

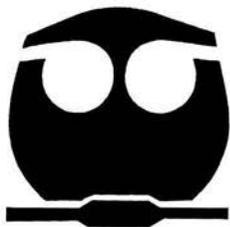


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLI-
(DIPROPARGILOXIBENZOATOS) QUE CONTIENEN
COLORANTE ROJO DISPERSO 1

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A
CLAUDIA RAMIREZ POBLANO



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

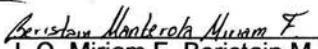
Presidente	Prof. Rocío Pozas Horcasitas.
Vocal	Prof. S. Guillermina Burrillo Amezcua.
Secretario	Prof. Takeshi Ogawa Murata.
1er. Suplente	Prof. Bernardo Antonio Frontana.
2do. Suplente	Prof. Emilio Bucio Carrillo.

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Síntesis de Polímeros.
Instituto de Investigaciones en Materiales.
Universidad Nacional Autónoma de México.



Dr. Takeshi Ogawa M.
Asesor.



I. Q. Miriam F. Beristain M.
Supervisor Técnico.



Cláudia Ramírez Hoblano
Sustentante.

AGRADECIMIENTOS

- ✦ A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por permitirme ser parte de ella, por crear espacios para la educación y la investigación. Estoy muy orgullosa de pertenecer a esta Universidad más importante del país.
- ✦ Al **Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)** por brindarme los servicios para la realización de este proyecto de investigación.
- ✦ Al **Dr. Takeshi Ogawa Murata** por abrirme las puertas de su laboratorio, por sus grandes conocimientos que obtuve, por la asesoría durante este trabajo de tesis, por enseñarme el valor del conocimiento y sobre todo creer y confiar en mí.
- ✦ A la **Dra. Rocío Pozas Horcasitas** por su valiosa asesoría, revisión y aportaciones brindadas en este proyecto.
- ✦ A la **Dra. Guillermina Burillo Amezcua** por el tiempo empleado en la revisión del texto.
- ✦ A I.Q. **Miriam Fátima Beristain** por su apoyo en el trabajo de laboratorio.
- ✦ Al I.Q. **Gerardo Cedillo (IIM)** por la ayuda otorgada a la interpretación y a la realización de los espectros de RMN.
- ✦ Al Q. **Miguel Angel Canseco** por la realización de las pruebas térmicas de DSC, TGA y TMA.
- ✦ A la **DGAPA** por el apoyo brindado para la realización de este trabajo que forma parte del proyecto de investigación No. IN102401 "Nuevos Polímeros Orgánicos para Fotónica".

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	4
III. ANTECEDENTES	
III. I Óptica No Lineal	
III.I.1 Óptica No lineal de Segundo Orden. Generación del Segundo Armónico.	7
III. II Estructuras con propiedades de ONL	
II.II.1 Características Químicas.	8
II.II.2 Características Específicas.	11
III. III Métodos de Síntesis Generales	11
III.III.1.Método de Williamson para la Obtención de Éteres.	12
III.III.1.1. Obtención de Esteres.	
III.III.1.1.a A partir de Ácidos Carboxílicos.	13
III.III.1.1.b. A partir de Cloruros de Ácidos. Alcohólisis	13
III.III.1.1.2 Reacciones de Hidrólisis de Esteres.	14
III.III.2 Obtención de Cloruros de Ácido	15
III.III.3 Métodos de Obtención del Cromóforo RD1.	
III.III.3.1 Formación de Sales de Diazonio.	16
III.III.3.2 Reacciones de Acoplamiento de la sales de Diazonio.	17
III.III.4 Síntesis de Compuestos Diacetilénicos vía Acoplamiento Oxidativo tipo Glasser	18
III. IV Métodos de Caracterización	19
III.IV.1 Métodos Espectroscópicos.	19
III.IV.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo.	19
III.IV.1.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.	23
III.IV.1.2.1 Fundamentos Principales de Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H.	23
III.IV.1.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C.	32

III.IV.1.3 Espectroscopía de Ultravioleta.	34
III.IV.2 Métodos de Análisis Térmicos.	37
III.IV.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	38
III.IV.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).	39
III.IV.2.3 Análisis Termomecánico (TMA).	39
III.IV.3 Viscosimetría.	40
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
IV.I Síntesis de los Ácidos Dipropargiloxibenzoicos.	43
IV.I. 1. Obtención del Precursor. Síntesis del Dipropargiloxibenzoato de Propargilo	43
IV.II Síntesis de los Cloruros de Ácidos.	44
IV.III Síntesis del cromóforo 4-{4-[N,N-etil (2-hidroxietil) amino] fenilazo}nitrobenzeno. Rojo Disperso 1 (RD1).	45
IV.IV. Síntesis de los Monómeros.	46
IV.V. Síntesis de los Polímeros.	47
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
V.I Resultados	48
V.II Discusión de Resultados	69
VI. CONCLUSIONES	74
VII. APÉNDICE	76
VIII. GLOSARIO	109
IX. REFERENCIAS	112

I. INTRODUCCIÓN.

La ciencia y la tecnología juegan un papel muy importante en nuestros días, ya que tienen como finalidad satisfacer las necesidades del ser humano tales como: telecomunicaciones, computación, semiconductores y medicina entre otras. Debido al gran desarrollo y al auge de estas, se tienen nuevos, mejores y más confiables diseños que ejecutan una gran variedad de funciones de una manera superior a las utilizadas convencionalmente. Así la Óptica No Lineal surge de la necesidad de incrementar la velocidad en la adquisición (régimen de fms o 10^{14}), procesamiento, transmisión y manejo de información.

La Óptica No Lineal (ONL) es uno de los fenómenos más estudiados en los últimos tiempos, y se define: ***“como la interacción de un haz de luz láser con un material provocando una polarización por absorción de fotones generando un haz de luz del doble o triple frecuencia al original”***.

Algunos compuestos orgánicos^[1] presentan excelentes propiedades Ópticas No Lineales de gran interés, tal es el caso de aquellas moléculas orgánicas^[2,3,4] constituidas por grupos cromóforos (moléculas constituidas por un sistema π conjugado y por grupos donadores aceptores de electrones en sus terminales opuestas) altamente polares. Estos grupos cromóforos deben ser orientados sin simetría ya que de esto dependen en gran medida la respuesta ONL, que se logra aplicando un campo eléctrico por arriba de su temperatura de transición vítrea (tg). Debido a que los cromóforos tienden a regresar a su estado original, que es al azar, desaparecerá dicha respuesta, por lo que es necesario agregar grupos diacetilénicos en la cadena principal ayudando así a la reticulación e inmovilización de los cromóforos orientados.

Actualmente existe un gran número de trabajos de investigación sobre polímeros que contienen grupos cromóforos polares, con el objeto de poder aplicarlos en los dispositivos de óptica no lineal (NLO)^[3, 5-6].

Muchos de estos materiales consisten de polímeros vinílicos en la cadena principal, por ejemplo: poli(metacrilato de metilo), al cual está unido el colorante Rojo Disperso 1 y sus propiedades de NLO y aplicaciones han sido intensamente investigadas^[7-9]. Existen otros polímeros tales como: las poliamidas e iminas de las que también se han estudiado sus propiedades NLO^[10-11]. Sin embargo los resultados no son del todo satisfactorio, debido a la baja susceptibilidad y pobre estabilidad (mantener la orientación). Se ha encontrado que la estabilidad depende en gran medida de la conformación de la cadena principal del polímero, y se han logrado obtener polímeros con muy alta susceptibilidad de ONL^[12-16].

Este proyecto de tesis, tiene como objetivo principal sintetizar cuatro polímeros isómeros que puedan satisfacer dichas necesidades. Los polímeros deberán contener una estructura química con grupos diacetilénicos en la cadena principal, y así como grupos cromóforos colgantes. La composición química de los diacetilénos se deriva de los isómeros ácidos 2-4, 2-5, 3-4 y 3-5 dipropargiloxibenzoicos, los cuáles se clorarán obteniendo así los cloruros de ácidos (I) correspondientes, y por reacción de condensación se harán reaccionar los cloruros ácidos con el grupo cromóforo 4-{4-[(N,N-etil 2-hidroxietil)amino]fenilazo}nitrobenzoceno Rojo Disperso 1 (RD1), para la obtención de los monómeros (II). Por último los monómeros se harán reaccionar por acoplamiento oxidativo para obtener dichos polímeros (Ver Figura I.1). Estos polímeros tendrán diferentes conformaciones, y se espera tener diferentes propiedades de ONL.

Además todos los compuestos sintetizados se caracterizaron bajo las diferentes técnicas espectroscópicas: FT-IR, RMN (¹H, ¹³C) y en el caso de los polímeros UV-visible, Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Termomecánico (TMA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

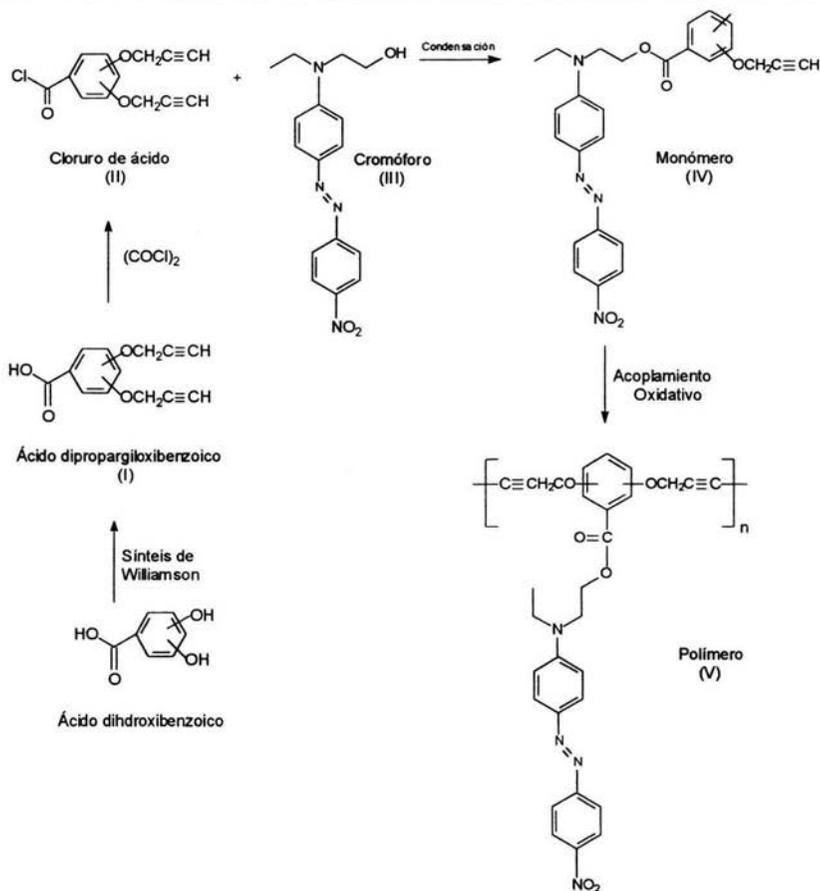


Fig 1.1. Ruta de síntesis y Diagrama general de la estructura de los polímeros.

Por último cabe mencionar que este proyecto se realiza con la finalidad de crear nuevos materiales, que impartan actividad óptica No Lineal de segundo orden, que supongan algunas ventajas con relación a los materiales cristalinos inorgánicos y orgánicos sintetizados previamente y sobre todo, su novedosa y gran aplicación en diferentes dispositivos electrónicos, que los harán más rápidos y útiles en la vida diaria del ser humano, por lo que es muy importante preparar mayores cantidades de estos polímeros para que se construyan dispositivos ópticos, tal como receptores ópticos, guías de onda, memoria, etc. Este tipo de polímeros se cotizan en US \$300 – 800 por gramo.

II. OBJETIVOS.

Objetivo General.

Sintetizar y Caracterizar polímeros dipropargiloxibenzoatos que contienen Colorantes Rojo Disperso 1.

Objetivos Particulares.

- Preparar polímeros orgánicos con propiedades específicas para su posible aplicación en ONL de segundo orden.
- Obtener polímeros a partir de los isómeros ácidos 2-4, 2-5, 3-4 y 3-5 dihidroxibenzoico.
- Sintetizar el cromóforo 4-{ 4-[N,N-etil 2-hidroxiethyl)amino] fenilazo}nitrobenzoceno Rojo Disperso 1 (RD1), como grupo colgante en la matriz polimérica.
- Aumentar la concentración de grupos cromóforos mayor al 20% en peso.
- Hacer una caracterización y un análisis de interpretación para todos y cada uno de los compuestos sintetizados para la obtención de los polímeros, por medio de las técnicas espectroscópicas: FT-IR, RMN (^1H , ^{13}C) y en el caso de los polímeros por, UV-visible, Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Termomecánico (TMA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

III ANTECEDENTES.

III.I Optica No Lineal^[4,17-18].

Un proceso lineal se puede definir como la interacción del campo electromagnético de un haz de luz con la materia, de modo que las propiedades ópticas del material y las propiedades de la luz (frecuencia e intensidad), no se afecta. Esto es, la manera de **propagación es lineal** a través de medios homogéneos. Un ejemplo muy común es la luz cotidiana.

Se puede decir que la **Optica No Lineal (ONL)** surge en 1960, a partir de varias innovaciones electromagnéticas como el laser, y con el descubrimiento de la generación del segundo armónico (*Second Harmonic Generation SGH*), por Franken y colaboradores^[18-19] lo cuál nos permitirá describir las modificaciones ópticas no lineales del material como consecuencia de las alteraciones en las propiedades de la luz como la *frecuencia (longitud de onda)*, *amplitud y/o fase*, *índice de refracción y polarización*.

Cabe mencionar que cualquiera de los fenómenos ópticos, lineales y no lineales, son una propiedad del medio, a través del cuál la luz se propaga, más que una propiedad de la luz misma.

La luz tiene un campo eléctrico **E** asociado a esta, que interactúa con las cargas de un material, de manera que el campo eléctrico asociado a la luz ejercerá una fuerza sobre ellas y sobre los dipolos de las moléculas causando una vibración de estas. El desplazamiento de la densidad electrónica, lejos del núcleo resulta de la separación de las cargas, (momento dipolar inducido μ_{ind}), que es proporcional a su fuerza.

$$p = \mu_{ind} \alpha E \quad (1)$$

Donde:

p: polarizabilidad

α : se define como la polarizabilidad lineal de la molécula, y la que nos conduce a efectos lineales.

Por otra parte a campos eléctricos intensos, la polarización de la densidad electrónica ya no es lineal o proporcional al campo interactuante por lo que es necesario incluir otros términos en la ecuación de polarización 1, términos lineales que se expresa en series de potencias, para los campos ópticos interactuantes en función de sus frecuencias:

$$\mu_{\text{ind}} = p = \alpha(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_1) + \beta(\omega_1, \omega_2) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) + \gamma(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_3) + \dots \quad (2)$$

Donde:

p : μ_{ind} , es la polarizabilidad electrónica.

\mathbf{E} : campo eléctrico aplicado.

α : polarizabilidad lineal de la molécula.

β : es la primera polarizabilidad no lineal, conocida como polarizabilidad no lineal de segundo orden o más comúnmente como primera hiperpolarizabilidad.

γ : es la segunda hiperpolarizabilidad.

Estas dos últimas describen a los procesos de segundo y tercer orden respectivamente a nivel molecular.

La ecuación de polarización general (2) de carácter molecular (microscópico), se puede extrapolar a una polarización macroscópica, considerando que tanto la polarización como el campo eléctrico son cantidades vectoriales, cuya relación depende de la dirección espacial de sus componentes.

$$p_i = \sum \chi_{ij}^{(1)}(\omega_1) \mathbf{E}_j(\omega_1) + \sum \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \mathbf{E}_j(\omega_1) \mathbf{E}_k(\omega_2) + \sum \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \mathbf{E}_j(\omega_1) \mathbf{E}_k(\omega_2) \mathbf{E}_l(\omega_3) + \dots \quad (2)$$

Donde:

p : μ_{ind} , Es la polarizabilidad electrónica.

$\mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l$: Son los componentes del campo aplicado e i, j, k, l , son los índices cartesianos (x, y, z) para el sistema molecular.

$\chi_{ijk}^{(n)}$: Es la susceptibilidad óptica macroscópica correspondiente, que son tensores de orden $n+1$, evaluando así la actividad óptica no lineal de segundo orden, que se relacionan con los correspondientes términos moleculares^[7].

Los campos eléctricos utilizados para advertir efectos no lineales, ordinariamente son del orden de $10^3 - 10^6$ V/cm, que son menores a los campos eléctricos interatómicos (10^9 V/cm)^[10], pero solo los producen los dispositivos láser. Las frecuencias requeridas para el mismo propósito fluctúan entre $10^{15} - 10^{18}$ Hz y corresponden a las frecuencias de radiación ultravioleta y visible (frecuencias ópticas). Frecuencias menores dan lugar a mecanismos de polarización diferentes al electrónico (polarización molecular o polarización por orientación)^[8,20], que no contribuyen a los efectos ópticos No Lineales de generación del segundo armónico.

III.I.1 Óptica No Lineal de Segundo Orden. Generación de Segundo Armónico (SGH)^[4,17-18].

Los compuesto sintetizados tendrán propiedades ópticas no lineales de segundo orden que no es más que la **duplicación de frecuencias ópticas** o también llamado "Generación del Segundo Armónico" (de sus siglas en ingles SGH Second Harmonic Generation).

Este fenómeno consiste en la combinación de una sola onda de luz, de frecuencia ω incidente en el material, con ella misma, generando una onda con el doble de frecuencia 2ω . Este consecuencia es un caso especial de la generación de dos ondas de frecuencias, con diferente longitud de onda, ω_1 y ω_2 , que se combinan para crear una onda con longitud $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$

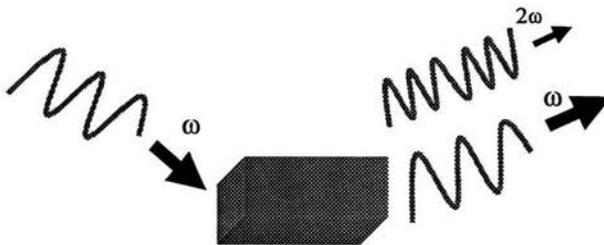


Fig. III.II.1 Generación del segundo armónico en material con propiedades Ópticas No Lineales de segundo orden.

III.II Estructuras con Propiedades de ONL de Segundo Orden.

III.II.1. Características Química^[1-2,20-22].

Existe una gran variedad de materiales básicos que exhiben fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, sus características principales y más importantes son: moléculas no centrosimétricas, moléculas con altos valores de hiperpolarizabilidad β y con un alto grado de deslocalización electrónica. Dentro de estas se encuentran los materiales inorgánicos, como fosfato ácido de potasio (KH_2PO_4 ó KPD) niobato de litio (LiNbO_3), titanil fosfato de potasio (KTiOPO_4), y los materiales orgánicos como los cristales orgánicos de y los polímeros por mencionar algunos. Los materiales inorgánicos generan una polarización debido a la separación de cargas propiciada por el movimiento de iones que generan los campos eléctricos de la luz, estos materiales están más avanzados hacia la comercialización y encabezan los trabajos cotidianos de óptica no lineal. La gran desventaja de estos, es que son limitados para aquellos que cristalizan en grupos espaciales y que tienen una simetría bien definida^[10-11]. El surgimiento de nuevos materiales específicos que cumplan las características de ONL se enfocaría a los compuestos orgánicos poliméricos. Los materiales orgánicos tienen la gran ventaja de tener una respuesta electroóptica mucho más rápida debido a su baja constante dieléctrica^[21].

Los compuestos orgánicos con propiedades para ONL, deberán contener enlaces π conjugados, ya que estos tienen una gran distribución de carga electrónica deslocalizada. Esta deslocalización permite una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula. La distribución puede ser modificada por la adición de sustituyentes donadores y aceptores de electrones en ambos lados del sistema π . 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.

Las estructuras más comunes de los moléculas orgánicas con propiedades de ONL de segundo orden contienen los siguientes elementos:

[Donador de Electrones] - [Sistemas con enlaces π conjugados] - [Aceptor de Electrones]
 Analicemos el cromóforo utilizado en este trabajo.

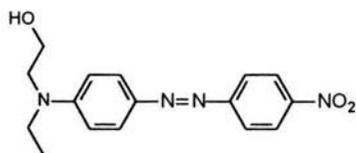


Fig. IV.II.2. Molécula 4-{ 4-[N,N-etil 2-hidroxietyl]amino} fenilazo}nitrobenzeno Rojo Disperso 1 (RD1)

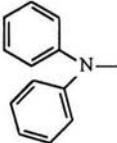
Los dobles enlaces C=C de los dos anillos aromáticos proporcionan el sistema π conjugado, el grupo etil 2-hidroxietylamino actúa como donador de electrones y el grupo nitro como aceptor de electrones.

A continuación se muestran una tabla de los principales estructuras orgánicas más comunes.

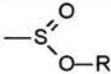
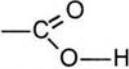
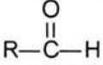
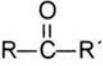
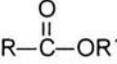
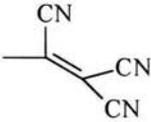
Sistemas con enlace π

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	$\text{R}_2\text{N}-$
Hidróxido	$-\text{OH}$
Alcóxido	$-\text{OR}$
Difenilamino	
Metoxi	$\text{H}_3\text{CO}-$

Aceptores de electrones

Nitro	$-\text{NO}_2$
Ciano	$-\text{CN}$
Sulfonato de Alquilo	
Ácido Carboxílico	
Nitrito	$-\text{N}=\text{O}$
Carboxilato	
Aldehídos	
Cetonas	
Ester	
Tricianoetenil	

Estos materiales que conforman a estos grupos 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.

III.II.2 Características Específicas.

Además de los materiales, es necesario cubrir con ciertas características físicas específicas para que estos polímeros se aprueben como tecnológicamente útiles. Algunas de las características más importantes son: solubilidad, compatibilidad con diferentes sustratos, transparencia (claridad óptica), región de absorción, estabilidad térmica y fotoquímica, parámetro de respuesta no lineal [$\chi^{(2)}$], tiempo de vida media y bajo costo de fabricación.

Si bien es cierto algunos materiales son delimitados para su aplicación en Óptica No Lineal ya que no cumplen todos los requisitos, por lo menos se puede decir, que estos están sujetos a un margen amplio siempre y cuando reúnan casi todas o la mayoría de las condiciones a las que se les tenga que someter. El mejoramiento para controlar dichos procesos está en el constante crecimiento de las investigaciones para poder lograr una eficiencia de los materiales en un cien por ciento.

III.III Métodos de Síntesis Generales^[23-28].

Para la obtención de los polímeros es necesario obtener compuestos bisacetilénicos, orgánicos y acoplarlos con un grupo cromóforo, por lo cuál fue necesario apoyarse de los diferentes métodos de obtención:

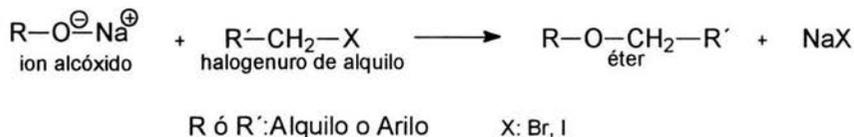
III.III.1. Método de Williamson para la Obtención de Éteres.

Un método general para producir éteres es por medio del proceso conocido como síntesis de Williamson, aunque se descubrió en 1850, la síntesis de Williamson es todavía uno de los métodos más empleados para elaborar éteres, tanto simétricos como asimétricos.

Para la obtención de éteres es necesario un ion alcóxido que reaccionará con un halogenuro de alquilo primario o con un tosilato. Los iones alcóxido necesarios para la reacción de Williamson normalmente se obtienen mediante la reacción (ácido - base) de un alcohol con una base fuerte, que en algunos casos podrá ser hidróxido de sodio (NaOH) o en otros Ioduro de sodio (NaI), para generar una sal de sodio del alcohol y agua.



El ión alcóxido generado es un nucleófilo fuerte y también una base potente. A diferencia del alcohol mismo, el ión alcóxido reacciona con los halogenuros de alquilo y tosilatos primarios para formar éteres. Esta síntesis es un desplazamiento de Sustitución Nucleofílica de Segundo Orden (S_N2) del ion alcóxido. El halogenuro de alquilo debe de ser primario, puesto que por lo general con halogenuros impedidos puede ocurrir una eliminación (E₂).



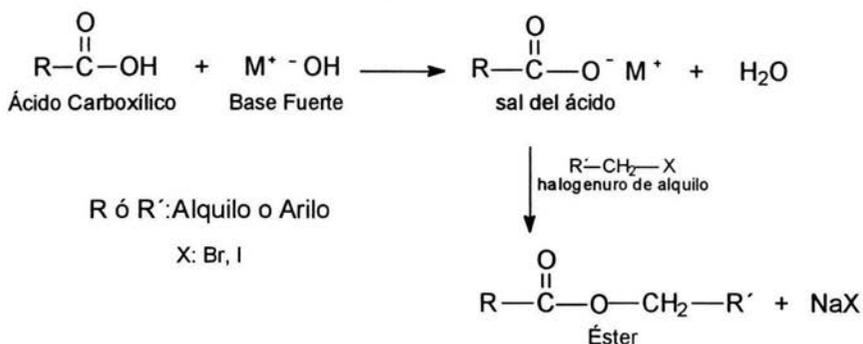
III.III.1.1 Obtención de Ésteres

III.III.1.1.a. A partir de Ácidos Carboxílicos.

Una de las reacciones más importantes de los ácidos carboxílicos es su conversión a ésteres por medio de una reacción de Sustitución Nucleofílica de Segundo Orden (SN₂) entre un ion carboxilato, nucleófilo y un halogenuro de alquilo primario

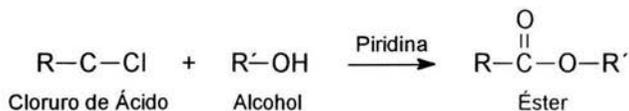
Los ácidos carboxílicos se pueden desprotonar completamente con una base fuerte como hidróxido de sodio (NaOH), para producir el ion carboxilato y agua. La combinación de un ión carboxilato y un catión constituye la sal de un ácido carboxílico.

El ion alcóxido obtenido reaccionará por último con un halogenuro de alquilo primario para formar los éteres correspondientes.



III.III.1.1.b. A partir de Cloruros de Ácidos. Alcohólisis

Los cloruros de ácido reaccionan con los alcoholes para producir ésteres a través de una sustitución nucleofílica de acilo por el mecanismo de adición - eliminación.



R ó R': Alquilo o Arilo

El ataque del alcohol al grupo carbonilo electrofílico del cloruro de ácido da un intermediario tetraédrico. La pérdida del cloruro y la desprotonación forman el éster

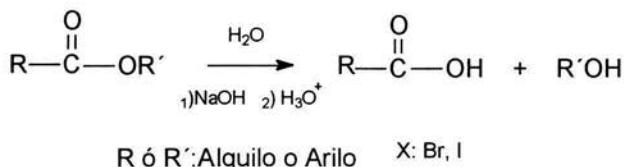
Este tipo de reacciones generalmente ocurren en presencia de piridina para que reaccione con el HCl formado de la reacción e impedir que esto cause reacciones laterales. Si no se hiciera esto, el HCl podría reaccionar con el alcohol y formar un cloruro de alquilo, o podría unirse a un doble enlace carbono - carbono que estuviera presente en la molécula.

La esterificación de alcoholes con cloruros de ácido es fuertemente afectada por impedimento estérico. Los grupos voluminosos en cualquiera de los dos reactivos reducen la velocidad de reacción en grado considerable, por lo cual a menudo es posible esterificar selectivamente a un alcohol no impedido en presencia de otro impedido. Esto puede ser importante en síntesis complejas, en las que muchas veces es necesario distinguir químicamente entre grupos funcionales similares.

III.III.1.1.2 Reacciones de Hidrólisis de Ésteres.

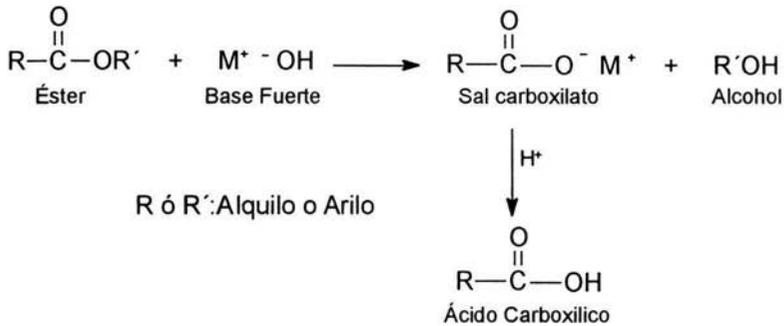
Los ésteres exhiben el mismo comportamiento químico con otros derivados de ácidos, pero son más reactivos hacia las reacciones de hidrólisis comparados con los éteres.

Los ésteres se hidrolizan por ácidos o bases acuosas para producir ácidos carboxílicos más alcohol.



La hidrólisis catalizada por ácido de un éster es simplemente la inversa de la esterificación de Fischer. La adición de un gran exceso de agua desplaza el equilibrio hacia el ácido y el alcohol.

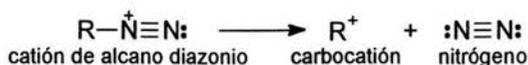
La hidrólisis básica de los ésteres, llamada **saponificación** (del Latín *saponis*, jabón) evita el equilibrio de la esterificación de Fischer. La hidrólisis de los ésteres ocurre por sustitución nucleofílica en el acilo, en el cual el ion hidróxido, (nucleófilo) ataca al grupo carbonilo del éster para producir un intermediario tetraédrico alcoxi. El ácido se produce por expulsión de un ion alcóxido, y una rápida transferencia de protones, formando la sal carboxilato y el alcohol. Esta transferencia es muy exotérmica desplazando así a la saponificación hacia su terminación.



III.III.2 Obtención de Cloruros de Ácido.

Las reacciones más importantes de los ácidos carboxílicos son aquellas que convierten el grupo carboxilo en otros derivados de ácido como cloruros de ácido, ésteres y amidas, por medio de una sustitución nucleofílica en el acilo. Los cloruros de ácido se obtienen fácilmente y se emplean como la forma activada de un ácido carboxílico.

Los mejores reactivos para convertir los ácidos carboxílicos en cloruros de ácido son el tricloruro de fósforo (PCl₃), cloruro de tionilo (SOCl₂) y el cloruro de oxalilo (COCl)₂. El cloruro de tionilo es conveniente y económico, pero resulta demasiado ácido; sólo las moléculas resistentes a los ácidos pueden soportar las condiciones de reacción. Por otro lado el cloruro de oxalilo es mucho más costoso pero produce altos rendimientos en condiciones de reacción más moderadas.



R: Alquilo o Arilo

La fuerza conductora para esta reacción es la formación de N₂, una molécula especialmente estable.

II.III.3.2 Reacciones de Acoplamiento de Sales de Diazonio.

Las sales de arenodiazonio experimentan reacciones de acoplamiento con anillos aromáticos activados para producir **compuestos azo** de la forma R-N=N-R'



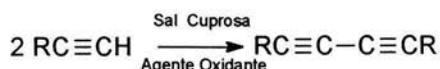
Ar: Arilo

Las reacciones de acoplamiento de sales de diazonio son procesos típicos de sustitución electrofílica aromática, en los cuales el ion diazonio, con carga positiva, es el electrófilo débil que reacciona con un anillo rico en electrones de un fenol o de una arilamina. La reacción casi siempre ocurre en la posición *para*, pero cuando ésta se encuentra ocupada ocurre en la posición *orto*.

La mayor parte de los azocompuestos son coloridos y excelentes tintes conocidos como **colorantes azo**, debido a que la expansión del sistema electrónico conjugado *pi* ocasiona que absorban en la región visible de espectro electromagnético.

III.III.4.1 Síntesis de Compuestos Diacetilénicos vía Acoplamiento Oxidativo tipo Glasser^[29].

El acoplamiento oxidativo consiste en tratar un acetileno en presencia de una sal cuprosa, aire como agente oxidante y una sal de amonio a un pH entre 3 - 7.



R ó R': Alquilo o Arilo

Existe una gran variedad de agentes oxidantes tales como: el oxígeno, el aire, el ferrocianuro de potasio, el permanganato de potasio y el peróxido de hidrógeno entre otros. Cabe mencionar que este último es el oxidante más rápido, pero tienen la gran desventaja, así como el ferrocianuro de potasio, de oxidar a otros grupos susceptibles de la molécula.

La precipitación de derivados cuprosos puede ser problemática arriba de un pH de 5 en soluciones acuosas y, bajo condiciones altamente básicas, pueden llevarse a cabo reacciones indeseables. Las condiciones fuertemente ácidas deben evitarse para no permitir reacciones laterales tales como, una deshidratación o una hidrólisis. El acoplamiento oxidativo en medio ácido se ha complicado para los alcoholes acetilénicos; pero los hidrocarburos acétilénicos son comúnmente oxidados en medio básico.

La piridina es un buen disolvente para los acetilenos y sus derivados cuprosos, así como también lo son las amidas terciarias como la dimetilformamida (DMF), N-metil pirrolidona (NMP), etc. Para los acetilenos hidrofílicos es conveniente utilizar solventes como metanol, acetona, dioxano y tetrahidrofurano.

El método de Glaser se aplica muy bien a casi todos los acoplamientos de diacetilenos simétricos, sin importar que grupos funcionales estén presentes en el compuesto. Los rendimientos son buenos y parece estar limitado, principalmente, por la inestabilidad de los diacetilenos formados.

III.IV Métodos de Caracterización.

III.IV.1 Métodos Espectroscópicos^[30-31].

Una de las tareas más importantes de los químicos es la determinación de estructuras de diversos compuestos, para lo cual se utilizan diferentes métodos espectroscópicos tales como: la Espectroscopía de Infrarrojo, la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, la Espectroscopía de Ultravioleta – Visible.

Estas técnicas espectroscópicas son complementarias, y son más poderosas cuando se usan en conjunto. En muchos de los casos un compuesto desconocido no se puede identificar completamente partiendo de un espectro sin información complementaria, pero se puede determinar su estructura con confianza mediante la combinación de estas técnicas. A diferencia de las pruebas químicas, las técnicas espectroscópicas no son destructivas, es decir no se destruye la muestra. Se pueden examinar diferentes tipos de espectros sin pérdida de la muestra. A continuación se presentan una descripción breve de estas técnicas.

III.IV.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo.

La luz Infrarroja es una radiación de tipo electromagnética y viaja a una velocidad aproximada de 3×10^{10} cm /seg, y se diferencia de las demás (Ultravioleta, visible, Microondas, Radio) en cuanto a su frecuencia y longitud de onda.

La región del Infrarrojo (del latín *infra* que quiere decir "debajo" del rojo) del espectro electromagnético cubre el intervalo de frecuencias que van desde valores inferiores a las frecuencias del visible (8×10^5) hasta valores que colindan con frecuencias más altas de microondas (1×10^2) y en números de ondas que van desde 13 000 a 33 cm^{-1} . Sin embargo la mayoría de las aplicaciones de mediciones se ha limitado a la región que se extiende de 4000 a 650 cm^{-1} . (Ver Figura III.IV.1).

Espectro de Longitudes de onda electromagnéticas

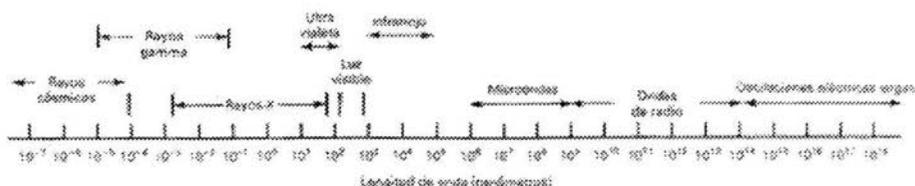


Fig. III.IV.1 Diagrama del espectro Electromagnético

El estudio de la Espectroscopía de Infrarrojo permite obtener una gran variedad de información, como la presencia de diversos grupos funcionales

La Espectroscopía de Infrarrojo es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de esta radiación, que corresponden a las frecuencias de las oscilaciones vibracionales de los átomos unidos por enlaces covalentes, cuando una molécula absorbe radiación IR, se provoca cambios vibracionales en la molécula como lo son: de *estiramiento o longitudinales* en la que los átomos de un enlace oscilan alargando y contrayendo la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace, y de *flexión o torsión* en las cuales se modifica continuamente el ángulo de enlace.

La frecuencia de la vibración de *estiramiento o longitudinales* depende de dos cantidades: las masas de los átomos y la energía de enlace que los une. Los átomos más pesados vibran más lentamente que los más ligeros, la frecuencia disminuye cuando aumento el peso de los átomos enlazados.

Los enlaces más fuertes por lo general son más rígidos y necesitan de mayor fuerza para extenderlos o comprimirlos. Por ello, vibran a frecuencias más altas que los enlaces más débiles (suponiendo que los átomos tengan masas iguales). Los triples enlaces son más fuertes que los dobles enlaces, y por lo tanto, vibran a mayor frecuencia. Igualmente, los dobles enlaces vibran a mayores frecuencias que los enlaces sencillos. En un grupo de enlaces que tienen átomos de masas semejantes, la frecuencia aumenta con la energía de enlace.

La cantidad de energía vibracional que una molécula contiene no varía de manera continua sino que está cuantizada, es decir una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar sólo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos por lo que la frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponderá a la única vibración de un enlace específico.

El requisito esencial para que una sustancia absorba en el infrarrojo es que las vibraciones moleculares originen una distribución de carga asimétrica; es decir, no es necesario que las moléculas tengan un momento dipolar permanente sino que este se genere durante las vibraciones.

Un espectro de Infrarrojo suele representarse gráficamente de la longitud de onda contra cantidad de la radiación transmitida. En el eje horizontal se representa la longitud de onda, en micrometros (μm), y en el eje vertical, la intensidad de las diversas absorciones de energías en porcentaje de transmitancia. En una molécula orgánica existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de absorción de Infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda lo que hace imposible la completa interpretación de un espectro de Infrarrojo, pero esta complejidad es valiosa puesto que dicho espectro sirve como huella dactilar única de un compuesto específico.

En efecto, la compleja región del espectro de infrarrojo que queda por debajo de 1500 cm^{-1} se denomina *región de huellas dactilares*; si dos muestras tienen espectros de Infrarrojo idénticos, es casi seguro que se trate del mismo compuesto.

Por fortuna, no es necesario interpretar por completo un espectro de infrarrojo para obtener información útil sobre la estructura. La mayoría de los grupos funcionales provoca absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro.

Principales Absorciones de los Grupos Funcionales en el Infrarrojo.

Frecuencias cm^{-1}	Grupo Funcional	Observaciones
3300	Alcohol O—H	Siempre amplia
	Amina, Amida N—H	Puede ser amplia, estrecha o amplia terminando en puntas
	Alquino $\text{C}\equiv\text{C—H}$	Siempre aguda
3000	Alcano C—H	$\begin{array}{c} \\ \text{—C—H} \\ \end{array}$ de alcano ligeramente inferior a 3000 cm^{-1}
	Alqueno C—H	$\begin{array}{c} =\text{C—H} \\ \end{array}$ de alqueno ligeramente superior a 3000 cm^{-1}
	Ácido O—H	muy amplia, $2500 - 3000\text{ cm}^{-1}$
2200	Alquino $\text{—C}\equiv\text{C—}$	$\text{C}\equiv\text{C}$ de alquino ligeramente inferior a 2200 cm^{-1}
	Nitrilo $\text{—C}\equiv\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{N}$ de nitrilo ligeramente superior a 2200 cm^{-1}
1710	Carbonilo (muy fuerte) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$	Cetonas 1715 cm^{-1} Aldehídos 1725 cm^{-1} Ácidos 1760 cm^{-1} Esteres más alto que 1735 cm^{-1} Amidas más bajo que 650 cm^{-1}
1660	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=C} \\ \diagdown \end{array}$	La conjugación disminuye la frecuencia del C = C aromático en 1600 cm^{-1}
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=N} \\ \diagdown \end{array}$ Amida C = O	Más intensa que C = C Más intensa que C = C

III.IV.1.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es la herramienta más poderosa de que se dispone para la determinación de las estructuras de los compuestos orgánicos. Al igual que la espectroscopia de Infrarrojo, la de resonancia magnética nuclear puede emplear una muestra pequeña sin alterarla.

III.IV.1.2.1. Fundamentos principales del espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .

Por conceptos derivados de la mecánica cuántica un núcleo tiene un espín nuclear, es decir, gira sobre su propio eje. El núcleo más simple es el protón y este puede ser considerado como unidad giratoria, cargada positivamente, generando así un campo magnético llamado momento magnético (H') en dirección a su eje de giro. En ausencia de un campo magnético externo los ejes de rotación de los protones están orientados al azar. Si al núcleo se le somete a la acción de un campo magnético externo (H_0), por ejemplo, un imán, se alinearán a favor (paralelo) llamado estado de espín alfa α o en contra (antiparalelo) estado de espín beta β del campo magnético aplicado. (Ver figura III.IV.2)

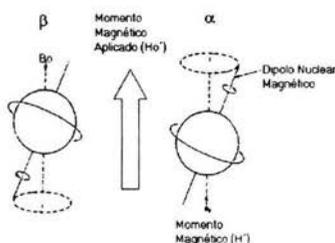


Fig. III.IV.2 Protón cuando se le somete a la acción de un campo externo H_0 .

Estas dos orientaciones difieren en energía y por tanto no participan en igual número. La orientación paralela es un poco más baja en energía, de modo que esta es ligeramente favorecida sobre la orientación antiparalela. Cada protón de una muestra asume el estado α o el estado β , como el estado de espín α es el de menor energía, hay más protones con espín α que con espín β .

Si los núcleos orientados reciben radiaciones electromagnéticas de una frecuencia apropiada, ocurre una absorción de energía, y el estado rotacional de menor energía "salta" al estado de mayor energía, es decir, el protón puede cambiar de α a β o de β a α . Cuando ocurre este salto se dice que el núcleo está en "**resonancia**" con la radiación electromagnética aplicada (*de aquí el nombre de resonancia magnética nuclear*).

La cantidad exacta de energía de radiofrecuencia (rf) necesaria para la resonancia depende tanto de la intensidad del campo magnético externo como de la identidad del núcleo que se irradia. Si se aplica un campo magnético muy intenso la diferencia de energía entre los dos estados rotacionales es grande, y se requiere una frecuencia de radiación mayor (mayor energía) para que ocurra la transición. Si se aplica un campo magnético más débil, se requiere menos energía para efectuar la transición entre los dos estados de energía.

En un campo magnético fuerte, la diferencia de energía entre los estados de espín α y β es mayor que un campo débil. De hecho la diferencia de energía es proporcional a la intensidad del campo magnético. Como se ve en la ecuación:

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

ΔE = diferencia de energía entre los estados α y β .

h = Constante de Planck

H_0 = Intensidad del campo magnético.

γ = Relación giromagnética $26,735 \text{ seg}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$ para un protón.

La relación giromagnética (γ) es una constante que depende del momento magnético del núcleo que se está estudiando.

Todos los núcleos con número de masa impar como los de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P así como todos los núcleos con número de masa par pero con número atómico impar por ejemplo: ^2H y ^{14}C presentarán propiedades magnéticas por lo que serán detectables por RMN.

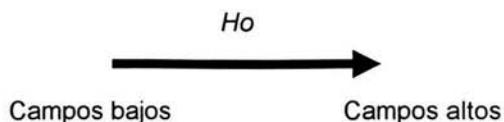
Los protones de los compuestos orgánicos, están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo. Los electrones circulan y generan un campo magnético "inducido" que se opone al campo externo aplicado.

En una molécula, la nube electrónica alrededor de cada núcleo gira en respuesta al campo externo. Esta rotación inducida es una corriente circular cuyo campo magnético se opone al campo externo. El resultado es que el campo magnético en el núcleo es más débil que el campo externo, y se dice que el núcleo está **protegido**. El campo magnético efectivo *en el protón protegido* siempre es menor que el campo externo, y por lo tanto este campo debe ser más intenso para que se presente la resonancia a una frecuencia dada.

$$H_{\text{efectiva}} = H_{\text{aplicada}} - H_{\text{local}}$$

La muestra analizada se disuelve en un disolvente que no contenga protones (CCl_4 , CDCl_3 , etc.) y se coloca en un tubo de vidrio entre los polos de un imán 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, estas perturbaciones se detectan por un registrador la cuál gráfica los resultados de las absorciones de la energía de radiofrecuencia (en el eje vertical y) como función de la diferencia de intensidad de campo efectivo que percibe el núcleo (en el eje x). Los valores mayores del campo magnético se sitúan hacia la derecha (campos altos), y los valores menores hacia la izquierda (campos bajos).

La absorción de los protones más protegidos aparece a campos altos, hacia la derecha del espectro, y los protones menos protegidos se indican a campos bajos, hacia la izquierda.



A las variaciones de las posiciones de las absorciones de resonancia magnética nuclear, que se originan en la protección y desprotección de electrones, se les llaman **desplazamientos químicos**. Una definición formal es:

Desplazamiento químico: es la diferencia (en partes por millón) entre la frecuencia de resonancia del protón que se observa y el protón del tetrametilsilano (TMS).

El compuesto de referencia más común en resonancia magnética nuclear es el tetrametilsilano (CH_3)₄Si, que se abrevia como TMS. Como el silicio es menos electronegativo que el carbono, los grupos metilo del TMS son relativamente ricos en electrones, y sus protones están bien protegidos. Absorben a una intensidad de campo mayor que la mayor parte de los hidrógenos enlazados al carbono o a otros elementos, de modo que casi todas las señales de resonancia magnética nuclear aparecen a campos más bajos (hacia la izquierda que la señal del TMS).

Todos los protones del TMS absorben con el mismo desplazamiento químico, dando una única señal de absorción intensa, por lo que se puede utilizar al TMS como referencia en las determinaciones de estructuras de en los espectros de ¹H y de ¹³C.

Se añade una pequeña cantidad de TMS a la muestra, y el instrumento mide la diferencia en el campo magnético entre la absorción de protones en la muestra y la absorción de protones del TMS. Para cada tipo de protón de la muestra, la distancia a más bajo campo que el TMS es el desplazamiento químico de los protones de la muestra analizada.

Por convención, el desplazamiento químico del TMS se ubica arbitrariamente en el punto cero, y los diagramas de RMN se calibran usando una escala arbitraria llamada escala **delta**. Una unidad delta (δ) es igual a una parte por millón (ppm) de la frecuencia de operación del espectrómetro y se define como:

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

donde:

δ = desplazamiento químico en partes por millón.

$\Delta\nu$ = desplazamiento químico observado entre el TMS y el pico de la muestra. (Hz).

ν = frecuencia total del espectrómetro (MHz).

El desplazamiento químico de una absorción de RMN dada en ppm o en unidades δ es constante, independientemente de la frecuencia de operación del espectrómetro.

a) Número de Absorciones.

En cuanto al número de señales se refiere, estas corresponderán al número de diferentes tipos de protones presentes en la molécula.

Los protones en ambientes químicos idénticos con la misma protección tienen el mismo desplazamiento químico. A estos protones se les llama **químicamente equivalentes**.

b) Integración.

La integración electrónica de las áreas bajo los picos de RMN de permite contabilizar el número relativo de protones que genera dichos picos. En un espectro de RMN de ^1H el área de cada pico es proporcional al número de protones que genera dicho pico.

Los espectrómetros de resonancia magnética nuclear tienen **integradores** electrónicos o digitales, que calculan las áreas relativas de los picos.

El área integrada de cada pico se representa en el diagrama en forma de "escalones", con la altura de cada escalón proporcional a la cantidad de carbonos que causan ese efecto.

c) Desdoblamiento espín - espín.

Cuando un núcleo magnético, se coloca en un campo magnético intenso, el núcleo adopta uno de dos estados de espín. El espín se alinea a favor o en contra del campo magnético. El campo que se aplica, además de orientar el giro nuclear, hace que los electrones presentes en la molécula protejan al núcleo, estableciendo un pequeño campo magnético local que actúa en oposición al campo aplicado. Debido a esta protección, el campo efectivo que realmente percibe el núcleo es ligeramente menor que el campo aplicado. La diferencia en la magnitud de la protección para cada núcleo explican las diferencias observadas en los espectros de RMN del Núcleo como de ^1H y ^{13}C .

Además de ser afectado por la protección electrónica, el campo magnético que percibe un núcleo también es afectado por las interacciones magnéticas pequeñas entre los núcleos de los átomos contiguos, a los cuales se les dice que están **acoplados magnéticamente**. Por lo que esto se verá reflejado en los espectros de RMN, donde aparecerán uno o varios picos (multipletes). Este desdoblamiento de señales en multipletes es llamado **desdoblamiento espín - espín**.

El desdoblamiento espín - espín se explica teniendo en cuenta los espines individuales posibles de los protones magnéticamente acoplados. Si un protón vecino tiene su giro alineado con el campo aplicado, entonces se requiere un valor de campo más bajo para la resonancia, ya que estos protones desprotegen al núcleo. Si el protón vecino tiene su giro o espín en contra del campo aplicado, entonces se requiere un valor más alto. Así la resonancia ocurre a dos diferentes valores de campo aplicado, y se observa un doblete de absorción. Un protón en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear está sujeto tanto al campo magnético externo como al campo inducido por los electrones que los protegen. Si hay otros protones en el entorno, sus campos magnéticos, aunque pequeños, afectan la frecuencia de absorción del protón que se está observando.

El desdoblamiento espín - espín cumple las siguientes tres reglas importantes para la RMN de ^1H :

- *En general, la multiplicidad (número de picos) de una señal está dada por la regla de $N + 1$.*

La regla de $N + 1$: Si N protones equivalentes desdoblan una señal, la señal se desdobla en $N + 1$ picos.

Por ejemplo:

$N = 2$, doblete, lo que resulta un protón vecino.

$N = 3$, triplete, lo que resulta dos protón vecino. Etc.

- *En general los protones que están en resonancia en la misma intensidad de campo no pueden producir desdoblamiento espín - espín observable, y por ello, nunca se observa el desdoblamiento entre protones equivalentes.*

Los protones separados por más de tres enlaces generalmente no producen desdoblamiento observable espín - espín.

Las distancias entre los picos de los multipletes nos dan información estructural adicional.

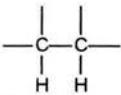
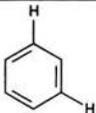
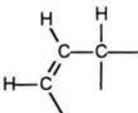
A la distancia entre los picos de un multiplete (medida en hertz) se le llama **constante de acoplamiento** entre los protones magnéticamente acoplados. Con frecuencia se simboliza a las constantes de acoplamiento mediante J .

La tercera y última regla importante sobre el desdoblamiento espín - espín es:

- *Dos grupos de protones acoplados entre sí deben tener la misma constante de acoplamiento J .*

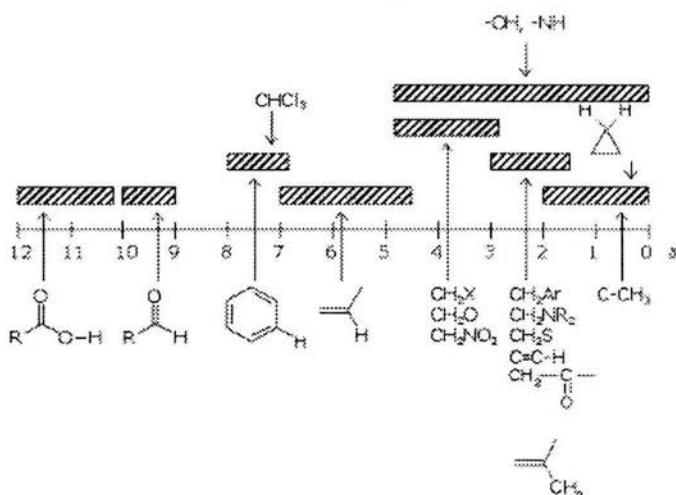
En espectros más complicados con muchos tipos de protones, los grupos de protones vecinos se pueden identificar a veces midiendo las constantes de acoplamiento. También se pueden identificar algunos isómeros posibles del algún compuesto químico.

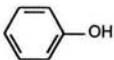
Valores típicos de las constantes de Acoplamiento de Protones.

 <p>rotación libre 7 Hz^a</p>	<p>J. Aprox.</p>  <p>orto 8 Hz</p>
 <p>cis 10 Hz</p>	 <p>meta 2 Hz</p>
 <p>trans 15 Hz</p>	 <p>alílico 6 Hz</p>
 <p>geminales 2 Hz</p>	

El efecto magnético que un protón ejerce sobre otro, depende de la naturaleza de los enlaces que conectan a los protones, pero no a la intensidad del campo magnético externo, Por este motivo, la constante de acoplamiento (medida en hertz) no varía con la intensidad del campo del espectrómetro. Un espectrómetro que trabaja a 100 MHz registra las mismas constantes de acoplamiento que un instrumento de 60 MHz.

Desplazamientos Químicos de ¹H de Algunos Compuestos Orgánicos.



<i>Tipo de próton</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Desplazamiento Químico (δ)</i>
Pico de referencia TMS	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0
Alcano		
Primario saturado	$-\text{CH}_3$	0.7 – 1.3
Secundario saturado	$-\text{CH}_2-$	1.2 – 1.4
Terciario saturado	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	1.4 – 1.7
Primario alílico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	1.6 – 1.9
Metil cetonas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.1 – 2.4
Halogenuros de alquilo		
Cloruro de alquilo	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	3.0 – 4.0
Bromuro de alquilo	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2.5 – 4.0
Yoduro de alquilo	$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2.0 – 4.0
Alcohol éter	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	3.3 – 4.0
Alquino	$-\text{C}\equiv\text{CH}-$	2.5 – 2.7
Vinílico	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$	5.0 – 6.5
Aromático		6.5 – 8.0
Aldehído	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	9.7 – 10.0
Ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	11.0 – 12.0
Alcoholes		
Alcohol alifático	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \end{array}$	Extremadamente variable (2.5 – 5.0)
Alcohol aromático		Extremadamente variable (4.0 – 7.0)
Aminas	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}_2 \\ \end{array}$	Extremadamente variable (1.5 – 4.0)

III.IV.1.2.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C .

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C), en muchos aspectos es muy similar y complementaria a la ^1H , pero la gran diferencia de entre estas dos es que la de Carbono (RMN ^{13}C) puede determinar el número de carbonos de la muestra, así como los entornos magnéticos de los átomos de carbono. La demora en el desarrollo de la resonancia magnética nuclear del carbono como técnica de rutina se debe a la sensibilidad de las señales de resonancia debido en gran medida a la abundancia natural del ^{13}C que solo es del 1% con respecto al isótopo ^{12}C de 99%, por lo que la sensibilidad de ^{13}C disminuye en un factor de 100%. La relación giromagnética de ^{13}C es sólo la cuarta parte de la de protón y de la frecuencia de resonancia del ^{13}C (a un campo magnético dado) sólo es la cuarta parte de la de la RMN de ^1H . La relación giromagnética conduce a una disminución de la sensibilidad.

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los correspondientes del protón, ya que el átomo de carbono está un átomo más cercano a un grupo protector o desprotector, que un hidrógeno unido a él.

El espectro de RMN de ^{13}C tiene una anchura en espectro 20 veces con respecto a la ^1H .

Las áreas bajo los picos que se obtienen con Transformada de Fourier, no necesariamente son proporcionales al número de carbonos que originan los picos. Los átomos de carbono con dos o tres protones unidos a ellos generalmente dan las absorciones más intensas.

Los patrones de desdoblamiento de la resonancia magnética nuclear del ^{13}C son muy diferentes de las observadas en la RMN del ^1H . Sólo 1 por ciento de los átomos en la muestra para resonancia nuclear de ^{13}C son magnéticos, y por tanto, hay una pequeña probabilidad de que un núcleo de ^{13}C que se esté observando esté adyacente a otro núcleo ^{13}C . Por lo tanto, se puede pasar por alto el desdoblamiento carbono - carbono.

La mayor parte no, o están cerca de átomos de hidrógeno lo que permite observar acoplamiento espín - espín de carbono - hidrógeno. Este acoplamiento produce patrones de desdoblamiento que pueden ser de interpretación difícil y complicada.

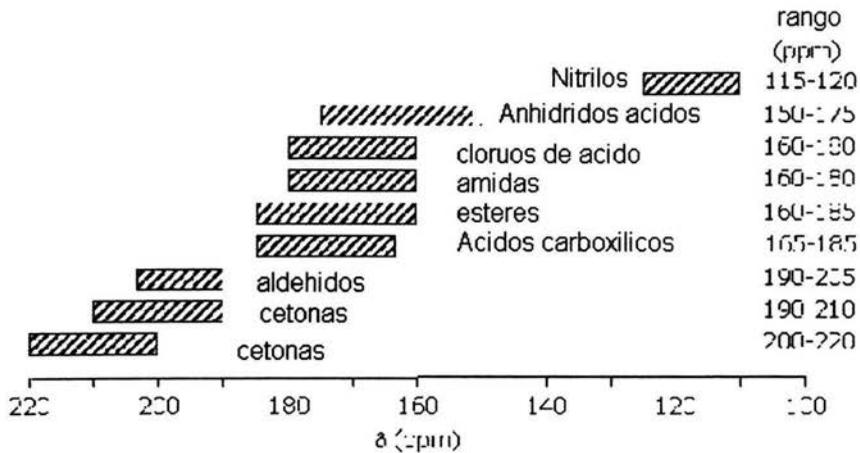
Para simplificar los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , normalmente se registran empleando el **desacoplamiento del espín del protón**, en el los protones se irradian continuamente con un transmisor de banda amplia ("ruido"). Como resultado de ello, todos los protones están en resonancia continua, y cambian sus espines rápidamente. Los núcleos de carbono son afectados por un promedio de las combinaciones posibles de estados de espín de los protones. Cada señal de carbono aparece como un pico único, no desdoblado, porque se ha eliminado cualquier desdoblamiento carbono - hidrógeno.

El desacoplamiento de protones por ruido produce espectros que son muy sencillos, pero en el proceso se pierde algo de información valiosa. El **desacoplamiento fuera de resonancia** simplifica al espectro, pero permite que algo de la información de desdoblamiento se retenga. Con el desacoplamiento fuera de resonancia, los núcleos de ^{13}C se desdoblan sólo por los protones que están enlazados directamente con ellos. Por ejemplo: un átomo de carbono con un protón unido a él (metino) aparece como un doblete, mientras que un carbono con dos protones unidos (metileno) da un triplete. Un carbono de metilo se desdobla en cuadruplete. Los espectros desacoplados fuera de resonancia se reconocen fácilmente por la apariencia de tetrametilsilano (TMS) como un cuadruplete a 0 ppm, desdoblado por los tres protones de cada grupo metilo.

El mejor procedimiento para obtener una resonancia magnética nuclear del ^{13}C es correr dos veces el espectro. La primera vez, los singulete en el espectro desacoplado por ruido indican el número de átomos de carbono no equivalentes y sus desplazamientos químicos. La segunda vez, las multiplicidades de las absorciones en el espectro desacoplado fuera de resonancia indican el número de átomos de hidrógeno enlazados a cada átomo de carbono.

Los espectros de ^{13}C con frecuencia se dan con dos líneas, una desacoplada por ruido, y otra desacoplada fuera de resonancia. Si sólo da una línea, generalmente está desacoplada por ruido.

Desplazamientos Químicos de ^{13}C de Algunos Compuestos Orgánicos.



III.IV.1.3. Espectroscopía de Ultravioleta.

La región ultravioleta del espectro electromagnético se extiende desde la longitud de onda corta al final de la región del espectro visible (4×10^{-5} cm) hasta 10^{-6} cm, pero el estrecho intervalo de 2×10^{-4} cm a 4×10^{-4} cm. Las absorciones en esta región suelen medirse en nanómetros, nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10^{-7}\text{cm}$). De este modo, el intervalo de interés se encuentra entre 200 y 400 nm y la región visible se extiende cerca de 800 nm.

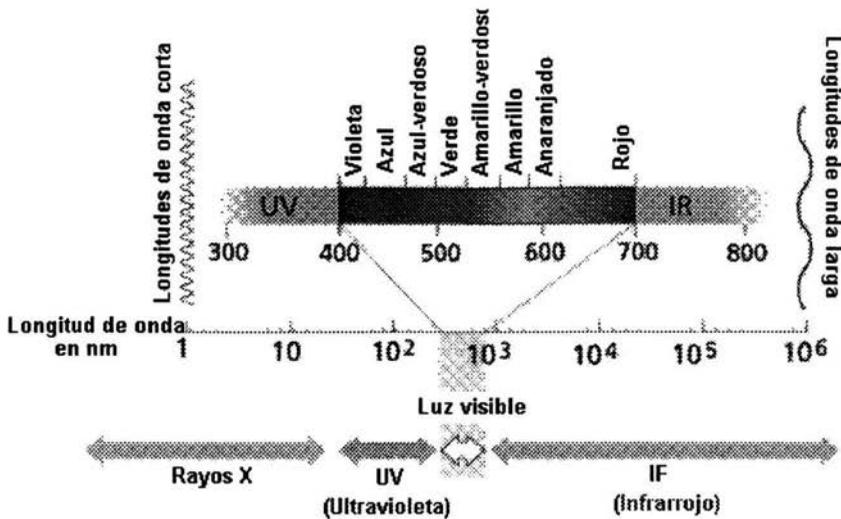


Fig. III.IV.3 Región del espectro Electromagnético en donde se encuentra UV-Visible

Cuando una muestra se irradia con luz ultravioleta, la energía absorbida por una molécula corresponde a la cantidad necesaria para excitar el salto de electrones π del orbital molecular ocupado de menor energía (**HOMO**, de *highest occupied molecular orbital*) a un orbital desocupado de mayor energía (**LUMO**, de *lowest unoccupied molecular orbital*). Puesto que el electrón es promovido de un orbital molecular de enlace π (estado basal) a un orbital de antienlace π^* (estado excitado).

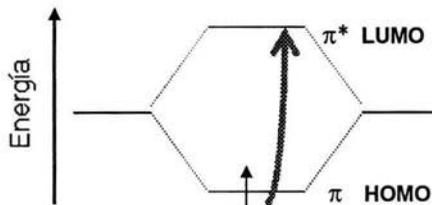


Fig. III.IV.4 Excitación de un electrón de un orbital de menor energía a un orbital desocupado de mayor energía, debido a la irradiación de una molécula.

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:

$$A = \epsilon cl$$

donde A = Absorbancia, expresada como $\log \left(\frac{I_0}{I} \right)$

I_0 es la intensidad de la radiación incidente e I es la intensidad de radiación transmitida a través de la muestra.

ϵ = Absortividad o coeficiente de extinción de la muestra

C = Concentración, en mol/L

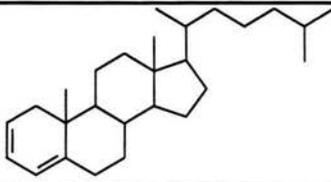
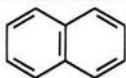
l = Longitud de la celda

La longitud de onda exacta de la radiación necesaria para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en una molécula conjugada depende de la diferencia de energía entre los orbitales moleculares (HOMO y LUMO), la cuál a su vez depende de la naturaleza exacta del sistema conjugado.

Uno de los factores más importantes que influyen en la longitud de onda de la absorción de UV es una molécula dada es la magnitud de la conjugación. Se ha comprobado que la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO disminuye conforme aumenta la magnitud de la conjugación. Es decir *"Un compuesto que contiene un mayor número de dobles enlaces conjugado, absorbe luz a mayores longitudes de onda"*, por ejemplo: los grupos C=O, C=C, C≡C.

A continuación se muestran las principales bandas de absorción de los principales grupos funcionales.

Máximo de Absorción de Ultravioleta de Algunas Moléculas Orgánicas.

Nombre	Estructura	λ_{max} (nm)
Etileno	$H_2C=CH_2$	171
Ciclohexeno		182
2 - Metil -1,3 - Butadieno	$H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$	220
1,3 - Ciclohexadieno		256
1,3,5 - Hexatrieno	$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$	258
1,3,5,7 - Octatrieno	$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$	290
2,4 - Colestadieno		275
3 - Buten - 2 - ona	$H_2C=CH-C(=O)-CH_3$	219
Benceno		254
Naftaleno		275

IV.IV.2. Métodos de Análisis Térmicos^[32-34].

Las herramientas más importantes necesarias para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales incluyen: el análisis termogravimétrico (TGA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termomecánico (TMA), el análisis diferencial térmico (DTA), y el análisis termomecánico dinámico (DMTA).

Para este proyecto se utilizaron estas técnicas ya que son una herramienta excelente para describir la relación química y física de un polímero y así poder determinar la estabilidad térmica de los polímeros, y la temperatura de descomposición de estos.

IV.IV.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El DSC es una técnica de calorimetría en el que se mide la diferencia entre el calor absorbido (dH/dT) por una muestra de un polímero y una referencia normalizada basándose en el consumo energético a medida que se aumenta la temperatura.

La ventaja de la DSC en relación a un buen calorímetro adiabático incluyen su velocidad, bajo costo y capacidad para utilizar muestras pequeñas. El tamaño de la muestra puede ir desde 0.5 mg hasta 10 g. El diagrama resultante de dibujar ΔT en función de tiempo de la temperatura se denomina termograma. Puesto que la diferencia de temperatura es directamente proporcional a la capacidad calorífica, las curvas se parecen a las de calor específico pero invertidas.

Los cambios físicos o químicos que sufra una muestra al someterse a un análisis térmico, se manifestarán como picos exotérmicos o endotérmicos o como cambios de pendiente de la base un termograma.

Este método ofrece la alternativa de realizar estudios cuantitativos de las transiciones térmicas en polímeros, tales como T_m y T_g .

Las áreas de los picos de un termograma de un DSC están relacionadas directamente con los cambios de entalpía en la muestra, por lo que puede ser usado para determinaciones posibles de *constantes térmicas*, como temperaturas y calores de transición y capacidad calorífica; estudio de *cinéticas de reacción*, energía de activación constantes cinéticas, *estudio de fases o diagramas de fases*; *calores de transición* como fusión cristalización, deshidratación, oxidación, *identificación de muestra*, *porcentaje de incorporación de una sustancia de reacción*, *velocidad de cristalización o fusión*, *retención de disolventes*, *energía de activación* etc.

IV.IV.2.2. Análisis Termogavimétrico (TGA)

El análisis termogavimétrico (TGA) mide la variación de peso de un polímero en función del tiempo (dm/dT) o de la temperatura (dm/dt).

Esta técnica permite caracterizar materiales que exhiben pérdida o ganancia, debido a su descomposición por oxidación o deshidratación; y se utiliza principalmente para la caracterización de materiales poliméricos, lubricantes, aceites comestibles y una amplia gama de cerámicas y de metales.

El TGA puede utilizarse para lo siguiente: pureza de la muestra, predicción de su comportamiento en base a su estabilidad oxidativa, estabilidad térmica, tiempo de vida estimado, así como, retención del disolvente, velocidad de reacción, energía de activación y calor de reacción.

IV.IV.2.3. Análisis Termomecánico (TMA)

El análisis termomecánico mide la respuesta mecánica de un polímero en función de la temperatura. Entre las determinaciones típicas en función de la temperatura se incluyen las siguientes: *propiedades de expansión*; expansión de un material que conduce al cálculo del coeficiente de expansión lineal; *propiedades de tracción*; es decir, la medida del encogimiento y alargamiento de un material bajo la acción de esfuerzos de tracción, por ejemplo: el módulo de elasticidad; *dilatometría*; expansión volumétrica en un medio cerrado, por ejemplo, volumen específico; *propiedades de fibras individuales* es la respuesta a la tracción de fibras individuales bajo una carga determinada, por ejemplo: el módulo elástico de fibras individuales y por último las *propiedades en compresión*, tales como el ablandamiento o la penetración bajo carga.

El TMA generalmente es más sensitivo que el DSC para detectar transiciones térmicas.

IV.IV.3. Viscosimetría^[32-34].

La viscosimetría es el método más ampliamente utilizado para la determinación del peso molecular puesto que proporciona los medios más rápidos y fáciles para obtener datos sobre el peso molecular y necesita una instrumentación mínima.

IV.IV.3.1. Viscosidad Inherente.

La relación de la viscosidades de una disolución de un polímero y la del disolvente se denomina viscosidad relativa (η_r). Este valor menos 1 se llama viscosidad específica (η_{sp}) y la viscosidad reducida (η_{red}), o índice de viscosidad, se obtiene dividiendo η_{sp} por la concentración del disolvente. La viscosidad intrínseca, o índice de viscosidad límite, se obtiene extrapolando η_{red} a una concentración cero. La **viscosidad inherente** es el logaritmo del índice de viscosidad o viscosidad reducida en función de la concentración.

La viscosimetría no proporciona valores del peso molecular absolutos, sino que es más bien una medida relativa del peso molecular del polímero.

Según la ecuación de Arrhenius, la viscosidad depende de la temperatura. La viscosidad de un producto, disminuye a medida que aumenta la temperatura.

Si se mantiene la temperatura constante, la viscosidad de una disolución puede medirse en un viscosímetro simple. El viscosímetro más comúnmente usado es el Cannon Ubbelohde, el cuál debido a su brazo lateral, proporciona tiempos de flujo independientes del volumen de líquido en el bulbo de reserva.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Los reactivos y materias primas utilizados en esta síntesis fueron proporcionados comercialmente por Aldrich tal como: los ácidos dihidroxibenzoicos, el bromuro de propargilo ($\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), cloruro de oxalilo (COCl_2), cloruro de cobre (CuCl), dietanolamina, *p*-nitroanilina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, DMF, y la N-metil-2-pirrolidona y la trietilamina.

Los solventes más comunes como el acetato de etilo, hexano, tolueno, acetona y el diclorometano (CH_2Cl_2), este último sé seco con sulfato de magnesio (MgSO_4), fueron provistos comercialmente por Malinckrodt y el carbonato de potasio (K_2CO_3), el nitrito de sodio (NaNO_2), y el ácido clorhídrico (HCl) fueron provistos por Baker.

En cada paso los productos se caracterizaron por medio de sus constantes físicas (estado físico, color, punto de fusión y solubilidad), y por las técnicas espectroscópicas: FT-IR, utilizando un Espectrómetro FT -IR, Nicolet 510P, software OMNIC, para RMN (^1H , ^{13}C) se empleo un Espectrómetro Bruker a 400 MHz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno y como disolvente Cloroformo-d y DMF-d. Para la caracterización de los polímeros se hicieron películas sobre cuarzo por medio de la técnica spin-coating en N-metil-2-pirrolidona (NMP) y se utilizo la técnica de UV-visible con un espectrómetro UNICAM UV 300. En cuanto a la caracterización de las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogavimétrico (TGA), estas dos técnicas se llevaron acabo bajo condiciones experimentales similares en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$ y en un intervalo de temperatura de 25 - 300°C , utilizando un equipo Dupont Instruments, modelo 951 Differential Scanning Calorimeter y un equipo Dupont Instruments, modelo 910 Termogravimetric Analyser, respectivamente y con un adquisidor de datos Termal Análisis 2100, TA Instruments, el Análisis Termomecánico (TMA) se utilizo un módulo DSC-7, Perkin Elmer y un módulo DSC DuPont 2100,. Por último se obtuvieron las viscosidades relativas inherentes por el método de Cannon Ubbelohde.

Se sintetizaron cuatro polímeros que contuvieran en la cadena principal diacetilenos y cromóforos como grupos colgantes. La composición química de éstos se originan de los isómeros ácidos 2-4, 2-5, 3-4 y 3-5 dipropargiloxibenzoicos a través de la síntesis de Williamson, los cuáles se cloraron obteniendo así los cloruros de ácidos correspondientes, y por reacción de condensación se hicieron reaccionar éstos con el grupo cromóforo 4-{4-[N,N-(etil 2-hidroxietil)amino] fenilazo}nitrobenceno (Rojo Disperso 1, RD1), para la obtención de los monómeros. Por último, se polimerizaron los monómeros por acoplamiento oxidativo. (Ver figura IV.1).

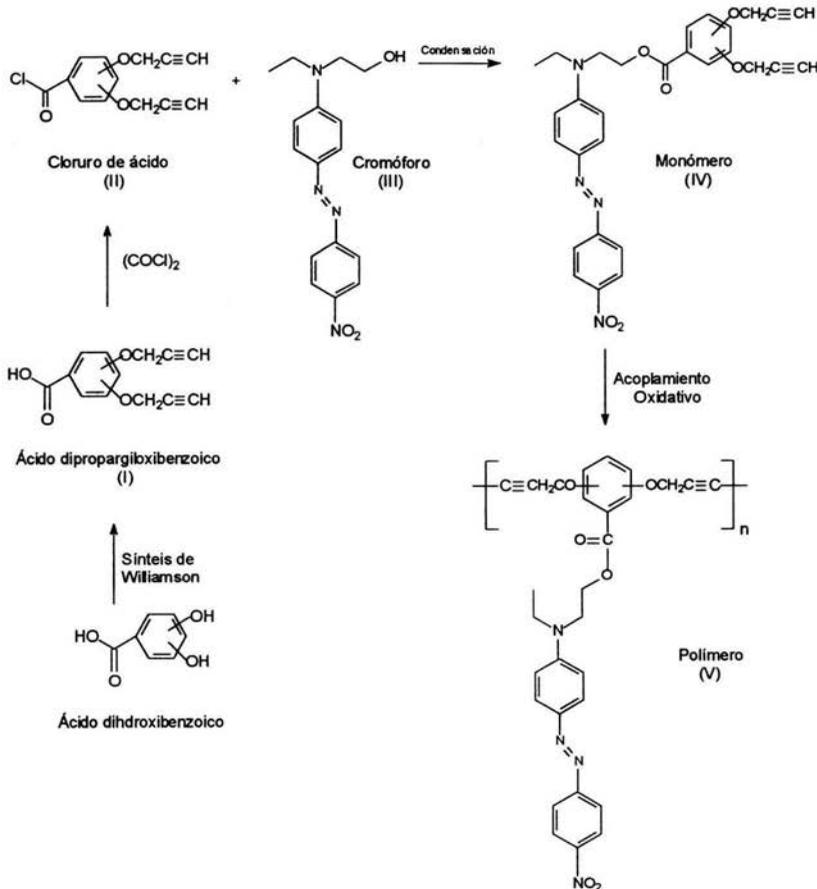


Fig IV.1 Ruta de síntesis y Diagrama general de la estructura de los polímeros.

Debido a que la metodología de síntesis fue muy similar para los diferentes isómeros; a continuación se desglosa una síntesis muy general.

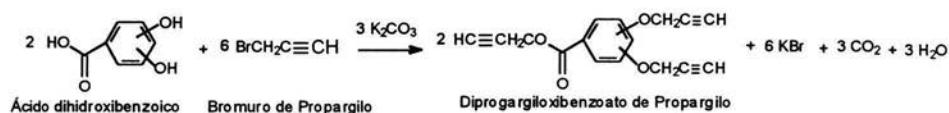
Las características especiales así como, las condiciones de cada reacción se muestran en las tablas de resultados en el capítulo V.

Para su simplificación el desarrollo experimental se dividió en cinco partes:

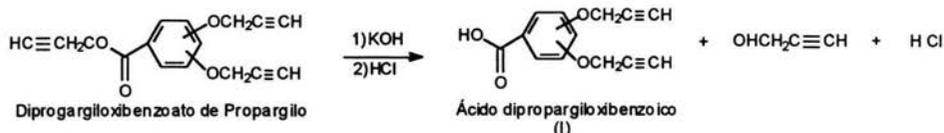
IV.1. Síntesis de los Ácidos Dipropargiloxibenzoicos.

IV.1.1 Obtención del Precursor.

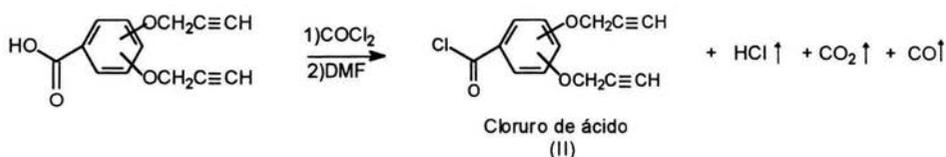
Síntesis del Dipropargiloxibenzoato de Propargilo.



En un matraz de 250 ml redondo de una boca equipado con un refrigerante en posición de reflujo, se disolvieron 10.151 g (0.065 mol) de ácido dihidroxibenzoico, en 100 ml de Acetona y 20 ml aproximadamente de DMF con 34.4g (0.249 mol) de K_2CO_3 . Posteriormente se le agregó 17.31ml de $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (0.1089 mol) con un exceso del 20%. Esta reacción se dejó a 50°C y con agitación magnética. Posteriormente se filtró por gravedad para eliminar la sal de KBr y se evaporó en un rotavapor la solución con la finalidad de concentrarla. Por último se vertió en 500 ml de H_2O precipitando un sólido que después se filtró al vacío con un filtro de vidrio poroso.

Síntesis de los Ácidos Dipropargiloxibenzoicos.

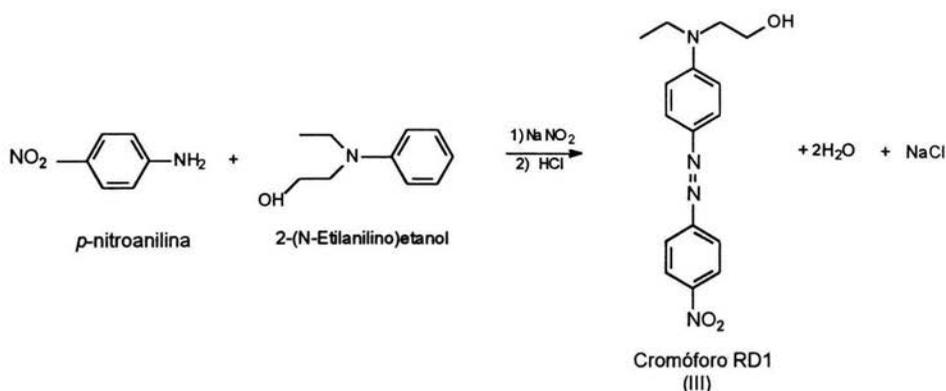
En un matraz de 250 ml redondo de una boca y con agitación magnética, equipado con un refrigerante en posición de reflujo se pusieron a reaccionar 15g (0.0614 mol) de dipropargiloxibenzoato de propargilo, con 4.13g (0.07377 mol) de KOH con un exceso del 20%, en 150 ml de H₂O (≈80°C). La reacción se dejó 24 horas en un sistema a reflujo. Posteriormente se observó una solución café totalmente transparente, la cuál se vertió a una solución acidificada (5 ml de HCl en 200 ml de H₂O) precipitando así un sólido amarillo - beige, (para todos los isómeros), se filtró con un embudo de vidrio poroso, los cuales se lavaron con agua hasta pH neutro. Todos los isómeros ácidos se purificaron por recristalización con tolueno, obteniendo unos cristales muy finos de color blanco.

IV.II. Síntesis de los cloruros de ácidos.

En un matraz redondo de 250 ml de una boca se pusieron 2g (0.00869 moles) de ácido dipropargiloxibenzoico en 100 ml de CH₂Cl₂ anhidro, 1 ml (0.00868 mol) de (COCl)₂ y 1gota de DMF como catalizador e inmediatamente después se monto un sistema con un refrigerante en posición de reflujo adaptando a este una trampa de humedad de silica gel.

El tiempo de reacción fue de aproximadamente 120 minutos, observándose una solución incolora transparente. Después se evaporó el CH_2Cl_2 y el exceso de $(\text{COCl})_2$ que no reaccionó por medio de una destilación a vacío, obteniendo un sólido blanco. El cloruro obtenido se deja secar por medio de una bomba al vacío,

IV.III. Cromóforo. Síntesis del cromóforo 4-{4-[N,N-etil (2-hidroxi)etil] amino} fenilazo}nitrobenzeno Rojo Disperso 1 (RD1).



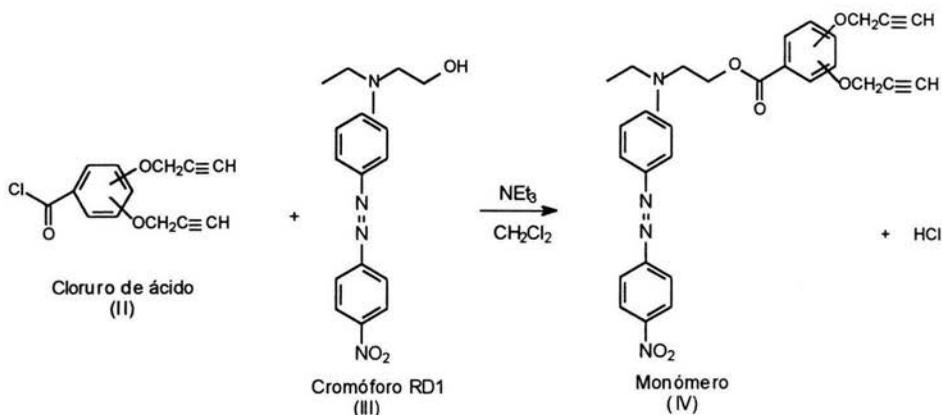
En un vaso de precipitado de 500 mL en baño de hielo/sal y manteniendo la temperatura entre 0 y -10°C , se disolvieron 20 g (0.1449 mol) de *p*-nitroanilina en 150 mL de agua y 35 mL de HCl concentrado. Por otra parte 10.03 g (0.1465 mol) de NaNO_2 se disolvieron en la mínima cantidad de H_2O (aproximadamente entre 10 y 15 mL), obteniendo un líquido transparente. Esta solución se le agregó gota a gota a la inicial (*p*-nitroanilina) con agitación constante y verificando que la temperatura del baño se mantuviera entre 0 y -10°C . Al agregar el NaNO_2 la solución toma un color naranja - café.

Se disolvieron 26.395 (0.1445) de etil(etanol)anilina en una solución acidificada que contenía 15 mL de HCl y 150 mL de H_2O . A esta solución se le agregó gota a gota la sal de diazonio preparada con anterioridad e inmediatamente la solución se tornó de color rojo.

Por último se neutralizó la solución con NaOH con la finalidad de precipitar el colorante, se filtró al vacío y se guardó en un desecador. El producto se purificó por recristalización con acetato de etilo, obteniendo unos cristales de color rojo. Rendimiento 80%. Punto de fusión 164 -165°C

IV. IV. Monómeros.

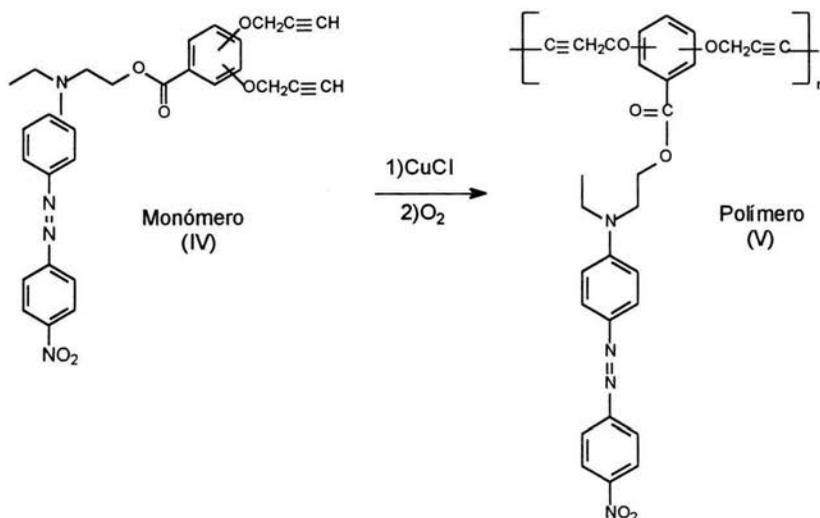
Una vez obtenido los cloruros de ácidos correspondientes se procedió a hacerlos reaccionar con el cromóforo por medio de una reacción de condensación.



El cloruro de ácido 2g (0.00756 mol), que estaba contenido en el matraz de 250 ml se disolvió en 50 ml de CH₂Cl₂ anhidro obteniendo una solución transparente e incolora, inmediatamente se le agregó 3.0 g (0.009543 mol) de colorante Rojo Disperso 1, produciendo una solución roja y se le adicionaron unas gotas de Trietilamina NE₃ con la finalidad de neutralizar el HCl desprendido de la reacción. La reacción se dejó a una temperatura de 40°C y con un refrigerante en posición de reflujo el cual se le adaptó una trampa de silica gel. La reacción duró aproximadamente 48 horas y posteriormente se evaporó el CH₂Cl₂ en un rotavapor, obteniendo un sólido rojo.

Este sólido se extrajo en un embudo de separación con acetato de etilo /H₂O 1:1 aproximadamente 50 ml de cada disolvente. La fase orgánica se secó y se concentró obteniendo un sólido rojo - carmesi, el cuál se purificó con acetato de etilo y después se lavó con diclorometano.

V. Polímeros.



En un matraz de 100 ml de una boca se colocaron 2g de monomero que se disolvieron en la mínima cantidad de *N*-metil-2-pirrolidona (5 ml), con 0.05 equivalente mol de CuCl y aproximadamente 15 gotas de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, después se le instaló un burbujeo de Oxígeno proveniente de un tanque. El sistema se cierra con papel aluminio o parafilm. La reacción ocurre en un lapso de 10 horas aproximadamente, observando un aumento en la viscosidad de la reacción. El polímero obtenido se precipita en 350 ml de metanol con unas gotas de HCl obteniendo un sólido fibroso rojo. Para su purificación el polímero, se disolvió en *N*-metil-2 - pirrolidona y fue reprecipitado en metanol dando como resultado un polvo muy fino color rojo, que se lavó con abundante acetona para quitar el exceso de colorante y monómero presente en el polímero.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

RESULTADOS

V.1.1 Propiedades Físicas y Químicas.

I.1) dipropargiloxibenzoatos de propargilo.

<i>Isómeros Benzoatos</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>	<i>Color</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Estado físico</i>	<i>Tiempo de Reacción (hrs)</i>	<i>Otras</i>
2, 4	109 -110	blanco	90	polvo	240	Olor dulce
2, 5	81	café	82.37%	polvo	600	Olor dulce
3, 4	75 - 76	café	65%	polvo	600	Olor dulce
3, 5	96 - 97	café - amarillo	91%	Polvo muy fino	360	Olor dulce

I) ácidos propargiloxibenzoicos.

<i>Isómeros Bisacetilénicos</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>	<i>Color</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Estado físico</i>	<i>Recristalizado</i>	<i>Tiempo de Reacción (hrs)</i>
2, 4	153	Blanco	90	cristales	Tolueno	72
2, 5	143	beige	79	cristales	Tolueno	24
3, 4	179 - 180	Blanco	50%	cristales	Tolueno	96
3, 5	175 -176	blanco	87.9	Cristales muy finos	Tolueno	48

III) Cromóforo.

	<i>Punto de fusión (°C)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Color</i>	<i>Otras</i>
RD1	160 – 161°C	82	Rojo	Cristales

IV) Monómero

<i>Monómeros</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Color</i>
2, 4	95	91.3	rojo
2, 5	72 - 74	89.6	rojo
3, 4	82 - 83	79.2	rojo
3, 5	110	87.6	rojo

V) Polímero

Polímeros	Viscosidad Inherente	λ_{max} (nm)	TMA (tg)
2, 4	0.3	480	75
2, 5	0.31	475	78
3, 4	0.3	470	78
3, 5	0.24	475	76

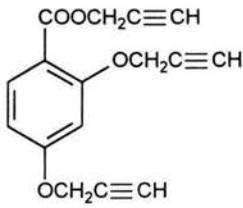
Ver Apéndice espectros de UV-Vis pp104-105 y TMA pp. 100-101

VI.1.2 Espectrometría de FT- IR.

A continuación se presentan las tablas con los números de onda correspondientes a los grupos funcionales de cada compuesto sintetizado. Los espectros se muestran en el Capítulo IX.

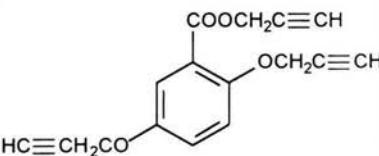
I.1) dipropargiloxibenzoatos de propargilo.

- **2-4** dipropargiloxibenzoato de propargilo.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3290	\equiv C - H	Acetileno Terminal
	3225		
	2943	- CH ₂ -	Metileno
	2114	- C \equiv C -	Acetileno Central
	1714	- C = O - O -	Carbonilo de ester
	1613	- C = C -	Aromático

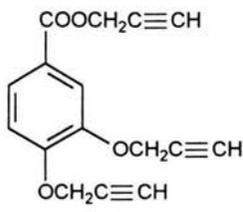
Ver Apéndice Fig. VII.I.1.1 Espectro de FT-IR pp. 76.

- **2-5** dipropargiloxibenzoato de propargilo

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3288	\equiv C - H	Acetileno Terminal
	3277		
	3237		
	2968	- CH ₂ -	Metileno
	2940		
	2868	- O - CH ₃	Éter Alifático
	2130	- C \equiv C -	Acetileno Central
	1730	C = O - O -	Carbonilo de ester
	1617	- C = C -	Aromático

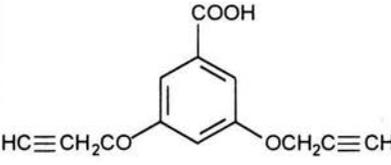
Ver Apéndice Fig. VII.I.1.2 Espectro de FT-IR pp. 77

- **3-4** dipropargiloxibenzoato de propargilo

	<i>Numero de Onda (cm⁻¹)</i>	<i>Vibración</i>	<i>Grupo Funcional</i>
	3293 3270	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2992 2937	- CH ₂ -	Metileno
	2120	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1711	- C = O - O -	Carbonilo de éster
	1586	- C = C -	Aromático

Ver Apéndice Fig. VII.I.1.3 Espectro de FT-IR pp. 77.

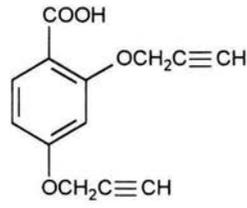
- **3-5** dipropargiloxibenzoato de propargilo.

	<i>Numero de Onda (cm⁻¹)</i>	<i>Vibración</i>	<i>Grupo Funcional</i>
	3278 3266	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2870	- CH ₂ -	Metileno
	2131	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1713	C = O - O -	Carbonilo de ester
	1602	- C = C -	Aromático

Ver Apéndice Fig. VII.I.1.4 Espectro de FT-IR pp. 78.

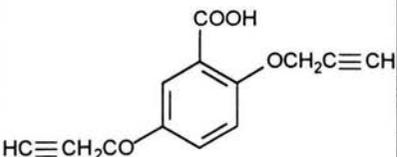
I) ácidos dipropargiloxibenzoicos.

- ácido **2-4** dipropargiloxibenzoico.

	<i>Numero de Onda (cm⁻¹)</i>	<i>Vibración</i>	<i>Grupo Funcional</i>
	3285 3252	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2960	- CH ₂ -	Metileno
	2600 - 2900	COOH	Ácido Carboxílico
	2113	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1696	C = O	Carbonilo de ácido carboxílico
	1610	- C = C -	Aromático

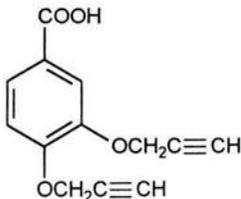
Ver Apéndice Fig. VII.I.II.1 Espectro de FT-IR pp 78.

- ácido **2-5** dipropargiloxibenzoico.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3273 3261 3243	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2904	- CH ₂ -	Metileno
	2600 - 2900	COOH	Ácido Carboxílico
	2127 2117	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1701	C = O	Carbonilo de ácido carboxílico
	1610	- C = C -	Aromático

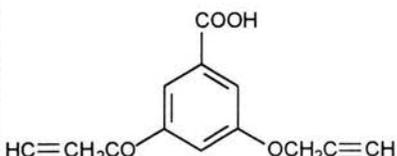
Ver Apéndice Fig. VII.I.II.2 Espectro de FT-IR pp. 79.

- ácido **3-4** dipropargiloxibenzoico.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3287 3264	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2986	- CH ₂ -	Metileno
	2600 - 2900	COOH	Ácido Carboxílico
	2118	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1676	C = O	Carbonilo tipo Ácido Carboxílico
	1597	- C = C -	Aromático

Ver Apéndice Fig. VII.I.II.3 Espectro de FT-IR pp. 79.

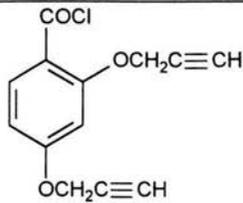
- ácido **3-5** dipropargiloxibenzoico.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3290	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2958 2932	- CH ₂ -	Metileno
	2600 - 2900	COOH	Ácido Carboxílico
	2122	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1687	C = O	Carbonilo de Ácido Carboxílico
	1607	- C = C -	Aromático

Ver Apéndice Fig. VII.I.II.4 Espectro de FT-IR pp. 80.

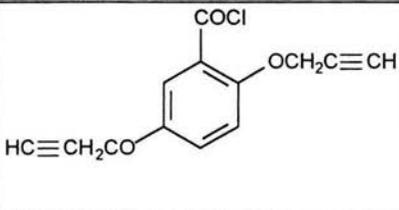
II) Cloruros de Ácidos.

- cloruro de ácido **2-4** dipropargiloxibenzoato.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3281	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2122	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1746	- COCl -	Cloruro de ácido
	1607	- C = C -	Aromático

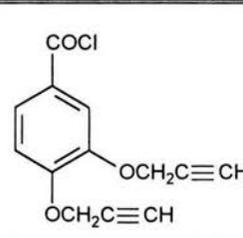
Ver Apéndice Fig. VII.II.1 Espectro de FT-IR pp. 80.

- cloruro de ácido **2-5** dipropargiloxibenzoato.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3294	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2924	- CH ₂ -	Metileno
	2123	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1778	- COCl -	Cloruro de ácido
	1577	- C = C -	Aromático

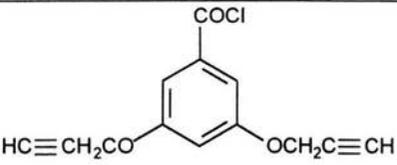
Ver Apéndice Fig. VII.II.2 Espectro de FT-IR pp. 81.

- cloruro de ácido **3-4** dipropargiloxibenzoato.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3281	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2923	- CH ₂ -	Metileno
	2853		
	2116	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1734	- COCl -	Cloruro de ácido
	1585	- C = C -	Aromático

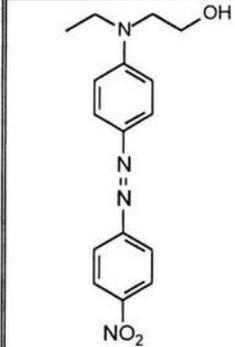
Ver Apéndice Fig. VII.II.3 Espectro de FT-IR pp. 81.

- cloruro de ácido **3-5** dipropargiloxibenzoato.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3296	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2123	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1758	- COCl -	Cloruro de ácido
	1593	- C = C -	Aromático

Ver Apéndice Fig. VII.II.4 Espectro de FT-IR pp. 82.

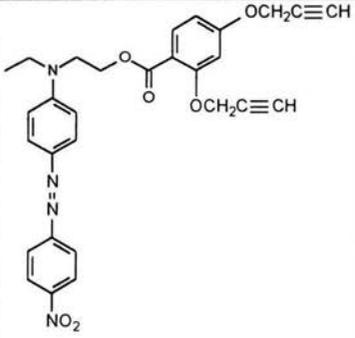
III) Cromóforo 4-{ 4-[(N,N-etil 2-hidroxi)etil] amino} fenilazo} nitrobeneno.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3200 -3400	O - H	Alcohol
	2901	- CH ₃ -	Metilo
	2865	- CH ₂ -	Metileno
	1599	- C = C -	Aromático
	1587	- N = N -	Azo
	1509	NO ₂	Nitro

Ver Apéndice Fig. VII.III.1 Espectro de FT-IR pp. 82

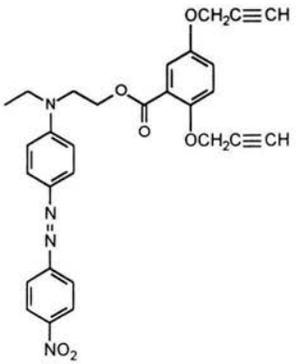
IV) Monómero

- Monómero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil) amino} fenilazo} nitrobeneno.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3288	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2975		
	2745	- CH ₂ -	Metileno
	2119	- C ≡ C -	Acetileno Central
		-	
	1716	C = O	Carbonilo de Éster
	1601	- C = C -	Aromático
	1516	NO ₂	Nitro
1337			

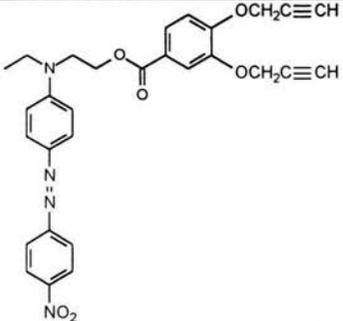
Ver Apéndice Fig. VII.IV.1 Espectro de FT-IR pp. 83.

- Monómero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobencono.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3294	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2972	- CH ₂ -	Metileno
	2118	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1726	C = O	Carbonilo de Éster
	1600	- C = C -	Aromático
	1516	NO ₂	Nitro
1337			

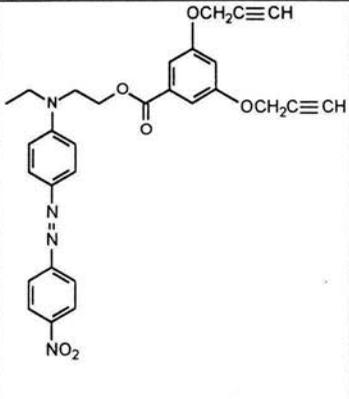
Ver Apéndice Fig. VII.IV.2 Espectro de FT-IR pp. 83.

- Monómero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobencono.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3281	≡ C - H	Acetileno Terminal
	3297		
	2964	- CH ₂ -	Metileno
	2925		
	2115	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1710	C = O	Carbonilo de Éster
	1601	- C = C -	Aromático
	1515	NO ₂	Nitro
1329			

Ver Apéndice Fig. VII.IV.3 Espectro de FT-IR pp. 84.

- Monómero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno.

	Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
	3288	≡ C - H	Acetileno Terminal
	2975	- CH ₂ -	Metileno
	2120	- C ≡ C -	Acetileno Central
	1719	C = O	Carbonilo de Éster
	1599	- C = C -	Aromático
	1517	NO ₂	Nitro
	1337		

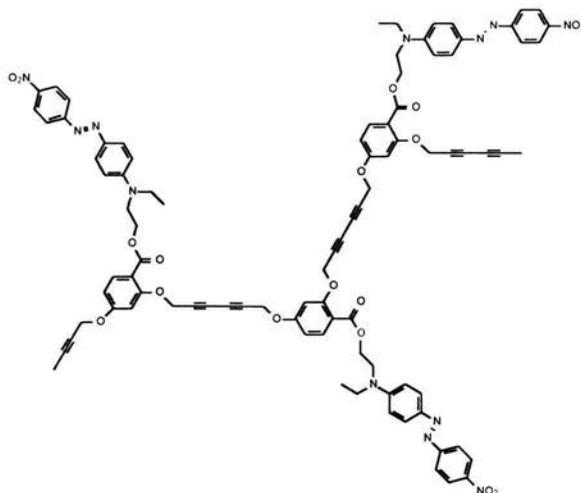
Ver Apéndice Fig. VII.IV.4 Espectro de FT-IR pp. 84.

V) Polímeros

- Poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno]

Numero de Onda (cm⁻¹)	Vibración	Grupo Funcional
2922	- CH ₂ -	Metileno
2255	- C ≡ C -	Acetileno Central
1726	C = O	Carbonilo de Éster
1600	- C = C -	Aromático
1516	NO ₂	Nitro
1337		

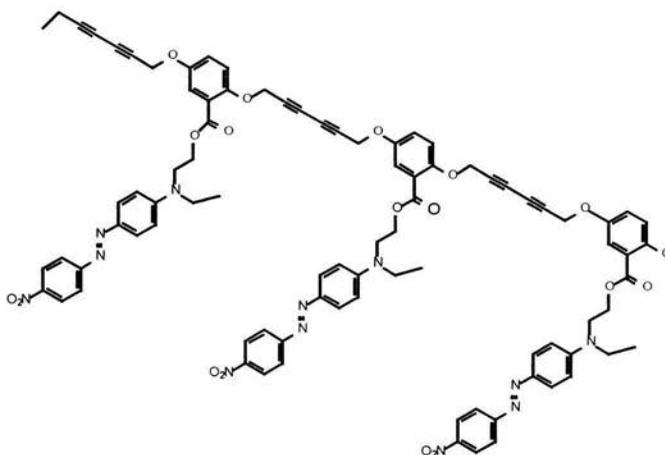
Ver Apéndice Fig. VII.V.1 Espectro de FT-IR pp. 85.



- Poli [4-(4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceo]

Numero de Onda (cm^{-1})	Vibración	Grupo Funcional
2969	- CH ₂ -	Metileno
2924		
1718	C = O	Carbonilo de Éster
1599	- C = C -	Aromático
1515	NO ₂	Nitro
1337		

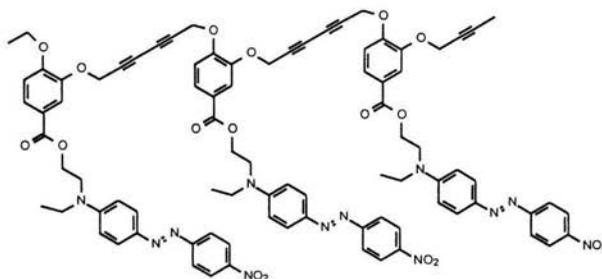
Ver Apéndice Fig. VII.V.2 Espectro de FT-IR pp. 85.



- Poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobeneno]

Numero de Onda (cm^{-1})	Vibración	Grupo Funcional
2968	- CH ₂ -	Metileno
1718	C = O	Carbonilo de Éster
1601	- C = C -	Aromático
1515	NO ₂	Nitro
1337		

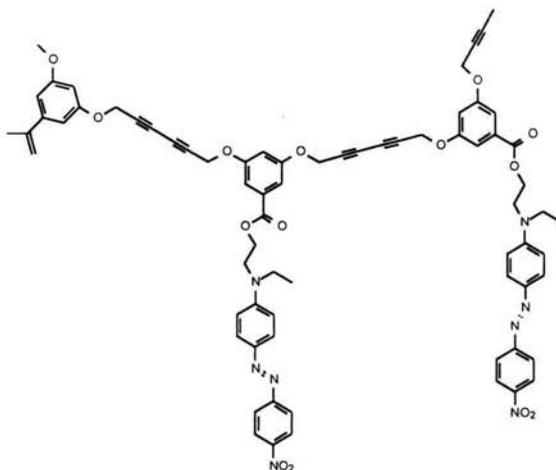
Ver Apéndice Fig. VII.V.3 Espectro de FT-IR pp. 86.



- Poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobeneno]

Numero de Onda (cm^{-1})	Vibración	Grupo Funcional
2970	- CH ₂ -	Metileno
1719	C = O	Carbonilo de Éster
1599	- C = C -	Aromático
1515	NO ₂	Nitro
1337		

Ver Apéndice Fig. VII.V.4 Espectro de FT-IR pp. 86.


 VI.1.3 Espectrometría de RMN (^1H , ^{13}C).

A continuación se presentan las tablas con los números de onda correspondientes a los grupos funcionales de cada compuesto sintetizado. Los espectros se muestran en el Capítulo VII.

I.1) Dipropargiloxibenzoatos de Propargilo.

- **2-4** dipropargiloxibenzoato de propargilo.

Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
1	74.707	2.54	singulete	----	3
2	77.681	----	----	----	----
3	52.04	4.78	singulete	----	6
4	164.12	----	----	----	----
5	113.09	----	----	----	----
6	159.50	----	----	----	----
7	57.01	4.78	singulete	----	6
8	77.959	----	----	----	----
9	76.283	2.54	singulete	----	3
10	102.17	6.7	doblete	8.6	1
11	106.89	6.6	singulete	----	1
12	134.06	7.9	singulete	----	1
13	162.14	----	----	----	----
14	56.04	4.78	singulete	----	6
15	78.079	----	----	----	----
16	76.375	2.54	singulete	----	3

Ver Apéndice Fig VII.I.I.a Espectro de RMN de ^1H pp. 87 y Fig. VII.I.I.a de ^{13}C pp. 94.

- 2-5 dipropargiloxibenzoato de propargilo.

	Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Integral
	1	75.196	2.5	3
	2	77.892	-----	-----
	3	52.68	4.8	1
	4	164.69	-----	-----
	5	121.55	-----	-----
	6	152.26	-----	-----
	7	56.82	4.7	4
	8	78.420	-----	-----
	9	76.056	2.5	3
	10	117.79	7.1	2
	11	121.07	7.4	1
	12	118.08	7.1	2
	13	152.55	-----	-----
	14	58.47	4.7	4
	15	78.710	-----	-----
	16	76.196	2.5	3

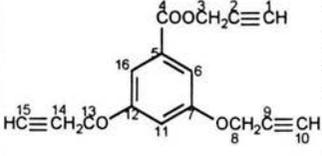
Ver Apéndice Fig VII.I.I.b Espectro de RMN de ^1H pp. 87 y Fig. VII.I.I.b' de ^{13}C pp. 95.

- 3-4 dipropargiloxibenzoato de propargilo.

	Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
	1	74.919	2.53	singulete	-----	3
	2	77.684	-----	-----	-----	-----
	3	52.410	4.83	singulete	-----	2
	4	165.25	-----	-----	-----	-----
	5	122.90	-----	-----	-----	-----
	6	124.79	7.74	singulete	-----	1
	7	147.04	-----	-----	-----	-----
	8	57.016	4.83	singulete	-----	3
	9	77.863	-----	-----	-----	-----
	10	76.508	2.53	singulete	-----	3
	11	151.806	-----	-----	-----	-----
	12	56.690	4.83	singulete	-----	3
	13	77.933	-----	-----	-----	-----
	14	76.312	2.53	singulete	-----	3
	15	115.741	7.2	doblete	0.80	2
	16	113.309	7.0	doblete	0.64	2

Ver Apéndice Fig VII.I.I.c Espectro de RMN de ^1H pp. 88 y Fig. VII.I.I.c' de ^{13}C pp. 95.

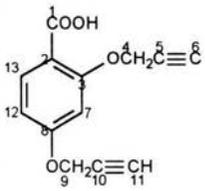
- **3-5** dipropargiloxibenzoato de propargilo.

	Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$		$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Integral
		1	75.137	1	2.52
	2	77.568	1	-----	-----
	3	52.690	1	4.90	2
	4	165.18	1	-----	-----
	5	131.41	1	-----	-----
	6	109.19	2	7.30	2
	7	158.57	2	-----	-----
	8	56.180	2	4.70	4
	9	77.902	2	-----	-----
	10	76.049	2	2.52	3
	11	107.88	1	6.83	1
	12	158.57	2	-----	-----
	13	56.180	2	4.70	4
	14	77.902	2	-----	-----
	15	76.049	2	2.52	3
	16	109.19	2	7.30	2

Ver Apéndice. Fig. VII.I.I.d Espectro de RMN de ^1H pp. 88 y Fig. VII.I.I.d' de ^{13}C pp. 96.

I) Ácidos Dipropargiloxibenzoicos.

- ácido **2-4** dipropargiloxibenzoico.

	Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
		1	165.77	-----	-----	-----
	2	134.94	-----	-----	-----	-----
	3	163.16	-----	-----	-----	-----
	4	57.793	5.0	singulete	-----	4
	5	78.992	-----	-----	-----	-----
	6	78.172	3.15	singulete	-----	2
	7	114.20	6.90	singulete	-----	1
	8	159.43	-----	-----	-----	-----
	9	56.767	4.90	singulete	-----	4
	10	78.861	-----	-----	-----	-----
	11	77.707	3.15	singulete	-----	2
	12	102.518	6.70	doblete	6.40	1
	13	108.420	7.95	doblete	8.72	1

Ver Apéndice Fig. VII.I.II.a Espectro de RMN de ^1H pp. 89 y Fig. VII.I.II.a' de ^{13}C pp. 96.

- ácido 2-5 dipropargiloxibenzoico.

Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
1	169.83	11	singulete	-----	1
2	122.59	-----	-----	-----	-----
3	153.16	-----	-----	-----	-----
4	58.570	4.88	singulete	-----	2
5	79.540	-----	-----	-----	-----
6	77.820	3.08	singulete	-----	1
7	117.54	7.20	doblete	9.6	2
8	118.45	7.20	doblete	9.6	2
9	152.27	-----	-----	-----	-----
10	56.990	4.82	singulete	-----	2
11	79.270	-----	-----	-----	-----
12	77.240	3.07	singulete	-----	1
13	121.36	7.23	singulete	-----	1

Ver Apéndice Fig. VII.I.II.b Espectro de RMN de ^1H pp. 89 y Fig. VII.I.II.b' de ^{13}C pp. 97.

- ácido 3-4 dipropargiloxibenzoico.

Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
1	167.17	-----	-----	-----	-----
2	125.13	-----	-----	-----	-----
3	124.67	7.2	singulete	-----	1
4	152.58	-----	-----	-----	-----
5	57.289	4.9	singulete	-----	4
6	79.475	-----	-----	-----	-----
7	77.630	3.09	singulete	-----	2
8	148.01	-----	-----	-----	-----
9	57.081	4.9	singulete	-----	4
10	79.176	-----	-----	-----	-----
11	77.448	3.09	singulete	-----	2
12	114.26	7.7	doblete	7.7	2
13	116.573	7.7	doblete	7.7	2

Ver Apéndice Fig. VII.I.II.c Espectro de RMN de ^1H pp. 90 y Fig. VII.I.II.c' de ^{13}C pp. 97.

- ácido 3-5 dipropargiloxibenzoico.

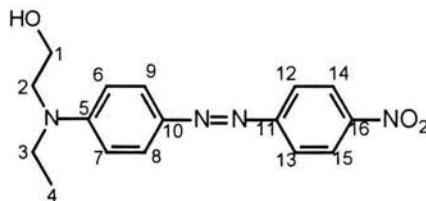
Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$		$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Integral
1	167.20	1	-----	-----
2	159.76	1	-----	-----
3	109.82	2	7.30	2
4	133.65	2	-----	-----
5	56.770	2	4.85	4
6	79.400	2	-----	-----
7	77.490	2	3.00	2
8	107.88	1	6.8	1
9	133.65	2	-----	-----
10	56.980	2	4.85	4
11	79.400	2	-----	-----
12	77.490	2	3.00	2
13	109.82	2	7.30	2

Ver Apéndice Fig. VII.I.II.d Espectro de RMN de ^1H pp. 90 y Fig. VII.I.II.d de ^{13}C pp. 98.

III) Cromóforo 4-{ 4-[(N,N-etil 2-hidroxi)etil]amino} fenilazo} nitrobeneno.

Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	Integral	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
1	60.519	1	3.89	singulete	-----	2
2	52.603	1	3.62	triplete	-----	2
3	46.187	1	3.55	cuadruplete	-----	2
4	12.323	1	2.58	triplete	-----	3
5	143.98	1	-----	-----	-----	-----
6	111.79	2	7.86	doblete	4.8	4
7	111.79	2	7.89	doblete	4.0	4
8	122.83	2	7.90	doblete	3.6	4
9	122.83	2	7.91	doblete	4.8	4
10	147.61	1	-----	-----	-----	-----
11	151.89	1	-----	-----	-----	-----
12	124.89	2	6.78	doblete	5.2	2
13	124.89	2	6.81	doblete	5.2	2
14	126.46	2	8.29	doblete	4.4	2
15	126.46	2	8.32	doblete	3.6	2
16	157.013	1	-----	-----	-----	-----

Ver Apéndice Fig. VII.III.2 Espectro de RMN de ^1H pp. 91 y Fig. VII.III.3 de ^{13}C pp. 98.

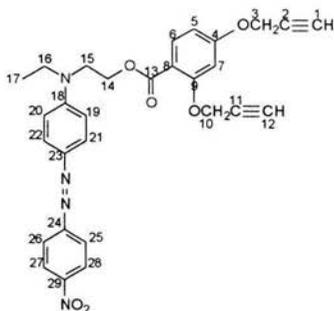


IV) Monómeros.

- Monómero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo} nitrobeneno.

Átomo	$\delta^1\text{H(ppm)}$	Multiplicidad	Integral
1	2.56	singulete	1
2	-----	-----	-----
3	4.48	singulete	2
4	-----	-----	-----
5	7.8	singulete	1
6	6.86	singulete	2
7	6.86	singulete	2
8	-----	-----	-----
9	-----	-----	-----
10	4.50	singulete	2
11	-----	-----	-----
12	2.58	singulete	1
13	-----	-----	-----
14	4.50	triplete	2
15	3.62	triplete	2
16	3.60	cuadruplete	2
17	1.25	triplete	3
18	-----	-----	-----
19	7.90	multiplete	4
20	7.90	multiplete	4
21	7.90	multiplete	4
22	7.90	multiplete	4
23	-----	-----	-----
24	-----	-----	-----
25	6.79	singulete	1
26	6.81	singulete	1
27	8.30	singulete	1
28	8.31	singulete	1
29	-----	-----	-----

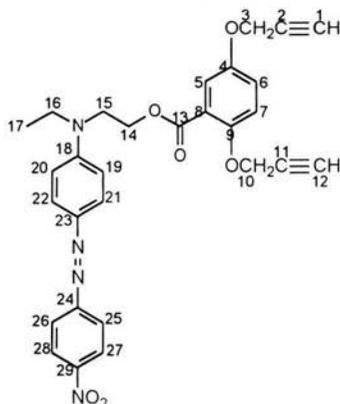
Ver Apéndice Fig. VII.IV.a Espectro de RMN de ^1H pp 91.



- Monómero 4-{4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo} nitrobeneno.

Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	Integral	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integral
1	75.835	1	2.52	singulete	-----	2
2	78.264	1	-----	-----	-----	-----
3	56.595	1	4.63	singulete	-----	2
4	151.95	1	-----	-----	-----	-----
5	120.81	1	7.40	singulete	-----	1
6	117.95	1	7.11	doblete	2.8	2
7	115.29	1	7.12	doblete	2.8	2
8	121.48	1	-----	-----	-----	-----
9	152.12	1	-----	-----	-----	-----
10	57.893	1	4.73	singulete	-----	2
11	78.440	1	-----	-----	-----	-----
12	76.034	1	2.53	singulete	-----	2
13	165.45	1	-----	-----	-----	-----
14	52.431	1	4.50	triplete	-----	2
15	48.807	1	3.82	triplete	-----	2
16	45.986	1	3.80	multiplete	-----	2
17	12.320	1	1.28	triplete	-----	3
18	143.91	1	-----	-----	-----	-----
19	111.61	2	7.90	multiplete	-----	4
20	111.61	2	7.91	multiplete	-----	4
21	122.60	2	7.92	multiplete	-----	4
22	122.60	2	7.93	multiplete	-----	4
23	147.49	1	-----	-----	-----	-----
24	151.32	1	-----	-----	-----	-----
25	124.68	2	6.85	doblete	9.6	2
26	124.68	2	6.87	doblete	10.4	2
27	126.25	2	8.31	doblete	7.2	2
28	126.32	2	8.34	doblete	7.2	2
29	156.81	1	-----	-----	-----	-----

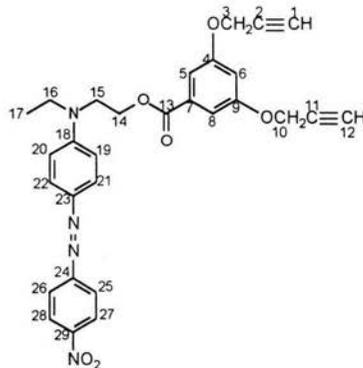
Ver Apéndice Fig. VII.IV.b Espectro de RMN de ^1H pp. 92 y Fig. VII.IV.b' de ^{13}C pp. 99.



- Monómero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benziloxi)etil)amino] fenilazo} nitrobeneno.

Átomo	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	Integral	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	Multiplicidad	J (Hz)	Integración
1	76.007	2	3.57	singulete	----	2
2	77.917	2	----	----	----	----
3	56.160	2	4.67	singulete	----	4
4	131.68	2	----	----	----	----
5	109.33	2	6.87	singulete	----	1
6	106.01	1	6.79	singulete	----	1
7	158.81	1	----	----	----	----
8	109.03	2	6.84	singulete	----	1
9	131.68	2	----	----	----	----
10	56.160	2	4.67	singulete	----	4
11	77.917	2	----	----	----	----
12	76.007	2	3.57	singulete	----	2
13	165.91	1	----	----	----	----
14	52.406	1	4.53	triplete	----	2
15	48.787	1	3.63	multiplete	----	2
16	45.958	1	3.89	cuadruplete	----	2
17	12.320	1	1.20	triplete	----	3
18	143.93	1	----	----	----	----
19	111.55	2	7.90	multiplete	----	6
20	111.59	2	7.90	multiplete	----	6
21	122.61	1	7.90	multiplete	----	6
22	122.67	1	7.90	multiplete	----	6
23	147.50	1	----	----	----	----
24	151.27	1	----	----	----	----
25	124.66	2	7.90	multiplete	----	6
26	124.66	2	7.90	multiplete	----	6
27	126.24	1	8.32	doblete	6.8	2
28	126.28	1	8.32	doblete	7.2	2
29	156.75	1	----	----	----	----

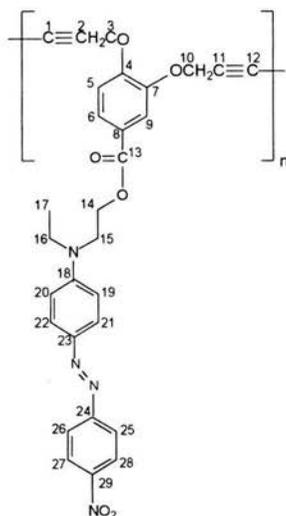
Ver Apéndice Fig. VII.IV.d Espectro de RMN de ^1H pp. 92 y Fig. VII.IV.d' de ^{13}C pp. 99.



- Polímero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobeneno.

Átomo	$\delta^1H(ppm)$	Multiplicidad
1	-----	-----
2	-----	-----
3	56.993	multiplete
4	-----	-----
5	-----	-----
6	-----	-----
7	-----	-----
8	-----	-----
9	-----	-----
10	-----	-----
11	-----	-----
12	-----	-----
13	-----	-----
14	-----	-----
15	-----	-----
16	48.518	multiplete
17	12.100	multiplete
18	-----	-----
19	111.427	multiplete
20	111.427	multiplete
21	-----	-----
22	123.794	multiplete
23	-----	-----
24	151.250	multiplete
25	123.79	multiplete
26	123.79	multiplete
27	-----	-----
28	-----	-----
29	158.705	multiplete

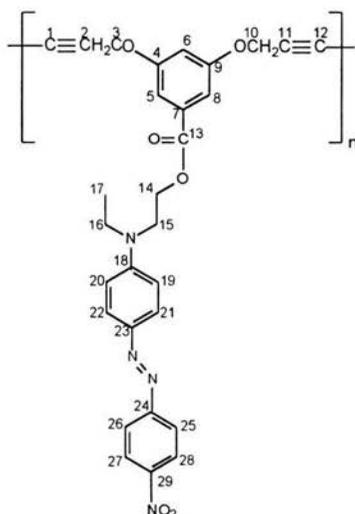
Ver Apéndice Fig. VII.V.c Espectro de RMN de 1H pp. 93.



- Polímero 4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobeneno.

Átomo	$\delta^1H(ppm)$	Multiplicidad
1	-----	-----
2	-----	-----
3	57.015	multiplete
4	-----	-----
5	109.402	multiplete
6	106.966	multiplete
7	158.705	multiplete
8	109.402	multiplete
9	-----	-----
10	57.015	multiplete
11	-----	-----
12	-----	-----
13	-----	-----
14	-----	-----
15	-----	-----
16	44.281	multiplete
17	12.575	multiplete
18	-----	-----
19	-----	-----
20	-----	-----
21	-----	-----
22	-----	-----
23	-----	-----
24	152.513	multiplete
25	124.047	multiplete
26	124.047	multiplete
27	-----	-----
28	-----	-----
29	-----	-----

Ver Apéndice Fig. VII.V.d Espectro de RMN de 1H pp. 94.



DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Para obtener los ácidos dipropargiloxibenzoicos (I) fue necesario sintetizarlos a través de sus precursores, los dipropargiloxibenzoatos de propargilo, que se obtuvieron por medio de la síntesis de Williamson. Sin embargo se utilizó carbonato de potasio en lugar de hidróxido de sodio (NaOH), como generalmente se hace, ya que con NaOH se obtiene una sustitución nucleofílica en un solo grupo fenólico en lugar de las dos posiciones correspondientes, por lo que solo se obtuvo un alcóxido, que al reaccionar con el halogenuro de alquilo solo se forma un grupo funcional benzoato. Además, la reacción para la formación del carboxilato (sal del ácido carboxílico) no ocurre completamente, obteniéndose así muchas combinaciones posibles por este método sintético, y provocando así las reacciones colaterales como lo son: la formación del alcohol propargílico debido al exceso del bromuro de propargilo y a la formación de una quinona.

La espectroscopía de todos los isómeros de dipropargiloxibenzoatos de propargilo, muestran la desaparición de las bandas del ácido carboxílico entre $2500 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la materia prima, así como de las del grupo hidroxilo (OH^-) de 3000 a 3300 cm^{-1} , apareciendo por otra parte las bandas de los acetilenos centrales $-\text{C} \equiv \text{C}-$ y terminales $\equiv\text{C}-\text{H}$ en 2100 cm^{-1} y $3200 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente y las banda del carbonilo de tipo éster en 1710 cm^{-1} (ver espectros VII.I.I.1 -VII.I.I.4, pag. 76-78).

En RMN de ^1H se observa en 2.5 ppm los protones correspondientes a los acetilenos terminales $\equiv \text{C} - \text{H}$ y con un desplazamiento químico en 4.7 ppm los protones de los metilenos integrando todos para seis protones, confirmando la sustitución nucleofílica en las tres posiciones posibles. Los protones aromáticos tienen un desplazamiento químico en 6.8, 7.7 y 7.76, (espectros fig. VII.I.I.a - VII.I.I.d, pag.87-88).

Las señales más importantes en ^{13}C tienen un desplazamiento químico en 74 – 76 ppm correspondientes a los acetilenos terminales $-\text{C} \equiv \text{CH}$ y en 77 – 78 ppm el carbono del acetileno central $-\text{C} \equiv \text{CH}$, (espectros fig. VII.I.I.a - VII.I.I.d, pag.87-88).

Independientemente del isómero del que se trate, cuando se utiliza cloroformo deuterado (CDCl_3), las señales tanto de protón como de carbono para el grupo acetilénico, aparecen a campos más altos que cuando se usan disolventes más polares tales como: DMF-d, DMS-d e incluso acetona-d. Estos últimos producen desplazamientos de las mismas señales a campos ligeramente más bajos.

Es evidente que para el isómero 3,5, en Resonancia Magnética Nuclear, se observarán menos señales en comparación con los otros isómeros debido a la simetría que presenta la molécula. Los protones aromáticos 3 y 13 del ácido **3-5** dipropargiloxibenzoico, integrarán para dos protones con un desplazamiento químico en 7.30 ppm y el protón 8 integrará para uno 6.8 ppm, lo que concuerda con los datos obtenidos de los espectros. De igual manera para la RMN de ^{13}C , donde los carbonos 3 y 13, con un desplazamiento químico en 109.82 ppm integrarán para dos carbonos aromáticos y en 107.82 ppm el carbono aromático 8, integrando para uno solo. (ver tabla pag. 62 y espectros de RMN ^1H y ^{13}C fig. VII.I.II.d pag. 90 y VII.I.II.d' pag. 98 respectivamente).

La espectroscopía para los ácidos dipropargiloxibenzoicos muestran la bandas de absorción del ácido carboxílico entre 2600 – 2900 cm^{-1} , las bandas del acetileno terminal $\equiv\text{C}-\text{H}$ en 3200 – 3300 cm^{-1} y las del acetileno central $-\text{C} \equiv \text{C}-$ en 2110 cm^{-1} y la banda de absorción del carbonilo de tipo ácido entre 1670 - 1690 cm^{-1} (ver espectros VII.I.II.1 –VII.I.II.4, pag. 78-80).

En el caso de la espectroscopía de RMN de ^1H se observan las señales de los protones acetilénicos terminales $\equiv\text{C}-\text{H}$ en 2 - 3 ppm y en 4.8 - 5 los protones correspondientes a los metilenos $-\text{CH}_2-$, así como los protones aromáticos en 6.8 y 7.2 ppm. Para ^{13}C se tiene un desplazamiento químico en 56.58 ppm que corresponden a los carbonos alifáticos $-\text{CH}_2-$, los carbonos del acetileno terminal $-\text{C}\equiv\text{CH}$ tienen un desplazamiento en 77 ppm y los carbonos del acetileno central $-\text{C}\equiv\text{C}-$ se encuentran más desplazados hacia campo más bajos alrededor de 79 ppm, debido a que estos están más cercanos al oxígeno de la molécula. Por último los carbonos aromáticos se encuentran entre 110 - 120 ppm, estos desplazamientos varían dependiendo del grupo unido a estos (espectros de RMN ^1H fig. VII.I.II.a - VII.I.II.d pags. 89 - 90 y ^{13}C fig. VII.I.II.a' - VII.I.II.d' pags. 96 - 98).

Los cloruros de ácido obtenidos son muy inestables con el medio ambiente, por lo que solamente se tomaron los espectros de FT-IR en solución en diclorometano anhidro. Las principales bandas de absorción para los cloruros de ácidos son: la desaparición del ácido carboxílico (COOH) de 2600 a 2900 cm^{-1} así como la banda del carbonilo en ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) 1670 cm^{-1} y la aparición de la banda de absorción del cloruro ($\text{Cl}-\text{C}=\text{O}$) en 1750 -1770 cm^{-1} (espectros fig. VII.II.1 - VII.II.4 pags 80 - 82).

Para todos los monómeros bisacetilénicos se tienen presentes en FT - IR las bandas de absorción de los grupos principales tales como: el grupo acetilénico terminal $-\text{C}\equiv\text{CH}$ en 3280 cm^{-1} y el acetileno central $-\text{C}\equiv\text{C}-$ en 2100 cm^{-1} . Para los polímeros es importante hacer notar que la banda de absorción del acetileno terminal desaparece y las vibraciones $-\text{C}\equiv\text{C}-$ presentan un ligero desplazamiento de absorción a frecuencias más altas y con menor intensidad, casi no perceptible debido al tamaño de la molécula, (espectros fig. VII.IV.1 - VII.IV.4 pags. 83 - 84).

De igual forma en la espectroscopía de RMN de ^1H , los bandas de los monómeros se encuentran alrededor de 2.5 ppm (CDCl_3) correspondientes al grupo $\equiv \text{CH}$ que también desaparece cuando son polimerizados. El desplazamiento químico del grupo éster de los monómeros en ^{13}C en 160 – 170 ppm (espectros de RMN ^1H fig. VII.IV.a - VII.IV.d pags. 91-92 y ^{13}C fig. VII.IV.b' y VII.IV.d' pag. 99).

Los polímeros son solubles en solventes altamente polares tales como: NMP (N-metil – 2 – pirrolidona), DMF (dimetilformamida), DMSO (dimetilsulfóxido), DMA (dimetilacetamida) y muy posiblemente en cloroformo siempre y cuando el polímero sea de peso molecular bajo. Cabe mencionar que existen algunos casos en que la disolución en estos disolventes no es total, debido a la aglomeración de las moléculas de colorante, ya que hay una interacción dipolo – dipolo, entre las cadenas del colorante. Por lo que no fue posible obtener los espectros de ^{13}C .

Las viscosidades inherentes de los polímeros oscilan entre 0.2 – 0.5 dl/g en NMP y cuando el peso molecular es relativamente altos $\eta_{\text{inh}} > 0.6$ dl/g.

De los termogramas de DSC, se pueden observar que la polimerización térmica de los grupos diacetilénicos empieza alrededor de 140°C , y la descomposición térmica es de 190°C . La temperatura de transición vítrea T_g no se observa claramente en las curvas del DSC, por lo que se tuvieron que hacer pruebas de análisis termomecánico (TMA), y se encontró que la temperatura a la cuál empieza a decrecer la curva es considerada como T_g , la que se encuentra alrededor de 80°C (termogramas de TMA fig. VII.IV.A - VII.IV.D pags. 100 – 101 y termogramas de DSC fig. VII.IV.A' - VII.IV.D' pags. 102 – 103).

Recientemente se encontró^[12-16] que el valor de la T_g no es importante, para que los polímeros fueron considerados excelentes candidatos para Óptica No Lineal, como se había manejado con anterioridad, ya que poli(benzoatos) y poli(cinamatos), tienen una t_g relativamente baja ($130 - 140^\circ\text{C}$) y presentan una respuesta ONL de segundo orden alta.

Para poder predecir cuales de estos polímeros tendrán propiedades para su aplicación en Óptica No Lineal, estos se compararon con los polímeros sintetizados y estudiados anteriormente con propiedades estructurales semejantes^[12-16].

Las estructuras en dos dimensiones de los isómeros 2,3-, 2,5- y 3,4- tienen estructuras con mejor arreglo para una fácil orientación inherente de los cromóforos sin influencia de campos eléctricos externos, por lo que estos segmentos brindaran una cadena polimérica mas desarrollada, permitiendo así generar polímeros mas eficaces para generar una respuesta óptica no lineal de segundo orden, en comparación con los isómeros en posición meta, como lo es el caso para los isómeros 2,4-, 2,6- y 3-5, ya que estos forman pliegues en sus estructuras, por lo que no tienen un arreglo favorable en las moléculas (figuras dimensionales pags. 106 - 108).

De los espectros de Ultravioleta – visible para el colorante Rojo Disperso 1 se puede observar un máximo de absorción en 478 nm, (espectros pags. 104 -105). la cuál no cambia con ningún tipo de polímero. Los espectros de UV – visible para los polímeros se hicieron preparando soluciones de estos, por medio de la técnica de spin – coating, sobre cuarzo con un grosor de $2 \alpha 3 \mu\text{m}$. Cabe mencionar que es recomendable hacer las películas inmediatamente después de que se prepara la solución para evitar la aglomeración de las moléculas de colorante

Es importante mencionar que éstos polímeros sintetizados contienen el 57% en peso de unidades de cromóforo por unidad de monómero. Lo que hasta este momento, no había sido fácil de obtener, por lo que las propiedades Ópticas No Lineales de Segundo Orden se verán grandemente contribuidas por la cantidad de unidades de moléculas ópticamente activas. Se espera en un futuro tener información sobre las propiedades ópticas no lineales de segundo orden.

VI. CONCLUSIONES.

Se sintetizaron y caracterizaron cuatro nuevos polímeros que contienen en su estructura principal grupos diacetilénicos así como un grupo cromóforo "colgante", el rojo disperso (RD1). Todas las reacciones químicas realizadas fueron muy selectivas, ya que se obtuvieron excelentes rendimientos de estas (con pocas excepciones).

Los espectros de FT-IR y de RMN (de ^1H y ^{13}C) de los polímeros sintetizados concuerdan con las estructuras propuestas y de los precursores de los polímeros deseados. Además se sintetizó el cromóforo RD1 de tipo azo benceno, ya que este, le confiere, a los polímeros sintetizados en gran medida una respuesta para generar el segundo armónico determinante para la ONL. Para la caracterización del colorante RD1, se utilizó también la espectroscopía de FT-IR y de RMN (de ^1H y ^{13}C).

La concentración de grupos cromóforos en los compuestos sintetizados fue mucho mayor (57% de peso de unidades de cromóforo por unidad de monómero), en comparación con lo que hasta hoy se conocen (40%), aumentando así las propiedades ópticas no lineales de segundo orden, ya que estas se ven enormemente incrementadas por la cantidad de moléculas ópticamente activas.

Todos los polímeros presentaron una viscosidad inherente que oscila entre 0.2 – 0.5 dl/g, teniendo un peso molecular relativamente alto $\eta_{inh} > 0.6$ dl/g. por lo que muchos polímeros son parcialmente solubles en DMSO (dimetilsulfóxido), DMA (dimetilacetamida) y poco solubles en cloroformo debido a la aglomeración de las moléculas de colorante. En NMP (N-metil – 2 – pirrolidona), DMF (dimetilformamida) su disolución fue total, lo que hace procesables para sus diferentes aplicaciones.

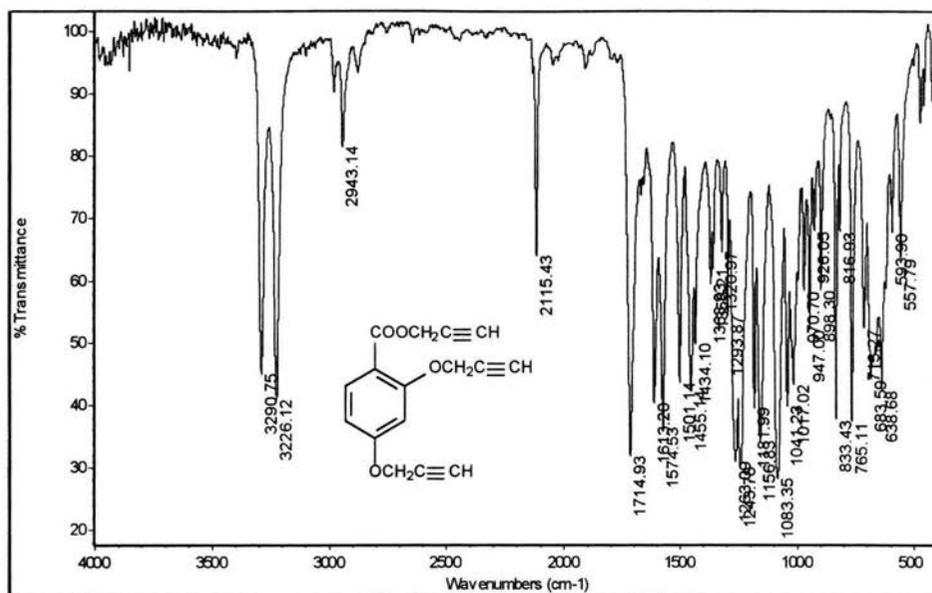
Las estructuras en dos dimensiones de los isómeros 2,3-, 2,5- y 3,4- tienen estructuras con mejor arreglo para su fácil orientación en comparación con los isómeros en posición meta, como lo es el caso para el 2,4-, 2,6- y 3,5.

Se obtuvieron películas de los polímeros con un grosor de $2 \alpha 3 \mu\text{m}$, por medio de la técnica de spin – coating con una excelente calidad óptica (transparentes y homogéneas), lo que indica, que este tipo de polímeros puedan ser útiles en la construcción de dispositivos para óptica no lineal de segundo orden, así como para el almacenamiento de memoria y velocidad de procesamiento de información ya que la tecnología del futuro será la fotónica en lugar de la electrónica.

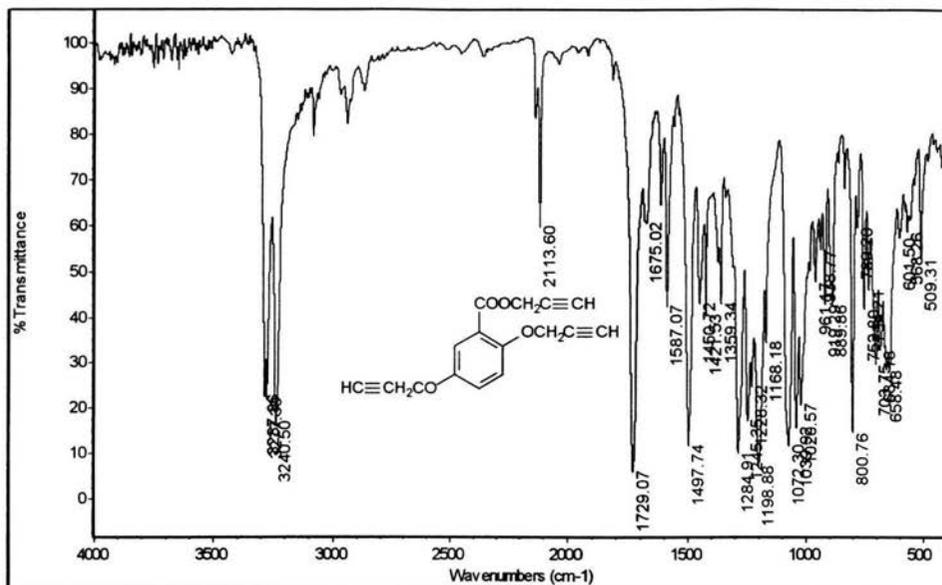
En una etapa posterior de este trabajo se harán las mediciones experimentales de óptica no lineal de segundo orden de los polímeros obtenidos, debido a la gran labor contigua en las que hay que considerar: el grado de orientación de las moléculas orgánicas, la estabilidad de estas, la temperatura de transición vítrea del polímero, la calidad y el espesor de la película, la medición de $\chi^{(n)}$ entre otras.

VII. APENDICE.

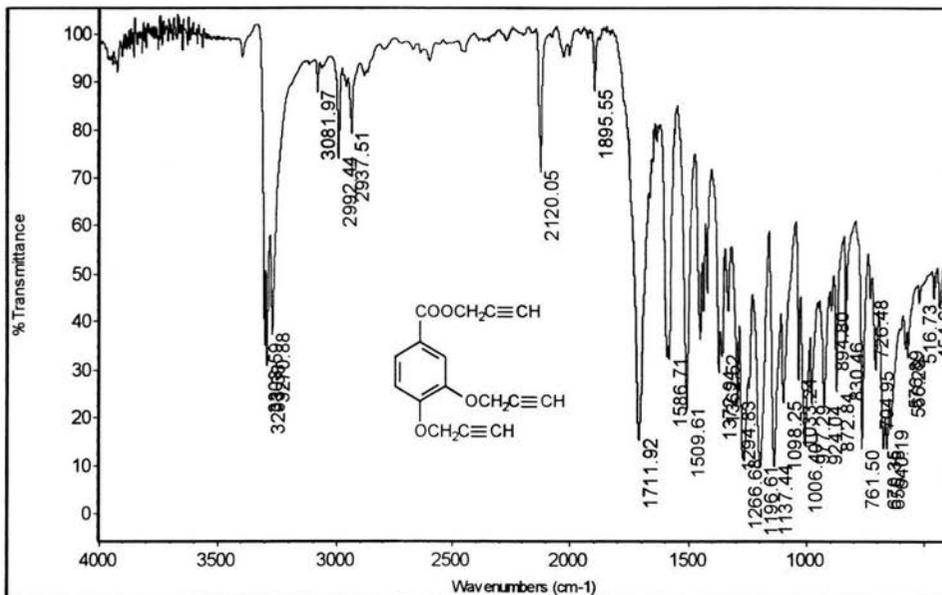
A continuación se anexan todos los espectros de los compuestos sintetizados en este trabajo.



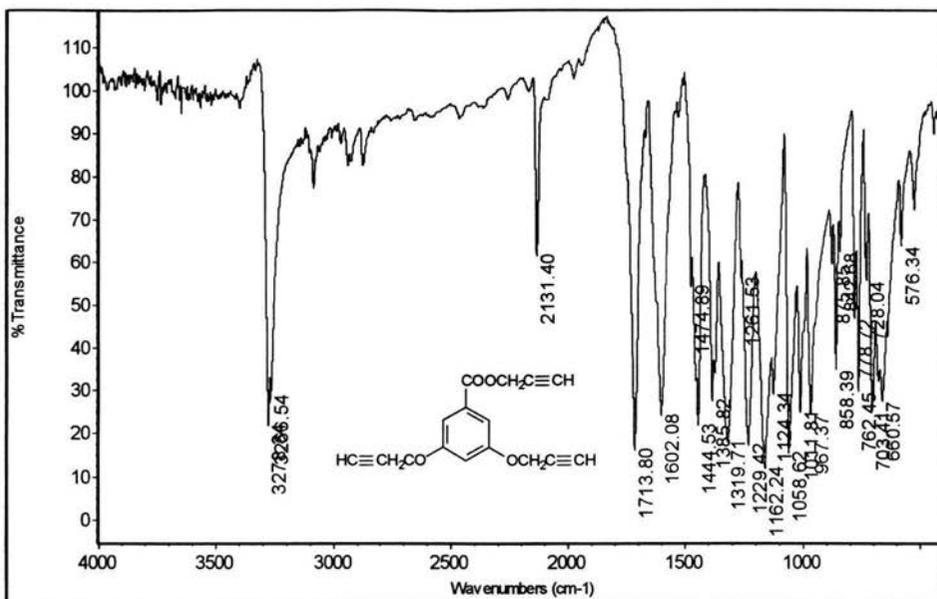
VII.I.I.1 Espectro de FT-IR del 2-4 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



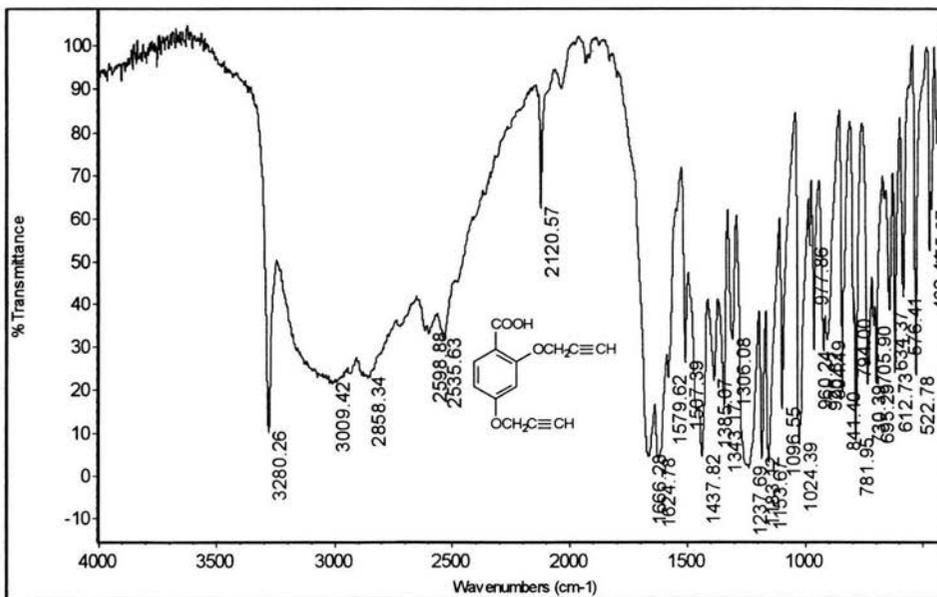
VII.I.1.2 Espectro de FT-IR del 2-5 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



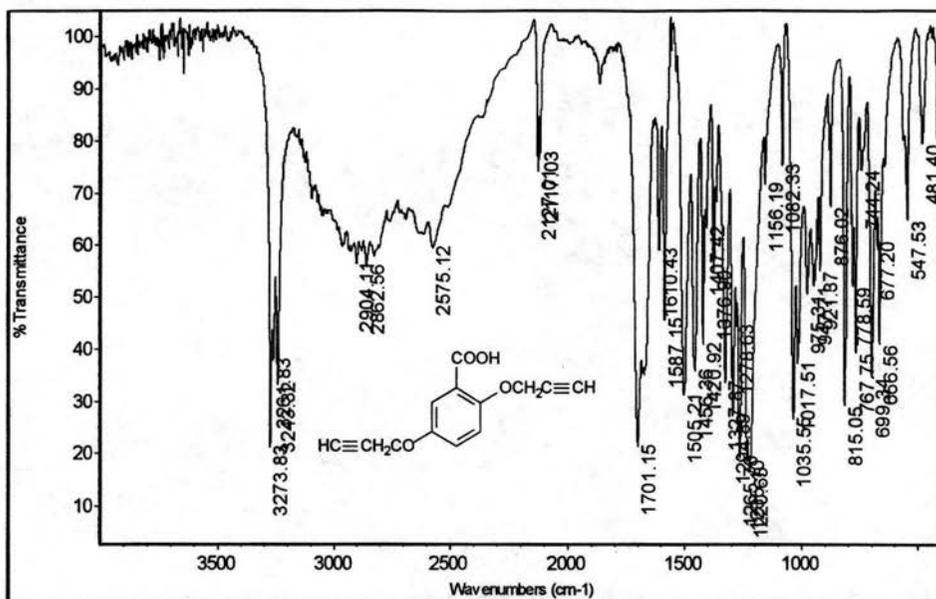
VII.I.1.3 Espectro de FT-IR del 3-4 dipropargiloxibenzoato de propargilo



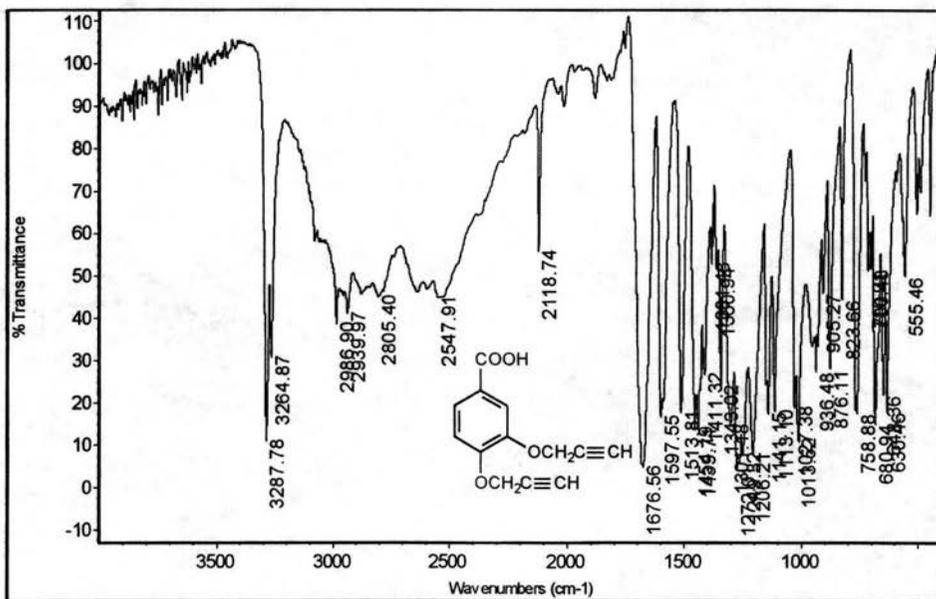
VII.I.1.4 Espectro de FT-IR del 3-5 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



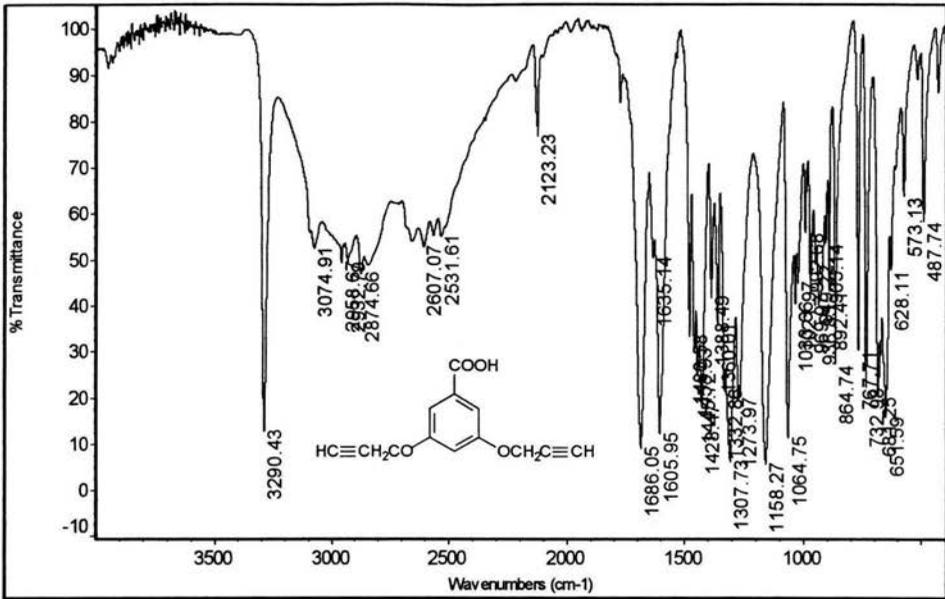
VII.I.II.1 Espectro de FT-IR del ácido 2-4 dipropargiloxibenzoico.



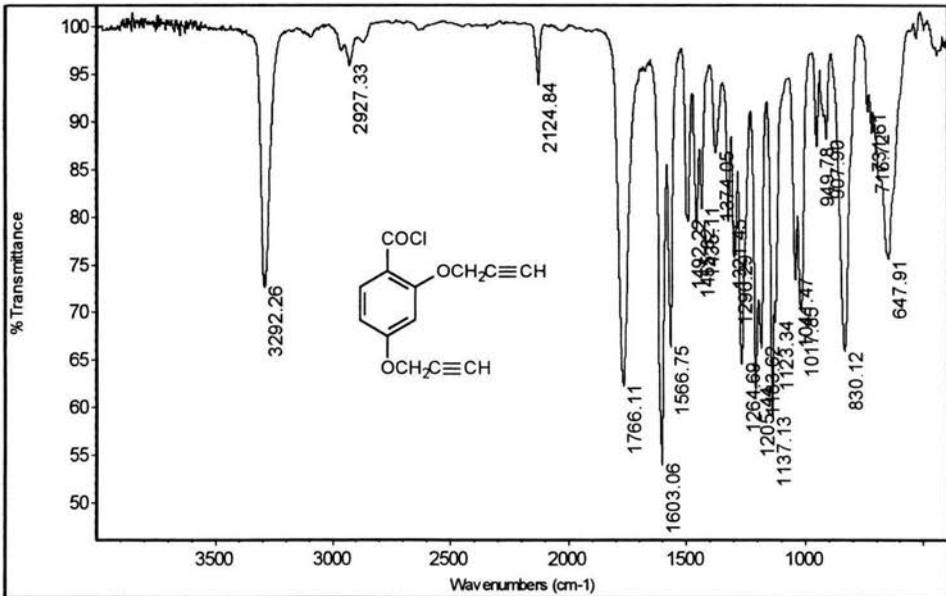
VII.I.II.2 Espectro de FT-IR del ácido 2-5 dipropargiloxibenzoico.



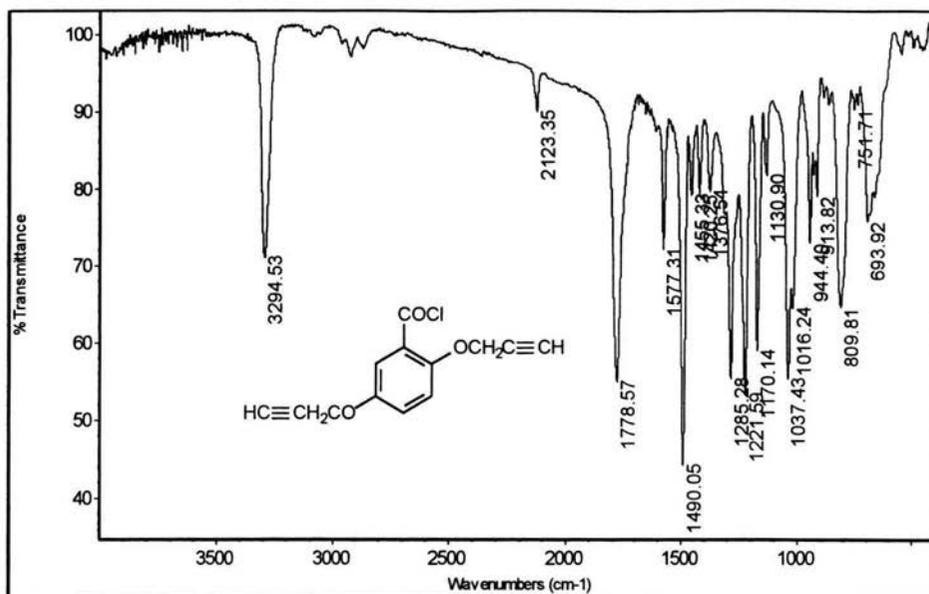
VII.I.II.3 Espectro de FT-IR del ácido 3-4 dipropargiloxibenzoico.



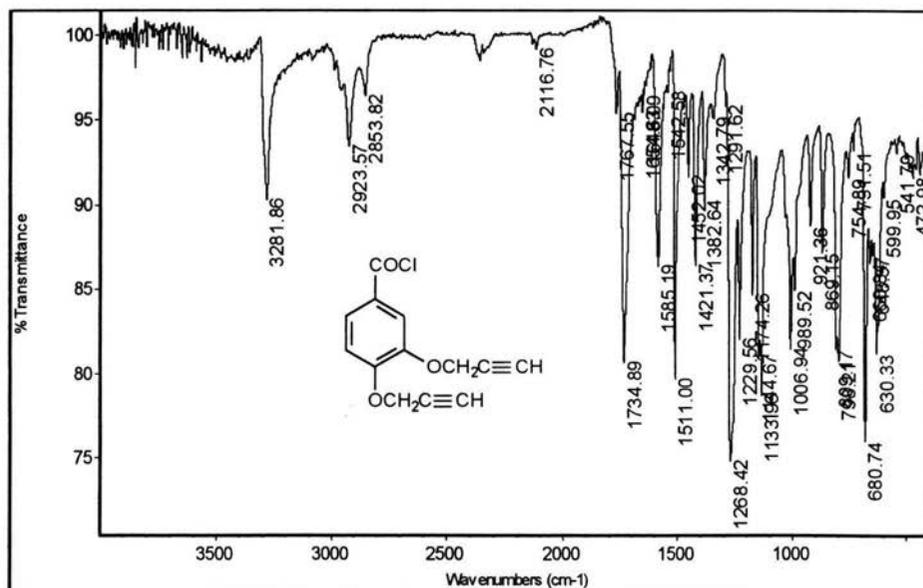
VII.I.II.4 Espectro de FT-IR del ácido 3-5 dipropargiloxibenzoico.



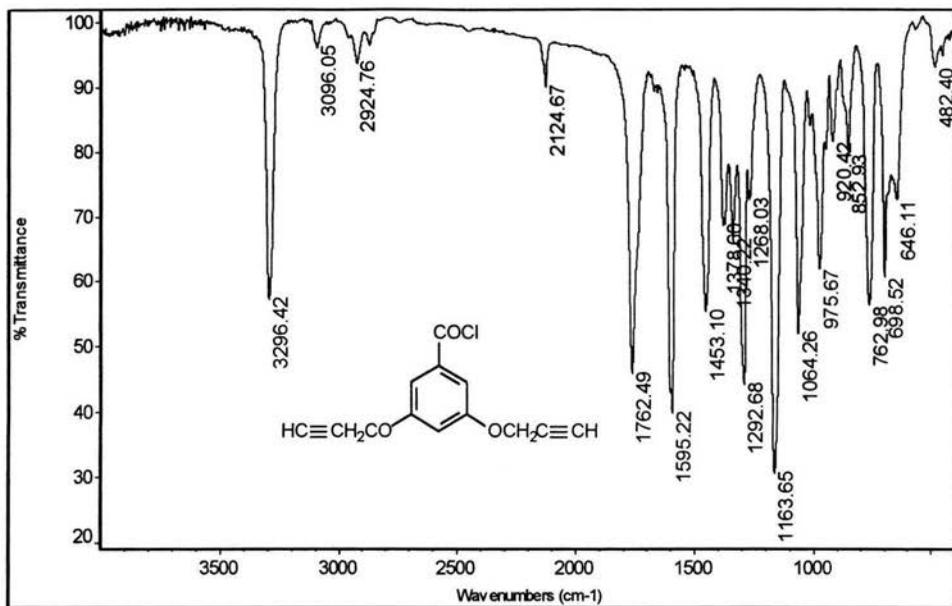
VII.II.1 Espectro de FT-IR cloruro de ácido 2-4 dipropargiloxibenzoato.



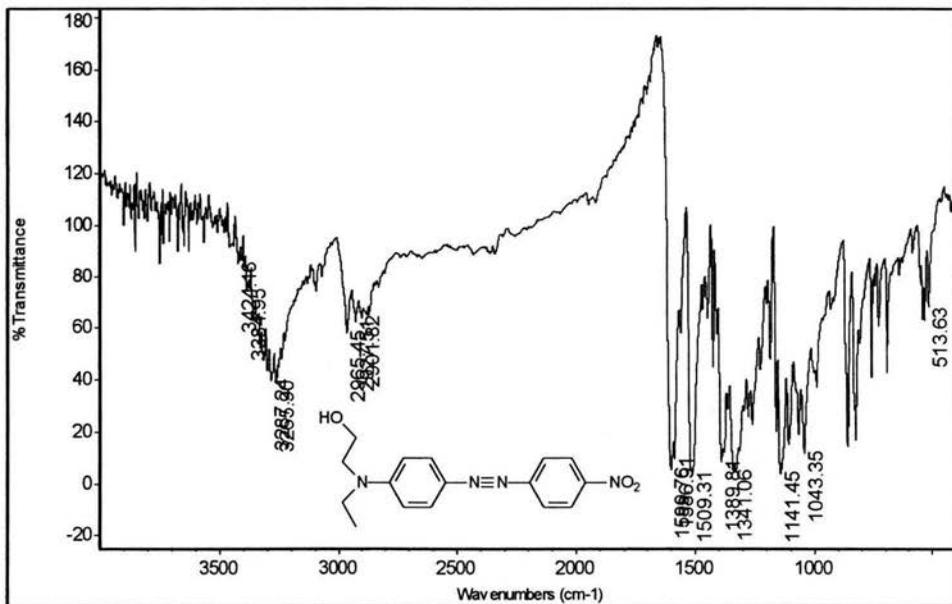
VII.II.2 Espectro de FT-IR cloruro de ácido 2-5 dipargiloxibenzoato.



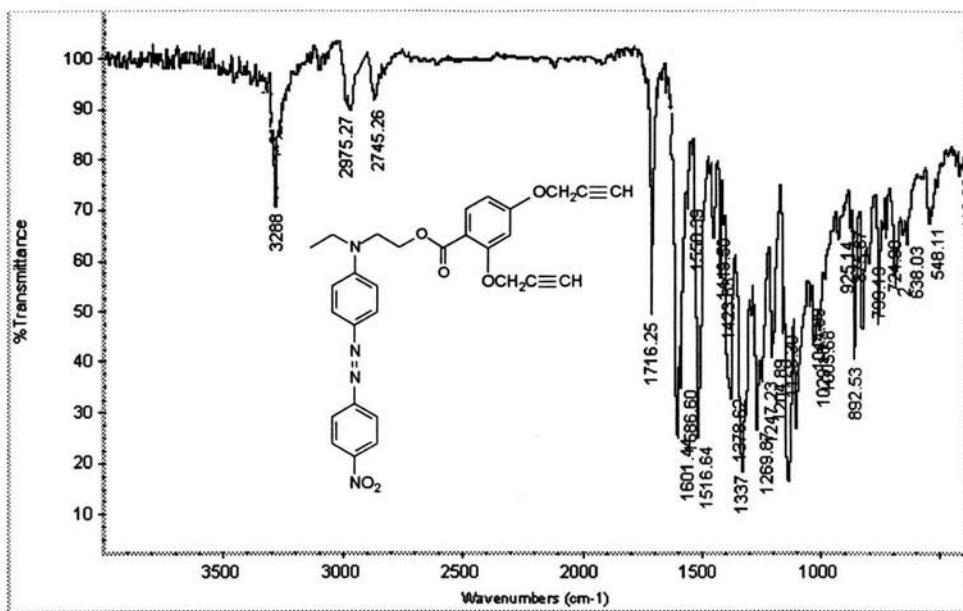
VII.II.3 Espectro de FT-IR cloruro de ácido 3-4 dipargiloxibenzoato.



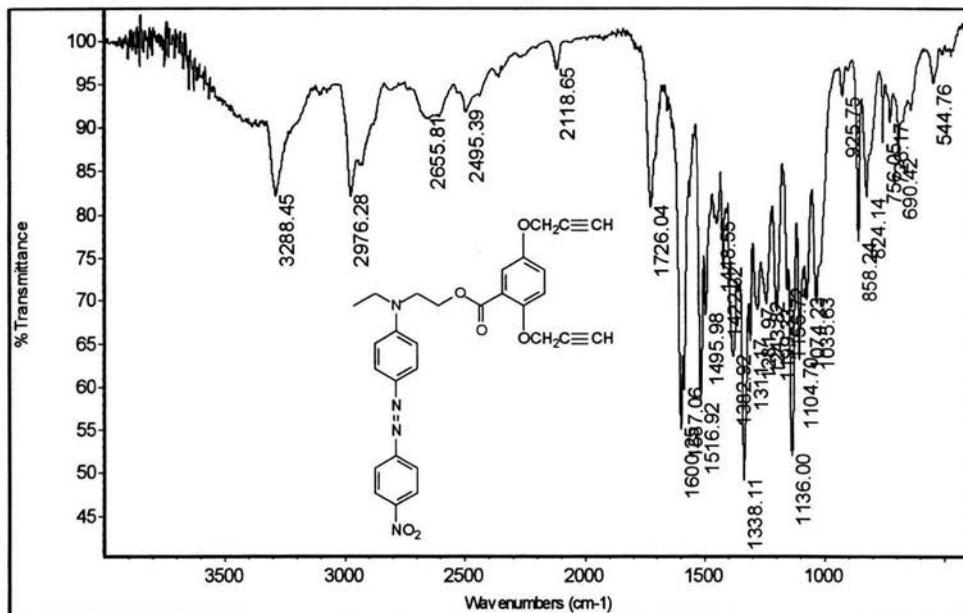
VII.II.4 Espectro de FT-IR cloruro de ácido 3-5 dipropargiloxibenzoato.



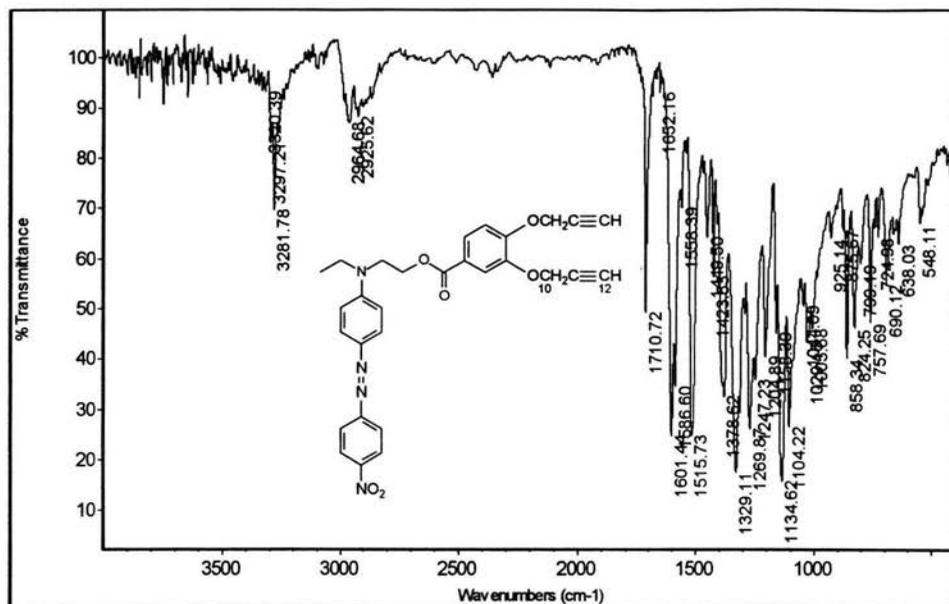
VII.III.1 Espectro de FT-IR del 4-{4-[(N,N-etil 2-hidroxietyl)amino] fenilazo}nitrobenzeno.



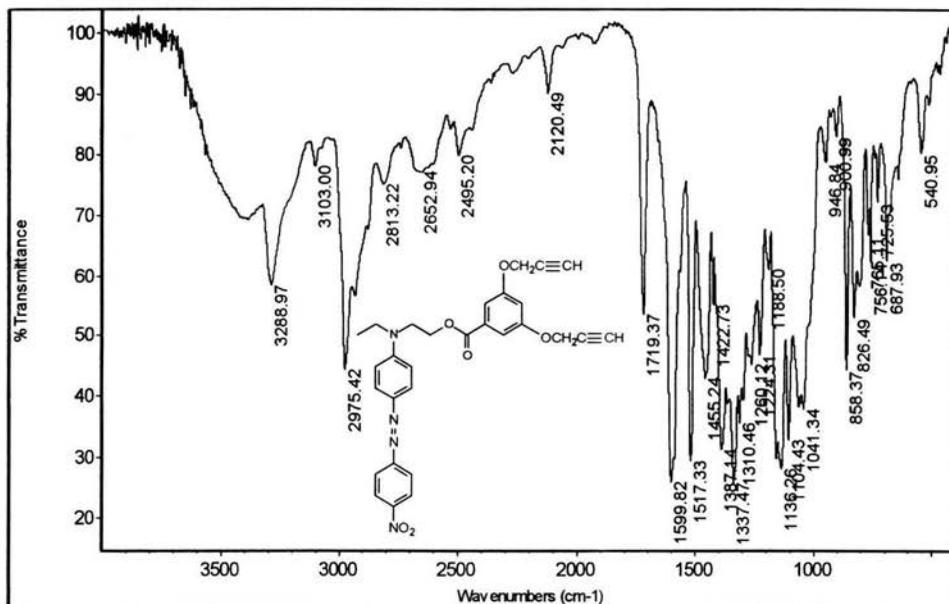
VII.IV.1 Espectro de FT-IR del Monómero 4-[(N,N-etil 2-(2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobencono.



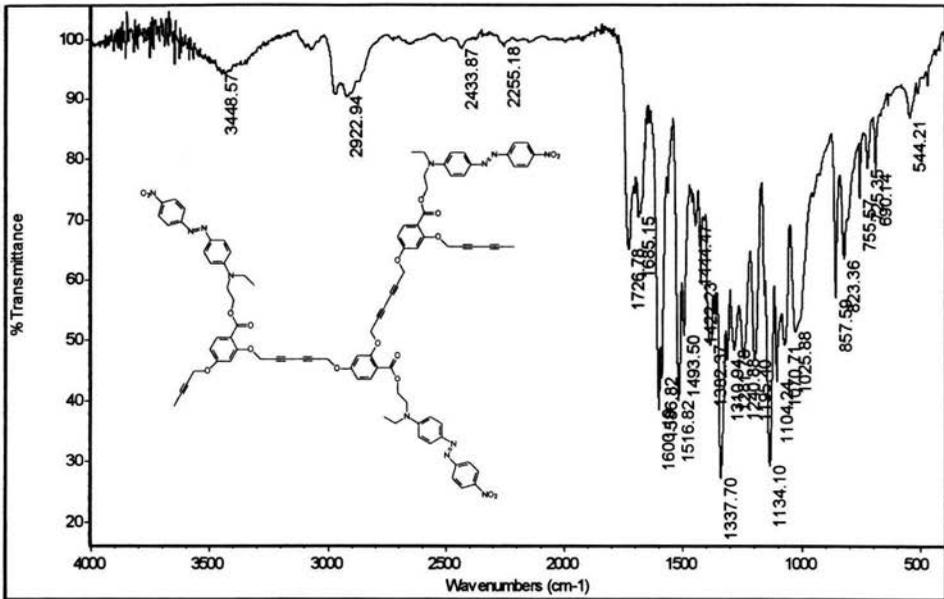
VII.IV.2 Espectro de FT-IR del Monómero 4-[(N,N-etil 2-(2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobencono.



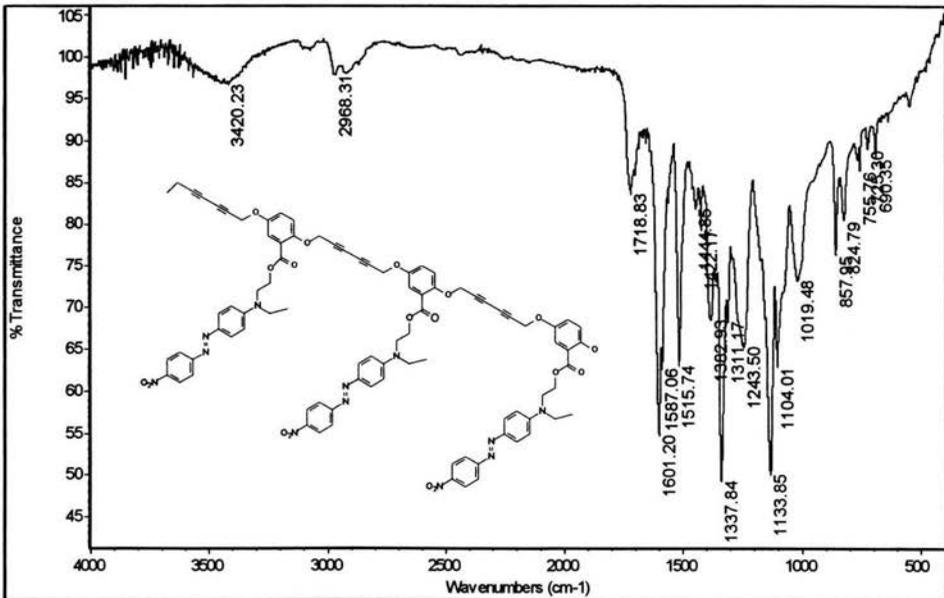
VII.IV.3 Espectro de FT-IR del Monómero 4-4-[(N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo)nitrobeneno.



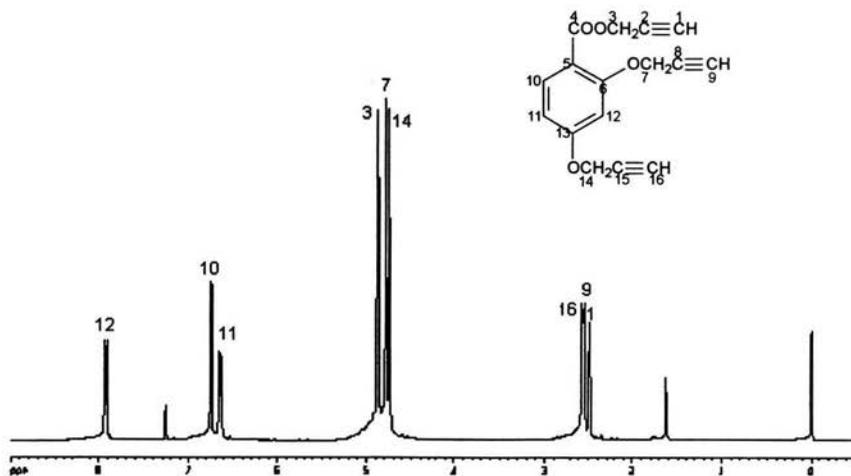
VII.IV.4 Espectro de FT-IR del Monómero 4-4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo)nitrobeneno.



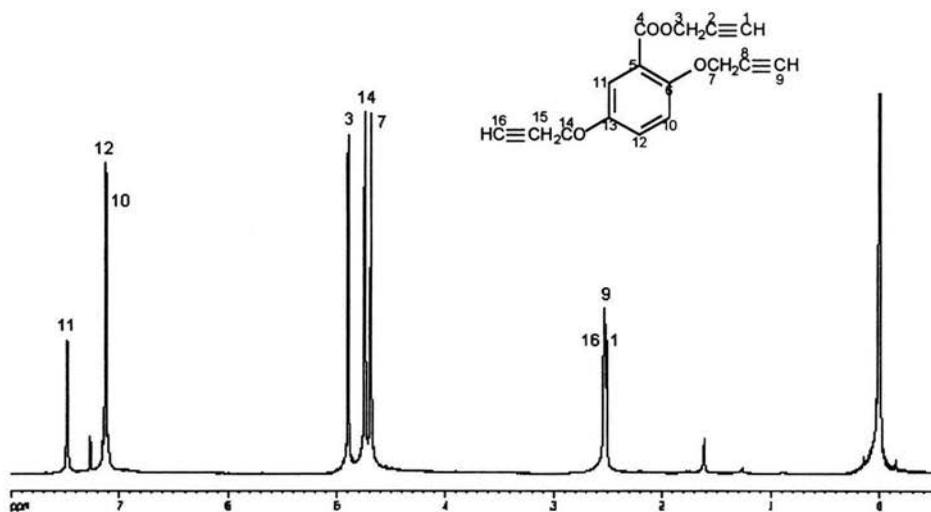
VII.V.1 Espectro de FT-IR del Poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo} nitrobenzo].



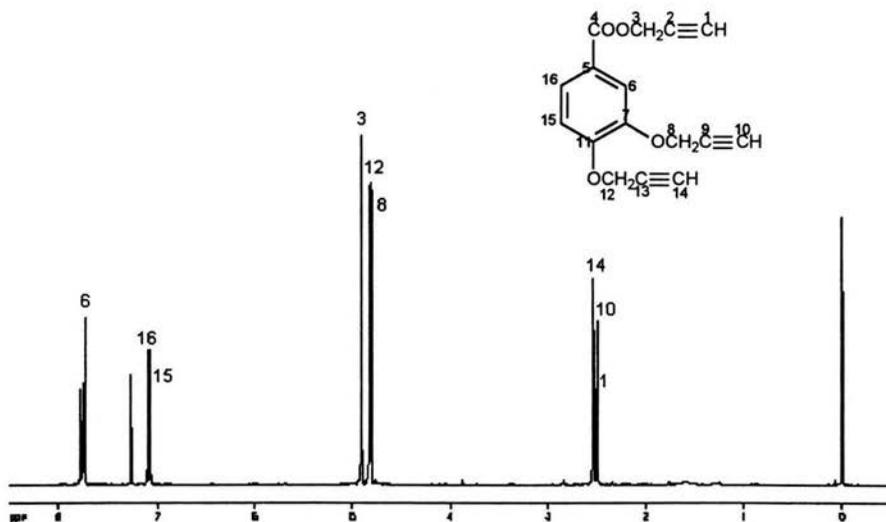
VII.V.2 Espectro de FT-IR del Poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo} nitrobenzo].



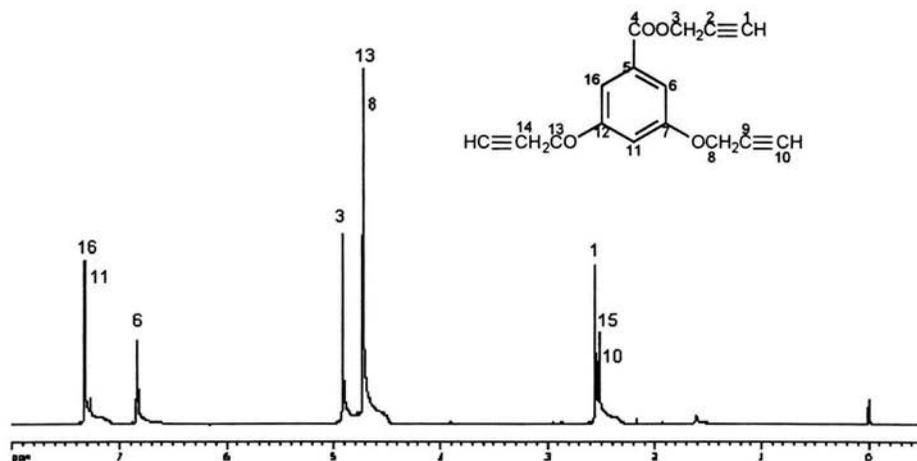
VII.I.I.a Espectro de RMN de ¹H del 2-4 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



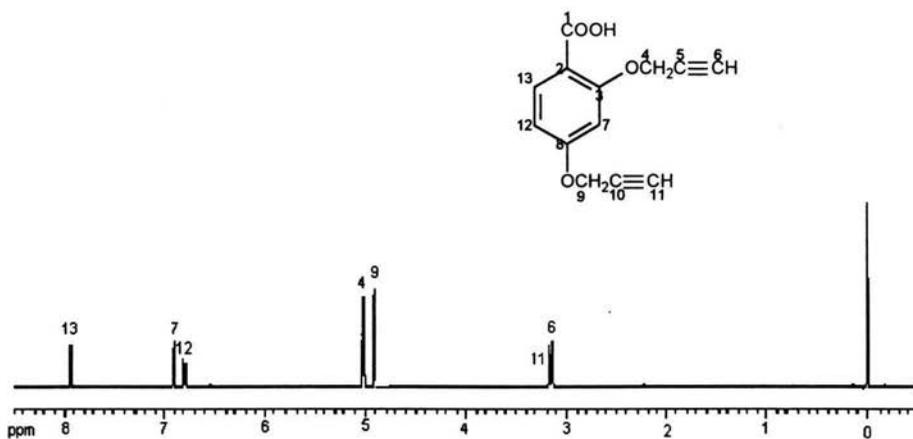
VII.I.I.b Espectro de RMN de ¹H del 2-5 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



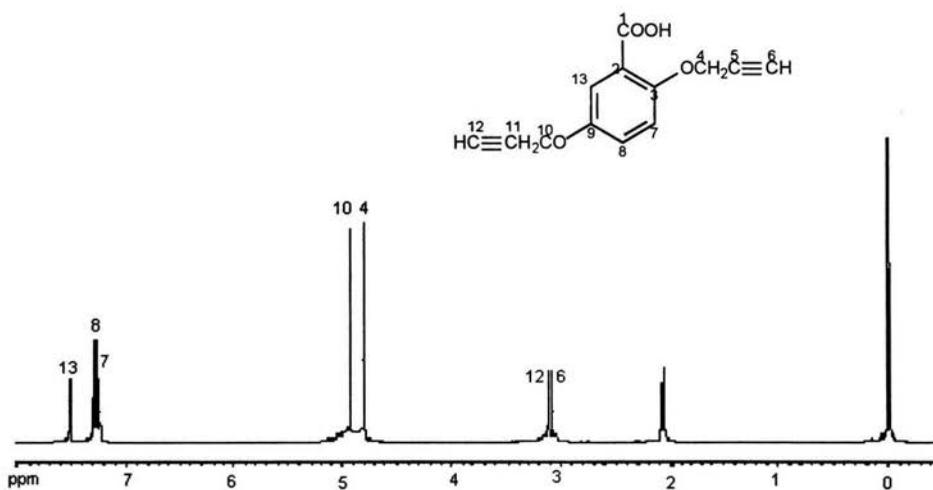
VII.I.I.c Espectro de RMN de ¹H del 3-4 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



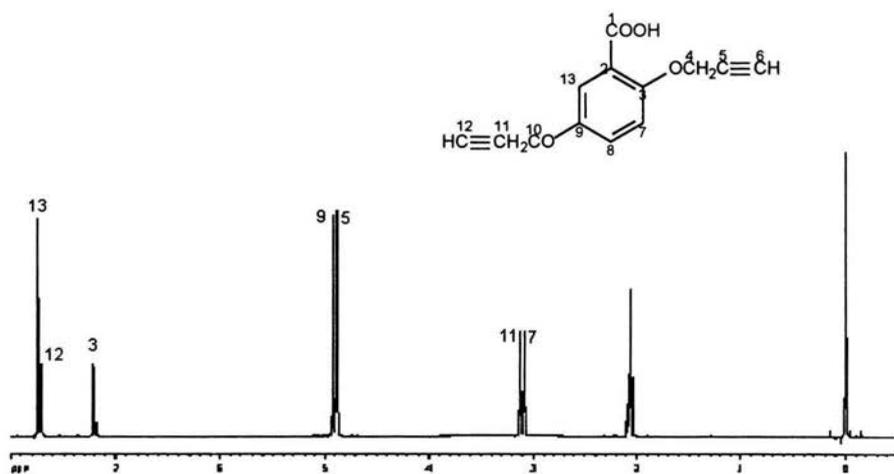
VII.I.I.d Espectro de RMN de ¹H del 3-5 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



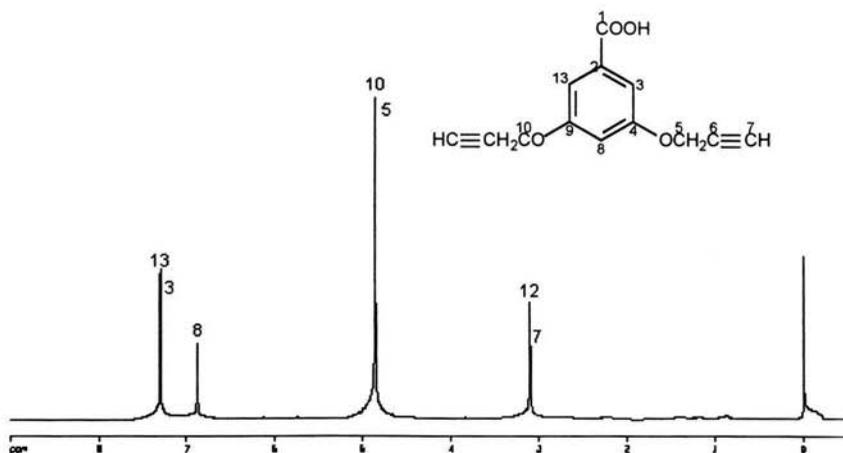
VII.I.II.a Espectro de RMN de ^1H del ácido 2-4 dipropargiloxibenzoico.



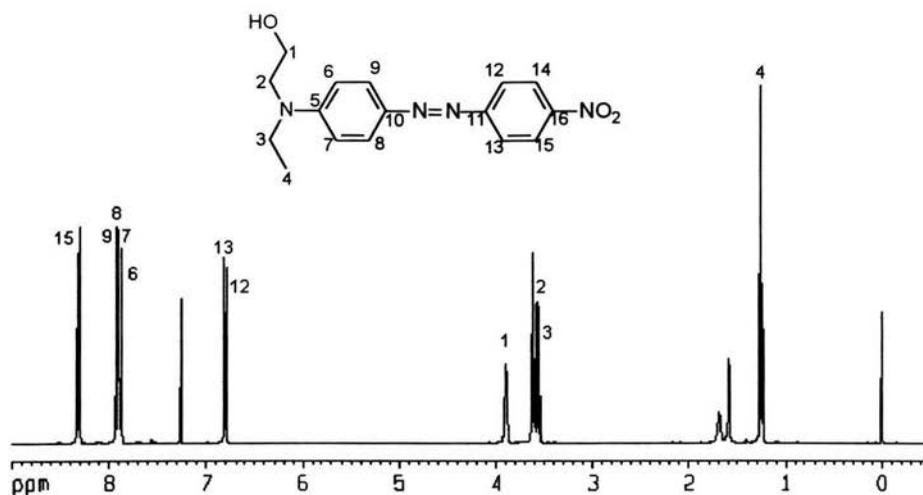
VII.I.II.b Espectro de RMN de ^1H del ácido 2-5 dipropargiloxibenzoico.



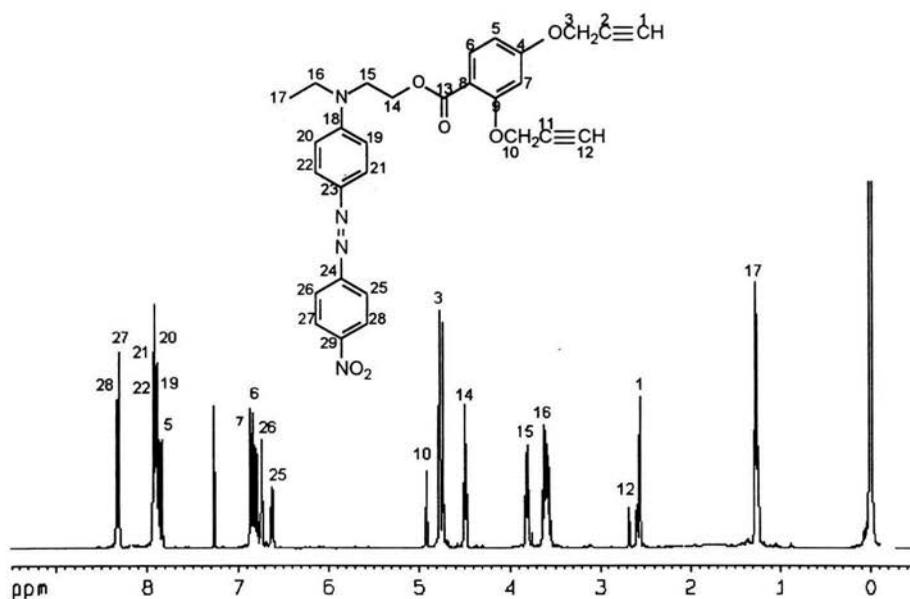
VII.I.II.c Espectro de RMN de ^1H del ácido 3-4 dipropargiloxibenzoico.



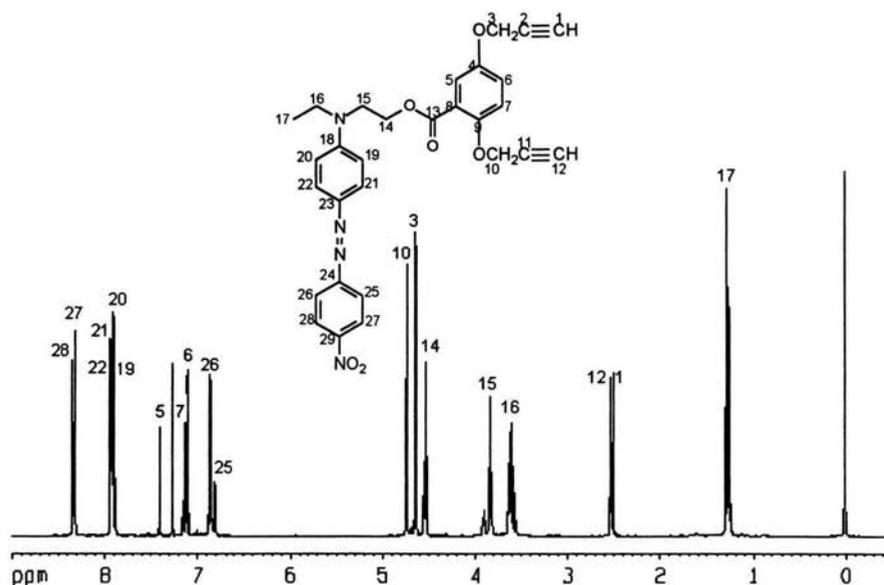
VIII.I.II.d Espectro de RMN de ^1H del ácido 3-5 dipropargiloxibenzoico



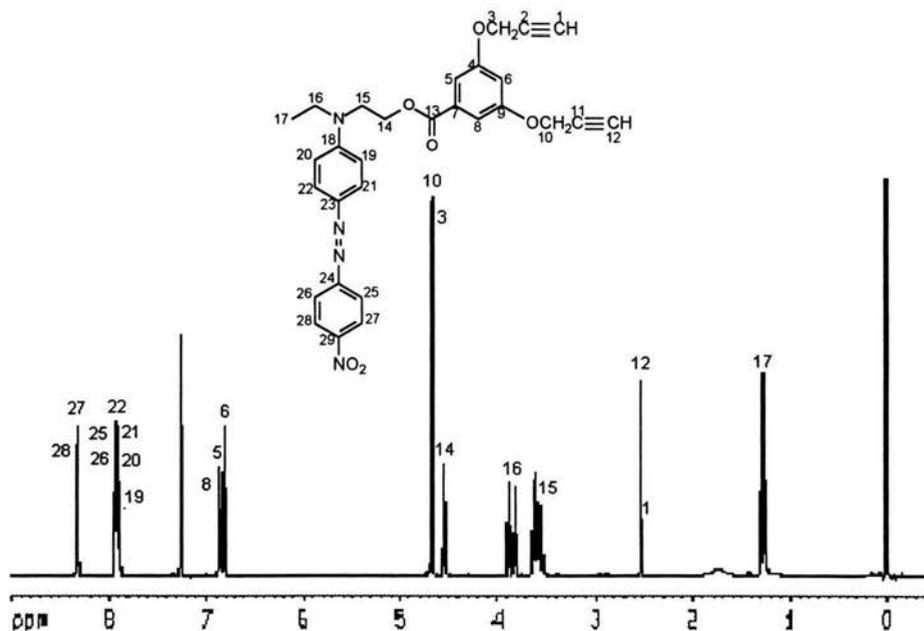
VII.III.2 Espectro de RMN de ^1H del 4-{4-[(N,N-etil 2-hidroxi)etil]amino} fenilazo} nitrobenzeno.



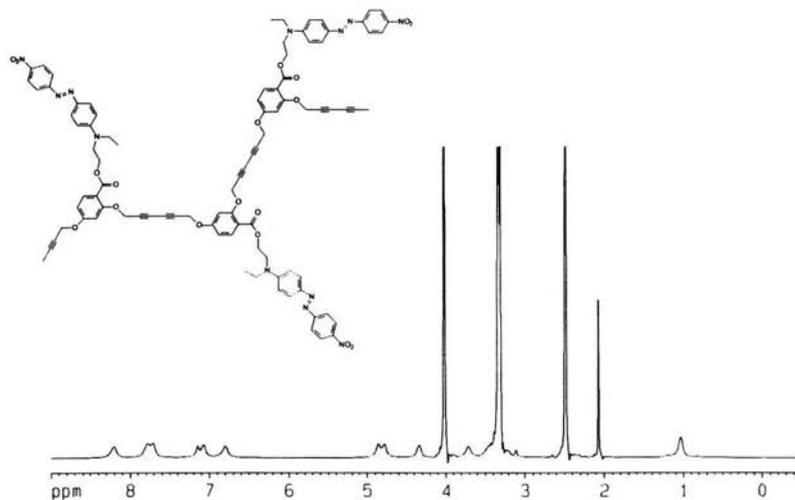
VII.IV.a Espectro de RMN de ^1H del 4-{4-[(N,N-etil 2-(2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil]amino} fenilazo} nitrobenzeno.



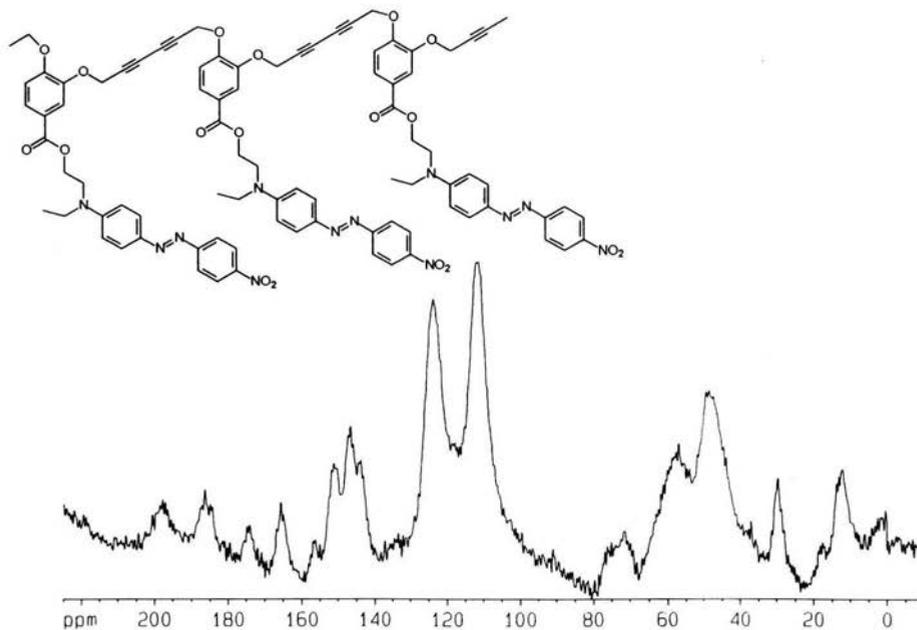
VII.IV.b Espectro de RMN de H^1 del 4-[(N,N-etil 2-(2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino]fenilazo]nitrobenzene.



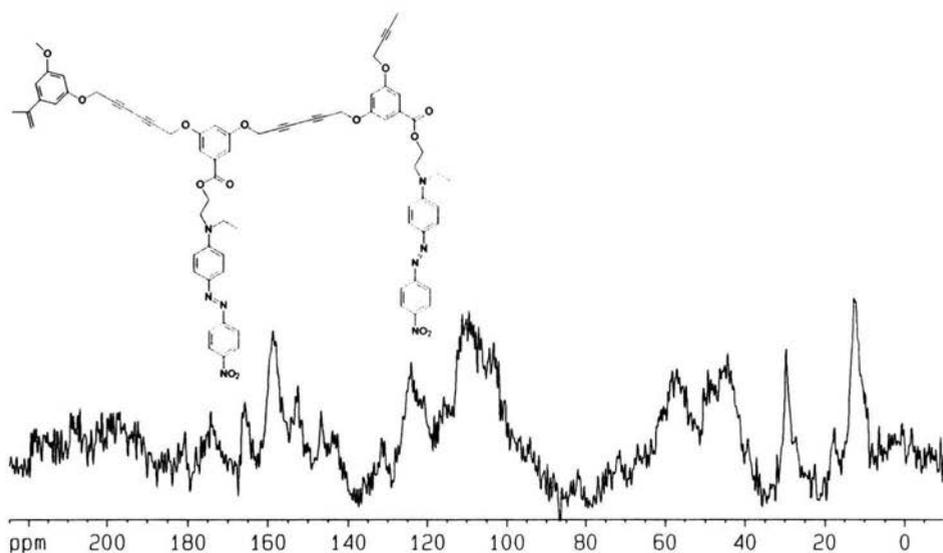
VII.IV.d Espectro de RMN de H^1 del 4-[(N,N-etil 2-(3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino]fenilazo]nitrobenzene.



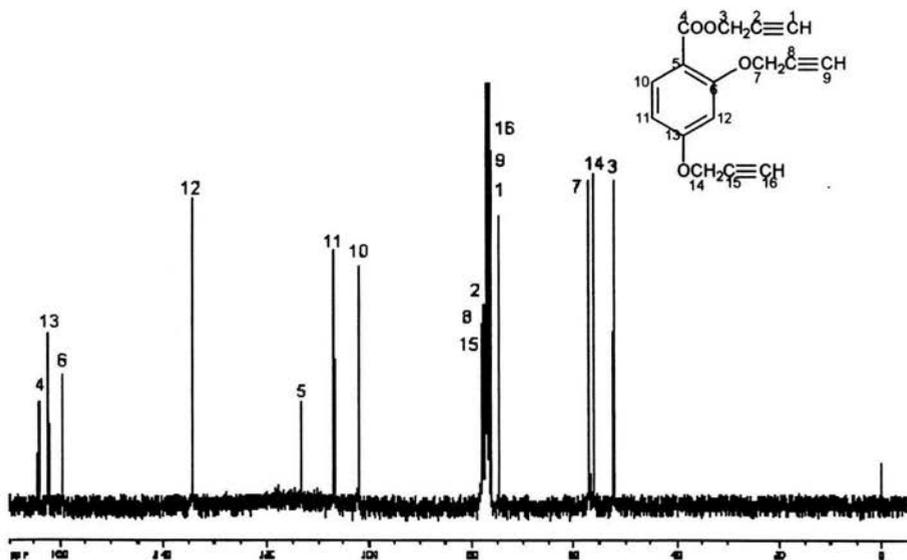
VII.V.a Espectro de RMN de H^1 del poli [4-((N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino) fenilazo} nitrobenceo].



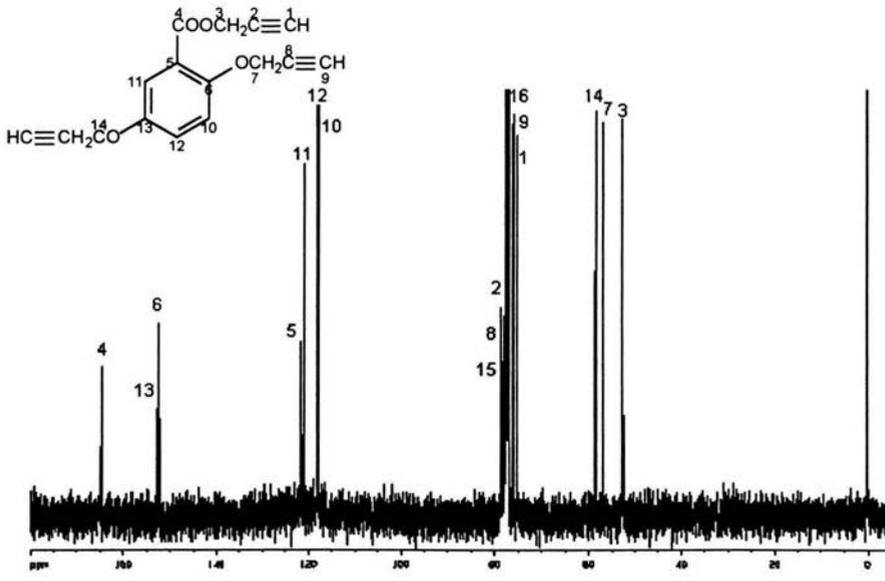
VII.V.c Espectro de RMN de H^1 del poli [4-((N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino) fenilazo} nitrobenceo].



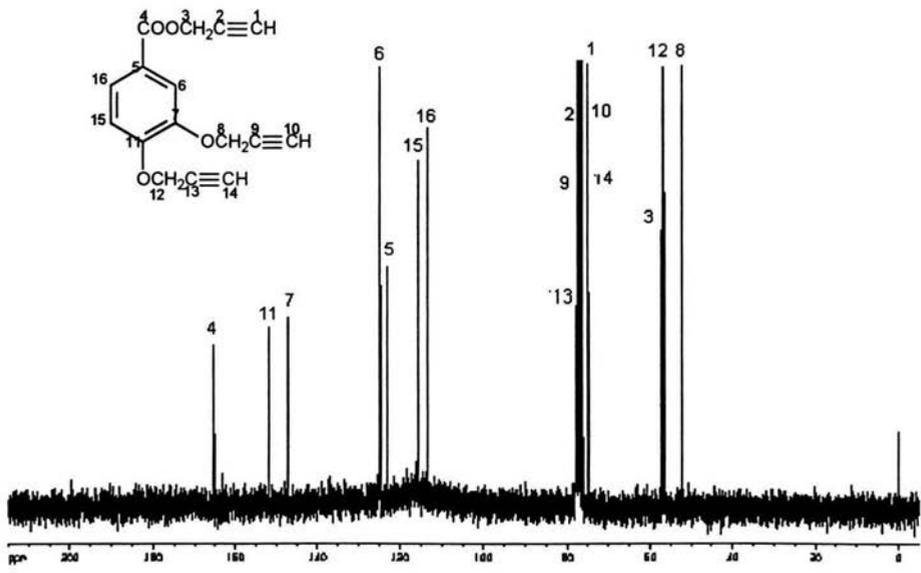
VII.V.d Espectro de RMN de H¹ del poli [4-(4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino]fenilazo)nitrobencono].



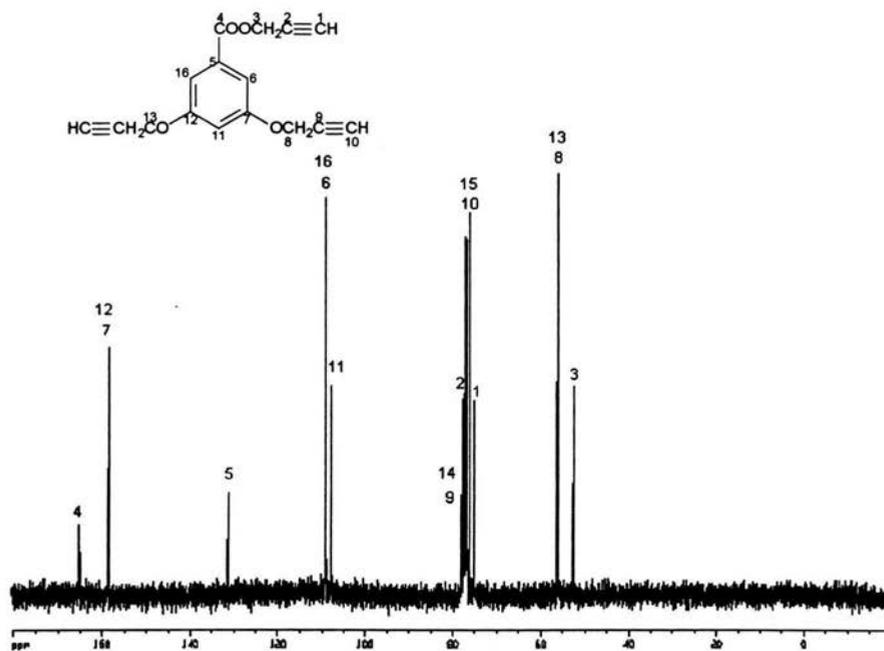
VII.I.I.a' Espectro de RMN de ¹³C del 2-4 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



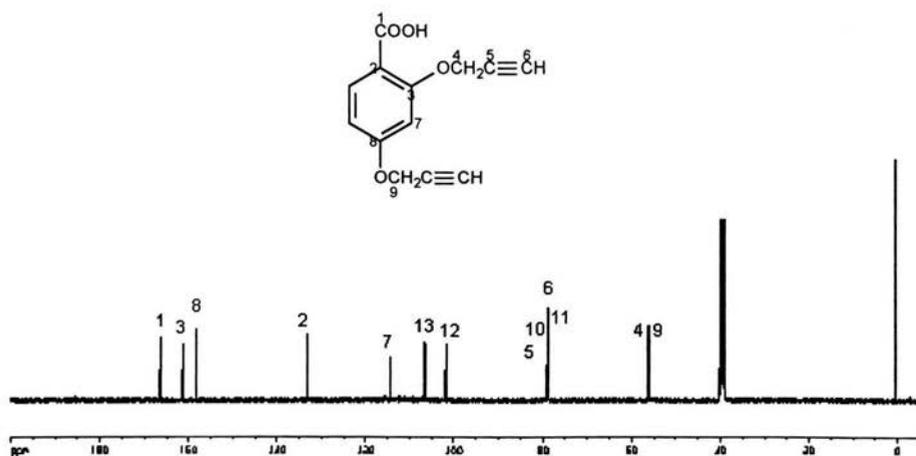
VII.1.1.b' Espectro de RMN de ¹³C del 2-5 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



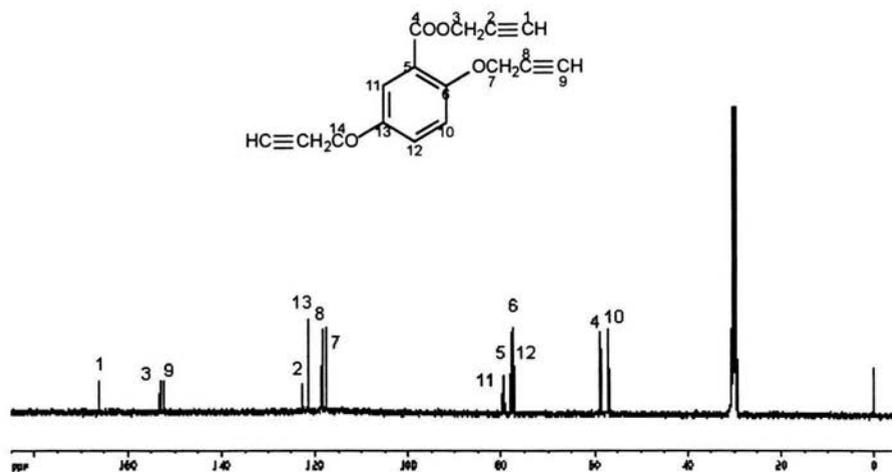
VII.1.1.c' Espectro de RMN de ¹³C del 3-4 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



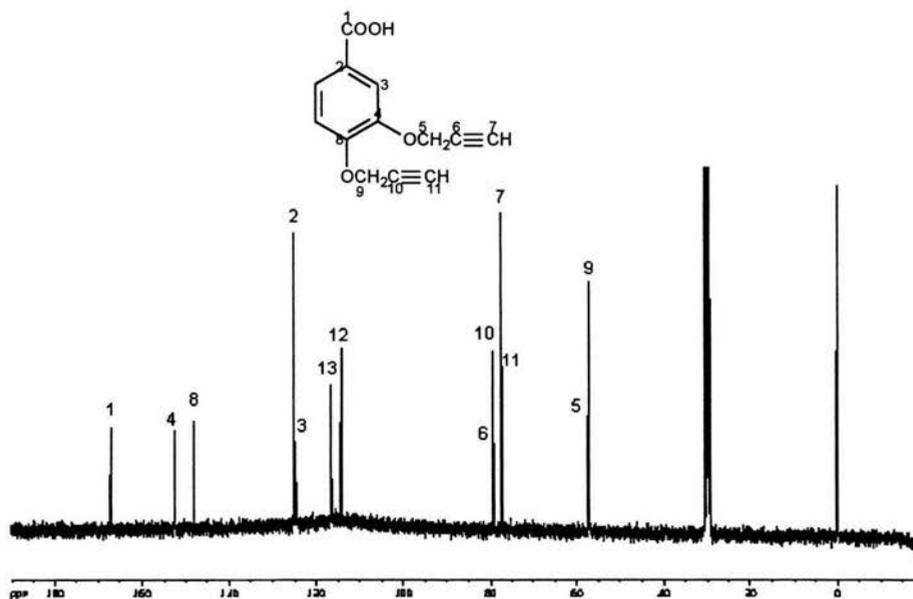
VII.I.I.d' Espectro de RMN de ^{13}C del 3-5 dipropargiloxibenzoato de propargilo.



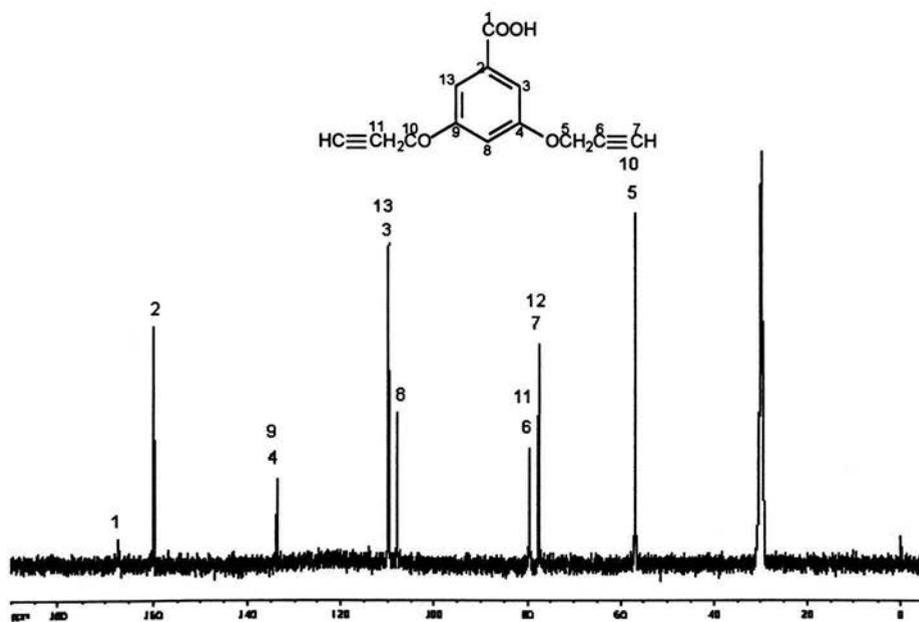
VII.I.II.a' Espectro de RMN de ^{13}C del ácido 2-4 dipropargiloxibenzoico.



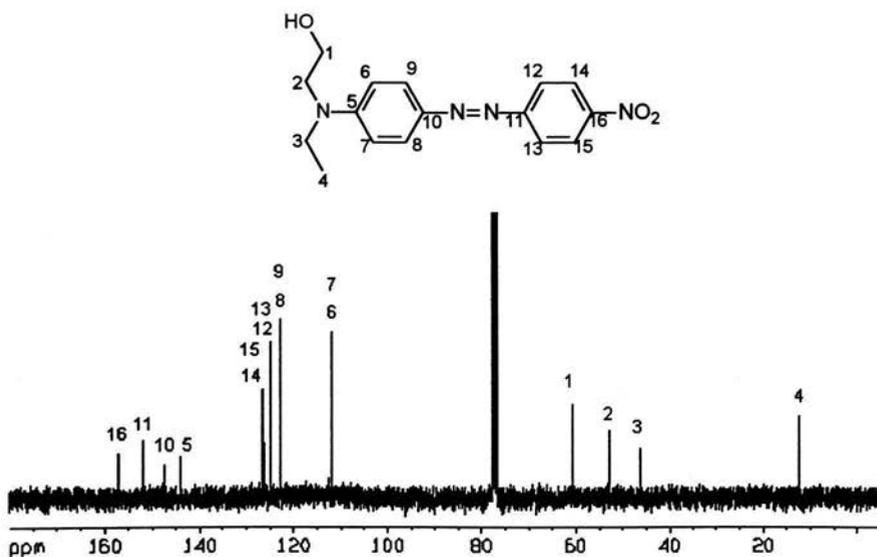
VII.I.II.b' Espectro de RMN de ^{13}C del ácido 2-5 dipropargiloxibenzoico.



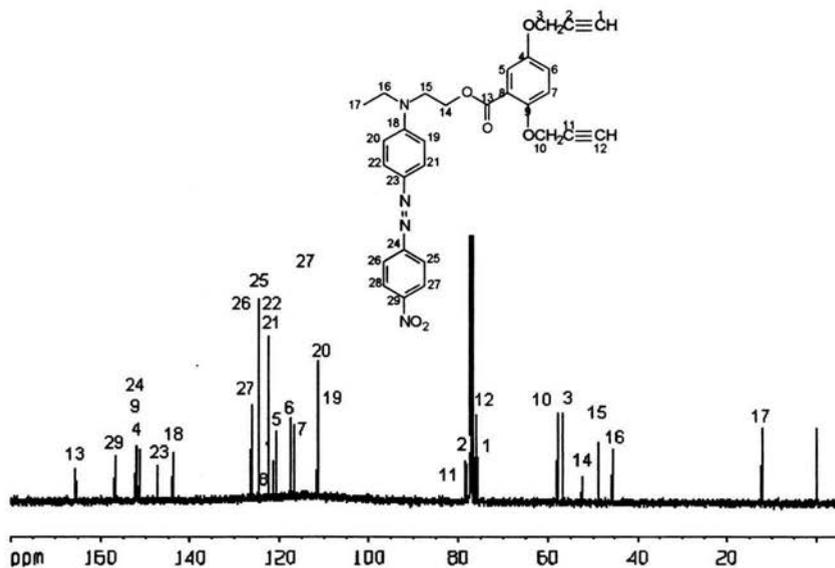
VII.I.II.c' Espectro de RMN de ^{13}C del ácido 3-4 dipropargiloxibenzoico.



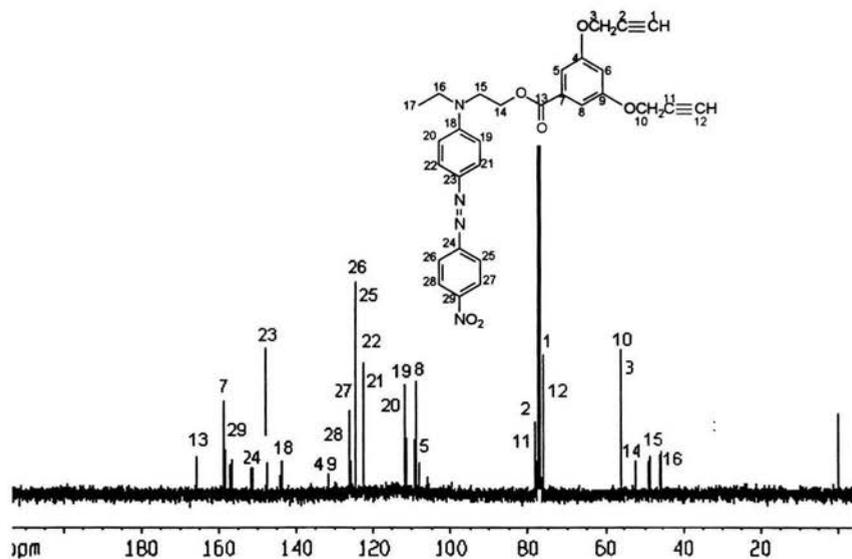
VII.I.II.d' Espectro de RMN de ^{13}C del ácido 3-5 dipropargiloxibenzoico.



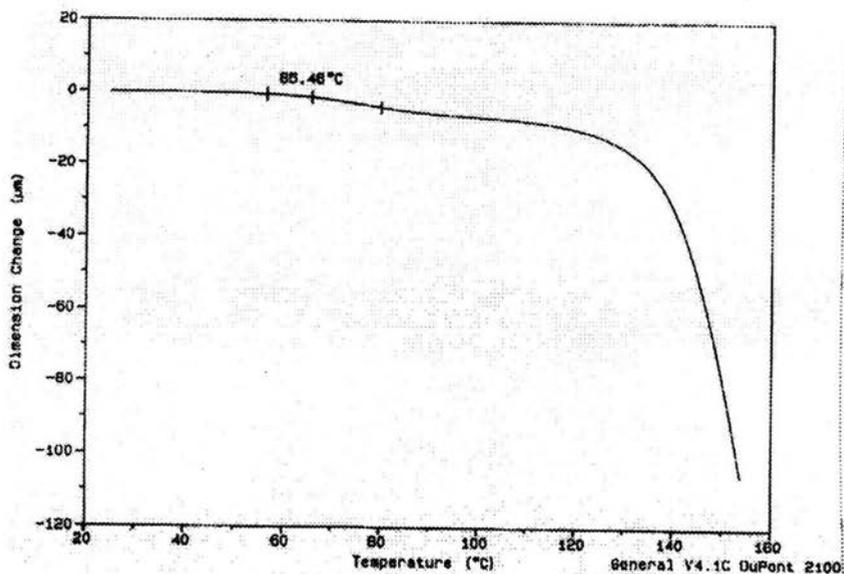
VII.III.3 Espectro de RMN de ^{13}C del 4-[4-(N,N-etil 2-hidroxietyl)amino] fenilazo}nitrobencono.



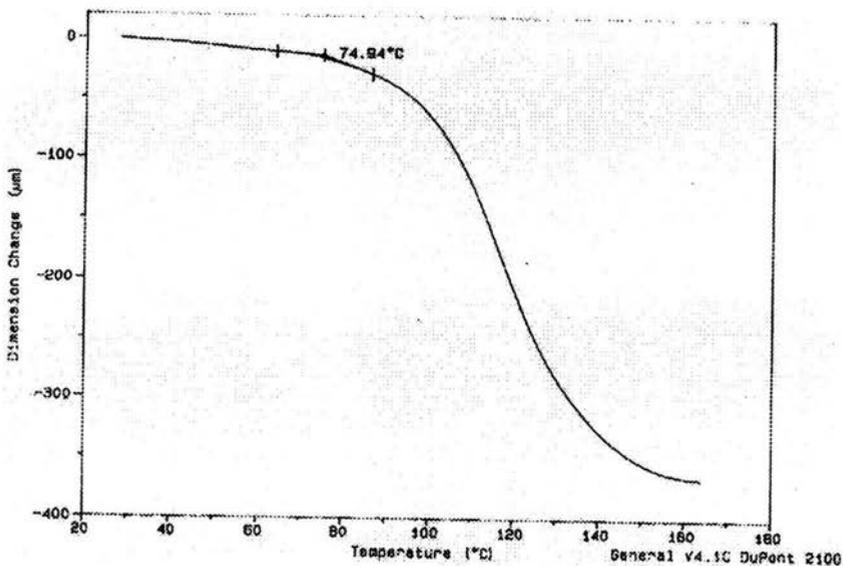
VII.IV.b' Espectro de RMN de C^{13} del 4-[(N,N-etil 2-(2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo) nitrobencono.



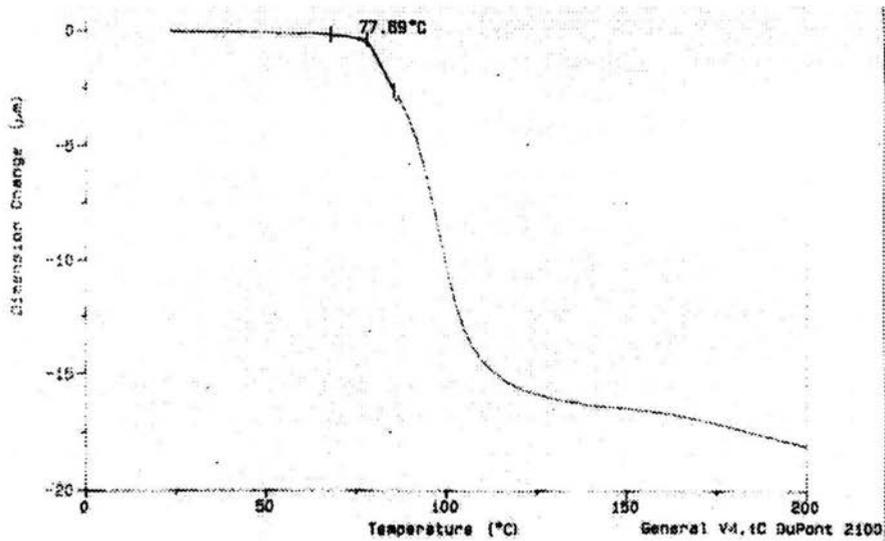
VII.IV.d' Espectro de RMN de C^{13} del 4-[(N,N-etil 2-(3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo) nitrobencono.



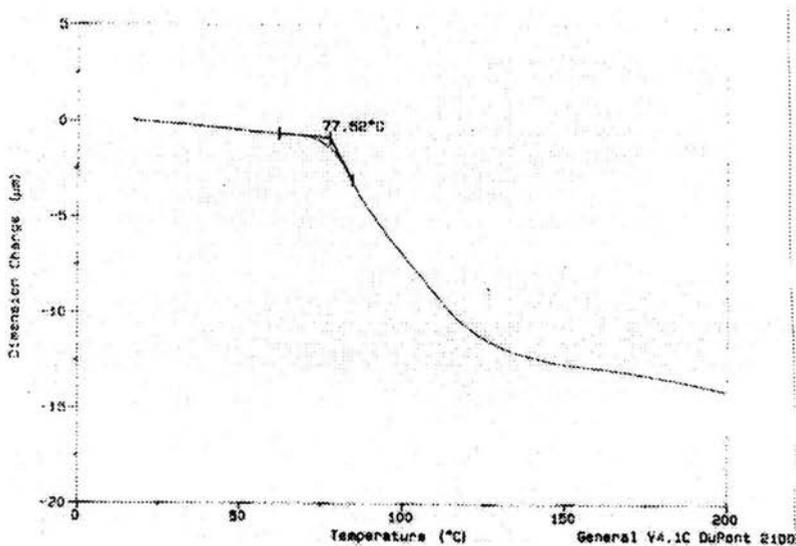
VII.V.1.A Termograma TMA del poli [4-(4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo) nitrobencono].



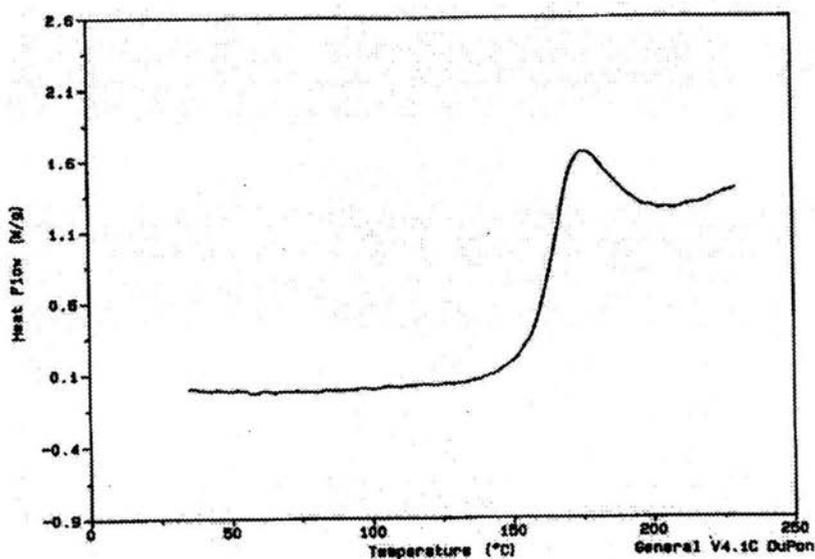
VII.V.B Termograma TMA del poli [4-(4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo) nitrobencono].



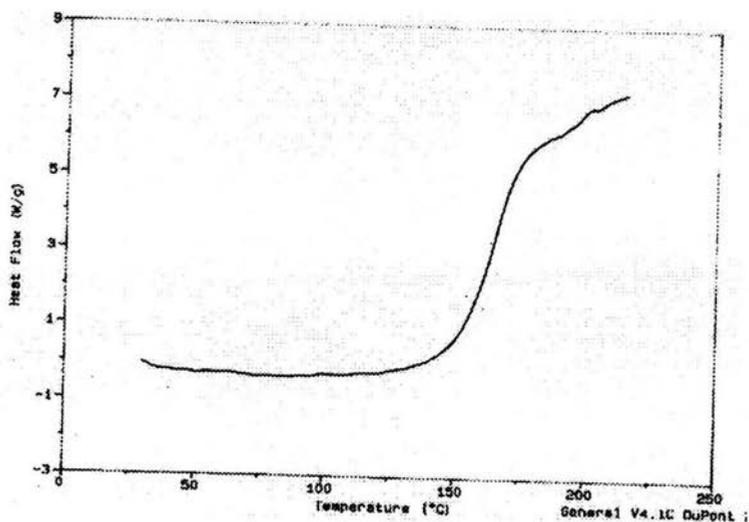
VII.V.C Termogramma TMA del poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobenzeno].



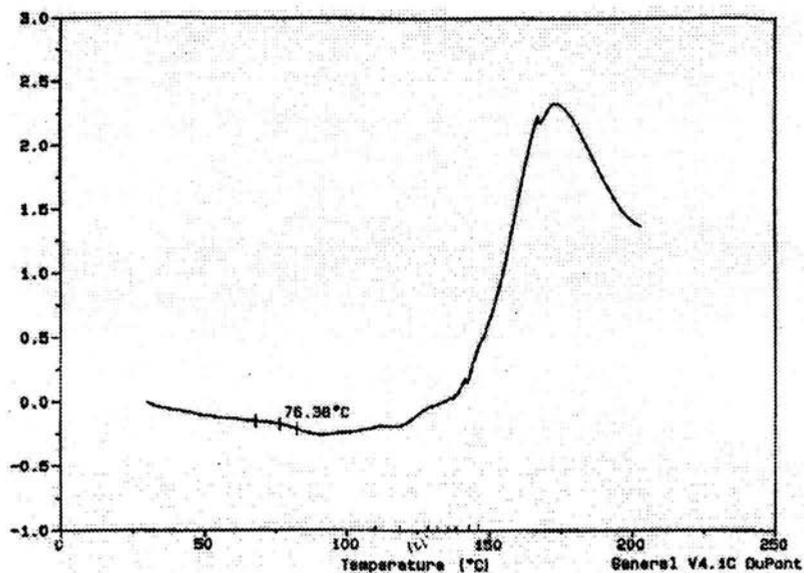
VII.V.D Termogramma TMA del poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobenzeno].



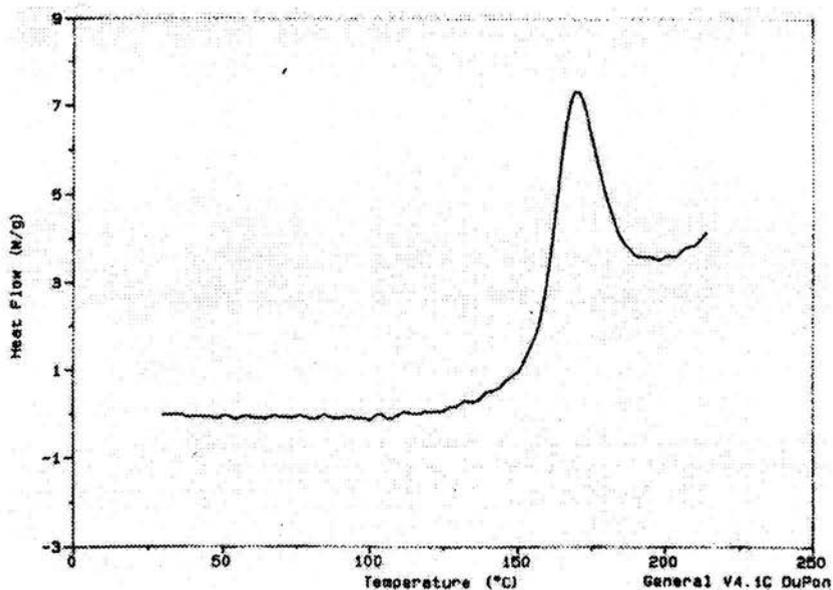
VII.V.A' Termograma DSC del poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobenzoato].



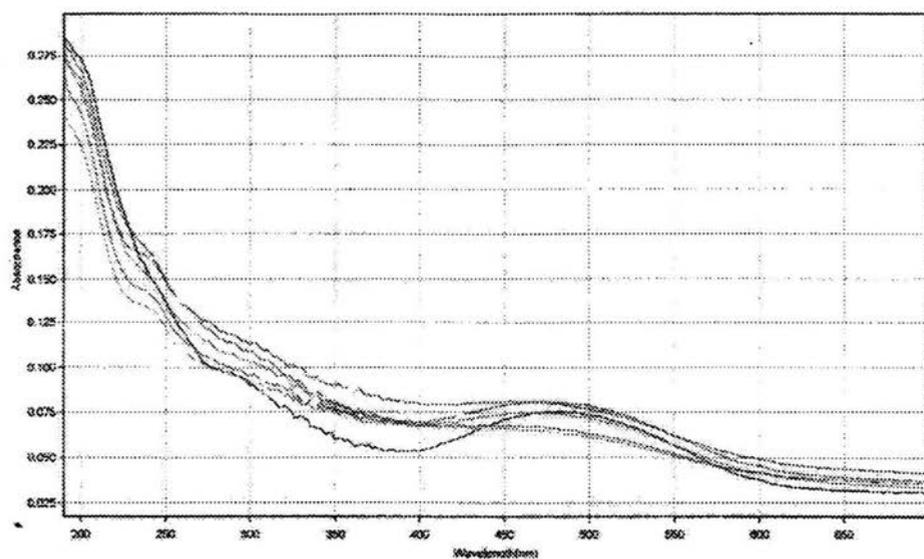
VII.V. B' Termograma DSC del poli [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobenzoato].



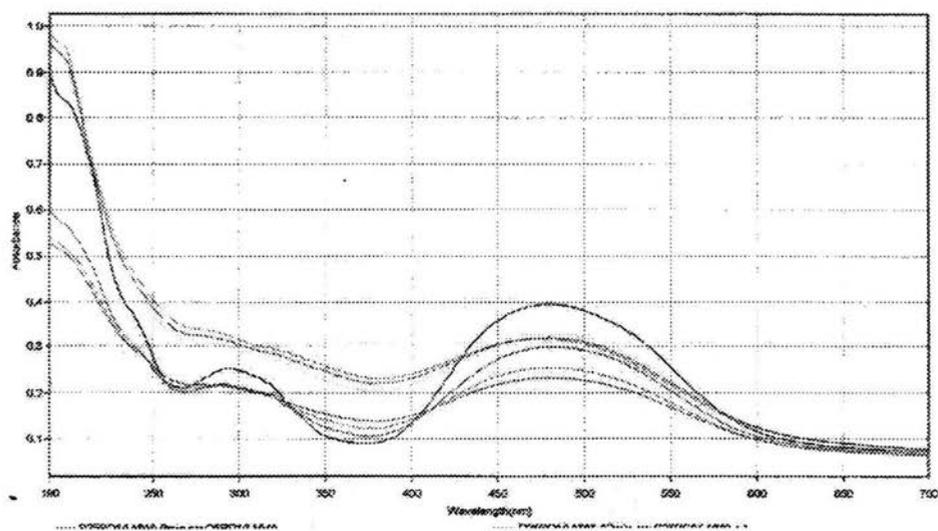
VII.V.C' Termograma DSC del poli [4- 4-[(N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobencono].



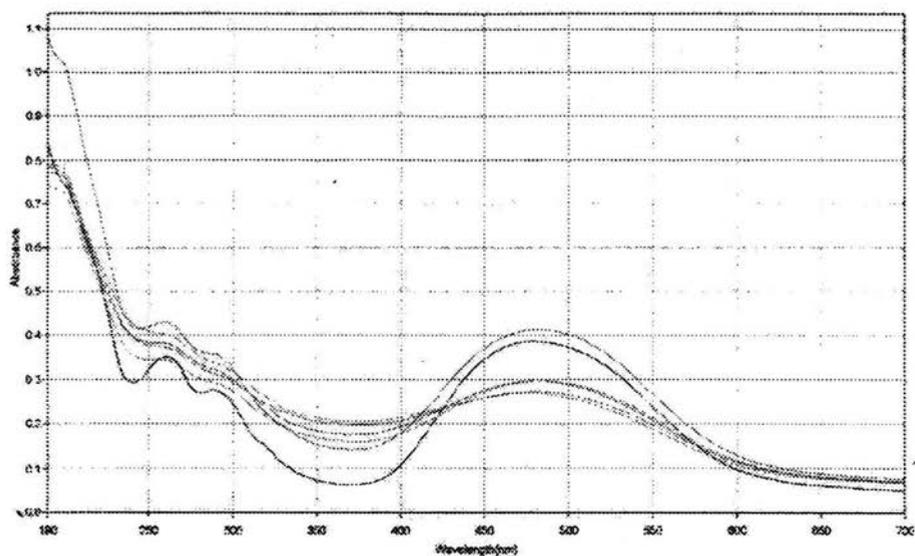
VII.V.D' Termograma DSC del poli [4- 4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo]nitrobencono].



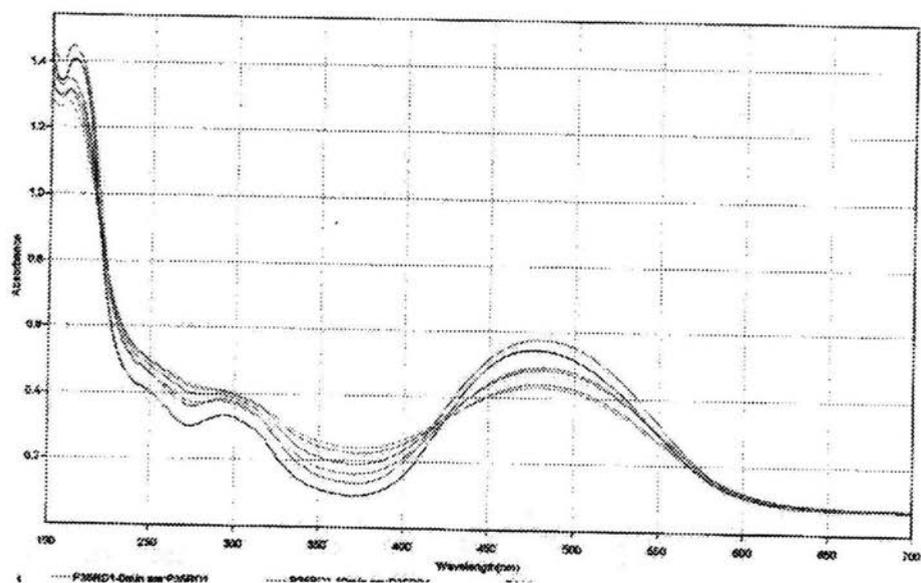
VII.V.i Espectro de UV-Vis del poli [4-(4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo)nitrobenzoato].



VII.V.ii Espectro de UV-Vis del poli [4-(4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo)nitrobenzoato].

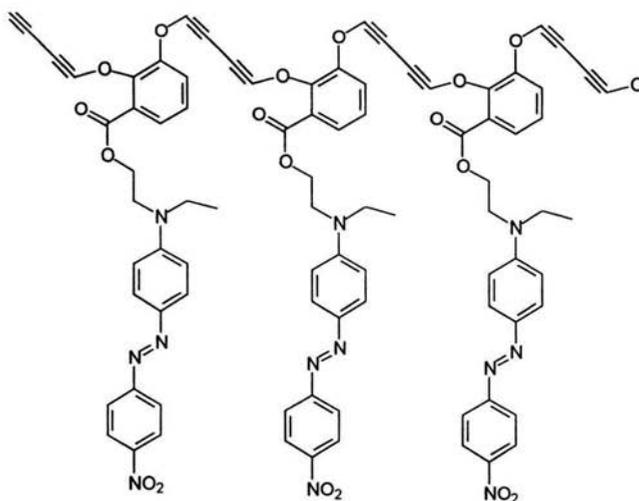


VII.V.iii Espectro de UV - Vis del poli [4-(4-((N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino) fenilazo)nitrobenzoato].

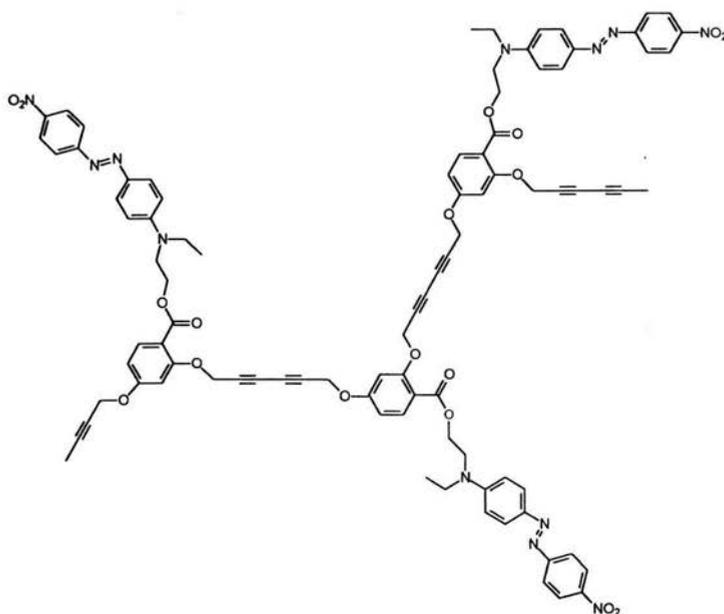


VII.V.iv Espectro de UV-Vis del poli [4-(4-((N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino) fenilazo)nitrobenzoato].

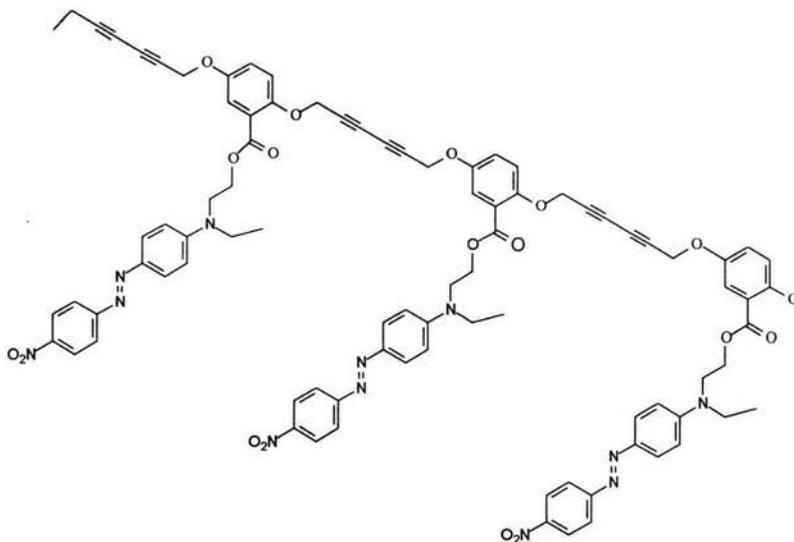
Polímero [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-3 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno].



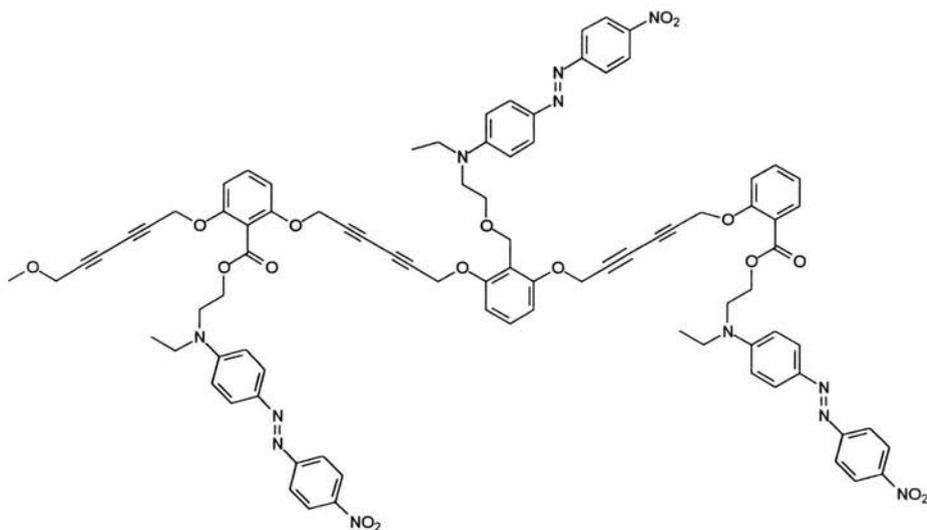
Polímero [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno].



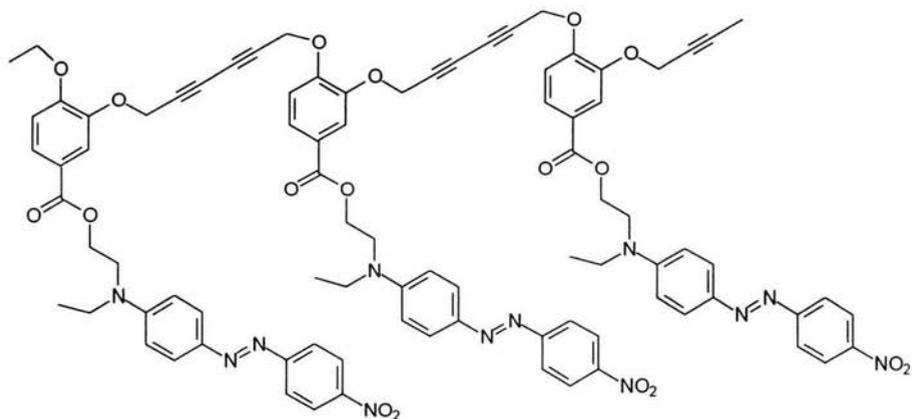
Polímero [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno].



Polímero [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (2-6 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno].



Polímero [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-4 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno].



Polímero [4-{ 4-[(N,N-etil 2 (3-5 propargiloxi benzoiloxi)etil)amino] fenilazo}nitrobenceno].

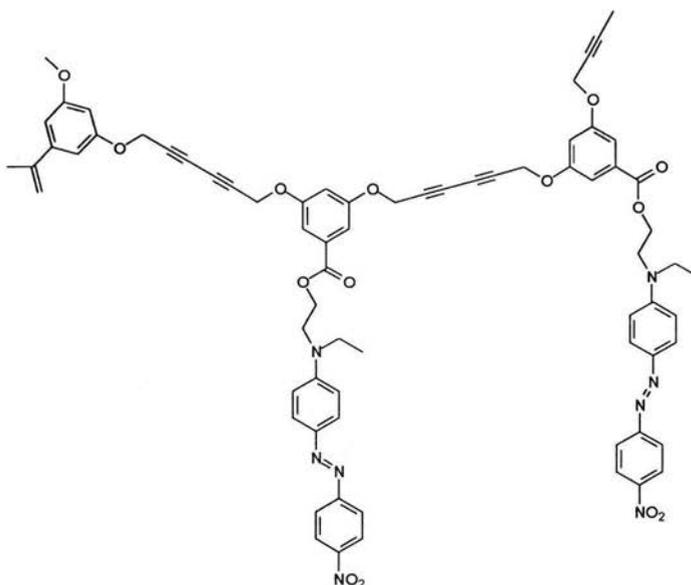


Fig. VII.V.e Estructuras bidimensionales que adquieren los polímeros en los diferentes isómeros

VIII. GLOSARIO

Análisis termogavimétrico (TGA): El análisis termogavimétrico (TGA) mide la variación de peso de un polímero en función del tiempo (dm/dT) o de la temperatura (dm/dt).

Análisis termomecánico (TMA): El análisis termomecánico mide la respuesta mecánica (expansión, contracción) de un polímero en función de la temperatura.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC): Técnica calorimétrica instrumental en la que se mide la diferencia entre el calor absorbido (dH/dT) por una muestra de un polímero y una referencia normalizada basándose en el consumo energético a medida que se aumenta la temperatura.

Campo alto: Término usado para hacer referencia a la porción derecha del diagrama de RMN.

Campo bajo: Se refiere a la parte izquierda de la gráfica de RMN.

Constante de acoplamiento (J): Magnitud (expresada en hertz) de la interacción del desdoblamiento espín – espín entre núcleos cuyos espines están acoplados.

Cromóforo: Moléculas constituidas por un sistema π conjugado y por grupos donadores aceptores de electrones en sus terminales opuestas altamente polares

Cuadruplete: Grupo de cuatro picos en RMN causado por el desdoblamiento espín–espín de una señal por tres espines nucleares adyacentes.

Desdoblamiento espín – espín: Descomposición de una señal de RMN en un multiplete debida a la interacción entre núcleos magnéticos cercanos cuyos espines están acoplados. La magnitud de un desdoblamiento espín–espín está dada por la constante de acoplamiento.

Desplazamiento químico (δ): Posición de la gráfica de RMN que indica donde se absorbe un núcleo. Por convención, el desplazamiento químico del tetrametilsilano (TMS) está arbitrariamente colocado en el cero, y todas las absorciones suelen ocurrir a campo más bajo. Los desplazamientos químicos se expresan en unidades δ , donde 1 δ es igual a 1 ppm de la frecuencia de operación del espectrómetro. El desplazamiento químico de un núcleo dado se relaciona con el ambiente químico de ese núcleo en la molécula, de modo que la interpretación de los espectros de RMN permite obtener información sobre la estructura de las moléculas.

Diacetileno: Grupo funcional constituido por dos acetilenos ($-C\equiv C-$).

Doblete: Línea doble de absorción en RMN, causada por desdoblamiento espín – espín cuando el espín del núcleo en observación se acopla con el espín de un núcleo magnético vecino.

Enlace pi conjugado: Enlace covalente formado por la superposición lateral de los orbitales atómicos. Por ejemplo, los dobles enlaces carbono-carbono contienen una unión pi formada por la superposición lateral de dos orbitales p .

Espectro de absorción: Gráfica de la longitud de onda de la luz incidente en función de la cantidad de luz absorbida. Las moléculas orgánicas presentan espectros de absorción tanto en la región del infrarrojo como en la del ultravioleta del espectro electromagnético. Cuando se interpretan estos espectros, es posible obtener información muy útil acerca de la estructura química de la muestra.

Espectro electromagnético: Gama de las radiaciones electromagnéticas, en la que están incluidas la radiación infrarroja, la ultravioleta y la visible (luz).

Espectroscopía de Infrarrojo (IR): Tipo de espectroscopía óptica en la que se emplea radiación infrarroja. La espectroscopía de IR es particularmente útil en la química para la determinación de grupos funcionales presentes en la molécula.

Espectroscopía de ultravioleta (UV): Espectroscopía óptica en la que se emplea radiación ultravioleta. Proporciona información estructural acerca del grado de conjugación de electrones pi en moléculas.

Grupo colgante: Segmento de un polímero suspendido de la cadena principal.

Isómero: Compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente estructura.

Monómero: unidades repetitivas que se unen entre sí, a través de enlaces químicos covalentes. Las unidades de repetición influyen notablemente en las propiedades del polímero,

Multiplete: Patrón simétrico de picos en un espectro de RMN que se origina por desdoblamiento espín –espín de una absorción simple, debido un acoplamiento entre núcleos magnéticos vecinos.

Optica no lineal (ONL): Es la interacción de un haz de luz láser con un material provocando una polarización por absorción de fotones generando un haz de luz del doble o triple frecuencia al original.

Polarizabilidad: Medida del cambio en la distribución electrónica de un átomo o una molécula, en respuesta a la modificación de las interacciones eléctricas con solventes o reactivos iónicos.

Polímero: Molécula grande constituida por la repetición de unidades monoméricas.

Saponificación: Nombre antiguo que se le asignó a la hidrólisis de un éster inducida por una base a fin de producir la sal de un ácido carboxílico.

Regla de $n + 1$: Un carbono unido a n hidrógenos presenta $n + 1$ picos en su espectro de RMN de ^{13}C de acoplamiento de espín, y un hidrógeno con otros n hidrógenos en los carbonos vecinos muestra $n + 1$ picos en su espectro de RMN de ^1H .

Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Técnica espectroscópica que proporciona información acerca del contorno químico carbono-hidrógeno de una molécula. La RMN funciona detectando la absorción de energía que acompaña a la transición entre los estados de espín nuclear, que ocurre cuando una molécula se somete a un campo magnético intenso y es irradiada con ondas de radiofrecuencia. Los diferentes núcleos dentro de una molécula son sometidos a ambientes magnéticos ligeramente distintos y por tanto presentan absorciones a frecuencias ligeramente distintas.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura a la cuál el polímero sufre un rearrreglo en su estructura química.

Triplete: Patrón de desdoblamiento de tres líneas simétricas que se observa en RMN de ^1H cuando un protón tiene dos protones vecinos equivalentes, o en RMN de ^{13}C cuando un carbono está enlazado a dos hidrógenos.

Viscosidad: Es la medida de resistencia de los fluidos al flujo. Cualitativamente, la propiedad de un material a resistir la deformación, resistencia que, aumenta proporcionalmente con la rapidez de deformación.

IX. REFERENCIAS

- [1] Bosshard Ch, Suter K, Pretre Ph, Hullinger J, Flörsheimer M, Kaatz P, Günter P. *Organic Nonlinear Optical Materials*. Advanced in Nonlinear Optics.V.1. Gordon and Breach Science Publishers.1995.
- [2] Nalwa, A. S. (ed). 1997. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. V. 4. John Wiley and Sons, Chicchester. Cap 6 (261-356).
- [3] J. Messier, F.Kajzar, P. Prasad, D.Ulrich, edits, *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht (1989).
- [4] P.Prasad; D.J. Williams (Eds.) *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons: New York, 1991. pp 307.
- [5] G.A. Lindsay, K.D. Singer, edits, *Polymers for Second – Order Nonlinear Optics*, ACS Symposium Ser.601, ACS, Washington (1995).
- [6] S. Miyata, H.Sasabe, edits, *Poled Polymers and their Applications to SHG and EO Devices*, Ad. In NLO vol. 4, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1997).
- [7] A. Natansohn and P. Rochan, Chapter 16 (236-250) of *Photonic and Optoelectronic Polymers*, edited by S.A. Jenekhe and K.J. Wynne, ASC Symposium Ser. 672, ACS, Washington (1995).
- [8] M. G.Knstzdis and Y. Park, *Chem Mater.*, **2** 99 (1990).
- [9] A. Amano and T. Kaino, *J. Appl. Phys.*, **68**, 6024 (1990.)
- [10] R. D. Miller, D.M. Burland, M. Jurich, V.Y. Lee, P.M. Lundquist, C.R. Moylan, R. J. Twieg, J. I. Thackara, T. Verbiest, Z. Sekkat, J. Wood, E. F. Aust, and W, Knoll Chapter 8 (100-122) of *Photonic and Optoelectronic Polymers*, edited by S.A. Jenekhe and K. J. Wynne, ASC Symposium Ser. 672, ACS, Washington (1995).
- [11] D. Y. Wenjie, L. A. Gharavi, and Yu, in *Photonic and Optoelectronic Polymers*, pp 123- 132, ACS Symp. Ser. 672, American Chemical Society, Washington, DC (1995).

- [12] Hernández, and Ogawa T, "Diacetylene – containing polymer. XI. Synthesis and Characterization of Dye – Containing Poly (hexa-2,4 diynylene-1,6-dioxydibenzoates) and poly(octa-3,5-diynylene-1,8-dicarboxylate) containing p-nitroaniline groups" *Polymer Bulletin*. 2001. 47,127-134.
- [13] Hernández, Beristain M.F, and Ogawa T, "Diacetylene – containing polymer. XI. Synthesis and Characterization of Dye – Containing Poly (hexa-2,4 butadiynylenoxydibenzoates)". *Designed Monomers and Polymers*, 2002 5, No.1, 123-139.
- [14] Hernández, Ogawa T, Watanabe T and Miyata S. "Novel Diacetylene and Chromophore Containing Polymers and their second order Nonlinear Optical Properties" *Mol. Cryst. Liq.Cryst.* 2002. 374, 503 -512.
- [15] Hernandez S, Miura H, Beristain M. F, Ogawa T, Watanabe T, and Miyata S, "Novel Diacetylene – Containing polymers for second-order NLO applications: Effects of Main Chains and Strucutre property relationships" *Macromol. Symp.*, 192, 121-133.
- [16] Hernández S, and Ogawa T, "Diacetylene – Containing Polymers XIV. Synthesis and Characterization of Dye – Containing Poly(octa-3,5 diynylene-1,8-dicarboxylates)". *Polymer Journal*.
- [17] Boyd R. W. *Nonlinear Optics*, Academic Press: New York, 1992.
- [18] P. Günter (ed.) *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Springer - Verlag, Berlín, 2000.
- [19] Hecht, Jeff.1992. *Laser "Pioneers"*
- [20] Whitaker, C.M. Pattterson, E.V, Kott, K. L. McMahan, R.J. "Nitrogen and Oxygen Donors in Nonlinear Optical Materials: Effect of alkyl vs. Phenyl substitution on the molecular hyperpolarizability". *JACS*. 1996. 118, 9966-9973
- [21] Chemla, S.D. Zyss J. *Nonlinear Optical Properties of Organic molecules and Crystals*. V.1 Academic Press, Inc 193 -296, 385-435.
- [22] H. S. Nalwa, S. Miyata (Eds.) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 1997.

- [23] Wade L. G Jr, *Química Orgánica*, Segunda Edición, Person Education, Ed. Price-Hall Hispanoamericana 1993.
- [24] McMurry John, *Química Orgánica* Grupo Editorial Iberoamericana 1993.
- [25] T. N. Sorrell, *Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito 1999.
- [26] March, J; Smith, M.B. 2001 *Advanced Organic Chemistry* 5th ed. Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons.
- [27] Vogel 1987. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th ed. John Wiley and Sons. Inc. N.Y.
- [28] Carey, F, A, Sundber, R, J. 1990 *Advanced Organic Chemistry*, 3th Ed. Partrs A and B. Plenum press, N.Y.
- [29] Glasser G, Chem Ber. 1869. 2, 442; b) Ann. Chem. 154, 159. (1870).
- [30] Silverstein R. M, Clayton G, Terence C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. John Wiley and Sons. Inc. N.Y 1991.
- [31] Nakamoto Kazuo *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 3th edición. A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons. Inc.
- [32] Odian George, *Principles of Polimerizacion*. Interscience John Wiley and Sons 1981. pp 19 – 24, 29 – 33.
- [33] Malcom P. Stevens *Polymer Chemistry an Introduccion*, 3th John Wiley and Sons 1999. pp 50 – 53, 149 – 153.
- [34] Seymour R., et al., *Polymer Chemistry an Introducción*. Marcel Dekker, Inc. New York (1995).