eléctricamente y se pasan a un detector. Los datos son procesados por una computadora que los representa como un trazo bidimensional (el espectro de IR), con la posición de la absorción en la abscisa (energía, número de onda o longitud de onda) y la cantidad de intensidad de absorción en la ordenada. La región del espectro IR normal queda comprendida entre 2.5  $\mu$  y 15  $\mu$ ,

medido en unidades de longitud de onda, el cual corresponde a 4000 y 666  $\text{cm}^{-1}$  si se expresa en número de onda.

Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. La región situada entre 1400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  es de especial utilidad para la identificación de grupos funcionales.

### **Absorciones de grupos funcionales en el I.R.:**

#### ***Alcanos:***

**-C-H:** vibración de alargamiento 3000  $\text{cm}^{-1}$ ; **-CH<sub>2</sub>:** Los metilenos tienen una absorción característica 1450-1485  $\text{cm}^{-1}$  (flexión). **-CH<sub>3</sub>:** 1375-1380  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***Alquinos:***

**$\equiv\text{C-H}$ :** Vibración de alargamiento 3300  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$\text{C}\equiv\text{C}$**  Vibración de alargamiento cerca de 2150  $\text{cm}^{-1}$ . La conjugación desplaza el alargamiento C-C a la derecha.

#### ***Aromáticos:***

**=C-H:** La absorción por alargamiento es a la izquierda de 3000  $\text{cm}^{-1}$ . **C-H:** Flexión fuera del plano en la región de 690-900  $\text{cm}^{-1}$  y permite determinar el tipo de sustitución en anillo (para disustitución 1-4, se presentan absorciones características entre 840 y 810  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### ***Alcoholes:***

**-OH:** Vibración de alargamiento, banda intensa y ancha en la región 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ . **C-O:** Vibración de alargamiento localizada en 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***Aminas:***

**N-H:** Bandas de alargamiento en la zona de 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Las aminas primarias tienen dos bandas, las secundarias tienen una banda, a menudo débil y las terciarias no tienen banda. **C-N:** La banda de alargamiento es débil y ocurre en la zona de 1000-1350  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***Aldehídos:***

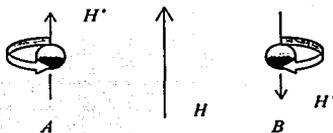
**C=O:** Banda de alargamiento en 1725  $\text{cm}^{-1}$ . La conjugación mueve la absorción a la región intermedia. **C-H:** Banda de alargamiento del hidrógeno aldehídico en 2750  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$ .

**Nitrilos:**  **$\text{C}\equiv\text{N}$ :** Banda en 2200-2400  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.3.1.2 Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

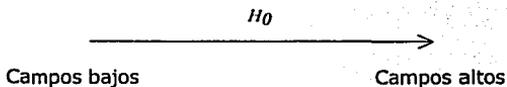
Como otras técnicas espectrométricas, la RMN, depende de los cambios cuantizados de energía que pueden inducirse en moléculas simples cuando son sujetas a radiación electromagnética en el rango de la radiofrecuencia, en la que se perturban las condiciones de giro de los núcleos. Cualquier isótopo cuyo núcleo tenga un momento magnético, es en teoría detectable por RMN, generalmente en núcleos con número de masa impar ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ , etc.), aunque el estudio mayoritario se enfoca a las espectrometrías de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Por conceptos derivados de la mecánica cuántica, un protón puede ser visto como una unidad giratoria con carga positiva, por lo cual genera un pequeño campo magnético  $H'$  en dirección de su eje de giro. Si al núcleo se le somete a la acción de un campo magnético externo  $H_0$ , éste se alinearán en una posición paralela (A) o antiparalela (B) a la dirección del campo aplicado (ver figura). La posición paralela es de menor energía, aunque la diferencia entre los dos estados es muy, muy pequeña.



La muestra a ser analizada es disuelta con un disolvente que no contiene protones ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , etc.) y colocada en un tubo de vidrio entre los polos de un magneto muy poderoso, rodeado por bobinas emisoras y detectoras de radiofrecuencia. Los núcleos son perturbados por una combinación del campo magnético aplicado y de la radiación de radiofrecuencia. La mayoría de los espectrómetros de RMN trabajan a una radiofrecuencia fija y hacen pequeñas variaciones del campo magnético conforme se barre la muestra para generar un espectro (de esta manera, es dependiente del campo magnético). Cuando la energía inducida a un núcleo se iguala a la diferencia de energías entre los estados de giro, se alcanza una condición de **resonancia**. Cuando un núcleo "salta" de un

estado de giro a otro, se absorbe energía, con una subsecuente emisión, la cual es detectada por un receptor de radiofrecuencia y es expresada como un pico en el espectro de RMN. Por convención, se traza el espectro en dirección del incremento del campo magnético aplicado, de izquierda a derecha:



## Elementos del espectro de RMN:

### a) Desplazamiento químico

El desplazamiento químico es la posición a lo largo del espectro de RMN en la cual ocurre la resonancia para un núcleo en particular en un ambiente molecular específico y se traza utilizando un pico de resonancia de referencia, que para ambas técnicas de espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se usa arbitrariamente el tetrametilsilano  $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$  como cero en el espectro. La escala utilizada, conocida como **delta** ( $\delta$ ) es independiente de la frecuencia del espectrómetro y se expresa en partes por millón (ppm) y se define como:

$$\delta_A = \frac{\Delta\nu}{\nu} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$\delta_A$ : Desplazamiento químico (ppm);  $\Delta\nu$ : Diferencia en la frecuencia de resonancia entre el estándar TMS y el pico medido (Hz);  $\nu$ : Frecuencia del espectrómetro (Hz)

La posición del desplazamiento químico está ligada íntimamente con la estructura molecular, ya que el tipo de núcleos y electrones que rodean a un protón en particular influyen en su campo magnético neto creando pequeños campos magnéticos inducidos ( $h_i$ ), "protegiéndolo" o "desprotegiéndolo" del campo magnético externo aplicado  $H_0$ . De esta manera, dependiendo de la cantidad de hidrógenos unidos a un carbono, de la

electronegatividad de los sustituyentes o de la conjugación, se requerirá mayor o menor energía para alcanzar la resonancia y el desplazamiento químico puede dirigirse a campos bajos (núcleo desprotegido) o altos (núcleo protegido).

### b) Desdoblamiento espín-espín.

La mayoría de los espectros de RMN muestra una combinación de picos aislados y grupos de varios picos (multipletes). Estos grupos de picos surgen de interacciones magnéticas pequeñas entre los núcleos de átomos vecinos, a los cuales se les dice que están acoplados. Como se mencionó anteriormente, los pequeños campos magnéticos ( $h_0$ ), generados por los giros de los núcleos se suman o restan del campo ( $H$ ) experimentado por los protones del mismo átomo o de átomos adyacentes. Como resultado, el espectrómetro necesita aplicar un campo magnético ligeramente mayor o menor ( $H_0$ ) para llevar a los protones a resonancia; como consecuencia, la señal para un núcleo en particular puede aparecer como una serie de picos muy cercanos con poco espaciamiento entre sí. Para la RMN de  $^1\text{H}$  se pueden verificar las siguientes reglas:

- El desdoblamiento solamente ocurre entre núcleos con diferentes desplazamientos químicos, es decir, entre átomos no equivalentes magnéticamente.
- El número de picos  $N$  en los que una señal protónica se desdobra es igual al número de protones vecinos equivalentes ( $n$ ) más uno, es decir,  $N=n+1$ .  
 $N=2$ , un doblete, resulta de un protón adyacente.  
 $N=3$ , un triplete, resulta de dos protones adyacentes.  
 $N=4$ , un cuarteto, resulta de tres protones adyacentes.

La **constante de acoplamiento  $J$** , es la diferencia de frecuencia, expresada en Hertz, entre los picos adyacentes de un multiplete. Para un multiplete en particular, las distancias entre los picos son idénticas e independientes de la fuerza del campo magnético.

### c) Integración

La integración de los picos permite contabilizar el número relativo de cada grupo de protones no equivalentes en una molécula. En un espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , el área debajo de cada pico es proporcional al número de protones que generan dicho pico. En un espectrómetro que cuente con un integrador electrónico o digital, las áreas relativas se indican comúnmente por las distancias verticales de una segunda línea trazada sobre los picos del espectro.

### II.3.1.3 Espectrometría de UV-Visible

La radiación electromagnética en las regiones ultravioleta (UV) y visible del espectro proporcionan suficiente energía para promover electrones de una molécula desde su estado basal a un estado excitado. La parte de interés de la región ultravioleta se encuentra entre los 200 y 400 nm de longitud de onda y la región visible se extiende hasta cerca de los 800 nm. Ambas regiones corresponden a niveles de energía característicos de excitación de electrones  $\pi$  y electrones de no enlace y están más comúnmente asociados con moléculas conjugadas.

Los espectros de ultravioleta son realizados con soluciones de las muestras en un disolvente que no absorba en esa región, como etanol o hexano y en celdas de cuarzo. La cantidad de absorción de luz ultravioleta es directamente proporcional a la cantidad de la muestra a través de la cual pasa la radiación. Esta relación cuantitativa está expresada por la ecuación de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon cl$$

$A$  = Absorbancia;  $\epsilon$  = absorbancia molecular, una constante característica de un compuesto particular a una longitud de onda  $\lambda$ ;  $c$  = concentración de la muestra, mol/L;  $l$  = longitud de la celda.

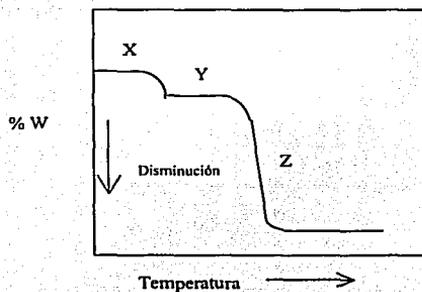
Al reportar los resultados de la espectrometría de UV, se indica el disolvente utilizado, la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{max}$ ) y la intensidad de absorción ( $\epsilon$ = absorbanza molar) a la  $\lambda_{max}$ , es decir,  $\epsilon_{max}$ .

## II.3.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO

### II.3.2.1 Termogravimetría (TG)

Este método se utiliza para medir los cambios en la masa (pérdida o ganancia, dependiendo de las reacciones que se lleven a cabo) de una muestra al variar gradualmente la temperatura, para lo cual se utiliza una termobalanza, que es una combinación de una microbalanza con un horno y un programador de temperatura asociado. Se puede utilizar un sistema para controlar la atmósfera circundante a la microbalanza (haciendo fluir un gas inerte, por ejemplo) para controlar las reacciones de pirólisis de la muestra.

En un termograma se traza con las pérdidas de masa hacia abajo en el eje de las ordenadas y el cambio de la temperatura en el de las abscisas; para simplificar, el eje de las ordenadas se representa como porcentaje de pérdida de peso (%W). Como ejemplo, se ilustra un termograma simple:



En esta gráfica, *X* representa la muestra sin descomponer, *Y* una etapa de descomposición de la muestra con la formación de un intermediario relativamente estable (si se trata de un cambio poco marcado, puede ser pérdida de humedad) y *Z* la descomposición de la muestra completa en una sola etapa y se utiliza para definir los límites de estabilidad del compuesto.

Para nuestro trabajo, utilizamos la TG para determinar la estabilidad térmica de los cromóforos y conocer sus temperaturas de descomposición.

## II.4 CÁLCULOS TEÓRICOS COMPUTACIONALES

Durante los últimos años se han desarrollado muchos métodos de química cuántica para el cálculo de la estructura electrónica y de otras propiedades de las moléculas. Estos métodos pueden clasificarse en *ab initio* y en *semiempíricos*.

### II.4.1 Métodos *ab initio*

Bajo el nombre de métodos *ab initio*, se agrupan los cálculos que se derivan directamente de los principios teóricos sin inclusión de datos experimentales; se trata de cálculos mecánico-cuánticos aproximados matemáticamente.

El tipo más común de cálculo es el llamado *Hartree-Fock (HF)*<sup>22</sup>, en el cual se desglosa la ecuación de Schrödinger multielectrónica en ecuaciones monoeléctricas más simples. Cada ecuación monoeléctrica se resuelve para obtener una función de onda de un solo electrón, llamada orbital, y una energía asociada a éste. El orbital describe el comportamiento de un electrón en el campo neto de todos los demás electrones. La función de onda está formada de una combinación lineal de orbitales atómicos, o expresado más correctamente, de una combinación lineal de funciones base.

El cálculo es variacional, es decir, las energías aproximadas por cálculos son todas iguales o mayores a una energía exacta, llamada energía HF límite. El uso de diversos tipos de bases de cálculo en este método permite aproximarse con mayor precisión a ésta energía límite.

### II.4.1.1 Bases de cálculo

Una base de cálculo es un conjunto de funciones que describen la forma de los orbitales en un átomo. Los orbitales moleculares y la función de onda entera se calculan al realizar combinaciones lineales de las bases de cálculo simples. Para todos los métodos *ab initio* se debe especificar una base para que se puedan resolver.

Un conjunto muy utilizado para obtener resultados cuantitativos de moléculas orgánicas es el llamado bases de Pople, que se designa con la notación **6-31 G**. Esta base toma en cuenta orbitales centrales y orbitales de valencia y la notación puede ser modificada al añadir uno o dos asteriscos, como en **6-31 G\*** o **6-31 G\*\***. Un solo asterisco significa la adición de orbitales *d* para átomos distintos del hidrógeno y dos asteriscos, de orbitales *p* para los hidrógenos. A las funciones con asteriscos se les llama "de polarización" por que le proporcionan a la función de onda una mayor flexibilidad de cambiar la forma del orbital y una mejor descripción de las regiones externas de la molécula.

### II.4.2 Métodos semiempíricos

Los métodos *semiempíricos* difieren de los *ab initio* es varias aproximaciones. Una de las simplificaciones más importantes es el uso de funciones empíricas para la evaluación de las integrales en lugar de realizar la integración numérica. La mayoría de estos métodos considera solamente los electrones de valencia explícitamente, mientras que los electrones de capas interiores se considera que tienen un potencial fijo y muchas integrales se omiten. Las funciones que describen las integrales restantes dependen de parámetros que se optimizan para reproducir resultados experimentales o *ab initio*, (por ejemplo, energías de formación y geometría) para un determinado conjunto de moléculas.

La ventaja de estos métodos es que son mucho más rápidos que los *ab initio*, y uno de los más populares y exactos para el cálculo de moléculas orgánicas es el llamado **Parametrization method 3 (PM3)**<sup>23</sup>. Este método es una versión mejorada del método MNDO y predice energías de formación ( $\Delta H$ ) y geometrías moleculares con una

precisión grande, debido a la utilización de un mejor conjunto de parámetros semiempíricos.

### II.4.3 Programas para el cálculo de estructuras electrónicas

Durante las pasadas tres décadas se han desarrollado paquetes computacionales muy sofisticados que incluyen los métodos *ab initio* y semiempíricos descritos con anterioridad. Muchos tienen interfases gráficas que facilitan la visualización de las moléculas en tres dimensiones y de los resultados de una forma amigable.

Entre los más ampliamente utilizados para el cálculo de interacciones y configuraciones electrónicas con métodos *ab initio*, es el desarrollado por la Carnegie Mellon University, **Gaussian**<sup>24</sup>. Para la optimización de la geometría de la molécula, el programa **MOPAC**<sup>25</sup>, desarrollado por Dewar es muy popular, y hace uso de métodos semiempíricos como el PM3.

### III. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo de tesis es realizar la síntesis de cuatro nuevos compuestos cromóforos polares altamente conjugados de tipo tolano, en los cuales se modificará el grupo aceptor de electrones (formil, nitrilo, dicianovinil y nitro) y se utilizará un nuevo grupo donador. Estos compuestos tienen grandes probabilidades de presentar propiedades de óptica no lineal de 2º orden.

Se realizará la caracterización espectrométrica y térmica de los compuestos sintetizados y se determinará el momento dipolar ( $\mu$ ) y de la hiperpolarizabilidad de 1º orden ( $\beta$ ) mediante un cálculo teórico computacional, que aunque no es del todo exacto, puede utilizarse para estudiar la tendencia de los cromóforos a impartir propiedades de óptica no lineal al utilizarse como grupos colgantes en una matriz polimérica adecuada.

### IV. ANTECEDENTES

#### IV.1 TOLANOS

##### IV.1.1 Generalidades

Como se mencionó anteriormente, las moléculas que presentan efectos interesantes de NLO, deben tener una alta conjugación, además de presentar sistemas de electrones  $\pi$  deslocalizados. Entre los cromóforos que presentan estas características, el grupo funcional que nos interesa es el 1,2-difenilacetileno, disustituido en posiciones 4,4' por un par donador-aceptor. Esta familia de compuestos es llamada *tolanos*, moléculas planas con alta conjugación. La fórmula general del tolano es:



En la década de 1970, se encontró un uso interesante de estos materiales como cristales líquidos, se estudiaron sus propiedades térmicas y rutas de síntesis<sup>26-28</sup>.

El primer reporte de un derivado de tolano disustituido con propiedades de NLO de 2º orden fue el 4-metoxi-4'-nitrotolano, sintetizado en 1987 por Kurihara, Tabei y Kaino<sup>29</sup>,

quienes descubrieron el uso de este material como activador del fenómeno de SHG, con respuestas muy eficientes. A su vez, estudiaron el efecto de diferentes disolventes para la recristalización y la relación que guardan con los efectos de NLO de 2º orden <sup>30</sup>.

Poco después, un grupo de investigación dirigido por Stiegman realizó la síntesis de diferentes compuestos acetilénicos, incluidos tolanos y midieron sus propiedades espectroscópicas <sup>31</sup>. Más adelante, el mismo equipo realizó un estudio más completo, que incluía mediciones de NLO de 2º orden y relaciones estructura-propiedades de diferentes tolanos sustituidos con una variedad de grupos donador-aceptor, y encontraron una alta eficiencia del fenómeno de SHG <sup>32</sup>.

Paralelamente, un grupo de investigación dirigido por Yoon, reportó el uso del primer cromóforo tolánico (4-amino-4'-nitrotolano) como grupo colgante en un polímero epóxico; al hacer la medición de la susceptibilidad NLO de 2º orden, resultó ser 3 veces mayor que la del niobato de litio (LiNbO<sub>3</sub>). Al mismo tiempo, la muestra presentó una gran estabilidad orientacional y térmica después del alineamiento de los cromóforos inducido por campo eléctrico <sup>33</sup>.

#### IV.1.2 Estructura

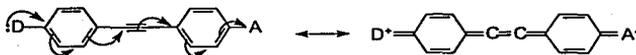
Como resultado del descubrimiento de Kurihara et al., se comenzaron a realizar trabajos teóricos y experimentales enfocados a la estructura, propiedades electrónicas y cristalográficas de un número considerable de moléculas acetilénicas, con particular énfasis en los tolanos <sup>34-36</sup>.

En las moléculas de tipo tolano, encontramos átomos de carbono con hibridación del tipo *sp*. El sistema electrónico  $\pi$ , presente en el triple enlace carbono-carbono puede ser parte del sistema conjugado al unir un par donador-aceptor en el cromóforo. Los tolanos, debido a su estructura, presentan la ventaja de evitar el isomerismo Z-E (cis-trans) inducido tanto química como fotoquímicamente, que ocurre en los correspondientes estilbenos. Además, el triple enlace acetileno induce un desplazamiento hipsocrómico más pronunciado que el de la correspondiente molécula con doble enlace.

Las consideraciones clásicas acerca de los sistemas conjugados, revelan que la conformación más estable para cada toiano disustituido se obtiene cuando los anillos fenílicos se encuentran en el mismo plano.

### IV.1.3 Estructuras quinoidales

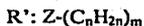
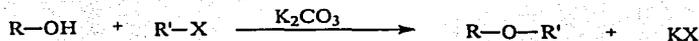
Como se mencionó anteriormente, la transferencia de carga del grupo donador al aceptor ocurre por migración de enlace a través de la estructura conjugada, generando una estructura de resonancia quinoidal. Para las moléculas de toianos, la estructura de resonancia quinoidal puede representarse de la siguiente manera:



## IV.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS

### IV.2.1 Reacción de síntesis de éteres de Williamson

El primer paso de la síntesis constituye una reacción de sustitución nucleofílica alifática para la formación de éteres (Síntesis de Williamson):

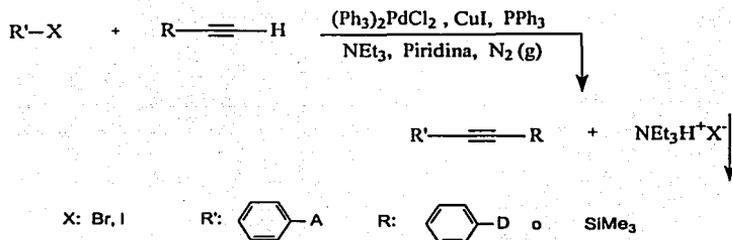


Se utiliza carbonato de potasio para la formación de un fenóxido (reacción ácido-base). Posteriormente se realiza la sustitución del halógeno de un alcohol alifático. El producto final es un derivado aromático sustituido en posición *-para* por un halógeno y por un grupo hidroxil(alquil)óxido.

### IV.2.2 Reacción de Heck

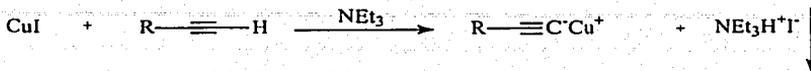
Anteriormente se utilizaba el acoplamiento de Stephans-Castro <sup>37</sup> para la síntesis de acetilenos a partir de iodoarenos y arilacetilenos de cobre (I), pero esta reacción se realiza bajo condiciones muy violentas. Posteriormente, Cassar <sup>38</sup> y Heck <sup>39</sup> reportaron independientemente la sustitución de un hidrógeno acetilénico por iodoarenos o bromoalquenos utilizando diversos catalizadores de paladio (II). Hagihara <sup>40</sup> y colaboradores presentaron la misma sustitución con el catalizador dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio(II):  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ , y agregando un cocatalizador: CuI (yoduro de cobre) con aminas como disolventes, se proporciona un medio de reacción más suave. En años más recientes, Stiegman <sup>32</sup>, Poetsch <sup>41</sup> y Xu <sup>42</sup>, reportaron la síntesis exitosa de tolanos basándose en este método. Esta reacción ha sido utilizada por mucho tiempo y aunque el mecanismo no ha sido estudiado satisfactoriamente, una posibilidad general, propuesta por Hagihara, puede representarse de la siguiente manera:

#### Reacción General:

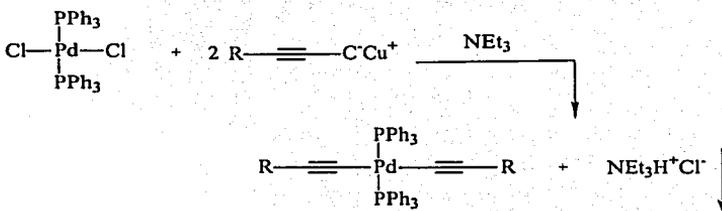


#### Paso I:

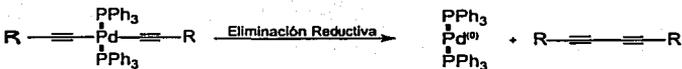
Se forma un acetiluro de cobre por medio de una reacción de sustitución con el cocatalizador (CuI) y el grupo acetileno terminal y se forma una sal de trietilamina con el yodo.

**Paso II:**

El catalizador de Pd (II) reacciona con el acetiluro de cobre en una sustitución y los grupos cloruro son sustituidos por los acetiluros.

**Paso III:**

Por un proceso de eliminación reductiva, los grupos salientes acetiluros forman una molécula de diacetileno y el catalizador de paladio cambia su estado de oxidación de Pd(II) a Pd(0) con solo dos ligantes de PPh<sub>3</sub>.

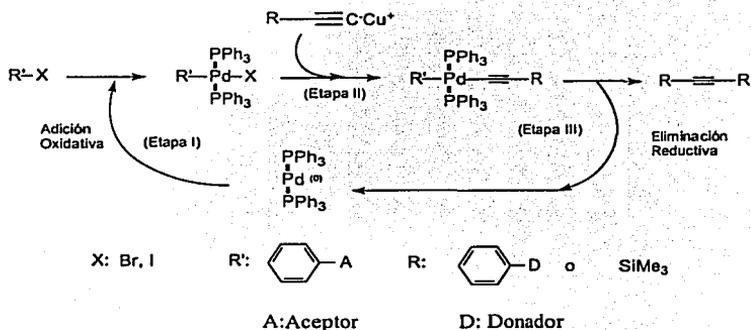
**Paso IV: Ciclo catalítico.**

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

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

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

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

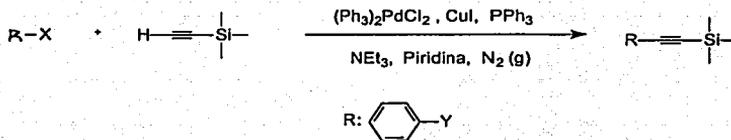


#### IV.2.3 Protección de grupos acetilénicos

Tanto los enlaces C-H como los  $\text{C}\equiv\text{C}$  requieren protección para evitar reacciones paralelas. El enlace C-H es relativamente ácido y puede tomar parte en reacciones no deseadas. El enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  es susceptible a reacciones de ataque. Los acetilenos en general y los acetilenos terminales en particular, son susceptibles de polimerizar, lo que puede ser evitado utilizando grupos protectores.

Un grupo protector muy útil es un derivado de trialquilsilil ( $\text{R}'\text{SiR}_3$ ). Anteriormente se utilizaba la reacción de sustitución de un derivado de Grignard del acetileno ( $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CMgX}$ ) con un halogenuro de trialquilsilil ( $\text{R}_3\text{SiY}$ ) para formar el acetileno protegido ( $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CSiR}_3$ )<sup>43</sup>.

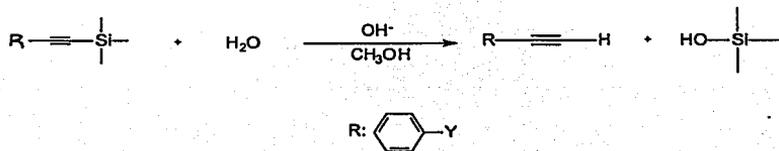
Una alternativa más sencilla, propuesta por Hagihara<sup>44</sup> y Austin<sup>45</sup>, es el uso de la reacción de Heck de un ioduro o bromuro de arilo con trimetilsililacetileno (TMSA). En esta reacción el grupo acetilénico  $\text{C}\equiv\text{C}$  está protegido desde un inicio, aunque más costosa, es ventajosa para la síntesis de acetilenos asimétricos.



El mecanismo de reacción es idéntico al de la sección anterior.

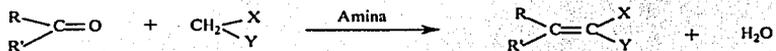
#### IV.2.4 Desprotección de (feniletinil) silanos

Una vez que se ha logrado la síntesis de un acetileno  $\text{C}\equiv\text{C}$  protegido con TMSA, es necesaria la desprotección para formar un acetileno terminal. Gilman, Brook y Miller <sup>46</sup> llevaron a cabo un estudio semicuantitativo de la desprotección de derivados de feniletinilos del grupo silyl con el uso de KOH en solución acuosa con metanol. Eaborn y Walton <sup>47</sup> propusieron un mecanismo para la desprotección de (feniletinil)silanos similares utilizando bases fuertes, como KOH o NaOH en los mismos disolventes. La reacción general es la siguiente:



#### IV.2.5 Reacción de condensación de Knoevenagel

Este tipo de reacción consiste en la condensación de un aldehído o de una cetona que no tiene hidrógenos  $\alpha$  y con un compuesto que tiene un carbono  $\alpha$  flanqueado por dos grupos atrayentes de electrones, especialmente compuestos con dicarbonilos  $\beta$ , en la presencia de aminas o sales de amonio. Estas reacciones reciben el nombre de condensación de Knoevenagel, debido a que fue realizada por Emil Knoevenagel en Alemania a finales del siglo XIX.



R, R': alquilo, arilo, H

X, Y:  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\begin{array}{c} \text{CR} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

## V. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

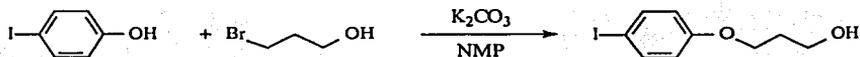
Las materias primas fueron las siguientes:

El Carbonato de potasio, el Nitrito de sodio, y el Hidróxido de sodio, fueron proporcionados por Baker. El Metanol y Ácido clorhídrico de Malinckdrot. Todos los demás reactivos y catalizadores fueron proporcionados por Aldrich.

### V.1 SÍNTESIS DE PRECURSORES

#### V.1.1: Síntesis de 4'-3-hidroxiopropiloxidobenceno:

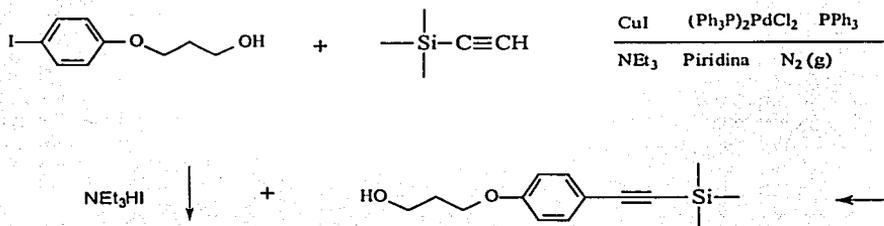
Se utilizó una reacción de formación de éteres de Williamson:



Se mezclaron 25.94 g (0.117 mol) de Iodofenol, 21.3 g (0.153 mol) de bromopropanol y 21.02 g (0.153 mol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con 15 mL de NMP. Al agregar el Iodofenol al bromopropanol, la mezcla toma un color rojo intenso. Al adicionar el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  cambia a un color amarillo claro. Se mantuvo la mezcla en agitación a 50 °C por 24 hrs. Posteriormente se precipitó el producto con 1 L de  $\text{H}_2\text{O}$  para disolver el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  de exceso. El producto precipitó en agregados esféricos. Se filtró y se secó a vacío y posteriormente se realizaron recristalizaciones sucesivas con hexano a reflujo, formando dos fases: una densa, color café y otra clara y ligera. La fase clara se precipitó por descenso de temperatura y se obtuvo el producto purificado. Rendimiento: 89.46 %. Punto de fusión: 53-54 °C. Apariencia: cristales color blanco.

### V.1.2 : Síntesis de 4'-3-hidroxi-propiloxitrimetilsililetinilbenceno

#### Reacción de Heck

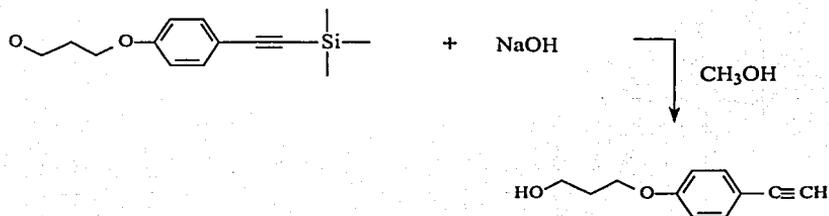


Se disolvieron 25 g (0.089 mol) de 4'-3-hidroxi-propiloxiyodobenceno en 60 mL de una solución 50 % V/V de piridina y trietilamina. Se agregaron a la solución en agitación 0.2g de CuI y 0.2 g de PPh<sub>3</sub>. La solución cambió a color amarillo transparente. Se burbujeó N<sub>2</sub> (g) para evitar reacciones laterales. Después se agregaron 0.2 g de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Posteriormente se agregaron 10.6 g (0.1068 mol) de trimetilsililacetileno (TMSA) a temperatura ambiente. La solución cambió a color amarillo opaco y después a naranja. Precipitó una sal de trietilamina (NEt<sub>3</sub>IH) de color blanco. Se filtró la sal y se recuperaron las aguas madres. Se utilizó destilación a presión reducida para separar la piridina. Después se realizó extracción líquido-líquido con una mezcla éter-H<sub>2</sub>O. Se lavó con abundante cantidad de H<sub>2</sub>O para eliminar residuos de catalizador. Se evaporó el éter y se obtuvo un líquido color café oscuro.

Rendimiento: 90.87 %. El rendimiento se obtuvo a partir del peso obtenido de la sal de NEt<sub>3</sub>IH precipitada.

### V.1.3: Formación de 4'-3-hidroxipropiloxietinilbenceno

Reacción de desprotección:



Se disolvieron 14.23 g (0.0808 mol) de 4'-3-hidroxipropoxitrimetilsilietinilbenceno en 50 mL de metanol. Se disolvieron 6 g (0.15 mol) de NaOH en 100 mL de metanol de forma independiente. Se agregó gota a gota la solución de NaOH en la primera solución con agitación constante y se mantuvo la agitación por 2 hrs. Posteriormente se evaporó el metanol y se realizó una extracción líquido-líquido con una mezcla de acetato de etilo-H<sub>2</sub>O hasta eliminar residuos de NaOH. Se agregó MgSO<sub>4</sub> para eliminar la humedad residual, se filtró la solución que presentó un color café y se evaporó el acetato de etilo. Posteriormente se utilizó cromatografía en columna con silica gel como adsorbente y acetato de etilo como eluyente. Se procedió a su recrystalización repetida cuatro veces con hexano.

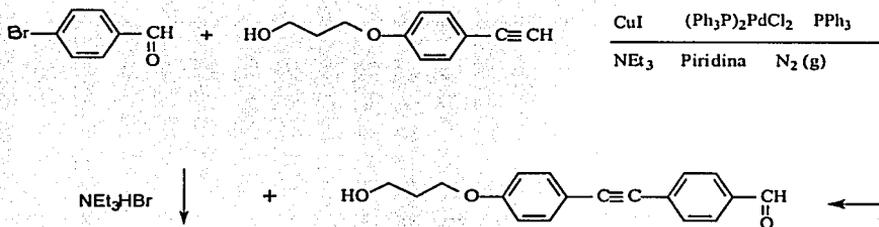
Rendimiento: 59.56 %. Se obtuvo un producto cristalino de color blanco muy homogéneo.

Punto de fusión: 45-46 °C.

## V. 2 SÍNTESIS DE LOS TOLANOS

### V.2.1: Síntesis de p-formil-p'-(3-hidroxiopropilo)tolano

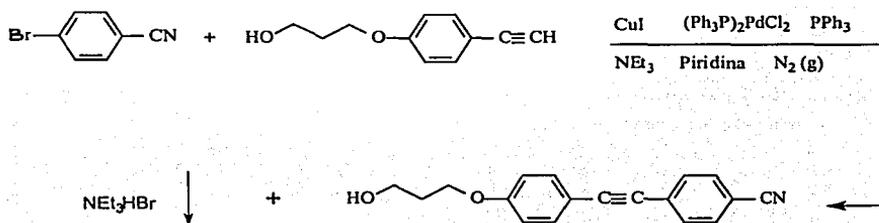
Para la síntesis del primer tolano se utilizó la reacción de Heck, con las mismas condiciones que para la síntesis del *4'-3-hidroxiopropiloxitrimetilsililetinilbenceno*:



Se mezclaron 5.518 g (0.0298 mol) de p-bromobenzaldehído con 5 g (0.0284 mol) de *4'-3-hidroxiopropiloxietinilbenceno* en 60 mL de una solución 50 % V/V de piridina y trietilamina. Se agregaron a la solución en agitación 0.05 g de CuI y 0.05 g de PPh<sub>3</sub>. La solución cambió a color amarillo transparente. Se burbujeó N<sub>2</sub> (g) para evitar reacciones laterales. Después se agregaron 0.05 g de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solución cambió a color amarillo opaco y después a naranja. Precipitó una sal de trietilamina (NEt<sub>3</sub>HBr) de color blanco. Posteriormente se evaporó la piridina y la trietilamina y se lavó la mezcla con agua acidificada con HCl para disolver la sal y se secó. Una vez seca la mezcla se realizaron recristalizaciones repetidas cuatro veces con tolueno y carbón activado. Rendimiento: 78 %. Punto de fusión: 121-123 °C. Apariencia: Cristales color amarillo claro.

### V.2.2: Síntesis de p-ciano-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

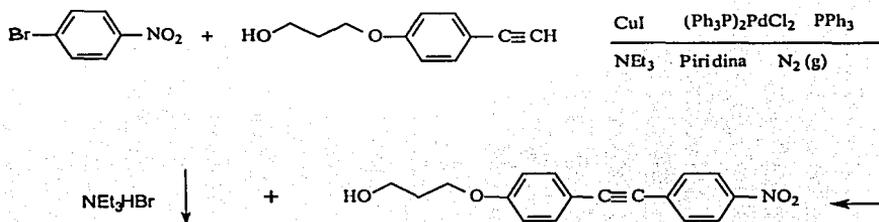
Reacción de Heck:



Se mezclaron 2.86 g (0.0156 mol) de p-bromobenzonitrilo con 2.3 g (0.013 mol) de 4'-3-hidroxiopropiloxietinilbenceno en 60 mL de una solución 50 % V/V de piridina y trietilamina. Se agregaron a la solución en agitación 0.03 g de CuI y 0.01 g de PPh<sub>3</sub>. La solución cambió a color amarillo transparente. Se burbujeó N<sub>2</sub> (g) para evitar reacciones laterales. Después se agregaron 0.04 g de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solución cambió a color amarillo opaco y después a naranja. Precipitó una sal de trietilamina (NEt<sub>3</sub>HBr) de color blanco. Se filtró la sal y posteriormente se evaporó la piridina y la trietilamina. Una vez seca la mezcla se realizaron recristalizaciones repetidas seis veces con isopropanol y carbón activado. Rendimiento: 35.5%. Punto de fusión: 119-120 °C. Apariencia: Cristales color amarillo.

### V.2.3 : Síntesis de p-nitro-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

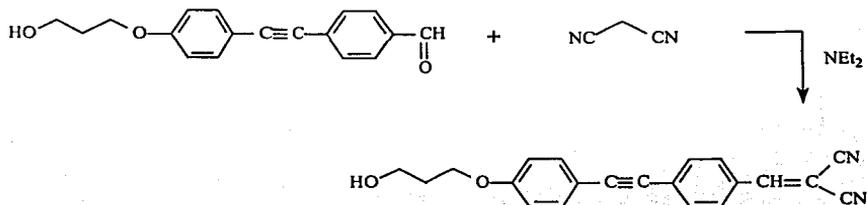
Reacción de Heck:



Se mezclaron 2.92 g (0.0143 mol) de p-bromonitrobenzono con 2 g (0.011 mol) de 4'-3-hidroxipropiloxietilnitrobenzono en 60 mL de una solución 50 % V/V de piridina y trietilamina. Se agregaron a la solución en agitación 0.03 g de CuI y 0.01 g de PPh<sub>3</sub>. Se burbujeó N<sub>2</sub> (g) para evitar reacciones laterales. Después se agregaron 0.04 g de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solución cambió a color amarillo opaco y después a naranja. Precipitó una sal de trietilamina (NEt<sub>3</sub>HBr) de color blanco. Se filtró la sal y posteriormente se evaporó la piridina y la trietilamina. Una vez seca la mezcla se realizaron recristalizaciones repetidas cuatro veces con hexano y carbón activado. Rendimiento: 62.8%. Punto de fusión: 94-96 °C. Apariencia: Cristales color amarillo.

### V.2.4 : Síntesis de p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

Para la formación de este toloano se utilizó la Reacción de Knoevenagel:



Se mezclaron 3 g (0.0107 mol) de p-formil-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano con 0.777 g (0.0117 mol) de malonitrilo previamente fundido, en una solución de 100 mL de etanol con una gota de dietilamina. Se mantuvo agitación magnética por 3 horas. La solución se tornó a un color café oscuro. Se evaporó el etanol y se realizó la purificación de la mezcla utilizando una columna de cromatografía con hexano como eluyente. Posteriormente se realizaron recristalizaciones repetidas siete veces con tolueno. Rendimiento: 21.65 %  
 Punto de fusión: 126-128 °C. Apariencia: cristales color amarillo.

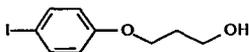
## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.1 ESPECTROMETRÍA

#### VI.1.1 Precursores

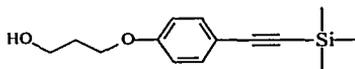
##### Espectrometría de FT-IR.

A continuación se presenta una tabla con los números de onda correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales indicados de los espectros de FT-IR de cada uno de los compuestos precursores sintetizados. Los espectros se muestran en la sección VII.1



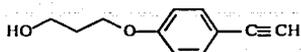
**4'-3-hidroxiopropiloxiyodobenceno**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración	Grupo funcional
3341.7	O-H	Alcohol
1584.1	-C=C-	Aromático
3064.3	-C-H	Aromático
2944.8 y 2876.7	-C-H	Alifático
1054.3	-C-O	Éter
1237.8	-C-O	Alcohol primario



**4'-3-hidroxiopropiloxitrimetilsiletinilbenceno**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración	Grupo funcional
3379.10	O-H	Alcohol
866.57	Si-C	Silil
2155.71	-C=C-	Acetileno
1604.65	-C=C-	Aromático
3040.17	-C-H	Aromático
2957.05 y 2884.11	-C-H	Alifático
1059.44	-C-O	Éter
1249.13	-C-O	Alcohol primario

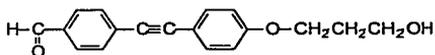


**4'-3-hidroxiopropiloxietinilbenceno**

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Vibración</i>	<i>Grupo funcional</i>
3418.22	O-H	Alcohol
3288.15	≡C-H	Acetileno terminal
2110.89	-C≡C-	Acetileno terminal
1607.73	-C=C-	Aromático
3051.64	-C-H	Aromático
2956.51 y 2935.54	-C-H	Alifático
1027.95	-C-O	Éter
1247.61	-C-O	Alcohol primario

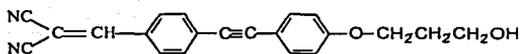
## VI.1.2 Tolanos

### VI.1.2.1 Espectrometría de FT-IR



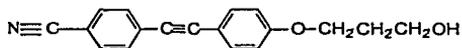
***p*-formil-*p'*-(3-hidroxiopropiloxi)tolano**

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Vibración</i>	<i>Grupo funcional</i>
3267.17	-O-H	Alcohol
1686.54	-CH=O	Aldehído
2214.53	-C≡C-	Acetileno
1597.00	-C=C-	Aromático
2935.31 y 2872.93	-C-H	Alifático
1059.41	-C-O	Éter
1254.98	-C-O	Alcohol primario



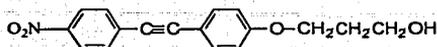
*p*-(2,2-dicianoetenil)-*p'*-(3-hidroxipropiloxi)tolano

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración	Grupo funcional
3364.54	-O-H	Alcohol
2211.51	-C=N	Nitrilo
2227.77	-C=C-	Acetileno
1597.90	-C=C-	Aromático
2939.73 y 2887.32	-C-H	Alifático
1057.87	-C-O	Éter
1251.26	-C-O-	Alcohol primario
833.53	-C=CH-	Alqueno



*p*-ciano-*p'*-(3-hidroxipropiloxi)tolano

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración	Grupo funcional
3507.89	-O-H	Alcohol
2203.36	-C=N	Nitrilo
2232.99	-C=C-	Acetileno
1597.04	-C=C-	Aromático
2934.07 y 2879.87	-C-H	Alifático
1063.65	-C-O	Éter
1250.42	-C-O	Alcohol primario



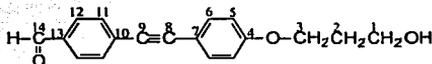
*p*-nitro-*p'*-(3-hidroxi-propiloxi)tolano

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración	Grupo funcional
3399.06	-O-H	Alcohol
1346.75 y 1515.03	-NO <sub>2</sub>	Nitro
3098.73	-CH-	Aromático
2212.49	-C≡C-	Acetileno
1590.05	-C=C-	Aromático
2940.35 y 2883.96	-C-H	Alifático
1053.18	-C-O	Éter
1258.04	-C-O	Alcohol primario

### VI.1.2.2 Espectrometría de RMN

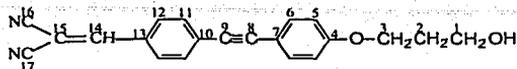
Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se obtuvieron con un espectrómetro de 300 MHz. El disolvente utilizado fue CDCl<sub>3</sub>, a excepción del *p*-ciano-*p'*-(3-hidroxi-propiloxi)tolano, en el que se utilizó DMSO-*d*. Los espectros se presentan en la sección VII.2 y VII.3.

### RESULTADOS



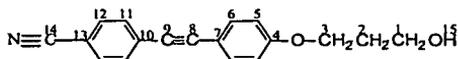
*p*-formil-*p'*-(3-hidroxi-propiloxi)tolano

Átomo	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
1	59.985	3.865	t	----	2
2	31.913	2.057	m	----	2
3	65.491	4.142	t	----	2
4	159.416	----	----	----	----
5	114.629	6.910	d	9	2
6	133.319	7.464	d	8.7	2
7	127.259	----	----	----	----
8	93.724	----	----	----	----
9	87.503	----	----	----	----
10	129.983	----	----	----	----
11	131.818	7.646	d	8.4	2
12	129.531	7.820	d	8.4	2
13	135.096	----	----	----	----
14	191.386	9.990	s	----	1



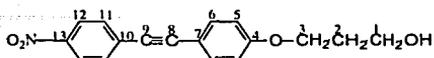
*p*-(2,2-dicianoetenil)-*p'*-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

Átomo	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Multiplidad	J (Hz)	Integral
1	59.857	3.860	t	----	2
2	31.883	2.055	m	----	2
3	65.455	4.144	t	----	2
4	159.688	----	----	----	----
5	114.694	6.918	d	9	2
6	133.479	7.461	d	9	2
7	114.252	----	----	----	----
8	95.543	----	----	----	----
9	87.572	----	----	----	----
10	113.750	----	----	----	----
11	130.620	7.839	d	8.4	2
12	132.110	7.602	d	8.7	2
13	112.610	----	----	----	----
14	158.517	7.679	s	----	1
15	82.172	----	----	----	----
16	129.798	----	----	----	----
17	130.361	----	----	----	----



*p*-ciano-*p'*-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

Átomo	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Multiplidad	J (Hz)	Integral
1	57.140	4.711	q	----	2
2	31.935	4.182	m	----	2
3	64.792	5.186	t	----	2
4	159.546	----	----	----	----
5	114.899	7.609	d	9.0	2
6	132.469	8.135	d	8.7	2
7	127.616	----	----	----	----
8	93.816	----	----	----	----
9	86.758	----	----	----	----
10	110.442	----	----	----	----
11	133.275	8.328	d	8.4	2
12	131.815	8.474	d	8.7	2
13	113.104	----	----	----	----
14	118.444	----	----	----	----



*p*-nitro-*p'*-(3-hidroxipropilo)tolano

Átomo	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
1	59.897	3.864	t	----	2
2	31.884	2.058	m	----	2
3	65.477	4.145	t	----	2
4	159.643	----	----	----	----
5	114.672	6.916	d	9	2
6	133.392	7.491	d	9	2
7	127.230	----	----	----	----
8	95.064	----	----	----	----
9	86.629	----	----	----	----
10	130.624	----	----	----	----
11	131.920	7.625	d	8.7	2
12	123.544	8.192	d	9.3	2
13	146.634	----	----	----	----

### VI.1.2.3 Espectrometría de UV-Visible

Se muestran a continuación los valores de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ) de los tolanos. El disolvente utilizado en todos los casos fue DMF. Los espectros se muestran en la sección VII.4

Grupo aceptor	$\lambda_{max}$ (nm)
-CH=O	336.0
-CH=C(CN) <sub>2</sub>	388.0
-CN	322.0
-NO <sub>2</sub>	358.0

### VI.2 Termogravimetría

La caracterización térmica se llevó a cabo utilizando un instrumento para análisis térmico TA Instruments, bajo una atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los termogramas resultantes del análisis TG se muestran en la sección VII.5.

<i>Grupo aceptor</i>	<i>T<sub>d</sub> 5% (°C)</i>
-CH=O	236.50
-CH=C(CN) <sub>2</sub>	261.76
-CN	215.51
-NO <sub>2</sub>	228.71

### VI.3 Cálculos teóricos

Los cálculos de optimización de la energía de la estructura molecular se llevaron a cabo con el programa MOPAC 97 utilizando un nivel de teoría PM3.

Una vez que se encontró la geometría más estable, los cálculos de la hiperpolarizabilidad de 2º orden y del momento dipolar se llevaron a cabo con el Programa Gaussian 98, utilizando un nivel de teoría HF con una base de cálculo 6-31 G\* y solicitando al programa el cálculo de frecuencias.

#### *Propiedades de óptica no lineal de los tolanos*

<i>Grupo aceptor</i>	<i>μ (Debye)</i>	<i>β × 10<sup>30</sup> esu</i>
-CH=O	6.442	24.21
-CH=C(CN) <sub>2</sub>	8.299	55.67
-CN	7.126	21.26
-NO <sub>2</sub>	10.021	50.43

### VI. 4 Discusión

Para los compuestos precursores, los espectros de FT-IR muestran claramente las bandas de absorción de carbonos aromáticos en 1584.1 y 3064.3 cm<sup>-1</sup>, éter 1054.3 en cm<sup>-1</sup>, alifáticos en 2944.8 y 2876.7 cm<sup>-1</sup> y alcohol en 3341.7 y 1237.8 cm<sup>-1</sup> para el 4'-3-(hidroxipropiloxi)iodobenceno. En el caso del 4'-3-(hidroxipropiloxi)trimetilsililetinilbenceno se observa la absorción para el grupo silil en 866.57 cm<sup>-1</sup> y acetileno no terminal en 2155.71 cm<sup>-1</sup>. Para el precursor principal utilizado en la síntesis de los tolanos, el 4'-3-hidroxipropiloxietinilbenceno, la absorción ≡C-H del acetileno terminal se observa en 3288.15 cm<sup>-1</sup> y la carbono-carbono -C≡C- del acetileno en 2110.89 cm<sup>-1</sup>.

En los tolanos, la espectrometría de FT-IR muestra, en el caso del p-formil-p'(3-hidroxipropiloxi)tolano, la absorción del grupo aldehído en 1686.54 cm<sup>-1</sup> y la del

acetileno intermedio en  $2214.53 \text{ cm}^{-1}$ . Para el p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano el grupo nitrilo se observa en  $2211.51 \text{ cm}^{-1}$  y el alqueno en  $833.53 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso del p-clano-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano, la absorción del grupo nitrilo se observa en  $2203.36 \text{ cm}^{-1}$ . Las absorciones del grupo nitro del p-nitro-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano se observan en  $1346.75$  y en  $1515.03 \text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de la espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , las estructuras son consistentes con los datos obtenidos de los espectros. Para todos los tolano, los desplazamientos químicos de los protones unidos a los tres carbonos alifáticos aparecen alrededor de 2.0, 3.8 y 4.1 ppm con señales múltiples. La integración demuestra que corresponden a dos protones cada una.

Para los protones unidos a carbonos aromáticos, los desplazamientos aparecen alrededor de 6.9, 7.4, 7.6 y 7.8 ppm como dobletes, y la integración corresponde a dos protones cada uno.

Enfocándonos a la espectrometría de  $^{13}\text{C}$  en forma general, los tres carbonos alifáticos presentan desplazamientos alrededor de 59, 31 y 65 ppm con señales de gran intensidad. El carbono aromático cuaternario unido al oxígeno del grupo éter presenta la señal más desplazada hacia campos bajos, siendo de alrededor de 159 ppm, de baja intensidad. Los carbonos aromáticos en posición orto y meta presentan señales intensas alrededor de 113, 130, 131 y 133 ppm, con ligeros cambios, dependiendo de la estructura química. Los carbonos aromáticos cuaternarios unidos a los carbonos del grupo acetileno intermedio presentan desplazamientos de alrededor de 112 y 127 y hasta 130 ppm, con señales de baja intensidad. Los desplazamientos de los carbonos acetilénicos se encuentran alrededor de 85 y 95 ppm.

En el p-formil-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano, el desplazamiento químico del protón unido al carbonilo del aparece a campos bajos, en 9.99 ppm, como señal única y la señal del carbono de este grupo se encuentra también muy desplazada a campos bajos, hasta 191.38 ppm, como es de esperarse para este grupo aceptor.

Con el p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano, el protón unido al carbono etenílico presenta una señal única en 7.679 ppm y la integración demuestra que se trata de un solo protón. El carbono con este protón está muy desplazado hacia campos bajos, con una señal de 158.517 ppm, de intensidad media. El carbono cuaternario

unido a los dos grupos nitrilo presenta una señal de intensidad baja en 82.172 ppm y los dos carbonos de los grupos nitrilo presentan dos señales independientes, aunque muy cercanas, de 129.79 y 130.361 ppm y de intensidad también baja. Este aspecto puede ser debido a que ambos carbonos no son simétricos entre sí.

En el caso del p-ciano-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano, el espectro de  $^1\text{H}$  presenta las señales de los protones unidos a los carbonos alifáticos más desplazadas hacia campos bajos en comparación de los otros compuestos y un multiplete de 5 señales correspondiente al disolvente (DMSO), en 2.513 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$  se observa una señal de baja intensidad en 118.444 ppm, correspondiente al carbono del nitrilo.

Con el último de los tolanos, el p-nitro-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano, el único aspecto para distinguir al grupo aceptor nitro, es el desplazamiento del carbono aromático unido a éste, que está más desplazado hacia campos bajos que los carbonos correspondientes de los otros compuestos. En este caso, la señal de baja intensidad se observa en 146.634 ppm, mientras que en los otros compuestos, la señal de este carbono se encuentra alrededor de 112 y hasta 135 ppm.

Con respecto a los resultados de la espectrometría UV-Visible, se observa para cada tolano una banda en la región ultravioleta. Esta banda corresponde a las transiciones de carga intramolecular y representa un desplazamiento batocrómico debido a la alta conjugación de las moléculas. La aparición de estas bandas espectrales de transiciones de carga intramolecular, pueden no representar una única transición, sino estar compuestas de varias transiciones (del tipo  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ ), en especial en los compuestos más conjugados.

Se puede establecer una relación entre la energía de estas transiciones y la conjugación que aportan los grupos atractores de electrones, de la siguiente manera:  $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2 < \text{NO}_2 < \text{CH}=\text{O} < \text{CN}$ . Este comportamiento es de esperarse, dado que entre mayor sea la conjugación de la molécula, el desplazamiento batocrómico será más pronunciado y la energía de transición será menor. El grupo dicianovinilo es el más conjugado por la presencia de los triples enlaces de los grupos carbonilo y el doble enlace del grupo vinilo, aportando mayor deslocalización de electrones  $\pi$  en el sistema conjugado.

En el caso de los valores de momento dipolar calculados, se obtienen valores grandes (de 6 a 10 Debye) y se pudo comprobar que en función del grupo aceptor de electrones, la tendencia del grado de redistribución electrónica es la siguiente:  $-\text{NO}_2 > -\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2 > -\text{CN} > -\text{CH}=\text{O}$ .

Si se trata de establecer una relación entre la energía de absorción máxima en el UV y la hiperpolarizabilidad de 1<sup>er</sup> orden, la magnitud de  $\beta$  aumenta conforme disminuye la energía de transferencia de carga intermolecular y puede considerarse que la facilidad con la que la redistribución se da, aumenta conforme esta energía disminuye:  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2 > -\text{NO}_2 > -\text{CH}=\text{O} > -\text{CN}$ . En general, se pudo verificar para los tolanos sintetizados que el valor de la hiperpolarizabilidad de 1er orden presenta una dependencia lineal de la energía de transferencia de carga intramolecular.

Adicionalmente, podemos observar que todos los tolanos absorben en la región del ultravioleta y son transparentes en la región de 532 nm, por lo que podrían ser utilizados para generar el segundo armónico de un láser de 1063 nm ya que su absorción no influiría con la de la luz visible generada de color verde, a 503 nm.

Como un resumen, se enlista la tabla siguiente, las propiedades ópticas lineales y no lineales, las temperaturas de descomposición y el rendimiento en la síntesis de los tolanos para realizar una comparación. Debido a que se espera que estos cromóforos sean incorporados a una matriz polimérica, se calculó la actividad óptica no lineal relativa por unidad de peso, por lo que se dividió el valor del producto  $\beta\mu$  entre la masa molecular (**PM**) de cada compuesto. Este valor representa la combinación efectiva tanto del grado de redistribución electrónica, como de la facilidad con que ésta se da.

<i>Grupo aceptor</i>	<i><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm)</i>	<i>T<sub>d</sub> 5% (°C)</i>	<i><math>\beta\mu/\text{PM}</math> <math>\times 10^{-48}</math> esu</i>	<i>Rendimiento de reacción</i>
-CH=O	336.0	236.50	0.56	78 %
-CH=C(CN) <sub>2</sub>	388.0	261.76	1.50	35.5%
-CN	322.0	215.51	0.65	21.6%
-NO <sub>2</sub>	358.0	228.71	1.70	62.8%

En la figura VI.1 se muestra una gráfica trazada con los valores de la tabla anterior; los valores  $\beta\mu/PM$  nos puede servir como auxiliar para evaluar el uso potencial de los cromóforos al trazarlos contra los valores correspondientes de  $T_{d\ 5\%}$ . Aunque no son exactos, los valores calculados de  $\beta$  y  $\mu$ , pueden servirnos como una guía somera para poder realizar una comparación de las propiedades de óptica no lineal entre los compuestos.

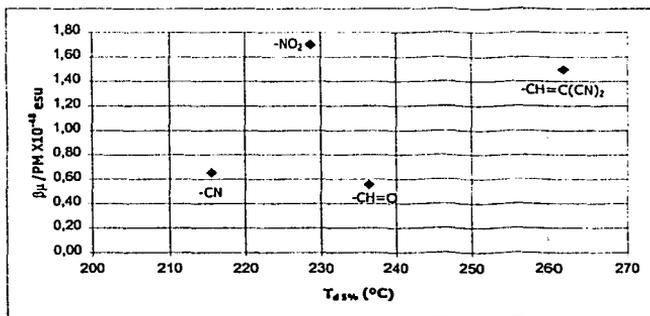


Figura VI.1  $\beta\mu/PM$  contra  $T_{d\ 5\%}$  de los cuatro tolano sintetizados

De esta gráfica se puede observar que todos los tolano tienen una estabilidad térmica razonable, con temperaturas de descomposición superiores a los 200°C. Los dos compuestos con mayor temperatura de descomposición y mejor desempeño de las propiedades de óptica no lineal son los que contienen los grupos aceptores nitro y dicianovinilo, por lo que pueden ser preferentemente utilizados para incorporarse a una matriz polimérica y generar materiales con propiedades de óptica no lineal de segundo orden. Un tercer elemento que nos puede ayudar para tomar una decisión entre estos dos tolano es el rendimiento en la síntesis. De esta manera, el cromóforo que posee en conjunto las mejores propiedades y el más alto rendimiento es el p-(nitro)-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano.

## VII. ESPECTROS Y TERMOGRAMAS

## VII.1 Espectros de FT-IR

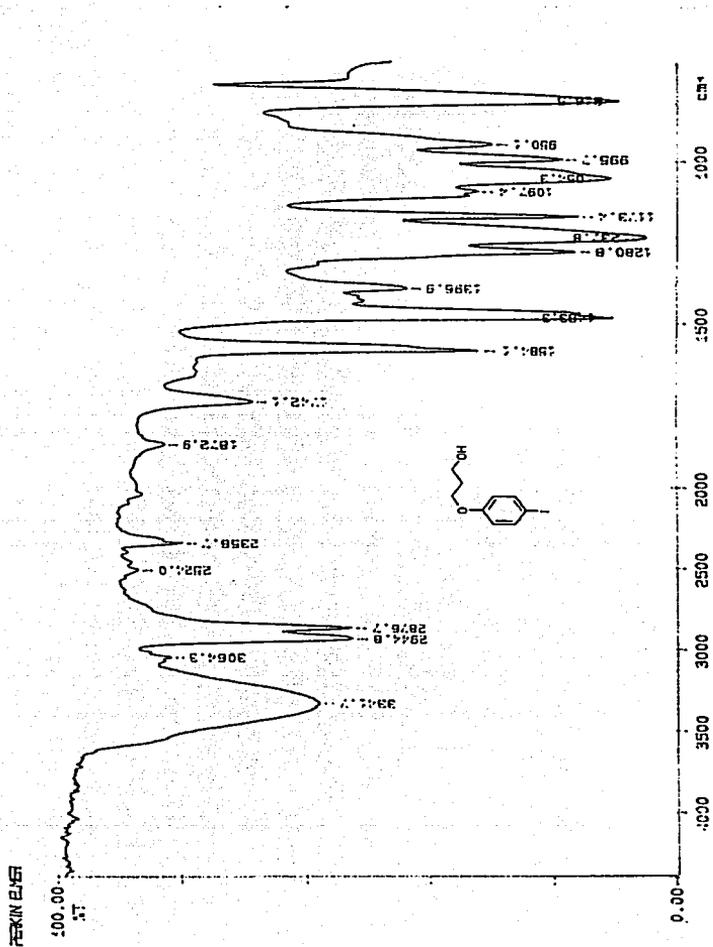
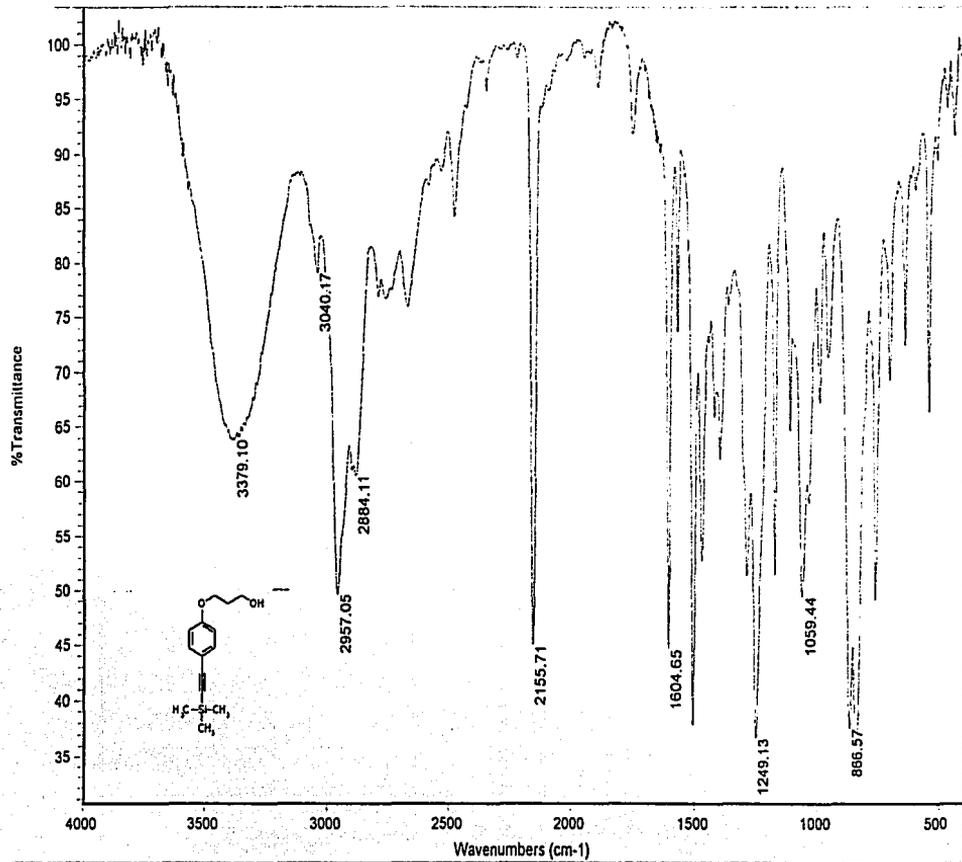


Figura VII.1.1 Espectro de FT-IR del c4'-3-hidroxiopropiloyodibenceno



Fluira VII.1.2 Espectro de FT-IR del 4'-3-hidroxipropiloxitrimetilsilietilfenilo

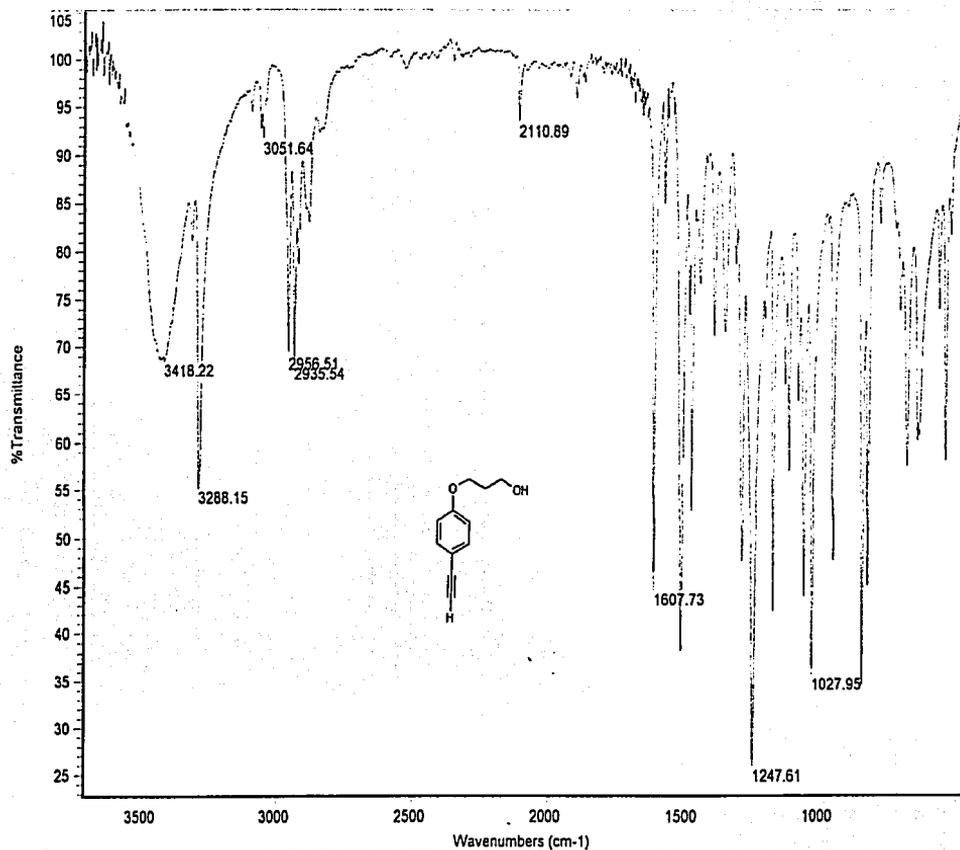


Figura VII.1.3 Espectro de FT-IR del 4'-3-hidroxiopropiloxietilbenceno

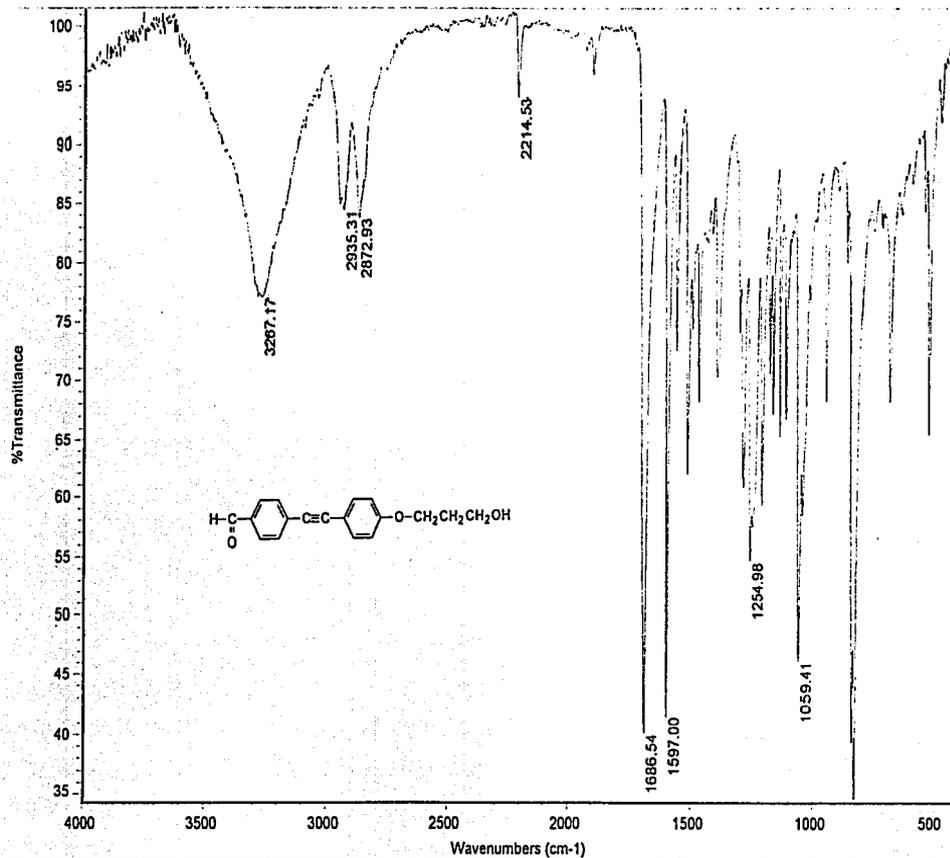


Figura VII.1.4 Espectro de FT-IR del p-formil-p'-(3-hidroxipropilo)tolano

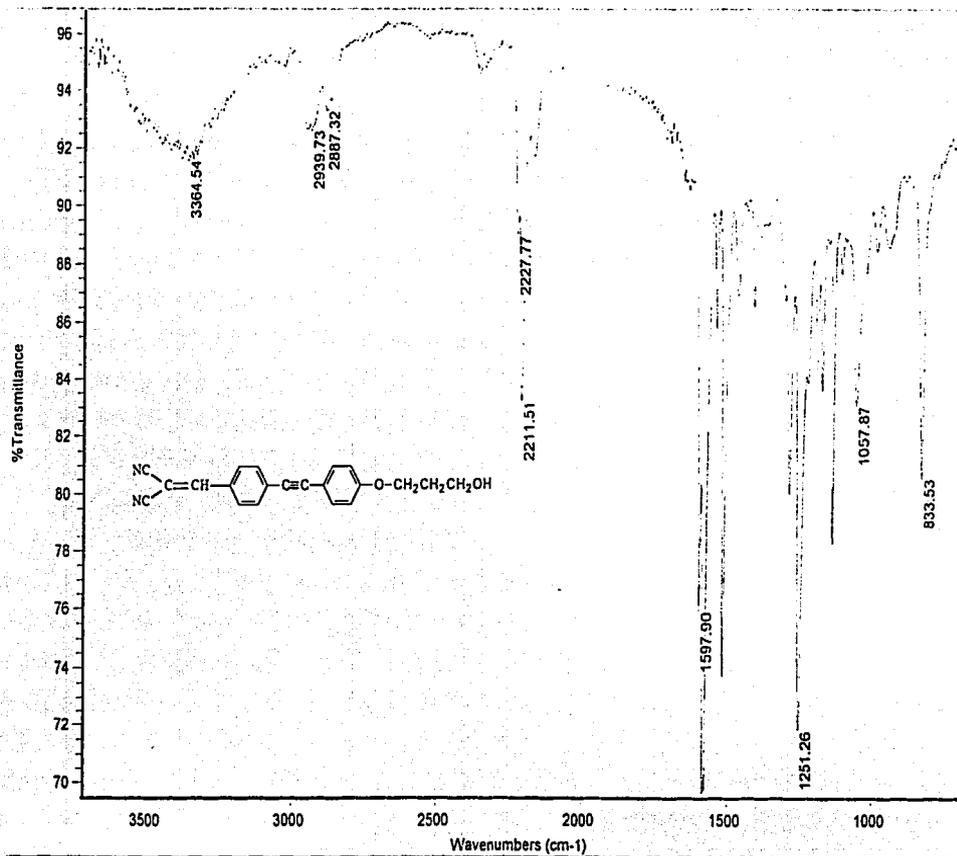


Figura VII.1.5 Espectro de FT-IR del p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

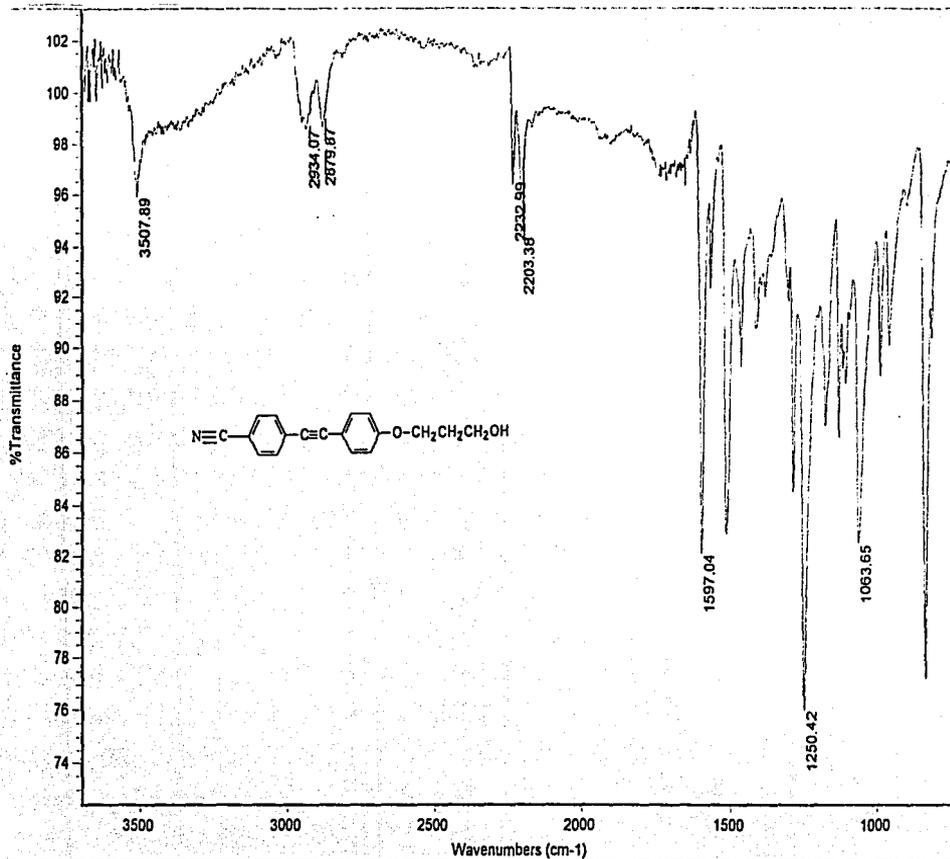


Figura VII.1.6 Espectro de FT-IR del p-ciano-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

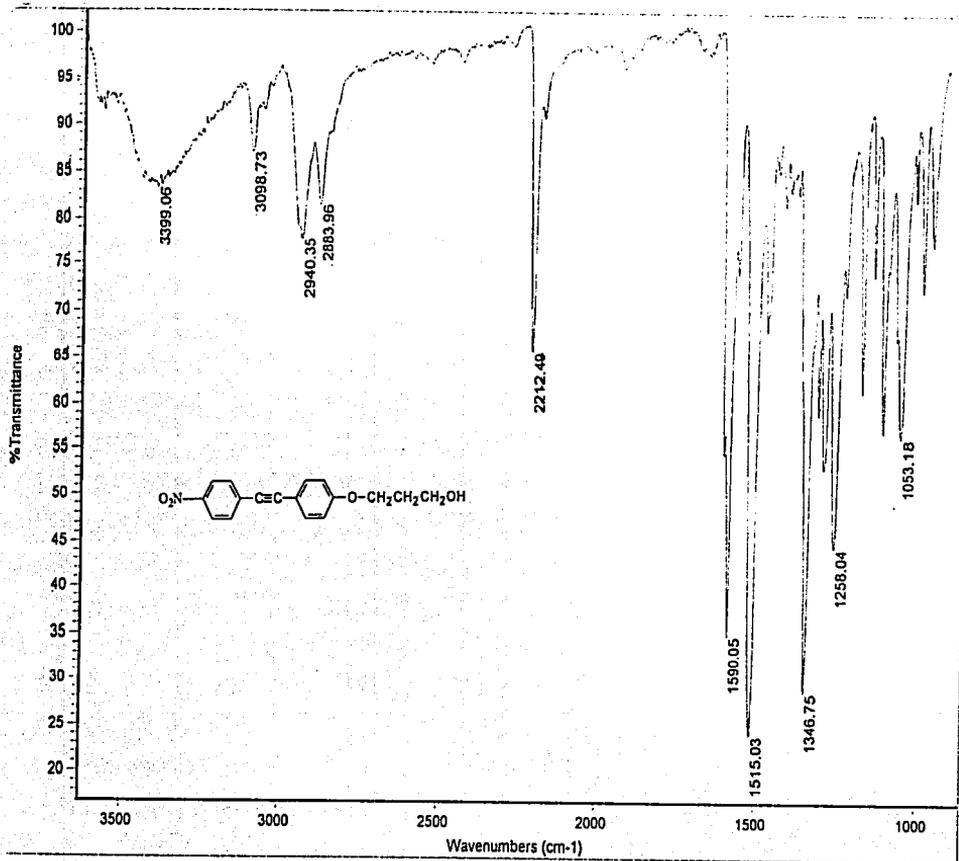


Figura VII.1.7 Espectro de FT-IR del p-nitro-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

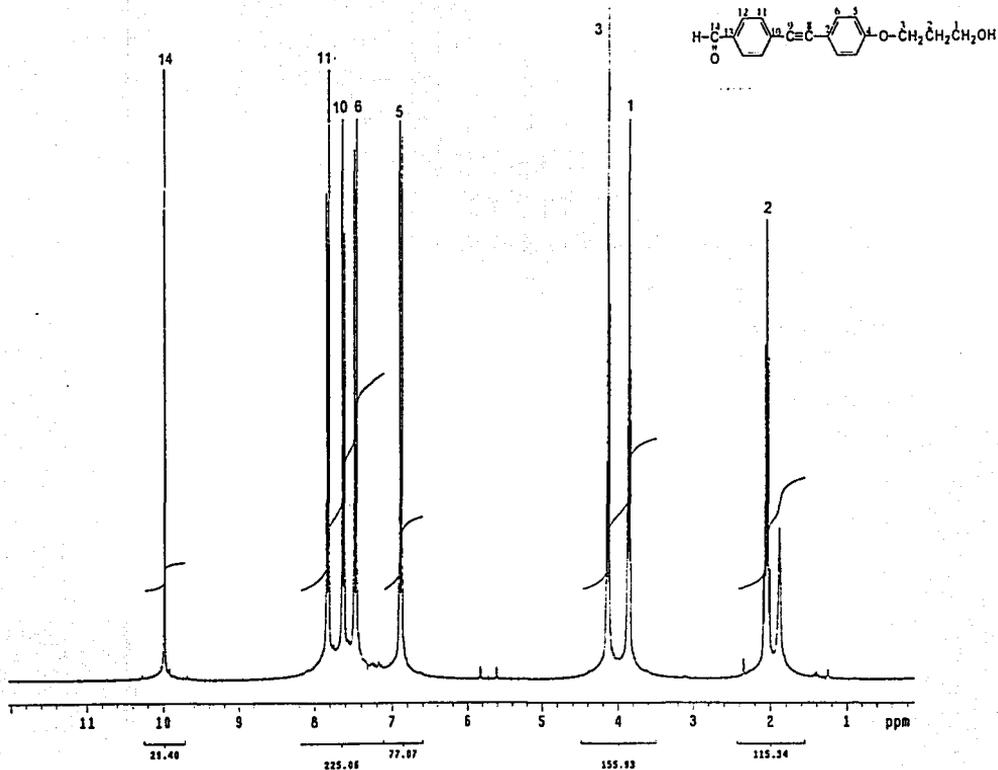


Figura VII.2.1 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del p-formil-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

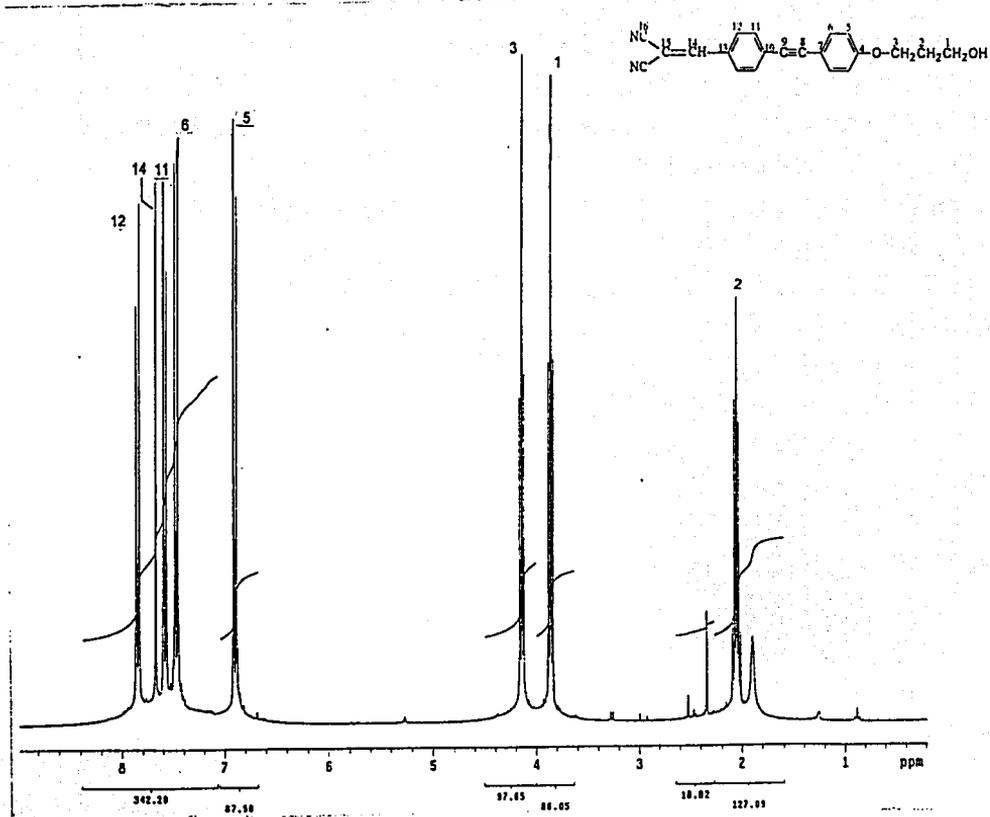


Figura VII.2.2 Espectro de RMN <sup>1</sup>H del p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

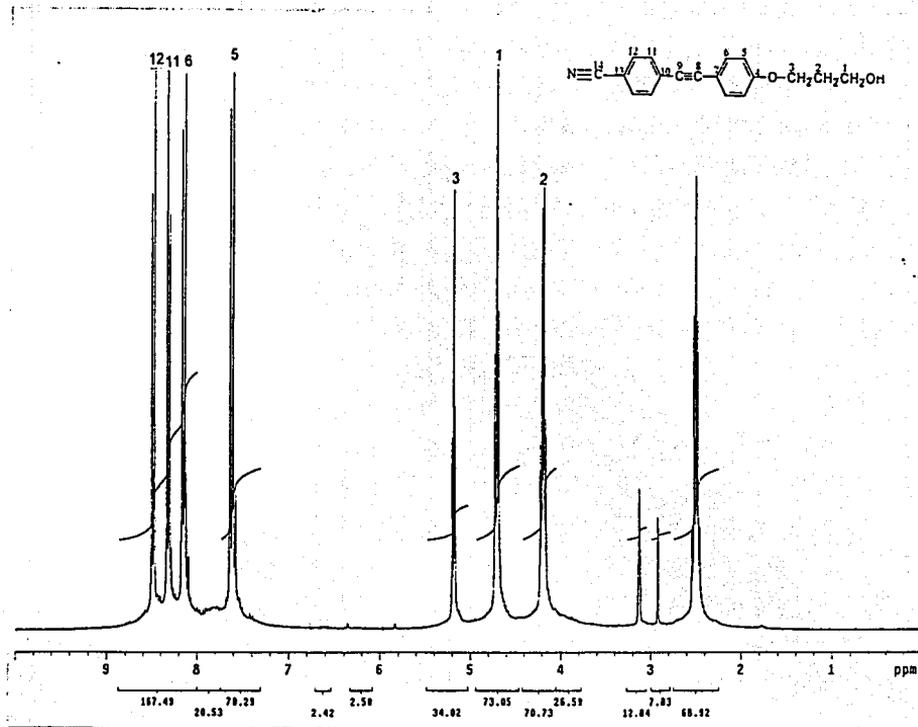


Figura VII.2.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del p-ciano-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

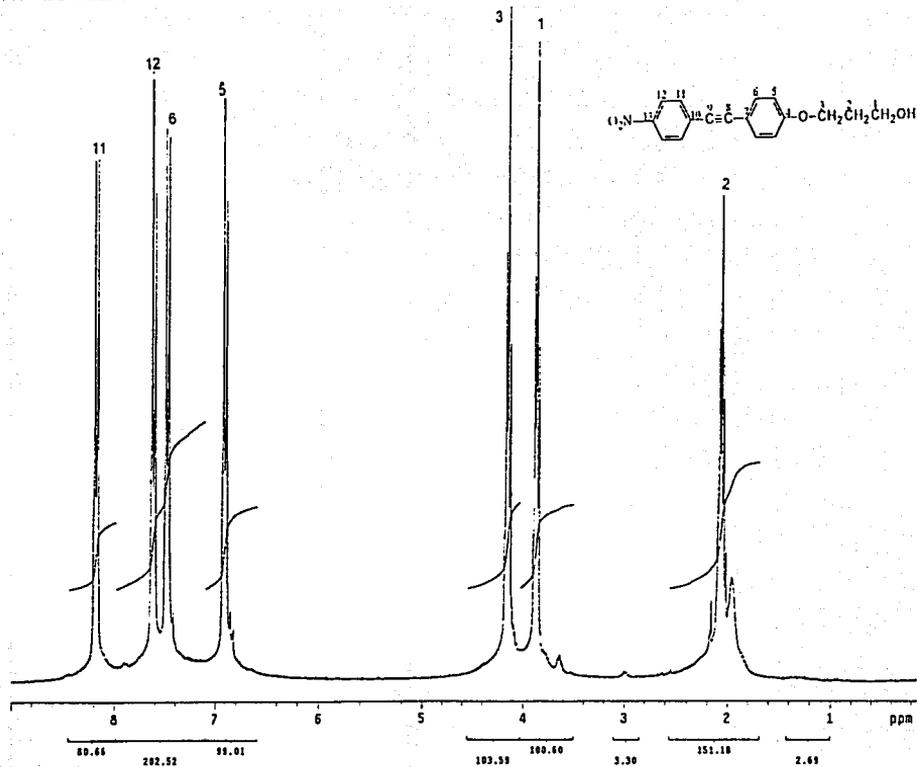
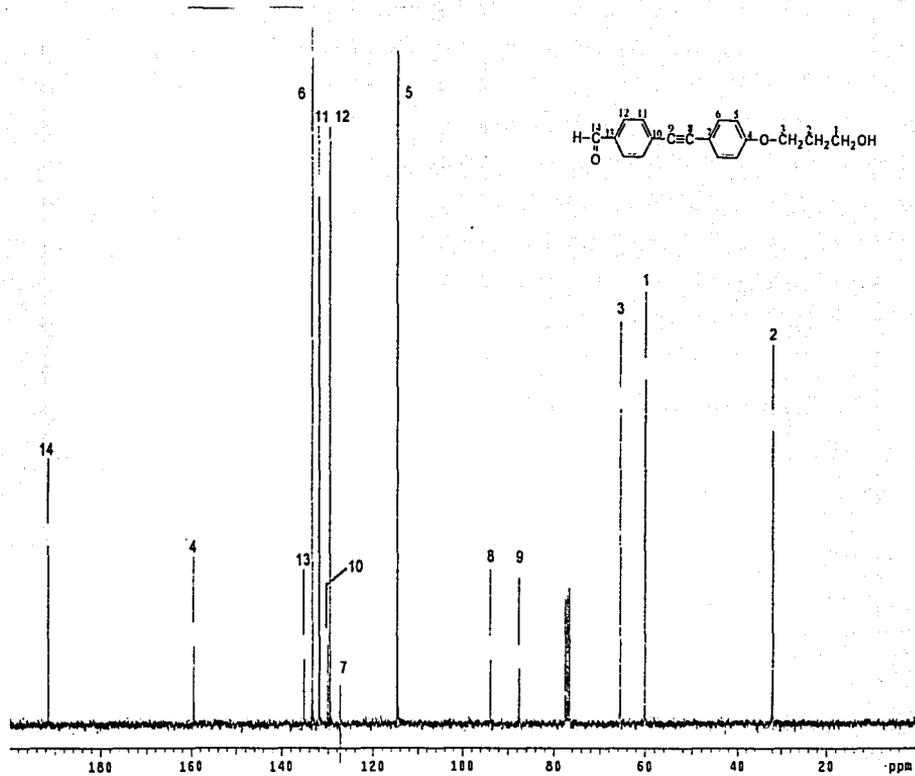


Figura VII.2.4 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del p-nitro-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

Figura VII.3.1 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del p-formil-p'-(3-hidroxiopropiloxi)toleno

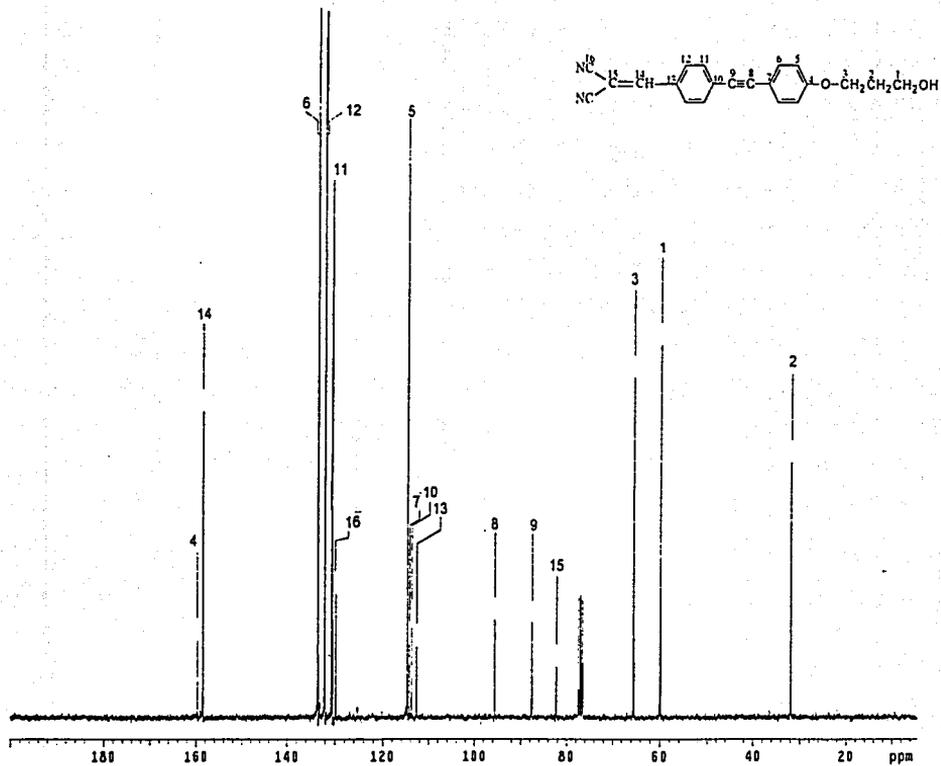


Figura VII.3.2 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxi)propiloxi)tolano

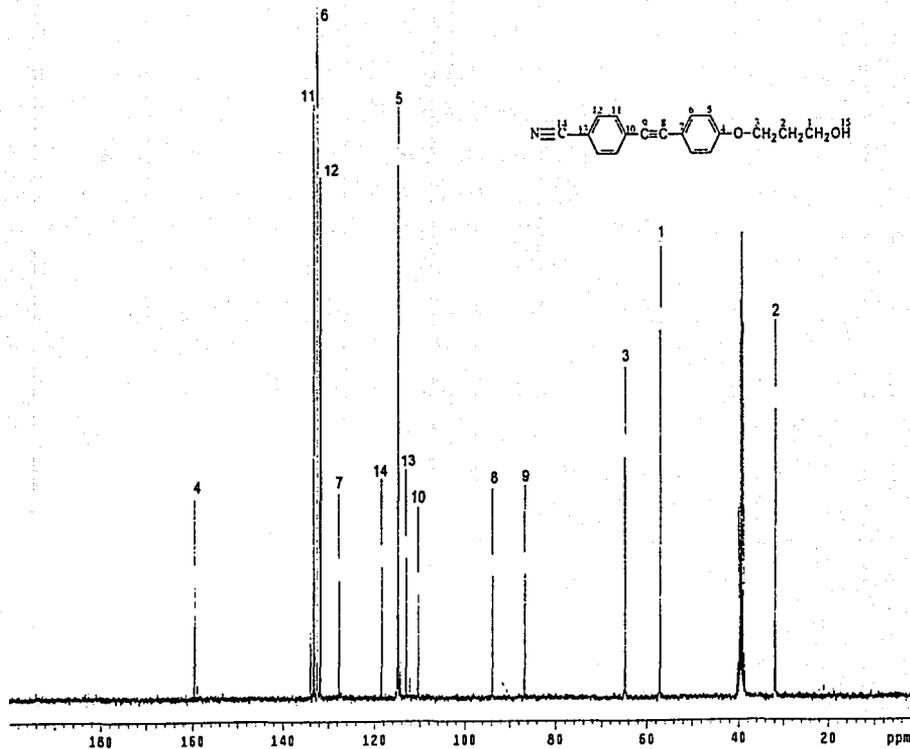


Figura VII.3.3 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del p-ciano-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

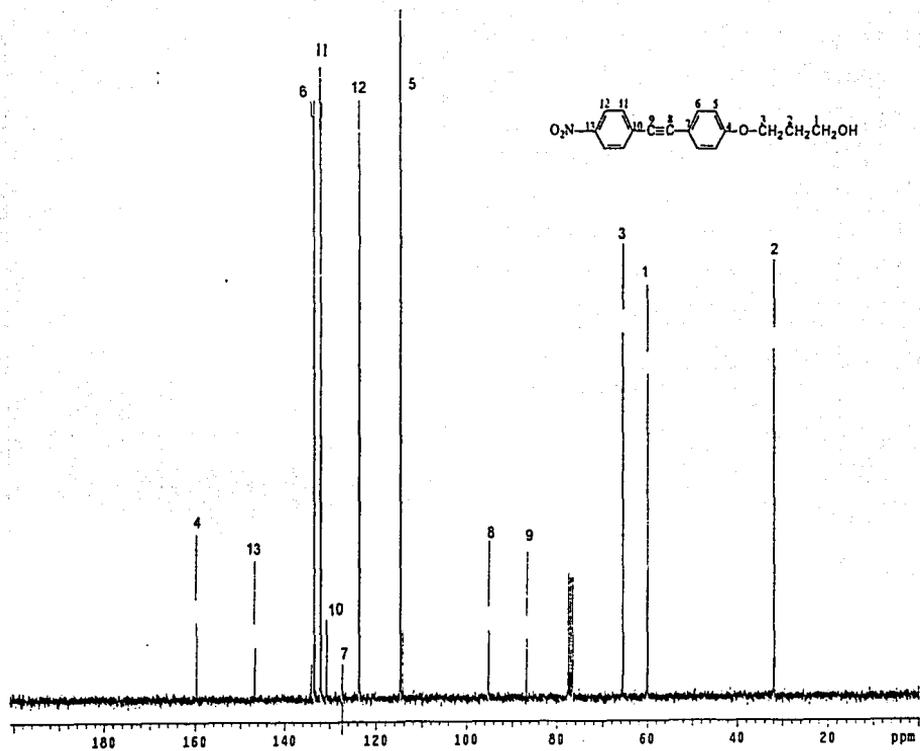


Figura VII.3.4 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del p-nitro-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

## VII.4 Espectros de UV-Visible

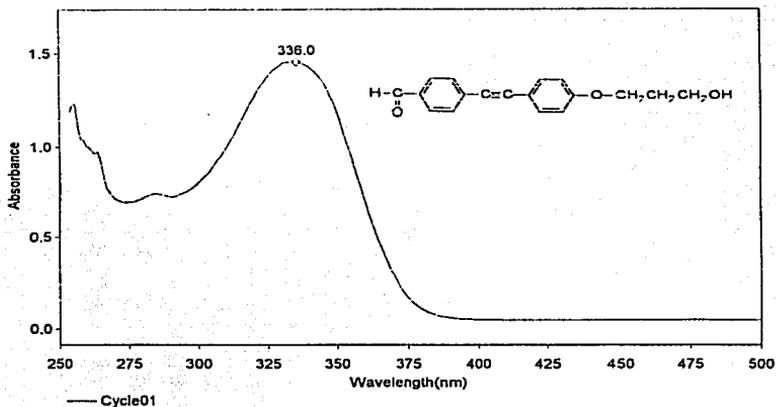


Figura VII.4.1 Espectro de UV-Visible del p-formil-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano

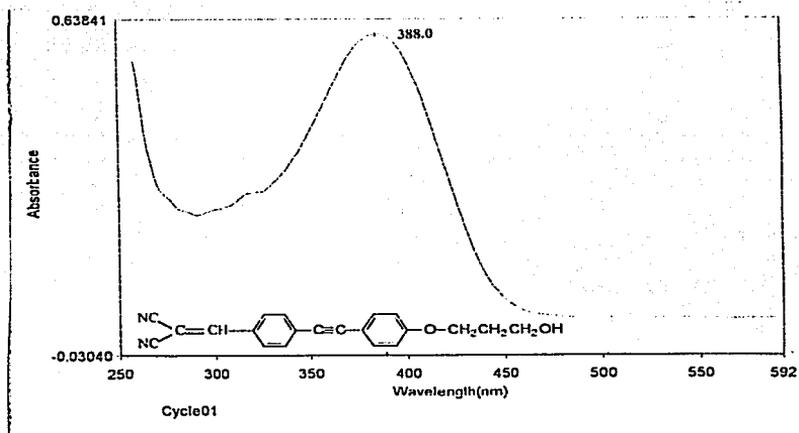


Figura VII.4.2 Espectro de UV-Visible del p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano

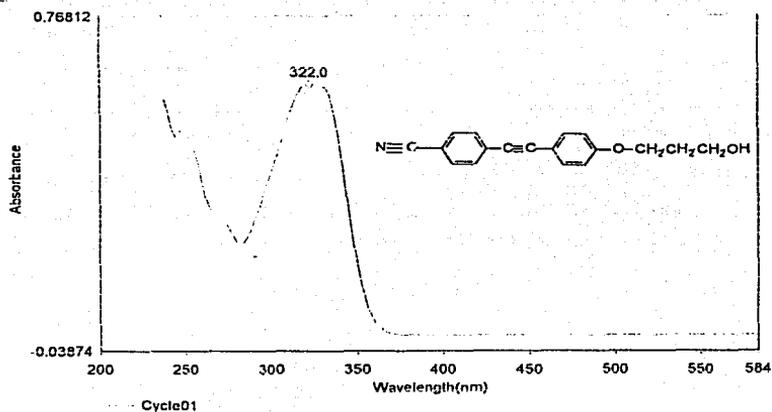


Figura VII.4.3 Espectro de UV-Visible del p-ciano-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

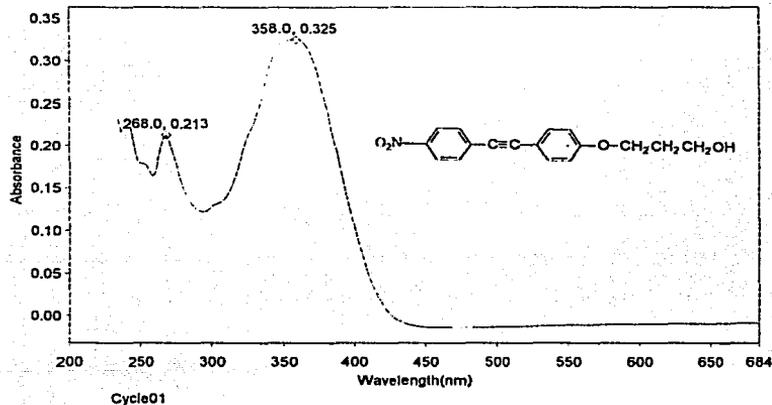


Figura VII.4.4 Espectro de UV-Visible del p-nitro-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

Sample: TO GG TOLANO 1

Size: 5.6770 mg

Method: Ramp

Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN.

TGA

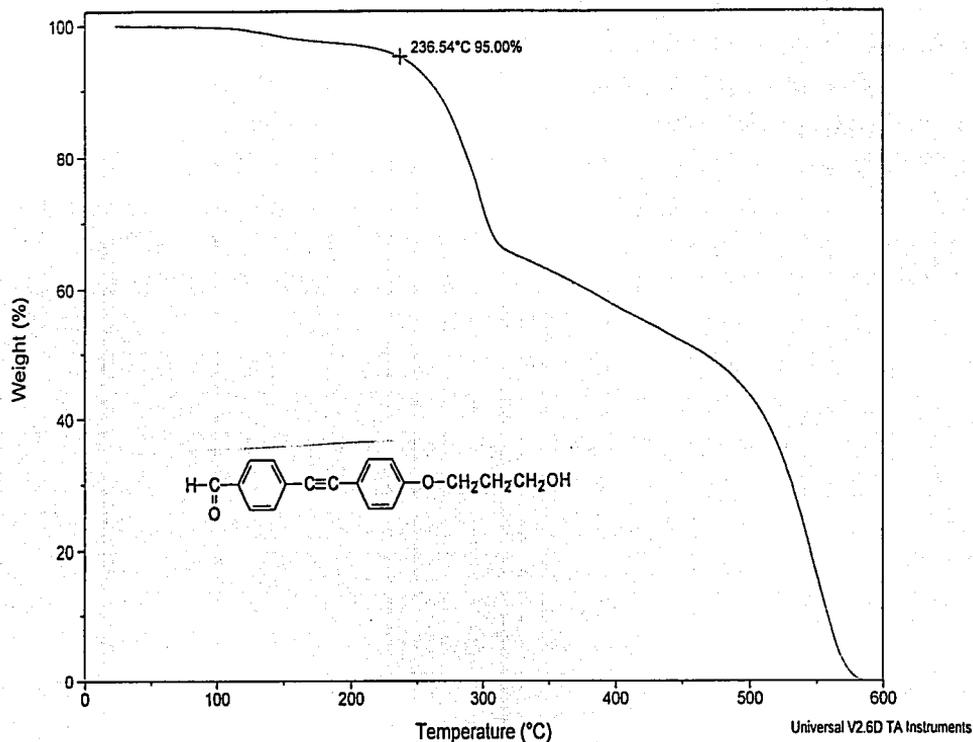


Figura VII.5.1 Termograma TG del p-formil-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

Sample: TO GG TOLANO 2  
Size: 10.7940 mg  
Method: Ramp  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN.

TGA

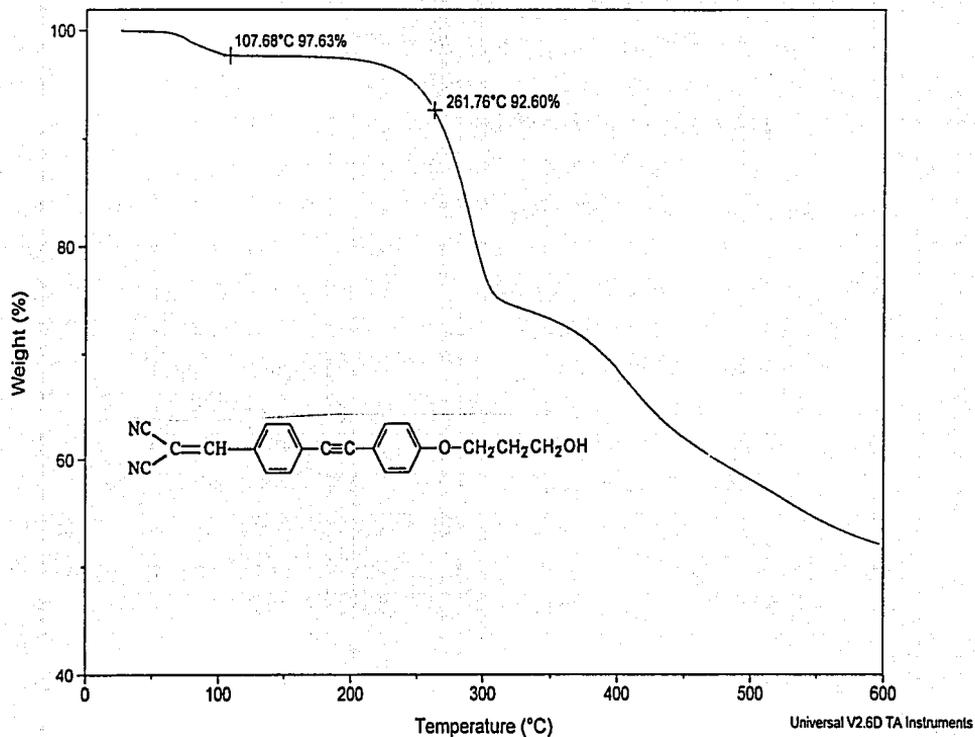


Figura VII.5.2 Termograma TG del p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

Sample: TO GG TOLANO 3

Size: 10.9340 mg

Method: Ramp

Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN.

TGA

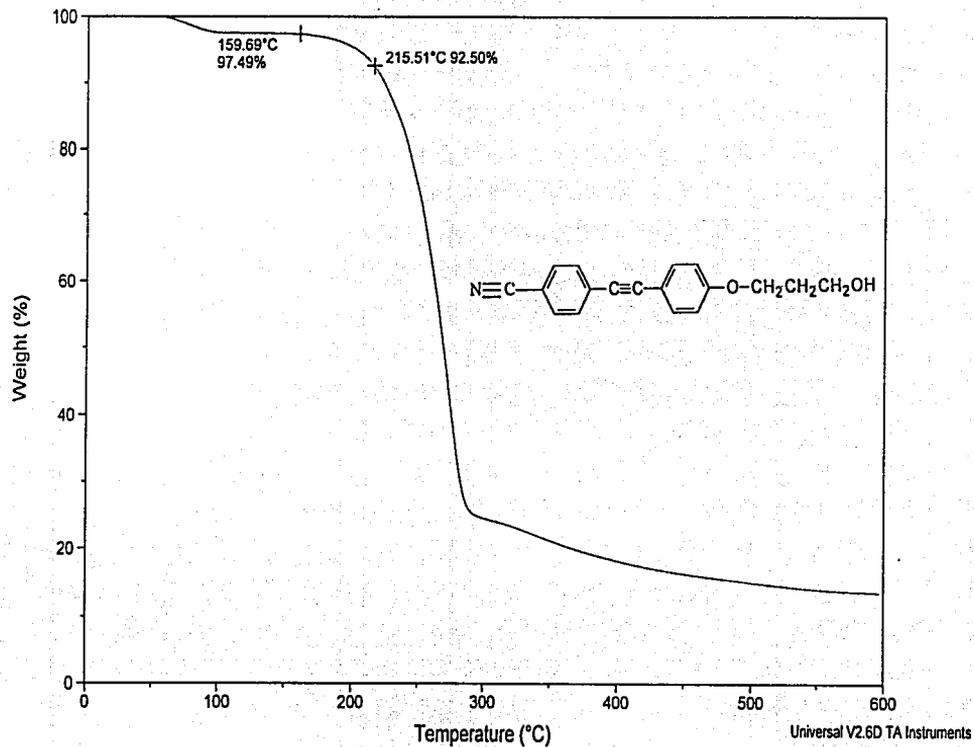


Figura VII.5.3 Termograma TG del p-ciano-p'-(3-hidroxiopropiloxi)tolano

Sample: TO GG TOLANO 4  
Size: 10.9440 mg  
Method: Ramp  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN.

TGA

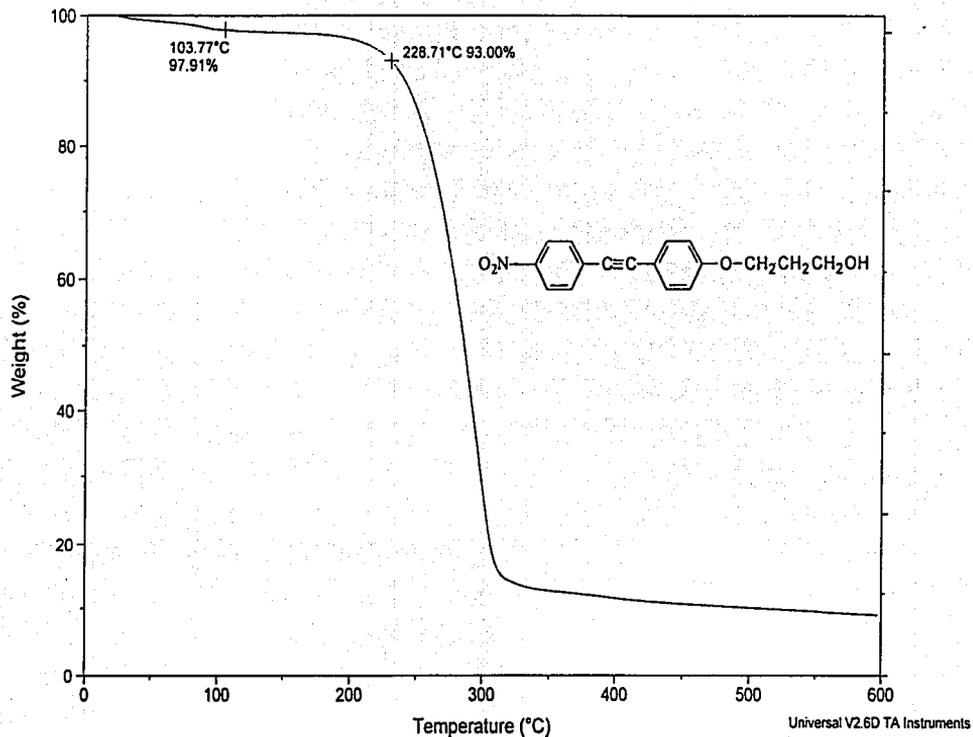


Figura VII.5.4 Termograma TG del p-nitro-p'-(3-hidroxipropiloxi)tolano

## VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se sintetizó 4'-3-hidroxi-propiloxietilbenceno con alto rendimiento. Este compuesto presenta una gran versatilidad, tanto para la síntesis de los 4 cromóforos del tipo toloano, como para la formación de un polímero diacetilénico.
- Se realizó la síntesis de los cuatro cromóforos del tipo toloano y se caracterizaron utilizando espectrometría de FT-IR, UV-Visible y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , así como también un estudio de estabilidad térmica con TGA.
- Para los tolanos sintetizados se comprobó mediante espectrometría de UV-visible, que la energía de las transiciones de carga intramolecular decrece conforme aumenta la conjugación de los grupos aceptores de electrones, verificándose un desplazamiento batocrómico más intenso para el compuesto más conjugado, el p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano.
- Se observó que para los 4 compuestos del tipo toloano, el valor de la hiperpolarizabilidad de 1er orden  $\beta$  presenta una dependencia lineal de la energía de transferencia de carga intramolecular.
- Se verificó la estabilidad térmica y, junto con las propiedades de óptica no lineal de 2º orden por medio de cálculos teóricos, puede concluirse que los dos compuestos con mejores propiedades son el p-(2,2-dicianoetenil)-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano y el p-nitro-p'-(3-hidroxi-propiloxi)tolano, siendo este último el más factible de utilizar para su incorporación en una matriz polimérica.
- Es necesaria la medición experimental de las propiedades de óptica no lineal de 2º orden de los cromóforos una vez que han sido incorporados al polímero, dado que intervienen muchos otros factores que hay que considerar, tales como la densidad de los cromóforos en el polímero, el espesor de la película del material, el grado de orientación de los cromóforos y la estabilidad temporal de ésta, la temperatura de transición vítrea del polímero, etc.

- Se sugiere realizar la síntesis de otros cromóforos del tipo tolano con el grupo aceptor nitro y dicianovinilo y con la variación de la longitud de la cadena alifática del grupo donador de electrones, para conocer la influencia de este grupo en las propiedades de óptica no lineal de segundo orden de los materiales poliméricos a los cuales se le incorporen los colorantes.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## IX. Referencias

### Bibliografía General:

- T.W. Graham Solomons, *Fundamentals of Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- T.N. Sorrell, *Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 1999.
- S.H. Pine, *Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, New York, 1987.
- J.R. Mohrig, C.N. Hammond, T.C. Morrill, D.C. Neckers, *Experimental Organic Chemistry. A Balanced Approach: Macroscale and Microscale*. W.H. Freeman and Co., New York, 1999. pp. 489-510.
- C.N. Banwell, E.M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Book Co., London, 1992, pp. 189-192.
- W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- D.C. Young, *Computational Chemistry, A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley and Sons, New York, 2001.
- P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3<sup>rd</sup> Edition, Oxford University Press, Oxford, 1997. pp. 310-315.

### Referencias:

- 1) K. Nassau *The Physics and Chemistry of Color. The 15 causes of color*. John Wiley & Sons. New York, 1983.
- 2) H. Zollinger *Color Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, VCH, Weinheim, 1991.
- 3) D. Cruz, J.A. Chamizo, A. Garritz *Estructura atómica. Un enfoque químico*. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1987.
- 4) P. Prasad; D.J. Williams (Eds.) *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons: New York, **1991**.
- 5) Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons: New York, **1984**.
- 6) R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press: New York, **1992**.
- 7) *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, ACS Symp. Ser. 455, American Chemical Society, Washington, **1991**.

- 8) H. S. Nalwa, S. Miyata (Eds.) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- 9) T.J. Marks; M.A. Ratner *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 155-173.
- 10) L.R. Dalton, et. al. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1060-1081.
- 11) P. Günter (ed.) *Nonlinear Optical Effects and Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- 12) J. Zyss (ed.) *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1994.
- 13) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K-Y. Jen, N. Peyghambarian *Nature* **1997**, *388*, 845-851.
- 14) M. Chen, L. Yu, L. Dalton, Y. Shi, W.H. Steier *Macromolecules* **1991**, *24*, 5421-5428
- 15) D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31-75.
- 16) R.W. Munn, C.N. Ironside (eds.) *Principles and applications of Nonlinear Optical Materials*, Blackie A & P, Glasgow, 1993.
- 17) H. Kuhn, J. Robillard (eds.) *Nonlinear Optical Materials*, CRC Press, Boca Raton, 1992.
- 18) B. Munn en *The New Chemistry*, N. Hall (ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 2000, pp. 393-405.
- 19) Goovaerts en *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol. 9, Nonlinear Optical Materials*, H. S. Nalwa (ed.), Academic Press, San Diego, 2001, pp 144-52.
- 20) C.R. Moylan, R.D. Miller, R.J. Zweig, K.M. Betterton, V.Y. Lee, T.J. Matray, C. Nguyen *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1499.
- 21) A. K-Y. Jen, et. al. en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 328*, Materials Research Society, 1994. Pp. 413-431.
- 22) (a) D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, Vol. 24, p.89, 1927. (b) V. Fock, *Z. Physik*, 1930, **61**, 126-148.
- 23) (a) J.J.P Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1991, **12**, 320-341. (b) J.J.P Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 221-264. (c) J.J.P Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209-220.
- 24) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D.

- J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 25) M.J.S. Dewar, E.G. Zoisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902.
- 26) J. Malthête, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis, J. Jacques *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 233 (1973).
- 27) J. C. Dubois, A. Couttet, A. Zann *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27**, 187 (1974).
- 28) R.J. Cox, N.J. Clecak *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 241 (1976).
- 29) T. Kurihara, H. Tabei, T. Kaino *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 959, (1987).
- 30) H. Tabei, T. Kurihara, T. Kaino *Appl. Phys. Lett.* **50**, 26 (1987).
- 31) A. E. Stiegman, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5884, (1987).
- 32) A. E. Stiegman, E.M. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng, J. W. Perry *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7658, (1991).
- 33) D. Jungbauer, I. Teraoka, D.Y. Yoon, B. Reck, J. D. Swalen, R. Tweig, C. G. Wilson *J. Appl. Phys.* **69**, 12, (1991).
- 34) G.R. Desiraju, T. S. R. Krishna *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 192, (1988).
- 35) E. M. Graham, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, A. E. Stiegman, W. P. Schaefer, R. E. Marsh *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8771, (1989).
- 36) F. Meyers y J. L. Bredas, en *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, J. Messier et al. (eds.), Kluwer, Amsterdam, **1991**, pp. 73-80.
- 37) R.D. Stephans, C. E. Castro *J. Org. Chem* **28**, 3313 (1963).
- 38) C. Cassar *J. Organometal. Chem.* **93**, 253 (1975).
- 39) H. A. Dieck, F.R. Heck *J. Organometal. Chem.* **93**, 259 (1975).
- 40) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara *Tetrahedron Lett.* **50**, 4467 (1975).
- 41) A.E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng, J. W. Perry *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7658 (1991).
- 42) E. Poetsch *Kontakte (Darmstadt)* **2**, 15 (1988).
- 43) Y. Xu, P. Fan, Q. Chen, J. Wen *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 240-241.

- 44) S. Patai (ed.) *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2*. John Wiley and Sons, **1978**, pp. 801-804.
- 45) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara *Synthesis*, **1980**, 627.
- 46) W.B. Austin, N. Blow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau *J. Org. Chem.* **46**, 2280 (1981).
- 47) H. Gilman, A.G. Brook, L.S. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4531 (1953).
- 48) C. Eaborn, D.R.M. Walton *J. Organometal. Chem.* **4**, 217 (1965).