



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLI  
(PROPARGILOXIBENZOATO) QUE CONTIENE EL  
CROMÓFORO 4-NITRO-4'-N, N-DIETANOLAMINOTOLANO.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Q U I M I C A**

**P R E S E N T A :**

**SANDRA LUZ CASTAÑÓN ALONSO**



MEXICO, D.F.



2004

**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**



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.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSIDAD  
AGUIRREAN  
MADRID

Jurado asignado

Presidente Dra. Rocío Pozas Horcasitas

Vocal M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Secretario Dr. Takeshi Ogawa Murata

1er Suplente Q. Alejandrina Acosta Huerta

2do Suplente Prof. Juan Gabriel Morales Morales



Sitio donde se desarrollo el tema:

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

Dr. Takeshi Ogawa Murata

Asesor

I.Q. Miriam Fátima Beristain Manterola

Supervisor Técnico

Sandra Luz Castañón Alonso

Sustentante

## *AGRADECIMIENTOS*

Antes que nada quiero darle gracias a Dios por permitirme llegar hasta aquí.

A mi Madre por todo lo que me apoyo, por ser mi mejor amiga y por amarme tanto, gracias mama por tu confianza, cariño, tiempo y tu gran dedicación de madre.

A mi Padre por confiar en mi y amarme toda la vida.

A mis hermanas que son como mis hijas por todo el apoyo, la amistad y la confianza que me dieron y por quererme tanto.

A mi flaquito por toda la confianza y el apoyo, por ser mi compañero de siempre.

A mi primo José Juan por ser como un hermano ,por quererme y apoyarme tanto.

A mi tío cesar por ser mi amigo y creer siempre en mi.

A Víctor Hugo Macias por todo el amor y el cariño que me dio para terminar este trabajo, gracias por ser mi amigo y compañero.

A Araceli por ser como mi hermana

A todos mis familiares que confiaron siempre en mi: Quique, Tío Javier, Tía Mary, Tío Adolfo, Tío Gustavo, Tío Oscar.

A mis amigos queridos Jorge y David por que sin su gran ayuda no hubiera podido seguir adelante, por todos sus consejos y por quererme tanto.

A mi amiga Erika por ser mi gran amiga de toda la carrera.

A mis demás amigos :Norma, Lalo, Paula, Fabiola y Edna por todo lo que me apoyaron.

A mis amigos y compañeros del laboratorio: Erika, Gus, Anita, Javier, Claudia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de pertenecer a ella, razón por la cual me siento orgullosa.

Al instituto de Investigaciones en materiales (IIM) por permitirme llevar a cabo mi proyecto de tesis.

Al Dr. Takeshi Ogawa Murata por darme la oportunidad de formar parte en su laboratorio, por todo el apoyo que medio durante la realización de mi tesis y por todo el tiempo dedicado.

A la Dra. Rocío Pozas Horcaditas por el gran apoyo que me dio revisando mi tesis y su gran comprensión.

Al M. En C. José Méndez Stivalet por su tiempo empleado en la revision de mi tesis y por compartir sus conocimientos para poderlos aplicar en este trabajo.

Al I.Q. Miriam Fátima Beristain por que sin su ayuda no hubiera sido posible terminar, gracias por compartir tus conocimientos y tu tiempo.

Al I.Q. Gerardo Cedillo por la caracterización de RMN.

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 -----	3
II.	Objetivos -----	4
III.	Antecedentes -----	5
	III.1. Los polímeros -----	5
	III.2. Colorantes -----	6
	III.2.1. Clasificación de colorantes -----	6
	III.2.2. Colorantes con grupos donador-aceptor -----	8
	III.3. Cromóforos -----	9
	III.3.1. Cromóforos en tecnología fotónica -----	11
	III.3.2. Tolanos -----	11
	III.4. Óptica no lineal (ONL) -----	12
	III.4.1. Relaciones propiedad-estructura -----	14
	III.4.2. Longitud del sistema $\pi$ -----	14
	III.4.3. Moléculas orgánicas con propiedades de ONL -----	16
	III.4.4. Influencias de los grupos donadores y aceptores ----	17
	III.4.5. Funcionalización en polímeros -----	19
	III.4.6. Aplicaciones -----	20
	III.5. Métodos de síntesis -----	21
	III.5.1. Reacciones $S_N2$ -----	21
	III.5.2. Síntesis de Williamson -----	24
	III.5.3. Reacción de Sonogashira -----	24
	III.5.4. Protección de grupos acetilénicos -----	27
	III.5.5. Desprotección de (feniletinil) silanos -----	28
	III.5.6. Síntesis de cloruros de ácido -----	29
	III.5.7. Esterificación de alcoholes -----	30
	III.5.8. Acoplamiento oxidativo de Alquinos -----	31

III.6. Métodos de caracterización -----	32
III.6.1. Espectroscopia infrarroja -----	32
III.6.2. Espectroscopia de resonancia magnética -----	37
nuclear (RMN $^1\text{H}$ )	
III.6.3. Espectroscopia de resonancia magnética -----	42
nuclear (RMN $^{13}\text{C}$ )	
III.6.4. Espectrometría de masas -----	43
III.6.5. Espectrometría de UV -----	45
IV. Experimentación -----	48
V. Resultados y discusión -----	56
VI. Conclusiones -----	89
VII. Referencias -----	90
VIII. Apéndice -----	94

## **Síntesis y caracterización del poli(propargiloxibenzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.**

### **I. INTRODUCCIÓN**

El desarrollo en la comunicación óptica ha crecido enormemente en el campo de la óptica no lineal y los materiales orgánicos e inorgánicos han sido el foco de atención de esta aplicación no lineal. Los materiales inorgánicos empleados actualmente tienen la desventaja de respuesta lenta, alta absorción y efectos fotorefractivos degradativos siendo limitante para su aplicación potencial y los compuestos orgánicos han demostrado tener versatilidad de modificación en su estructura, alta susceptibilidad y respuesta rápida, por lo que últimamente se ha visto un aumento en el estudio de polímeros con propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden.

Los materiales orgánicos con propiedad óptica no lineal (ONL) son compuestos altamente conjugados y polares que al ser irradiados con luz láser, el material se polariza por absorción de fotones consecuentemente cambiando las propiedades ópticas del material (índice de refracción) y los fotones absorbidos se generan como una nueva luz del doble o triple de frecuencia.

Se sabe que los colorantes polares que tienen grupos donadores y aceptores de electrones poseen la propiedad óptica no lineal de segundo orden (2-NLO), por lo que existen muchos trabajos de investigación de polímeros que contienen colorantes en su cadena lateral para su posible aplicación en tecnología fotónica [1,2,3]. Sin embargo debido a varios factores no se ha llegado a obtener aquel que satisfaga los requerimientos para su aplicación. Uno de los factores aun no considerados fue publicado recientemente por el Dr. Ogawa y colaboradores quienes encontraron que además del grupo cromóforo es importante la cadena polimérica [4,5].

La mayoría de los trabajos reportados emplean colorantes del tipo azo, sin embargo estos sufren la transformación de trans a cis, por irradiación de luz UV, lo



cual no es bueno para ciertas aplicaciones tal como polímeros fotorefractivos. En este proyecto de tesis se realizó la síntesis del cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano, que es inerte a la luz UV y no sufre la isomerización de trans a cis.

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de precursores para la síntesis del poli(propargiloxibenzoato) que contiene al cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.

Todos los materiales se caracterizaron utilizando: Espectroscopias de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  espectrometría de masas y UV-visible.

## II. OBJETIVOS

**Objetivo general:** Obtener el poli(propargiloxibenzoato) que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano para su posible aplicación en ONL de segundo orden.

### Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar el compuesto *p*-iodofenildietanolamina, como precursor para la formación de un nuevo colorante.
- Sintetizar y caracterizar el cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano, como nuevo colorante polar altamente conjugado.
- Síntesis y caracterización del monómero bisacetilénico a través de la inserción del cromóforo previamente sintetizado, al cloruro de *p*-propargiloxibenzoílo.
- Obtención y caracterización del polímero.

### III. ANTECEDENTES.

#### III.1. Los Polímeros <sup>1,2</sup>

La materia está constituida por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros.

Los polímeros se producen por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, algunas más se asemejan a las escaleras de mano y otras son como redes tridimensionales.

Existen polímeros naturales de gran significado comercial como el algodón, formado por fibras de celulosa. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de muchas plantas, y se emplea para hacer telas y papel. La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nylon. La lana, proteína del pelo de la oveja, es otro ejemplo.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son sintéticos con propiedades y aplicaciones muy variadas.

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen.

Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Estas estructuras se llaman *unidades estructurales*. La longitud de las cadenas sería una función del número  $n$  que se llama *grado de polimerización*. El peso molecular del polímero es  $n$  multiplicado por el peso molecular de la unidad estructural.

Una de las características de los polímeros es que son mezclas de cadenas de diferentes tamaños y, en consecuencia, tanto  $n$  como el peso molecular son promedios.

### **III.2. Colorantes**<sup>3,4,5</sup>

Los colorantes (o materiales para teñir) suelen ser compuestos orgánicos que sirven para dar color a diversas sustancias, entre otras las siguientes: fibras animales, vegetales o sintéticas (tales como lana, seda, algodón, lino, rayón, nylon, papel, cuero o pieles), u otros materiales (como aceites, ceras, caucho o plásticos; colores para alimentos, medicamentos y cosméticos; fotografía en colores).

Un compuesto orgánico tiene color cuando absorbe luz de una o más frecuencias en la región visible de 4000 a 7500 Å. de longitud de onda. Según la teoría clásica de Witt acerca de los colorantes, propuesta en 1876, los grupos que producen color en compuestos orgánicos se llaman **cromóforos** (del griego "portador de color"), y otros grupos que modifican el color producidos por estos cromóforos y que en muchos casos dan a la molécula afinidad para las fibras se denominan auxocromos (del griego "aumento de color").

Según la teoría moderna, por lo general se relaciona el color con el concepto de conjugación y resonancia, se atribuye la absorción intensa de luz a un cromóforo que hay en la molécula y a la posibilidad de resonancia entre dos o más estructuras equivalentes, lo que de ordinario se logra o intensifica por medio de la introducción de auxocromos.

#### **III.2.1. Clasificación de colorantes**

Los colorantes se pueden clasificar por su estructura química, por el método de aplicación (con mordiente, colorantes de tina) o por su utilización.

La clasificación por estructura química se funda en las teorías clásicas del color y el concepto de grupos cromóforos, modificados en algunos casos por el tipo de sistemas de anillos orgánicos en la molécula.

Los colorantes azoicos forman la clase más numerosa y de más variadas aplicaciones de todos los colorantes. Todas las sustancias orgánicas tienen bandas de absorción en alguna parte del espectro.

Las bandas de absorción de muchos compuestos químicos orgánicos están en la zona ultravioleta; las de los colorantes están en la zona visible.

Los colorantes azoicos más sencillos suelen ser amarillos. Cuando esos colorantes sufren ciertos cambios químicos, como por sustitución, el color puede variar del amarillo al rojo (**batocrómicos**), al violeta y al azul (**hipsocrómicos**).

<b>Luz absorbida</b>	<b>Luz reflejada o color visible</b>		
Violeta	Amarillo-verdoso	↓	↑
Azul	Amarillo		
Azul de cianina	Anaranjado		
Azul-verde	Rojo		
Verde	Púrpura		
Verde-amarillo	Violeta		
Amarillo	Azul		
Anaranjado	Azul de cianina		
Rojo	Verde-azulado		
Púrpura	Verde		

Efecto batocrómico  
(intensificación del tono)

Efecto hiposocrómico  
(aclaración del tono)

Según la teoría moderna, el color intenso es el resultado de la resonancia entre dos (o a veces más) estructuras equivalentes o casi equivalentes que se diferencian mucho en la situación de una carga eléctrica; esto es: que los átomos auxocrómicos están separados por una cadena conjugada bastante larga.

En los colorantes azoicos, puede servir de ejemplo de resonancia el ion de p-aminoazobenceno:



Se supone que la función del auxocromo es introducir la posibilidad de la resonancia. Los átomos de nitrógeno y oxígeno son importantes en los colorantes porque producen momentos eléctricos grandes y, por consiguiente, la resonancia tiene un efecto mayor.

En general, la introducción de un grupo amino favorece la producción de un efecto batocrómico más intenso que la de un hidroxilo correspondiente.

Alrededor de la década de 1920, algunos químicos comenzaron a investigar la estructura química de los colorantes con respecto no solo a la percepción visual del color, sino también relacionando sus espectros, en particular con las longitudes de onda de máxima absorción en el intervalo visible.

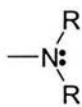
### III.2.2. Colorantes con grupos donador aceptor

Como se mencionó anteriormente, basados en el modelo de Witt, la gran mayoría de los colorantes orgánicos pueden ser vistos como un sistema de cromóforos conjugados, al cual se le unen grupos donadores y aceptores de electrones. En estas estructuras, se debe procurar desplazar las absorciones del ultravioleta al visible al disminuir la frecuencia.

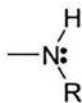
Esto puede ser posible incrementando el tamaño del sistema conjugado, extendiendo directamente el tamaño del cromóforo o agregando donadores o aceptores que posteriormente lo incrementarán, ya sea por conjugación directa o al incluir orbitales p de no enlace orientados de tal forma de que puedan interactuar fuertemente con el sistema.

Algunos de los grupos más importantes se muestran en la siguiente tabla y se encuentra acomodados en orden aproximado de efectividad, siendo el primero el que provoca el desplazamiento batocrómico más intenso.

### Grupos donadores



Amina terciaria



Amina secundaria



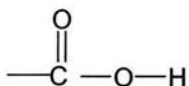
Amina primaria



Alcóxido



Hidróxido

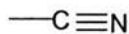


Ácido carboxílico

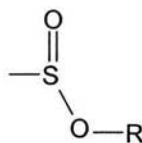
### Grupos aceptores



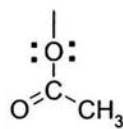
Nitro



Ciano



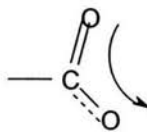
Sulfenato



Acetato



Nitroso



Carboxilato

### III.3. Cromóforos.

La función del cromóforo es llevar la absorción de luz de la molécula a la parte visible del espectro; esto da como resultado la percepción de color producida por la reflexión de la luz no absorbida.

Witt dio el nombre de cromógeno a la molécula que contiene uno o varios cromóforos. Según Witt, las funciones de un auxocromo, por lo general un grupo

que forma sales son dar al cromógeno suficiente afinidad por la fibra para convertirse en un colorante y también intensificar el color. Los grupos auxocrómicos más importantes son:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  y grupos afines.

En la siguiente tabla se da una lista de los cromóforos orgánicos<sup>6</sup> comunes y de la localización aproximada de sus máximos de absorción.

Tipo de Cromóforo	Ejemplo	Disolvente	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$	transición
Alqueno	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	n-Heptano	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alquino	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	n-Heptano	178	10000	$\pi \rightarrow \pi$
			196	2000	—
			225	160	—
Carbonilo	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	n-Hexano	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
Carbonilo	$\text{CH}_3\text{COH}$	n-Hexano	180	elevada	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carbonilo	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amida	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	Agua	214	60	$n \rightarrow \pi$
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi$
Nitro	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	Isooctano	280	22	$n \rightarrow \pi$
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Etiliéter	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxano	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

### III.3.1. Cromóforos en tecnología fotónica.

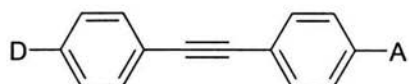
El desarrollo en la comunicación óptica ha crecido enormemente en el campo de óptica no lineal y los materiales inorgánicos y orgánicos han sido el foco de atención de esta aplicación no lineal. Sin embargo los materiales inorgánicos tienen la desventaja de respuesta lenta, alta absorción y efectos foto refractivos degradativos siendo limitante para su aplicación potencial.

Por otro lado los compuestos orgánicos han demostrado tener versatilidad de modificación en su estructura, alta susceptibilidad y respuesta rápida, por lo que se ha visto un aumento en el estudio de polímeros con propiedades ópticas no lineales de segundo orden.

Este tipo de materiales presentan en su cadena lateral colorantes polares que cuando se irradian por una luz láser, el material se polariza y consecuentemente cambia el índice de refracción. Los fotones absorbidos se generan como una luz con doble frecuencia. Esta propiedad se utiliza para construir dispositivos fotónicos tal como guía de onda.

### III.3.2. Tolanos.

Dentro de los grupos cromóforos están los tolano, que son moléculas planas con alta conjugación. La fórmula general del tolano es:



Estos son inertes a la luz UV mientras que los azobencenos sufren la transformación de trans a cis, y esto no es bueno para ciertas aplicaciones tal como polímeros fotorefractivos.

En la década de 1970, se encontró un uso interesante de estos materiales como cristales líquidos, se estudiaron sus propiedades térmicas y rutas sintéticas [6,7].



El primer reporte de un derivado de toloano disustituido con propiedades de 2-NLO fue el 4-metoxi-4'-nitrotolano, sintetizado en 1987 por Kurihara, tabei y Kaino [8], quienes descubrieron el uso de éste material como activador del fenómeno de la generación del segundo armónico (SGH), con respuestas muy eficientes.

### III.4. Óptica no lineal (ONL) <sup>7-11</sup>

La óptica no lineal (ONL) estudia los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material por la presencia de luz. En general sólo la luz láser es lo suficientemente intensa para modificar las propiedades ópticas de un sistema material.

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

$$\text{Polarización} = \mu = \alpha E$$

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

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

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

Aquí, **P** es la polarización electrónica, **E** es el campo eléctrico aplicado,  $\alpha$  es la polarizabilidad lineal,  $\beta$  es la hiperpolarizabilidad cuadrática y  $\gamma$  la hiperpolarizabilidad cúbica. Los términos siguientes a  $\alpha E$  son no lineales en **E** y dan lugar a efectos de ONL.

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

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

Donde las susceptibilidades macroscópicas  $\chi^{(n)}$  se relacionan con los correspondientes términos moleculares,  $\alpha, \beta, \gamma$ , etc., y la polarización inducida en un medio lineal por un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  sería  $\chi^{(1)} \mathbf{E}$

Muchas moléculas que presentan propiedades ONL de segundo orden son colorantes orgánicos, razón por la cual a las moléculas con éstas propiedades se les denomina cromóforos.

El cromóforo que se sintetizó puede presentar propiedades que conduzcan a un efecto optoelectrónico, llamado **duplicación de frecuencia óptica o generación del segundo armónico (SGH second-harmonic generation)**.

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



En la figura anterior se muestra la generación del segundo armónico en una película de un material con propiedades de ONL de 2º orden.

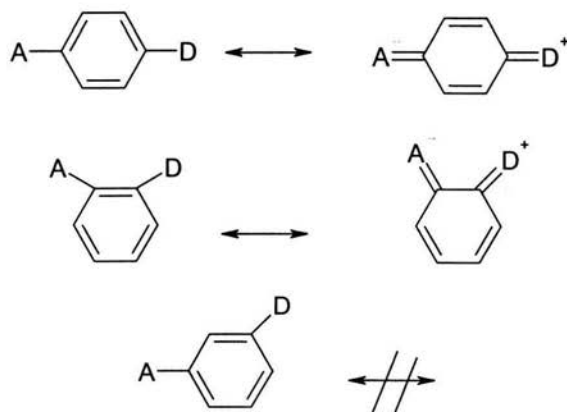
Como caso particular, cabe mencionar que los polímeros presentan una gran eficiencia del efecto de SGH, es necesario que las cadenas poliméricas se encuentren entrecruzadas, y las moléculas de los cromóforos injertadas estén alineadas de una forma no centrosimétrica por la acción de un campo eléctrico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

polarización (temperaturas superiores a la Temperatura de transición vítrea  $T_g$  del polímero).

### III.4.1. Relaciones propiedad-estructura.

Se han estudiado las influencias que ejercen los distintos parámetros estructurales sobre la hiperpolarizabilidad. Como es la posición relativa de los grupos dador (D) y aceptor (A) en anillos aromáticos.

En el estudio realizado en anillos aromáticos sustituidos con grupos A y D en distintas posiciones relativas, se produce un mayor aumento del valor de  $\beta$  cuando los sustituyentes se encuentran en posiciones relativas orto (1,2) y para (1,4), ya que es donde se produce una interacción resonante de transferencia de carga, siendo en la posición para donde se produce el mayor valor de  $\beta$ ; en posición meta (1,3), no se puede producir esta interacción, por lo que presenta el menor valor de  $\beta$ .




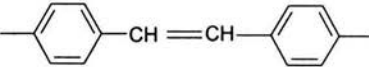
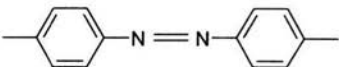
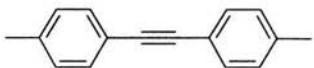
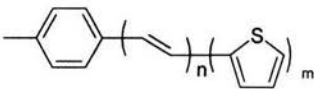
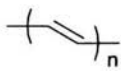
### III.4.2. Longitud del sistema $\pi$

En general, cuanto mayor longitud tenga el sistema  $\pi$  se produce un mayor aumento de  $\beta$ , llegando un máximo en el que al aumentar la longitud de la

cadena, el valor de  $\beta$  disminuye. Esto se debe a que al aumentar el número de eslabones de la cadena, ésta se pliega con lo que se reduce la eficiencia de la conjugación  $\pi$ . Se ha visto que las unidades de etilenilo (-CH=CH-) son mejores transmisores de carga entre los grupos dador y aceptor que los anillos de fenilo; en una molécula con 10 átomos de carbono entre el donador y el aceptor hay un menor número de  $\beta$  que una molécula con sólo 8 átomos de carbono. También se ha comprobado que al cambiar el anillo de fenilo por un anillo de tiofeno se produce un aumento de  $\beta$  debido a la participación de los orbitales d, a la fácil polarización de los electrones en el átomo de azufre, y a su menor carácter aromático. Además se observó que el cambio de un enlace doble, por un enlace triple o por un enlace (-C=N-), hace disminuir el valor de  $\beta$ .

En la siguiente tabla se muestran las categorías de moléculas orgánicas con propiedades de ONL de 2<sup>o</sup> orden

### Sistemas con enlace $\pi$

Bencenos	
Estilbencenos	
Azo-bencenos	
Tolanos	
Fenil tiofenos	
Polienos	

### III.4.3. Moléculas orgánicas con propiedades de ONL. <sup>11-14</sup>

Todos los efectos de ONL de 2º orden se presentan solamente en materiales sin simetría, por lo que al diseñar nuevos compuestos con estas propiedades, se debe comenzar por la síntesis de moléculas con altos valores de hiperpolarizabilidad cuadrática o de 1er orden  $\beta$ , sólo posibles en estructuras sin simetría, con un alto grado de deslocalización electrónica.

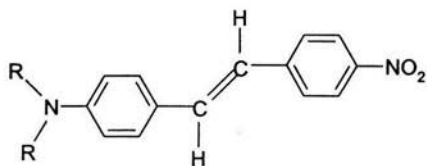
Por otra parte, el diseño básico de moléculas con propiedades de ONL está basado en sistemas con enlaces  $\pi$  conjugados, los cuales se caracterizan por tener regiones de distribución electrónica de carga deslocalizadas. Esta deslocalización permite una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula.

La distribución electrónica puede ser modificada por la adición de sustituyentes a ambos lados del sistema de enlaces  $\pi$ . El grado de la redistribución es medido por el momento dipolar  $\mu$  y la facilidad con que ésta se da ante la presencia de un campo eléctrico externo aplicado, se mide con la hiperpolarizabilidad  $\beta$ .

El carácter óptico no lineal de las moléculas orgánicas puede aumentarse al incrementarse la longitud de conjugación y por el uso y localización apropiados de grupos aceptores y donadores de electrones.

La estructura más común de los cromóforos orgánicos con propiedades de ONL de 2º orden es la siguiente: [Donador de electrones]-[Sistema central con electrones  $\pi$  conjugados]-[Aceptor de electrones].

Como ejemplo simple, se puede representar una molécula polar, tal como el 4-(N,N-dialquilamino)-4' nitroestilbeno, donde R = Alquilo.

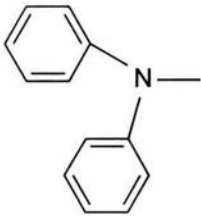
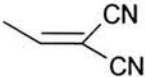
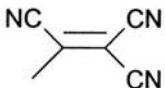


En ésta molécula, los dos anillos aromáticos. El doble enlace C=C y los electrones polarizados proporcionan el sistema  $\pi$  conjugado, el grupo dialquilamino actúa como donador y el grupo nitro como aceptor de electrones.

Durante la década de 1980 y en años siguientes, los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad se enfocaron en encontrar grupos donadores y aceptores más fuertes y en incrementar la longitud del segmento conector  $\pi$ .

### III.4.4. Influencias de los grupos donadores y aceptores

Cuanta mayor capacidad donadora tengan los grupos electrodonadores (D:  $\text{NR}_2 > \text{NH}_2 > \text{OR} > \text{R} > \text{H}$ ) y electroaceptores (A:  $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{COR}$ ) mayor aumento de  $\beta$ .

Donadores de electrones		Aceptores de electrones	
Amino	$\text{H}_2\text{N}-$	Nitro	$-\text{NO}_2$
Dialquilamino	$\text{R}_2\text{N}-$	Ciano	$-\text{CN}$
Difenilamino		Dicianoetenil	
Metoxi	$\text{OCH}_3-$	Tricianoetenil	

Las moléculas que contienen al mismo tiempo grupos funcionales tanto donadores como aceptores de electrones, los cuales se interrelacionan fuertemente a través de una estructura molecular conjugada, presentan una variedad de propiedades estructurales y electrónicas poco comunes.

Desde un punto de vista estructural, la existencia de ambos grupos donador-aceptor en la misma molécula da como resultado una redistribución de carga debida a una excitación óptica (transiciones de transferencia de carga intramolecular), del donador al aceptor, provocando cambios sustanciales de la estructura molecular, a su vez que afectan la estructura electrónica. Esta redistribución súbita de carga en el estado excitado produce grandes momentos dipolares, los cuales generan la mayoría de los efectos espectroscópicos lineales y no lineales más interesantes.

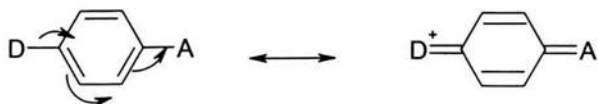
Las moléculas conjugadas que poseen fuertes transiciones de transferencia de carga intramolecular presentan hiperpolarizabilidades moleculares de primer orden con valores muy altos, los cuales si se encuentran en un ambiente molecular adecuado (sin simetría), puede resultar en el fenómeno de SGH.

En las moléculas orgánicas el grado de dislocación es afectado por la hibridación, el grado de acoplamiento y el número de orbitales (y de electrones) en los sistemas de interés; se ha observado también que las moléculas con bandas de absorción intensas de baja energía tienden a ser altamente polarizables, así como otros materiales con pequeñas diferencias de energía entre los orbitales HOMO y LUMO.

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



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



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

Como resultado de éste mecanismo físico, debido a la gran facilidad de desplazamiento de la densidad electrónica del donador al aceptor y viceversa, obtenemos una respuesta electrónica asimétrica (no lineal) de la polarización a la aplicación de un campo, en contraste con la respuesta electrónica lineal de moléculas centrosimétricas.

### **III.4.5. Funcionalización en polímeros** <sup>13,14,15-20</sup>

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

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

Se han estudiado tres formas principales de polímeros para aplicación en ONL de 2º orden: A) polímeros transparentes (incluidos cristales líquidos poliméricos) con agregados de moléculas que poseen actividad de ONL sin que exista unión química, es decir, materiales del tipo receptor-huésped; B) polímeros funcionalizados covalentemente con cromóforos que poseen actividad de ONL, tanto en sistemas de cadena lateral (cromóforos colgantes) o con los cromóforos incluidos en cadena principal y; C) polímeros con cromóforos unidos covalentemente y entrecruzados después de la polarización eléctrica.



El segundo tipo presenta una mejor estabilidad de la actividad de ONL que el primero y una densidad mayor de cromóforos en el polímero, pero se ha encontrado que los sistemas entrecruzados presentan una estabilidad mucho mayor que los dos primeros tipos.

#### **III.4.6. Aplicaciones** <sup>7,21-24</sup>

El desarrollo de materiales cristalinos con propiedades ONL de segundo orden ha llevado un gran esfuerzo que hasta la fecha no ha sido recompensado. En este momento estos materiales son poco utilizados debido a la baja calidad de los cristales obtenidos y la inestabilidad medioambiental.

Las superficies cristalinas están compuestas por pequeñas moléculas con relativamente alta presión de vapor y tienden a deteriorarse rápidamente. Otra desventaja se relaciona con su transparencia.

La principal motivación para el desarrollo de éstos materiales se relaciona con la eficiencia para el doblado de láseres de diodo en la región espectral de 830 nm, muy pocos cromóforos aromáticos sustituidos con fuertes grupos dador-aceptor tienen la suficiente transparencia a la frecuencia del segundo armónico para poder ser utilizados.

Otro aspecto es la absorción óptica de los enlaces C-H, que puede causar el calentamiento del material y la degradación del dispositivo.

Otra área de interés de estos materiales está en su utilización en guías de ondas planas y corazones de fibra óptica, ya que sus altos coeficientes no lineales unidos a la energía de confinamiento a lo largo de la fibra óptica les hace unos materiales prometedores.

Aunque se han desarrollado procesos para el crecimiento de los cristales con estos formatos, no se ha conseguido la correcta orientación del cristal en el formato de guía de onda plana. No obstante hay que apuntar que han sido realizados pocos ensayos.

En un principio los procesos ONL se aplicaban para obtener nuevas longitudes de onda de luz láser, permitiendo, por ejemplo, la conversión de luz láser del IR cercano (830 nm) en luz azul intensa (415 nm).

Usando los fenómenos ONL se pueden fabricar diversos dispositivos tales como mezcladores de frecuencia, que pueden actuar como nuevas fuentes de luz o como esquemas de amplificación; moduladores de luz para controlar la fase o amplitud del rayo de luz, y otros muchos dispositivos como interruptores ópticos, dispositivos lógicos, limitadores ópticos, así como numerosos medios para procesar el contenido de la información.

Los sistemas orgánicos con propiedades de óptica no lineal tienen aplicaciones interesantes en óptica, semiconductores, telecomunicaciones y otras industrias.

Entre los dispositivos que se pueden fabricar se encuentran los interruptores ópticos, dobladores de frecuencia y pantallas para visualizar información. Los polímeros que pueden ser utilizados en estos instrumentos corresponden a los injertados con cromóforos que presentan propiedades de ONL de 2º orden.

Estos materiales tienen varias ventajas sobre los compuestos inorgánicos, incluyendo estabilidad física y química, bajo costo, facilidad de procesamiento, posibilidad de cubrir grandes superficies manteniendo las propiedades a nivel molecular y, una de las más importantes, facilidad de modificación o ajuste de las propiedades ópticas (índice de refracción, transparencia, no linealidad óptica) basados en la versatilidad de la ingeniería molecular.

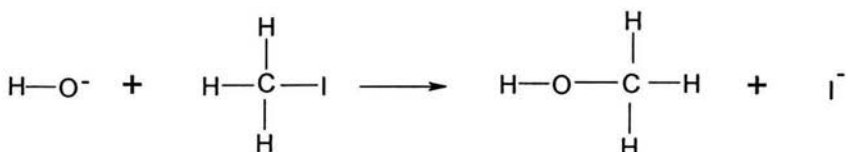
### **III.5. Métodos de Síntesis.**

#### **III.5.1. Sustitución Nucleofílica de Segundo Orden: La Reacción $S_N2$ .<sup>25</sup>**

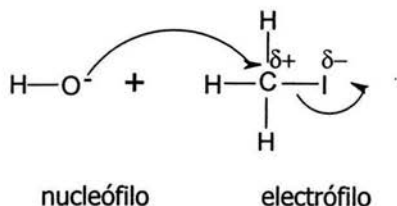
Una sustitución nucleofílica tiene la forma general



En donde Nuc: es el nucleófilo y X: es el ion halogenuro saliente. Tenemos como ejemplo la reacción del yoduro de metilo (CH<sub>3</sub>I) con el hidróxido de potasio. El producto es alcohol metílico.



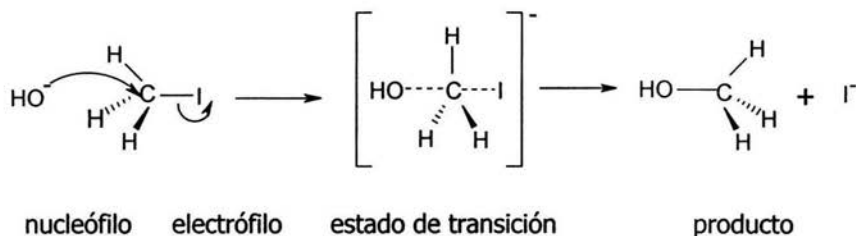
El ion hidroxilo es el nucleófilo y yoduro de metilo el electrófilo en esta sustitución. El hidroxilo es un buen nucleófilo (donador de un par de electrones) porque el átomo de oxígeno tiene pares no compartidos de electrones y una carga negativa. El átomo de carbono del yoduro de metilo es electrofílico porque está enlazado a un átomo de yodo electronegativo. La densidad electrónica se desplaza del carbono a causa del átomo de halógeno, dando a ese átomo una carga parcial positiva. La carga negativa del ion hidroxilo es atraída hacia esta carga parcial positiva



El ion hidroxilo ataca al átomo de carbono electrofílico donando un par de electrones para formar un nuevo enlace; en general, se dice que los nucleófilos atacan a los electrófilos y no a la inversa. Las flechas se emplean para indicar el movimiento de pares de electrones, desde el nucleófilo rico en electrones hasta el átomo de carbono deficiente en electrones del electrófilo. El carbono solo puede

admitir ocho electrones en su capa de valencia, y por tanto, el enlace carbonoyodo debe comenzar a romperse cuando el enlace carbono-oxígeno se comience a formar. El ion yoduro es el **grupo saliente**; sale con el par de electrones que estaban enlazándolo al átomo de carbono.

El mecanismo siguiente muestra el ataque por el nucleófilo (hidróxido), el estado de transición, y la salida del grupo saliente (yoduro).



La reacción del yoduro de metilo con el ion hidróxido es una **reacción concertada**, que ocurre en un solo paso, pues los enlaces se rompen y forman al mismo tiempo. La estructura entre paréntesis cuadrados es un estado de transición, un punto de máxima energía más que un intermediario. En este estado de transición, el enlace con el nucleófilo (hidróxido) se forma parcialmente, y el enlace con el grupo saliente (yoduro) se rompe parcialmente. Recuerde que un estado de transición no es una molécula discreta que se pueda aislar; sólo existe durante un instante.

Esta situación nucleofílica en un paso es un ejemplo del **mecanismo S<sub>N</sub>2**. La abreviatura quiere decir sustitución nucleofílica bimolecular.

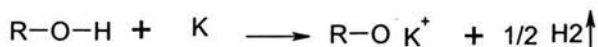
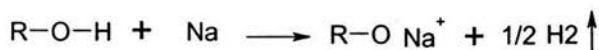
El término bimolecular significa que el estado de transición del paso que determina la velocidad (en ésta reacción el único paso) implica la colisión de dos moléculas. La mayor parte de las reacciones bimoleculares tienen ecuaciones de velocidad de segundo orden general.

Para estudiar el mecanismo de una sustitución nucleofílica, con frecuencia se atiende al producto para ver si se ha presentado una inversión de la configuración.

Si ha ocurrido, el mecanismo  $S_N2$  es una buena posibilidad, especialmente si la cinética de la reacción es de segundo orden. En muchos casos es difícil o imposible determinar si ha habido una inversión. La reacción del yoduro de metilo con el ion hidróxido da el mismo producto si la configuración se invierte o se retienen. En estos casos se emplean la cinética y otras evidencias para ayudar a determinar el mecanismo de la reacción.

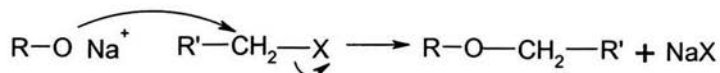
### III.5.2. Síntesis de Williamson. <sup>26</sup>

El protón de un hidroxilo se puede eliminar de un alcohol por reducción con un metal "activo" como sodio o potasio. Esta reacción genera una sal de sodio o de potasio de un **ion alcóxido** e hidrógeno gaseoso.



El ion alcóxido es un nucleófilo fuerte y también una base potente. A diferencia del alcohol mismo, el ion alcóxido reacciona con los halogenuros de alquilo y tosilato primarios para formar ésteres.

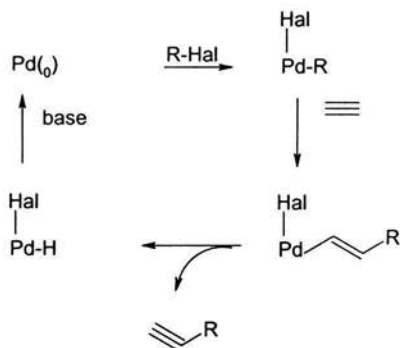
A esta reacción general se le llama. **Síntesis de Williamson para éteres**. Esta síntesis es un desplazamiento  $S_N2$ , y el halogenuro de alquilo (o tosilato) debe ser primario para que no se estorbe el ataque por la parte posterior de la molécula. Si el halogenuro de alquilo no es primario, por lo general resulta una eliminación.



### III.5.3. Reacción de Sonogashira. <sup>27-33</sup>

Desde el punto de vista del acetileno, una inserción de éste en un enlace M-R es una carbometalación del acetileno por el grupo M-R. Las reacciones de inserción más importantes implican la participación de acetilenos. Un ejemplo característico

de la inserción de acetilenos es la reacción de Sonogashira, en la que el acetileno se inserta en un enlace Pd-R. El complejo de alquilo resultante sufre una eliminación-β generando el siguiente producto.



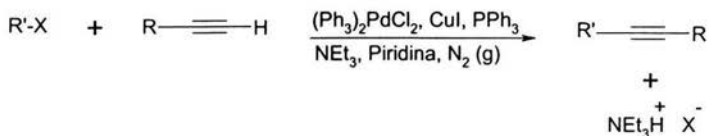
Obviamente, el grupo R inicial debe ser estable frente a la eliminación-β, por lo que la reacción se limita a arilos, vinilos y alilos.

Cassar y Heck reportaron independientemente la sustitución de un hidrógeno acetilénico por iodoarenos o bromoalquenos utilizando diversos catalizadores de paladio (II).

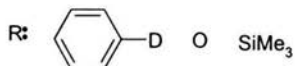
Kenkichi Sonogashira, Yasuo Tohda, y Nobue Hagihara presentaron la misma sustitución con el catalizador de bicloruro de bis(trifenilfosfina) de paladio (II):  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ , y agregaron un cocatalizador: yoduro de cobre (CuI) y aminas como disolvente.

En años más recientes, Stiegman, Poetsch y Xu, reportaron la síntesis exitosa de tolanos basándose en éste método.

Se puede decir que ésta reacción ha sido utilizada por mucho tiempo y aunque el mecanismo no ha sido estudiado satisfactoriamente, una posible propuesta por Hagiilhara es la siguiente **Reacción General:**



X: Br, I



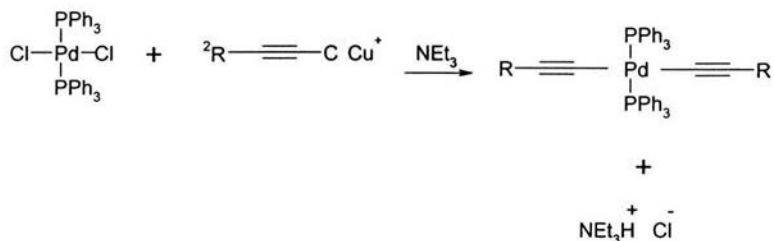
### Paso I:

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



### Paso II:

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



### Paso III:

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



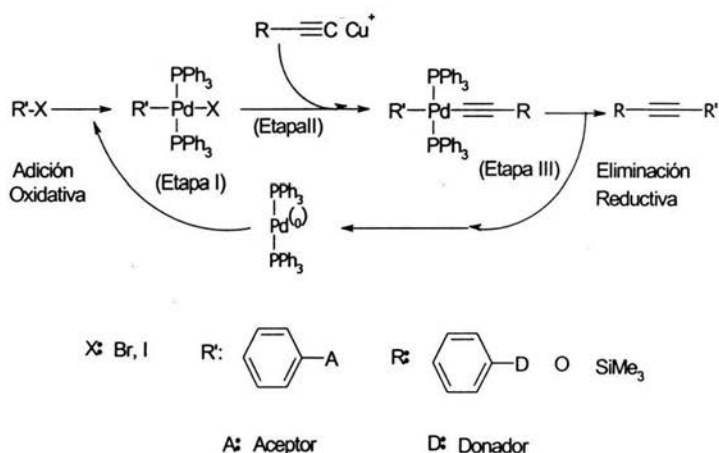
#### Paso IV: Ciclo catalítico.

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

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

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

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



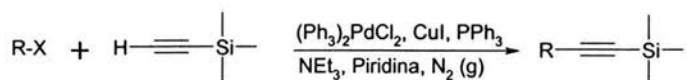
#### III.5.4. Protección de grupos acetilénicos. <sup>34-36</sup>

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



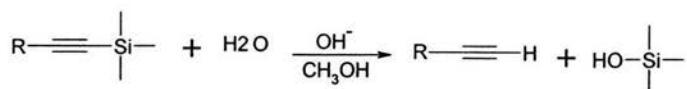
Un grupo protector muy útil es un derivado de trialquilsilil ( $R'SiR_3$ ). Anteriormente se utilizaba la reacción de sustitución de un derivado de Grignard del acetileno ( $R'C\equiv CMgX$ ) con un halogenuro de trialquilsilil ( $R_3SiY$ ) para formar el acetileno protegido ( $R'C\equiv CSiR_3$ ).

Una alternativa más sencilla, propuesta por Hagihara y Austin, es el uso de la reacción de Sonogashira de un ioduro o bromuro de arilo con trimetilsililacetileno (TMSA). En ésta reacción el grupo acetilénico  $C\equiv C$  está protegido desde un inicio, aunque más costosa, es ventajosa para la síntesis de acetilenos asimétricos.



### III.5.5. Desprotección de (feniletinil) silanos. <sup>37-38</sup>

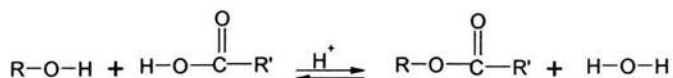
Una vez que se ha logrado la síntesis de un acetileno  $C\equiv C$  protegido con TMSA, es necesaria la desprotección para formar un acetileno terminal. Gilman, Brook y Millar llevaron a cabo un estudio semicuantitativo de la desprotección de derivados de feniletinilos del grupo silil con el uso de KOH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



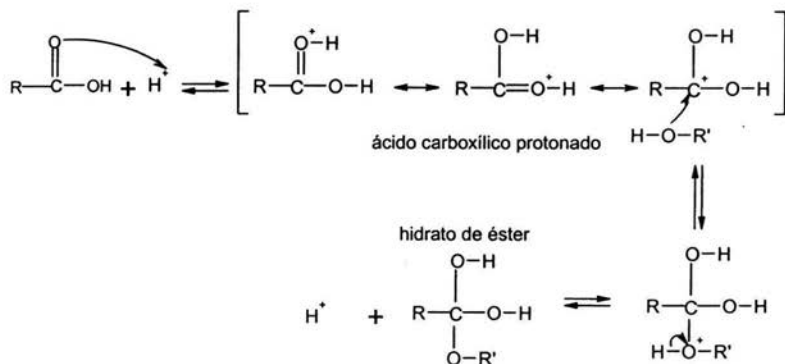


### III.5.7. Esterificación de alcoholes. <sup>40</sup>

Aunque hemos empleado varias veces los ésteres tosilato, el término *éster* normalmente se aplica a un éster de un ácido carboxílico. Si se sustituye al grupo -OH de un ácido carboxílico con el grupo -OR de un alcohol se obtiene un éster carboxílico. La reacción siguiente, que se conoce como **esterificación de Fischer**, indica la relación entre el alcohol y el ácido a la izquierda, y el éster y el agua a la derecha.



Los ácidos carboxílicos se convierten directamente en ésteres mediante la **esterificación de Fischer**, al reaccionar con un alcohol con catálisis ácida. El mecanismo de esterificación de Fischer es una sustitución nucleofílica de acilo, catalizada por ácido, el grupo carbonilo de un ácido carboxílico en contraste con un cloruro de ácido) no es lo suficientemente electrofílico para ser atacado por un alcohol. El catalizador ácido protona al grupo carbonilo y lo activa hacia el ataque nucleofílico. La pérdida de un protón forma el hidrato de un éster.

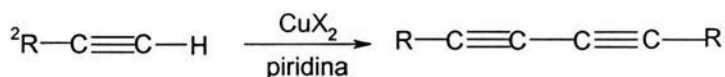


Los ésteres son mucho más estables que los cloruros y anhídridos de ácido; por ejemplo, la mayor parte de los ésteres no reaccionan con agua bajo condiciones neutras. Sin embargo, se hidrolizan bajo condiciones ácidas o básicas.

### Hidrólisis de ésteres

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 impulsa al equilibrio hacia el ácido y el alcohol. La hidrólisis básica de los ésteres, llamada **saponificación**, evita el equilibrio de la esterificación de Fischer. El ion hidróxido ataca al grupo carbonilo para producir un intermediario tetraédrico. El ácido se produce por expulsión de un ion alcóxido, y una rápida transferencia de protones forma el ion carboxilato y el alcohol. Esta transferencia, muy exotérmica, desplaza la saponificación hacia su terminación.

### III.5.8. Acoplamiento oxidativo de Alquinos.<sup>41,42</sup>



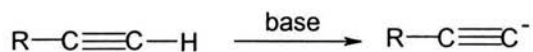
Los alquinos terminales pueden ser acoplados por calentamiento con cantidades estequiométricas de sales de cobre en piridina o una base similar. Esta reacción, la cual produce dienos simétricos con altos rendimientos, es llamada la **reacción de Eglinton**.

La reacción de Eglinton es de campo extenso. Muchos grupos funcionales pueden estar presentes en el alquino. La oxidación es usualmente muy específico para el enlace triple del hidrógeno.

Otro procedimiento común es el uso de cantidades catalíticas de sales de cobre en la presencia de amonio o cloruro de amonio (este método es llamado la **reacción de Glaser**). Atmósfera de Oxígeno o algún otro agente oxidante semejante como

permanganato o peróxido de hidrógeno es requerido en el procedimiento. Este método no es satisfactorio por acoplamiento cíclico.

El mecanismo de la reacción de Eglinton y Glaser probablemente comienza con la pérdida de un protón.



Ya que hay una base presente y el protón del acetileno es ácido. El último paso es probablemente el acoplamiento de dos radicales libres:



Sin embargo como exactamente el carbanión llegó a ser oxidado hasta el radical y la parte que el ion cobre representa (otro que forme la sal de acetileno) son hechas de especulaciones consideradas, y dependen del agente oxidante. Esto se sabe, de la dirección, que el ion cobre puede formar complejo con enlaces triples.

### III.6. Métodos de caracterización. <sup>43-45</sup>

#### III.6.1. Espectroscopía infrarroja.

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrómetro. Esta espectroscopía observa las vibraciones de enlaces y proporciona evidencia de los grupos funcionales presentes, tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo.

Su principal uso es la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presentan espectros complejos en el infrarrojo medio con numerosos máximos y mínimos que resultan útiles al efectuar comparaciones como se observa en el siguiente diagrama (ver pagina siguiente)

La región del espectro IR normal queda comprendida entre 2.5  $\mu$  a 15  $\mu$ , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y 666  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente si se expresa en número de onda.

Características de un espectro.- El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda ( $\mu$ ) o de frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) ante los valores del % de transmitancia (%T).

Región	Intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Intervalo de números de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Intervalo de frecuencias ( $\nu$ ), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12 800 a 4000	$3.8 \cdot 10^{14}$ a $1.2 \cdot 10^{14}$
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	$1.2 \cdot 10^{14}$ a $6.0 \cdot 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6.0 \cdot 10^{12}$ a $3.0 \cdot 10^{11}$
La más utilizada	2.5 a 670	4000 a 670	$1.2 \cdot 10^{14}$ a $2.0 \cdot 10^{13}$

Vibración Molecular. Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. Las vibraciones suceden a valores cuantizados de energía. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de las masas de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos : stretching (estiramiento) y bending (flexión). Las vibraciones stretching son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones bending son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace.

Absorción de Energía. Para que sea posible la absorción de energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella, sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de esa sustancia. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos

enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. La región situada entre 1400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , es de especial utilidad para la identificación de grupos funcionales. Las absorciones que aparecen en ésta zona, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento. La zona situada a la zona de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , es por lo general, compleja, debido a que en ella aparecen vibraciones de alargamiento como de flexión. Cada compuesto tiene una absorción característica en ésta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

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

#### Hidrocarburos

La absorción por alargamiento (stretching) carbono- hidrógeno (C-H), está relacionada a la hibridación del carbono.

$\text{C}_{\text{sp}3}$  --- H (-CH, alcanos) : 2800 – 3000  $\text{cm}^{-1}$

$\text{C}_{\text{sp}2}$  --- H (=CH, alquenos) : 3000 – 3300  $\text{cm}^{-1}$

$\text{C}_{\text{sp}2}$  --- H (=CH, aromático) : 3030  $\text{cm}^{-1}$

$\text{C}_{\text{sp}}$  --- H ( $\equiv$ CH, alquinos) : 3300  $\text{cm}^{-1}$

#### Alcanos

**C-H** Vibración de alargamiento 3000  $\text{cm}^{-1}$  (3.3  $\mu\text{m}$ )

- En alcanos la absorción ocurre a la derecha de 3000  $\text{cm}^{-1}$
- Si un compuesto tiene hidrógenos vinílicos, aromáticos o acetilénicos, la absorción del -CH es a la izquierda de 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

**CH<sub>2</sub>** Los metilenos tienen una absorción característica de 1450-1485  $\text{cm}^{-1}$  (flexión). La banda de 720  $\text{cm}^{-1}$  se presenta cuando hay más de 4 metilenos juntos.

**CH<sub>3</sub>** Los metilos tienen una absorción característica de 1375-1380  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda de  $1380\text{ cm}^{-1}$ , característica de metilos se dobletea cuando hay isopropilos o terbutilos, apareciendo también,  $1380$  doble,  $1170\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$  y  $1380$  doble,  $1255\text{ cm}^{-1}$ ,  $1210\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

#### Alquenos

**=C-H** Vibración de alargamiento (stretching), ocurre a  $3000 - 3300\text{ cm}^{-1}$ .

**C=C** Vibración de alargamiento (stretching) en la región de  $1600-1675\text{ cm}^{-1}$   
a menudo son bandas débiles.

**=C-H** Vibración de flexión (bending) fuera del plano en la región de  $1000 - 650\text{ cm}^{-1}$  ( $10$  a  $15\ \mu$ ).

#### Alquinos

**$\equiv$  C-H** Vibración de alargamiento (stretching), ocurre a  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

**C  $\equiv$  C** Vibración de alargamiento (stretching) cerca de  $2150\text{ cm}^{-1}$ .

La conjugación desplaza el alargamiento C  $\equiv$  C a la derecha.

#### Aromáticos

**= C-H** La absorción por alargamiento es a la izquierda de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ( $3.3\ \mu$ ).

**C-H** Flexión fuera del plano en la región de  $690-900\text{ cm}^{-1}$  ( $11 - 14.5\ \mu$ ), este tipo de absorción permite determinar el tipo de sustitución en el anillo.

**C=C** Existen absorciones que ocurren en pares a  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  y son características de anillo aromático.

#### Alcoholes

**-OH** Vibración de alargamiento, para un alcohol asociado la característica es una banda intensa y ancha en la región de  $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ . Un alcohol monómero da una banda aguda en  $3610-3640\text{ cm}^{-1}$ .

**C-O** Vibración de alargamiento localizada en  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ .

**C-OH** Flexión en el plano en  $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ .

**C-OH** Flexión fuera del plano en  $250-650\text{ cm}^{-1}$ .

#### Aminas

**N-H** Banda de alargamiento en la zona de  $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$ . Las aminas primarias tienen dos bandas.



Las aminas secundarias tienen una banda, a menudo débil.

Las aminas terciarias no tienen banda de alargamiento N-H.

**C-N** La banda de alargamiento es débil y ocurre en la zona de 1000-1350  $\text{cm}^{-1}$ .

**N-H** Banda de flexión (tijera) ocurre en la zona de 1640-1560  $\text{cm}^{-1}$ , banda ancha.

**N-H** Banda de flexión fuera del plano, observable en la zona de 650-900  $\text{cm}^{-1}$ .

### Compuestos Carbonílicos

Los aldehídos, las cetonas, los ácidos carboxílicos y sus derivados dan la banda del carbonilo, este grupo es uno de los que absorben fuertemente en la región del infrarrojo en la zona de 1850-1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Vibraciones de alargamiento de compuestos carbonílicos.

Tipo de compuesto	Posición de la absorción	
	$\text{cm}^{-1}$	$\mu\text{m}$
Aldehído, RCOH	1720-1740	5.75-5.80
Cetona, RCOR	1705-1750	5.70-5.87
Ácido carboxílico, RCOOH	1700-1725	5.80-5.88
Éster, RCOOR	1735-1750	5.71-5.76

En cada caso, R es un grupo saturado y alifático.

### Cetonas

**C=O** Banda de alargamiento aproximadamente a 1715  $\text{cm}^{-1}$ . La conjugación mueve la absorción a la derecha.

### Aldehidos

**C=O** Banda de alargamiento en 1725  $\text{cm}^{-1}$ . La conjugación mueve la absorción a la derecha.

**C-H** Banda de alargamiento del hidrógeno aldehído en 2750  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$ .

### Ácidos

**O-H** Banda de estiramiento, generalmente muy ancha (debido a la asociación por puente de hidrógeno) en la zona 3000-2500  $\text{cm}^{-1}$ , a menudo interfiere con la absorción del C-H.

**C=O** Banda de estiramiento, ancha, en la zona de 1730-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

**C-O** Banda de estiramiento, fuerte, en la zona de 1320-1210  $\text{cm}^{-1}$ .

Ésteres

**C=O** Banda de estiramiento cercana a 1735  $\text{cm}^{-1}$ .

**C-O** Banda de estiramiento, aparecen 2 bandas o más, una más fuerte que las otras, en la zona de 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **III.6.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN $^1\text{H}$ )**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 600 MHz. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos. Además es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una de las técnicas más potentes de las que dispone el químico para la elucidación de estructuras, tanto de especies orgánicas como inorgánicas. Se ha demostrado también su utilidad para la determinación cuantitativa de las especies absorbentes.

#### Descripción cuántica de la NMR.

Para explicar las propiedades de ciertos núcleos, es necesario suponer que giran alrededor de un eje y de este modo tienen la propiedad de *espín*.

Los núcleos con espín tienen un momento angular  $p$ . Además, la componente observable máxima de este momento angular está cuantizada, y debe ser un entero o un semientero múltiplo de  $h/2\pi$ , donde  $h$  es la constante de Planck. El número máximo de componentes de espín, o valores de  $p$  para un núcleo en particular, depende de su número cuántico de espín  $I$ ; se encuentra pues, que un núcleo tendrá  $(2I+1)$  estados discretos.

La componente del momento angular de estos estados en cualquier dirección escogida tendrá los valores de  $I, I-1, I-2, \dots, -I$ . En ausencia de un campo externo los distintos estados tienen energías idénticas.

La interrelación entre el espín nuclear y el momento magnético conduce a una serie de estados cuánticos magnéticos observables  $m$ , dados por

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I$$

De ésta forma, los núcleos que se consideran tienen dos números cuánticos magnéticos,  $m = +1/2$  y  $m = -1/2$ .

En ausencia de un campo magnético, los momentos magnéticos de los protones tienen orientaciones al azar.

Cuando se aplica un campo magnético, cada protón en una muestra asume el estado  $\alpha$  o el estado  $\beta$ . Como el estado de espín  $\alpha$  es de menor energía, hay más protones con espín  $\alpha$  que con espín  $\beta$ .

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

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

$\Delta E$  = diferencia de energía entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$

$h$  = constante de Planck

$H_0$  = intensidad del campo magnético externo

$\gamma$  = relación giromagnética  $26,753 \text{ seg}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$  para un protón

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

### **El desplazamiento químico**

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 llama *desplazamientos químicos*.

**Desplazamiento químico.** 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 ( $\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , 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 absorción intensa.

Los desplazamientos químicos se miden en *partes por millón* (ppm), que es una fracción adimensional del campo total aplicado.

El eje horizontal del espectro de resonancia magnética nuclear está calibrado en hertz. Se puede calcular un desplazamiento químico dividiendo el desplazamiento en hertz entre la frecuencia del espectrómetro en millones de hertz (megahertz, MHz).

$$\text{Desplazamiento químico (ppm)} = \frac{\text{desplazamiento a campo + bajo que el TMS (Hz)}}{\text{Frecuencia total del espectrómetro MHz}}$$

El desplazamiento químico (en ppm) de un protón dado es el mismo, independientemente del campo donde se trabaja y de la frecuencia del espectrómetro. La escala más común de desplazamiento químico es la escala  $\delta$  (delta) que se define a la absorción del tetrametilsilano como a 0.00 ppm de la escala  $\delta$ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala  $\delta$  aumenta hacia los campos menores (hacia la izquierda del espectro). El espectro se calibra tanto en frecuencia como en  $\delta$  ppm. Los protones en ambientes químicos idénticos con la misma protección tienen el mismo desplazamiento químico. A esos protones se les llama **químicamente**

**equivalentes.** Es lo que se quiere decir cuando se usa el término *equivalente* al hablar de espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

#### Áreas bajo los picos.

La superficie bajo un pico es proporcional al número de hidrógenos que originan el pico. Los espectrómetros de resonancia magnética nuclear tienen **integradores** que calculan las áreas relativas de los picos.

En el modo de integración, el instrumento produce una segunda línea que sube cuando se encuentra con un pico. La cantidad que sube la línea de integrador es proporcional al área bajo ese pico.

#### Teoría de desdoblamiento Spin-spin.

Un protón en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear está sujeto tanto al campo magnético externo como al campo inducido por los electrones que lo protegen. Si hay otros protones en el entorno, sus campos magnéticos, aunque pequeños, afectan a la frecuencia de absorción del protón que se está observando. El desdoblamiento spin-spin se explica teniendo en cuenta los spines individuales posibles de los protones magnéticamente acoplados. El desdoblamiento spin-spin es una propiedad recíproca: si un protón desdobla a otro, el segundo protón debe desdoblar al primero.

#### Origen del desdoblamiento spín-spín.

El desdoblamiento de los picos de desplazamiento químico puede explicarse asumiendo que el momento magnético de un núcleo interacciona con los momentos magnéticos de los núcleos adyacentes, provocando así el desdoblamiento de los niveles de energía y por tanto múltiples transiciones. Esta interacción de acoplamiento se cree que se produce a través de una polarización de los spines que se transmite por los electrones de enlace.

#### Regla de N+1

En general, la multiplicidad (número de picos) de una señal está dada por la **regla N+1**: Si N protones equivalentes desdoblan una señal, la señal se desdobla en N+1 picos.

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

#### Rango de acoplamiento magnético.

El acoplamiento magnético que origina el desdoblamiento spin-spin se lleva a cabo principalmente a través de los enlaces de la molécula.

La mayor parte de los ejemplos de desdoblamiento spin-spin implican acoplamiento entre protones que no están separados por más de tres enlaces: por tanto están unidos a átomos de carbono adyacentes (protones vecinales). **La mayor parte del desdoblamiento spin-spin se presenta entre protones de átomos de carbono adyacentes.**

Los protones enlazados al mismo átomo de carbono (protones geminales) pueden desdoblarse entre sí sólo si son equivalentes. En la mayor parte de los casos, los protones en el mismo átomo de carbono son equivalentes y no se desdoblan entre sí.

#### Constantes de acoplamiento.

A la distancia entre los picos de un multiplete (medida en hertz) se le llama la **constante de acoplamiento** entre los protones magnéticamente acoplados. Con frecuencia se simboliza a las constantes de acoplamiento mediante  $J$ , y a la constante de acoplamiento entre  $H^a$  y  $H^b$  se representa mediante  $J_{ab}$ . En espectros complicados con muchos tipos de protones, los grupos de protones vecinos se pueden identificar a veces midiendo sus constantes de acoplamiento.

Los multipletes que tienen la misma constante de acoplamiento pueden deberse a grupos adyacentes de protones que se desdoblan entre sí. El efecto magnético que un protón ejerce sobre otro, depende de la naturaleza de los enlaces que conectan a los protones, pero no de la intensidad del campo magnético externo.

### III.6.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN $^{13}\text{C}$ ).

En muchos aspectos, ésta es complementaria a la  $^1\text{H}$ RMN e infiere la estructura del esqueleto de carbono observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, pero la RMN  $^{13}\text{C}$  determina los entornos magnéticos de los átomos de carbono mismos.

Aproximadamente el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo  $^{12}\text{C}$ . Este isótopo tiene un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tienen spin magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. El isótopo  $^{13}\text{C}$  menos abundante tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un spin magnético de  $1/2$ , igual al del protón.

La mayor parte de las características de la espectroscopia magnética nuclear del  $^{13}\text{C}$  son semejantes a las del  $^1\text{H}$ . Sin embargo, hay algunas diferencias importantes. Frecuencia de operación. La relación giromagnética del  $^{13}\text{C}$  es aproximadamente la cuarta parte de la del protón, y por ello, la frecuencia de resonancia es también la cuarta parte.

Áreas de picos. Las áreas bajo los picos que se obtienen con técnicas de 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. La integración de un espectro de  $^{13}\text{C}$  no da, por consiguiente, relaciones de átomos de carbono confiables.

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

Desacoplamiento del spin del protón. Para simplificar los espectros de  $^{13}\text{C}$ , normalmente se registran empleando **desacoplamiento del spin del protón**, en el que 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 spins rápidamente. Los núcleos de carbono son afectados por un promedio de las combinaciones posibles de estados de spin de los protones. Cada señal de carbono aparece como un pico único, no desdoblado, porque se ha eliminado cualquier desdoblamiento carbono-hidrógeno.

#### **III.6.4. Espectrometría de masas.**

Los espectros de masas se obtienen por conversión de los componentes de una muestra en iones gaseosos que se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa-carga.

La espectrometría de masas es probablemente de entre todas las herramientas analíticas al alcance del científico la de aplicación más general en el sentido que la técnica es capaz de suministrar información sobre (1) la composición cualitativa y cuantitativa tanto de analitos orgánicos como inorgánicos en muestras complejas, (2) las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas. (3) las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras y (4) la estructura y composición de superficies sólidas.

La **espectrometría de masas** proporciona el peso molecular, así como información valiosa acerca de la fórmula molecular, empleando una cantidad muy pequeña de muestra. La espectrometría de masas de alta resolución puede dar una fórmula molecular exacta. El espectro de masas también da información estructural que se puede emplear para confirmar una estructura a la que se llegó a través de RMN o IR.

La espectroscopia implica la absorción (o emisión) de luz en un rango de longitudes de onda. En el espectrómetro de masas, llegan electrones de alta



energía a la muestra, rompiendo las moléculas. Se miden las masas de los fragmentos, y se usa esta información para reconstruir la molécula.

#### El espectrómetro de masas.

Un **espectrómetro de masas** ioniza las moléculas en un alto vacío, clasifica los iones de acuerdo a sus masas, y registra la abundancia de los iones de cada una de las masas.

**Ionización por impacto electrónico.** Cuando un electrón choca con una molécula neutra, puede ionizarla eliminando otro electrón.



El tipo más común de molécula ionizada es el que carece de un electrón, y por lo tanto, tiene una carga positiva y un electrón no apareado. Por consiguiente, el ion es un **radical catión**.

Además de ionizar una molécula, el impacto de un electrón energético la puede romper. Este proceso de **fragmentación** da una mezcla característica de diferentes iones. El catión radical que corresponde a la masa de la molécula original se llama **ion molecular**, y se abrevia  $M^{+}$ . Los iones de menores pesos moleculares se llaman *fragmentos*.

El radio exacto de curvatura del trayecto de un ion depende de su relación carga masa, que se simboliza con **m/z** (o m/e en los libros antiguos). En esta expresión, m es la masa del ion (en uma) y z es su carga en unidades de carga electrónica.

#### El espectro de masas.

En el espectro de masas impreso, todos los valores se redondean al entero más cercano en unidad de masa. A los picos se les asignan intensidades expresadas como porcentajes del pico más intenso, que se llama **pico base**. Note que el pico base no corresponde necesariamente a la masa del ion molecular. Simplemente es el más pronunciado, lo cual facilita que otros picos se expresen como porcentajes.

El pico del ion molecular se observa en la mayor parte de los espectros de masas, lo que significa que al detector llega un número medible de iones moleculares ( $M^{+}$ ) sin fragmentarse. Estos son por lo general las partículas de mayor masa en el

espectro. El valor de  $m/z$  para el ion molecular inmediatamente da el peso molecular del compuesto.

#### Espectrometría de masas de alta resolución.

Es posible la determinación de una fórmula molecular empleando un **espectrómetro de masas de alta resolución**, que usa etapas adicionales de enfoque electrostático o magnético para formar un haz muy preciso y detectar las masas de partículas con una exactitud aproximada de una parte en 20,000. A la masa calculada con varias cifras significativas empleando un espectrómetro de alta resolución se le llama *masa exacta*.

#### **III.6.5. Espectrometría de UV.**

Detecta las transiciones electrónicas de sistemas conjugados y proporcionan información acerca de la longitud y estructura de la parte conjugada de una molécula. La espectroscopia ultravioleta proporciona información más especializada que la infrarroja o la resonancia magnética nuclear, y se emplea con menos frecuencia que las otras técnicas.

Las frecuencias ultravioleta corresponden a longitudes de ondas más cortas y energías mucho mayores que el infrarrojo. La región ultravioleta es un rango de frecuencias cercanas y superiores que el visible. Sus longitudes de onda se dan en nanómetros (nm,  $10^{-9}$  cm), los espectrómetros ultravioleta trabajan en el rango de 200 a 400 nm. Esos espectrómetros frecuentemente se extienden a la región visible (mayor longitud de onda, menor energía y se llaman **espectrómetros ultravioleta visible**). Las energías ultravioleta-visibles corresponden a transiciones electrónicas: la energía necesaria para excitar un electrón de un orbital molecular a otro.

#### Luz ultravioleta y transiciones electrónicas

Las longitudes de onda de luz ultravioleta que una molécula absorbe están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la molécula. Los

enlaces sigma son muy estables, y los electrones en éstos enlaces normalmente no se afectan por longitudes de onda mayores de 200 nm.

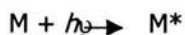
Los enlaces pi tienen electrones que se excitan más fácilmente y pasan a orbitales de mayor energía.

Es más probable que los sistemas conjugados tengan orbitales inferiores vacíos, y las transiciones electrónicas en esos orbitales producen absorciones características en la región ultravioleta. Por ejemplo, el etileno tiene dos orbitales pi: el orbital enlazante ( $\pi$ ) y el orbital antienlazante  $\pi^*$ . El estado fundamental tiene dos electrones en el orbital enlazante y ninguno en el antienlazante. Se puede excitar un electrón desde el orbital enlazante  $\pi$  hasta el antienlazante  $\pi^*$  mediante la absorción de un fotón de luz con la cantidad adecuada de energía.

Se pueden resumir los efectos de la conjugación en la longitud de onda de la absorción ultravioleta enunciando una regla general: Un compuesto que contiene un mayor número de dobles enlaces conjugados, absorbe la luz a mayores longitudes de onda.

### Especies absorbentes

La absorción de radiación ultravioleta o visible por una especie atómica o molecular M se puede considerar que es un proceso en dos etapas, la primera de las cuales implica una excitación electrónica como muestra la ecuación



El producto de la reacción entre M y el fotón  $h\nu$  es una especie electrónicamente excitada que se representa por  $M^*$ .

La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies en estudio. La espectroscopia de absorción molecular es por tanto valiosa para la identificación de los grupos funcionales de una molécula.

Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

#### Especies absorbentes que contienen electrones $\pi$ , $\sigma$ , $\nu$

Las moléculas e iones orgánicos, al igual que gran número de aniones inorgánicos, se incluyen dentro de las especies absorbentes que contienen electrones  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$ . Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética, ya que todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles superiores de energía. Las energías de excitación asociadas a los electrones que forman los enlaces más sencillos son suficientemente elevadas para que la absorción por ellos esté restringida a la región llamada del ultravioleta de vacío ( $\lambda < 185$  nm), donde los componentes de la atmósfera también absorben fuertemente.

Las dificultades experimentales asociadas con el ultravioleta de vacío son significantes; debido a esto, la mayoría de investigaciones espectrofotométricas de compuestos orgánicos utilizan la región de longitudes de onda superiores a 185 nm. La absorción de radiación ultravioleta y visible de longitud de onda larga se restringe a un número limitado de grupos funcionales (llamados **cromóforos**) que contienen los electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

#### Absorción por sistemas aromáticos

Los espectros ultravioletas de los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por tres grupos de bandas que se originan a partir de transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Por ejemplo, el benceno tiene un fuerte pico de absorción a 184 nm ( $\epsilon_{\text{máx}} = 60\,000$ ), una banda más débil, llamada banda  $E_2$ , a 240 nm ( $\epsilon_{\text{máx}} = 7900$ ); y un pico todavía más débil, denominado banda **B**, a 256 ( $\epsilon_{\text{máx}} = 200$ ).

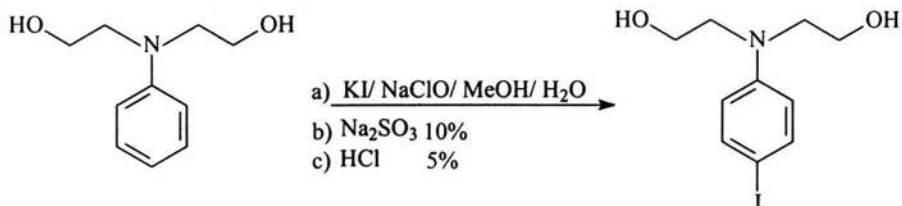
## IV. EXPERIMENTACIÓN

### IV.1. Obtención del *p*-iodofenildietanolamina.

En un vaso de precipitado se colocan 3g (0.01655 moles) de N-fenildietanolamina y 25 ml de metanol, esta mezcla se agita hasta que la materia prima queda disuelta a temperatura ambiente. Posteriormente la reacción se pone en un baño de hielo a una temperatura de 0 a 2°C con agitación constante para agregarle 2.75g (0.0165 moles) de KI disuelta en 25 ml de agua. Posteriormente se añade gota a gota y con la ayuda de un embudo de adición 28.5 ml de NaOCl al 6% (blanqueador comercial) en un período de 75 minutos. Una vez terminado lo anterior se deja agitando por 1 hora a una temperatura de 0 a 2°C, la coloración final de la reacción es amarillo muy claro en forma de precipitado. Posteriormente a la reacción se le agrega gota a gota una solución de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  al 10% ) 20 ml y se deja agitando por 20 minutos, con el objeto de eliminar el exceso de oxidantes . Finalmente se agrega gota a gota una solución de HCl al 5% hasta un pH cercano a 7, la reacción se deja agitando a  $T=0^\circ\text{C}$  durante 5 minutos, la finalidad de agregar el ácido es para neutralizar el medio. Se observa la formación de un sólido verde pastoso, el cual se filtra y se lava con agua helada hasta pH neutro, el sólido se mete a un desecador conectado a una bomba de vacío para secar completamente. La purificación se llevó a cabo en tres pasos:

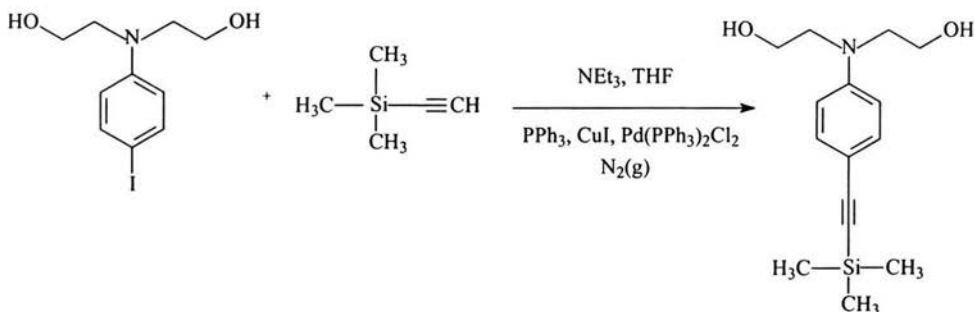
- 1) El sólido se disuelve en 100ml de EtOH y se pone a reflujo con Zn/carbón activado por 1 hora para eliminar la amina oxidada. Se filtra y se destila a presión reducida con el rotaevaporador y se pone a secar en el alto vacío hasta que esté completamente seco.
- 2) El sólido se disuelve en 100 ml de y se pone a reflujo con Zn/carbón activado por 1 hora. Se filtra y se destila a presión reducida con el rotaevaporador y se pone a secar en el alto vacío hasta que esté completamente seco.

3) Por último se lleva a cabo una recristalización del sólido en una mezcla de Hexano-AcOEt 95:5 obteniéndose unos cristales blancos con un p.f. de 72-74°C. Rendimiento del producto puro fue del 80%.



#### IV.2. Obtención del *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno (Reacción de Sonogashira).

En un matraz redondo se disolvieron 16.239g (0.05291 moles) de *p*-iodofenildietanolamina en 86 ml de trietilamina (TEA). Una vez disuelto todo se adicionan los catalizadores: 0.160g ( $6.10 \times 10^{-4}$  moles) de Trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), 0.160g ( $8.40 \times 10^{-4}$  moles) de Yoduro de Cobre ( $\text{CuI}$ ) y por último 0.160g ( $2.28 \times 10^{-4}$  moles) de cloruro de bis trifenilfosfina de paladio (II) [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ]. En seguida se agregan 20.5 ml (0.1450) de Trimetilsililacetileno (TMSA). Esta reacción se realiza en atmósfera de nitrógeno  $\text{N}_2$  (g) y a 40°C durante 20 horas. La reacción pasó de una solución amarilla clara a una amarilla opaca, se monitoreo por cromatografía en capa fina eluyendo con AcOEt. Se filtró a vacío, la sal de amina que se forma se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El líquido madre se evaporó a presión reducida con el rotaevaporador obteniéndose un sólido de color amarillo. La purificación se llevó a cabo por medio de una recristalización con una mezcla de Hexano-AcOEt 90:10, obteniendo unos cristales de color crema en forma de agujas con un p.f. de 96-97°C. Rendimiento del compuesto puro fue del 90%.



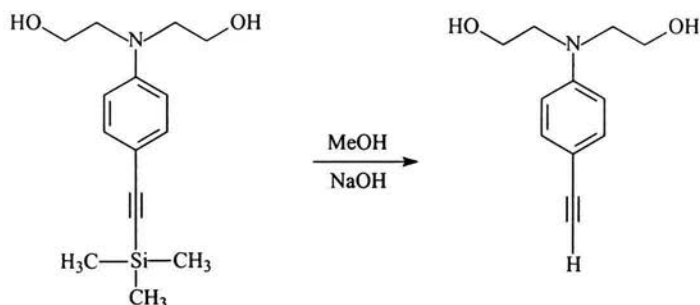
### IV.3. Obtención del *p*-dietanolamino-fenilacetileno.

En un matraz redondo se disuelven 7.284g (0.0263 moles) de *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno en 50 ml de metanol (MeOH). Aparte se prepara una solución básica de Hidróxido de Sodio (NaOH) 0.13g ( $3.7538 \times 10^{-3}$  moles) en 20 ml de MeOH.

Una vez disueltas ambas soluciones, se mezclan. La reacción se realiza en un baño de hielo con agitación constante durante 15 minutos en atmósfera inerte  $N_2(g)$ . La coloración del sistema de reacción paso de amarilla clara a amarilla opaca y se fue monitoreando por IR-FT. Posteriormente se aumentó la temperatura a  $35^{\circ}C$  por un período de 5 horas hasta que ya no se observó nada del acetileno protegido. La reacción se filtró por gravedad y el líquido madre se concentró a presión reducida a  $40^{\circ}C$  con un rotaevaporador. Posteriormente se metió a un baño de hielo para inducir la cristalización, de lo cual se obtuvo un compuesto de color amarillo claro, el cual se lavó con aproximadamente 1L de agua hasta llegar a un  $pH=6$  y se hizo una extracción con cloroformo (150 x 6), la fase orgánica se destiló a presión reducida con un rotaevaporador a  $60^{\circ}C$  y se metió a un desecador para eliminar la presencia del solvente completamente.

La purificación se llevó a cabo por medio de una recristalización con una mezcla de Hexano-AcOEt 90:10, dando como resultado unos cristales de color amarillos

claros en forma de agujas con un p.f. de 115-117<sup>0</sup>C. Rendimiento del compuesto puro fue del 80%.



#### IV.4. Obtención del 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.

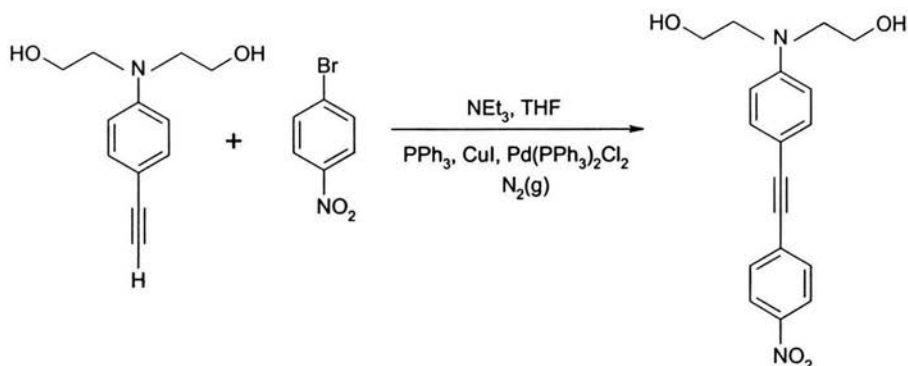
En un matraz redondo se colocan 5.455g (0.0266 moles) de *p*-dietanolamino-fenilacetileno y se disuelve en 70 ml de trietilamina (TEA) y 55 ml de Tetrahidrofurano (THF) como solventes, se añaden 4.3g (0.0236 moles) de *p*-bromonitrobenceno con 20% menos de exceso en cuanto al acetileno terminal. Posteriormente se adicionan los catalizadores: 0.057g ( $2.17 \times 10^{-4}$ ) de Trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), luego 0.069g ( $3.62 \times 10^{-4}$ ) de Yoduro de Cobre (CuI) y por último 0.058g ( $8.26 \times 10^{-5}$ ) de cloruro de bis trifenilfosfina de paladio (II) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. La reacción se realiza en atmósfera de nitrógeno N<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La coloración del sistema pasó de una solución amarilla clara a una amarilla-café; la cual finalmente paso anaranjada. La reacción fue monitoreada por IR-FT y por cromatografía en capa fina eluyendo con AcOEt y se aumentó la temperatura a 35<sup>0</sup>C por un período de 48 horas. La sal de amina formada en la reacción se filtró a vacío, se lavó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

El líquido madre se destiló a presión reducida con un rotaevaporador a 70<sup>0</sup>C y se metió a un desecador para eliminar la presencia del solvente completamente.

La purificación del sólido obtenido se llevó a cabo por medio de un lavado con acetona para quitar la mayor parte de sal de amina y catalizador, luego se lleva a



cabo dos recristalizaciones con Tolueno y por último se lava con hexano para quitar impurezas, dando como resultado unos cristales de color naranja oscuros con un p.f. de 150-153<sup>0</sup>C. Rendimiento del compuesto puro fue del 81%.

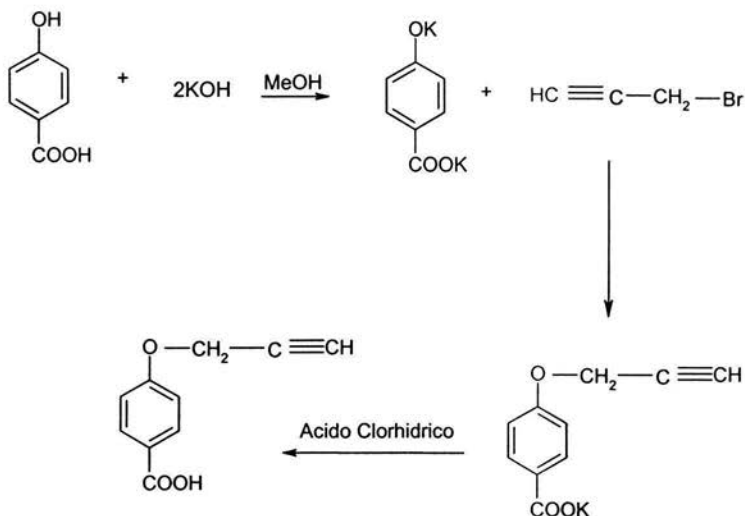


#### IV.5. Obtención del ácido *p*-propargiloxibenzoico.

En un matraz redondo se colocan 20g (0.1449 moles) de ác.*p*-hidroxibenzoico, y se disuelve en 100 ml de metanol como solvente. A su vez se añaden gota a gota 19.5g (0.347 moles) de KOH (20% de exceso) disuelto en metanol. La reacción se realizó en un baño de hielo, ya que la reacción es exortémica, dejando ésta reaccionar por 20 minutos. Posteriormente se añaden 15 ml (0.1738 moles) de bromuro de propargilo con 20% de exceso y se fue monitoreando la reacción por IR-FT y por cromatografía en capa fina eluyendo con cloroformo. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 24 horas.

El sólido obtenido se filtró y el líquido madre se destiló a presión reducida con un rotaevaporador. El sólido se disuelve en agua y se precipita en HCl, se filtra y se lava hasta pH neutro.

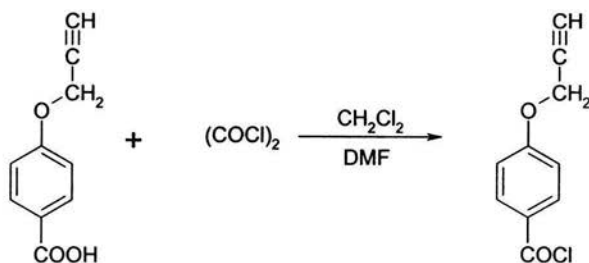
La purificación se lleva a cabo por medio de una recristalización con n-butanol (n-BuOH), dando como resultado unos cristales de color blancos con un p.f. de 221-222<sup>0</sup>C. Rendimiento del compuesto puro fue del 79.2%.



#### IV.6. Obtención del cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo.

En un matraz redondo se colocan 10g (0.0568 moles) de ácido *p*-propargiloxibenzoico, y se disuelve en 100 ml de diclorometano seco ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Se añade una gota de DMF como catalizador. La reacción se realiza a temperatura ambiente en 1 hora. La reacción se destiló a presión reducida para eliminar el cloruro de oxalilo y el diclorometano.

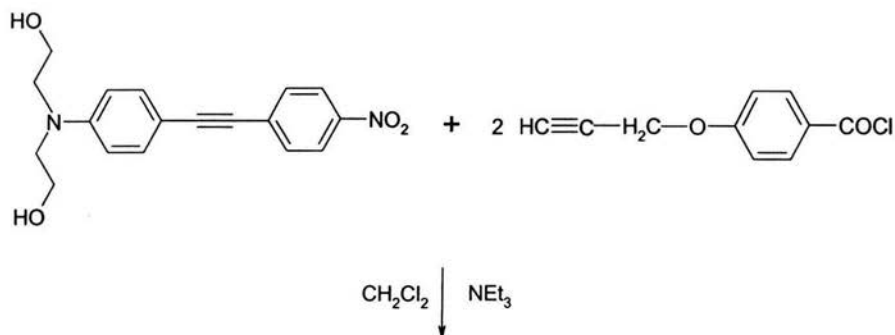
El sólido obtenido se seca a alto vacío, dando como resultado unos cristales de color blancos con un p.f. de 58-59 $^{\circ}\text{C}$ . Rendimiento del compuesto fue del 84%.

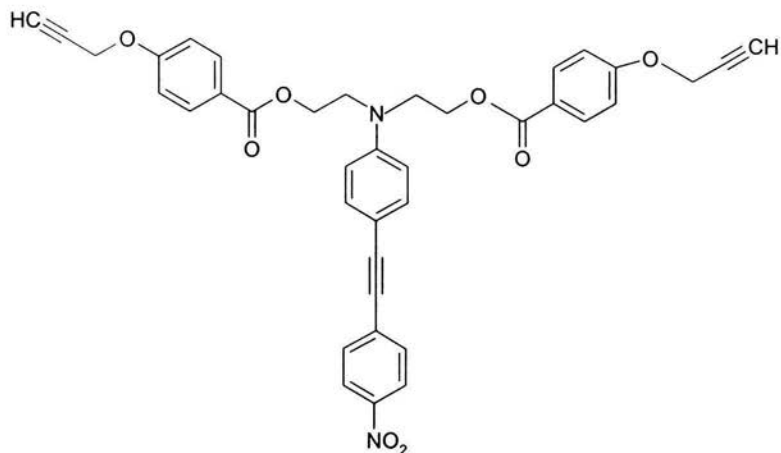


#### IV.7. Obtención del 4-N,N-bis[2-(p-propargiloxi)benzoiloxi]etil] amino-4'-nitro tolano.

En un matraz redondo se colocan 3.34g (0.017 moles) de cloruro de propargiloxibenzoilo que se disuelven en 20 ml de diclorometano seco ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), y se añaden 2.8 g ( $8.54 \times 10^{-3}$  moles) de colorante tolano (4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano) y se disuelve en 30 ml de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y se agregan 2ml de trietilamina (TEA). A la reacción se le coloca una trampa de humedad y se deja a  $T=30^\circ\text{C}$ , la reacción duró 30 días, se fue monitoreando por IR-FT y por cromatografía en capa fina eluyendo con AcOEt, la reacción se filtró por gravedad lavando con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se destiló a presión reducida a  $30^\circ\text{C}$  con un rotaevaporador y se metió a un desecador para eliminar la presencia del solvente completamente.

La purificación se llevó a cabo disolviendo el monómero con acetona para quitar la sal de amina formada, luego se filtró y el líquido madre se destiló a presión reducida con un rotaevaporador para que enseguida se lave con tolueno frío, las aguas madres se vuelven a destilar a presión reducida con un rotaevaporador y finalmente se lleva a cabo una recrystalización con Hexano, dando como resultado unos cristales de color naranja con un p.f. de  $91-94^\circ\text{C}$ . Rendimiento del compuesto puro fue del 67%

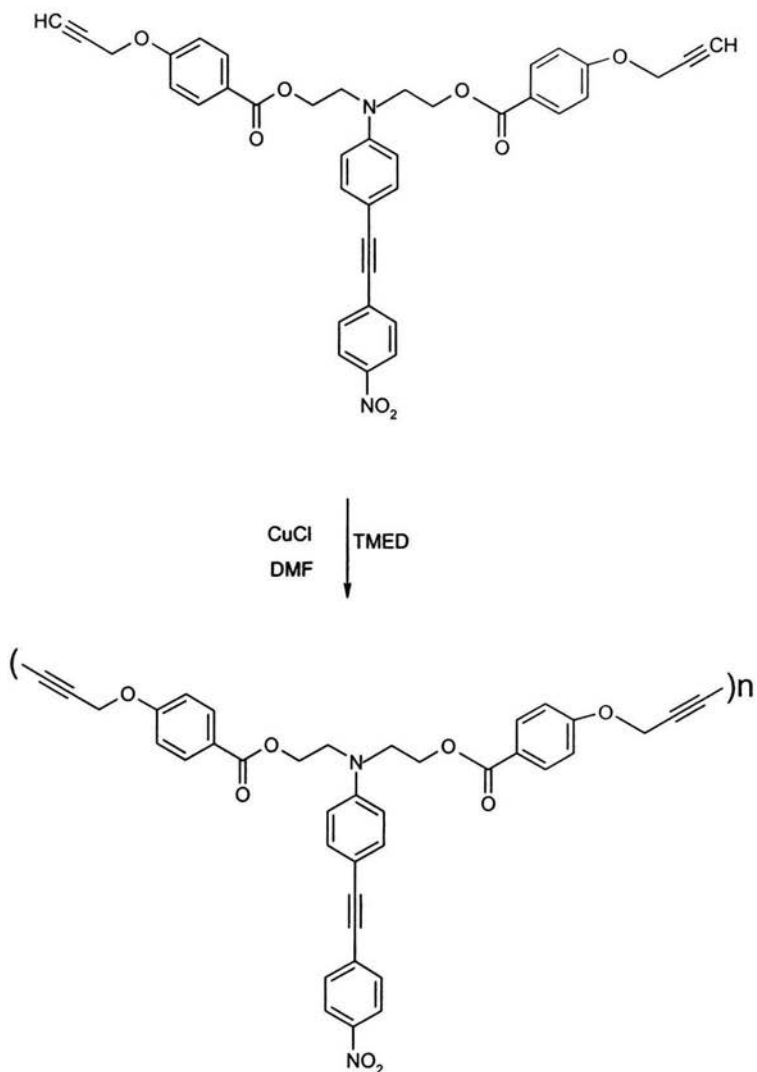




#### IV.8. Obtención del poli(propargiloxi)benzoato que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminotolano.

En un matraz redondo se colocan 0.5g ( $7.788 \times 10^{-4}$  moles) de monómero, se disuelve en 2.5 ml de Dimetilformamida (DMF), se añaden 0.078 g ( $7.788 \times 10^{-4}$  moles) de cloruro de cobre (CuCl) y 10 gotas de N,N,N,N- tetrametiletilendiamina (TMED) como catalizadores, el sistema se burbujea con (O<sub>2</sub>).

La polimerización se llevó a cabo a 30 °C por un período de 48 horas hasta que ya no se observó nada de acetileno terminal por IR-FT, además de que el sistema se volvió más viscoso. La reacción se vertió a una solución metanólica ácida (100ml de MeOH y 5ml de HCl). Se filtró por gravedad obteniendo un precipitado que es el polímero, el cual se lavó con MeOH hasta llegar a un pH neutro. El polímero obtenido se metió a un desecador para eliminar la presencia del solvente completamente. Como resultado se obtuvo un polímero de color naranja-café obscuro. Rendimiento del compuesto puro fue del 43%.



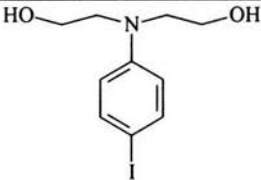
## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los productos de cada reacción se caracterizaron por espectroscopia IR con un espectrómetro FT-IR, Nicolet 510p. Por espectroscopia  $^1\text{HRMN}$  y  $^{13}\text{C}$  NMR con un espectrómetro de 400MHz, Bruker Ávance usando TMS como estándar interno.

Por espectrometría de masas con un espectrómetro de masas, Jeol JMS-5 X 102 A. Por último por espectroscopia UV-Visible con un espectrómetro UV-Vis UNICAM UV 300. Para el punto de fusión se uso el Fisher-Jons, medido a una velocidad de calentamiento de 25°C/min.

**V.1. *p*-iodofenildietanolamina. (Los espectros se muestran en la sección VIII.1. ver pag. 94-95)**

Se obtuvo el compuesto *p*-iodofenildietanolamina. A partir de N-fenildietanolamina, KI y NaOCl con un rendimiento del 80%. El p.f. fue de 72-74°C y son cristales de color blanco en forma de agujas. El compuesto fue soluble en EtOH, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, AcOEt y acetona.

Estructura	Rendim. %	p.f. °C	Apariencia
	80	72-74	Cristales blancos en forma de agujas

Caracterización

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)** del (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Ph-I.

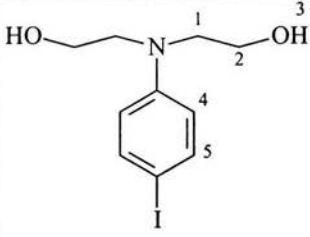
Se caracterizó por I.R. (cm<sup>-1</sup>) (KBr): con señales en 3060, 1585.72 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 804.39 que nos indica que se trata de una para sustitución. Aparece otra señal en 3319.85 y 1064.17 que corresponde a un alcohol primario. Se observan otras bandas en 2929.12 y 1493.51 que corresponden a un metileno, por último se observan 2 señales una en 1354.83 de C-N y otra en 498.88 de C-I.

Grupo funcional	Número de onda ( cm <sup>-1</sup> )		
	Aromático	3060	1585.72
Alcohol	3319.85	1064.17	
Metilenos	2929.12	1493.51	
Carbono – yodo	498.88		
C-N	1354.83		

### <sup>1</sup>HRMN

También se caracterizó por <sup>1</sup>HRMN δ (ppm): con un desplazamiento químico en 3.5 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo N. Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.73 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo OH.

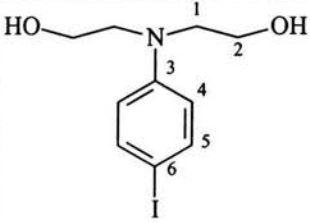
También aparece otra señal con un desplazamiento químico en 4.24 que integra para 2H y tiene una multiplicidad de un singulete que corresponde a un grupo OH. Por último se observaron otros desplazamientos químicos en 6.44 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo N y otro desplazamiento químico en 7.42 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo OH.

Estructura	Átomos	Integración	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
	1	4H	3.5	triplete
	2	4H	3.73	triplete
	3	2H	4.24	singulete
	4	2H	6.44	doblete
	5	2H	7.42	doblete

### <sup>13</sup>C NMR

También se caracterizó por <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (ppm) con desplazamientos químico en 55.325 del carbono del metileno adyacente al grupo N. Se observa otra señal en 60.547 del carbono del metilo adyacente del grupo OH. También se observa otra señal en 77.830 del carbono del aromático adyacente al yodo. Además aparece otra señal en 114.917 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo N de la amina.

También se observa otra señal en 137.944 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al yodo. Por último También se observa otra señal en 147.481 del carbono del aromático adyacente al grupo N de la amina.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	1	55.325
	2	60.547
	6	77.830
	4	114.917
	5	137.944
	3	147.481



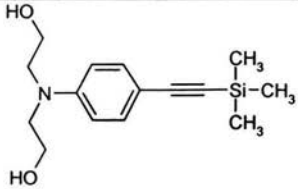
**Espectrometría de Masas** del  $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{N-Ph-I}$ .

Por último se caracterizó por Espectrometría de Masas:  $(m/z)$  ( $\text{FAB}^+$ ) aparece el pico base en 307 con 100% de abundancia y el ion molecular también aparece en esta posición en 307. También se observa la fragmentación del Yodo en 89.

Señales	$(m/z)$ ( $\text{FAB}^+$ )
Ión molecular	307
Pico base	307
Yodo	89

**V.2. *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno. (Los espectros se muestran en la sección VIII.2. ver pag. 96-97)**

Se obtuvo el compuesto *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno (Acetileno Protegido) por medio de la reacción de Sonogashira. A partir de *p*-iodofenildietanolamina y trimetilsililacetileno con un rendimiento del 90%. El p.f. fue de 96-97°C y el compuesto presenta una apariencia de cristales de color crema en forma de agujas. Es soluble en Tolueno, AcOEt,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  y acetona.

Estructura	Rendim. %	p.f. °C	Apariencia
	90	96-97	Cristales de color crema en forma de agujas

## Caracterización

**FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr)** del  $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Se caracterizó por I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): con señales en 3060, 1605.94 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 846.50 que nos indica que se trata de una para sustitución. Aparece otra señal en 3245.60 y 1068.31 que corresponde a un alcohol primario. Se observan otras bandas en 2950.30 y 1454.58 que corresponde a un metileno, también se observan señales en 2146.44 y 1355.63 que corresponden a un acetileno protegido, además se logran ver otras señales en 1415.76 y 1249.22 que corresponden al silano, por último se observa una señal en 1321.11 de C-N.

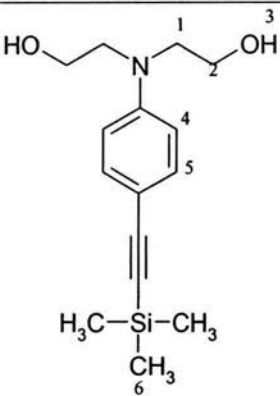
Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		
Aromático	3060	1605.94	816.93
Alcohol	3245.60	1068.31	
Metilenos	2950.30	1454.58	
Acetileno protegido	2146.44	1355.63	
(Si-) $\text{CH}_3$	1415.76	1249.22	846.50
C-N	1321.11		

## **$^1\text{HRMN}$**

También se caracterizó por  $^1\text{HRMN}$   $\delta$  (ppm): con un desplazamiento químico en 0.24 que integra para 9H y tiene una multiplicidad de un singulete que corresponde a un trimetilsilano. Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.57 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo  $\text{CH}_2$  adyacente a un grupo N. También aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.59 que integra para 2H y tiene una

multiplicidad de un singulete que corresponde a un grupo OH. Cabe mencionar que estas dos últimas señales se observan empalmadas.

Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.82 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo OH. Por último se observaron otros desplazamientos químicos en 6.56 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo N y otro desplazamiento químico en 7.33 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo acetileno.

Estructura	Átomos	Integración	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
	6	9H	0.24	singulete
	1	4H	3.57	triplete
	3	2H	3.59	singulete
	2	4H	3.82	triplete
	4	2H	6.56	doblete
	5	2H	7.33	doblete

### <sup>13</sup>C NMR

También se caracterizó por <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (ppm) con un desplazamiento químico en 0.11 y 0.39 que corresponden al carbono de un silano. También aparece otra señal en 55.35 del carbono del metileno adyacente al grupo N. Se observa otra señal en 60.88 del carbono del metilo adyacente del grupo OH. Aparece otra señal en 91.89 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al silano y otra en 106.26 que

corresponde al carbono del acetileno adyacente al anillo aromático. Además aparece otra señal en 110.88 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo N de la amina. También se observa otra señal en 112.14 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al acetileno. Además se observa otra señal en 133.48 del carbono del aromático adyacente al acetileno. Por último También se observa otra señal en 147.94 del carbono del aromático adyacente al grupo N de la amina.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	9	0.11 y 0.39
	1	55.35
	2	60.88
	8	91.89
	7	106.26
	4	110.88
	5	112.14
	6	133.48
	3	147.94

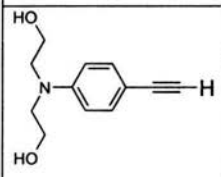
**Espectrometría de Masas** del  $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Por último se caracterizó por Espectrometría de Masas:  $(m/z)$  ( $\text{FAB}^+$ ) aparece el pico base en 246 con 100% de abundancia y el ion molecular en 278.

Señales	$(m/z)$ ( $\text{FAB}^+$ )
Ión molecular	278
Pico base	246

### V.3. *p*-dietanolamino-fenilacetileno. ( Los espectros se muestran en la sección VIII.3. ver pag. 98-100)

Se obtuvo el compuesto *p*-dietanolamino-fenilacetileno (Acetileno Terminal). A partir de *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno (Acetileno Protegido) y NaOH, con un rendimiento del 80%. El p.f. fue de 115-117°C y el compuesto presenta una apariencia de cristales de color amarillos claros en forma de agujas. Es soluble en Tolueno, AcOEt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> y acetona.

Estructura	Rendim. %	p.f. °C	Apariencia
	80	115-117	Cristales de color amarillos claros en forma de agujas

#### Caracterización

##### **FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)** del (HO-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Ph-C≡CH

Se caracterizó por I.R. (cm<sup>-1</sup>) (KBr): con señales en 3049.98, 1608.83 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 817.98 que nos indica que se trata de una para sustitución.

Aparece otra señal en 3300 y 1066.18 que corresponde a un alcohol primario. Se observan otras bandas en 2924.98 y 1397.60 que corresponde a un metileno, también se observan señales en 3295.84 y 2095.82 que corresponden a un acetileno terminal, por último se observa una señal en 1326.27 de C-N.

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
	Aromático	3049.98	1608.83
Alcohol	3300	1066.18	
Metileno	2924.98	1397.60	
Acetileno	3295.84	2095.82	
C-N	1326.27		

### <sup>1</sup>HRMN

También se caracterizó por <sup>1</sup>HRMN δ (ppm): con un desplazamiento químico en 3.03 que integra para 2H y tiene una multiplicidad de un singulete que corresponde a un grupo OH. También aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.04 que integra para 1H y tiene una multiplicidad de un singulete un poco amorfo que corresponde a un acetileno terminal.

Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.62 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo N.

Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.88 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo OH. Por último se observaron otros desplazamientos químicos en 6.62 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo N y otro desplazamiento químico en 7.36 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo acetileno.

Estructura	Átomos	Integración	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
	3	2H	3.03	singulete
	6	1H	3.04	singulete
	1	4H	3.62	triplete
	2	4H	3.88	triplete
	4	2H	6.62	doblete
	5	2H	7.36	doblete

### $^{13}\text{C}$ NMR

También se caracterizó por  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  (ppm) con un desplazamiento químico en 55.05 del carbono del metileno adyacente al grupo N. Se observa otra señal en 60.72 del carbono del metilo adyacente del grupo OH.

Aparece otra señal en 75.100 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al protón del acetileno terminal y otra en 84.300 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al anillo aromático.

Además aparece otra señal en 110.10 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo N de la amina.

También se observa otra señal en 112.07 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al acetileno. Además se observa otra señal en 133.40 del carbono del aromático adyacente al acetileno. Por último se observa otra señal en 148.100 del carbono del aromático adyacente al grupo N de la amina.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	1	55.05
	2	60.72
	8	75.10
	7	84.30
	4	110.10
	5	112.07
	6	133.40
	3	148.10

#### **Espectrometría de Masas del (HO-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Ph-C≡CH.**

Por último se caracterizó por Espectrometría de Masas: (m/z) (FAB<sup>+</sup>) aparece el pico base en 174 con 100% de abundancia y el ion molecular en 205.

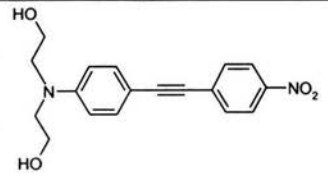
Señales	(m/z) (FAB <sup>+</sup> )
Ión molecular	205
Pico base	174

#### **V.4. Cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.( Los espectros se muestran en la sección VIII.4. ver pag. 100-102)**

Se obtuvo el compuesto 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano (tolano) por medio de la reacción de Sonogashira. A partir de *p*-dietanolamino-fenilacetileno y bromonitrobenceno, con un rendimiento del 81%. El p.f. fue de 150-153°C, el



compuesto presenta una apariencia de cristales de color naranja oscuros. Es soluble en Tolueno, AcOEt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> y acetona.

<b>Estructura</b>	<b>Rendim. %</b>	<b>p.f. °C</b>	<b>Apariencia</b>
	81	150-153	Cristales de color naranja oscuros

### Caracterización

#### **FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr) del Cromóforo:4-nitro-4'-N,N-diethanolaminotolano.**

Se caracterizó por I.R. (cm<sup>-1</sup>) (KBr): con señales en 2943.65, 1596.10 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 855.99 y 799.42 que nos indica que se trata de una para sustitución, la primera corresponde al aromático con el grupo NO<sub>2</sub> y la segunda corresponde al aromático de la amina.

Aparece otra señal en 3348.32 y 1044.03 que corresponde a un alcohol primario. Se observan otras bandas en 2943.65 y 1395.90 que corresponde a un metileno, también se observan señales en 220618 que corresponden a un tolano, por último se observa una señal en 1348.95 de C-N.

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
	Aromático	3097.71	1596.10
Alcohol	3348.32	1044.03	
Metilenos	2943.65	1395.90	
Tolano	2206.18		
C-NO <sub>2</sub>	1511.48	1348.95	

### <sup>1</sup>HRMN

También se caracterizó por <sup>1</sup>HRMN δ (ppm): con un desplazamiento químico en 2.91 que integra para 2H y tiene una multiplicidad de un singulete que corresponde a un grupo OH. Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.63 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo N. Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.78 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo OH. Por último se observaron otros desplazamientos químicos en 6.80 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo N, además se observan otras señales con un desplazamiento químico en 7.39 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo acetileno del anillo aromático que contiene a la amina, hay otro desplazamiento químico en 7.70 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo acetileno del anillo aromático que contiene al grupo nitro. Por último se observa un desplazamiento químico en 8.24 que integran para 2H, con una

multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo acetileno.

Estructura	Átomos	Integración	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
	3	2H	2.91	singlete
	1	4H	3.63	triplete
	2	4H	3.78	triplete
	4	2H	6.80	doblete
	5	2H	7.39	doblete
	6	2H	7.70	doblete
	7	2H	8.24	doblete

### <sup>13</sup>C NMR

También se caracterizó por <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (ppm) con un desplazamiento químico en 53.94 del carbono del metileno adyacente al grupo N. Se observa otra señal en 59.16 del carbono del metilo adyacente del grupo OH. Aparece otra señal en 86.05 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al anillo aromático que contiene al grupo NO<sub>2</sub> y otra en 96.92 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al anillo aromático que contiene al grupo N. Además aparece otra señal en 107.73 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo NO<sub>2</sub> y también aparece otra señal en 111.76 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo N de la amina. También se observa otra señal en 123.68 del carbono del anillo aromático que contiene al grupo NO<sub>2</sub> en posición orto con respecto al acetileno y otra señal en 131.22 del carbono del anillo aromático que contiene al grupo N en posición orto con respecto al acetileno.

Además se observa otra señal en 131.60 del carbono del aromático adyacente al acetileno que contiene al grupo NO<sub>2</sub> y se observa otra señal en 133.14 del carbono del aromático adyacente al acetileno que contiene al N.

Además se observa otra señal en 146.40 del carbono del aromático adyacente al grupo NO<sub>2</sub>. Por último También se observa otra señal en 149.22 del carbono del aromático adyacente al grupo N de la amina.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	1	53.94
	2	59.16
	8	86.05
	7	96.92
	11	107.73
	4	111.76
	10	123.68
	5	131.22
	9	131.60
	6	133.14
	12	146.40
	3	149.22

### **Espectrometría de Masas del Cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.**

También se caracterizó por Espectrometría de Masas: (m/z) (FAB<sup>+</sup>) aparece el pico base en 154 con 100% de abundancia y el ion molecular en 327.

Señales	(m/z) (FAB <sup>+</sup> )
Ión molecular	327
Pico base	154

**UV-Visible del Cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.**

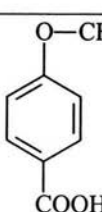
**El disolvente utilizado fue THF [0.001M].**

Por último se caracterizó por UV-Visible ( $\lambda_{max}$ ) (nm): aparece el grupo aceptor del aromático absorbe en 294 y el -NO<sub>2</sub> absorbe en 418.

Grupo aceptor	$\lambda_{max}$ (nm)
-aromático	294
-NO <sub>2</sub>	418

**V.5. Ácido p-propargiloxibenzoico. (Los espectros se muestran en la sección VIII.5. ver pag. 103-104)**

Se obtuvo el compuesto ácido p-propargiloxibenzoico. A partir de ác.p-hidroxibenzoico KOH, bromuro de propargilo y NaOH, con un rendimiento del 79.2%. El p.f. fue de 221-222°C, el compuesto presenta una apariencia de cristales de color blanco como parafina. Es soluble en MeOH, AcOEt y acetona.

Estructura	Rendim. %	p.f. °C	Apariencia
$\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$  $\text{COOH}$	79.2	221-222	Cristales de color blanco como parafina

## Caracterización

### **FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr) del HOOC-Ph-O-CH<sub>2</sub>-C≡CH.**

Se caracterizó por I.R. (cm<sup>-1</sup>) (KBr): con señales en 2960, 1605.31 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 846.25 que nos indica que se trata de una para sustitución.

Se observan otras bandas en 2928.53 y 1427.87 que corresponde a un metileno, también se observan señales en 3268.45 y 2128.65 que corresponden a un acetileno terminal, aparece otra señal en 1684.06 y 1384.28 que corresponde a un ácido, por último se observa una señal en 1180.42 y otra en 1023.66 que corresponden a un éter

<b>Grupo funcional</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>		
Aromático	2960	1605.31	846.25
Éter	1180.42	1023.66	
Metilenos	2928.53	1427.87	
Acetileno terminal	3268.45	2128.65	
Ácido	1684.06	1384.28	

### **<sup>1</sup>HRMN**

También se caracterizó por <sup>1</sup>HRMN δ (ppm): con un desplazamiento químico en 3.14 que integra para 1H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un acetileno terminal. Se observa la señal que corresponde al ácido con un desplazamiento en 4.03 que integra para 1H y tiene la multiplicidad de un singulete, aparece otra señal con un desplazamiento químico en 4.90 que integra

para 2H y tiene una multiplicidad de un doblete que corresponde a un CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo alquilo y un éter.

Por último se observaron otros desplazamientos químicos en 7.10 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo éter y otro desplazamiento químico en 8.01 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un ácido.

Estructura	Átomos	Integración	δ (ppm)	Multiplicidad
	1	1H	3.14	triplete
	5	1H	4.03	singulete
	2	2H	4.90	doblete
	3	2H	7.10	doblete
	4	2H	8.01	doblete

### <sup>13</sup>C NMR

También se caracterizó por <sup>13</sup>C NMR: δ (ppm) con un desplazamiento químico en 56.567 del carbono del metileno adyacente al grupo éter. Aparece otra señal en 77.572 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al protón del acetileno terminal y otra en 79.239 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al metilo. Además aparece otra señal en 115.511 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo O del éter. Además se observa otra señal en 124.593 del carbono del aromático adyacente al ácido. También se observa otra señal en 132.499 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al ácido. También se observa otra señal en 162.365 del carbono del aromático adyacente al grupo O del éter. Por último se observa otra señal en 167.375 del carbono que corresponde al carbonilo del ácido.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	6	56.567
	8	77.572
	7	79.939
	4	115.511
	2	124.593
	3	132.499
	5	162.365
	1	167.375

**V.6. Cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo. (Los espectros se muestran en la sección VIII.6. ver pag. 104-106)**

Se obtuvo el compuesto cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo. A partir de ácido *p*-propargiloxibenzoico, cloruro de oxalilo, DMF, con un rendimiento del 84%. El p.f. fue de 58-59°C, el compuesto presenta una apariencia de cristales de color blanco. Es soluble en AcOEt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> y acetona.

Estructura	REND. %	p.f. °C	Apariencia
	84	58-59	Cristales de color blanco



## Caracterización

### **FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr) del ClOC-Ph-O-CH<sub>2</sub>-C $\equiv$ CH.**

Se caracterizó por I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): con señales en 3101.48, 1598.78 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 834.85 que nos indica que se trata de una para sustitución.

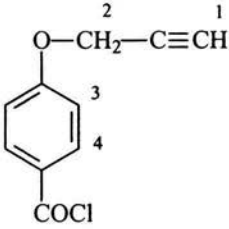
Se observan otras bandas en 2937.44 y 1378.63 que corresponde a un metileno, también se observan señales en 3284.89 y 2126.88 que corresponden a un acetileno terminal, aparece otra señal en 1735.53 que corresponde a un cloruro de ácido, también se observa una señal en 1222.21 y otra en 1019.55 que corresponden a un éter. Por último se observa una señal en 650.57 corresponde a un cloro.

<b>Grupo funcional</b>	<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>		
Aromático	3101.48	1598.78	834.85
Éter	1169.24	1019.55	
Metilenos	2937.44	1378.63	
Acetileno terminal	3284.89	2126.88	
Cloruro de ácido	1733.53		

### **<sup>1</sup>HRMN**

También se caracterizó por <sup>1</sup>HRMN  $\delta$  (ppm): con un desplazamiento químico en 2.59 que integra para 1H y tiene una multiplicidad de un triplete que corresponde a un acetileno terminal, aparece otra señal con un desplazamiento químico en 4.80 que integra para 2H y tiene una multiplicidad de un doblete que corresponde a un CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo alquilo y un éter.

Por último se observaron otros desplazamientos químicos en 7.06 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo éter y otro desplazamiento químico en 8.11 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un cloruro de ácido.

Estructura	Átomos	Integración	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
	1	1H	2.59	triplete
	2	2H	4.80	doblete
	3	2H	7.06	doblete
	4	2H	8.11	doblete

### <sup>13</sup>C NMR

También se caracterizó por <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (ppm) con un desplazamiento químico en 56.084 del carbono del metileno adyacente al grupo éter. Aparece otra señal en 76.644 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al protón del acetileno terminal y otra en 77.218 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al metilo. Además aparece otra señal en 115.100 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo O del éter. Además se observa otra señal en 126.332 del carbono del aromático adyacente al cloruro de ácido.

También se observa otra señal en 133.898 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al cloruro de ácido. También se observa otra señal en 163.132 del carbono del aromático adyacente al grupo O del éter. Por último se observa otra señal en 167.156 del carbono que corresponde al carbonilo del cloruro.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	3	56.084
	1	76.644
	2	77.218
	5	115.100
	2	126.332
	6	133.898
	4	163.132
	8	167.156

**V.7. 4-N,N-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxi]etil amino-4'-nitro tolano.**  
**(Los espectros se muestran en la sección VIII.7. ver pag. 107-110)**

Se obtuvo el monómero bisacetilénico. A partir de 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano, cloruro de propargiloxibenzoilo, con un rendimiento del 67%. El p.f. fue de 91-94°C, el compuesto presenta una apariencia de cristales de color naranja. Es soluble en THF, AcOEt y acetona.

Estructura	Rendim. %	p.f. °C	Apariencia
	67	91-94	Cristales de color naranja

## Caracterización

### **FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr) del 4-N,N-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxi]etil amino-4'-nitro tolano.**

Se caracterizó por I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): con señales en 3010, 1601.49 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 845.75 y 766.20 que nos indica que se trata de una para sustitución, la primera corresponde al aromático con el grupo  $\text{NO}_2$  y la segunda corresponde al aromático de la amina. Se observan otras bandas en 2924.13 y 1379.06 que corresponde a un metileno, también se observan señales en 3268.96 que corresponden a un acetileno terminal, también se observan señales en 2202.17 que corresponden a un tolano, aparece otra señal en 1704.98 y 1245.30 que corresponde a un éster, además se observa una señal en 1508.77 y otra en 1335.82 que corresponden a un grupo  $\text{NO}_2$ . Por último se observa una señal en 1166.64 y otra en 1018.13 que corresponden a un éter.

<b>Grupo funcional</b>	<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>		
Aromático	3010	1601.49	845.75 y 766.20
Éster	1704.98	1245.30	
Éter	1166.64	1018.13	
Metileno	2924.13	1379.06	
Acetileno terminal	3268.96		
Acetileno central	2202.17		

## <sup>1</sup>HRMN

También se caracterizó por <sup>1</sup>HRMN δ (ppm): con un desplazamiento químico en 3.03 que integra para 2H y tiene una multiplicidad de un triplete no muy bien definido que corresponde a un grupo acetileno terminal. Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 3.91 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete no muy bien definido que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo N. Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 4.50 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un multiplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo éster. Se observa otra señal con un desplazamiento químico en 4.79 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un singulete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo éter.

Se observaron otros desplazamientos químicos en 7.01 y 7.02 que integran para 4H respectivamente, con una multiplicidad de un multiplete porque las señales están empalmadas corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo acetileno del anillo aromático que contiene a la amina y de un grupo aromático en posición orto a un acetileno del anillo aromático con el grupo NO<sub>2</sub> junto con otra señal empalmada que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo éter.

También se observa otro desplazamiento químico en 7.65 que integran para 2H, con una multiplicidad de un triplete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo N de la amina. También se observa un desplazamiento químico en 7.95 que integran para 2H, con una multiplicidad de un triplete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo N de la amina.

Por último se observa otro desplazamiento químico en 8.22 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo nitro.

Estructura	Átomo	Integración	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
	6	2H	3.03	triplete
	1	4H	3.91	triplete
	2	4H	4.50	multiplete
	5	4H	4.79	singulete
	8	4H	7.01	multiplete
	4	4H	7.02	multiplete
	7	2H	7.65	triplete
	3	4H	7.95	triplete
	9	2H	8.22	doblete

### <sup>13</sup>C NMR

También se caracterizó por <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (ppm) con un desplazamiento químico en 50.428 del carbono del metileno adyacente al grupo N. Se observa otra señal en 56.563 del carbono del metilo adyacente del grupo éter y acetileno. Aparece otra señal en 62.537 del carbono del metilo adyacente del grupo COO. Hay otra señal en 77.339 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al protón del acetileno terminal y otra en 79.144 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al anillo aromático, aparece una señal en 100.001 que corresponde al toloano principal. Además aparece otra señal en 112.775 del carbono del anillo aromático adyacente al grupo COO, además aparece otra señal en 115.414 del carbono del anillo aromático orto al grupo éter. También aparece otra señal en 120.974 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo N de la amina. Además aparece otra señal en 124.189 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo NO<sub>2</sub>. También se observa otra señal en 129.023 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al

acetileno, además aparece otra señal en 132.298 del carbono del anillo aromático orto al grupo éster.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	1	50.428
	8	56.563
	2	62.537
	10	77.339
	9	79.144
	15	100.001
	4	112.775
	6	115.414
	12	120.974
	16	124.189
	13	129.023
	5	132.298
	14	134.192
	17	146.40
	11	149.22
	7	162.695
3	166.362	

Además se observa otra señal en 134.192 del carbono del aromático adyacente al acetileno.

Cabe mencionar que casi no aparece una señal en 146.40 que corresponde al carbono del aromático adyacente al grupo  $\text{NO}_2$ , ni tampoco se observa bien otra señal en 149.22 del carbono del aromático adyacente al grupo N de la amina. Aparece otra señal en 162.695 que corresponde al carbono del aromático

adyacente al éster. Por último se observa una señal en 166.362 que corresponde al grupo carbonilo del éster.

### **Espectrometría de Masas del 4-N,N-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxi)etil] amino-4'-nitro tolano.**

También se caracterizó por Espectrometría de Masas: (m/z) (FAB<sup>+</sup>) aparece el pico base en 159 con 100% de abundancia y el ion molecular en 642.

<b>Señales</b>	<b>(m/z) (FAB<sup>+</sup>)</b>
Ión molecular	642
Pico base	159

### **Caracterización por UV-Visible del 4-N,N-bis[2-(*p*-propargiloxi)benzoiloxi)etil] amino-4'-nitro tolano. El disolvente utilizado fue THF al [0.001M].**

Por último se caracterizó por UV-Visible ( $\lambda_{\text{max}}$ ) (nm): aparece el grupo aceptor del aromático absorbe en 254 y el -NO<sub>2</sub> absorbe en 408.

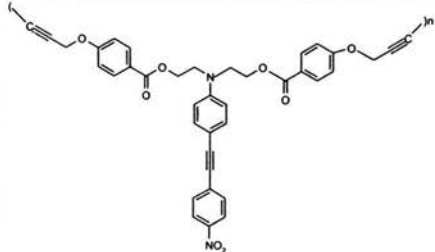
<b>Grupo aceptor</b>	<b><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm)</b>
-aromático	254
-NO <sub>2</sub>	408

### **V.8. Polímero poli-dipropargiloxibenzoato que contiene el cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano. (Los espectros se muestran en la sección VIII.8. ver pag. 111-114)**

Se obtuvo el polímero dipropargiloxibenzoato por medio de un acoplamiento oxidativo. A partir del monómero bisacetilénico, DMF, CuCl, TMED y O<sub>2</sub>, con un



rendimiento del 43%. El compuesto es una fibra de color naranja-café oscuro. Es soluble en DMF, DMSO.

Estructura	Rendim. %	Apariencia
	43	fibra de color naranja-café oscuro.

### Caracterización

#### **FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr) del Polímero.**

Se caracterizó por I.R. (cm<sup>-1</sup>) (KBr): con señales en 3060, 1604.72 bandas características de un grupo aromático, además de la presencia de una señal en 848.09 y 768.04 que nos indica que se trata de una para sustitución, la primera corresponde al aromático con el grupo NO<sub>2</sub> y la segunda corresponde al aromático de la amina. Se observan otras bandas en 2919.91 y 1379.97 que corresponde a un metileno, también se observan señales en 2205.84 que corresponden a un tolano, aparece otra señal en 1713.58 y 1242.81 que corresponde a un éster, además se observa una señal en 1511.27 y otra en 1339.57 que corresponden a un grupo NO<sub>2</sub>. Por último se observa una señal en 1169.28 y otra en 1018.01 que corresponden a un éter.

Cabe mencionar que en comparación con el monómero desapareció una señal del acetileno terminal y todas las bandas son semejantes, pero muy anchas.

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
	Aromático	3060	1604.72
Éster	1713.58	1242.81	
Éter	1169.28	1018.01	
Metileno	2919.91	1379.97	
Acetileno central	2205.84		

### <sup>1</sup>HRMN

También se caracterizó por <sup>1</sup>HRMN δ (ppm): con un desplazamiento químico en 3.87 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un triplete no muy bien definido que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo N. Aparece otra señal con un desplazamiento químico en 4.44 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un multiplete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo éster. Se observa otra señal con un desplazamiento químico en 5.01 que integra para 4H y tiene una multiplicidad de un singulete que corresponde a un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a un grupo éter.

Se observaron otros desplazamientos químicos en 7.04 que integran para 4H con una multiplicidad de un triplete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo éter. Se observaron otros desplazamientos químicos en 7.40 que integran para 4H, con una multiplicidad de un triplete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo acetileno del anillo aromático que contiene a la amina y de un grupo aromático en posición orto a un acetileno del anillo aromático con el grupo NO<sub>2</sub>. También se observa otro desplazamiento químico en 7.70 que integran para 2H, con una

multiplicidad de un triplete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo N de la amina.

También se observa un desplazamiento químico en 7.87 que integran para 2H, con una multiplicidad de un triplete que corresponde a protones de un grupo aromático de la amina en posición orto a un grupo éster.

Por último se observa otro desplazamiento químico en 8.22 que integran para 2H, con una multiplicidad de un doblete que corresponde a protones de un grupo aromático en posición orto a un grupo nitro.

Estructura	Átomos	Integración	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad
	1	4H	3.87	triplete
	2	4H	4.44	multiplete
	5	4H	5.01	singulete
	4	4H	7.04	triplete
	7	4H	7.40	triplete
	6	2H	7.70	triplete
	3	4H	7.87	triplete
	8	2H	8.22	doblete

### <sup>13</sup>C NMR

También se caracterizó por <sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  (ppm) con un desplazamiento químico en 49.56 del carbono del metileno adyacente al grupo N.

Se observa otra señal en 56.538 del carbono del metilo adyacente del grupo éter y acetileno. Aparece otra señal en 62.537 del carbono del metilo adyacente del grupo COO. Hay otra señal en 76.255 que corresponde al carbono del acetileno adyacente al protón del acetileno terminal y otra en 81.300 que corresponde al

carbono del acetileno adyacente al anillo aromático, aparece una señal en 97.600 que corresponde al tolano principal.

Estructura	Átomos	$\delta$ (ppm)
	1	49.56
	8	56.538
	2	62.537
	10	76.255
	9	81.300
	15	97.600
	4	112.437
	6	115.275
	12	123.260
	16	123.903
	13	130.519
	5	131.762
	14	134.192
	17	146.40
	11	149.22
7	161.299	
3	165.743	

Además aparece otra señal en 112.437 del carbono del anillo aromático adyacente al grupo COO, además aparece otra señal en 115.275 del carbono del anillo aromático orto al grupo éter.

También aparece otra señal en 123.260 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo N de la amina. Además aparece otra señal en

123.903 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al grupo NO<sub>2</sub>. También se observa otra señal en 130.519 del carbono del anillo aromático en posición orto con respecto al acetileno, además aparece otra señal en 131.762 del carbono del anillo aromático orto al grupo éster. Además se observa otra señal en 134.192 del carbono del aromático adyacente al acetileno.

Cabe mencionar que aparece una señal en 146.40 que corresponde al carbono del aromático adyacente al grupo NO<sub>2</sub>, se observa otra señal en 149.22 del carbono del aromático adyacente al grupo N de la amina. Aparece otra señal en 161.299 que corresponde al carbono del aromático adyacente al éster. Por último se observa una señal en 165.743 que corresponde al grupo carbonilo del éster.

**UV-Visible del Polímero. El disolvente utilizado fue DMF al [0.001M].**

Por último se caracterizó por UV-Visible ( $\lambda_{max}$ ) (nm): aparece el grupo aceptor del aromático absorbe en 256 y el -NO<sub>2</sub> absorbe en 422.

<b>Grupo aceptor</b>	<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>
-aromático	256
-NO <sub>2</sub>	422

## VI. CONCLUSIONES

- ✓ Se lograron los objetivos planteados en este trabajo ya que se encontró una ruta sintética adecuada para la obtención del *p*-iodofenildietanolamina, con alto rendimiento (80%), y sin dificultad para su purificación.
- ✓ Además se sintetizó y caracterizó el cromóforo 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano, como nuevo colorante polar altamente conjugado para su aplicación en polímeros de alta tecnología, con un buen rendimiento (81%).
- ✓ También se logró la obtención y caracterización del monómero bisacetilénico a través de la inserción del cromóforo previamente sintetizado. Así como la polimerización y caracterización de un dipropargiloxibenzoato como polímero por medio de un acoplamiento oxidativo.
- ✓ Es importante cuidar la pureza del monómero ya que al acoplar el cloruro de ácido con el cromóforo ya que la presencia de ácido producto de la hidrólisis del cloruro impide que se forme el polímero de alto peso molecular.
- ✓ Se purificó y caracterizó cada etapa de reacción para la realización de la reacción de Sonogashira.

## VII. REFERENCIAS

- (1) Lindsay GA and Singer KD (Eds), (1995) *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, ACS Symposium Series 601, ACS, Washington, DC
- (2) Miyata S and H. Sasabe H, (Eds), (1997) *Poles Polymers and Their Applications to SHG and ED Devices*, *Advances in NLO*, vol 4, Gordon & Breach, Amsterdam
- (3) Nalva NS and Miyata S (Eds), (1997) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Macromolecules*, 29, 4613
- (4) Hernandez S, Ogawa T, Watanabe T, Miyata S, (2002) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 354, 503-512
- (5) Hernandez S, Miura H, Beristain MF, Ogawa T, Watanabe T, and Miyata S, (2003) *Macromol. Symp.*, 192, 121-133
- (6) J. Malthete, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis, J. Jacques *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 233 (1973).
- (7) R.J. Cox, N.J. Clecak *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27**, 241 (1976).
- (8) T. Kurihara, H. Tabei, T. Kaino *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 959, (1987).

## **BIBLIOGRAFÍA GENERAL.**

- 1) Dr. Ernesto Ureta, *Polímeros. Estructura, propiedades y aplicaciones*, editorial limusa. pp. 9, 15-19, 27-28, 30, 33, 39, 40, 43-46, 49, 51.
- 2) Raimond B. Seymour. *Introducción a la química de los polímeros*, University of Southern Mississippi; Charles E. Carraher, Jr. College of Science Florida Atlantic University, editorial reverté 1998. pp. 1, 49-51, 66, 71, 81, 467.
- 3) K. Nassau *The physics and Chemistry of color*. The 15 causes of color. John Wiley & Sons. New York, 1983.
- 4) H. Zollinger *Color Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, VCH, Weinheim, 1991.

- 5) Raymond E. Kirk y Donald F. Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo V, primera edición, editorial Hispano-Americana. pp. 131-133, 139-140, 148-151, 287-292.
- 6) Douglas A. Skoog, Análisis Instrumental, Cuarta edición, editorial McGraw-Hill, pp. 177,178.
- 7) F. Moreno, A. Lasagabaster, M. Ulagares de la orden. Óptica no lineal (ONL). Departamento de Química Orgánica. Escuela Universitaria de Óptica. Madrid.
- 8) P. Prasad; D.J. Williams (Eds.) Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers; John Wiley & Sons: New York, **1991**.
- 9) Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics; John Wiley & Sons: New York, **1984**.
- 10) R.W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press: New York, **1992**.
- 11) Materials for Nonlinear Optics: chemical Perspectives, ACS Symp. Ser. 455, American Chemical Society, Washington,**1991**.
- 12) H. S. Nalga, S. Miyata (Eds) Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, CRC Press, Boca Raton, **1997**.
- 13) T.J. Marks; M.A. Ratner Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, 34, 155-173.
- 14) L.R. Dalton, et. Al. Chem. Mater. 1995, 7, 1060-1081.
- 15) J. Zyss (ed.) Molecular Nonlinear Optics, Academia Press, San Diego, **1994**.
- 16) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K-Y. Jen, N. Peyghambarian Nature **1997**, 388, 845- 851.
- 17) M. Chen, L. Yu, L. Dalton, Y. Shi, W. H. Steier Macromolecules **1991**, 24, 5421- 5428.
- 18) D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, Chem. Rev. **1994**, 94, 31-75.
- 19) R. W. Munn, C.N. Ironside (eds.) Principles and applications of Nonlinear Optical Materials, Blackie A & P, Glasgow, **1993**.
- 20) H. Kuhn, J. Robillard (eds.) Nonlinear Optical Materials, CRC Press, Boca



- Raton, **1992**.
- 21) B. Munn en *The New chemistry*, N. Hall (ed.), Cambridge University Press, Cambridge, **2000**, pp. 393-405.
  - 22) Goovaerts en *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Vol. 9, Nonlinear Optical Materials, H. S. Nalwa (ed.), Academic Press, San Diego, **2001**, pp 144-152.
  - 23) C.R. Moylan, R.D. Miller, R.J. Tweig, K.M. Betterton, V.Y. Lee, T.J. Matray, C. Nguyen *Chem. Mater.*, **1993**,5,1499.
  - 24) A. K-Y. Jen, et. Al. *En Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 328*, Materials Research Society, **1994**. pp. 413-431.
  - 25) L.G. Wade, Jr. *Química Orgánica*, segunda edición, editorial Prentice Hall, pp. 190 - 193.
  - 26) *Química Orgánica*, L.G. Wade, Jr. Segunda edición, editorial Prentice Hall, 466.
  - 27) *Química organometálica de los metales de transición*, Robert H. Crabtree; Eduardo V. Peris Fajarnés. Tercera edición, publicaciones de la Universitat Jaime I. 1997. 505.
  - 28) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 50, p.4467.
  - 29) A.E. Stiegman, E.M. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L. T. Cheng, J. W. Perry *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7658, (1991).
  - 30) R.D. Stephans, C.E. Castro *J. Org. Chem* **28**, 3313 (1963).
  - 31) C. Cassar *J. Organometal. Chem.* **93**, 253 (1975).
  - 32) H.A. Dieck, F.R. Heck *J. Organometal. Chem.* **93**, 259 (1975).
  - 33) E. Poetsch *Kontakte (Darmstadt)* **2**, 15 (1988)
  - 34) Y. Xu, P. Fan, Q. Chen, J. Wen *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 240-241.
  - 35) S. Patai (ed.) *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Part 2. John Wiley and Sons, **1978**, pp. 801-804.
  - 36) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara *Synthesis*, **1980**,

627.

- 37) W.B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau *J. Org. Chem.* **46**, 2280 (1981).
- 38) H. Gilman, A.G. Brook, L.S. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4531 (1953).
- 39) L.G. Wade, Jr. *Química Orgánica*, segunda edición, editorial Prentice Hall. pp.968,969,1022,1023.
- 40) L.G. Wade, Jr. *Química Orgánica*, segunda edición, editorial Prentice Hall. pp.463,970,1028.
- 41) *Química organometálica de los metales de transición*, Robert H. Crabtree; Eduardo V. Peris Fajarnés. Tercera edición, publicaciones de la Universitat Jaume I. 1997. pp. 211- 213.
- 42) *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure*. Jerry March. Third edition. 1985. pp. 639-640.
- 43) Douglas A. Skoog. *Análisis Instrumental*. cuarta edición, editorial McGraw-Hill, pp.296-297, 364-366, 381, 491, 174-180.
- 44) L.G. Wade, Jr. *Química Orgánica*, segunda edición, editorial Prentice Hall, pp. 480 y 482, 529, 534, 535, 543, 544, 549, 550-552, 555, 556, 576, 577, 580, 581, 509-513, 705, 706, 708.
- 45) *Manual de experimentos "Introducción a la Química Orgánica"*. Departamento de química Orgánica. 1999. 112-121.

## VIII. Apéndice

### VIII.1. *p*-iodofenildietanolamina

Figura VIII.1.1. Espectro de FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr)

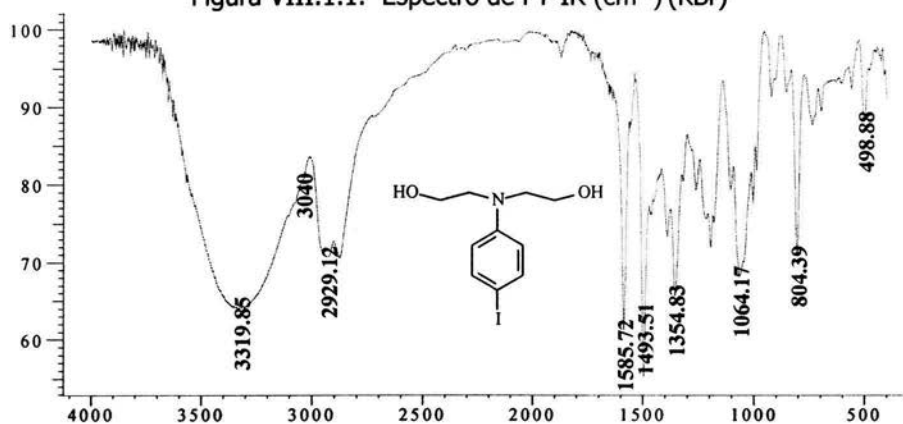


Figura VIII.1.2. Espectro de  $^1\text{HRMN}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 400MHz

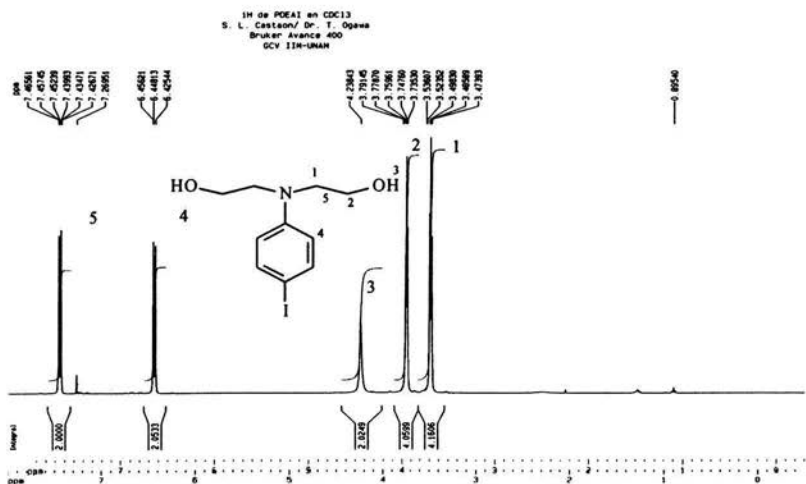


Figura VIII.1.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{CDCl}_3$ , 400MHz

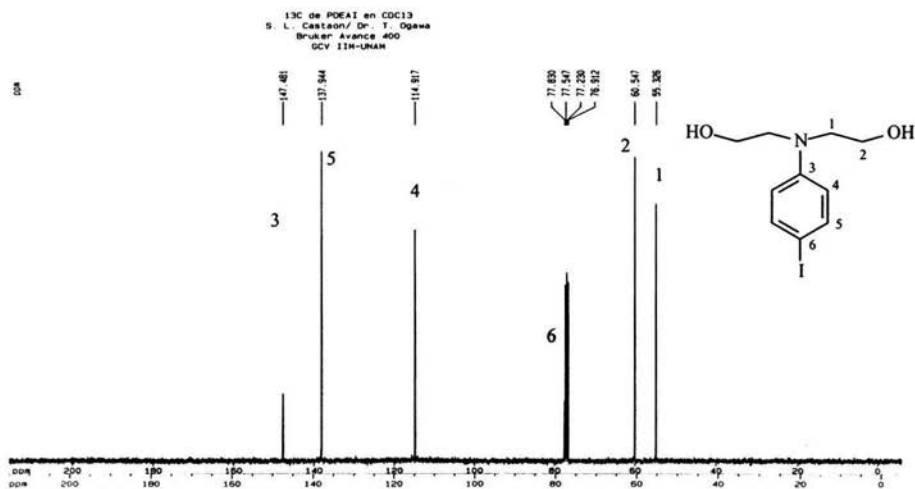
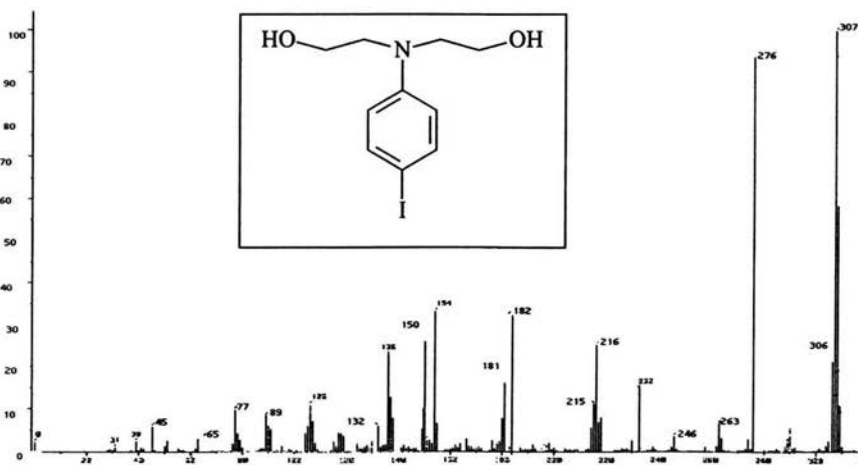


Figura VIII.1.4. Espectro de Espectrometría de Masas.  $\text{FAB}^+$



## VIII.2. *p*-dietanolamino-feniltrimetilsililacetileno.

Figura VIII.2.1. Espectro de FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

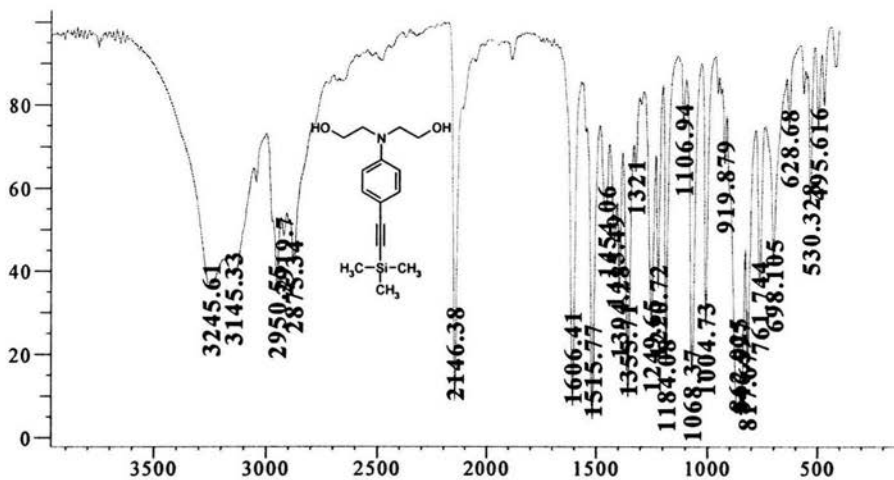


Figura VIII.2.2. Espectro de <sup>1</sup>H RMN, CDCl<sub>3</sub>, 400MHz

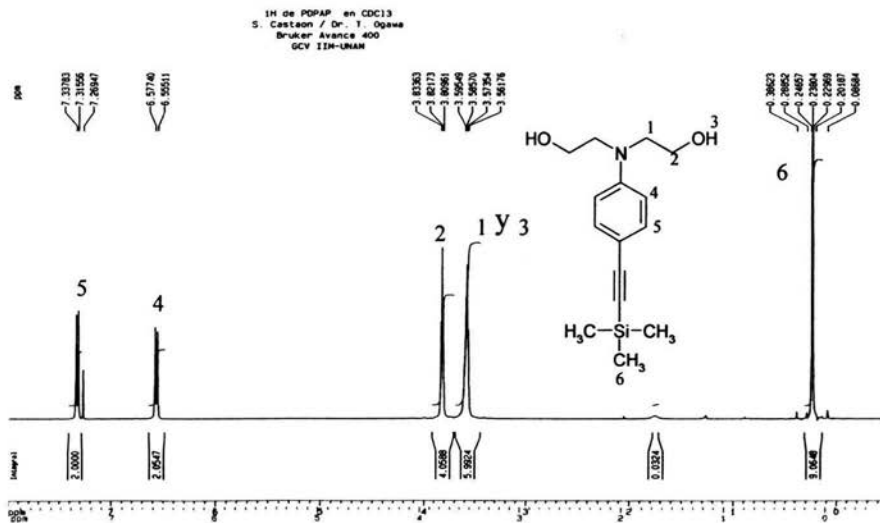


Figura VIII.2.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{CDCl}_3$ , 400MHz

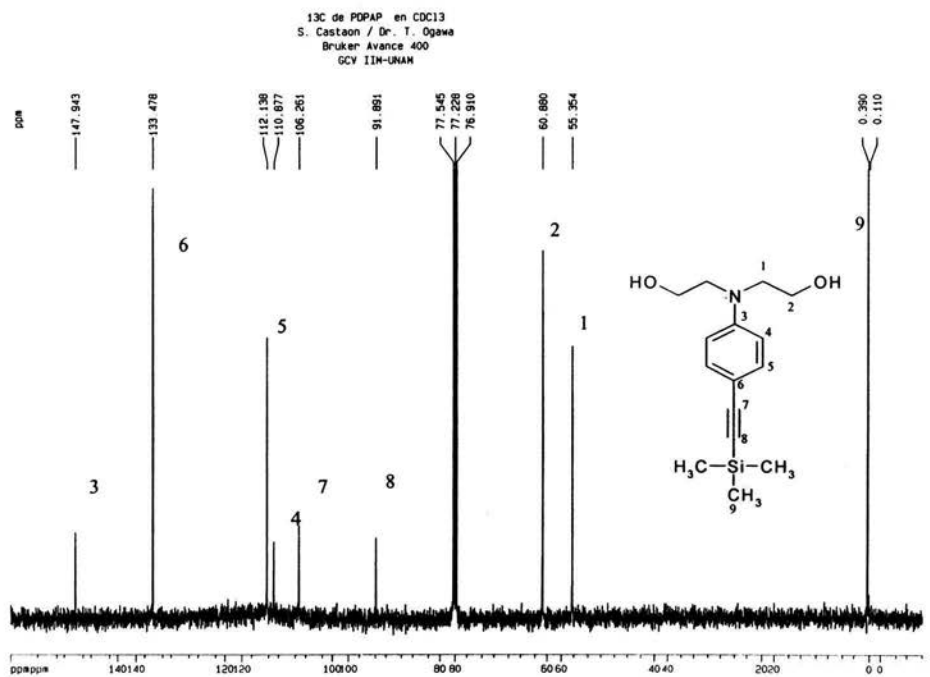
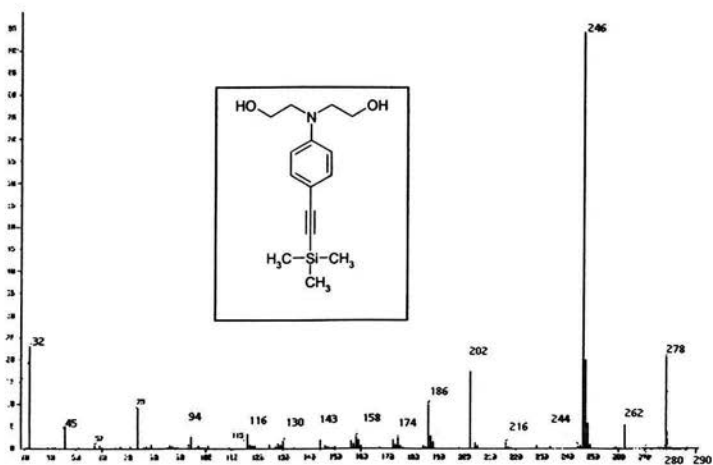


Figura VIII.2.4. Espectro de Espectrometría de Masas.  $\text{FAB}^+$



### VIII.3. del *p*-dietanolamino-fenilacetileno.

Figura VIII.3.1. Espectro de FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

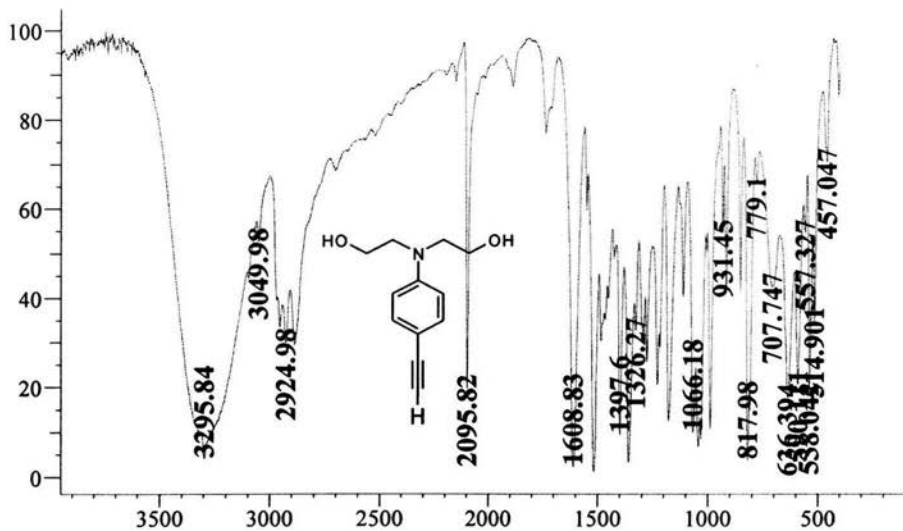


Figura VIII.3.2. Espectro de <sup>1</sup>HRMN, CDCl<sub>3</sub>, 400MHz

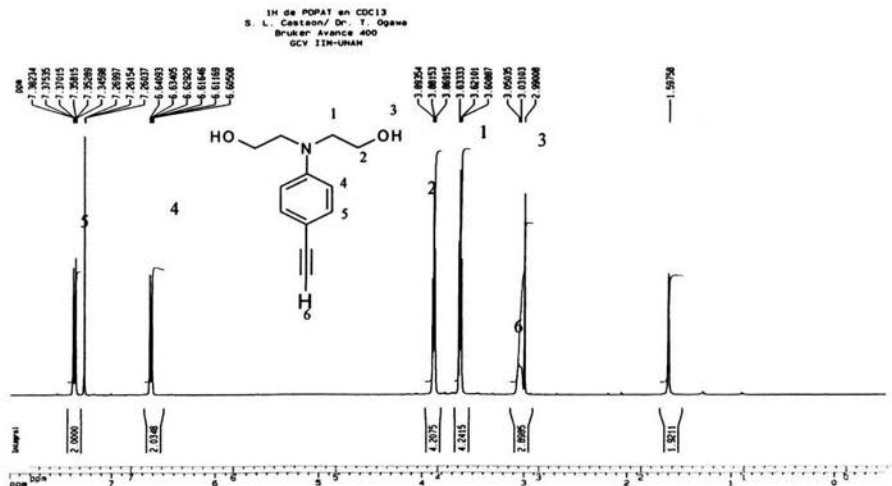


Figura VIII.3.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{CDCl}_3$ , 400MHz

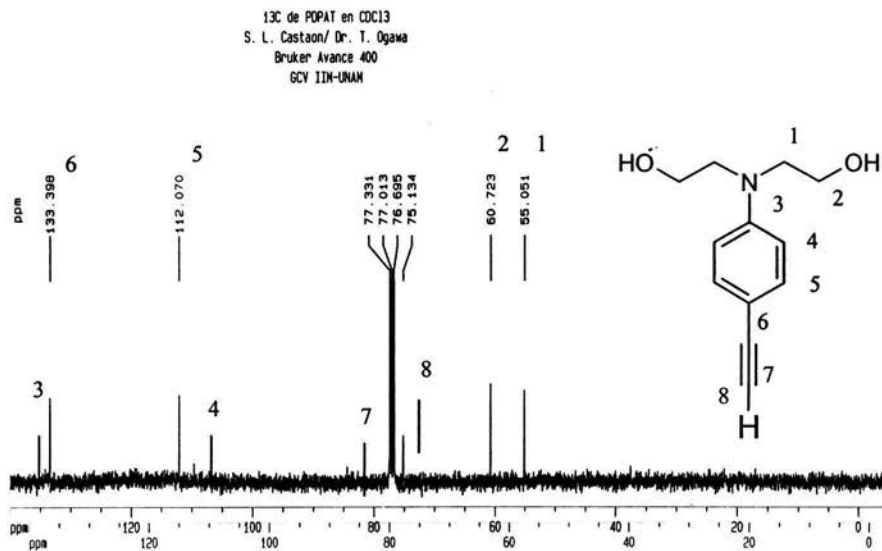
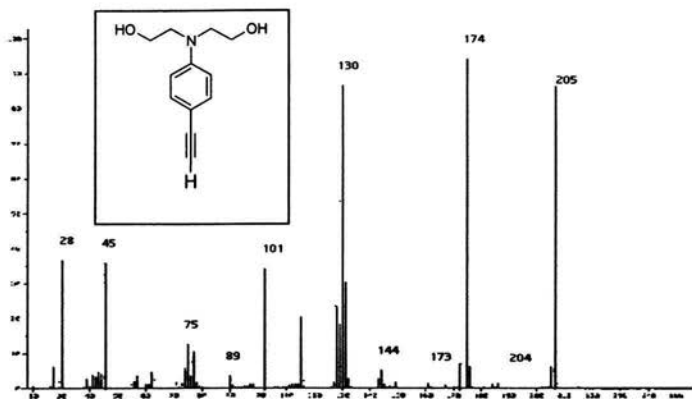




Figura VIII.3.4. Espectro de Espectrometría de Masas. FAB<sup>+</sup>



**VIII.4. Cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.**

Figura VIII.4.1. Espectro de FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

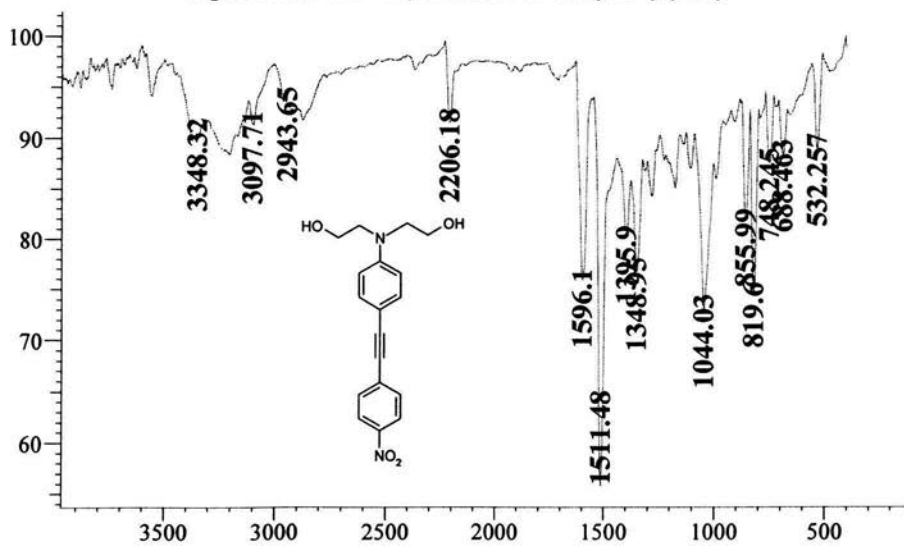


Figura VIII.4.2. Espectro de  $^1\text{H}$ RMN, Acetona-d<sub>6</sub>, 400MHz

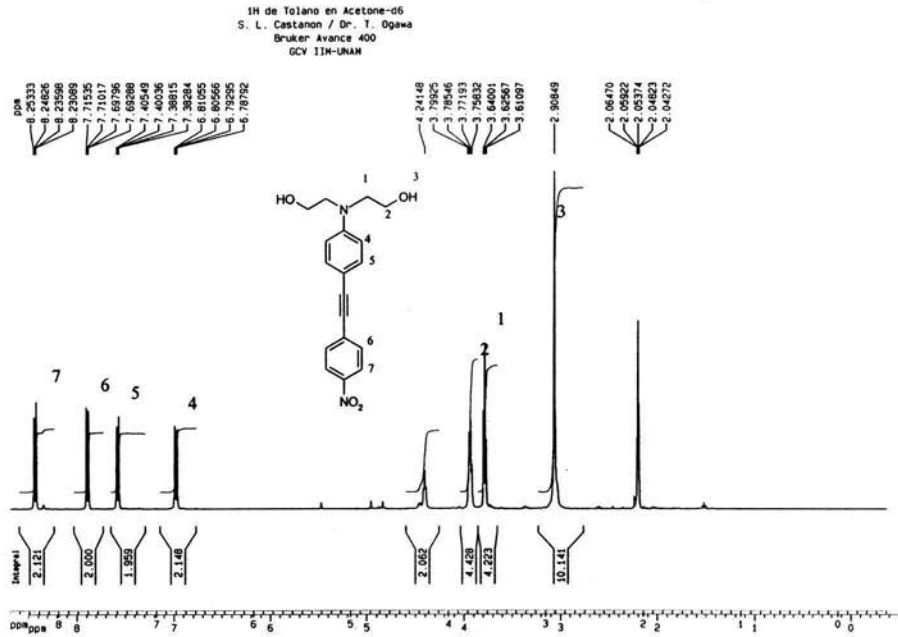


Figura VIII.4.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, Acetona-d<sub>6</sub>, 400MHz

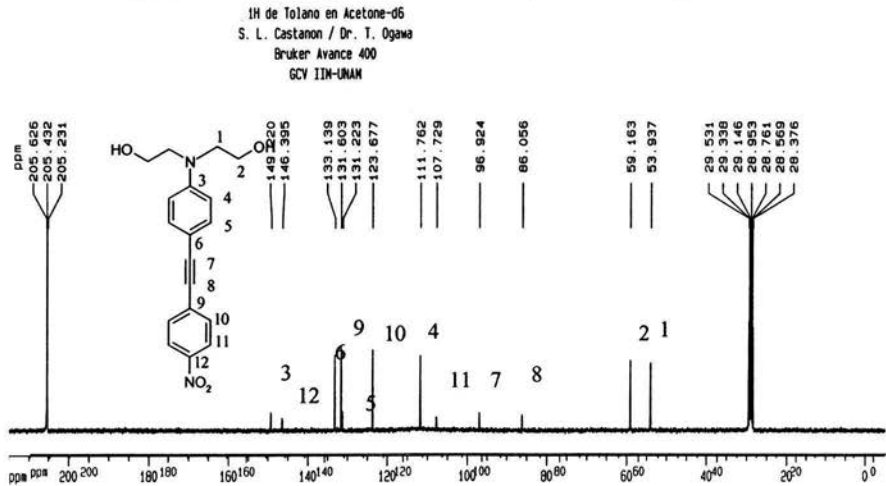


Figura VIII.4.4. Espectro de Espectrometría de Masas. FAB<sup>+</sup>

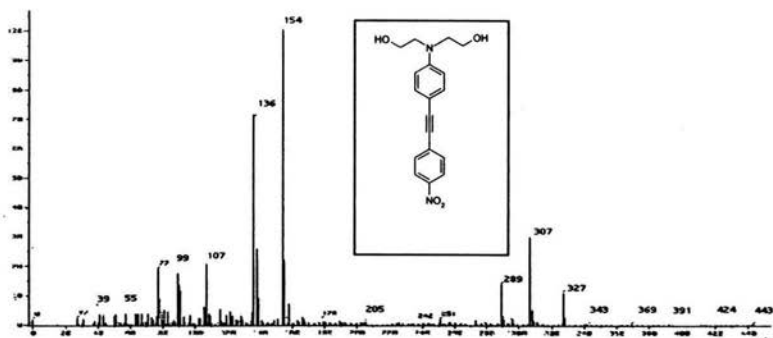
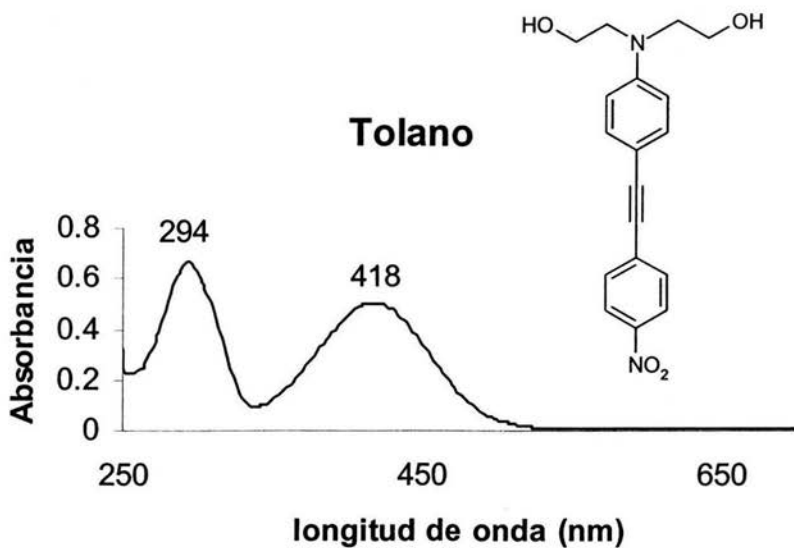


Figura VIII.4.5. Espectro de UV-Visible. El disolvente utilizado fue THF.



### VIII.5. ácido *p*-propargiloxibenzoico.

Figura VIII.5.1. Espectro de FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

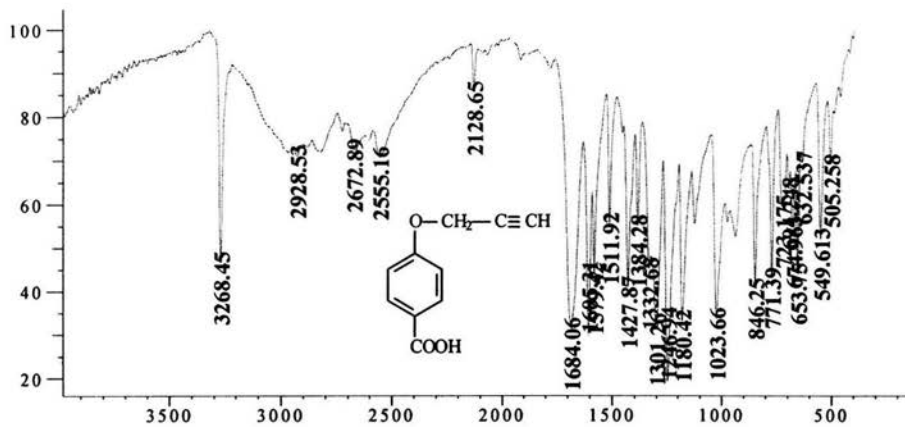


Figura VIII.5.2. Espectro de <sup>1</sup>HRMN, Acetona-d<sub>6</sub>, 400MHz

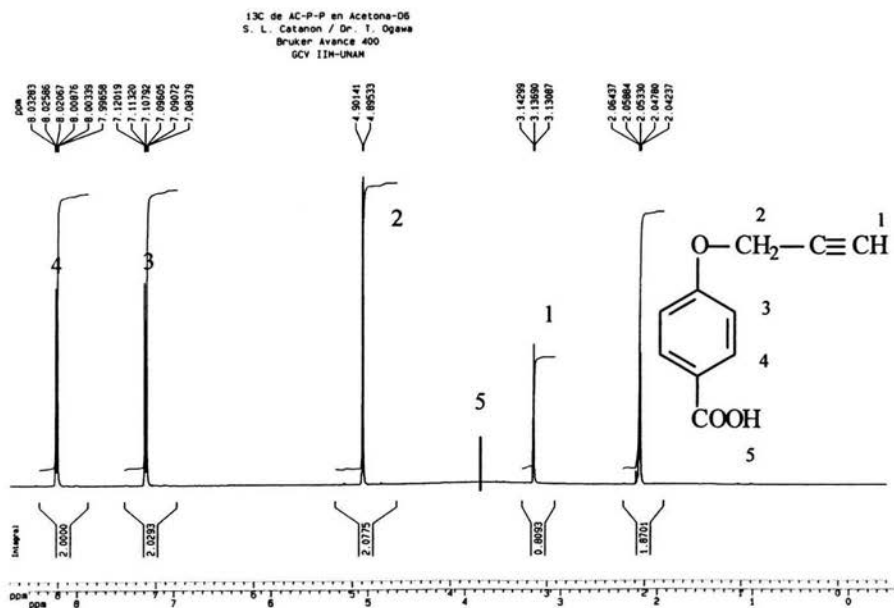
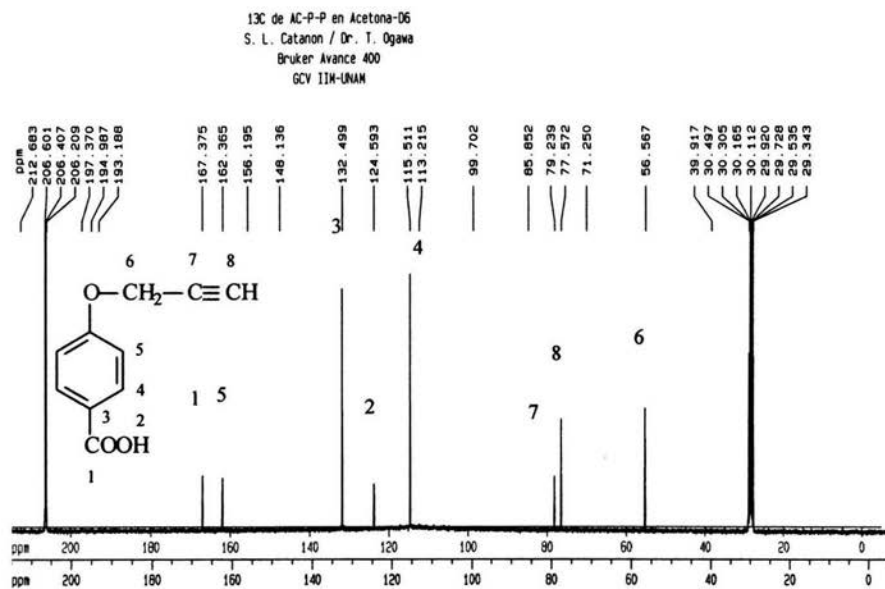


Figura VIII.5.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, Acetona-d<sub>6</sub>, 400MHz



### VIII.6. cloruro de *p*-propargiloxibenzoilo.

Figura VIII.6.1. Espectro de FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

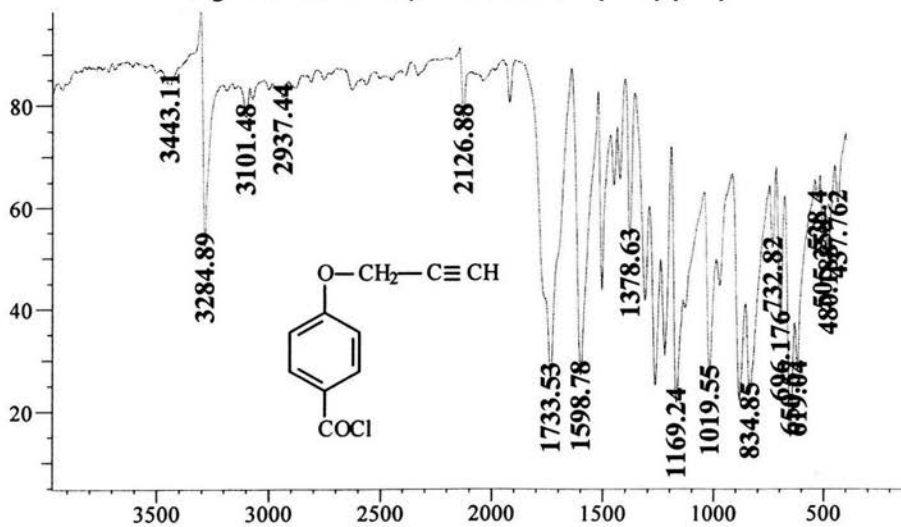


Figura VIII.6.2. Espectro de  $^1\text{HRMN}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 400MHz

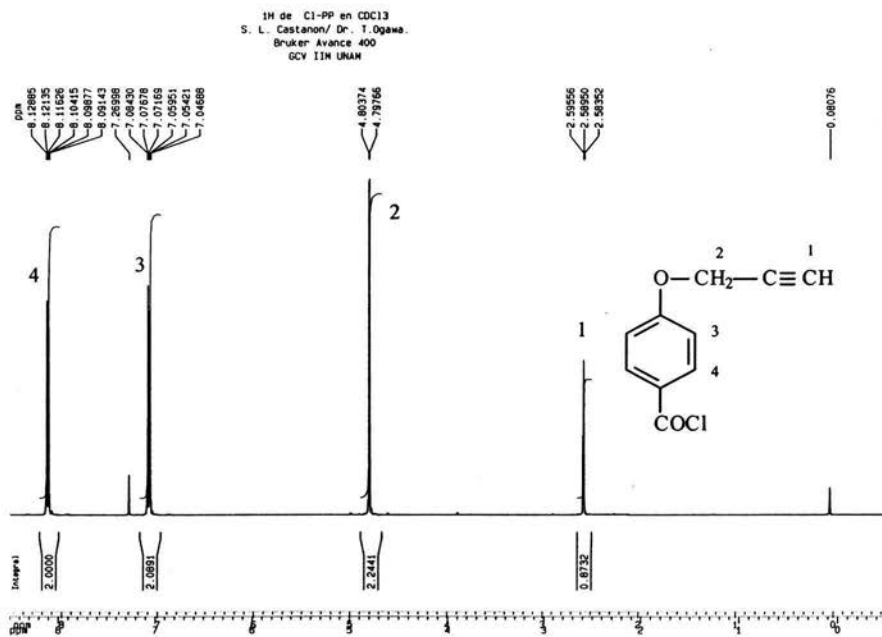
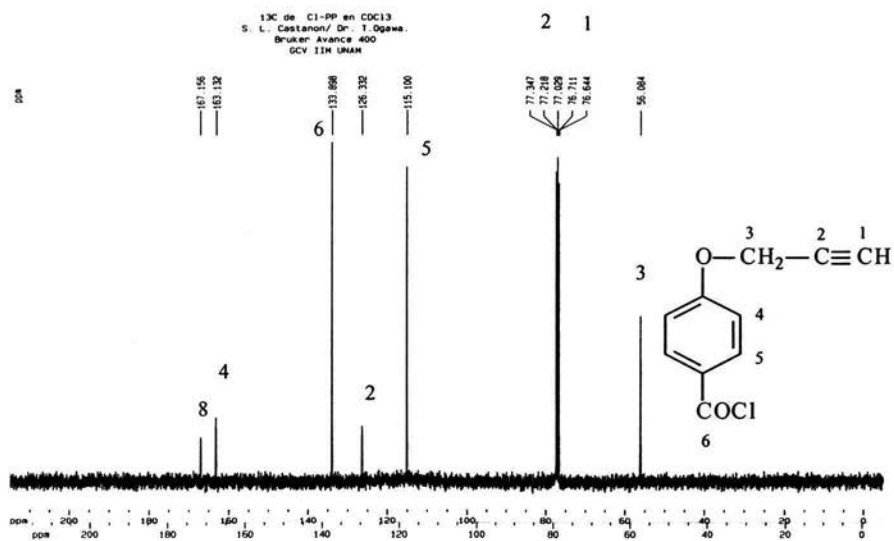


Figura VIII.6.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{CDCl}_3$ , 400MHz



**VIII.7.1. monómero bisacetilénico dipropargiloxibenzoato que contiene el cromóforo: 4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.**

Figura VIII.7.1. Espectro de FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

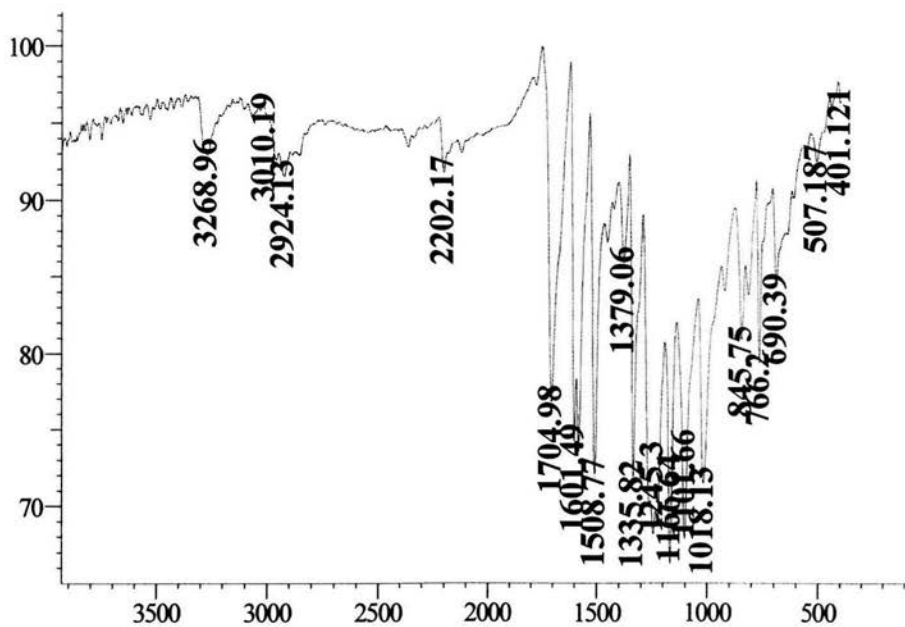
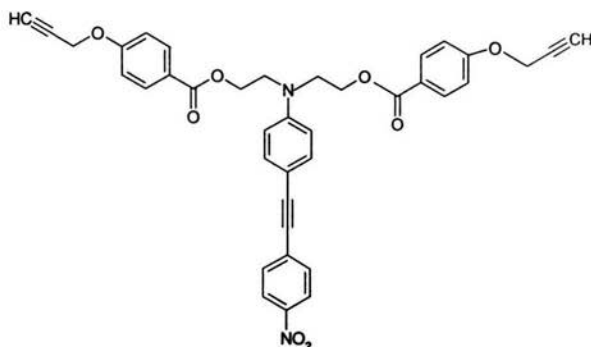




Figura VIII.7.2. Espectro de  $^1\text{HRMN}$ , THF-d $_8$ , 400MHz.

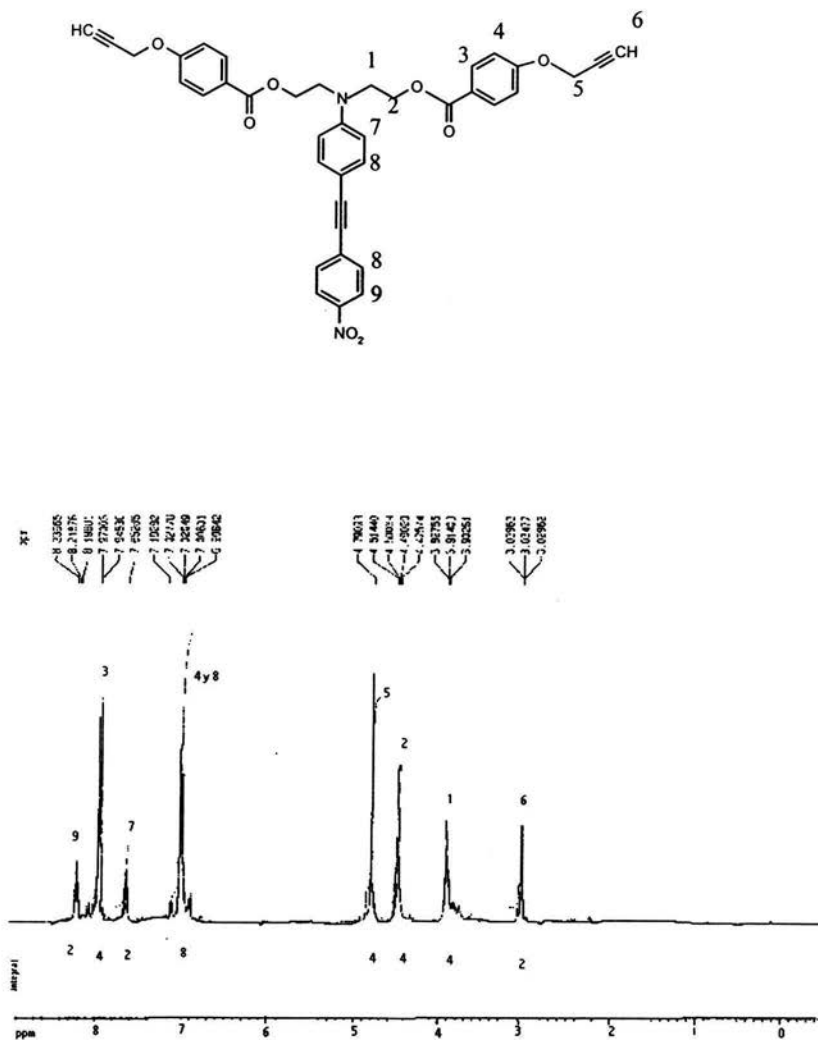


Figura VIII.7.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, THF-d<sub>8</sub>, 400MHz

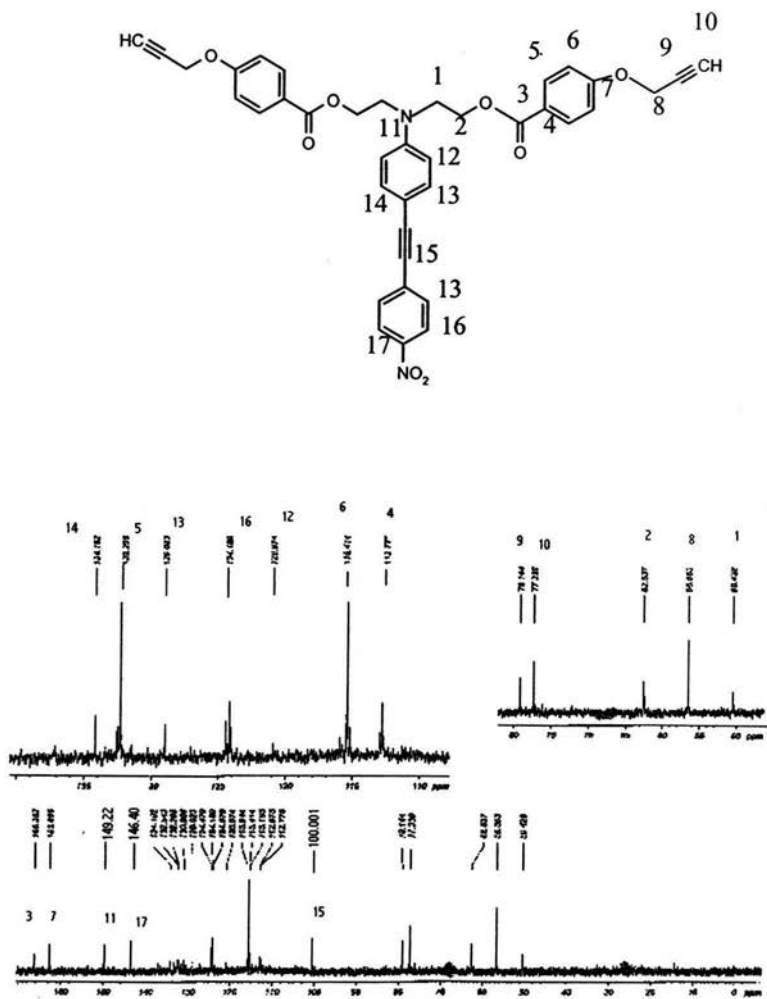


Figura VIII.7.4. Espectro de Espectrometría de Masas. FAB<sup>+</sup>

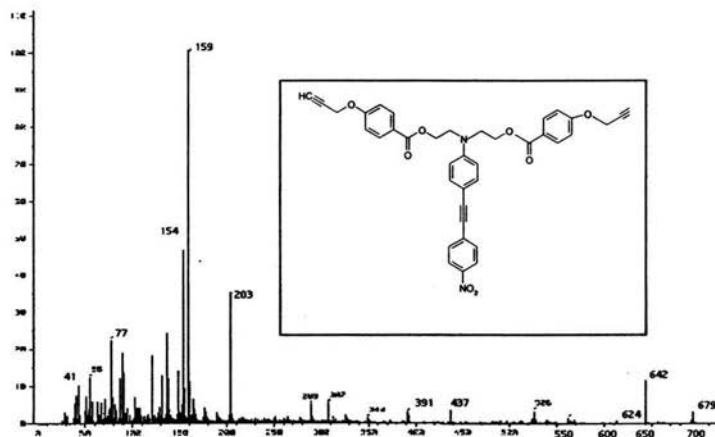
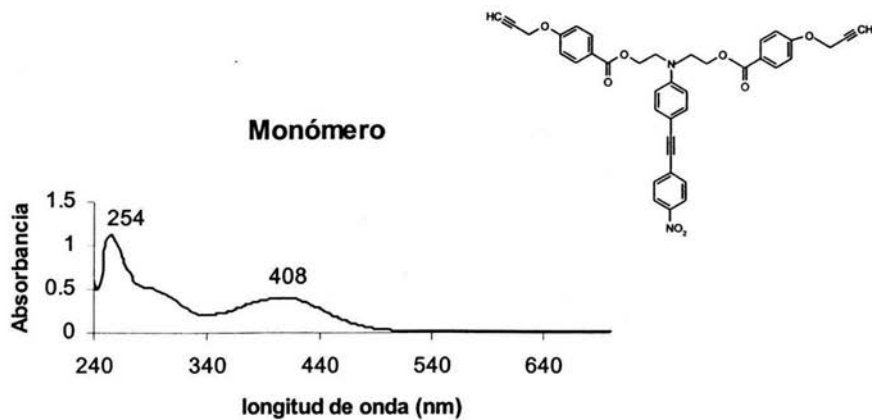


Figura VIII.7.5. Espectro de UV-Visible .

El disolvente utilizado fue THF.



**VIII.8. Polímero poli-propargiloxibenzoato que contiene el cromóforo:  
4-nitro-4'-N,N-dietanolaminotolano.**

Figura VIII.8.1. Espectro de FT-IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr)

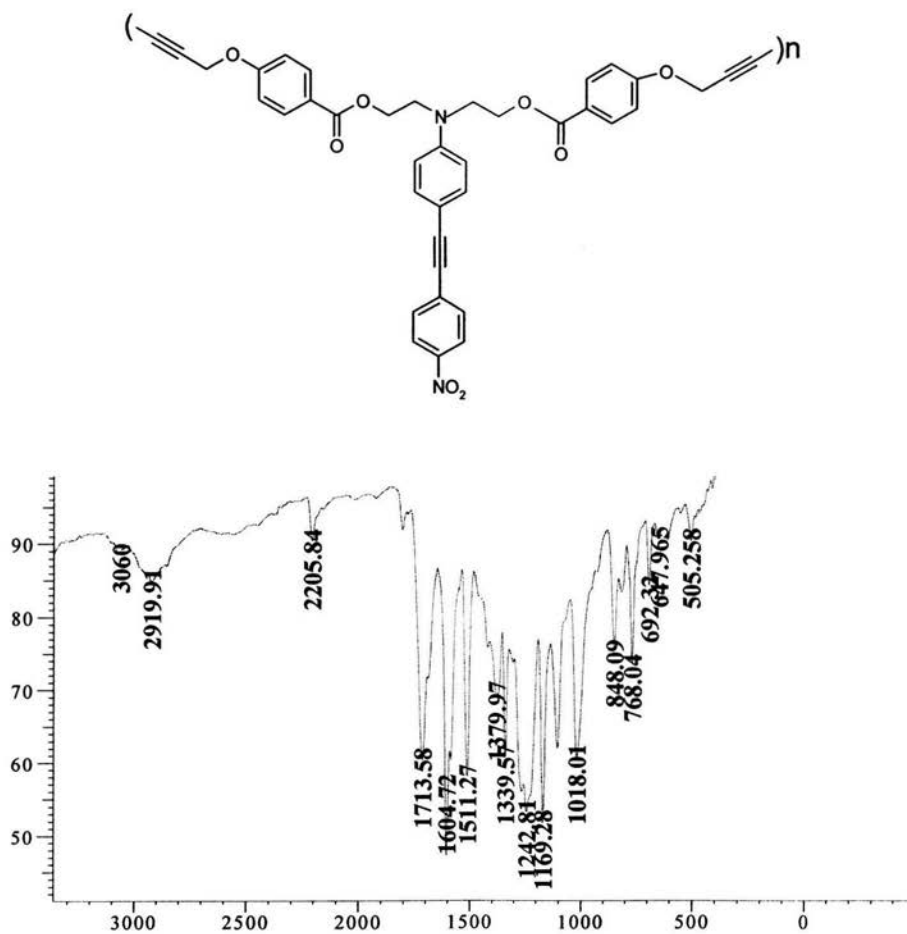


Figura VIII.8.2. Espectro de  $^1\text{HRMN}$ , DMSO- $d_6$ , 400MHz.

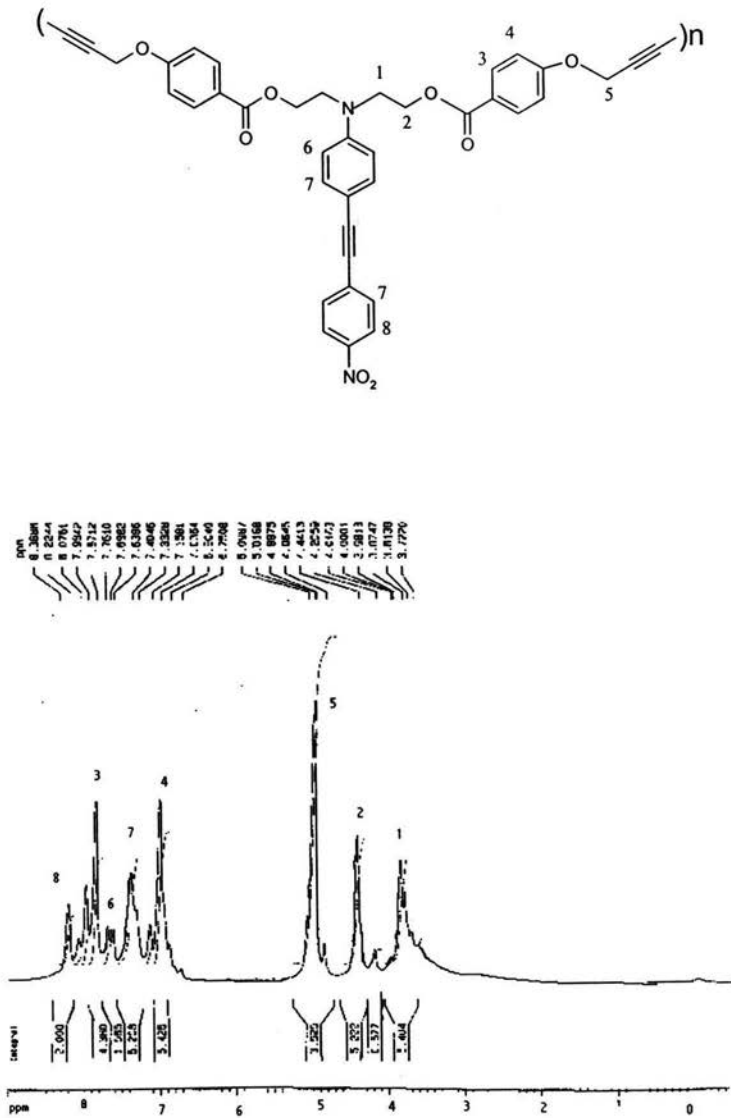


Figura VIII.8.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz.

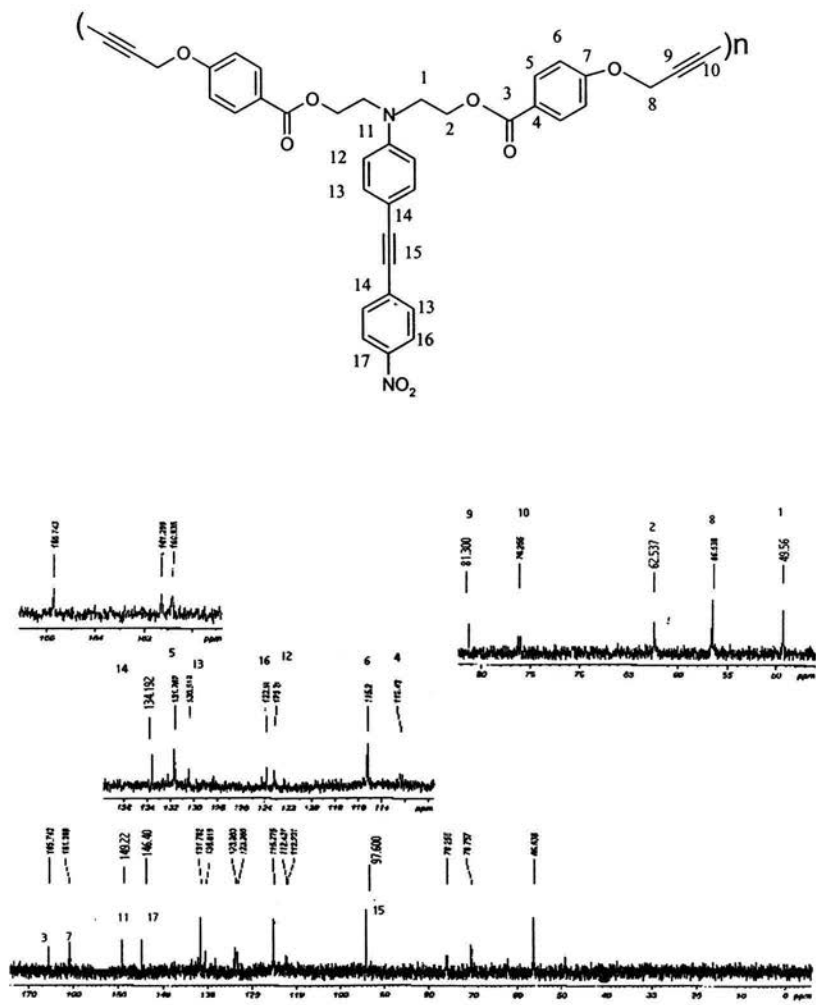
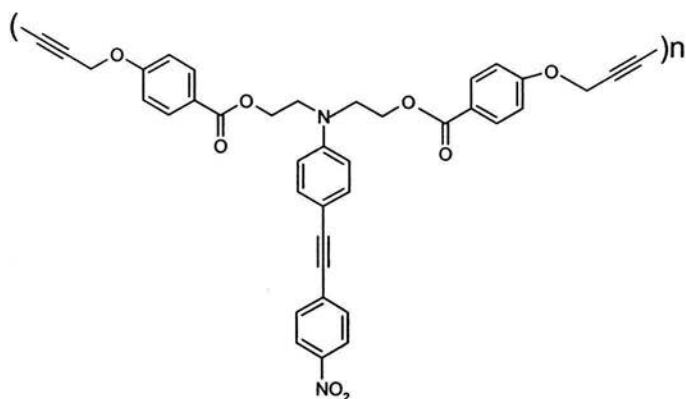


Figura VIII.8.4. Espectro de UV-Visible.

El disolvente utilizado fue DMF.



### Polímero

