

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

LIBRO DE REGISTRO  
CENTRO DE INVESTIGACIONES  
QUÍMICAS

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

*ESTUDIO DE RADICALES EN  
DIACETILENOS AROMÁTICOS*

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

**I.Q. MIRIAM FÁTIMA BERISTAIN MANTEROLA**



**Ciencias  
Químicas**

TUTOR: Dr. Takeshi Ogawa Murata

2005

0349890



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.

## AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial agradezco a todas aquellas personas que han creído y confiado en mí así como a todas aquellas que hicieron posible la realización del presente trabajo de investigación.

Al Dr. Takeshi Ogawa por su invaluable enseñanza, apoyo, amistad, confianza, dedicación y por ser el director de tesis.

A la Dra. Guillermina Burillo por su apoyo académico, por permitirme usar la infraestructura de su laboratorio del Instituto de Ciencia Nucleares y por la revisión de la tesis.

Al IQ. Gerardo Cedillo (IIM) por su apoyo en las técnicas de caracterización de RMN y GPC

Al Q. Miguel Angel Canseco (IIM) por su apoyo en las mediciones calorimétricas (DSC)

A los Dres. Gustavo García, Martha Albores, Manuel Salmón, Rosa Elena Navarro, Sergei Fomine y Emilio Bucio por sus comentarios en la revisión de la tesis

Al Dr. Eduardo Muñoz y Dr. Roberto Salcedo por haber sido parte importante en la realización de este trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada para los estudios de doctorado

A la DGAPA por el apoyo brindado al proyecto IN102401 “Nuevos Polímeros Orgánicos para Fotónica” así como al proyecto de CONACYT 33001-U “Estudios sobre Nuevos Polímeros Orgánicos con Propiedad Óptica No Lineal de Tercer Orden”

A la Coordinación del Programa de Posgrado de la Facultad de Química por el apoyo brindado a lo largo de todos estos años de Doctorado.

# DEDICATORIAS

A Dios y a mis Padres por haberme dado la dicha de seguir mis estudios.

A todos mis hermanos por la confianza, amor y comprensión en todo lo realizado. A mis amigos Sandra, Erika, Adriana, Ana Laura, Gustavo, Claudia, Susana, Emilio, Gerardo, Gloria, Fernanda, Alexandra y Enrique por los momentos agradables.

Este trabajo se realizó bajo la asesoría del Dr. Takeshi Ogawa Murata en el Laboratorio de Síntesis de Polímeros del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, de la UNAM

## SINODALES

<b>Presidente</b>	Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar	Instituto de Química, UNAM
<b>Primer Vocal</b>	Dra. Martha Eugenia Albores Velasco	Facultad de Química, UNAM
<b>Segundo Vocal</b>	Dr. Gustavo Alberto García de la Mora	Facultad de Química, UNAM
<b>Tercer Vocal</b>	Dra. Rosa Elena Navarro Gaurín	Universidad de Sonora
<b>Secretario</b>	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcu	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
<b>Primer Suplente</b>	Dr. Sergei Fomine	Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
<b>Segundo suplente</b>	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

**INDICE GENERAL**

	<b>Pag.</b>
Lista de abreviaturas	i
Índice de Esquemas (Reacciones químicas)	v
Índice de Tablas (Número de radicales y valores g en EPR)	vi
Índice de Figuras (Gráficas)	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
<b><u>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</u></b>	<b>1</b>
<b>1</b> INTRODUCCIÓN	<b>2</b>
<b>1.1</b> OBJETIVOS	<b>5</b>
<b>1.2</b> HIPÓTESIS	<b>5</b>
<b>1.3</b> JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS	<b>6</b>
<b>1.4</b> ESTRUCTURA DE LA TESIS	<b>6</b>
<b><u>CAPITULO 2. ANTECEDENTES</u></b>	<b>8</b>
<b>2.1</b> HISTORIA DE LOS POLIDIACETILENOS	<b>9</b>
<b>2.2</b> ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS DE LA POLIMERIZACION TOPOQUIMICA DE DIACETILENOS	<b>9</b>
2.2.1 Mecanismo de polimerización	10
<b>2.3</b> PROPIEDADES DE LOS POLIDIACETILENOS	<b>12</b>
2.3.1 Transiciones cromáticas de los polidiacetilenos	13
2.3.2 Propiedades ópticas no lineales y eléctricas	13
2.3.3 Propiedades magnéticas	14
2.3.4 Propiedades mecánicas	14
<b>2.4</b> POLIMERIZACIÓN DE DIACETILENOS AROMÁTICOS	<b>15</b>
2.4.1 Polimerización topoquímica	15
2.4.2 Polimerización en solución	17
2.4.3 Polimerización en estado fundido	18
<b>2.5</b> TÉCNICAS PARA LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE	<b>20</b>

---

---

	POLIDIACETILENOS	
2.6	ESTUDIOS DE EPR DE DIACETILENOS	22
2.7	APLICACIONES POTENCIALES DE LOS POLIDIACETILENOS	24
	<b><u>CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN</u></b>	26
3	MATERIALES Y MEDICIONES PARA LOS DIACETILENOS	27
	3.0.1 Caracterización para los diacetilenos aromáticos	27
	3.0.2 Cálculos de orbital molecular para el difenilbutadieno	28
	3.0.3 Cálculos de energía libre de Gibbs para el difenildiacetileno	28
3.1	SINTESIS DE DIACETILENOS AROMÁTICOS	29
	3.1.1 Procedimiento general para la síntesis de acetilenos terminales. Reacción de Sonogashira	29
	3.1.2 Procedimiento general para la síntesis de diacetilenos aromáticos. Reacción de Hay	29
	3.1.3 Síntesis de diacetilenos aromáticos	29
	3.1.4 Estructuras de los diacetilenos empleados en este trabajo.	42
3.2	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA DETERMINACIÓN DE RADICALES DE LOS DIACETILENOS ESTUDIADOS POR RESONANCIA PARAMAGNETICA DEL ELECTRON (EPR)	43
	3.2.1 Reacción foto-inducida de diacetilenos aromáticos	43
	3.2.2 Reacción en estado fundido de diacetilenos aromáticos	44
	3.2.3 Reacción en presencia y ausencia de peróxido de <i>t</i> -butilo de diacetilenos aromáticos	44
	<b><u>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b>	45
4	ESTUDIOS REALIZADOS CON LOS DIACETILENOS	46
	4.0.1 Formación de radicales por irradiación de luz UV	46
	4.0.2 Formación de radicales por calentamiento	46
	4.0.3 Formación de radicales en presencia y ausencia de peróxido de <i>t</i> - butilo	47
4.1	INDUCCIÓN DE RADICALES LIBRES CON LUZ UV	47

4.2	GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES POR CALENTAMIENTO	62
4.3	GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES POR LA ACCION DE PEROXIDO DE <i>t</i> -BUTILO	71
	<b><u>CAPITULO 5. CONCLUSIONES</u></b>	83
5	CONCLUSIONES	84
5.1	APORTACIONES DE LA INVESTIGACIÓN DE LOS DIACETILENOS AROMÁTICOS	85
5.2	FUTURAS INVESTIGACIONES CON DIACETILENOS SUSTITUIDOS	85
	<b><u>ANEXO</u></b>	86
	PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS DIACETILENOS ESTUDIADOS	86
	<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b>	87

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
<b>A</b>	
AC	Carbenos asimétricos
<b>B</b>	
BBA	<i>p,p'</i> -bis-( <i>N,N</i> -dibutilaminocarbonil)difenilbutadiino
nBCMU	n-butoxicarbonilmetiluretano
BIPO	1,4-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-oxi-4-piperidil-1-oxil)butadiino
BNA	<i>m,m'</i> -bis-(acetoximetil)difenilbutadiino
BOU	<i>N,N'</i> -di- <i>n</i> -butil octa-3,4-diinileno diuretano
<i>t</i> -BuPO	Peróxido de <i>t</i> -butilo
<b>C</b>	
C <sub>4</sub> UC <sub>n</sub>	butoxicarboniluretano
CAB	<i>m,m'</i> -di-( <i>N,n</i> -butilcarbonilamino)difenilbutadiino
CNDO	Complete Neglected of Differential Overlap
<b>D</b>	
DA	Diacetileno
DAs	Diacetilenos
DC	Dicarbenos
DCH	1,6-bis-( <i>N</i> -carbazolil)-2,4-hexadiino
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DNP	<i>p,p'</i> -dinitrodifenildiacetileno
DPB	Difenilbutadiino
DPPH	Difenilpicrilhidrazil
DR	Diradicales
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>E</b>	
ENDOR	Doble Resonancia Electrónica Nuclear
EPR	Resonancia Paramagnética del Electrón
<b>G</b>	
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
<b>H</b>	
HBA	<i>m,m'</i> -bis-(hidroximetil)difenilbutadiino
HEPT	<i>p,p'</i> -bis(n-heptiloxicarbonil)difenilbutadiino
HEX	<i>m,m'</i> -bis(n-hexiloxicarbonil)difenilbutadiino
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto

# ABREVIATURAS

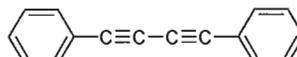
ABREVIATURA	SIGNIFICADO
<b>I</b>	
IR	Infrarrojo
<b>L</b>	
LB	Langmuir-Blodgett
LUMO	Orbital molecular no ocupado más bajo
<b>M</b>	
MeOH	Metanol
MBA	<i>N,N'</i> -dimetil- <i>N,N'</i> -di- <i>n</i> -butil- <i>p,p'</i> -butadiinilendibenzamida
Mn	Peso molecular número promedio
MPB	<i>p,p'</i> -dimetoxidifenilbutadiino
<b>O</b>	
oligo-DPB	oligodifenilbutadiino
ONL	Óptica No Lineal
<b>P</b>	
PNB	<i>p</i> -pentoxi- <i>p'</i> -nitro-difenilbutadiino
poliDAS	Polidiacetilenos
PTS	bis- <i>p</i> -toluen sulfonato de 2,4-hexadiino-1,6-diol
PTS-12	bis- <i>p</i> -toluen sulfonato de 5,7-dodecadiino-1,12-diol
<b>R</b>	
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RT	Temperatura ambiente
<b>S</b>	
S0	Estado singulete basal
S1	Estado singulete excitado
SO	Oligómeros estables
<b>T</b>	
T0	Estado triplete
TCDU	butoxicarbonilfeniluretano
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletildiamina
<b>U</b>	
UV	Ultravioleta
UV-Vis	UV-visible

# ABREVIATURAS

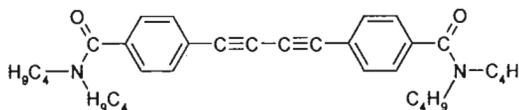
## ABREVIATURAS

## ESTRUCTURA QUIMICA

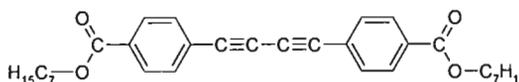
DPB



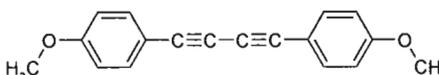
BBA



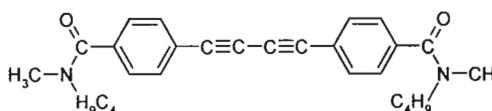
HEPT



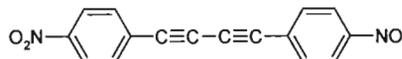
MPB



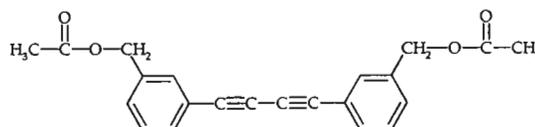
MBA



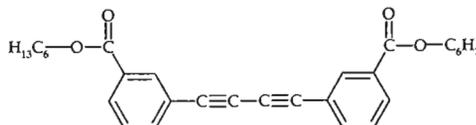
DNP



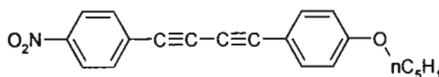
BNA



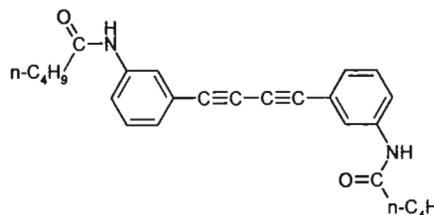
HEX



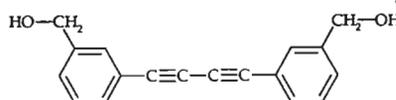
PNB



CAB

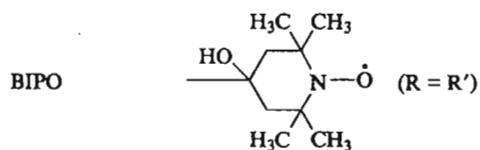
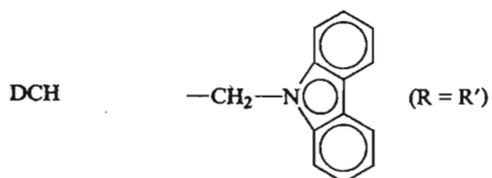
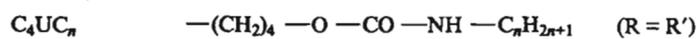
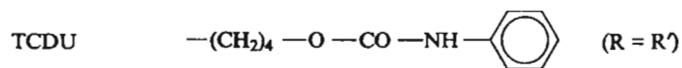
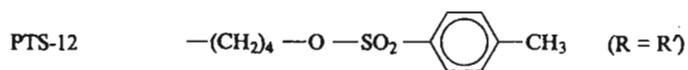
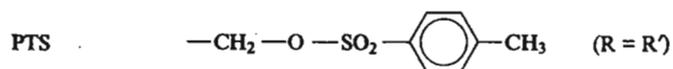


HBA



# ABREVIATURAS

## ABREVIATURAS      ESTRUCTURA QUÍMICA



# INDICE DE ESQUEMAS

---

	Pag.
<i>Esquema 1.</i> Polimerización topoquímica	3
<i>Esquema 2.</i> Posibles conformaciones del polidiacetileno obtenido	5
<i>Esquema 3.</i> Estructuras de los intermedios oligoméricos de la polimerización topoquímica y productos estables	11
<i>Esquema 4.</i> Estructuras de cadena del polidiacetileno	11
<i>Esquema 5.</i> Monómeros diacetilénicos $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ comúnmente estudiados que polimerizan topoquímicamente.	12
<i>Esquema 6.</i> Diacetilenos aromáticos que polimerizan topoquímicamente	16
<i>Esquema 7.</i> Diacetilenos que forman cristales líquidos	17
<i>Esquema 8.</i> Diacetilenos aromáticos polimerizados en solución	18
<i>Esquema 9.</i> Diacetilenos que polimerizan en estado fundido	19
<i>Esquema 10.</i> Modelo esquemático del desarrollo de la red polidiacetilénica en película	21
<i>Esquema 11a.</i> Interacción del DA aromático con radicales transientes	23
<i>Esquema 11b.</i> Interacción del DA aromático con DPPH	24
<i>Esquema 12.</i> Diradicales formados por irradiación de luz UV	53
<i>Esquema 13.</i> Foto-disociación del dicarbeno dimérico propuesto por Iwamura et al. [129]	56
<i>Esquema 14.</i> Compuesto bisciclopropenilo obtenido a partir del dicarbeno trimérico [130]	57
<i>Esquema 15.</i> Posibles productos del co-acoplamiento de diradicales	60
<i>Esquema 16.</i> Polimerización en estado sólido de diacetilenos.	68
<i>Esquema 17.</i> Formación de diradicales oligoméricos por reacción bimolecular.	69
<i>Esquema 18.</i> Formación del biciclo a partir de diacetilenos [133]	70
<i>Esquema 19.</i> Formación de un bisciclopropenilo a partir de un trímero diradical [130]	71
<i>Esquema 20.</i> Posible producto cíclico de formación por calentamiento de DA	80
<i>Esquema 21.</i> Mecanismo de formación de un posible producto bisciclopropenilo	80

# INDICE DE TABLAS

	Pag.
<b>Tabla 1.</b> <i>p</i> -Butadiinilendibenzamidas sintetizadas por Ogawa <i>et al</i> [66]	16
<b>Tabla 2.</b> Formación de diradicales de diacetilenos aromáticos en THF con irradiación de luz UV a temperatura ambiente	52
<b>Tabla 3.</b> Formación de radicales de DAs aromáticos arriba de su punto de fusión.	64
<b>Tabla 4.</b> Formación de radicales en presencia y ausencia de peróxido	73
<b>Tabla 5.</b> Rendimiento de las fracciones obtenidas del lavado del oligo-DPB en presencia de peróxido de <i>t</i> -butilo	76
<b>Tabla 6.</b> Formación de radicales de DPB en diferentes concentraciones de peróxido de <i>t</i> -butilo a 130°C	82
<b>Fig.1</b> Espectros de EPR de DPB, BBA y MBA en THF irradiados con luz UV durante 60 minutos a temperatura ambiente. Campo central: 326 mT, Frecuencia de microondas: 9.1676 GHz	48
<b>Fig.2</b> Espectros de absorción de UV-Vis de DAs aromáticos en Dioxano. <b>A:</b> $[1 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{DPB,MBA,MPB}}$ , <b>B:</b> $[1.5 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{PNB}}$ , $[1.1 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{DNP}}$	49
<b>Fig.3</b> B3LYP/6-31(d,p) estructura optimizada de DPB en los estados S0 y T0. Los números corresponden a la longitud de los enlaces.	50
<b>Fig.4</b> Distribución de la densidad electrónica para los diradicales en el estado triplete	50
<b>Fig.5</b> Relación entre el tiempo y el número de radicales formados por mol de DA	53
<b>Fig.6</b> Espectros de EPR del CAB (a) en estado sólido y (b) en solución de THF [0.06M], irradiado con luz UV durante 170 minutos a temperatura ambiente. Frecuencia de microondas: 9.1614 GHz, Modulación: 0.1 mT, Campo central: 325 mT	55
<b>Fig.7</b> Espectros de EPR del MPB, DNP y su mezcla MPB/DNP. Potencia: 1mW, Campo central: 336.2 mT, Frecuencia de microondas: 9.44 GHz	58

## INDICE DE FIGURAS

	Pag.
<b>Fig.8</b> Espectros de absorción de UV-Vis del MPB, DNP y de la mezcla MPB/DNP en dioxano. $[1.1 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{DNP}}$ , $[1.6 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{MPB}}$ , $[0.39 \times 10^{-4} \text{ M}/0.47 \times 10^{-4} \text{ M}]_{\text{DNP/MPB}}$	59
<b>Fig.9</b> Espectros de EPR del PNB en THF [0.138M], irradiado por 275 minutos a temperatura ambiente. Potencia: 4mW, Campo central: 325 mT, Frecuencia de microondas: 9.17127 GHz. Número de radicales: $2.64 \times 10^{20} / \text{mol}_{\text{DA}}$	60
<b>Fig.10</b> Espectros de absorción de UV-Vis del PNB irradiado con luz UV durante 275 minutos a temperatura ambiente en dioxano $[1.5 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{PNB}}$ , $[1.4 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{PNB-UV}}$	61
<b>Fig.11</b> Diagrama de DSC de DAs aromáticos, en atmósfera de Nitrógeno. Velocidad de calentamiento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	63
<b>Fig.12</b> Espectros de EPR de DAs aromáticos en estado fundido a $170^{\circ}\text{C}$ .	65
<b>Fig.13</b> Espectros de absorción UV-Vis para diferentes DAs y oligoDAs en THF obtenidos a $165^{\circ}\text{C}$ durante 109 hrs.	66
<b>Fig.14</b> Señales de EPR de los productos calentados a $165^{\circ}\text{C}$ en tubos sellados, y expuestos al aire cuando se disolvieron en THF. <b>A:</b> Oligo-BNA, <b>B:</b> Oligo-MPB y <b>C:</b> Oligo-DPB. Frecuencia de microondas: 9.070 GHz, Potencia: 4 mW, Campo central: 3220 G, Ganancia: 10. Frecuencia de modulación: 100 KHz.	67
<b>Fig.15</b> Espectros de EPR del BBA, a diferentes temperaturas arriba de su punto de fusión en intervalos de 15 min.	70
<b>Fig.16</b> Espectros de EPR de DAs ( <b>A</b> ) Ausencia de peróxido de <i>t</i> -butilo, ( <b>B</b> ) Presencia de peróxido de <i>t</i> -butilo en <i>o</i> -diclorobenceno a $130^{\circ}\text{C}$ durante 40 min. Potencia 4mW, Campo central: 322 mT	72
<b>Fig.17</b> Formación de radicales con el tiempo en presencia y ausencia de peróxido de <i>t</i> -butilo a $130^{\circ}\text{C}$ de varios DAs aromáticos.	74
<b>Fig.18</b> Diagramas de difracción de rayos X del ( <b>A</b> ) DPB, ( <b>B</b> ) oligo-DPB	75
<b>Fig.19</b> Espectros de Absorción UV-Vis en THF de las fracciones obtenidas de la	76

## INDICE DE FIGURAS

---

reacción de DPB con peróxido de *t*-butilo  
[DPB/*t*-BuPO = 23.39] a 110°C durante 60 días.

- Fig.20** Espectros de Absorción FT-IR de las fracciones obtenidas de la reacción de DPB con peróxido de *t*-butilo a 110°C durante 60 días. (A) oligo-DPB, (B) Fracción soluble en hexano, (C) Fracción soluble en metanol. 77
- Fig.21** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del oligo-DPB 78
- Fig.22** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del oligo-DPB 78
- Fig.23** Espectro de EPR del oligo-DPB en estado sólido a temperatura ambiente 79

### RESUMEN

En 1969, se encontró por primera vez que los diacetilenos aromáticos muestran señales intensas en espectroscopia de resonancia paramagnética del electrón (EPR), correspondientes a radicales estables, formados por la irradiación de luz UV, calentamiento o por la acción de peróxidos. La cantidad de radicales formados es del orden de  $10^{21}$  radicales por mol de diacetileno. Los radicales formados, son estables casi indefinidamente bajo atmósfera inerte, ésta estabilidad inusual se atribuye al efecto de resonancia de los anillos aromáticos unidos al butadieno. Los diacetilenos en solución son incoloros, al ser irradiados, calentados o por la acción del peróxido, la solución se torna roja indicando la formación de oligómeros por recombinación de radicales. Sin embargo, esta recombinación es muy lenta debido al impedimento estérico y a la alta estabilidad por resonancia del radical, así como por la baja concentración de radicales. Los radicales son detectados por EPR, y según cálculos teóricos los radicales se localizan sobre los carbonos 1 y 4 del diacetileno, formando una estructura de butatrieno con configuración *sp*. Los biradicales se unen entre sí formando biradicales diméricos y oligoméricos, especies más estables por lo que pueden ser observadas por EPR a temperatura ambiente o por calentamiento.

El estudio fue realizado bajo tres diferentes condiciones, calentamiento arriba de la temperatura de fusión, irradiación de luz UV, y por la acción de radicales del peróxido de *t*-butilo en solución. Aquellos sistemas que tienen disolvente en el medio, forman menos radicales que en el sistema en estado fundido de diacetilenos, esto se debe a la baja probabilidad de encuentro entre las especies de biradicales para recombinarse. La sustitución sobre el anillo aromático por grupos carbonilo en la posición *para*- estabiliza al radical formado por efecto de resonancia, ayudando a la formación de radicales. Sin embargo, en estado fundido la sustitución por grupos voluminosos sobre el anillo aromático no favorece la formación de radicales, debido al efecto estérico. Debido a que esta reacción solo sucede por encuentro bimolecular y la formación de biradicales diméricos ocurre por un arreglo adecuado de las moléculas, tal como sucede en la polimerización topoquímica.

## RESUMEN

---

La obtención de polímeros de alto peso molecular es difícil a partir de diacetilenos aromáticos, debido a que los biradicales formados se encuentran en baja concentración, son altamente estables y su formación está restringida por el efecto estérico de la molécula. Sin embargo es posible la obtención de oligómeros que pueden formar películas por *spin-coating*, cuando el difenildiacetileno se trata con peróxido de *t*-butilo en 1,2-diclorobenceno. El mecanismo de la oligomerización fue aclarado en este estudio.

## ABSTRACT

In 1969, it was found for the first time that aromatic diacetylenes show strong Electron Spin Resonance (EPR) signals that correspond to stable radical species, formed by UV irradiation, heating or action of peroxides. The amount of formed radicals is in the order of  $10^{21}$  radicals per mol of diacetylene. The radical are almost indefinitely stable in inert atmosphere; this unusual stability is attributed to the resonance effect on the aromatic rings linked to the butadiyne. The diacetylenes in solution are colorless but when they are exposed to UV light, heated or by action with peroxide, the solution becomes red indicating the formation of oligomers by recombination of radicals. However, this recombination is very slow due to the steric hindrance effect and high stability of radicals by resonance, as well as by their low concentration. The EPR spectroscopy detects these radicals and theoretical calculations indicate the radicals formed are placed over carbon 1 and 4 from the diacetylene unit, with a butatriene structure and *sp* configuration. Biradicals can couple each other to form dimeric and oligomeric biradicals, these species are more stable than monomeric biradicals and they can be detected by EPR spectroscopy at room temperature or above.

This study is carried out under different conditions: by heating above melting point (molten state), by UV irradiation, and by the action of *t*-butyl peroxide in solution. In the systems which contain solvent, radicals formation is less than in molten state of diacetylenes, for the low probability of diradical species to combine with each other. The aromatic diacetylenes substituted by carbonyl groups in the *para*- position stabilize the radical by resonance effect, enhancing the radical formation. However, in molten state, the substitutions on aromatic rings by large groups is not favorable for the radical formation, due to the steric hindrance, since this reaction takes place only by bimolecular collision and the dimeric diradical formation occurs by a suitable arrangement of the molecules, as in topochemical polymerization.

It is difficult to obtain polymers of high molecular weight from aromatic diacetylenes, because of their high stability and low concentration in the system; besides,

## RESUMEN

---

the formation of biradicals is influenced by the steric hindrance effect of the molecule. However it is possible to obtain oligomeric products which give thin films by spin-coating when diphenyldiacetylene is treated with *t*-butyl peroxide in 1,2-dichlorobenzene. The mechanism of the oligomerization has been clarified.

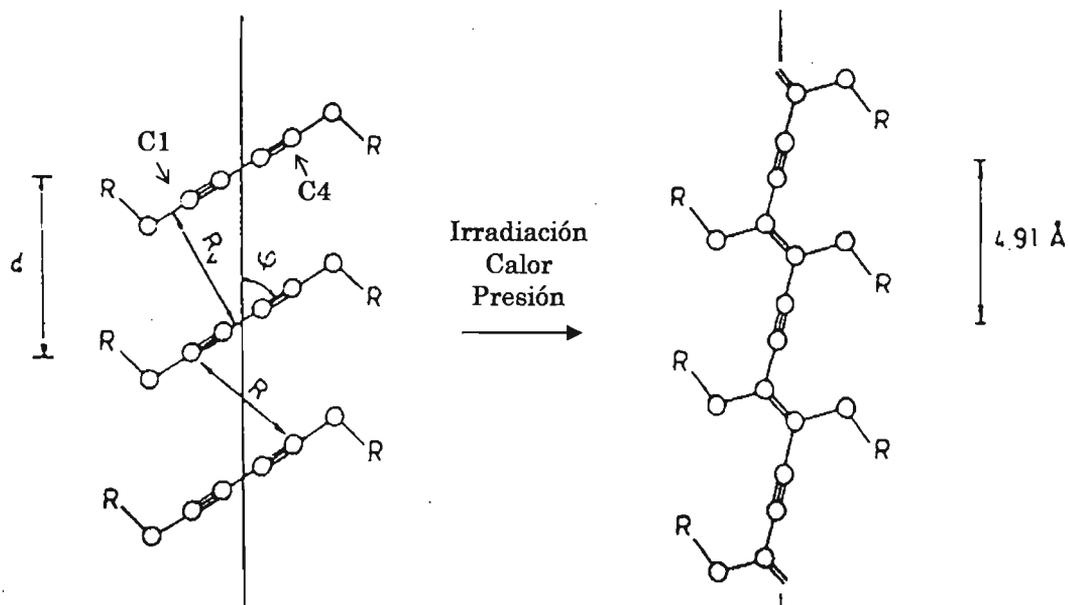
- 1 INTRODUCCIÓN**
- 1.1 OBJETIVOS**
- 1.2 HIPÓTESIS**
- 1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS**
- 1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS**

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha mostrado un gran interés en el uso de materiales orgánicos para el desarrollo de dispositivos de alta eficiencia optoelectrónica y fotónica, ya que éstos tienen muchas características que los hacen deseables para esta aplicación tal como no-linealidad óptica de segundo y tercer orden, flexibilidad en su diseño molecular con gran variedad de objetivos funcionales, y resistencia al daño por radiación láser. Sin embargo, su uso como dispositivos se ha detenido por la dificultad en el proceso de formación de cristales sencillos y películas delgadas con alta transparencia. El uso de materiales orgánicos para óptica no lineal (ONL) en forma de películas delgadas permite la total explotación de las cualidades deseadas [1].

Una clase muy prometedora de compuestos orgánicos para aplicaciones en ONL son los polidiacetilenos (poliDAs), éstos polímeros son altamente conjugados y consisten de enlaces -(doble-sencillo-triple-sencillo)- [2]. Los poliDAs ofrecen varias ventajas frente a otros materiales orgánicos, ya que son estables al ambiente mientras que otros polímeros conjugados tal como los poliacetilenos se descomponen en la atmósfera, también debido a que son altamente cristalinos, se esperaría que tuvieran estructuras muy definidas en el caso de obtenerse cristales sencillos con un tamaño adecuado [3].

En 1969, Wegner publicó por primera vez la polimerización de diacetilenos (DAs) en estado sólido por medio de irradiación (rayos- $\gamma$ , luz ultravioleta, etc.), calentamiento antes del punto de fusión, o por presión mecánica. La polimerización sucede rápidamente por un empaquetamiento cristalino favorable produciendo polímeros 100% cristalinos y altamente conjugados, a lo que se le llamó polimerización topoquímica (*Esquema 1*). Esta polimerización de adición 1,4- se lleva a cabo sólo si la distancia entre el carbono 1 (C1) de una molécula de diacetileno (DA) y el carbono 4 (C4) de la molécula adyacente de DA en el monómero cristalino es alrededor de 5Å, y el eje de polimerización es de 45° [4,5,14,15].



*Esquema 1.* Polimerización topoquímica

La mayoría de los poliDAs (alifáticos y aromáticos) obtenidos topoquímicamente son poco solubles en disolventes orgánicos debido a su alta cristalinidad, y las películas formadas por estos polímeros no son muy transparentes y dispersan la luz, lo cual no es deseable para su aplicación en ONL. Una opción para obtener películas con alta transparencia óptica es por medio de la síntesis de poliDAs amorfos a partir de la polimerización de DAs en solución o en estado fundido. Sin embargo, la mayoría de los DAs alifáticos y algunos aromáticos [5,6] que polimerizan topoquímicamente no polimerizan en estado amorfo o en solución. Hasta el momento existen pocas referencias sobre la polimerización en solución, tal como la de Wiley y Lee, [7] quienes obtuvieron oligómeros con estructura desconocida a partir de la polimerización térmica del difenilbutadieno en solución. Así también la obtención de poliDAs en forma de películas delgadas por la fotopolimerización de DAs en solución realizada por Paley *et al* [8], y la formación de películas delgadas de algunos DAs aromáticos cuando se calientan a temperaturas arriba de su punto de fusión con irradiación simultánea de luz UV desarrolladas por Ogawa *et al* [9]. En estos casos la estructura de los poliDAs probablemente no es como la obtenida topoquímicamente.

# INTRODUCCIÓN

---

Los DAs aromáticos son compuestos interesantes por la reactividad de sus triples enlaces así como por su extendida conjugación por los anillos aromáticos, por lo que la química de DAs es muy interesante y hasta el momento existe muy poca investigación acerca de su reactividad como radical libre. Ogawa *et al* ha llevado a cabo estudios de sistemas de polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos en presencia de *p,p'*-difenilbutadienos disustituidos observando que la presencia de DAs en el sistema de polimerización retarda la polimerización. Este efecto se debe a interacciones de los DAs aromáticos con los radicales libres propagadores sin formar enlaces químicos, observando señales intensas de resonancia paramagnética del electrón (EPR) de los radicales propagadores de metacrilato y acrilato a la temperatura del sistema de polimerización [10,11,12]. También por medio de EPR se observó que los DAs aromáticos cuando se calientan muestran señales intensas de EPR indicando la presencia de radicales estables. Estos radicales aumentan en la presencia de radicales estables tal como del difenilpicrilhidrazil (DPPH) [13]. Este comportamiento peculiar de DAs aromáticos es interesante y por lo tanto en este trabajo con el objeto de obtener materiales altamente conjugados con propiedades favorables, tal como mejorar la solubilidad, formar películas transparentes que no sean cristalinas, se llevó a cabo la polimerización de los DAs aromáticos y se estudió la formación de radicales por medio de EPR de algunos DAs aromáticos por irradiación de luz UV, por calentamiento arriba de su temperatura de fusión y por la presencia de radicales libres.

En este trabajo se discuten algunas propiedades químicas desconocidas de interés de los DAs aromáticos. Para una mayor comprensión de este sistema de polimerización y para explorar los detalles de su comportamiento, se describe la química de radicales estables de DAs aromáticos disustituidos. La estabilidad del radical por resonancia con el grupo aromático se evaluó por experimentos de EPR respaldando el comportamiento de estos radicales por medio de cálculos teóricos.

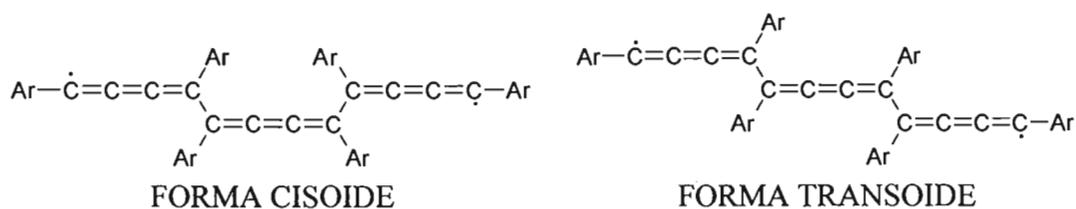
## 1.1 OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es investigar un posible método de obtención de poliDAs amorfos a partir de la polimerización de DAs aromáticos y la influencia de los diferentes grupos sustituyentes en su polimerización. Para lograr este objetivo general se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- 1) Sintetizar diferentes DAs aromáticos simétricos y asimétricos para estudiar la formación de radicales libres por resonancia paramagnética del electrón.
- 2) Estudiar la influencia de los grupos sustituyentes sobre el anillo aromático en la formación de radicales a diferentes condiciones, ya sea por irradiación de luz UV, por calor o por la acción de peróxidos.
- 3) Aclarar el mecanismo de polimerización u oligomerización de éstos DAs aromáticos en solución o en estado fundido, así como por la acción de peróxidos.

## 1.2 HIPÓTESIS

- 1) Es posible obtener poliDAs amorfos y solubles en disolventes, por medio de la polimerización de DAs aromáticos en solución o en estado fundido. La polimerización se llevará a cabo por medio de acoplamiento de diradicales.
- 2) Debido a que la reacción sucede en solución o en estado fundido, la cadena polimérica consistirá de una mezcla de las formas *transoide* y *cisoide*, lo cual aumentará la solubilidad de los polímeros obtenidos (*Esquema 2*):



**Esquema 2.** Posibles conformaciones del polidiacetileno obtenido

- 3) Existe la posibilidad de aumentar la velocidad de polimerización por medio de monómeros polares o por la copolimerización de dos monómeros de diferentes densidades electrónicas.

## 1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

Aunque la polimerización topoquímica de DAs es bien conocida, se conoce muy poco sobre la polimerización en solución o en estado amorfo; para obtener películas de alta calidad óptica (sin dispersión de luz) es necesario que el polímero sea amorfo, lo cual se puede lograr a partir de DAs aromáticos que no polimericen en estado sólido, de lo cual hasta el momento se conoce muy poco. En este estudio se trata de obtener poliDAs amorfos. Previamente Ogawa y colaboradores encontraron que los DAs aromáticos tienen propiedades químicas poco comunes, tal como formación de radicales libres estables [13], y que estos DAs tienen interacciones con radicales transientes sin formar enlaces [10-12]. Por lo que resultó de gran interés aclarar este fenómeno encontrado en los DAs aromáticos y relacionarlo con su posible oligomerización o polimerización.

## 1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente investigación sobre los poliDAs obtenidos se llevó a cabo con el fin de buscar alguna aplicación en ONL de tercer orden. Durante el estudio, se encontró por primera vez que los DAs aromáticos forman radicales estables que dan señales intensas de EPR por irradiación de luz UV, calentamiento y presencia de peróxido. Sin embargo, debido a la alta estabilidad de los radicales formados no se obtuvieron polímeros con alto peso molecular en solución ni en estado fundido, concentrándose la investigación en el estudio de la formación de estos radicales libres y su comportamiento químico.

El trabajo esta organizado de la siguiente manera: En el capítulo 2, se presentan los conceptos básicos que incluyen el panorama general de la revisión de los poliDAs. Tales como la historia, propiedades, mecanismo de polimerización, química de DAs, así como

# INTRODUCCIÓN

---

técnicas para la elaboración de películas. En el capítulo 3, se describe el desarrollo experimental para la síntesis de los DAs y las condiciones a la cual se realizaron las mediciones de radicales libres. En el capítulo 4, se presenta la discusión y análisis de los resultados obtenidos de la determinación de los radicales libres con respecto a las diferentes condiciones como fueron desarrollados, así como la caracterización que se realizó de los diferentes DAs, presentando y analizando los resultados obtenidos. En el capítulo 5, se describen las conclusiones del análisis y la evaluación de la información obtenida durante el desarrollo experimental. Finalmente, se dan las aportaciones de la investigación realizada y el trabajo futuro.

## CAPITULO 2

### 2.1 HISTORIA DE LOS POLIDIACETILENOS

### 2.2 ASPECTOS FENOMENOLOGICOS DE LA POLIMERIZACION

#### TOPOQUIMICA DE DIACETILENOS

##### 2.2.1 Mecanismo de polimerización

### 2.3 PROPIEDADES DE LOS POLIDIACETILENOS

##### 2.3.1 Transiciones cromáticas de los polidiacetilenos

##### 2.3.2 Propiedades ópticas no lineales y eléctricas

##### 2.3.3 Propiedades magnéticas

##### 2.3.4 Propiedades mecánicas

### 2.4 POLIMERIZACIÓN DE DIACETILENOS AROMÁTICOS

##### 2.4.1 Polimerización topoquímica

##### 2.4.2 Polimerización en solución

##### 2.4.3 Polimerización en estado fundido

### 2.5 TÉCNICAS PARA LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIDIACETILENOS

### 2.6 ESTUDIOS DE EPR DE DIACETILENOS

### 2.7 APLICACIONES POTENCIALES DE LOS POLIDIACETILENOS

## 2.1 HISTORIA DE LOS POLIDIACETILENOS

En 1969, Wegner publicó la polimerización en estado sólido de los DAs. La característica de esta polimerización es que ocurre en un perfecto empaquetamiento del cristal sencillo monomérico, produciendo cristales sencillos del polímero, poliDA [4,5,14,15]. Se han sintetizado varios DAs y se ha investigado su polimerización, así como sus propiedades físicas, químicas y teóricas [2,16-21]. Los poliDAs tienen una cadena principal totalmente conjugada y han sido muy estudiados considerando el comportamiento físico y natural de las macromoléculas conjugadas [22-24]. La discusión teórica de la estructura electrónica de los poliDAs nos lleva a su descripción en términos de un semiconductor de ancha banda unidimensional [25,26] que debido a su alta conjugación de electrones  $\pi$  en la cadena principal, produce una susceptibilidad óptica no lineal alta [3,27].

En las últimas décadas, desde el punto de vista de sus aplicaciones potenciales, se han investigado mucho en relación a la construcción de dispositivos optoelectrónicos, sin embargo esto se ha visto disminuido debido a la dificultad en la obtención de películas delgadas con alta transparencia óptica.

## 2.2 ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS DE LA POLIMERIZACIÓN TOPOQUÍMICA DE DIACETILENOS

La polimerización topoquímica es una polimerización en estado sólido, en la cual cristales sencillos de monómeros diacetilénicos producen cristales de polímeros con dimensiones macroscópicas [19,28]. La polimerización se inicia aplicando una energía externa al cristal diacetilénico tal como luz UV, o irradiación de alta energía, tratamiento térmico, presión, sin ningún tipo de catalizador. La polimerización procede por un mecanismo de adición 1,4- bajo un estricto control del arreglo del cristal monomérico para formar cristales poliméricos perfectos con dimensiones similares y parámetros de estructura cristalina como la del cristal monomérico [26]. Baughman demostró por datos cristalográficos que el empaquetamiento favorable de los DAs para la polimerización

topoquímica requiere que el ángulo de apilamiento y la distancia entre los centros de moléculas monoméricas contiguas sean de  $45^\circ$  y de  $\sim 5\text{\AA}$  respectivamente [16] (*Esquema 1*); cuando la polimerización avanza, se observa un cambio de color drástico de incoloro a rojo o azul, dependiendo de los sustituyentes.

### 2.2.1 Mecanismo de polimerización.

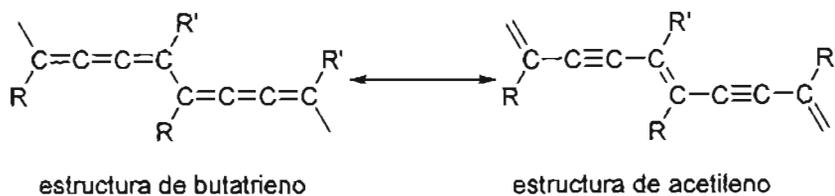
La polimerización en estado sólido de los compuestos diacetilénicos procede por un mecanismo de reacción en cadena vía radicales o carbenos como intermediarios. Sixl y colaboradores [19,29,30] por correlación de datos espectroscópicos de EPR y cálculos teóricos basados en un modelo de gas electrónico unidimensional, concluyeron que el mecanismo de polimerización en estado sólido podría describirse con 3 tipos de intermediarios con cadena terminal activa y una serie de productos estables con dos cadenas terminales no activas, estos son diradicales (DR), dicarbenos (DC), carbenos asimétricos (AC) y oligómeros estables (SO) (*Esquema 3*). En este mecanismo de polimerización el paso inicial es la formación de diradicales (DR) con estructura de butatrieno. El oligómero diradical más largo experimentalmente confirmado fue la molécula de hexámero ( $n=6$ ). Los oligómeros más largos con estructura de butatrieno ( $n \geq 7$ ) energéticamente fueron inestables, transformándose a dicarbenos (DC) con estructura de acetileno (*Esquema 4*), obteniéndose de esta manera poliDAs altamente conjugados y totalmente cristalinos.

No todos los DAs polimerizan en estado sólido y es extremadamente difícil predecir la reactividad en estado sólido. La mayoría de los DAs reactivos topoquímicamente son derivados del hexa-2,4-diino, debido a que los materiales iniciales son compuestos propargílicos típicamente alcoholes propargílicos. Los compuestos preparados son amidas diacetilénicas, diuretanos, sulfonatos y esteres derivados de estos alcoholes y generalmente son sensibles a la luz (*Esquema 5*) [32,33].

# ANTECEDENTES

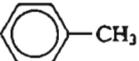
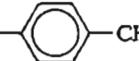
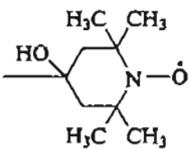
<i>Espín S</i>	<i>Estructuras simplificadas</i>	<i>Cadenas</i>
-DR- diradicales S=0, S=1		Butatrieno 7 > n ≥ 2
-DC- dicarbenos S=0, S=1,2		Acetileno n ≥ 7
-AC- carbenos asimétricos S=1		Acetileno n ≥ 2
-SO- Oligómero estable S=0		Acetileno n ≥ 3

**Esquema 3.** Estructuras de los intermedios oligoméricos de la polimerización topoquímica y productos estables [31]



**Esquema 4.** Estructuras de cadena del polidiacetileno

# ANTECEDENTES

Abreviación		Sustituyentes	
PTS	<i>a</i>	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-$	 (R = R')
PTS-12	<i>b</i>	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{SO}_2-$	 (R = R')
TCDU	<i>c</i>	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$	 (R = R')
<i>n</i> BCMU	<i>d</i>	$-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}-$	$\text{C}_4\text{H}_9$ (R = R')
$\text{C}_4\text{UC}_n$	<i>e</i>	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (R = R')
DCH	<i>f</i>	$-\text{CH}_2-\text{N}-$	 (R = R')
BIPO	<i>g</i>		(R = R')
( <i>m, n</i> )	<i>h</i>	$\text{R} = -(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{CH}_3$	$\text{R}' = -(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

**Esquema 5.** Monómeros diacetilénicos  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$  comúnmente estudiados que polimerizan en estado sólido.

## 2.3 PROPIEDADES DE LOS POLIDIACETILENOS

La fotoconductividad, la no linealidad óptica de tercer orden, el termocromismo, el solvatocromismo y la fuerza mecánica, son propiedades interesantes de los poliDAs.

### 2.3.1 *Transiciones cromáticas de poliDAs.*

Se sabe que existen poliDAs en diversas fases cromáticas tal como azul, púrpura o rojo, la naturaleza exacta de este cromismo es generalmente atribuida a las diferentes deslocalizaciones de enlaces  $\pi$  a lo largo de la cadena del polímero, la conformación de las cadenas poliméricas, y al ambiente local de la cadena de polímero. También existen otros factores que pueden impactar en las propiedades cromáticas tal como el empaquetamiento y proximidad de las cadenas poliméricas. La polimerización de DAs se acompaña por un cambio dramático en las propiedades ópticas visibles. El monómero es incoloro, mientras que el polímero absorbe fuertemente a  $\sim 600$  nm. Este cambio de color usualmente ocurre de la fase azul a la fase roja térmicamente o fotoexcitada. La irreversibilidad de la transición de fase se puede explicar por la libertad conformacional limitada en el cristal comparada con aquella de cadenas poliméricas en solución. Rubner *et al* investigó el termocromismo reversible para el poli(C<sub>4</sub>UC<sub>n</sub>) (*Esquema 5e*) [39] y estudios detallados al respecto continuaron con Tanaka *et al* [40,41] y Koshihara *et al* [42,43] concluyendo que las interacciones entre los sustituyentes tales como puentes de hidrógeno juegan un papel importante en la reversibilidad termocrómica. Estos estudios se han utilizado como mecanismo de transducción en sensores para poliDAs incorporados en películas de Langmuir-Blodgett o liposomas [37]. Patel *et al* estudiaron las propiedades en solución de algunos poliDAs uretánicos nBCMU ( $n=3$  y 4) (*Esquema 5d*) y encontraron que cuando se agrega un disolvente no polar como el hexano a las soluciones en cloroformo de estos polímeros cambian drásticamente de color de amarillo a azul, lo cual sugiere que la transición de color se debe al cambio conformacional en las cadenas del polímero [35-38].

### 2.3.2 *Propiedades ópticas no lineales, eléctricas.*

Los poliDAs poseen estructuras totalmente conjugadas y extendidas por lo que han llegado a considerarse materiales prometedores para ONL ya que tienen alta susceptibilidad ONL [3] comparable con el mejor sistema inorgánico [27] y, tiempos de respuesta corto [44,45], lo cual se debe a la absorción de dos fotones [46-49]. Para entender teóricamente

las propiedades eléctricas y ópticas de estos polímeros, se desarrollaron varios métodos de química cuántica. Desde la teoría de Huckel, Pariser Parr Pople (PPP) [50] y CNDO/S [51,52] a métodos pseudo-potenciales [53-55]. Todos estos han sido aplicados a estos polímeros con diferentes grados de éxito.

A pesar de la brillantez metálica de cristales poliméricos sencillos, las conductividades medidas para los poliDAs son pobres (menor a  $10^{-10}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ), debido a la torsión de la cadena polimérica [56,57].

### 2.3.3 Propiedades magnéticas.

Korshak y colaboradores investigaron las propiedades ferromagnéticas del poliDA del 1,4-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-oxi-4-piperidil-1-oxil)butadiino (BIPO) (*Esquema 5g*) a 273 K, proponiendo un mecanismo de adición 1,2- y 1,4- tomando en cuenta las condiciones de polimerización llevadas a cabo [58,59]. Sin embargo los resultados experimentales encontrados han sido difíciles de reproducir [60]. Izuoka *et al* sintetizaron un DA con un radical fenoxi como sustituyente con el objeto de preparar poliDAs de alto espín, los cuales son materiales para lograr ferromagnetismo orgánico [61].

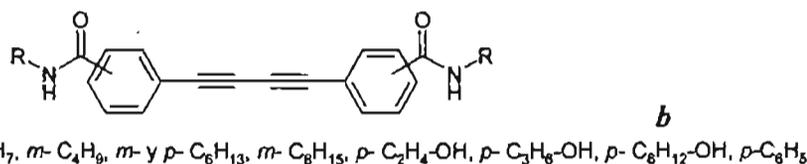
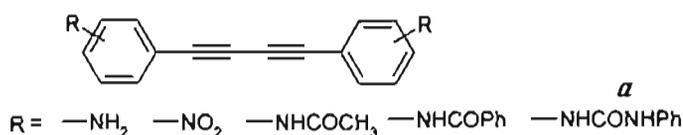
### 2.3.4 Propiedades mecánicas.

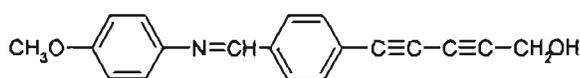
Como los poliDAs obtenidos en estado sólido son polímeros altamente orientados con estructuras planas y extendidas, la fuerza mecánica obtenida para estos fue muy grande, tal que el módulo de Young para el poli(TCDU) (*Esquema 5c*) y poli(DCH) (*Esquema 5f*) fue de 455 GPa [62], de 62 GPa para el poli(ETCD) [63] y de 50 GPa para el poli(PTS) (*Esquema 5a*) lo cual concuerda con las constantes de fuerza medidas por espectroscopia de Raman [64]. Considerando las excelentes propiedades mecánicas de los cristales sencillos de poliDA, el refuerzo con poliDAs se espera que produzcan materiales compuestos prometedores con alta rigidez, buena estabilidad térmica y baja densidad [65], sin embargo no hay estudios sobre propiedades mecánicas en películas de poliDAs.

## 2.4 POLIMERIZACIÓN DE DIACETILENOS AROMATICOS

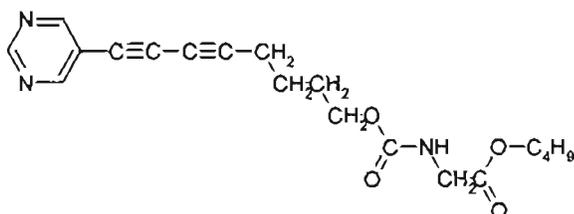
### 2.4.1 Polimerización topoquímica.

Wegner descubrió que algunos DAs aromáticos derivados de dinitro y diamino [5] en la posición *para*- no reaccionan topoquímicamente, mientras que los derivados en la posición *meta*- y *orto*- reaccionan en estado sólido al calentarlos o irradiarlos. Wegner lo atribuyó a una alineación desfavorable de las moléculas dentro de su estructura (*Esquema 6a*). Sin embargo esta consideración no se aplica para las investigaciones realizadas por Ogawa *et al* quienes publicaron la polimerización en estado sólido de una serie de butadiinilendibenzamidas *meta*- y *para*- (*Esquema 6b*) [66]. En donde los isómeros *meta*- fueron fotosensibles a la irradiación de luz UV dando cristales púrpura, sin embargo no reaccionaron al calentarlos y no se llevó a cabo la polimerización. En el caso de los isómeros *para*-, la reactividad en el estado sólido depende de los grupos sobre el nitrógeno de la amida como se muestra en la *Tabla 1*, indicando la naturaleza compleja de la polimerización topoquímica. Okuno *et al* investigaron la polimerizaron topoquímica de un derivado azometino (*Esquema 6c*) bajo irradiación de luz UV dando un poliDA azul, que presentó un máximo de absorción en aproximadamente 640 nm [67]. Kim *et al* intentaron polimerizar por irradiación y una serie de cinco DAs que contenían anillos de pirimidina como sustituyentes [68] sin embargo solo polimerizó uno (*Esquema 6d*), el cual fue altamente soluble en cloroformo, y exhibió solvatochromismo cuando se le agregó un disolvente en el cual no era soluble.





c



d

**Esquema 6.** Diacetilenos aromáticos que polimerizan topoquímicamente.

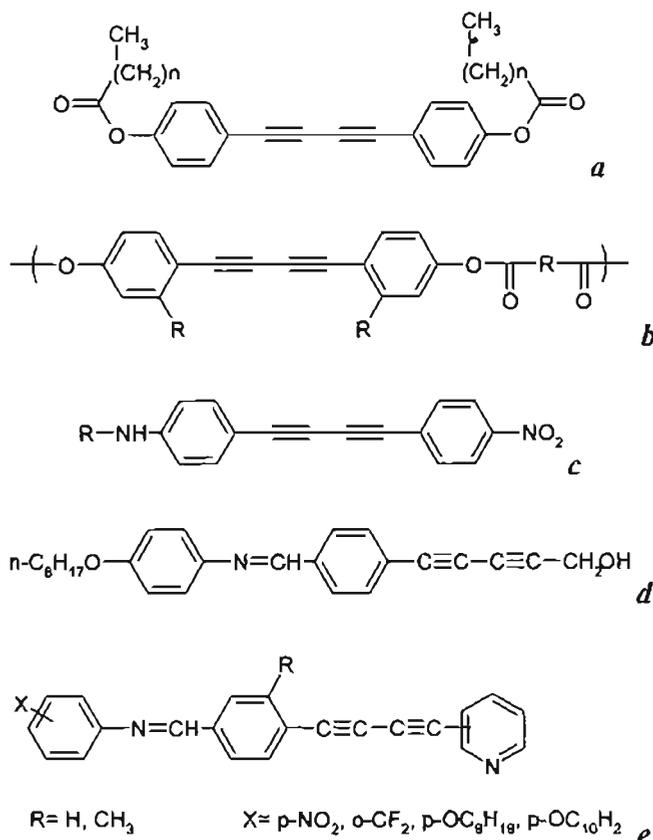
**Tabla 1.** *p*-Butadiinilendibenzamidas (**Esquema 6b**) sintetizadas por Ogawa, *et al* [66]

R	mp (°C)	Reactividad con irradiación UV o γ
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	No hay reacción
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	264	Azul
<i>n</i> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -OH	-	Azul intenso
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -OH	268	Azul
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -OH	233	Azul
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	No hay reacción

Hasta el momento existen muy pocas publicaciones acerca de la polimerización de cristales líquidos de DAs. Ozcayir *et al* investigaron las propiedades de *p,p'*-difenioldiacetilenodialcanoatos (**Esquema 7a**) los cuales mostraron mesofases nemáticas [69], éstos compuestos fueron térmicamente estables y no reactivos a la polimerización topoquímica. Estos DAs fueron incorporados a poliésteres y se estudio la transición de fase de los cristales líquidos formados [70], (**Esquema 7b**) encontrándose que los DAs en estos poliésteres se entrecruzan, disminuyendo la estabilidad de las mesofases del cristal líquido. Fouquey *et al* [71] sintetizaron una serie de DAs aromáticos no simétricos (**Esquema 7c**), con interés en la aplicación hacia ONL de segundo orden. Sin embargo, la polimerización de estos DAs no se describió. Garito e Izuoka [72,73] diseñaron DAs con sustituyentes funcionales de un lado y centros mesogénicos del otro (**Esquema 7d**) y examinaron su reactividad en la fase de cristal líquido encontrando que la polimerización fue mucho más rápida en la fase nemática, el aumento en la velocidad se atribuyó a la libertad de

## ANTECEDENTES

orientación de las moléculas de DA en esta fase. Milburn *et al* sintetizaron DAs aromáticos asimétricos y simétricos con grupos donadores y aceptores (*Esquema 7e*), para estudiar su posible aplicación a cristal líquido o material optoelectrónico. Estos DAs no polimerizaron topoquímicamente, pero sí en el estado isotrópico, dando polímeros cafas [74-76].

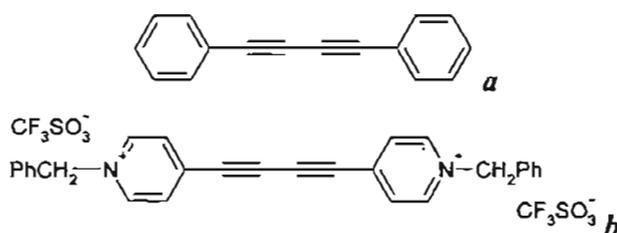


*Esquema 7.* Diacetenos que forman cristales líquidos.

### 2.4.2 Polimerización en solución.

Wiley y Lee estudiaron la polimerización térmica del difenilbutadieno (*Esquema 8a*) en dimetilformamida y benceno en un sistema muy concentrado, encontrando que la conversión aumenta con la temperatura de reacción con un peso molecular promedio de 445 a 1740. Los resultados sugieren un mecanismo de iniciación bimolecular y terminación bimolecular, el cual es dudoso. Las propiedades espectrales del polímero se describen por IR, RMN, UV, EPR y masas; sin embargo no queda clara la estructura final del polímero

obtenido [7]. También se estudio por Paley la fotopolimerización de un monómero diacetilénico derivado del 2-metil-4-nitroanilina en solución donde el poliDA amorfo formado se deposita en forma de película delgada sobre un sustrato de cuarzo [8]. Los mecanismos de la polimerización de DAs en estado fundido y en solución, aún no se han aclarado. Otro estudio realizado fue el de Iwase *et al* sobre la polimerización de adición 1,4- en dimetilformamida a 80°C del triflato de 1,4-bis(4-bencilpiridinio)butadiño (*Esquema 8b*), encontrando que la polimerización se lleva a cabo por estados de agregación de las moléculas por el uso de un disolvente dipolar aprótico, el peso molecular número promedio encontrado fue de 15,000 [77]. Sin embargo, no se especifican las especies radicales como se predijeron en el sistema de hexadiño-1,6-diol-bis-*p*-tolueno sulfonato y el comportamiento parece ser debido a la generación del carbeno asimétrico produciendo el poliDA [30]. Lee y Shim llevaron a cabo la polimerización del 1-fenilpenta-1,3-diin-5-ol [78] en tolueno o THF usando un catalizador de metátesis,  $NbCl_5$   $n-Bu_4Sn$ , obteniéndose polímeros solubles con una estructura supuesta 1,2- de DA. Los polímeros fueron pirolizados a temperaturas elevadas para formar materiales como el grafito bidimensional.



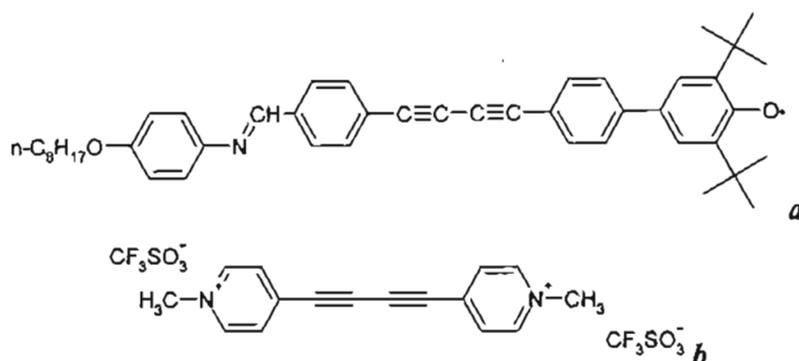
**Esquema 8.** Diacetilenos aromáticos polimerizados en solución.

### 2.4.3 Polimerización en estado fundido.

Berlin *et al* [79,80] estudiaron la polimerización en estado fundido del difenilbutadiño a 150°C, y encontró que el polímero consistía de una mezcla de adiciones 1,2- y estructuras cíclicas con pesos moleculares de aproximadamente 2000. Las estructuras exactas de estos poliDAs obtenidos por polimerización en estado amorfo no se pueden determinar tan fácilmente debido a que ocurren reacciones laterales aparte de la polimerización 1,4-, por ejemplo arriba de 200°C, pueden ocurrir reacciones aleatorias entre

## ANTECEDENTES

los triples enlaces sobrantes con los enlaces dobles resultantes formando estructuras entrecruzadas incluyendo productos de ciclización. Además los productos de polimerización son frecuentemente insolubles en disolventes usados para la caracterización. Ogawa *et al* [81] sintetizaron una serie de DAs altamente conjugados que no son sensibles a la luz, pero polimerizan térmicamente cuando se calientan a temperaturas más altas de su punto de fusión, dando materiales amorfos de rojos a café oscuros. Cuando éstos polimerizan entre dos vidrios se obtienen películas altamente coloreadas y transparentes. Wright *et al* [74] polimerizaron varios DAs aromáticos asimétricos a temperaturas arriba de 200°C para examinar sus propiedades ONL de segundo orden. Izuoka *et al* con el objeto de obtener poliDAs con alto espín, para lograr ferromagnetismo orgánico polimerizaron en estado fundido a 185°C un DA sustituido con un radical estable (radical fenoxi) (*Esquema 9a*) [61]. Iwase *et al* realizaron la polimerización del triflato de 1,4-bis(4-metilpiridinio)-butadieno (*Esquema 9b*) en estado sólido a 180°C para obtener poliDA de adición 1,4- [82,83] y mencionan que esta polimerización es similar a la convencional en estado sólido de los compuestos de DA realizados en empaquetamiento de cristal restringido [84].



*Esquema 9.* Diacetenos que polimerizan en estado fundido.

Se piensa que la polimerización de DAs en estado fundido, debe ser preferentemente a temperaturas abajo de 150°C, temperatura a la cual no ocurre ninguna descomposición térmica ni reacciones laterales. Los materiales así obtenidos son interesantes porque dan vidrios homogéneos y altamente transparentes que contienen estructuras químicas altamente conjugadas.

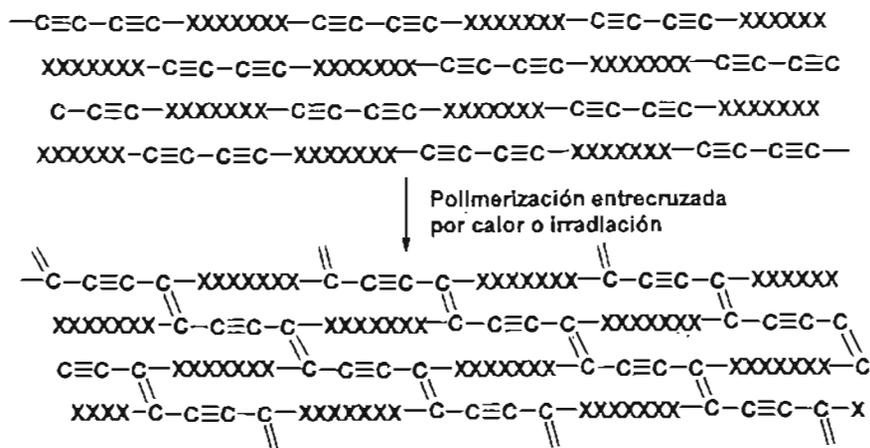
### 2.5 TÉCNICAS PARA LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIDIACETILENOS.

Los poliDAs son polímeros altamente cristalinos y rígidos por lo que no se pueden formar películas delgadas con alta transparencia óptica, y las películas formadas son opacas, policristalinas, que dispersan la luz.

Existen varias técnicas para la preparación de películas con alta calidad óptica tal como la formación de membranas de Langmuir-Blodgett de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen DAs [18,85-88]. Sin embargo técnicamente es difícil obtener películas suficientemente gruesas (más de 1  $\mu\text{m}$ , equivalente a más de 300 capas sobrepuestas) debido al posible colapso de las capas sobrepuestas, causando opacidad de las películas. La formación de cristales sencillos grandes de algunos DAs, tal como el bis-*p*-toluen sulfonato de hexadiino-1,6-diol (PTS) [14] y el 1,6-di-(*N*-carbazolo)-2,4-hexadiino (DCH) [89] se conoce que dan cristales sencillos macroscópicos de poliDA de unos centímetros, sin embargo a pesar del descubrimiento en 1969, su aplicación a dispositivos de ONL no ha sido del todo exitoso. El problema parece estar en el cambio espacial de moléculas en un cristal, causada por la polimerización, que puede resultar en el rompimiento del cristal, produciendo poca fuerza mecánica del cristal procesado. La preparación de cristales sencillos grandes de compuestos orgánicos que no tengan defectos (fracturas, granos, superficies desiguales, fallas de apilamiento, etc) no es generalmente fácil ya que carecen de dureza para pulirlos, y por lo tanto esto se ha descartado. Además, muchos DAs que polimerizan topoquímicamente no forman suficientes cristales grandes para aplicaciones en dispositivos. Otra técnica que se ha intentado es la evaporación epitaxial en alto vacío de DAs [90], sin embargo muchos DAs no subliman y descomponen a esas temperaturas. Aparte se han empleado varias técnicas relacionadas para obtener películas delgadas depositadas, pero existen muchas desventajas y problemas a resolver. Nakanishi y sus colaboradores han investigado la formación de nanopartículas de DAs en sistemas acuosos, en las cuales se forman coloides suspendidos [91], aunque el tamaño de las partículas es menor a la longitud de onda de la luz visible, y el sistema es transparente, esta técnica no ha sido útil para la obtención de películas de poliDAs de alta calidad óptica. Ogawa *et al* han

## ANTECEDENTES

descrito sistemas en los cuales los cristales de DAs están dispersados en matrices poliméricas amorfas [92,93], con este método es posible obtener películas con alta calidad óptica de poliDAs, aunque la concentración de los DAs no se ha podido aumentar a más del 20 %, y cuando la concentración excede, se forman cristales grandes y las películas no son transparentes. Los polímeros que contienen grupos diacetilénicos son otro tipo de materiales interesantes [94,95], se sintetizan poliésteres, poliamidas o poliuretanos que contienen unidades diacetilénicas, y después de prepararlos en forma de películas se desarrolla una red de poliDA por medio de irradiación o calentamiento; sin embargo debido a la cristalinidad de estos polímeros, las películas obtenidas por evaporación de los disolventes no son transparentes en muchos casos. El proceso de *spin coating* puede dar películas transparentes, ya que se forman películas muy rápidamente evitando de esta manera la cristalización, sin embargo la concentración del poliDA puede disminuir ya que no se desarrolla la red de poliDA en la parte amorfa (*Esquema 10*).



*Esquema 10.* Modelo esquemático del desarrollo de la red polidiacetilénica en película.

Otra opción para la obtención de películas de poliDAs con alta calidad óptica es por medio de la síntesis de poliDAs amorfos a partir de la polimerización de DAs que no polimerizan topoquímicamente. Las películas de los polímeros amorfos tienen excelente transparencia y son altamente conjugados. Algunos DAs aromáticos polimerizan cuando se calientan a la temperatura de fusión (alrededor de 200°C) dando polímeros rojos que tienen

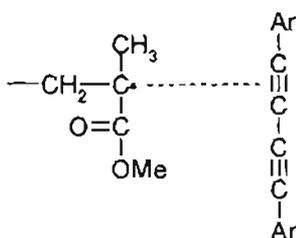
un valor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden,  $\chi^{(3)}$  del orden de  $10^{-11}$  esu [9]. La polimerización de DAs en estado fundido presenta una buena posibilidad de obtener poliDAs para su aplicación en ONL, y muy poco se ha estudiado hasta el momento. La polimerización de DAs en solución es un tema de interés.

### 2.6 ESTUDIOS DE EPR DE DIACETILENOS

La química de DAs es muy interesante y hasta el momento existe muy poca investigación acerca de su reactividad como radical libre. Se han llevado a cabo estudios de EPR de diferentes DAs tal como el del bis(*p*-toluen sulfonato) de 2,4-hexadiino-1,6-diol (PTS) [96-104] y 4-BCMU [105] para aclarar el mecanismo de polimerización de DAs que polimerizan topoquímicamente a bajas temperaturas, identificando las estructuras detalladas de estados intermedios y la dependencia de la temperatura de una serie de diradicales tripletes y oligómeros bicarbenos. La energía de activación para esas polimerizaciones es de  $\Delta E = 0.25$  eV/monómero [96,106]. Se indica la presencia de centros paramagnéticos en EPR activados térmicamente con  $g \approx 2.002$ . Sin embargo se observa una disminución abrupta e irreversible de la intensidad de la señal de EPR a 400 K, y parece asociarse con la transformación en la conformación manifestada por un cambio de color irreversible de café metálico a rojo [105]. El débil paramagnetismo observado en las muestras policristalinas se interpretó como un defecto de la cadena, propiedad característica de los estados electrónicos entre bandas cercanas a la banda de valencia [97]. Jones *et al* llevaron a cabo estudios de EPR del poli-[1,6-bis(N-carbazolil)-2,4-hexadiino] (poliDCH) en estado sólido y su derivado bromado a temperatura ambiente, observando que el espectro de EPR cambia con diferentes condiciones de potencia de microondas y con la orientación de la muestra. El poliDCH presentó un valor  $g$  de 2.0038 y el bromado un valor  $g$  de 2.01977 [107]. Bubeck *et al* analizaron las estructuras finas de los centros tripletes estables y metaestables del DA bifeníl glutarato por medio de EPR a baja temperatura [108-109,34]. Iwase *et al* realizaron estudios de EPR a 18°C de la polimerización de adición 1,4- en dimetilformamida a 80°C y en estado sólido a 180°C del triflato de 1,4-bis(4-bencilpiridinio)butadiino. Sin embargo no se especifican las especies radicales involucradas en la reacción suponiéndose la generación

## ANTECEDENTES

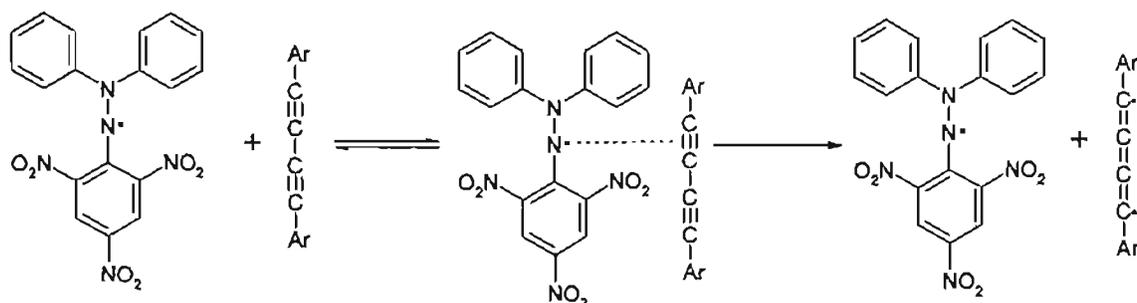
del carbeno asimétrico produciendo el poliDA [77]. Izuoka *et al* con el objeto de obtener poliDAs con alto espín para lograr ferromagnetismo orgánico, sintetizaron un DA sustituido con un radical estable (radical fenoxi) El radical es estable en estado sólido a temperaturas debajo de 100°C [61]. Las transiciones de EPR de los estados tripletes de carbenos y de dicarbenos son degenerados y no pueden ser diferenciados por EPR solo por Doble Resonancia Electrónica Nuclear (ENDOR) [110]. Ogawa *et al* llevó a cabo estudios de sistemas de polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos en presencia de *p,p'*-difenilbutadiinos disustituídos observando que la presencia de los DAs retarda la polimerización. Este retardo se explica como una interacción del radical del polímero vinílico con el difenilbutadiino, esta interacción ayuda a detectar el radical del polimetacrilato de metilo por EPR a la temperatura de polimerización 70°C [10-12,111,112], situación nunca antes vista, sólo si el sistema de polimerización se congelaba (*Esquema 11a*). Concluyendo que el retardo no se debe a la reacción de transferencia de cadena sino a la interacción del difenilbutadiino con los radicales propagadores, ya que cuando se emplean monómeros con radicales propagadores más activos, la polimerización se retarda o inhibe. También se llegó a observar la señal de EPR del radical propagador del acrilato de etilo a su temperatura de polimerización [11]. Sorprendentemente, los polímeros obtenidos no contienen ningún fragmento de DA, indicando que los radicales no se unen al triple enlace del DA. La polimerización vía radicales libres de monómeros vinílicos no se afecta por la presencia de DAs alifáticos.



*Esquema 11a.* Interacción del DA aromático con radicales transientes

Los radicales propagadores se considera que están atrapados temporalmente por el DA durante la polimerización, pero ellos no reaccionan hasta que el sistema se convierte completamente viscoso.

Para entender la naturaleza de tales interacciones entre los DAs y los radicales libres, se llevaron a cabo estudios de EPR entre DAs y radicales estables tal como el de difenilpicrilhidrazil (DPPH) (*Esquema 11b*), encontrándose que el color del DPPH desaparece cuando estos DAs se agregan al sistema, indicando que el radical estable del DPPH es atrapado por los DAs y de los estudios de EPR se observó que a medida que aumentaba la temperatura del sistema los radicales formados aumentaban así como la intensidad en las señales de EPR [13], situación que para los DAs alifáticos no es posible, ya que éstos solos pueden ser detectados por EPR a temperaturas debajo de  $-78^{\circ}\text{C}$  [30]. Kajzar *et al* llevaron a cabo otros estudios tal como la orientación del tensor paramagnético de cobre en monocapas de compuestos diacetilénicos [113].



*Esquema 11b.* Interacción del DA aromático con DPPH

## 2.7 APLICACIONES POTENCIALES DE LOS POLIDIACETILENOS

Los poliDAs son polímeros  $\pi$  conjugados obtenidos principalmente por la polimerización topoquímica y se han considerado como buenos candidatos para su aplicación en fotónica debido a su alta conjugación en la cadena principal y porque los valores obtenidos de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden ( $\chi^{(3)} = 10^{-9} - 10^{-11}$  esu) son superiores a la de otros polímeros conjugados, tales como de los polienos, polifenilenvinilenos, etc. Ya que el índice de refracción de estos materiales orgánicos que tienen conjugación de electrón  $\pi$  extendida puede cambiar instantáneamente al exponerlos a la luz, son atractivos para el proceso de señales ópticas. En la actualidad solo algunos poliDAs y poli(*p*-fenilenvinileno)s parecen tener propiedades adecuadas para esta aplicación [114]. Además los poliDAs son estables contra la oxidación en el ambiente y

## ANTECEDENTES

---

---

estables al láser, por lo tanto, es deseable obtener poliDAs amorfos con estructura más definida para que puedan usarse en dispositivos para fotónica que es la tecnología de este nuevo siglo.

Los poliDAs debido a su propiedad cromática interesante, podrían tener su aplicación hacia sensores. Mod, *et al* polimerizaron en estado sólido el ácido pentacosano-10,12-diinoico en la forma de películas de multicapas de Langmuir-Blodgett (LB) con irradiación  $\gamma$  y UV [115] observando cambios en la transmisión óptica a diferentes longitudes de onda, con el objeto de saber si estas películas de LB podrían funcionar como sistemas de dosimetría en un intervalo de dosis de interés para la industria de procesamiento de irradiación.

Hoy en día la síntesis de nuevos polímeros conjugados se están estudiando intensamente por sus propiedades prometedoras para varias aplicaciones potenciales en la tecnología del manejo de información, tal como en procesos de comunicación, almacenamiento, recuperación, impresión o como sensores, aumentando la capacidad de procesamiento de datos, usando interacciones optoelectrónicas ultra-rápidas, controlando las propiedades de la luz láser para la manipulación de señales. En resumen, el campo de óptica no lineal se ha convertido enormemente variado, con aplicaciones en muchas ramas de ciencia e Ingeniería [116].

### 3.0 MATERIALES Y MEDICIONES PARA LOS DIACETILENOS

3.0.1 Caracterización para los diacetilenos aromáticos

3.0.2 Cálculos de orbital molecular para el difenilbutadiino

3.0.3 Cálculos de energía libre de Gibbs para el difenildiacetileno

### 3.1 SINTESIS DE DIACETILENOS AROMÁTICOS.

3.1.1 Procedimiento general para la síntesis de acetilenos terminales. Reacción de Sonogashira

3.1.2 Procedimiento general para la síntesis de diacetilenos aromáticos. Reacción de Hay

3.1.3 Síntesis de diacetilenos aromáticos

3.1.4 Estructuras de los diacetilenos empleados en este trabajo.

### 3.2 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA DETERMINACIÓN DE RADICALES DE LOS DIACETILENOS ESTUDIADOS POR RESONANCIA PARAMAGNETICA DEL ELECTRON, EPR

3.2.1 Reacción foto-inducida de diacetilenos aromáticos

3.2.2 Reacción en estado fundido de diacetilenos aromáticos

3.2.3 Reacción en presencia y ausencia de peróxido de *t*-butilo de diacetilenos aromáticos

## 3.0 MATERIALES Y MEDICIONES PARA LOS DIACETILENOS

Para la síntesis de los diacetilenos se usaron principalmente reactivos adquiridos de Aldrich Chemical Co., y GFS Chemicals Co., que se usaron sin previa purificación, y disolventes de Baker y Aldrich Chemical Co. Para la caracterización se usó infraestructura principalmente del Instituto de Investigaciones en Materiales y del Instituto de Física de la UNAM.

### 3.0.1 *Caracterización para los diacetilenos aromáticos.*

Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se midieron en un espectrómetro Bruker Avance de 400 MHz usando tetrametilsilano como estándar interno. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrometro Nicolet 510p, a películas delgadas de soluciones evaporadas de cloroformo o acetona sobre discos de KBr y pastillas hechas con KBr. El análisis elemental se obtuvo en los laboratorios de Desert Analytics en Tucson, Arizona. Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato Fisher-Johns. Los espectros de UV-Visible se realizaron en un equipo UNICAM UV300. El análisis térmico de los DAs se realizó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) utilizando un módulo DSC-7, Perkin Elmer y un módulo DSC DuPont 2100, bajo atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y en un intervalo de temperatura de  $25\text{-}250^\circ\text{C}$ . La medición de pesos moleculares se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en un cromatógrafo Varian 9012 que consiste de una bomba (Varian 9002), columnas (TSK-gel 64000H8) con un detector de índice de refracción como detector (Varian RI-4) y un integrador (Varian 4400) provisto con un software GPC-Plus. Se usó Tetrahidrofurano (THF) como eluyente a  $25^\circ\text{C}$  y una velocidad de flujo de  $1.0\text{ ml}/\text{min}$ . Se emplearon estándares de poliestireno para la calibración. La viscosidad inherente se midió utilizando un viscosímetro de Ubbelohde a  $30^\circ\text{C}$  en dicloroetano. Los espectros de Resonancia Paramagnética del Electrón (EPR) se tomaron con instrumento JEOL JES-RE3X. Los parámetros aplicados al equipo en las mediciones fueron  $100\text{kHz}$  de modulación de campo, Frecuencia de microondas de  $9.20\text{ GHz}$ , y una

potencia de microondas de 0.4mW. Las posiciones de las señales se calibraron contra un estándar externo de  $Mn^{2+}/MgO$  ( $g=1.981$ ). La concentración de los espines de cada muestra se determinó con la doble integral de la primera derivada de la curva de resonancia, con la siguiente ecuación [123]

$$A = \int_{H_A}^{H_B} dH \int_{H_A}^{H'} dH' S(H')$$

Donde  $H_A$  y  $H_B$  son la parte inicial y final de la curva de resonancia, respectivamente, y  $S(H')$  es el valor de la absorción en el campo  $H'$ . Las concentraciones de radicales se determinaron por comparación con un cristal de  $NaCl:Mn^{++}$  calibrado por espectroscopia de absorción atómica, tomando ambos espectros a las mismas condiciones del espectrómetro de EPR. La mínima cantidad detectada por el espectrómetro de EPR es de  $7 \times 10^{12}$  radicales.

### 3.0.2 Cálculos de orbital molecular.

Para saber que especie de radical se formó en el sistema se llevaron a cabo cálculos de orbital molecular, en donde todas las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa Jaguar 5.0 [121], usando el híbrido de funcional B3LYP con una base de 6-31 G(d,p). Se uso un método no restringido para los sistemas de capa abierta mientras que para capa cerrada se aplicó un formalismo restringido. Todas las optimizaciones de energía se llevaron a cabo sin restricciones de simetría. Se usó B3LYP dependiente del tiempo en combinación con un conjunto base 6-31G(d,p) (TD-B3LYP) implementado en el programa Gaussian 03 para modelar los espectros de UV [122]

### 3.0.3 Cálculos de energía libre de Gibbs.

Se llevaron a cabo cálculos teóricos, donde se consideraron estructuras de mínima energía para el dímero y trímero del difenildiacetileno usando un método de búsqueda conformacional sistemática implementada en el programa de Titan. Las estructuras

# EXPERIMENTACION

localizadas fueron minimizadas usando un híbrido funcional B3LYP en combinación con el conjunto base estándar 6-31G(d) mínima.

## 3.1 SINTESIS DE DIACETILENOS AROMÁTICOS.

### 3.1.1 Procedimiento general para la síntesis acetilenos terminales. Reacción de Sonogashira [117]

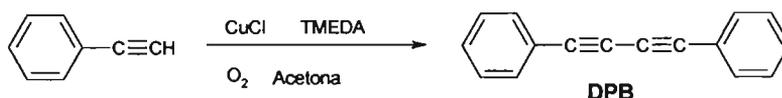
Esta síntesis se realiza a partir de compuestos aromáticos bromados o iodados y trimetilsililacetileno en la presencia de catalizadores de  $\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{P}\Phi_3$  y  $\text{CuI}$  en disolventes adecuados tales como trietilamina y piridina, en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$  gas). El grupo halogenado se sustituye por el trimetilsililacetileno. Este acetileno protegido disuelto en metanol se hace reaccionar con una base en cantidad catalítica tal como  $\text{NaOH}$  en metanol para obtener el derivado etinilo correspondiente.

### 3.1.2 Procedimiento general para la síntesis de diacetilenos aromáticos. Reacción de Hay [120]

Los 1,3-butadiinos sustituidos simétricamente se sintetizaron por medio de la reacción de acoplamiento oxidativo, reacción modificada de Glaser [118] y Eglington [119], ahora conocida por Hay [120], de los respectivos acetilenos terminales. Este acoplamiento se realiza con el acetileno terminal en presencia de catalizadores de cloruro de cobre I, *N,N,N',N'*-Tetrametiletilendiamina (TMEDA) y oxígeno gas.

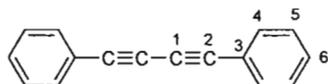
### 3.1.3 Síntesis de diacetilenos aromáticos.

#### 1,4-difenilbutadiino (DPB).

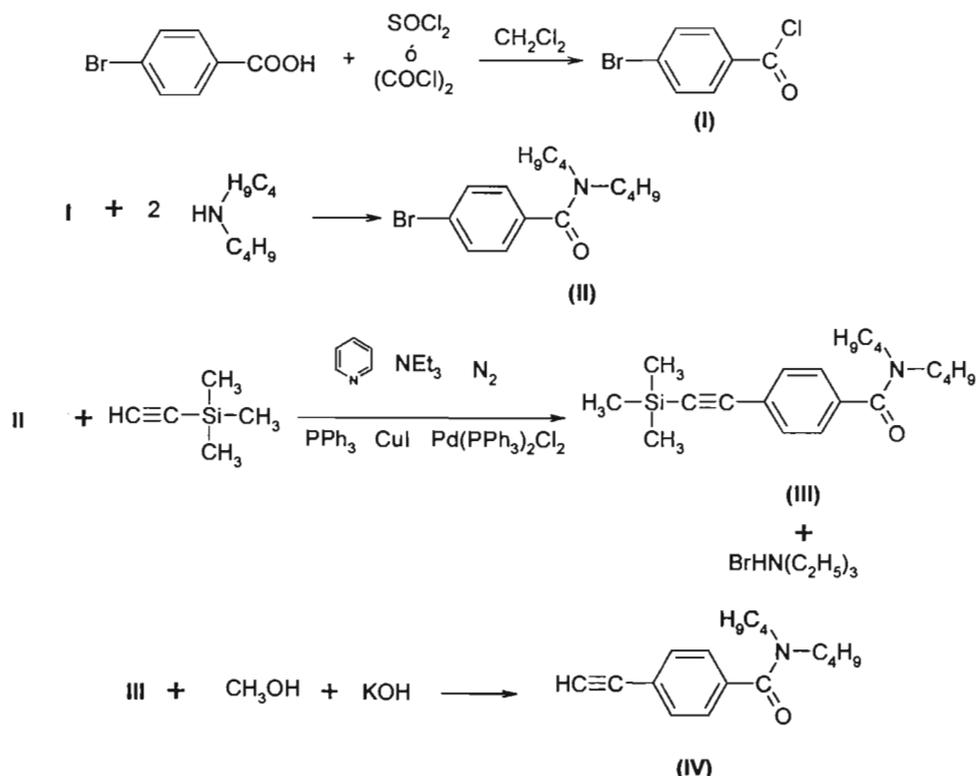


## EXPERIMENTACION

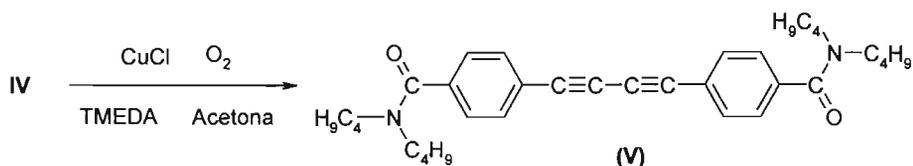
10g (0.098 mol) se disolvieron de fenilacetileno en 50 ml de 2-propanol, a esta solución se le agregó en cantidades catalíticas 0.4 g ( $4.04 \times 10^{-3}$  mol) de cloruro de cobre (I), y 15 gotas de *N,N,N',N'*-Tetrametiletilendiamina 99% (TMEDA) bajo atmósfera de oxígeno. Después de dejar agitando toda la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró, y el filtrado se secó a presión reducida. Este se purificó por recristalización en alcohol etílico y carbón activado, obteniendo cristales blancos en forma de agujas, con un rendimiento de producto puro del 90%. pf. 82-83°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3048 ( $=\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$ ), 2149 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1592 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ ). El análisis elemental  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ : calcd. (%) C:95.02, H:4.98, encontrado (%) C:95.20, H:4.78.  $^1\text{H}$ -RMN (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.34 (d,6H), 7.51 (d,4H),  $^{13}\text{C}$ -RMN:  $\delta$  (ppm) 74.15 (C1), 81.78 (C2), 122.03 (C3), 132.43 (C4), 128.65 (C5), 129.41 (C6)



### *p,p'*-bis-(*N,N*-dibutilaminocarbonil)difenilbutadiino (BBA).

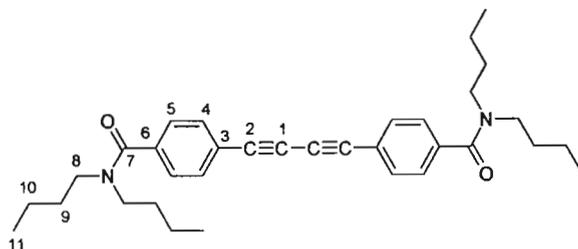


## EXPERIMENTACION

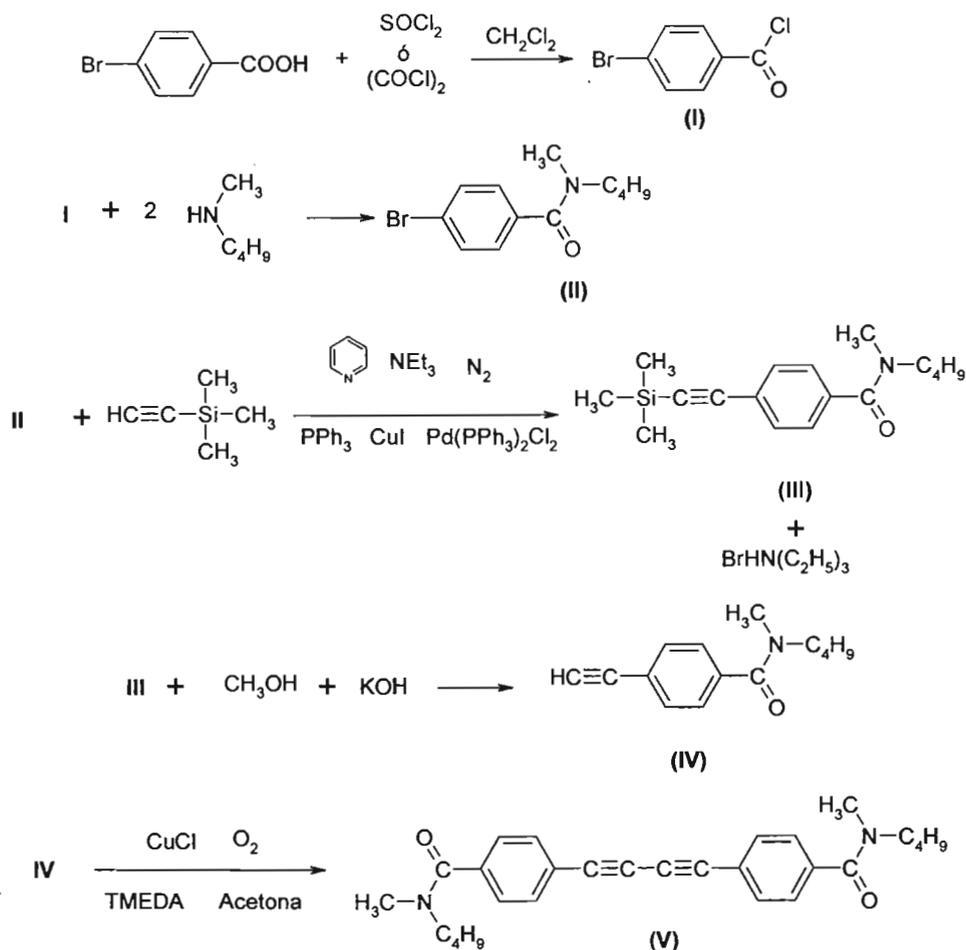


10g (0.049 mol) de ácido *p*-bromobenzoico se convirtieron en cloruro de ácido por la acción de 7.4 g (0.058 mol) de cloruro de oxalilo (exceso) en diclorometano anhidro (DCM). 10 g (0.045 mol) del cloruro de ácido se hicieron reaccionar con dibutilamina 11.7 g (0.091 mol) en DCM. La bromobenzamida obtenida se purificó por destilación a presión reducida a 130°C/1mmHg. Para la obtención del acetileno terminal, 10g (0.032 mol) de la amida en 30 ml de trietilamina se le agregó un exceso de trimetilsililacetileno 5g (0.051mol). El sistema se purgó alrededor de 10 min con gas N<sub>2</sub>, y se le adicionó en cantidades catalíticas los siguientes reactivos 0.1g (0.14 x 10<sup>-3</sup> mol) de cloruro de bis(trifenilfosfina) de paladio II al 98%, 0.1g (5.25 x 10<sup>-4</sup> mol) Ioduro de cobre al 98% y 0.1g (3.81 x 10<sup>-4</sup> mol) de Trifenilfosfina al 99%, dejando la reacción toda la noche a temperatura ambiente bajo atmósfera de N<sub>2</sub>(g). La reacción se filtró y el líquido madre se concentró, para llevar a cabo la desprotección del acetileno por medio del tratamiento del producto con hidróxido de potasio (en cantidad catalítica) en metanol. 10g (0.04 mol) de la etinilbenzamida obtenida se disolvieron en 50ml de acetona, a la cual se le agregó en cantidades catalíticas 0.1 g (1.01 x 10<sup>-3</sup> mol) de cloruro de cobre (I) y 15 gotas de TMEDA, con burbujeo de oxígeno durante toda la noche. El sólido obtenido se purificó por recristalización en acetato de etilo, obteniendo unos cristales blancos con un rendimiento de producto puro del 92%, p.f 112-113°C. IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3064 (=C-H<sub>arom</sub>), 2954 (CH<sub>3</sub>), 2871 (-CH<sub>2</sub>-), 2152 (C≡C), 1627 (C=O), 1602 (C=C<sub>arom</sub>). Análisis elemental C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: calcd. (%) C:79.65, H:8.65, N:5.46, encontrado (%) C:79.41, H:8.62, N:5.43. <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.53 (d,4H), 7.32 (d,4H), 3.47 (d,8H), 1.46 (m,16H), 0.97 (d,12H). <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) 74.79 (C1), 81.39 (C2), 122.42 (C3), 126.70 (C4), 132.52 (C5), 138.10 (C6), 170.61 (C7), 48.77 (C8), 30.81 (C9), 20.26 (C10), 13.85 (C11)

# EXPERIMENTACION



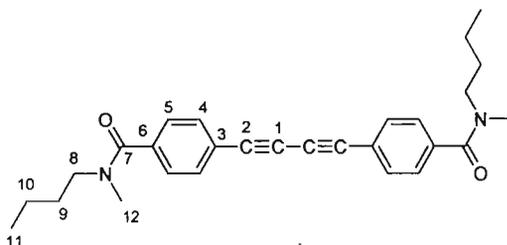
*N,N'*-dimetil-*N,N'*-di-n-butil-*p,p'*-butadiiniledibenzamida (MBA).



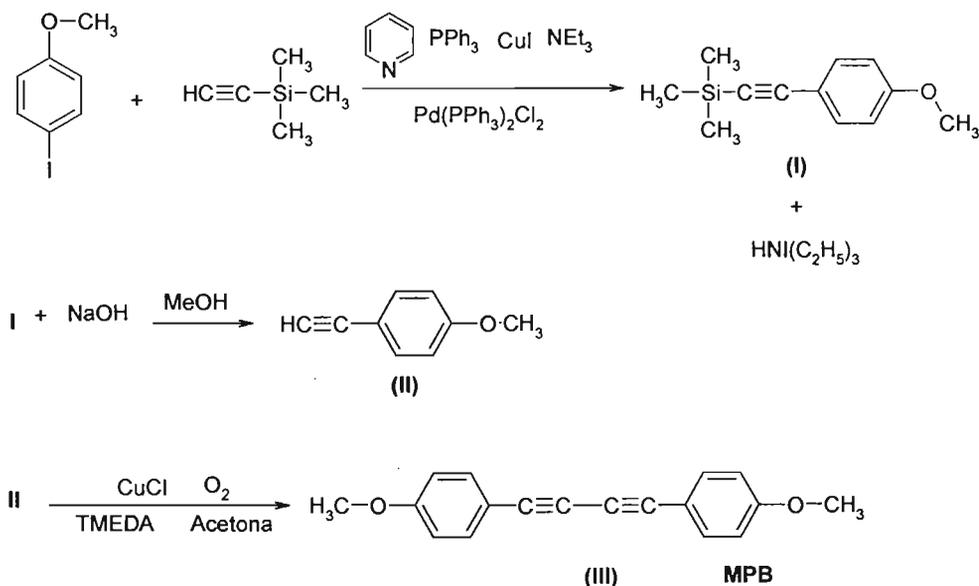
El procedimiento de síntesis es igual que para el BBA, la variante es la amina utilizada que en este caso fue *N*-metilbutilamina al 96%. La bromobenzamida obtenida se destiló a presión reducida a  $120^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ . El diacetileno obtenido se purificó por recristalización usando una mezcla de tolueno-hexano (90:10), obteniendo un polvo blanco

## EXPERIMENTACION

ligeramente amarillo, con un rendimiento de producto puro del 85%, p.f 92-94°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3064 ( $=\text{C-H}_{\text{arom}}$ ), 2960 ( $\text{CH}_3$ ), 2863 ( $-\text{CH}_2-$ ), 2150 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1638 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1600 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ ). Análisis elemental  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ : calcd. (%) C:78.47, H:7.53, N:6.54, encontrado (%) C:78.22, H:7.61, N:6.50.  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.54 (d,4H), 7.37 (d,4H), 3.21 (d,4H), 3.06 (d,4H), 1.52 (d,4H), 1.17 (d,6H), 0.98 (d,6H).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) 75.08 (C1), 81.59 (C2), 122.88 (C3), 132.71 (C4), 127.11 (C5), 137.76 (C6), 170.38 (C7), 51.8 (C8), 33.37 (C9), 20.61 (C10), 13.84 (C11), 30.552 (C12)



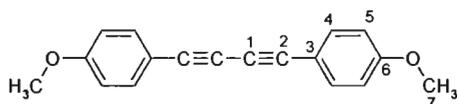
### *p,p'*-dimetoxidifenilbutadiino (MPB).



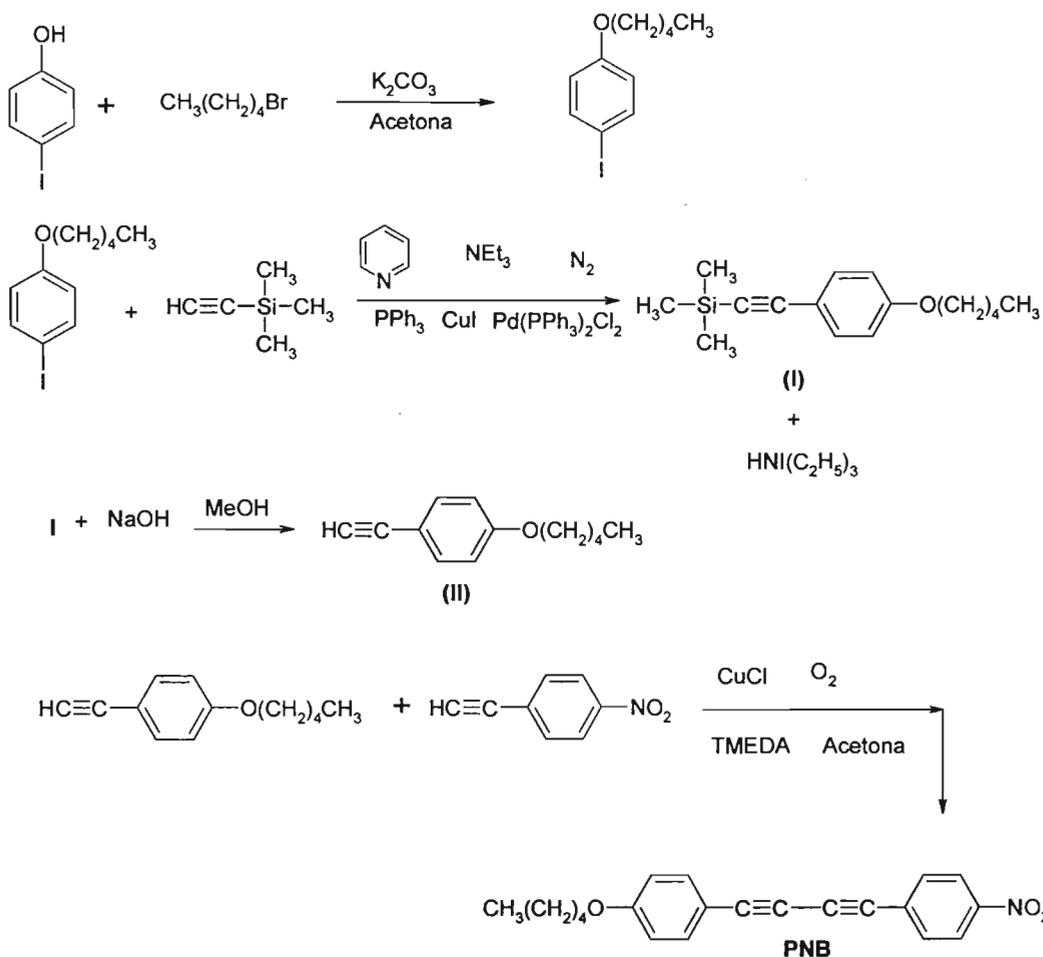
Se preparó por el acoplamiento oxidativo [120] del *p*-metoxietinilbenceno en acetona, sintetizado a partir del *p*-Iodoanisol y trimetilsiliacetileno por la reacción de Sonogashira [117] y su posterior desprotección de silicio con una solución básica de

## EXPERIMENTACION

metanol. El sólido obtenido se purificó por recristalización en tolueno y carbón activado, obteniendo cristales blancos con un rendimiento de producto puro del 95%, p.f 140-141°C. IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3044 (=C-H<sub>arom</sub>), 2936 (-CH<sub>3</sub>), 2137 (C≡C), 1598 (C=C<sub>arom</sub>), 1256 (C-O). Análisis elemental C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: calcd. (%) C:82.42, H:5.38, encontrado (%) C:82.19, H:5.36. <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.85 (d,4H), 7.44 (d,4H), 3.81 (s,6H). <sup>13</sup>C-NMR: 73.20 (C1), 81.46 (C2), 114.21 (C3), 134.25 (C4), 114.37 (C5), 160.49 (C6), 55.54 (C7).

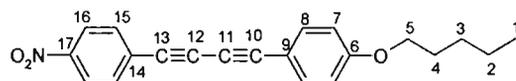


### *p*-pentoxi-*p'*-nitro-difenilbutadiino (PNB)

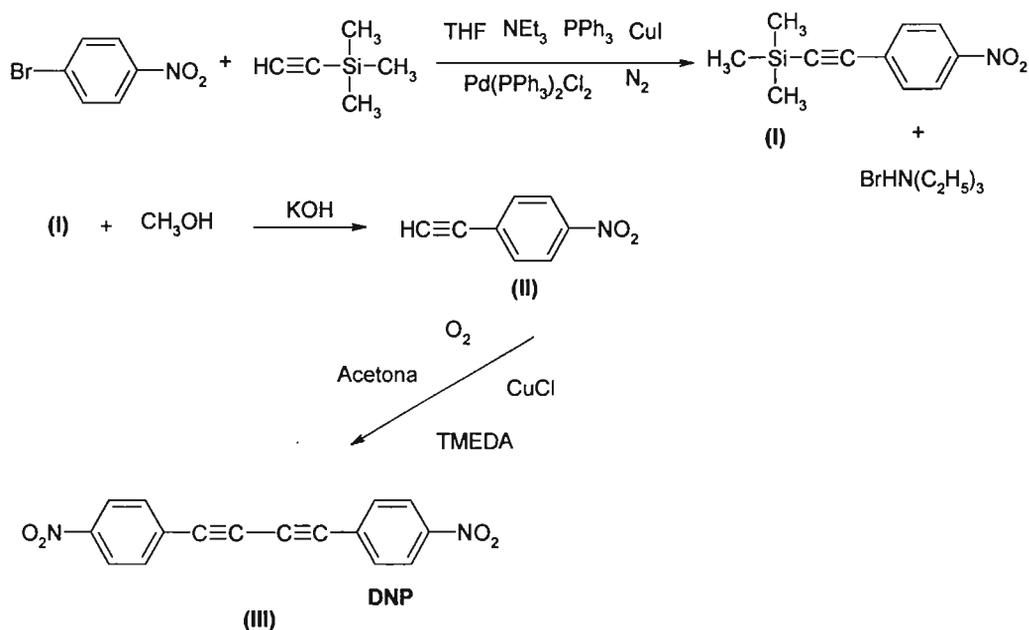


## EXPERIMENTACION

Se sintetizó por el acoplamiento oxidativo [120] del *p*-pentoxietinilbenceno y *p*-nitroetnilbenceno en acetona, se formaron tres productos de reacción los cuales fueron separados por diferencia en la solubilidad. El producto asimétrico se purificó por recristalización en metanol, obteniéndose cristales en forma de hojuelas amarillas claras, con un rendimiento de producto puro del 18%, p.f 145-155°C. IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 2934 (CH<sub>3</sub>), 2868 (CH<sub>2</sub>), 2209, 2139 (C≡C), 1599 (C=C<sub>arom</sub>), 1510 (C-N), 1249 (C-O), 1341 (N-O). Análisis elemental C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. (%) C:75.67, H:5.70, N:4.20, encontrado (%) C:75.81, H:5.63, N:4.10. <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.2 (d,2H), 7.6 (d,2H), 7.4 (d,2H), 6.85 (d,2H), 3.97 (t,2H), 1.8 (q,2H), 1.42 (m,4H), 0.94 (t,3H), <sup>13</sup>C-RMN: δ (ppm) 14.18 (C1), 22.62 (C2), 28.32 (C3), 28.99 (C4), 68.39 (C5), 160.67 (C6), 114.97 (C7), 134.53 (C8), 112.32 (C9), 85.25 (C10), 72.32 (C11), 78.88 (C12), 79.69 (C13), 129.31 (C14), 133.26 (C15), 123.84 (C16), 147.48 (C17)

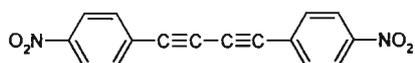


### *p,p'*-dinitrodifenildiacetileno (DNP).

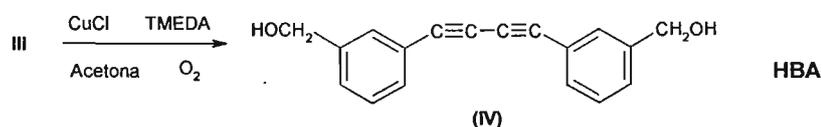
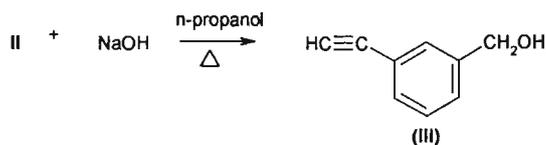
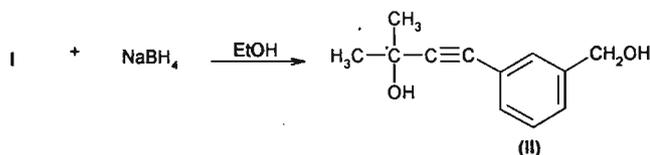
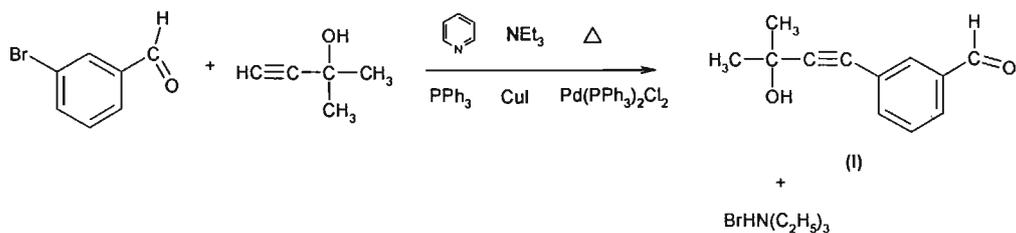


## EXPERIMENTACION

Se preparó por el acoplamiento oxidativo [120] del *p*-etinitrobenzoceno en acetona, sintetizado a partir del 1-bromo-4-nitrobenzoceno y trimetilsililacetileno por la reacción de Sonogashira [117] y su posterior desprotección de silicio con una solución básica de metanol. El sólido obtenido se purificó por recristalización en *p*-dioxano, obteniéndose un polvo amarillo claro que no funde. Con un rendimiento de 98%. IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3069 (=C-H<sub>arom</sub>), 2152 (C≡C), 1508 (C-N), 1590 (C=C<sub>arom</sub>), 1336 (N-O). Análisis elemental C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: calcd. (%) C:65.76, H:2.76, N:9.59, O:21.90, encontrado (%) C:65.56, H:2.50, N:9.39, O:21.87.

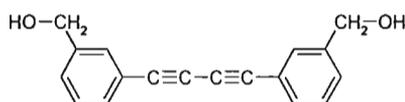


### *m,m'*-bis-(hidroximetil)difenilbutadiino (HBA).

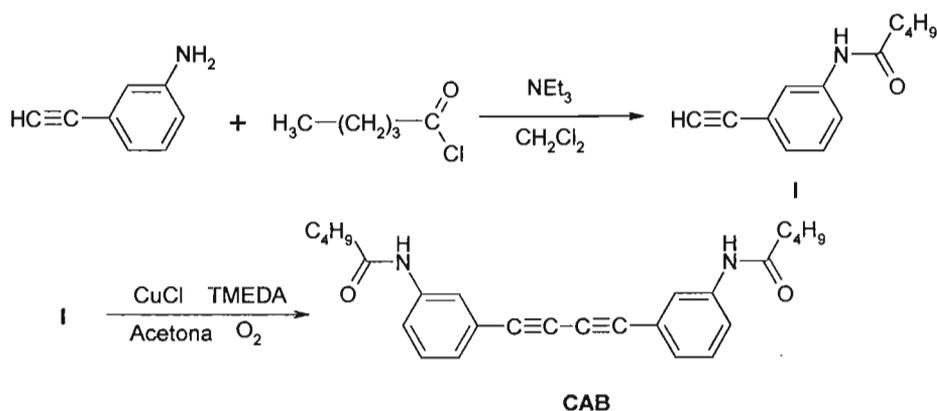


## EXPERIMENTACION

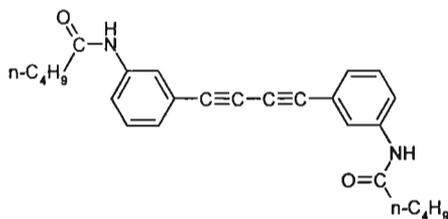
Este diacetileno se sintetizó de acuerdo al método descrito en la literatura [124]. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 3228 (OH), 2902 ( $\text{CH}_2$ ), 2143 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1599 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ ). Análisis elemental  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : calcd. (%) C:82.44, H:5.3, encontrado (%) C:81.95, H:5.5, p.f. 153-154°C



### *m,m'*-di(*N-n*-butilcarbonilamino)difenilbutadiino, (CAB)

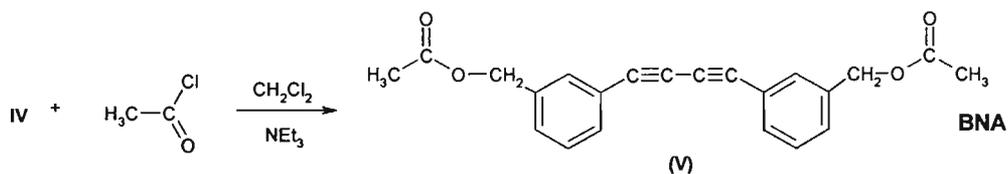
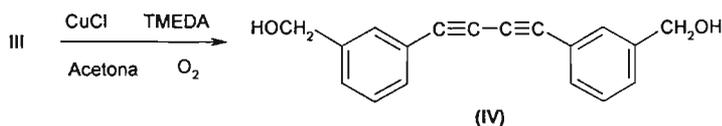
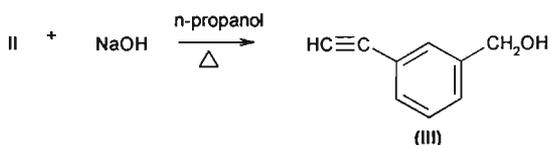
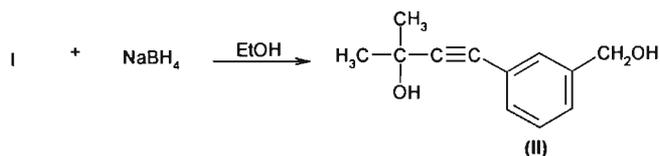
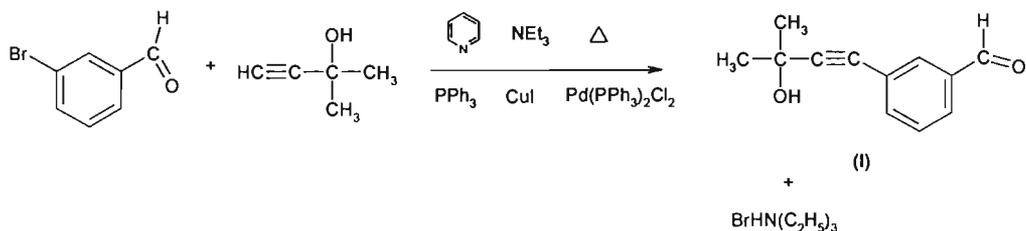


Se sintetizó por la reacción de la *m*-etinilanilina provista por Aldrich con cloruro de valerilo y trietilamina en DCM, seguido por el acoplamiento oxidativo [120] en acetona. El sólido obtenido es fotosensible y se recristalizó en acetato de etilo, obteniéndose cristales como hojuelas blancas, con un rendimiento del 90%. No funde. Análisis elemental  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ : calcd. (%) C:77.97, H:7.05, N:6.99, encontrado (%) C:77.78, H:7.11, N:6.87.



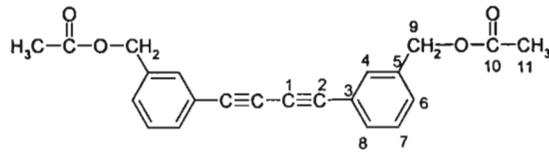
# EXPERIMENTACION

## *m,m'*-bis-(acetoximetil)difenilbutadiino (BNA).

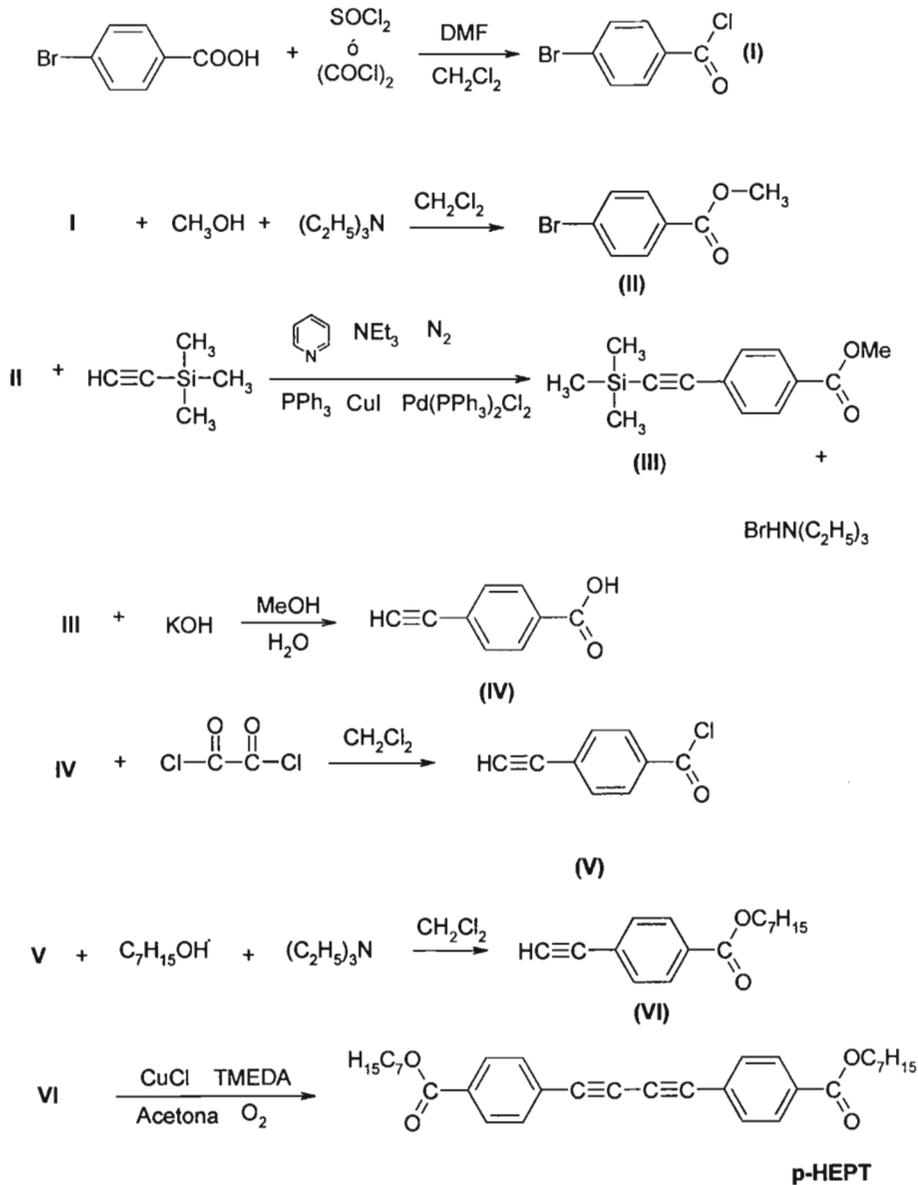


Este diacetileno se sintetizó mediante la modificación del HBA con cloruro de acetilo y trietilamina en DCM. Se recrystalizó en acetato de etilo obteniendo cristales en forma de agujas finas color amarillo, p.f.79-80°. IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 2950 (CH<sub>3</sub>), 2891 (CH<sub>2</sub>), 2150 (C≡C), 1733 (C=O), 1599 (C=C<sub>arom</sub>). Análisis elemental C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: calcd. (%) C:76.29, H:5.24, encontrado (%) C:75.83, H:5.44. <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.52 (d,4H), 7.35 (d,4H), 5.087 (t,4H), 2.11 (t,6H). <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) 74.17 (C1), 81.30 (C2), 122.11 (C3), 136.53 (C4), 132.20 (C5), 128.72 (C6), 128.92 (C7), 131.99 (C8), 65.48 (C9), 170.68 (C10), 20.91 (C11)

# EXPERIMENTACION



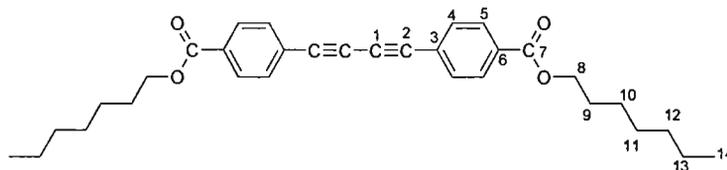
## *p,p'*-bis-(*n*-heptiloxycarbonyl)difenilbutadiino (HEPT).



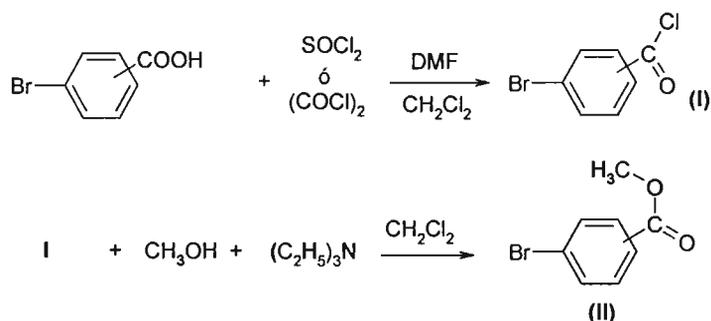
10g (0.049 mol) de ácido *p*-bromobenzoico se convirtieron en cloruro de ácido por la acción de 7.4 g (0.058 mol) de cloruro de oxalilo (exceso) en diclorometano anhidro

## EXPERIMENTACION

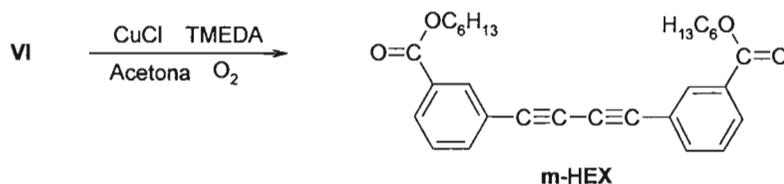
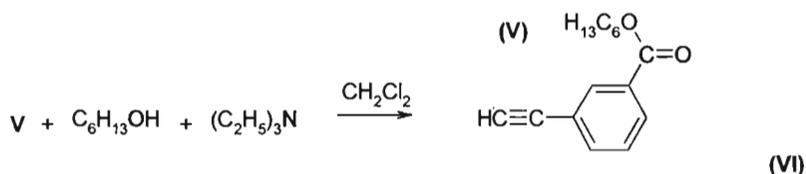
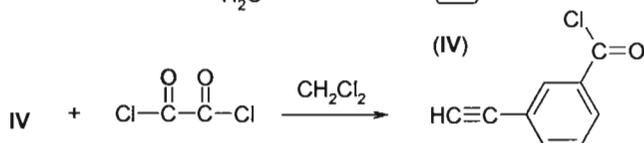
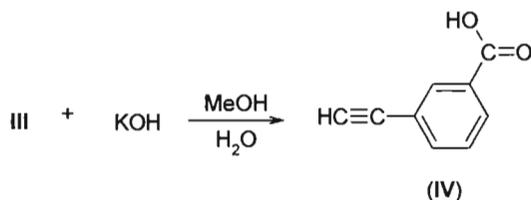
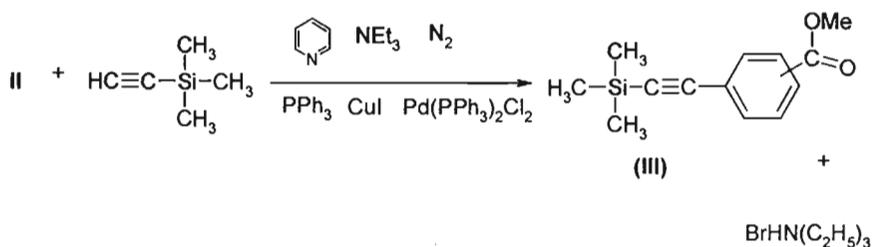
(DCM). 10 g (0.045 mol) del cloruro de ácido se hicieron reaccionar con metanol en DCM. El bromobenzoato obtenido se reaccionó con trimetilsilacetileno por medio de la reacción de Sonogashira [117] dejando la reacción toda la noche a temperatura ambiente bajo atmósfera de  $N_2(g)$ . La desprotección del grupo silicio y la hidrólisis del ester se llevaron a cabo con una solución básica de KOH en metanol y agua. El ácido *p*-etinilbenzoico se hizo reaccionar con cloruro de oxalilo para formar el cloruro de ácido correspondiente, el cual se esterificó posteriormente con heptanol obteniendo el *p*-heptiloxycarbonil-fenilacetileno, que por medio de acoplamiento oxidativo [120] produjo el diacetileno. El diacetileno se purificó por recristalización en hexano, obteniéndose cristales blancos con un rendimiento de producto puro del 87%, p.f de 54-55°C. IR ( $cm^{-1}$ ) (KBr): 3062 ( $=C-H_{arom}$ ), 2960 ( $CH_3$ ), 2856 ( $CH_2$ ), 2150 ( $C\equiv C$ ), 1719 ( $C=O$ ), 1598 ( $C=C_{arom}$ ), 1287 ( $C-O$ ). Análisis elemental  $C_{32}H_{38}O_4$ : calcd. (%) C:78.98, H:7.87, encontrado (%) C:78.51, H:7.82.  $^1H-NMR$  (400MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.2 (d,4H), 7.42 (d,4H), 4.32 (t,4H), 1.77 (q,4H), 1.31 (m,16H), 0.89 (t,6H).  $^{13}C-NMR$ :  $\delta$  (ppm) 74.68 (C1), 81.11 (C2), 122.27 (C3), 131.27 (C4), 130.49 (C5), 128.84 (C6), 165.86 (C7), 65.76 (C8), 31.93 (C9), 29.17 (C10), 28.90 (C11), 26.21 (C12), 22.82 (C13), 14.27 (C14)



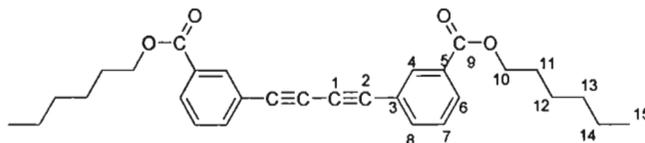
### *m,m'*-bis-(*n*-hexiloxycarbonyl)difenilbutadiino (HEX).



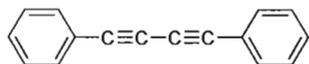
## EXPERIMENTACION



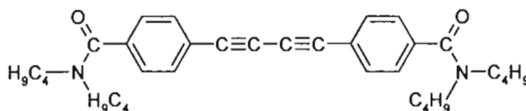
La síntesis fue similar a la del HEPT variando la posición sobre el anillo y el alcohol final utilizado fue hexanol. Se recristalizó en hexano obteniéndose cristales blancos ligeramente amarillos con p.f. de 62-63°C. IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 3067 (=C-H<sub>arom</sub>), 2951 (CH<sub>3</sub>), 2852 (CH<sub>2</sub>), 2148 (C≡C), 1716 (C=O), 1598 (C=C<sub>arom</sub>), 1283 (C-O). Análisis elemental C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>: calcd. (%) C:78.57, H:7.47, encontrado (%) C:78.10, H:7.34. <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.20 (s,2H), 8.05 (d,2H), 7.70 (d,2H), 7.43 (t,2H), 4.32 (t,4H), 1.77 (q,4H), 1.44 (t,4H), 1.35 (q,8H), 0.90 (t,6H). <sup>13</sup>C-NMR: δ (ppm) 74.70 (C1), 81.11 (C2), 122.28 (C3), 133.79 (C4), 136.60 (C5), 131.28 (C6), 128.83 (C7), 130.48 (C8), 165.84 (C9), 65.74 (C10), 31.67 (C11), 28.86 (C12), 25.90 (C13), 22.75 (C14), 14.205 (C15)



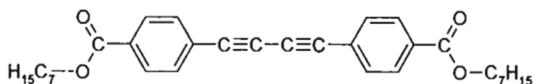
### 3.1.4 Estructuras de los diacetilenos empleados en este trabajo.



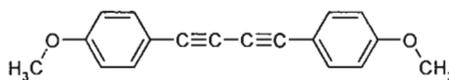
**DPB**



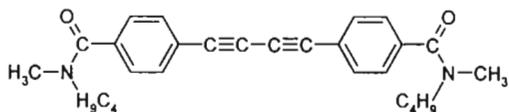
**BBA**



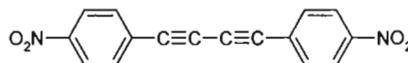
**HEPT**



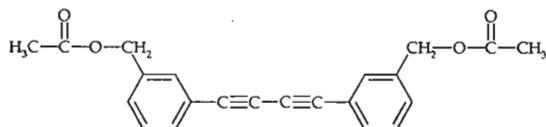
**MPB**



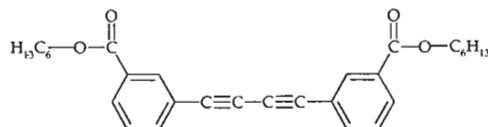
**MBA**



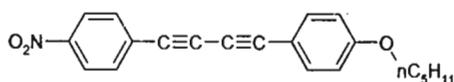
**DNP**



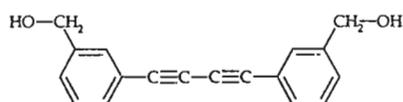
**BNA**



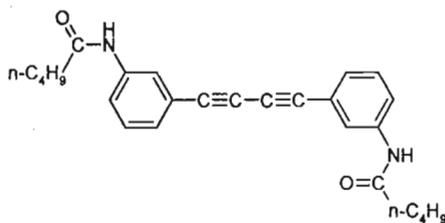
**HEX**



**PNB**



**HBA**



**CAB**

## EXPERIMENTACION

### 3.2 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA DETERMINACIÓN DE RADICALES DE LOS DIACETILENOS ESTUDIADOS POR RESONANCIA PARAMAGNÉTICA DEL ELECTRÓN, EPR

La mayoría de las muestras preparadas para EPR se hicieron colocando la solución o los cristales de DA dentro de un tubo de cuarzo (diámetro interno de 3mm, adquiridos de Wilmad LabGlass). Las muestras se desgasificaron mediante un ciclo de congelamiento y descongelamiento en alto vacío en N<sub>2</sub> (l) y posteriormente se sellaron. Los disolventes comúnmente empleados para las mediciones fueron THF, *o*-diclorobenceno y *p*-dioxano.

La concentración de radicales obtenida a partir del equipo de EPR está dada en radicales/cm la cual se transforma a radicales/mol de DA tomando en cuenta la concentración del DA agregado en cada muestra.

#### 3.2.1 Reacción foto-inducida de diacetenos aromáticos.

Las mediciones de EPR se llevaron a cabo en estado sólido y en solución de DAs en THF y *p*-Dioxano desgasificadas (eliminación de oxígeno) en tubos de cuarzo a temperatura ambiente. Las soluciones se irradiaron con luz UV durante varios minutos con una lámpara de mercurio de 450W de mediana presión provista por Ace Glass, a una distancia de 20 cm entre la lámpara y el sistema de reacción. La energía total irradiada por la lámpara fue aproximadamente de 40-48% en la porción ultravioleta, 40-43% en la visible y de 9% en la infrarroja.

UV lejano 220-280 nm	UV intermedio 280-320 nm	UV cercano 320-400 nm	Visible 400-600 nm	Infrarrojo 1000-1400 nm	Energía total irradiada
27.0 W	28.7 W	28 W	75.7 W	16.4 W	175.8 W

Los productos de formación se caracterizaron por UV-Vis

### ***3.2.2 Reacción en estado fundido de diacetenos aromáticos***

Se prepararon muestras de DAs en estado sólido desgasificadas en tubos de cuarzo para EPR. Las muestras se calentaron dentro de la cavidad del espectrómetro a diferentes temperaturas, RT, 160, 170°, 180°C, manteniendo cada temperatura 15 min.

Para analizar el producto final se realizó este sistema en mayor escala, preparando ampollitas con DAs desgasificadas, las cuales fueron colocadas en un baño a temperatura constante de 165°C durante 109 hr. Después de ese tiempo las ampollitas fueron abiertas y se caracterizaron por espectroscopia de UV-Vis.

### ***3.2.3 Reacción en presencia y ausencia de peróxido de *t*-butilo de diacetenos aromáticos.***

Se prepararon soluciones desgasificadas de DAs en *o*-diclorobenceno en presencia y ausencia de peróxido *t*-butilo. Las muestras se calentaron dentro de la cavidad del espectrómetro a una temperatura de 130°C y cada 10 minutos se monitoreó la formación de radicales por medio de espectroscopia de EPR.

Para poder caracterizar el producto final, el sistema se llevó a cabo en mayor escala, preparando tubos Pyrex sellados a vacío con una solución concentrada y desgasificada de DPB en *o*-diclorobenceno con peróxido de *t*-butilo a 110°C durante 60 días. El producto final se secó en alto vacío para eliminar el *o*-diclorobenceno y posteriormente se purificó lavándolo primero con metanol y después con hexano. Los diferentes productos de la reacción se caracterizaron por espectroscopia de absorción de UV-Vis, FT-IR, EPR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

### 4. ESTUDIOS REALIZADOS CON LOS DIACETILENOS

4.0.1 Formación de radicales por irradiación de luz UV

4.0.2 Formación de radicales por calentamiento

4.0.3 Formación de radicales en presencia y ausencia de peróxido de *t*-butilo

### 4.1 INDUCCIÓN DE RADICALES LIBRES CON LUZ UV

### 4.2 GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES POR CALENTAMIENTO

### 4.3 GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES POR LA ACCION DE PEROXIDO DE *t*-BUTILO

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

### 4. ESTUDIOS REALIZADOS CON LOS DIACETILENOS

Se sintetizaron una serie de diacetilenos aromáticos *p,p'*-disustituídos con diferentes grupos funcionales tales como ésteres, amidas, éteres, nitro etc., para estudiar la formación de radicales libres por medio de espectroscopia de resonancia paramagnética del electrón (EPR) y estudiar la influencia de los diferentes grupos sustituyentes sobre el anillo aromático del DA en la formación de radicales; (1) en solución con irradiación de luz UV, (2) en estado fundido y (3) en solución por la acción de radicales *t*-butoxi. A continuación se redacta un breve resumen de cada estudio llevado a cabo.

#### 4.0.1 *Formación de radicales por irradiación de luz UV*

Para estudiar el comportamiento fotoinducido de los diferentes diacetilenos sintetizados se realizaron mediciones de EPR. Se observó que el DA que no tiene sustituyentes, DPB, forma menos diradicales que los sustituidos con grupos amida, lo cual se debe a la estabilización de los diradicales por contribución del grupo carbonilo aumentando la conjugación, así como al posible acoplamiento de los diradicales de DPB, por tener menos impedimento estérico en la molécula. El orden de los espines obtenidos fue de  $10^{20}$  por mol de DA. Se presentó un cambio apreciable en el color del sistema, de transparente a rojo debido a la formación de oligómeros por la recombinación de diradicales. Estas especies son estables lo cual se atribuye al efecto de resonancia de los anillos aromáticos unidos al butadieno. La disminución de los diradicales con el tiempo, al mantenerlos en un lugar oscuro se debe a la recombinación intermolecular de los diradicales. Los cálculos teóricos indican que los diradicales oligoméricos formados se sitúan sobre los carbonos 1 y 4 con una configuración *sp*.

#### 4.0.2 *Formación de radicales por calentamiento*

Se estudio la formación de radicales de varios diacetilenos en estado fundido, por medio de espectroscopia de EPR. La formación de radicales fue del orden de  $10^{20}$  por mol

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

de DA a una temperatura de 180°C, la señal de EPR está aún presente a esa temperatura. La detección de los radicales por EPR se explica como la formación de especies diradicales oligoméricas. El diacetileno aromático que no contenía sustituyentes (DPB) presentó mayor formación de radicales que aquellos con sustituyentes, lo cual se debe probablemente a que el diradical formado está más libre al no presentar impedimento estérico como en los otros *p,p'*-sustituídos. La mayoría de los DAs se oligomerizaron térmicamente, porque todos cambiaron apreciablemente de color de transparente a ámbar intenso y café, indicando la formación de especies más conjugadas, con un ancho de absorción entre 300 y 500 nm.

### 4.0.3 Formación de radicales en presencia y ausencia de peróxido de *t*-butilo

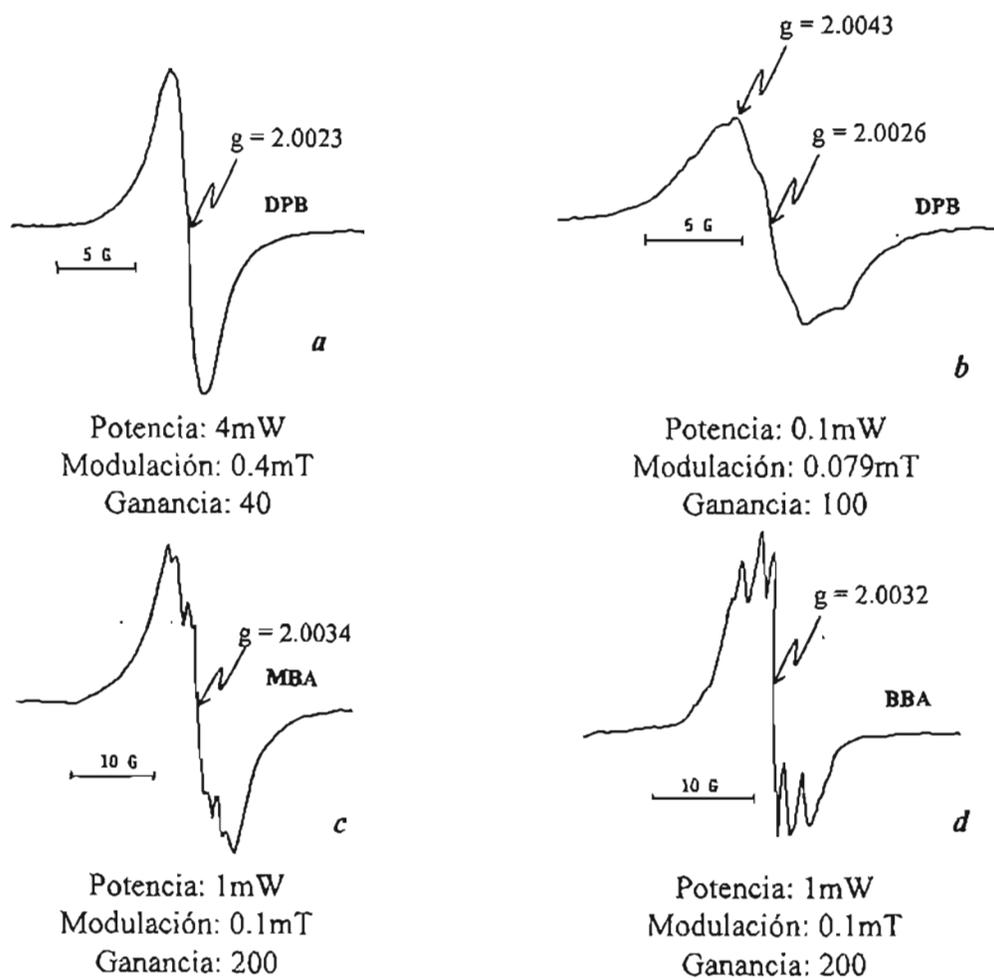
Se llevó a cabo el estudio de EPR de varios DAs aromáticos en presencia y ausencia de peróxido de *t*-butilo a una temperatura de 130°C. La cantidad de radicales formados en presencia de peróxido de *t*-butilo fue 10 veces mayor que en su ausencia: del orden de  $10^{18}$  radicales por mol de DA. La coloración del sistema en presencia de peróxido cambió de transparente a ámbar lo que sugiere la formación de especies con mayor conjugación, mientras que en la ausencia de peróxido la coloración solo fue de transparente a amarillo. Las señales de EPR no desaparecen después de varios meses a temperatura ambiente sugiriendo que los radicales formados son estables en atmósfera libre de oxígeno.

### 4.1 INDUCCIÓN DE RADICALES LIBRES CON LUZ UV

Los DAs estudiados fueron el DPB, BBA y MBA. Cuando estos DAs aromáticos se irradiaron con luz UV a temperatura ambiente en tetrahidrofurano (THF) o dioxano, las soluciones incoloras gradualmente desarrollaron un color rojizo; esto sugiere la recombinación de diradicales de especies oligoméricas dando por resultado un aumento en la conjugación del sistema lo que genera la aparición de señales de EPR intensas, mostradas en la *Fig.1*. Estas señales aumentan en intensidad con el tiempo de irradiación, fenómeno nunca antes observado, puesto que los DAs alifáticos en solución no muestran señales de EPR por irradiación. Los DAs que polimerizan en estado sólido muestran señales de EPR sólo a temperatura de congelación del nitrógeno líquido [19]. En la *Fig.1a*, el espectro de

## RESULTADOS Y DISCUSION

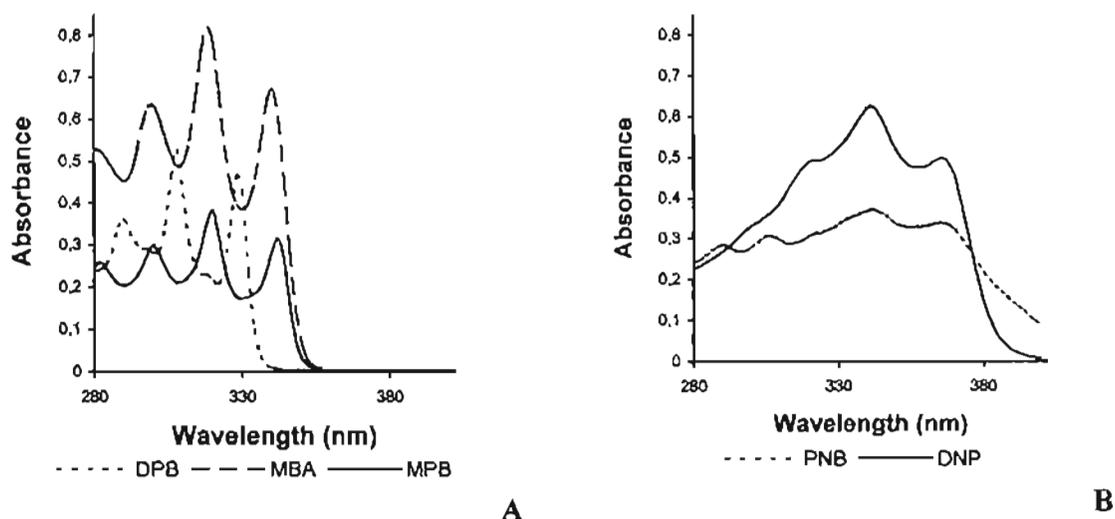
EPR del DPB muestra una línea sencilla correspondiente al carbono radical con un valor  $g$  de 2.0023, valor parecido al del electrón libre y en la *Fig.1b* se muestra una señal ancha que indica la formación de diradicales de varias especies oligoméricas. Los DAs con grupo amida sobre el anillo aromático, MBA y BBA, muestran desdoblamiento en las señales de EPR en la *Fig.1c* y *Fig.1d* debido a la interacción magnética de los radicales de carbono con los núcleos de nitrógeno de la amida, tal que el valor  $g$  aumenta a 2.0034 y 2.0032 respectivamente. Las señales corresponden a sistemas altamente conjugados y es difícil hacer un análisis detallado sobre la estructura de estos radicales.



**Fig.1.** Espectros de EPR de DPB, BBA y MBA en THF irradiados con luz UV durante 60 minutos a temperatura ambiente.  
Campo central: 326 mT, Frecuencia de microondas: 9.1676 GHz

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los espectros de absorción UV-Vis de los DAs aromáticos en solución de Dioxano se muestran en la *Fig.2*. Las transiciones  $\pi-\pi^*$  de los grupos butadienos y anillo bencénico se encuentran entre 290-380 nm. La sustitución sobre el anillo aromático disminuye la energía de transición, mostrando un desplazamiento de los picos hacia el rojo. Durante la irradiación con luz UV, la transición del estado basal al estado triplete está prohibida. Sin embargo, existe la posibilidad de inversión de espín en el estado singulete excitado (S1) para producir el estado triplete (T0), lo cual corresponde a la energía de la región visible.



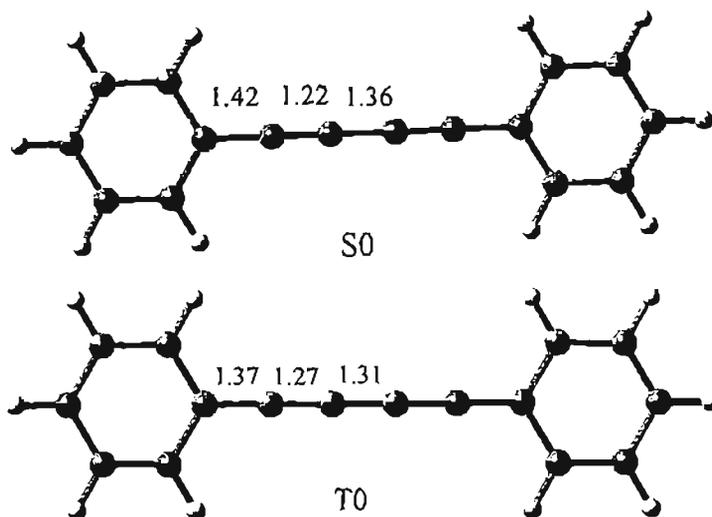
**Fig.2.** Espectros de absorción de UV-Vis de DAs aromáticos en Dioxano  
A:  $[1 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{DPB, MBA, MPB}}$ , B:  $[1.5 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{PNB}}$ ,  $[1.1 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{DNP}}$

De acuerdo a los cálculos hechos por TD-B3LYP, la transición vertical al estado S1 de los difenildiaceilenos está permitida (intensidad de oscilador 0.89) y corresponde a una energía de 3.62 eV ( $\lambda=342$  nm) arriba del estado singulete basal (S0). En la transición S0→S1 existen dos excitaciones principales HOMO-LUMO y HOMO-1-LUMO+1 y esta energía corresponde a la región de UV cercano. Puesto que el estado T0 de DPB cae debajo del S1 (2.35 eV arriba del estado S0), T0 puede formarse.

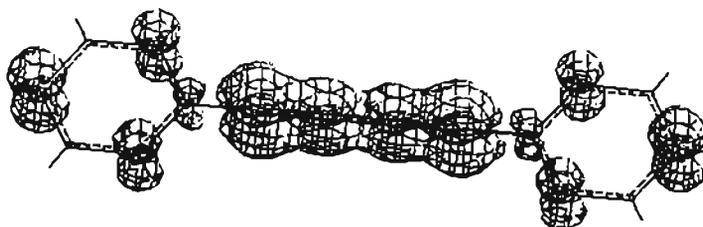
La *Fig.3* muestra la estructura teórica de los radicales. El cálculo se realizó por optimización de geometría que de acuerdo al análisis del orbital de enlace natural, los cuatro átomos híbridos *sp* del DA en el estado S0 permanecen como híbridos *sp* en el estado T0 con una densidad total de espín de 0.76 e sobre los carbonos *sp* unidos a los

## RESULTADOS Y DISCUSION

anillos de benceno. La estructura de valencia más apropiada para la descripción del estado electrónico de T0, es la estructura de butatrieno con electrones desapareados sobre los orbitales  $p$  puros. Por lo tanto, los radicales más probables son los tripletes de diradicales  $sp$  en lugar de los diradicales  $sp^2$  y estos no son dicarbenos. Este estado triplete representa los diradicales detectados por espectroscopia de EPR. La **Fig.4** muestra la distribución de densidad del electrón desapareado para el estado triplete de los diradicales de DPB. Como se puede ver los electrones desapareados están localizados en su mayor parte sobre los orbitales  $P_z$  del C1 y C4. Los carbonos C2, C3, y los carbonos de los anillos del benceno en las posiciones *orto*- y *para*- (orbitales  $P_z$ ) también presentan una densidad de electrón desapareado debido a la deslocalización. Los carbonos del fenilo unidos a los carbonos  $sp$  presentan una densidad de espín negativo debido a la polarización del espín.



**Fig.3.** B3LYP/6-31(d,p) estructura optimizada de DPB en los estados S0 y T0. Los números corresponden a la longitud de los enlaces.



**Fig.4.** Distribución de la densidad electrónica para los diradicales en el estado triplete.

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

Con respecto a la estabilidad de los diradicales, los diradicales monoméricos no pueden ser bastante estables para que sean detectados por espectroscopia de EPR a temperatura ambiente o más alta. Por lo tanto, las señales de EPR se pueden atribuir a los diradicales diméricos u oligoméricos formados por la combinación de diradicales monoméricos. El acoplamiento de diradicales monoméricos es evidente porque al irradiar soluciones de polímeros lineales que contienen DA en su cadena principal con luz UV, éstas se convirtieron en gel como resultado del entrecruzamiento [125]. Además, el cambio de color en los sistemas se debe a un incremento en la conjugación, indicando la formación de especies oligoméricas por recombinación.

El cambio en el número de diradicales con el tiempo de irradiación se muestra en la *Tabla 2*, y la gráfica correspondiente en la *Fig.5*. Los radicales aumentan con el tiempo de irradiación y después de 90 minutos se forman de 1 a 10 diradicales por cada 100,000 moléculas de DA, esto se calculó ignorando el consumo por acoplamiento entre ellos. El incremento decae lentamente con el tiempo, indicando que ocurre una lenta recombinación entre los diradicales como se muestra en el *Esquema 12*. Existe una mayor formación de radicales por mol de DA, en los DAs sustituidos que en el DPB, y esto se debe probablemente a la estabilización del diradical por la contribución de resonancia de los grupos carbonilo. Los diradicales de DPB, son diradicales menos impedidos ya que la molécula no tiene sustituyentes sobre el anillo aromático y pueden acoplarse más eficientemente. Vale la pena mencionar que la coloración roja de las soluciones se desarrolla rápidamente cuando se irradian, y ésta no cambia apreciablemente con el tiempo de irradiación, indicando que no se están formando especies de alto peso molecular. Como se puede ver en la *Fig.5*, la concentración de los radicales decae con el tiempo cuando se detiene la irradiación, pero después de un cierto tiempo la concentración de los diradicales permanece constante en la oscuridad por 10 días, sugiriendo que ya no hay recombinación. En el caso de BBA, la recombinación se lleva a cabo lentamente posiblemente por el impedimento estérico de los grupos dibutilamino. Esto sugiere que los otros DAs forman diradicales oligoméricos con mayor rapidez que el BBA.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 2.** Formación de diradicales de Diacetilenos aromáticos en THF con irradiación de luz UV a temperatura ambiente.

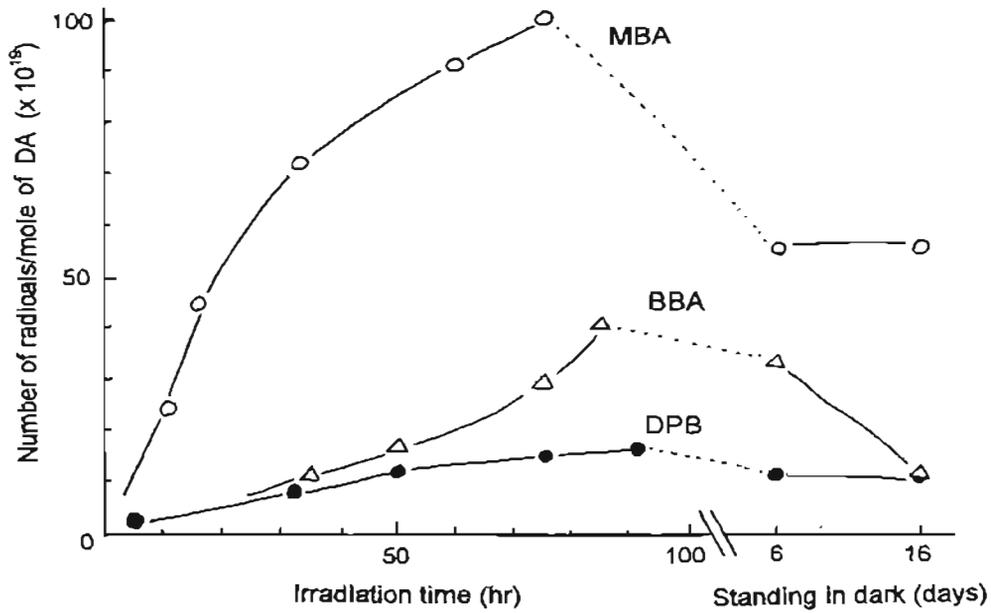
Sistema	Tiempo de irradiación (min)	[DA] <sub>0</sub> mol/l **	Radicales/mol <sub>DA</sub> x 10 <sup>19</sup>	[diradical] x 10 <sup>-5</sup> mol/l	g ± 0.0006	Ancho de línea mT
DPB-THF	0	0.75	-	-	2.0023	0.67
	5		2.18	1.4		
	32		7.82	4.9		
	50		11.2	6.9		
	76		14.8	9.2		
	91		16.2	10.1		
	6 días*		11.8	7.3		
	16 días*		11.2	6.9		
BBA-THF	0	0.28	-	-	2.0032	0.56
	7		sin detectar	-		
	35		12.2	2.7		
	49		17.8	4.0		
	76		29.8	6.7		
	85		40.8	9.1		
	6 días*		34.3	7.7		
	16 días*		11.6	2.6		
MBA-THF	0	0.41	0.41	0.1	2.0034	0.67
	11		24.7	8.4		
	16		44.5	15.1		
	33		71.2	24.2		
	59		91.9	31.3		
	74		101	34.4		
	6 días*		56.3	19.1		
	16 días*		57.0	19.4		

\* Sin irradiación y guardados en un lugar oscuro a temperatura ambiente.

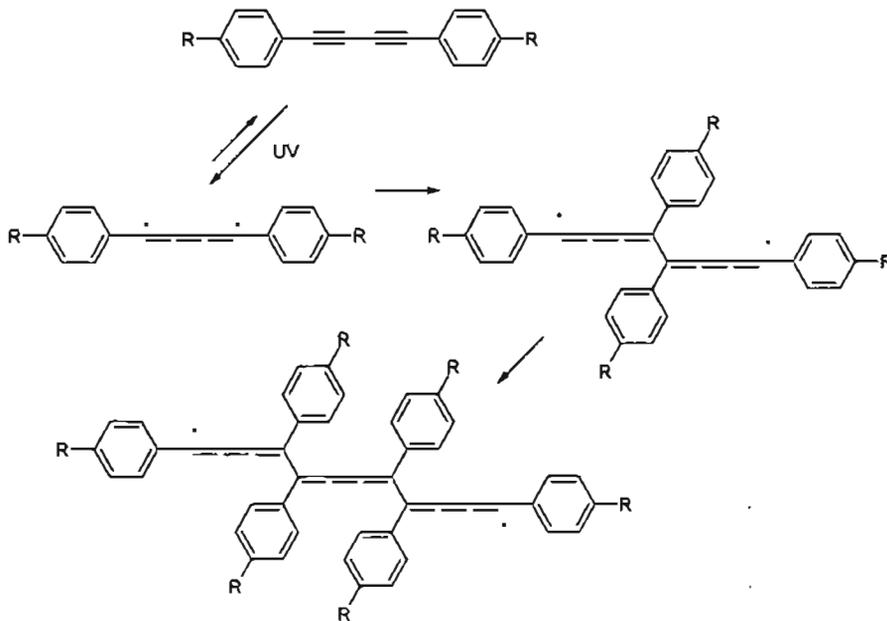
\*\* Concentración inicial de DA en THF

En el caso de la polimerización topoquímica de DAs, las señales de EPR de los diradicales o dicarbenos tripletes en propagación se han investigado a detalle para los cristales sencillos, sin embargo, éstos nunca han mostrado señales de EPR en solución [19,126]. Cuando una solución de un DA alifático que polimeriza topoquímicamente tal como el 1,8-*N,N'*-dibutilaminocarboxi-octa-3,5-diino se irradia con luz UV, ninguna reacción se lleva a cabo y ninguna señal de EPR se observa, esto se debe probablemente a que los diradicales de los DAs derivados de hexa-2,4-diinos no son bastante estables para que sean detectados por espectroscopia de EPR a temperatura ambiente solo a temperatura debajo de 100 K [30] o simplemente estos no forman diradicales como moléculas aisladas.

# RESULTADOS Y DISCUSION



**Fig.5.** Relación entre el tiempo y el número de radicales formados por mol de DA.



**Esquema 12.** Diradicales formados por irradiación de luz UV.

Las moléculas de los DAs alifáticos que polimerizan en estado sólido deben estar situadas en una posición muy cercana para que los oligómeros se formen desde un inicio, de tal

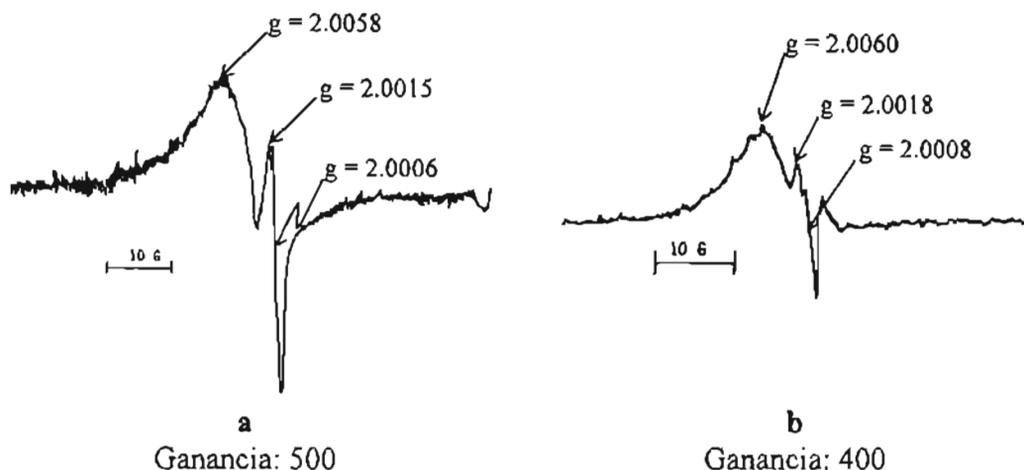
## RESULTADOS Y DISCUSION

---

manera que la energía requerida para la formación de los diradicales disminuya. En contraste a estas observaciones de los DAs alifáticos que polimerizan topoquímicamente, los DAs aromáticos en este trabajo muestran espectros de EPR aún a temperaturas elevadas debido a la estabilización por resonancia con los grupos aromáticos y porque no existen hidrógenos adyacentes a los radicales tal como en los DAs derivados de hexa-2,4-diinos que tienen hidrógenos de propargilo.

Con el objeto de conocer si realmente la estabilidad de los diradicales se debe al efecto de resonancia, se sintetizó el *m,m'*-di(N,n-butilcarbonilamino)difenilbutadiino (CAB), un DA derivado de dibenzamidas que se conoce que polimeriza topoquímicamente [6], y se irradió en estado sólido con luz UV durante 170 minutos a temperatura ambiente. El DA mostró señales de EPR a temperatura ambiente, **Fig.6a**, sugiriendo que los diradicales o dicarbenos formados son bastante estables y pueden ser detectados por espectroscopia de EPR. El CAB polimerizó rápidamente desarrollando un color azul intenso en los cristales del poliDA formado, el cual es un sólido totalmente insoluble. De acuerdo al trabajo extensivo hecho por Sixl [127], las especies propagadoras en la polimerización topoquímica en estado sólido de DAs alifáticos son dicarbenos. Por lo tanto, aunque un análisis detallado del espectro es difícil, la señal que se observa por EPR para el CAB, puede ser de dicarbeneo de acuerdo con Sixl. Sin embargo, debido a que el CAB es un DA aromático, la señal podría ser de diradicales. En la **Fig.6b** se muestra el espectro de EPR del CAB en solución de THF irradiado con luz UV durante 170 minutos a temperatura ambiente, la cual es una solución de color rojo debido a una menor conjugación en el sistema que la del poliDA de CAB obtenido en estado sólido. La señal de la solución se piensa que corresponde a los diradicales *sp* de una mezcla de especies oligoméricas. Sin embargo, las señales de los dos diferentes sistemas se parecen, y son especies altamente conjugadas, y aunque es difícil determinar si éstos son dicarbenos o diradicales, se puede decir que las señales en solución deben ser aquellas de los diradicales *sp* de acuerdo a los cálculos teóricos realizados para el DPB.

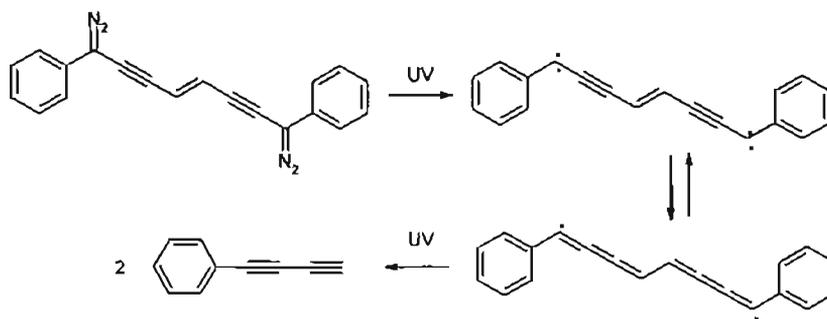
## RESULTADOS Y DISCUSION



**Fig.6.** Espectros de EPR del CAB en estado sólido (a) y en solución de THF [0.06M], (b) irradiado con luz UV durante 170 minutos a temperatura ambiente. Frecuencia de microondas: 9.1614 GHz, Modulación: 0.1 mT,  $H_0$ : 325.0 mT

En la *Tabla 2* se observa que la concentración de los diradicales se encuentra en el orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  mol/l. Esta concentración se considera alta para sistemas de reacciones por radicales libres, tal como la polimerización de monómeros vinílicos, donde la concentración de radicales propagadores en el estado estacionario se encuentra en un intervalo de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  mol/l [128], y la terminación tiene lugar por colisión de dos radicales. En el caso de los diradicales de DAs aromáticos no hay duda que éstos se combinan para formar oligómeros, puesto que el número de radicales disminuye en la oscuridad, como se puede apreciar en la *Tabla 2*. Sin embargo, estos diradicales son bastante estables para combinarse entre sí para formar poliDAs por recombinación debido al impedimento estérico de los anillos aromáticos así como por la estabilización por resonancia. Iwamura *et al* investigaron la formación de dicarbenos a partir del dímero 1-fenil-1,3-butadieno [129], en el cual proponen la foto-disociación del dicarbeno dimérico a fenildiacetileno en un 70 % de rendimiento *Esquema 13*, sin embargo, ni los diradicales ni los dicarbenos pudieron ser detectados por espectroscopia de EPR. Al parecer los dicarbenos supuestos están en equilibrio con los diradicales diméricos que después de una rápida disociación forman el fenildiacetileno, el cual no es una especie radical pero sí un compuesto estable.

## RESULTADOS Y DISCUSION

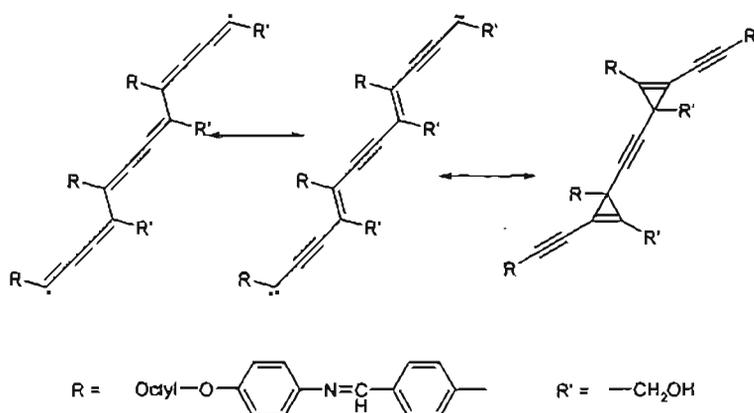


*Esquema 13.* Foto-disociación del dicarbeno dimérico propuesto por Iwamura *et al* [129].

Los diradicales del 1,4-fenildiaceitileno no son suficientemente estables para que sean detectados por espectroscopia de EPR a temperatura ambiente, por lo que si en este trabajo existiera ésta foto-disociación de diradicales diméricos o triméricos, los productos formados también serían diradicales, aunque con menos estabilidad debido a una menor conjugación. Los diradicales pueden acoplarse nuevamente para formar dímeros o trímeros.

En el caso de la polimerización topoquímica a baja temperatura de DAs alifáticos se dice que el carbeno terminal se adiciona al monómero DA adyacente para formar una cadena terminal con un ciclopropenilo [30]. Sin embargo, en este trabajo, los diradicales aromáticos de DA son estables y en una solución diluida la probabilidad de adición a un monómero es poco probable. Sugawara *et al* [130] estudiaron la formación de un trímero con estructura de bisciclopropenilo para un cristal líquido de DA a una temperatura de 130°C, a partir de la adición intramolecular de centros dicarbénicos a los enlaces dobles, estructura que se encuentra en equilibrio con el dicarbeno y diradical trimérico, *Esquema 14*. Sin embargo en nuestro caso las condiciones de reacción son muy diferentes a las realizadas por Sugawara (alta temperatura y en la mesofase), sugiriéndonos que es poco probable la formación de esta especie en nuestro sistema, además de que el derivado ciclopropenilo no mostraría señales de EPR.

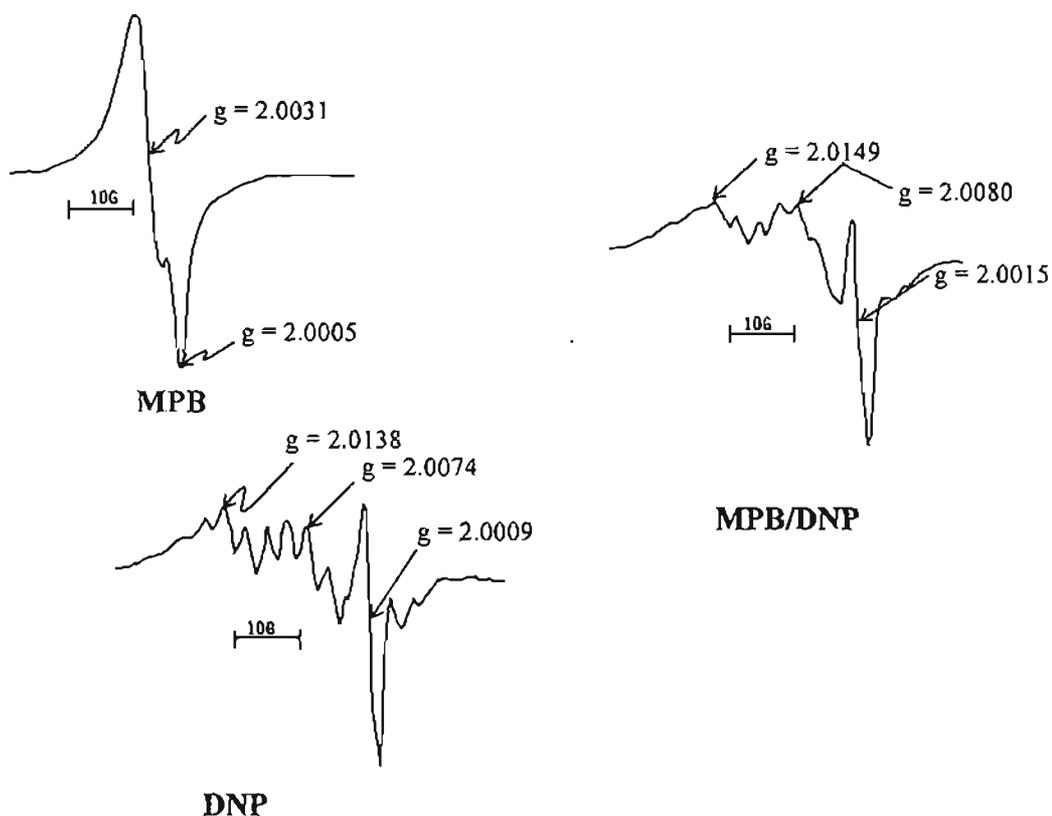
## RESULTADOS Y DISCUSION



**Esquema 14.** Compuesto bisciclopropenilo obtenido a partir del dicarbeno trimérico. [130].

Con el objeto de saber si la combinación de dos DAs con diferente densidad electrónica aceleraría la recombinación de los diradicales por medio de una posible atracción electrostática entre éstos, se llevó a cabo la irradiación con luz UV de soluciones del MPB [0.27 M], DNP [0.27 M] y de la mezcla de ambos MPB/DNP [0.32 M/0.26 M] en dioxano, a temperatura ambiente durante 135 min. Los espectros de EPR correspondientes se muestran en la *Fig. 7*, donde la señal del MPB muestra un valor  $g$  de 2.0031 mayor a la del electrón libre (2.0023) lo cual nos indica que el radical está interactuando con el núcleo de oxígeno del grupo metoxi y para el DNP el valor  $g$  es de 2.0009, sin embargo el espectro es más complejo sugiriendo que existe una distribución de densidad del espín más deslocalizada sobre la cadena principal del DA. El sistema contenía mucho DNP sin disolver ya que es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. En el caso de la mezcla MPB/DNP el valor  $g$  aumentó a 2.0015 indicando que el radical adyacente al benceno con grupo nitro está interactuando con el radical adyacente al grupo metoxi, por lo que la señal observada corresponde al diradical oligomérico formado por la atracción electrostática. La mezcla de MPB y DNP no se puede considerar equimolar debido a la pobre solubilidad del DNP.

## RESULTADOS Y DISCUSION

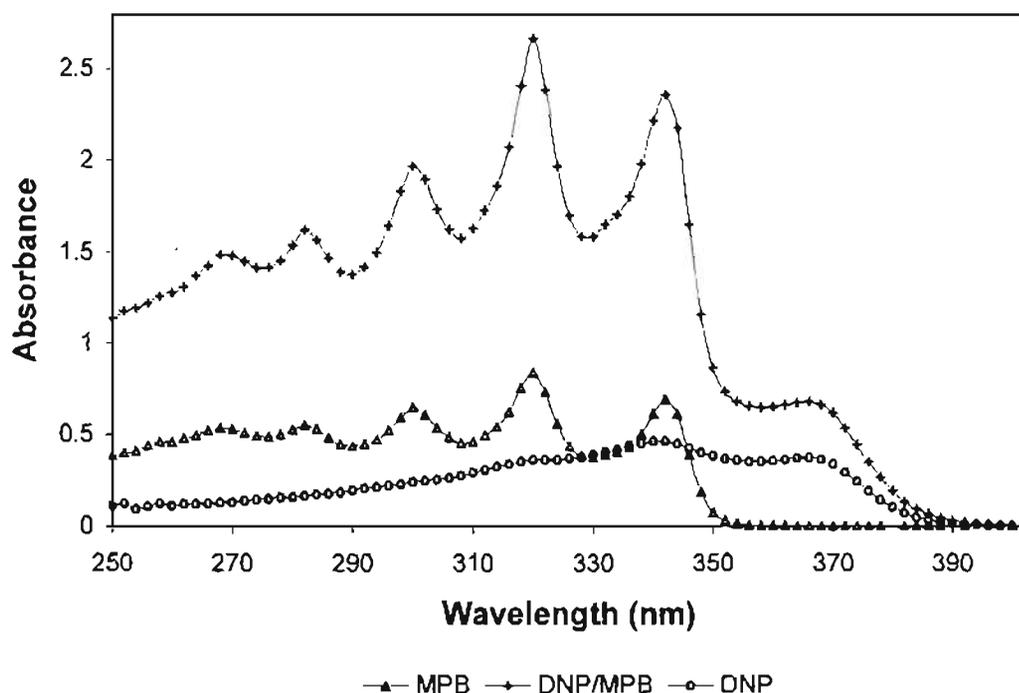


**Fig.7.** Espectros de EPR del MPB, DNP y su mezcla MPB/DNP.  
Potencia: 1 mW, Campo Central: 336.2 mT,  
Frecuencia de microondas: 9.44 GHz

Se sabe que la mezcla de DNP y MPB forma un complejo de transferencia de carga y co-cristaliza como un producto de adición 1:1 a través de los anillos bencénicos en estado sólido [131]. Sin embargo, en solución esta mezcla no mostró ningún cambio en el espectro de absorción de UV-Vis, como se ve en la *Fig.8*, por lo que se descarta un complejo de transferencia de carga en solución. La solución antes de irradiar del MPB es incolora, la del DNP es amarilla canario y la mezcla MPB/DNP tiene un color amarillo-anaranjado. Las soluciones después de la irradiación con luz UV desarrollaron un color café sugiriendo que la conjugación del sistema había aumentado, sin embargo sus espectros de absorción de UV-Vis no mostraron ningún aumento en las bandas de absorción que indicara dicho aumento en la conjugación. En la *Fig.8*, se muestra el espectro de MPB/DNP sin irradiar y como se puede observar el espectro corresponde a la superposición de los espectros individuales de MPB y DNP. El aislamiento de los productos es técnicamente imposible

## RESULTADOS Y DISCUSION

debido al bajo rendimiento por la baja concentración de diradicales, (1 solo radical por 1000 moléculas, aproximadamente).

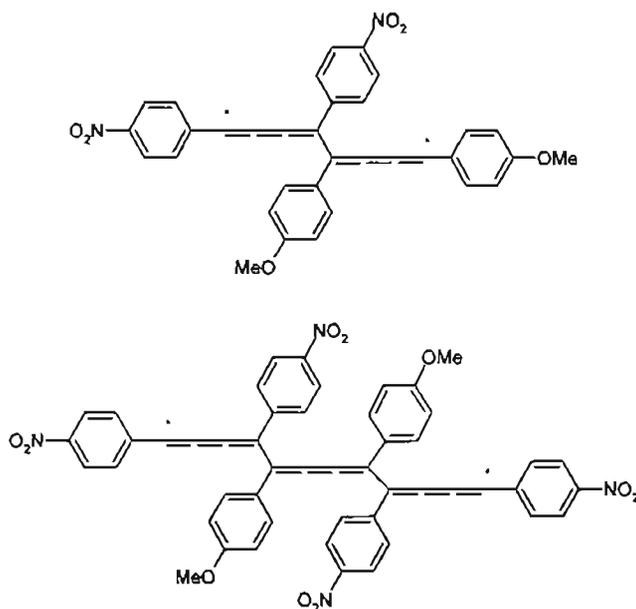


*Fig.8.* Espectros de absorción UV-Vis del MPB, DNP y de la mezcla MPB/DNP en dioxano.  $[1.1 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{DNP}}$ ,  $[1.6 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{MPB}}$ ,  $[0.39 \times 10^{-4} \text{ M}/0.47 \times 10^{-4} \text{ M}]_{\text{DNP/MPB}}$

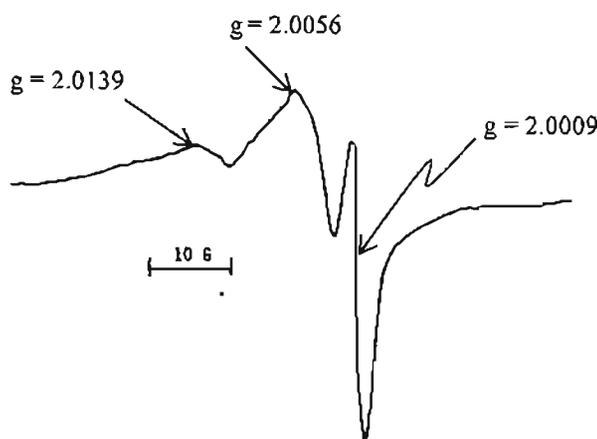
Para estar seguros que el espectro de EPR de la mezcla de MPB/DNP correspondía a la señal del diradical oligomérico, cuya estructura posible se muestra en el *Esquema 15*, se llevó a cabo la síntesis de un DA asimétrico, el 4-nitro 4'-pentiloxi difenilbatadiño, PNB, el cual se disolvió en dioxano e irradió con luz UV por 200 minutos a temperatura ambiente.

El espectro de EPR correspondiente al PNB irradiado se muestra en la *Fig.9*, donde la señal obtenida corresponde al diradical formado, un radical adyacente al grupo alcoxifenil y otro al grupo nitrofenil. El espectro de EPR del PNB es parecido al obtenido en la *Fig.7* para el sistema MPB/DNP, indicándonos que efectivamente se formó el diradical por atracción electrostática. Durante la irradiación con luz UV del PNB en dioxano se observó la precipitación de partículas sólidas, que se trataron de aislar pero no

## RESULTADOS Y DISCUSION



*Esquema 15.* Posibles productos del co-acoplamiento de diradicales.

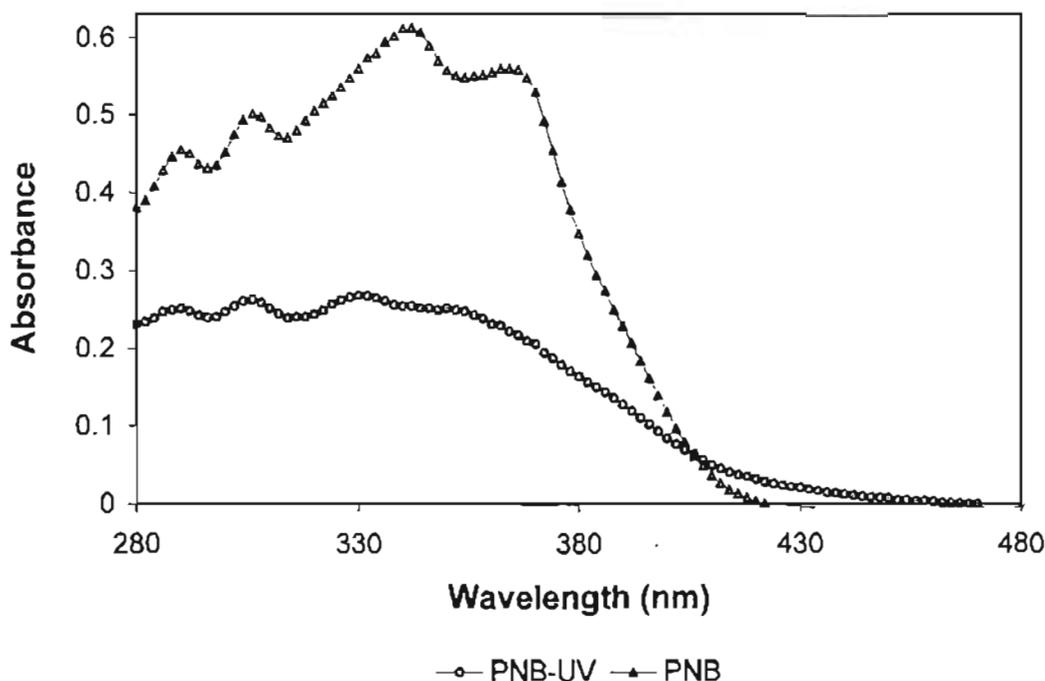


*Fig.9.* Espectro de EPR del PNB en THF [0.138M], irradiado por 275 minutos a temperatura ambiente. Frecuencia de microondas: 9.17127 GHz, Campo central: 325 mT, Potencia: 4mW. Número de radicales:  $2.64 \times 10^{20}$  /mol<sub>DA</sub>

fue posible, por la pequeñísima cantidad de producto obtenido. La recombinación de diradicales por atracción electrostática parece también ser lenta indicando que estos radicales son muy estables debido a la contribución por resonancia con el anillo aromático haciendo que venza la atracción electrostática. En la *Fig.10* se muestra el espectro de

## RESULTADOS Y DISCUSION

absorción UV-Vis del PNB irradiado y sin irradiar, en el espectro se observa que hubo un pequeño desplazamiento hacia el rojo del producto obtenido, que nos indica la formación de un compuesto con mayor conjugación.



**Fig.10.** Espectros de absorción UV-Vis del PNB y del PNB irradiado con luz UV durante 275 minutos a temperatura ambiente en dioxano  $[1.5 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{PNB}}$ ,  $[1.4 \times 10^{-5} \text{ M}]_{\text{PNB-UV}}$

Los diradicales formados son estables en atmósfera inerte, ya que se realizó un breve estudio sobre el efecto en la irradiación por luz UV del DPB en solución de dioxano [0.9M] en presencia y ausencia de aire durante 68hrs a temperatura ambiente observándose que la coloración del sistema sellado al vacío cambio de transparente a ámbar el cual fue aumentando en intensidad con el tiempo, mientras que aquel sistema con aire sólo se torno amarillo oscuro, cuando se retiró la irradiación disminuyó su coloración, sugiriéndonos que el oxígeno atrapa a los diradicales formados oxidándolos. El producto final de ambos sistemas no se pudo aislar en su totalidad debido a que tenían una solubilidad semejante a la del DPB. Después de la caracterización de los productos por IR y RMN, los intentos para separar la mezcla fueron infructuosos. Previamente, Müller y Wegner investigaron la fotodegradación en solución de algunos poliDAs solubles [132], y atribuyen la degradación a

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

reacciones fotoquímicas de los grupos laterales que generan radicales libres y atacan a los enlaces C=C de la cadena principal dando como resultado el rompimiento de la cadena. Los autores llevaron a cabo la reacción en presencia de aire y por lo tanto la foto-degradación oxidativa debido al oxígeno singulete es mucho más probable. En ambos sistemas de DPB no existen grupos vulnerables a la foto-descomposición, sin embargo, aquel que se irradió en una atmósfera no inerte se puede decir sufrió una foto-degradación oxidativa.

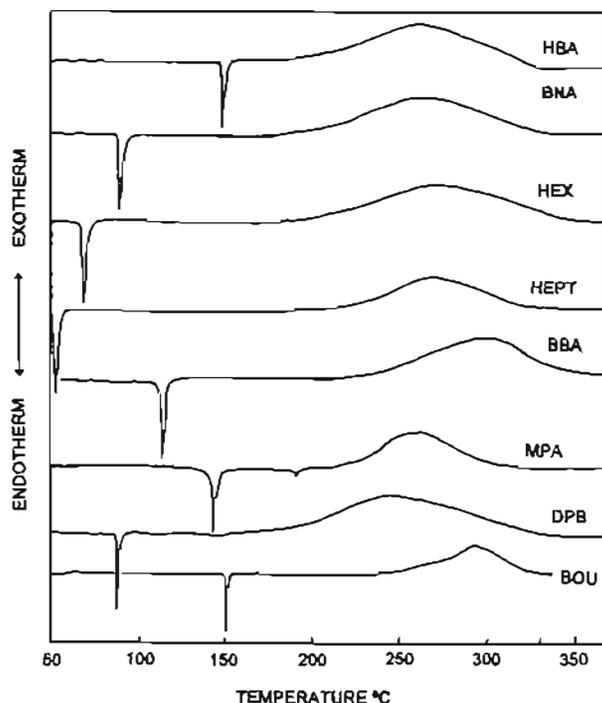
### 4.2 GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES POR CALENTAMIENTO

Para estudiar el comportamiento térmico de los diferentes DAs sintetizados se realizaron mediciones calorimétricas por DSC. En la *Fig.11* cada DA muestra una transición de fase endotérmica correspondiente al punto de fusión seguida de una transición exotérmica ancha como resultado de reacciones térmicas de los grupos diacetilénicos, como por ejemplo, reacciones de apertura del triple enlace de DA para formar polímeros tridimensionales [81]. Todos los DAs aromáticos muestran un pico exotérmico arriba de 210°C, menos el DPB que empieza a 180°C. El DA alifático *N,N'*-di-*n*-butil octa-3,4-diinileno diuretano, BOU, topoquímicamente polimerizable inicia su polimerización térmica a una temperatura más alta de 250°C. El punto de fusión no influye en la reactividad del acoplamiento de diradicales y no se puede obtener una conclusión sobre los grupos sustituyentes.

La determinación de la formación de radicales en BBA, BNA, DPB, HBA, HEPT, HEX, MPB, se llevó a cabo por espectroscopia de EPR desde temperatura ambiente hasta 180°C. En la *Tabla 3* se muestra el número de radicales formados cuando estos DAs se calientan en el intervalo de temperatura citado, en el cual aún no han comenzado las reacciones exotérmicas de los DAs. En el caso del BOU ninguna señal de EPR fue observada a temperatura ambiente. Los DAs aromáticos que formaron mayor cantidad de radicales fueron el DPB, MPB y BNA, probablemente debido a que el DPB y MPB tienen menor impedimento estérico para formar los diradicales que los otros DAs. El

## RESULTADOS Y DISCUSION

comportamiento del BNA no se puede entender todavía ya que su análogo HBA no mostró tal comportamiento.



*Fig.11.* Diagrama de DSC de DAs aromáticos, en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Los espectros de EPR de algunos DAs se muestran en la *Fig.12*. Estos espectros tienen una línea sencilla con un valor  $g$  igual a 2.0023-2.0037 indicando la formación del radical carbono, parecida a la del electrón libre, con una concentración total de espines por mol del orden de  $1 \times 10^{20}$ , en un intervalo de temperatura de 160-180°C. La mayoría de los DAs desarrollaron un color ámbar oscuro al calentamiento sugiriendo la formación de sistemas con mayor conjugación por el acoplamiento de diradicales. En la *Fig.13* se muestran los espectros de absorción de UV-Vis de los DAs y de los oligoDA, productos obtenidos a 165°C en tubos sellados a vacío, se observa que en todos los casos hubo formación de sistemas conjugados con un ancho de absorción de 300-500 nm, debido que los productos obtenidos son una mezcla de varios oligómeros con bajo peso molecular. De los espectros de UV-Vis de los DAs aromáticos se muestran tres bandas de absorción

## RESULTADOS Y DISCUSION

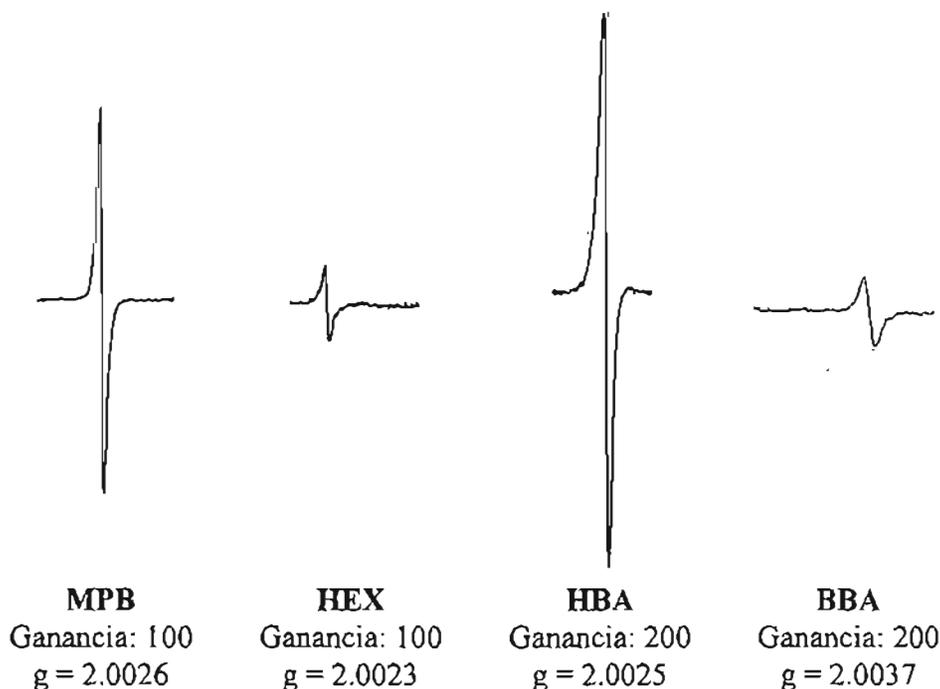
características entre 300-350 nm. Estas bandas de absorción se deben a la transición electrónica entre los orbitales  $\pi$  deslocalizados sobre las cadenas de diacetileno y anillos fenilo.

**Tabla 3.** Formación de radicales de DAs aromáticos arriba de su punto de fusión.

DA	mp (°C)	t (min)	T [°C]	Tp [°C]*		Rad/mol <sub>DA</sub> X 10 <sup>19</sup>	g ± 0.0006	Color del sistema
				Inicio	Máximo			
BBA	112-113	0	RT	210	301	-	2.0037	Café
		15	160			1.72		
		30	170			2.20		
		45	180			6.71		
BNA	79-80	0	RT	215	261	-	2.0037	Rojo intenso
		15	160			9.15		
		30	170			24.6		
		45	180			186		
DPB	82-84	0	RT	180	247	-	2.0026	rojo negruzco
		15	160			31.4		
		30	170			320		
		45	180			438		
HBA	153-154	0	RT	210	261	-	2.0025	Café
		15	160			6.14		
		30	170			2.50		
		45	180			4.97		
HEPT	53	0	RT	220	273	-	2.0019	Café
		15	160			0.239		
		30	170			1.18		
		45	180			4.58		
HEX	62-63	0	RT	210	278	-	2.0023	Café
		15	160			0.269		
		30	170			0.895		
		45	180			3.47		
MPB	140-141	0	RT	210	273	0.458	2.0026	rojo intenso
		15	160			1.79		
		30	170			3.42		
		45	180			47.4		

\* Datos obtenidos del DSC. Velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.

## RESULTADOS Y DISCUSION

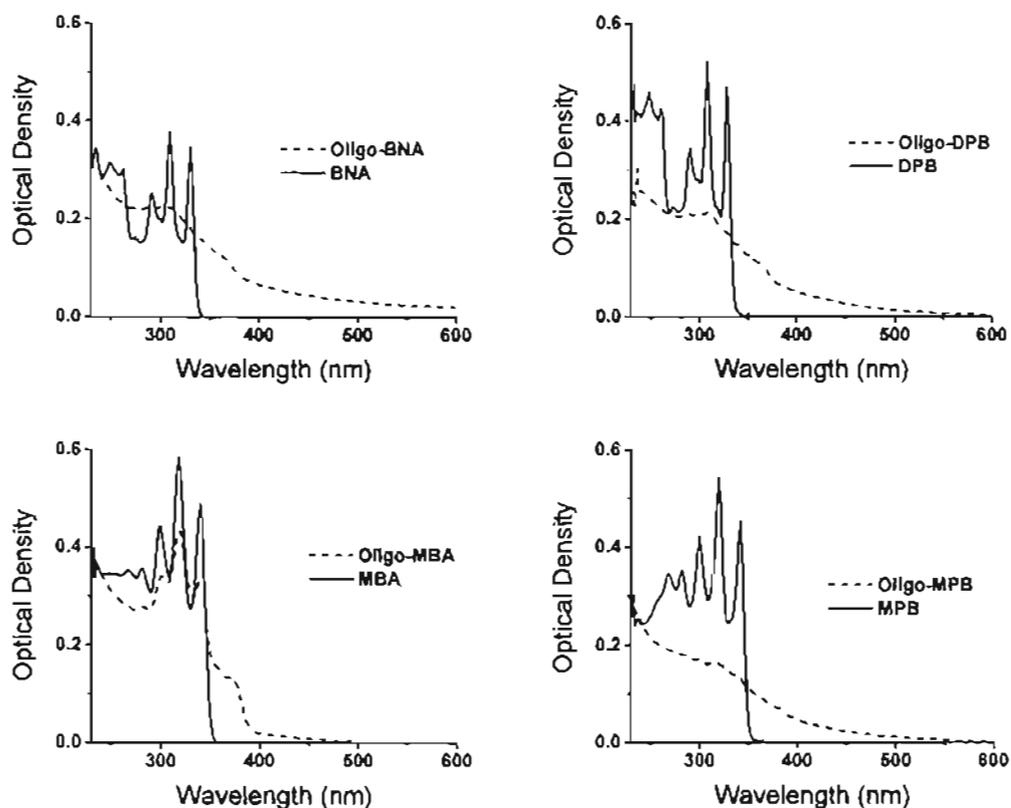


*Fig.12.* Espectros de EPR de DAs aromáticos en estado fundido a 170°C.

En la *Fig.14* se muestran los espectros de EPR de los productos obtenidos por calentamiento de DAs a 165°C en tubos sellados a vacío durante 110 hrs. Los espectros de EPR se tomaron en solución de THF, y fueron aparentemente idénticos a aquellos observados para los DAs aromáticos irradiados por luz UV, y si comparamos el valor g mostrado en la *Tabla 3* con los obtenidos en el sistema foto-inducido *Tabla 2*, se puede ver que estos radicales son idénticos a los obtenidos fotoquímicamente. Es sorprendente que los productos de reacción expuestos al aire, cuando se disolvieron en THF siguieron mostrando intensas señales de EPR, indicando que los radicales son estables aun en aire, ésto puede ser debido a la estabilización del radical por la conjugación extendida en el sistema. Este es un ejemplo raro de un nuevo tipo de radicales de carbón estables. El número de radicales para éstos oligodiacetilenos obtenidos en tubos sellados libres de oxígeno fue del orden de  $10^{21}$  radicales por mol de DA, cantidad que corresponde al mismo orden de aquellos mostrados en la *Tabla 3*. El peso molecular número promedio determinado por GPC en THF usando poliestireno como estándar, fue de 1000-1500, lo cual indica que el grado de polimerización número promedio es de solo 5-7. El grado de polimerización calculado tomando como base el número de radicales, suponiendo que todas las moléculas fueran diradicales, es del orden

## RESULTADOS Y DISCUSION

de 100, lo cual significa que el peso molecular es del orden de 20,000. Esta discrepancia no puede explicarse en este momento, pero tal vez se debe a una posible formación de macrociclos.

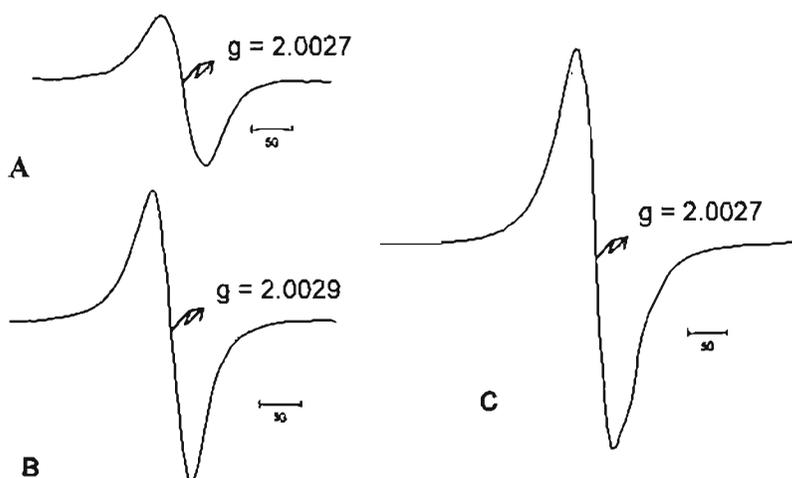


**Fig.13.** Espectros de absorción UV-Vis para diferentes DAs y oligoDAs en tetrahidrofurano (THF), obtenidos a 165°C durante 109 hrs.

La formación de radicales en estado fundido mostrados en la *Tabla 3* se lleva a cabo a temperatura relativamente baja, y si comparamos esta cantidad de radicales con los obtenidos fotoquímicamente en la *Tabla 2*, se puede apreciar que es 10 veces menor, que en el caso fotoquímico. Lo que sugiere que la formación de diradicales se lleva a cabo de diferente manera. En el caso foto-inducido el intervalo de energía calculado para la formación del diradical monomérico entre el estado basal, S0 y el estado excitado, T0 es de aproximadamente 4 eV (92 kcal/mol), energía que en el sistema térmico correspondería a una temperatura aproximada de 46,000K. Esto significa que la excitación del radical al

## RESULTADOS Y DISCUSION

estado triplete mencionado sólo puede lograrse a muy altas temperaturas y que la excitación térmica directamente al estado triplete a temperatura ambiente es imposible para una molécula sencilla de DA. En el caso térmico, se supone la formación de diradicales para especies oligoméricas puesto que se requiere de menor energía para formar un trímero diradical que un dímero diradical, y de acuerdo con cálculos de energía libre de Gibbs la dimerización requiere de 25.5 kcal/mol y para formar el trímero de solo 9.3 kcal/mol y puesto que la temperatura experimental de formación de diradicales se realizó alrededor de 180°C se puede decir que las señales mostradas en la *Fig.14* corresponden a los diradicales de especies oligoméricas obtenidos térmicamente. Por lo tanto la formación de los diradicales oligoméricos se lleva a cabo por medio de la colisión entre las moléculas de DAs. Esta formación está influida por el efecto estérico de la molécula de DA.



**Fig.14** Señales de EPR de los productos calentados a 165°C en tubos sellados, y expuestos al aire cuando se disolvieron en THF. **A:** Oligo-BNA, **B:** Oligo-MPB and **C:** Oligo-DPB.

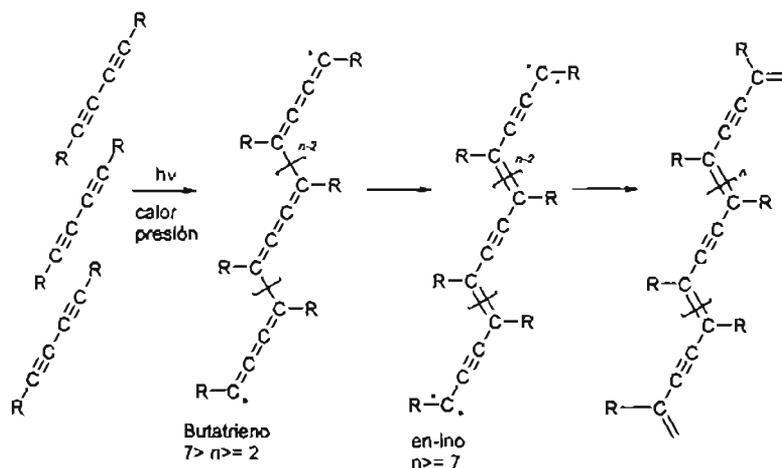
Frecuencia de microondas: 9.070 GHz,

Potencia: 4 mW, Campo central: 3220 G, Ganancia: 10.

Iwase, *et al* [77] llevaron a cabo la polimerización térmica del triflato de 1,4-bis(4-bencilpiridinio)butadieno en DMF a 80°C y detectaron una señal de EPR que ellos suponen corresponde a la generación del dicarbeno lo cual conduce a la formación del polidiacetileno. Ya que la propagación por especies del dicarbeno ha sido aceptada para la polimerización topoquímica de DAs alifáticos por Sixl [19]. En el *Esquema 16*, se muestra

## RESULTADOS Y DISCUSION

el mecanismo de polimerización de DAs en estado sólido, donde el primer paso de la polimerización es la formación de los diradicales monoméricos con estructura de butatrieno

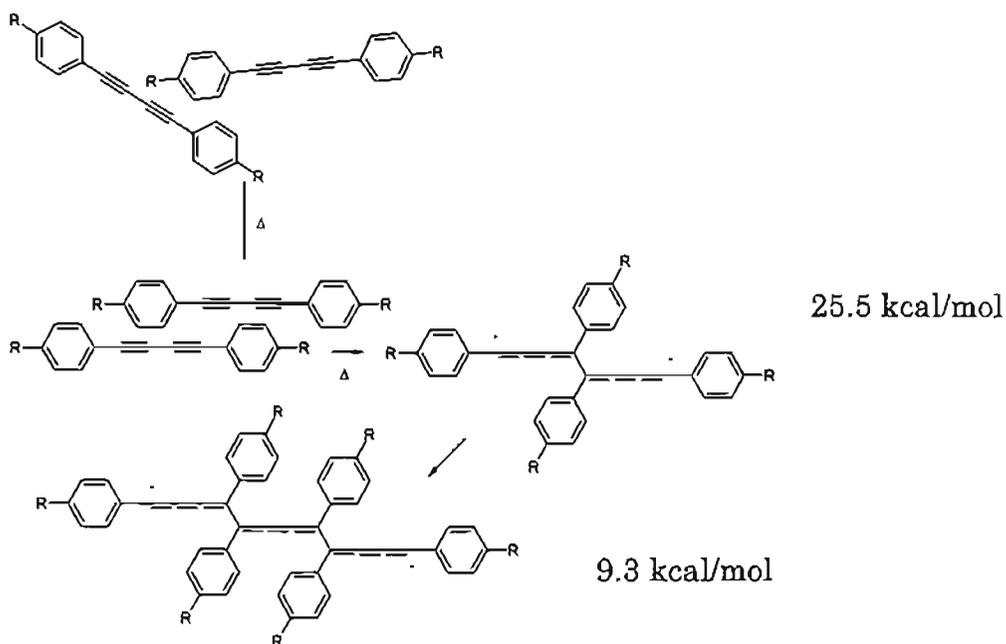


*Esquema 16.* Polimerización en estado sólido de diacetilenos.

$sp^2$  [19], formado por medio de irradiación, calentamiento o presión. Estos rápidamente se adicionan a monómeros adyacentes en la estructura de cristal para dar diradicales diméricos, triméricos y así sucesivamente. Se dice que cuando la longitud de la cadena se incrementa, la estructura de butatrieno cambia a la estructura de en-ino de dicarbenos más estables. Estos DAs derivados del hexa-2,4-diino (no aromáticos) polimerizan topoquímicamente aún en la oscuridad a temperaturas abajo de su punto de fusión (temperaturas abajo de  $100^\circ C$ ), y no polimerizan en solución ni en estado fundido aunque sean irradiados con luz UV o calentados, además éstos no muestran señales de EPR durante la polimerización a temperaturas de polimerización normal, ya que los diradicales formados no son estables para que sean detectados por EPR. En esta polimerización la estructura de cristal de los DAs debe tener un empaquetamiento adecuado tal que permita la formación instantánea de dímeros, trímeros y por lo tanto se puedan formar diradicales oligoméricos desde el comienzo de la polimerización, en lugar de diradicales monoméricos. Considerando estos factores, se puede suponer lo siguiente: Cuando dos o tres moléculas de DAs aromáticos se sitúan cerca pueden formar directamente diradicales diméricos o

## RESULTADOS Y DISCUSION

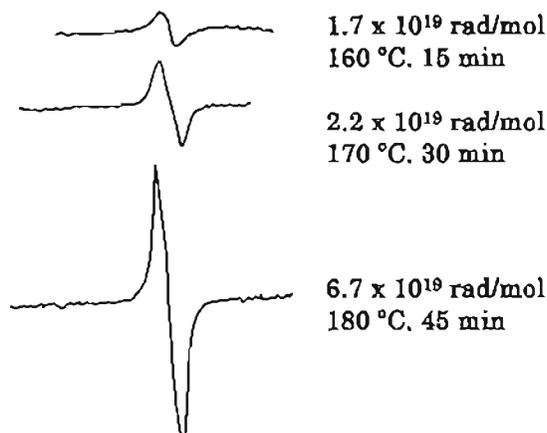
triméricos sin la formación de diradicales monoméricos, debido al choque bi- o tri-molecular de DAs por la energía térmica dada al sistema (Ver *Esquema 17*).



*Esquema 17.* Formación de diradicales oligoméricos por reacción bimolecular.

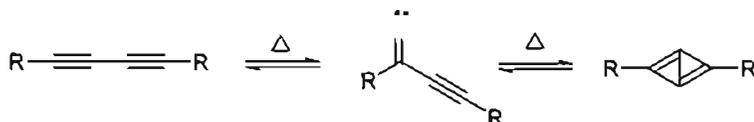
Los DAs con sustituyentes más pequeños favorecen la colisión efectiva entre las moléculas, y por ende forman más radicales. Por lo tanto, la principal diferencia entre la polimerización topoquímica y en estado fundido, es que en el primer caso la propagación es espontánea porque las moléculas están en la posición adecuada para que se combinen, y en el caso fundido las especies diradicales se tienen que acomodar de tal manera que se acorte la distancia intermolecular entre el carbono 1 y 4 de la molécula de DA adyacente provocando que el encuentro entre especies diradicales pueda ayudar a la formación de especies con mayor conjugación. Esta propagación es más lenta que en la polimerización topoquímica. En conclusión, las señales de EPR observadas se pueden atribuir a oligómeros (dímeros, trímeros, etc) que se forman por el tratamiento térmico del DA, y éstas señales aumentan en intensidad con el aumento de la temperatura debido al incremento en la energía cinética, que favorece las colisiones entre las moléculas de DA para formar más diradicales, como puede verse en la *Fig.15*.

## RESULTADOS Y DISCUSION

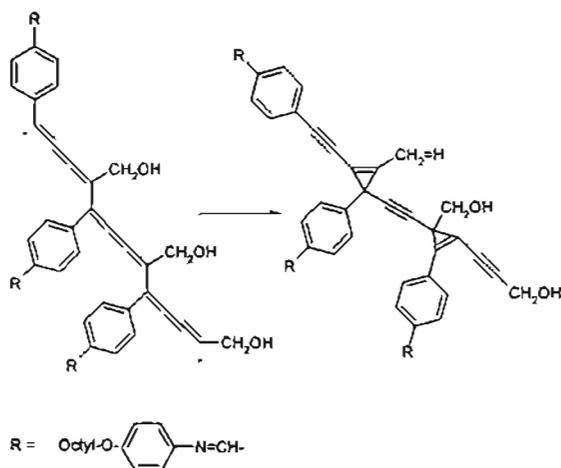


*Fig.15.* Espectros de EPR del BBA, a diferentes temperaturas arriba de su punto de fusión en intervalos de 15 min.

Existe la posibilidad de formación de compuestos bicíclicos a partir de diacetilenos [133], como se muestra en el *Esquema 18*. Sin embargo, las condiciones de reacción son muy diferentes a las empleadas en este estudio, ya que la temperatura a la cual se lleva a cabo este ciclo es alrededor de 900°C y es poco probable que tales intermedios inestables se formen a temperaturas debajo de 200°C. En el *Esquema 19*, se muestra la estructura que sugieren Sugawara y colaboradores [130] sobre una posible formación de bisciclopropenilos cuando un cristal líquido de DA aromático se calienta a su temperatura nemática (139°C). Ambos compuestos cíclicos propuestos no dan señales de EPR, y en nuestro caso los productos obtenidos todavía muestran señales de EPR, por lo que se descarta la formación de estas estructuras.



*Esquema 18.* Formación del bicyclo a partir de diacetilenos [133]

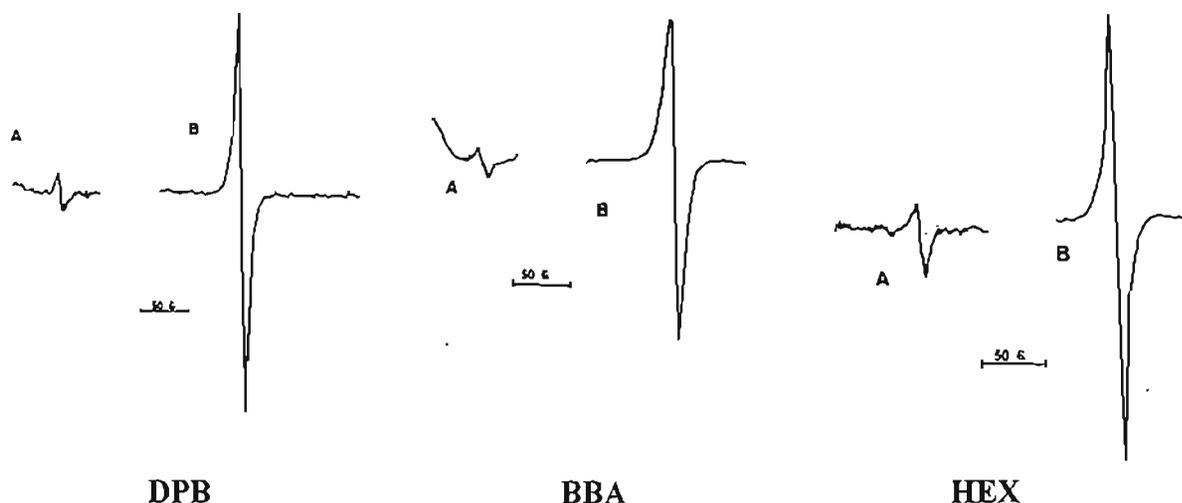


**Esquema 19.** Formación de un bis-ciclopropeno a partir de un trímero diradical [130]

### 4.3 GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES POR LA ACCIÓN DE PEROXIDO DE *t*-BUTILO.

Con el objeto de saber como se influye la formación de radicales por la presencia de radicales activos, se llevó a cabo el estudio de EPR de algunos DAs aromáticos en solución en presencia y ausencia de peróxido de *t*-butilo en 1,2-diclorobenceno a una temperatura de 130°C en tubos sellados a vacío, para investigar la formación de radicales con la posibilidad de obtención de polímeros conjugados. Se usó el peróxido como un radical iniciador para la generación de radicales en el sistema. En este caso, como en los anteriores, el sistema de reacción en presencia de peróxido desarrolló un color rojizo, indicando que los productos obtenidos son compuestos conjugados, mientras que en su ausencia, el sistema sólo cambió a amarillo. Todos los DAs empleados en este estudio mostraron una señal sencilla en el espectro de EPR, **Fig.16**, con valores *g* de 2.0024 a 2.0031, en las que apreciablemente se nota que la señal de EPR es diferente en intensidad en la presencia y ausencia de peróxido bajo las mismas condiciones.

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Fig.16.** Espectros de EPR de DAs (A) Ausencia de peróxido de *t*-butilo, (B) Presencia de peróxido de *t*-butilo en *o*-diclorobenceno a 130°C durante 40 min. Potencia 4mW, Campo central: 322 mT

En la **Tabla 4**, se puede ver que la concentración de los radicales en presencia del peróxido fue 10 veces mayor que en su ausencia; ésto se debe a la energía cinética que se transfiere del radical *t*-butoxi al DA, excitando a la molécula de DA para formar otra especie radical. Los radicales de *t*-butoxido no pueden detectarse por EPR ya que la vida de éstos es muy corta, y por lo tanto se puede mencionar que los radicales observados por EPR corresponden a los diradicales oligoméricos de DAs. Anteriormente, Ogawa *et al* [13] encontraron que el número de radicales aumenta considerablemente en la presencia de un radical estable, tal como el del DPPH, sugiriendo que el DPPH tiene acción catalítica en la formación de radicales de DA.

La concentración de los diradicales formados fue mayor para los DAs sustituidos que para el DPB indicando que los grupos sustituyentes estabilizan a los diradicales, como en el sistema foto-inducido. Se puede ver que el BBA forma cuatro veces más radicales que el DPB, sugiriendo que los grupos carbonilos estabilizan el radical por efecto de resonancia, y en el caso del MPB la estabilidad del radical se debe al incremento en la densidad electrónica por los grupos metoxi. En la **Fig.17** se muestran las curvas de tiempo contra la concentración de radicales de los diferentes DAs aromáticos estudiados a 130°C determinados por espectroscopia de EPR en ciertos lapsos de tiempo. En el caso de

## RESULTADOS Y DISCUSION

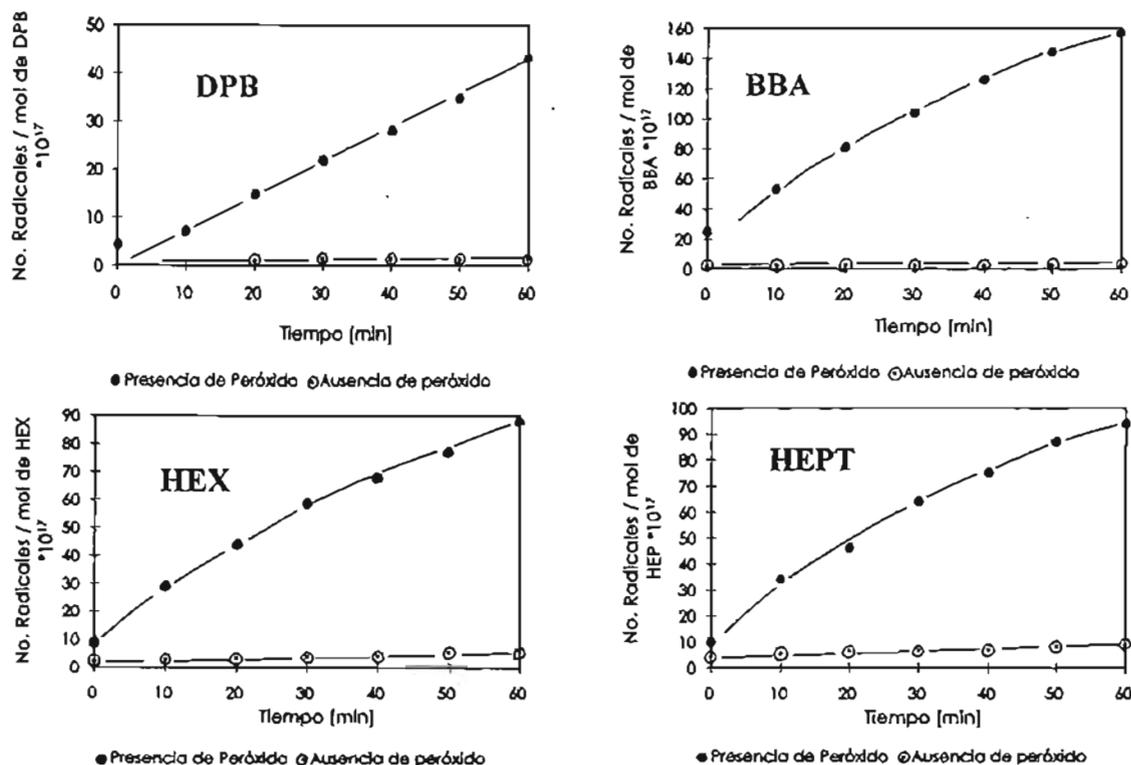
ausencia de peróxido la concentración de los radicales se mantiene constante después de 20 min de calentamiento, mientras que en la presencia de peróxido la cantidad de radicales aumenta con el tiempo. La alta concentración de radicales se debe probablemente a que los radicales de *t*-butoxi participan significativamente en la formación de radicales y los

**Tabla 4.** Formación de radicales en presencia y ausencia de peróxido

Compuesto	Tiempo [min] 130°C	Ausencia de peróxido		Presencia de peróxido		
		Radical/mol <sub>DA</sub> x 10 <sup>17</sup>	g	Relación molar [DA]/[PO]	Radical/mol <sub>DA</sub> x 10 <sup>17</sup>	g
DPB	-	-			4.7	
	10	-			7.2	
	20	1.0			15	
	30	1.5	2.0031	0.87	22	2.0030
	40	1.5			28	
	50	1.5			35	
	60	1.5			43	
BBA	-	-			25	
	10	2.2			53	
	20	2.5			81	
	30	2.5	2.0024	0.45	103	2.0030
	40	2.5			126	
	50	2.5			144	
	60	2.5			156	
HEX	-	2.3			8.8	
	10	2.7			29	
	20	3.4			44	
	30	3.8	2.0027	0.72	59	2.0030
	40	4.2			68	
	50	5.7			77	
	60	5.7			88	
HEPT	-	4.4			10	
	10	5.4			34	
	20	6.5			46	
	30	6.7	2.0027	0.68	64	2.0030
	40	7.0			75	
	50	8.0			87	
	60	9.0			94	
MPB	-	0			12	
	10	0			64	
	20	15.5			101	
	30	17.6	2.0026	0.61	136	2.0032
	40	19.2			190	
	50	21.4			529	
	60	22.4			707	

## RESULTADOS Y DISCUSION

diradicales oligoméricos formados son estables.

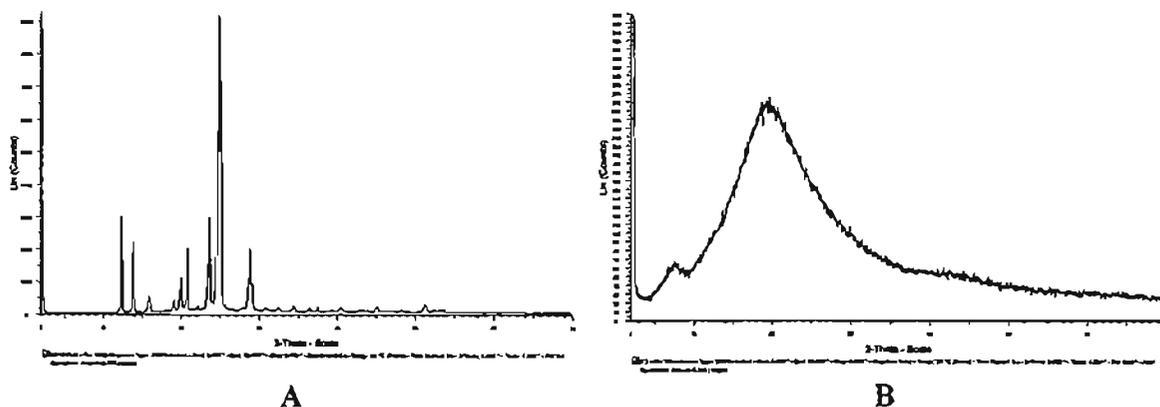


**Fig.17.** Formación de radicales con el tiempo en presencia y ausencia de peróxido de *t*-butilo a 130°C de varios DAs aromáticos.

Resulta muy intrigante porque hay mayor formación de radicales en la presencia de radicales *t*-butoxi que en la ausencia. Uno podría pensar que los radicales de *t*-butoxi se podrían unir al enlace triple de los DAs, sin embargo, anteriormente se comprobó que los radicales activos, tal como los radicales propagadores de los metacrilatos y acrilatos no se adicionan al triple enlace de los DAs [11]. Y si esto sucediera los productos obtenidos deberían contener fragmentos del grupo *t*-butilo, puesto que las concentraciones de peróxido utilizadas para el estudio fueron muy altas como se puede ver en la **Tabla 4**. Para poder caracterizar el producto final de este sistema de reacción se llevó a cabo en un tubo Pyrex sellado a vacío la reacción del DPB 5.45 M con peróxido de *t*-butilo 0.23 M en *o*-diclorobenceno a una temperatura de 110°C durante 60 días. El producto de la reacción se lavó con metanol y hexano con el objeto de eliminar el DPB que no reacciono o posibles oligómeros solubles en esos disolventes, obteniendo un sólido café que al ser caracterizado

## RESULTADOS Y DISCUSION

por difracción de rayos X resultó ser amorfo, ya que en el diagrama mostrado en la *Fig.18B* no muestra picos de cristalinidad como en el caso del DPB *Fig.18A*, sino un diagrama típico de polímeros amorfos.



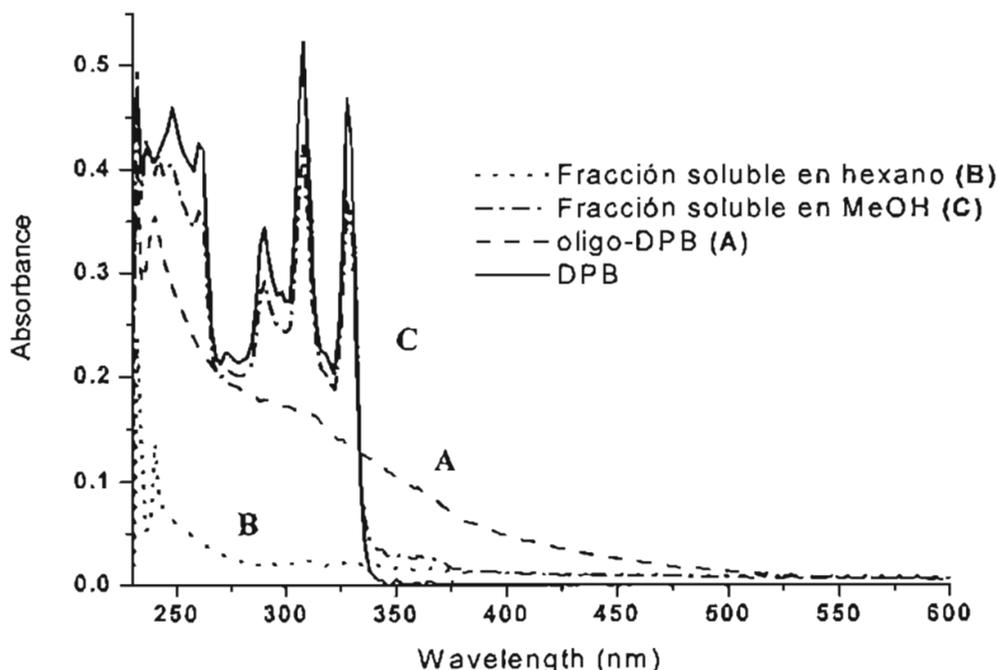
*Fig.18* Diagramas de difracción de rayos X del (A) DPB, (B) oligo-DPB

El rendimiento de las diferentes fracciones obtenidas del producto lavado con diferentes disolventes se muestra en la *Tabla 5*. Las fracciones se caracterizaron por espectroscopia de absorción de UV-Vis, *Fig.19* y FT-IR *Fig.20*. Ambas espectroscopias nos están indicando que la fracción soluble en metanol (C) corresponde principalmente a especies oligoméricas, a DPB sin reaccionar y fragmentos de descomposición del peróxido de *t*-butilo, la fracción soluble en hexano (B) corresponde principalmente a fragmentos de descomposición del peróxido de *t*-butilo y el sólido café obtenido corresponde al oligo-DPB (A). En la *Fig.19* el espectro de absorción de UV-Vis de C nos indica la presencia de triples enlaces y aromáticos que corresponde al mismo espectro de absorción UV-Vis del DPB, en el caso de B se puede apreciar que contiene aromáticos de posibles trazas de especies oligoméricas y en el caso de A el espectro corresponde a un producto mayormente conjugado con una banda ancha de absorción alrededor de 255-290 nm y una absorción continua de UV en la región visible de 350-500 nm en forma de una pendiente gradual, indicándonos la formación del oligo-DPB.

## RESULTADOS Y DISCUSION

**Tabla 5.** Rendimiento de las fracciones obtenidas del lavado del oligo-DPB en presencia de peróxido de *t*-butilo

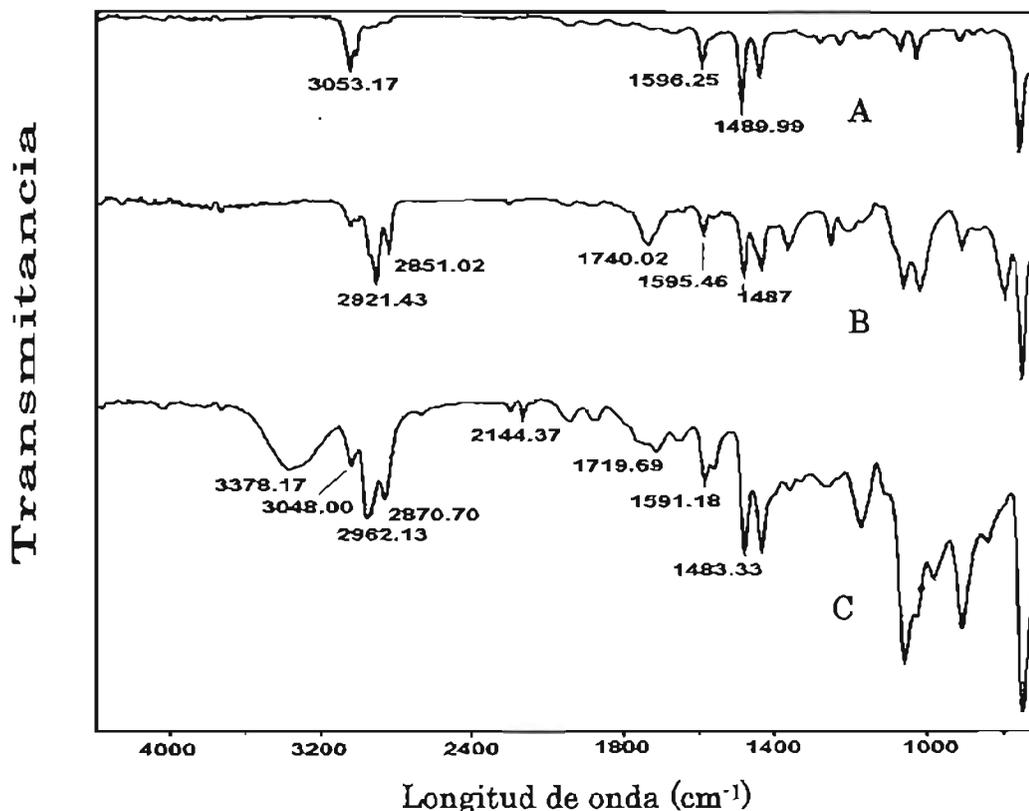
Fracción de Hexano B (%)	Fracción de MeOH C (%)	oligo-DPB A (%)
5	21.5	71.92



**Fig.19.** Espectros de Absorción UV-Vis en THF de las fracciones obtenidas de la reacción de DPB con peróxido de *t*-butilo [DPB/*t*-BuPO = 23.39] a 110°C durante 60 días.

De la caracterización por FT-IR en la **Fig.20** se puede apreciar que la fracción de metanol, C, contiene OH ( $3378.17\text{ cm}^{-1}$ ), aromáticos C-H ( $3048\text{ cm}^{-1}$ ) alifáticos ( $2962.13\text{ cm}^{-1}$ ), acetileno ( $2144.37\text{ cm}^{-1}$ ), Aromáticos ( $1591.18\text{ cm}^{-1}$ ), sugiriéndonos la presencia de DPB, oligo-DPB y fragmentos de descomposición del peróxido de *t*-butilo, con respecto a la fracción de hexano, B, se observa que ésta contiene alifáticos ( $2921.43\text{ cm}^{-1}$ ), carbonilo ( $1740.02\text{ cm}^{-1}$ ), y una pequeña señal de C=C aromáticos ( $1595.46\text{ cm}^{-1}$ ), indicándonos que principalmente está constituida por fragmentos de descomposición del peróxido de *t*-butilo y trazas de oligo-DPB soluble. El producto sólido final obtenido, A, solo contiene grupos aromáticos ( $3054\text{ cm}^{-1}$ ,  $1596\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponden al oligodiacetileno formado.

## RESULTADOS Y DISCUSION



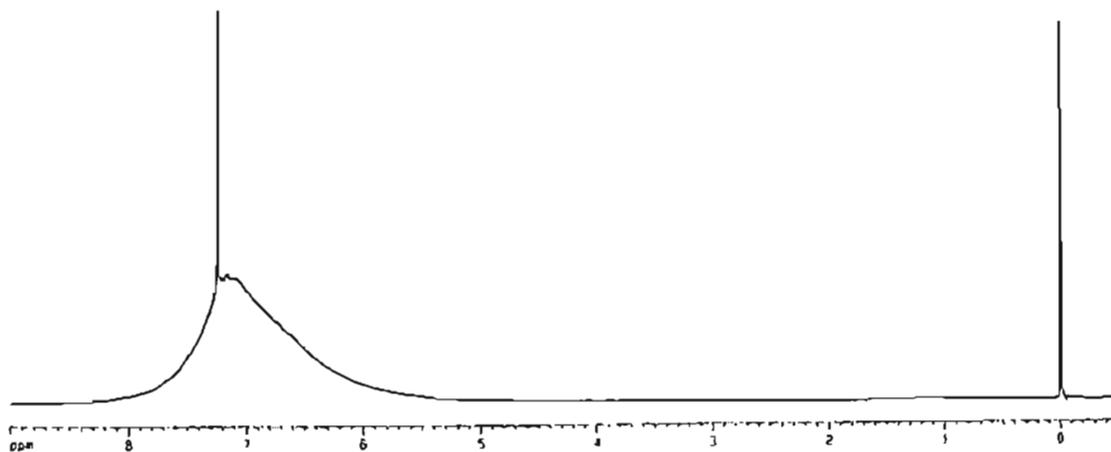
**Fig.20.** Espectros de Absorción FT-IR de las fracciones obtenidas de la reacción de DPB con peróxido de *t*-butilo a 110°C durante 60 días. (A) oligo-DPB, (B) Fracción soluble en hexano, (C) Fracción soluble en metanol.

La caracterización del oligoDPB también se realizó por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN, **Fig.21** y de  $^{13}\text{C}$  RMN, **Fig.22**. En la **Fig.21** se puede ver que hubo formación de un compuesto oligomérico por la ancha señal que se muestra en la zona de aromáticos del espectro de protón y que no contiene grupos *t*-butilo, indicando que no hubo adición del radical *t*-butoxi al grupo diacetileno. Lo cual concuerda con estudios anteriormente realizados sobre la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de DAs aromáticos [10,11] donde se encontró que los polímeros formados no contenían DA en su cadena.

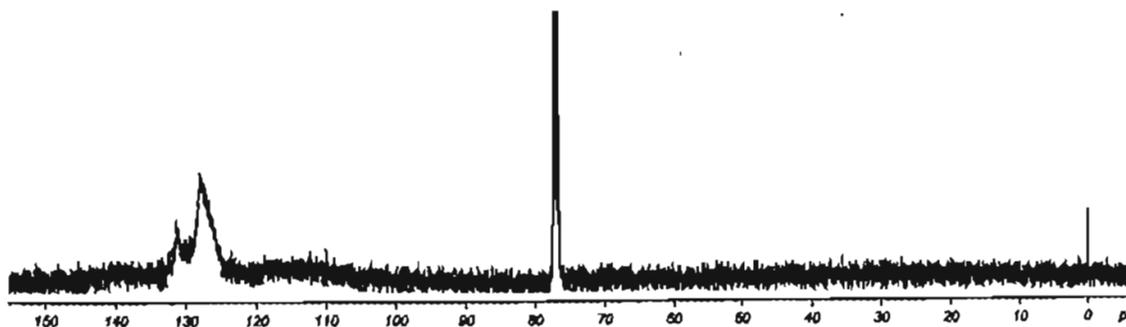
En la **Fig.22** se puede ver que el producto está principalmente formado por dobles enlaces conjugados, lo cual nos sugiere que la estructura final del compuesto oligomérico obtenido es de butatrienos conjugados, ya que no hay presencia de carbonos

## RESULTADOS Y DISCUSION

correspondientes a triples enlaces. El peso molecular número promedio ( $M_n$ ) del oligo-DPB obtenido determinado por GPC en THF, fue de 1400-1500, y la viscosidad inherente en dicloroetano a 30°C fue de 0.37, indicando que el producto consiste de un promedio de 7 unidades monoméricas.



*Fig.21* Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del oligo-DPB

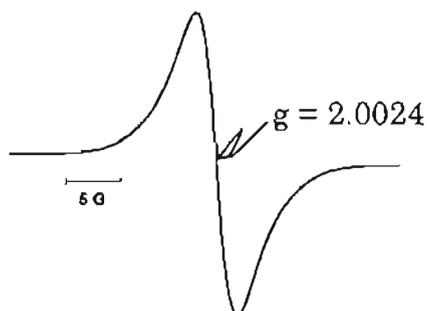


*Fig.22* Espectro de RMN del  $^{13}\text{C}$  del oligo-DPB

Por otra parte, resulta muy interesante que el espectro de IR del oligo-DPB mostrado en la *Fig.20* no tiene grupos carbonilos, sugiriendo que no hubo oxidación del producto cuando se expuso al aire, indicando que el producto es muy estable debido a la alta conjugación del sistema haciendo que los diradicales tengan más baja reactividad para la terminación por oxidación. Con el objeto de saber si el oligo-DPB presentaba todavía radicales vivos se realizó la caracterización del oligo-DPB por espectroscopia de EPR en estado sólido a temperatura ambiente observándose una señal ancha que se debe a los

## RESULTADOS Y DISCUSION

diradicales estables al aire del oligo-DPB por la alta conjugación del sistema, *Fig.23*. El valor  $g$  del radical observado fue de 2.0024 muy cercana a la del electrón libre, indicando que los radicales formados son de carbono, y no del peroxi radical, el cual se describe en la literatura con un valor  $g$  de 2.0155 [134].



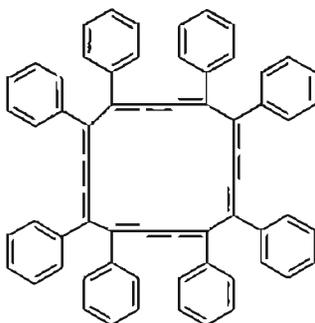
*Fig.23* Espectro de EPR del oligo-DPB en estado sólido a temperatura ambiente

Por lo tanto los diradicales oligoméricos son muy estables y no sufren oxidación. La cantidad de radicales encontrados considerando un peso molecular de 1400 del oligo-DPB fue de  $7.05 \times 10^{21}$  radicales/mol de oligo-DPB, indicando que por cada 85 moléculas de oligo-DPB existe un radical. El oligómero obtenido es una mezcla de varios pesos moleculares ya que se obtuvo de la medición de GPC una polidispersidad de 2.45, sin embargo es técnicamente difícil separar el producto en fracciones.

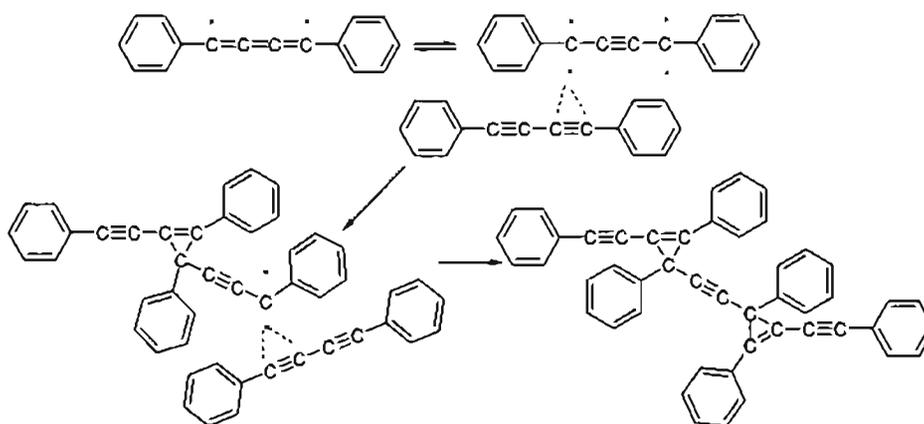
Debido a las condiciones de reacción existe la posibilidad de obtener productos cíclicos, *Esquema 20*, o derivados de bisciclopropenilo, *Esquema 21*, tal como investigó Sugawara *et al* para un DA que forma mesofase de cristal líquido [130]. Sin embargo con el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , mostrado en la *Fig.22* se descarta la formación de un producto derivado de ciclopropenilo, puesto que no existen carbonos de triple enlace.

ESTA TESIS NO SALI  
DE LA BIBLIOTECA

## RESULTADOS Y DISCUSION



**Esquema 20.** Posible producto cíclico de formación por calentamiento de DA



**Esquema 21.** Mecanismo de formación de un posible producto bisciclopropenilo

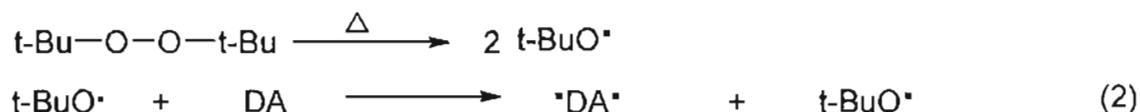
Wiley, *et al* [7] sugirieron un mecanismo de polimerización para el DPB en solución, en el que mencionan que por medio de una reacción bimolecular se forma una especie iniciadora que se adiciona al monómero de diacetileno, DPB, procediendo la polimerización por adición sucesiva como en la polimerización vinílica. Sin embargo, no mencionan que tipo de especie iniciadora se forma, ni la estructura del oligómero obtenido. En nuestro caso, la especie de iniciación es un diradical dimérico, tal como en el sistema fundido debido a que la concentración que se maneja para el DPB en solución fue de 5.45M (muy concentrada). La polimerización se llevó a cabo a 110°C.



Al igual que Wiley *et al*, se propone una iniciación por reacción bimolecular, pero cuando existen radicales activos tal como los del *t*-butoxi, el DPB recibe la energía cinética

## RESULTADOS Y DISCUSION

de formación de estos radicales *t*-butoxi, provocando que por la energía de colisión se forme el diradical.



Sin embargo el diradical monomérico no es estable y puede ser reversible la reacción, formando nuevamente el monómero diacetilénico:



Cuando los diradicales monoméricos se unen para formar el diradical dimérico, estos pueden ser detectados por EPR:



La propagación procede por medio del acoplamiento de los diradicales:



Puede ocurrir una posible ciclización en el sistema:



Los radicales del *t*-butoxi pueden generar otro tipo de radical por medio de la sustracción de un hidrógeno del grupo *t*-butilo;



Los radicales generados dentro del sistema se pueden unir entre si.



## RESULTADOS Y DISCUSION

Es posible la unión de estos radicales a los diradicales diacetilénicos, formando así pequeñas fracciones de productos que contienen grupo *t*-butilo:



La reacción (2), es la que contribuye más significativamente en la formación de los diradicales. En el caso de los DAs aromáticos sustituidos el rendimiento obtenido fue bajo, debido probablemente al impedimento estérico de la molécula dificultando la reacción (4). La concentración del peróxido es importante en el sistema, porque si se usa en una cantidad catalítica como en la polimerización vinílica no ocurre la polimerización o se obtiene muy bajo rendimiento. En la *Tabla 6* se muestra el efecto de la concentración del peróxido

**Tabla 6.** Formación de radicales de DPB en diferentes concentraciones de peróxido de *t*-butilo a 130°C

DPB + <i>t</i> -BuPO + <i>o</i> -DCB	Tiempo (min)	Rad/mol x 10 <sup>18</sup>
[2.97 M] <sub>DPB</sub> , [0.189 M] <sub><i>t</i>-BuPO</sub> [DPB]/[ <i>t</i> -BuPO]= 15.63	RT, 0	0.4695
	10	0.977
	20	1.52
	30	2.00
	40	2.35
	50	2.84
	60	3.29
[2.14 M] <sub>DPB</sub> , [0.021 M] <sub><i>t</i>-BuPO</sub> [DPB]/[ <i>t</i> -BuPO]= 101.86	RT, 0	0
	10	0
	20	0
	30	0
	40	0.368
	50	0.421
	60	0.473

sobre la formación de radicales, observándose que aquel sistema que tiene mayor concentración de peróxido de *t*-butilo favorece la formación de radicales, resultados que concuerdan con el mecanismo anteriormente propuesto.

**5. CONCLUSIONES**

**5.1 APORTACIONES DE LA INVESTIGACIÓN DE LOS DIACETILENOS AROMÁTICOS**

**5.2 FUTURAS INVESTIGACIONES CON DIACETILENOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS**

### 5. CONCLUSIONES

1) Por primera vez se descubrió la existencia de diradicales estables en diacetilenos aromáticos, que dan señales de ESR a temperatura ambiente y superiores, hasta 200°C.

2) En el sistema foto-inducido se forman diradicales monoméricos con configuración *sp*, sobre los carbonos 1 y 4 del diacetileno, los cuales se acoplan entre sí formando diradicales oligoméricos y son detectados por espectroscopia de ESR.

3) La concentración de diradicales en el sistema de irradiación de luz UV, es de  $10^{19}$ – $10^{20}$  por mol de DAs. El acoplamiento entre los diradicales en solución es lento debido a la alta estabilidad del radical, impedimento estérico de la molécula y baja concentración de radicales, lo que hace difícil la obtención de polímeros de alto peso molecular. Además los diradicales monoméricos generados son inestables y regresan al estado basal de diacetileno.

4) La polaridad del diacetileno no tuvo un efecto importante en la formación de los radicales.

5) En el sistema fundido se forman diradicales diméricos o triméricos, que son detectados por ESR y la concentración encontrada fue del orden de  $10^{20}$ – $10^{21}$  radicales por mol de DA.

6) La cantidad de radicales en estado fundido se ve influida por los grupos sustituyentes sobre el anillo aromático, indicando que el impedimento estérico es un factor importante en la formación de diradicales diméricos o triméricos.

7) Es posible obtener oligómeros de DPB por su reacción con radicales transientes tales como radicales *t*-butoxi, puesto que éstos transfieren su energía cinética al DA por colisión, favoreciendo la formación de diradicales.

8) El mecanismo de polimerización es por el acoplamiento de diradicales, y no por la adición de radicales al triple enlace. El peso molecular máximo encontrado fue de 2000.

9) En este trabajo se aclaró el mecanismo de formación de los diradicales estables a partir de diacetilenos aromáticos.

10) En general, resulta interesante saber que estos diradicales oligoméricos son radicales vivientes estables en el ambiente y que éstos no se adicionan a radicales transientes debido a la estabilización por alta conjugación.

### 5.1 APORTACIONES DE LA INVESTIGACIÓN DE LOS DIACETILENOS AROMÁTICOS

Con esta investigación se reporta por primera vez la existencia de diradicales estables a partir de diacetilenos aromáticos que son detectables por ESR a temperatura ambiente y superiores.

Se aclaró que la oligomerización de diacetilenos aromáticos sucede por el acoplamiento de diradicales y no por la adición sucesiva.

Los radicales formados son estables en la atmósfera.

### 5.2 FUTURAS INVESTIGACIONES CON DIACETILENOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS

Debido a la alta estabilidad de los diradicales formados, se planea su estudio en sistemas biológicos, como posible antioxidante. Se realizara la síntesis de diacetilenos aromáticos solubles en sistemas acuosos.

## PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS DIACETILENOS

DA	Punto de fusión °C*	Apariencia	Recristalización en
DPB	82-84	Cristales en forma de agujas blancas	Etolol
HEPT	53	Polvo blanco	Hexano
MBA	92-94	Polvo ligeramente amarillo	Tolueno-Hexano
BBA	112-113	Cristales blancos ligeramente amarillos	Acetato de etilo
MPB	135-136	Cristales blancos	Tolueno
DNP	no funde	Polvo amarillo claro	Dioxano
HBA	153-154	Cristales en forma de agujas amarillas	Acetato de etilo
BNA	79-80	Cristales ligeramente amarillos	Acetato de etilo
HEX	62-63	Polvo amarillo	Hexano
PNB	145-155°	Cristales en forma de hojuelas amarillas	Metanol
CAB	no funde	Cristales en forma de hojuelas blancas	Acetato de etilo

\* Fisher-Johns a 20°/min

- [1] B.K.Nayar and C.S. Winter, *Opt. Quantum Electron.* **22**, 297 (1990).
- [2] D.S.Chemla and J.Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, vol.2, Academic Press, New York (1987)
- [3] J.Ducuing "Nonlinear Spectroscopy" (Ed. N.Bloembergen, ed.), Enrico Fermi Course 44. Academic Press, New York, 1975.
- [4] G.Wegner, *Z.Naturforschg.*, **24b**, 824 (1969).
- [5] G.Wegner, *J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed.* **9**, 133 (1971)
- [6] D.Likhatchev, L.Alexandrova, R.Salcedo, T.Ogawa, *Polym. Bull.* **34**, 149 (1995).
- [7] R.H.Wiley and J.Y.Lee, *J.Macromol.Sci.* **A5(3)**, 513-527 (1971)
- [8] M.S.Paley, D.O.Frazier, J.H.Abdeldeyem, J.S.Armstrong and S.P.McManus, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 4775-4780 (1995)
- [9] M.P.Carreon, L.Fomina, S.Fomine, D.V.G.L.N.Rao, F.J.Aranda, T.Ogawa, Chapt. 14 in "Photonic and Optoelectronic Polymers", Eds. S.A.Jenecke and K.J.Winne, ACS Symp. Ser. 672. ACS, Washington, DC (1995)
- [10] G.Canizal, G.Burillo, E.Muñoz, R.Gleason, T.Ogawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **32**, 3147-3151 (1994)
- [11] M.F.Beristain, E.Bucio, G.Burillo, E.Muñoz, T.Ogawa, *Polym. Bull.*, **43**, 357-364 (1999)
- [12] G.Burillo, T.Ogawa and J.S.Hwang, *J.Polym.Sci., Polym. Chem.* **30**, 2159-2164 (1992)
- [13] G.Canizal, G.Burillo, J.L.Boldu, E.Muñoz, T.Ogawa, *Polym. J.* **29**, 3, 230-233 (1997)
- [14] G.Wegner, *Makromol.Chem.* **145**, 85 (1971).
- [15] J. Kaiser, G. Wegner, and E.W. Fischer, *Isr.J.Chem.* **10**, 157 (1972).
- [16] R.H.Baughman and K.C.Yee, *J.Polym.Sci., Macromol. Rev.* **13**, 219 (1978)
- [17] H.J.Cantow (Ed.), *Advances in Polymer Science*, Vol. 63, *Polydiacetylenes*, Springer-Verlag, Heidelberg (1984)
- [18] V.M.Misin and M.I.Cherkashin, *Russ.Chem.Rev.* **54(6)**, 562 (1985)
- [19] H.Sixl en "Polydiacetylenes" pp. 41-65, (D.Bloor and R.R.Chance , Eds.). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht. (1985)
- [20] J.M.Andre, *Chem. Rev. Am. Chem. Soc.* **91**, 843 (1991)
- [21] J.L.Brédas and R. Silbey (Eds.), en *Conjugated Polymers*, pp. 517-541, a chapter by Kajzar and Messier, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1991)

- [22] D.Bloor, D.J.Ando, F.H.Preston, and G.C.Stevens, *Chem.Phys.Lett.* **24**, 407 (1974).
- [23] D.Bloor. *Springer Lect. Notes Phys.* **113**, 14 (1980).
- [24] D.Bloor, *Dev.Cryst.Polym.* **1**, 151 (1982).
- [25] A.Karpfen, *J.Phys.C.* **13**, 5673 (1980), y las referencias ahí citadas
- [26] V.Enkelmann, R.J. Leyrer and G.Wegner, *Makromol. Chem.*, **180**, 1787 (1979)
- [27] C.Sauteret, J.-P.Hermann, R.Frey, F.Pradere, J.Ducuing, R.Baughman, and R.Chance, *Phys.Rev.Lett.* **36**, 956 (1976)
- [28] G.Wegner, in “*Molecular Metals*” (W. Hatfield, ed.), p.209. Plenum, New York, 1979
- [29] H.Sixl, *Adv. Polym. Sci.* **63**, 49 (1984)
- [30] W.Neumann and H.Sixl, *Chem. Phys.* **58**, 303-312 (1981)
- [31] M.G.Chaiser, Yu.M.Rodionov, V.M.Misin and M.I.Cherkashin, *Russ.Chem.Rev.* (Engl. Transl.), **45**, 348 (1976); *Usp. Khim.* **45**, 695 (1976)
- [32] G.N. Patel, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **19**, (2), 154 (1978)
- [33] C.Plachetta, N.O.Rau, A.Hauckand,R.C.Schultz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 249 (1982).
- [34] D. Bloor, *Chemical Physics Letters*, **42**, Issue 1, 174-178, (1976)
- [35] G.Patel, R.Chance, and J.Witt, *J.Chem.Phys.* **70**, 4387 (1979)
- [36] G.Wenz and G.Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 206 (1982).
- [37] R.Silbey, in “*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*”. Vol.1. (D.S.Chemla & J.Zyss, ed.). Academic Press, Inc. USA, 1987. Part I, Pp.16
- [38] C.Plachetta and R.C.Schultz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3** 815 (1982).
- [39] M.F.Rubner, D.J.Sandman and C.Velazquez, *Macromolecules*, **20**, 1296 (1987)
- [40] H.Tanaka, M.Thakur, M.A.Gomez and A.E.Tonelli, *Macromolecules*, **20**, 3094 (1987).
- [41] H.Tanaka, M.A.Gomez, A.E.Tonelli and M.Thakur, *Macromolecules*, **22**,1208 (1989).
- [42] S.Koshihara, Y.Tokura, K.Takeda, T.Koda and A.Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7581(1990).
- [43] K.Takeda, T.Koda, S.Koshihara and Y.Tokura, *Synthetic Metals*, **41-43**, 231 (1991).
- [44] P.W.Smith and W.J.Tomlinson, *IEEE Spectrum*, *June*, 26 (1981).
- [45] P.W.Smith, *Bell. Syst. Tech. J.*, **61**, 1975 (1982).
- [46] M.Shand and R.Chance, *J.Chem.Phys.* **71**, 4482 (1978)

- [47] R.R.Chance, M.Shand, and R.Silbey, *Chem.Phys.Lett.* **64**, 448 (1979)
- [48] R.R.Chance, M.Shand, C.Hogg and R.Silbey. *Phys.Rev.* **22**, 3540 (1980) [49] F.Kajzar, J. Messier, J.Zyss and I.Ledoux, *Opt.Commun.* **45**, 133 (1983)
- [50] L.Salem. “*Molecular Orbital Theory of Conjugated Molecules*” Benjamin, New York, 1966
- [51] C.B.Duke, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **50**, 63 (1979);
- [52] W.Ford, C.Duke, and W.Salaneck, *J.Chem.Phys.* **77**, 5020 (1982)
- [53] J.L.Brédas, “*The Handbook of Conducting Polymers*” (T.Skotheim, de.), p.859. Dekker, New York, 1985.
- [54] A.Karpfen, *Phys.Scr.* **T1**, 79 (1982)
- [55] S.Suhai, *Phys.Rev.* **B27**, 3506 (1983)
- [56] W.Schermann and G.Wegner, *Makromol. Chem.*, **175**, 667 (1974).
- [57] G.Wegner and W.Schermann, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 655 (1974).
- [58] Yu.V.Korshak, A.A.Ovchinnikov, A.M.Shapiro, T.V.Medvedeva and V.N.Spector, *JETP Lett.*, **43**, 399 (1986).
- [59] Yu.V.Korshak, T.V.Medvedeva, A.A.Ovchinnikov and V.N.Spector, *Nature*, **326**, 370 (1987).
- [60] J.S.Miner, J.C.Calabrese, D.T.Glatzhofer and A.J.Epstein, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2949 (1988).
- [61] A.Izuoka, T.Okuno and T.Sugawara, Springer Proceedings in Physics, Vol. 51, *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors* (G. Saito and S. Kagoshima Eds.), p. 428-431, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1990)
- [62] R.H.Baughman, H.Gleiter and N.Sendfeld, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**,1871 (1975).
- [63] C.Galiotis and R.J.Young, *Polymer*, **24**,1023 (1983).
- [64] D.N.Batchelder and D.Bloor, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 569 (1979).
- [65] C.Galiotis, P.H.J.Yeung, R.J.Young and D.N.Batchelder, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3640 (1984).
- [66] D.Likhatchev, L.Alexandrova, R.Salcedo and T.Ogawa, *Polym. Bull.* **34**, 149-154 (1995)
- [67] T.Okuno, A.Izuoka, K.Kume, N.Sato and T.Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **225**,

393 (1993)

[68] W.H.Kim, N.B.Kodali, J.Kumar and S.K.Tripathy, *Macromolecules* **27**, 1819 (1994)

[69] Y.Ozcayir, J.Asrar and A.Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **110**, 263 (1984)

[70] Y.Ozcayir and A.Blumstein, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **24**, 1217 (1986)

[71] C.Fouquey, J-M.Lehn and J.Malthete, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1424 (1987)

[72] A.F.Garito, C.C.Teng, K.Y.Wong and O.Z.Khamiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 219 (1984)

[73] A.Izuoka, T.Okuno, T.Ho, T.Sugawara, N.Sato, S.Kamei and K.Tohyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **226**, 201 (1993)

[74] J.Wright, G.H.W.Milburn, A.J.Shand and A.R.Werninck, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **3**(3), 1(1995)

[75] G.H.W.Milburn, J.Wright, A.J.Shand and A.R.Werninck, *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.* **3**(4),447 (1994)

[76] G.H.W.Milburn, A.Werninck, J.Tsibouklis, E.Bolton, G.Thomson and A.J.Shand, *Polymer*, **30**, Issue 6, June 1989, Pages 1004-1007

[77] Y.Iwase, K.Kondo, K.Kamada, K.Ohta. *J.Polym.Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, **40**, 3534-3541 (2002)

[78] H.J.Lee and S.C.Shim, *J. Chem. Soc. Commun.* 1420 (1993)

[79] A.A.Berlin E.A.Miroshnichenko, A.Yu.Lebedev, M.I.Cherkashin, M.G.Chouser, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* (7),1501-1505 (1969). *CA* **72**, 32573s (1970)

[80] M.G.Chouser, I.D.Kalikhman, M.I.Cherkashin, A.A.Berlin, *Vysokomol. Soedin. Ser. A* **12**(5), 1022-1028 (1970). *CA* **73**, 67014h (1970)

[81] L. Fomina, H. Allier, S. Fomine, R. Salcedo and T. Ogawa, *Polym. J.* **27**, 591 (1995)

[82] K.Shiga, T.Inoguchi, K.Mori, K.Kondo, K.Kamada, K.Tawa, K.Ohta, T.Maru, E.Mochizuki, Y.Kai. *Macromol Chem Phys* **202**, 257 (2001)

[83] Y.Iwase, K.Kondo, K.Kamada, K.Ohta, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **39**, 3686 (2001)

[84] R.H.Baughman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**,1511 (1974).

[85] G.Tieke, G. Wegner, D. Naegele and H. Ringdorf, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **15**,764 (1976),

[86] G.Tieke, G.Lieser and G.Wegner, *J.Polym.Sci., Polym. Chem.*, **17**, 1631 (1979).

- [87] B.Tieke, G.Lieser, *Macromolecules*, **18**, 327(1986).
- [88] M.P.Carreon, G.Burillo, L.Fomina, T.Ogawa, *Polym. J.*, **30**, 95(1998)
- [89] K.C.Yee and R.R.Chance, *J.Polym.Sci., Polym Phys. Edn.* **16**, 431 (1978)
- [90] Le Moigne, J. et al. *Proc. SPIE 1990*, 1125, 9
- [91] H.Nakanishi and H.Katagi, *Supramol. Sci.*, **5**, 289 (1998)
- [92] C.Valverde, L.Alexandrova, E.Adem, D.Rao and T.Ogawa, *Polym. for Adv. Tech.*, **7**, 27 (1996).
- [93] M.P.Carreon, E.Bucio, M.Hernandez, J.Torres, T.Ogawa, *Revista Mexicana de Física*, **45**, Supl. 1, 148-151 (1999)
- [94] S.Fomine, R.Neyra, T.Ogawa, *Polym .J.*, **26**, 845 (1994).
- [95] S.Fomine, T.Ogawa, *Polym. J.*, **26**, 93 (1994)
- [96] M. Schwoerer, H. Niederwald *Die Makromolekulare Chemie* **12**, Issue S19851, 61–82.
- [97] G.C.Stevens, D.Bloor *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **13**, Issue 12, 2411–2427 (1975)
- [98] C.Bubeck, H.Sixl and W.Neumann, *Chemical Physics*, **48**, Issue 2, 269-275, 15 May 1980.
- [99] W.Neumann and H.Sixl, *Chem. Phys.* **58**, 303-312 (1981)
- [100] C.Bubeck, W.Hersel, W.Neumann, N.Sixl and J.Waldmann, *Chemical Physics*, **51**, Issues 1-2, 1-8, 15 September 1980.
- [101] W.Neumann and H.Sixl, *Chemical Physics*, **50**, Issue 2, 273-280, 15 August 1980
- [102] H.Gross and H.Sixl, C.Kröhnke and V.Enkelmann, *Chemical Physics*, **45**, Issue 1, 15-26, 1 January 1980
- [103] W.Hartl and M.Schwoerer, *Chemical Physics*, **69**, Issue 3, 443-457, 1 August 1982
- [104] W.Hersel and H.Sixl, G.Wegner, *Chemical Physics Letters*, **73**, Issue 2, 288-293, 15 July 1980
- [105] J.A.Freitas Jr., S.G.Greenbaum *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **21**, Issue 10, 2045–2048 (1983)
- [106] H.Niederwald, H.Eichele and M.Schwoerer, *Chemical Physics Letters*, **72**, Issue 2, 242-246, 1 June 1980
- [107] M.T.Jones, S.Jansen, J.Roble, D.J.Sandman and C.S.Velazquez. *Synthetic Metals*, **18**, 427-430, (1987)

- [108] C.Bubeck and H.Sixl, D.Bloor G.Wegner, *Chemical Physics Letters*, **63**, Issue 3, 574-578, 1 June 1979.
- [109] D.Bloor and W.Hersel, D.N.Batchelder, *Chemical Physics Letters*, **45**, Issue 3, Pages 411-414, 1 February 1977.
- [110] R.Müller-Nawrath, R.Angstl and M.Schwoerer, *Chemical Physics*, **108**, Issue 1, 121-131, 15 September 1986
- [111] J.S.Hwang and T.Ogawa, *Polym. Bull.*, **23**, 239 (1990)
- [112] R.E.Navarro and T.Ogawa, *J.Polym.Sci., Polym. Chem.*, **27**, 2143 (1989)
- [113] F.Kajzar and J.Messier, *Chemical Physics*, **63**, Issues 1-2, 123-1331 December 1981.
- [114] B.Luther-Davies and M.Samoc. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2**, Issue 2. 213-219, April 1997
- [115] N.Mod.Ali, C.E.Tucker and F.A.Smith, *Thin Solid Films*, **289**, Issues 1-2, 267-271, 30 November 1996.
- [116] P.N.Butcher, D.Cotter. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, 1991, Gran Bretaña
- [117] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **50**, 4467-4470 (1975)
- [118] C.Glaser, *Chem. Ber.*, **2**, 522 (1869)
- [119] G.Eglinton and W.McCrae, *Adv.Org.Chem.*, **225** (1963)
- [120] Hay, *J.Org.Chem*, **27**, 3320 (1962)
- [121] Jaguar 5.0, Schrodinger, LLC, Portland, Oregon 2003
- [122] Gaussian 0.3, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J.A.Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millan, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-

Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[123] T.Chang and A.H.Vahn., *Electron Paramagnetic Resonance Intensity Standard: SRM-2601; Description and Use*, National Bureau of Standards Special Publication, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1978, Pub. No. 269-59.

[124] J.Pérez, G.Burillo, M.Roa, C.Vázquez, and T.Ogawa., *Polym.Bull.*, **27**, 527-534 (1992)

[125] M.F.Beristain and T.Ogawa, *unpublished results*

[126] H.Eichele, M. Schwoerer, R.Huber and D.Bloor, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, No. 2, 342 (1976).

[127] H.Sixl, R.Mathes, A.Schaupp, K.Ulrich and R.Huber, *Chem. Phys.*, **107**, 105 (1986).

[128] G.Odian, "Principles of Polymerization" 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, (1991), pag. 274.

[129] N.Koga, M.Matsumura, M.Noro, H.Iwamura, *Chem. Lett.*, 1357-1360 (1991).

[130] A. Izumioka, T. Okuno, N. Sato, T. Sugawara, Abstract. 39th Symposium on Organic Reaction Chemistry (Yuki Hanno Kagaku Toronkai, Japan) p. 243 (1989).

[131] S.Fomine, L.Fomina, T.Ogawa, *J.Mol.Str.*, (*Theochem*), **540**, 123-130 (2001)

[132] M.A.Müller and G.Wegner, *Macromol.Chem.*, **185**, 1727 (1984)

[133] J.Mabry, and R.P.Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6497-6501, (2002)

[134] D. J. Pasto and C. R. Johnson, "Organic Structure Determination" Chap. 6, pp219, Prentice-Hall, Englewood Cliff, NJ, USA 1969

## UV-Irradiated Formation of Diradicals of Diphenylbutadiyne and Some of Its *p,p'*-Disubstituted Derivatives

Miriam F. Beristain, Sergei Fomine, Eduardo Muñoz,<sup>1</sup> Roberto Salcedo, and Takeshi Ogawa\*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México

Received September 21, 2004; E-mail: ogawa@servidor.unam.mx

It was found for the first time that aromatic diacetylenes give strong ESR signals of stable carbon radical species in solution or in the solid state upon irradiation of UV light. The numbers of radicals reached to the order of  $10^{20}$  radicals per mole of diacetylene, and the solution became red colored due to the formation of oligomers by their recombination. The radical species were stable almost indefinitely under an inert atmosphere. The unusual stability of these radicals is attributed to a resonance effect of aromatic rings linked to the butadiyne. Very slow quenching in the dark seems to be due to the recombination between them. Theoretical calculations indicated that monomeric diradicals on 1- and 4-carbons with the *sp* configuration, are formed, which combine to form dimeric or higher species detected by ESR spectroscopy.

The photo-polymerization of diacetylenes (DAs) in the solid state, which is often called topochemical polymerization, is well known, and the polymerization mechanism has been more or less established as dicarbene propagation in the crystal lattice.<sup>1</sup> It is said that the butatriene diradical is first formed on carbons 1 and 4 by irradiation or heat, which then adds to the adjacent DA molecules to form dimeric and oligomeric diradicals, which then transform to the more stable dicarbenes and continue further propagation. These intermediate diradicals, or dicarbenes, have been detected by ESR spectroscopy only for single crystals, or at low temperatures.<sup>2,3</sup> This is because the DAs studied by many researchers, were hexa-2,4-diyne derivatives, and their diradicals have no contribution to resonance stabilization by aromatic rings; also, they have labile propargyl hydrogen atoms, readily abstracted by diradicals or dicarbenes. There have only been a few studies<sup>4,5</sup> on the topochemical polymerization of aromatic DAs, probably because the majority of them do not undergo solid-state polymerization, and the product polymers are intractable and useless for any application. Iwase et al.<sup>6</sup> recently reported on the thermal polymerization of 1,4-bis(4-benzylpyridinium)butadiyne triflate, and detected ESR signals when its DMF solution was heated to 80 °C; they simply assumed that the signal was of the dicarbene species.

Apart from topochemical polymerization, aromatic DAs are very interesting compounds in various fields of chemistry. It was previously found that aromatic DAs, such as diphenylbutadiyne (DPB) and butadiynylene-*p,p'*-(*N,N*-di-*n*-butylbenzamide) (BBA), interact with transient free radicals, such as propagating methacrylate radicals, without forming a chemical bond, and intense ESR signals of the propagating methacrylate and acrylate radicals were observed at polymerization temperatures above 50 °C for systems containing small amounts of

aromatic DAs.<sup>7,8</sup> The polymers obtained in the presence of DPB do not contain any fragment of DPB, according to the ultraviolet absorption spectra of the polymers, indicating that there is no bond between the DPB and the polymer radicals. It seems that aromatic DAs simply stabilize the propagating radicals by a certain interaction. When aromatic DAs, such as DPB and 4,4'-methoxycarbonyldiphenylbutadiyne, were heated, intense ESR signals were observed showing the presence of stable radicals, and the numbers of radicals increased in the presence of a stable radical such as diphenylpicrylhydrazyl (DPPH).<sup>9</sup> When DPB was added to a solution of DPPH, the yellow color of the solution disappeared, and the amount of DPPH consumed, increased with the temperature, however, upon cooling the yellow color reappeared, suggesting that the interaction is reversible. Such rather unusual behaviors of aromatic DAs are intriguing, and it seems that there are interesting undiscovered properties of aromatic DAs. When DPB was irradiated with UV light in the solid state or in solution, strong ESR signals were detected. Therefore, the UV-irradiated radical formation of some aromatic DAs in solution is reported in this paper.

### Experimental

**DAs.** Aromatic DAs were synthesized by the usual oxidative coupling reaction of respective aromatic acetylenes. Diphenylbutadiyne, DPB was prepared from phenyl acetylene, supplied by Farchan (GFS Chemicals), [mp 82–84 °C, elemental analysis: Calcd: C, 95.05; H, 4.95%. Found: C, 95.20; H, 4.80%]. In the cases of *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di-*n*-butyl-*p,p'*-butadiynylene-dibenzamide (MBA), [mp 92–94 °C, elemental analysis: Calcd: C, 78.50; H, 7.53; N, 6.54%. Found: C, 78.22; H, 7.61; N, 6.50%], and *N,N,N',N'*-tetra-*n*-butyl-*p,p'*-butadiynylene-dibenzamide (BBA),<sup>8</sup> [mp 112–113 °C, elemental analysis: Calcd: C,

79.65; H, 8.65; N, 5.46%. Found: C, 80.78; H, 8.49; N, 5.39%), *p*-bromobenzoic acid (Aldrich) was converted to the respective amides, which were then reacted with trimethylsilyl acetylene to obtain *p*-ethynylbenzamides by the Sonogashira reaction.<sup>10</sup> The ethynylbenzamides were then converted to the respective DAs by the oxidative coupling reaction. Di(*p,p'*-methoxyphenyl)butadiyne (MPB) was prepared by an oxidative coupling reaction of *p*-methoxyethynylbenzene, synthesized from iodoanisole and trimethylsilyl acetylene by the Sonogashira reaction<sup>10</sup> [mp 140–141 °C, elemental analysis: Calcd: C, 82.42; H, 5.38%. Found: C, 81.35; H, 5.11%]. *p,p'*-Dinitrodiphenylbutadiyne (DNP) was prepared by an oxidative coupling reaction of *p*-ethynylnitrobenzene [mp no melting, elemental analysis: Calcd: C, 65.76; H, 2.76; N, 9.59%. Found: C, 65.56; H, 2.50; N, 9.39%]. An asymmetric diacetylene, *p*-pentoxy-*p'*-nitrodiphenylbutadiyne (PNB) was synthesized by an oxidative coupling reaction of *p*-pentoxyethynylbenzene and *p*-nitroethynylbenzene, instead of the usual Cadiot coupling, and the three products were separated by extraction and recrystallization using the difference in solubility [mp 145–155 °C, elemental analysis: Calcd: C, 75.66; H, 5.74; N, 4.20%. Found: C, 75.81; H, 5.63; N, 4.10%]. The yield was about 30%. *m,m'*-Di(*N-n*-butylcarbonylamino)diphenylbutadiyne (CAB), was synthesized by the reaction of *m*-ethynylaniline (Aldrich) with valeryl chloride (Aldrich), followed by an oxidative coupling reaction<sup>5</sup> [no mp, elemental analysis: Calcd: C, 77.97; H, 7.05; N, 6.99%. Found: C, 77.78; H, 7.11; N, 6.87%]. Because PNB is a new compound, its <sup>1</sup>H NMR spectrum is shown in Fig. 1. Integration of the peaks exactly corresponded to the respective proton quantities (peak 1: 2.03, peak 2: 2.02, peak 3: 2.03, peak 4: 2.06, peak 5: 2.07, peak 6: 2.06, peak 7–8: 4.015, and peak 9: 3.00). The chemical structures of these aromatic diacetylenes are shown in Scheme 1. Characterizations of some of the products were made by FTIR (Nicolet 510 P) and NMR (Bruker Avance 400 MHz) spectroscopy.

**ESR Measurement.** ESR spectra were taken at room temper-

ature using a JEOL ESR spectrometer (Model RE3X). The samples were placed in quartz tubes with an inner diameter of 3 mm, supplied by Wilmad LabGlass, and after degassing the system by a freeze-and-thaw process, the tubes were sealed off in a vacuum. In the case of photoreaction, the tubes were irradiated with a 450 W medium-pressure mercury lamp supplied by Ace Glass, at a distance of 20 cm between the lamp and the tubes. Of total energy radiated, approximately 40–48% was in the ultraviolet portion of the spectrum, 40–43% in the visible, the balance in the infrared, according to the specification of the lamp.

The number of free radicals was calculated by double numerical integration of the first derivative of the resonance curve from the equation<sup>12</sup>

$$A = \int_{H_A}^{H_B} dH \int_{H_A}^H dH' S(H'), \quad (1)$$

where  $H_A$  and  $H_B$  are the initial and final parts of the resonance curve, respectively, and  $S(H')$  is the value of the absorption at field  $H'$ . The free radical concentrations were measured by a comparison with a NaCl:Mn<sup>2+</sup> crystal calibrated by atomic absorption spectroscopy, taking both spectra under the same ESR spectrometer conditions.

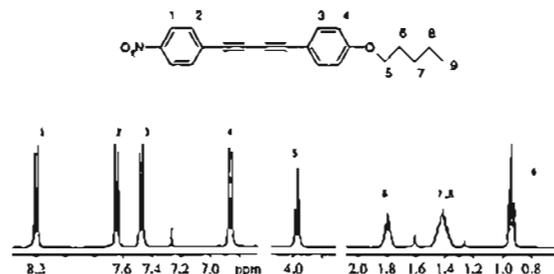
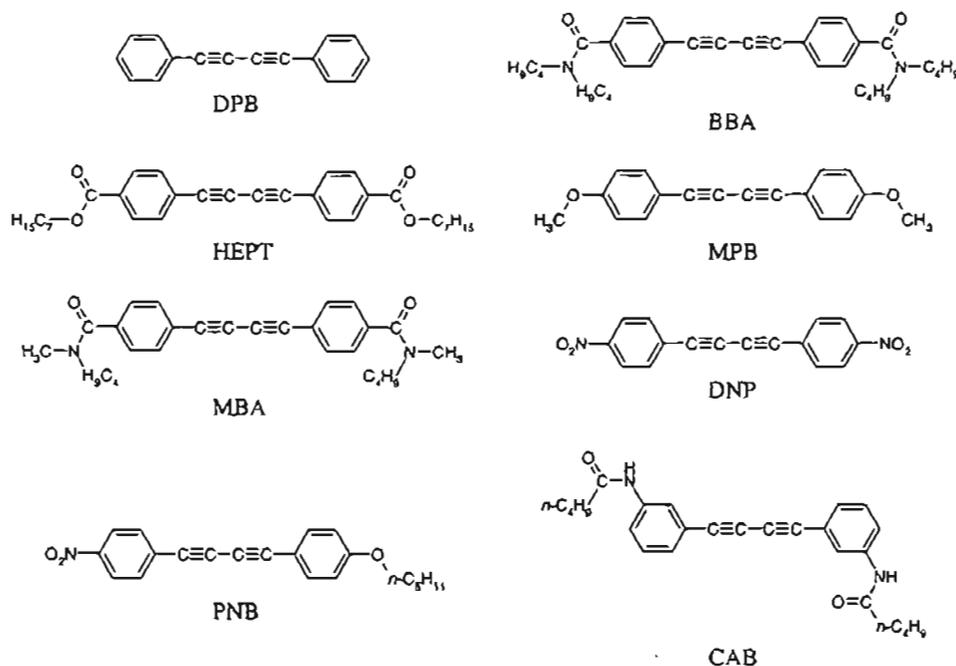


Fig. 1. <sup>1</sup>H NMR spectrum of *p*-pentoxy-*p'*-nitrodiphenylbutadiyne (PNB).



Scheme 1. Chemical structures of aromatic diacetylenes which appear in this article.

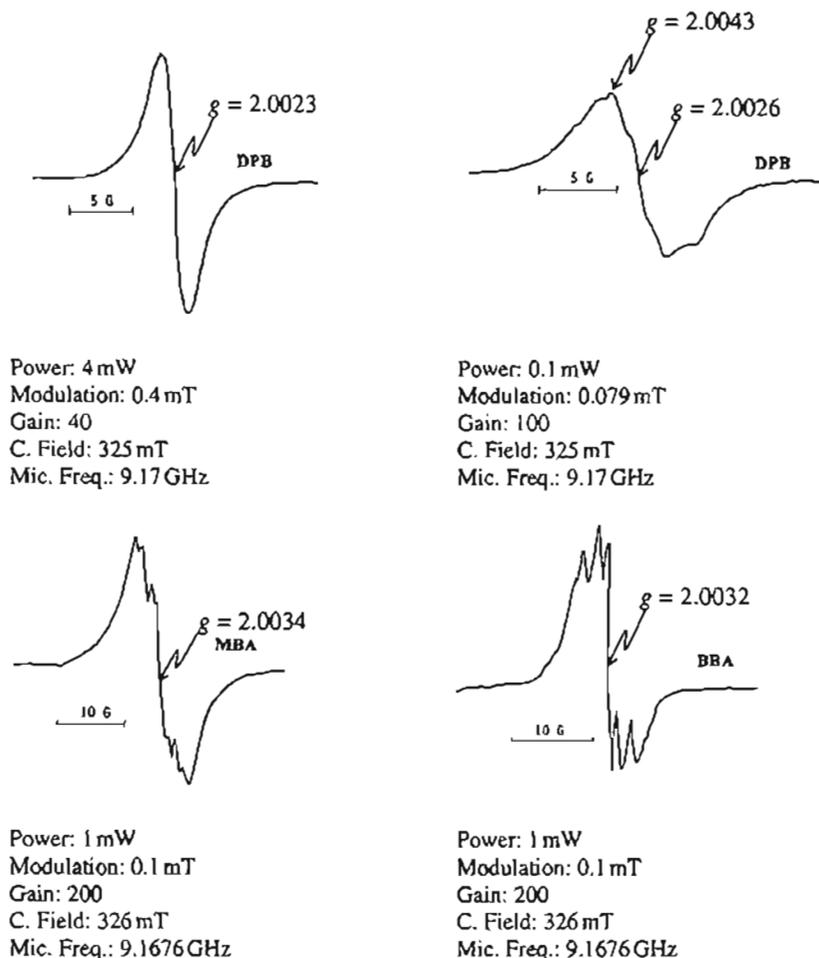


Fig. 2. ESR spectra of THF solutions of DPB, BBA, and MBA irradiated with UV light.

**Computational Details.** All geometry optimizations were carried out with the Jaguar 5.0 suite of programs,<sup>13</sup> using the B3LYP hybrid functional with the 6-31(d,p) basis. An unrestricted method was used to treat open shell systems, while for closed systems a restricted formalism was applied. All geometry optimizations were carried out without symmetry restrictions. Time-dependent B3LYP in combination with the 6-31G(d,p) basis set (TD-B3LYP) implemented in the Gaussian 03 suite of programs was used to model the UV spectra.<sup>14</sup>

### Results and Discussion

**Diradical Formation.** When these aromatic DAs were irradiated with UV light at room temperature in tetrahydrofuran (THF) or dioxane, colorless solutions gradually developed a reddish color; intense ESR signals (Fig. 2), appeared, and the signal intensity increased with the irradiation time. Such phenomenon had not been observed before, and aliphatic DAs did not show any ESR signal on irradiation in solution. The splitting in the spectra of BBA and MBA is due to the interaction of radicals with the nucleus of amide nitrogen. The UV spectra of some aromatic DAs in THF solution are shown in Fig. 3. The  $\pi$ - $\pi^*$  transitions of butadiyne groups lie in the range of 290–390 nm, and the substituted groups decrease the transition energy, showing red shift of the peaks. During irra-

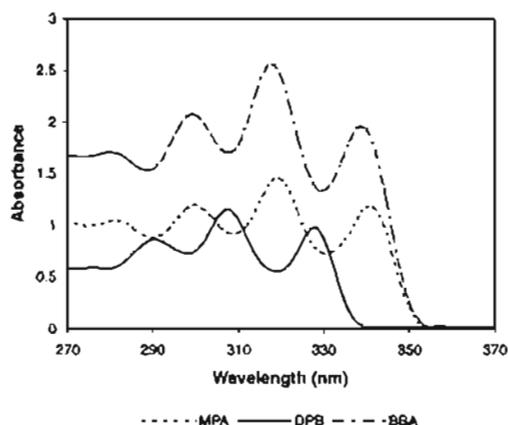


Fig. 3. UV absorption spectra of aromatic DAs in a THF solution. Concentrations:  $\approx 10^{-5}$  M.

diation with UV light, the direct formation of a triplet state is forbidden. However, there is a possibility of spin inversion in the S1 state to produce T0, which corresponds to the energy of visible region. According to TD-B3LYP calculations, a vertical transition to the S1 state of the diphenyldiacetylenes is

highly allowed (oscillator strength 0.89), and lies 3.62 eV ( $\lambda = 342$  nm) above the  $S_0$  state. The  $S_0 \rightarrow S_1$  transition has two main contributions, HOMO–LUMO and HOMO–1–LUMO+1 excitations, and this energy corresponds to the near-UV region. Since the  $T_0$  state of DPB lies below  $S_1$  (2.35 eV above  $S_0$  state),  $T_0$  can be formed. The theoretical structure of previously radicals was calculated by geometry optimizations (Fig. 4). According to a natural bond orbital analysis, four sp hybrid atoms of the DA unit in the  $S_0$  state remained as sp hybrids in the  $T_0$  state with a total spin density of 0.76 on the sp carbons linked to the benzene rings. The most appropriate valence structure for the description of the electronic state of the  $T_0$  state is butatriene structure with unpaired

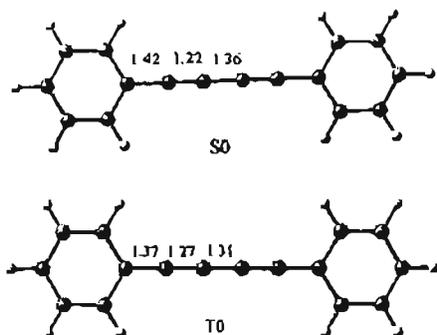


Fig. 4. B3LYP/6-31(d,p) optimized structure of DPB at the  $S_0$  and  $T_0$  states. The numbers are the bond lengths.

electrons on pure p orbitals. Therefore, the radical species are more likely the triplet sp diradicals, rather than the  $sp^2$  diradicals, and they are not dicarbenes. Figure 5 shows the unpaired electron density distribution for triplet state of DPB diradicals. As can be seen the unpaired electrons are located mostly on Pz orbitals of the C1 and C4. The C2 and C3 carbons, ortho and para positions of phenyl rings (Pz orbitals), also present an unpaired electron density due to delocalization. Phenyl carbons linked to sp-carbons present a negative spin density due to spin polarization.

**Stability of Diradicals.** With respect to the stability of the diradicals, the monomeric diradicals may not be stable enough to be detected by ESR spectroscopy at room temperature or higher. Therefore, the ESR signals can be attributed to dimeric diradicals and oligomeric diradicals formed by the combination of monomeric diradicals. No emission was observed during irradiation, or when the irradiation was stopped. However, the nonradiative  $S_1 \rightarrow S_0$  and the slow  $T_0 \rightarrow S_0$  quenching processes are possible. Such coupling of monomeric diradicals

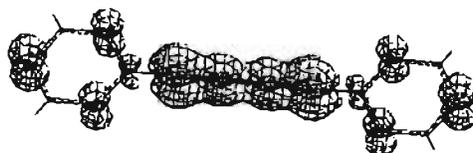


Fig. 5. Electron density distribution for the triplet state of DPB diradicals.

Table 1. Diradical Formation of Aromatic Diacetylenes in THF with UV Irradiation at Room Temperature

System	Irradiation time (min)	[DA] <sub>0</sub> <sup>b)</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	No. of radicals /mol <sub>DA</sub> × 10 <sup>19</sup>	[diradical] × 10 <sup>-5</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	<i>g</i> ± 0.0006
DPB-THF	0	0.75	—	—	—
	5		2.18	1.4	2.0023
	32		7.82	4.9	2.0023
	50		11.2	6.9	2.0023
	76		14.8	9.2	2.0023
	91		16.2	10.1	2.0023
	6 days <sup>a)</sup>		11.8	7.3	
	16 days <sup>a)</sup>		11.2	6.9	
BBA-THF	0	0.27	—	—	—
	7		no detectable	—	—
	35		12.2	2.7	2.0032
	49		17.8	4.0	2.0032
	76		29.8	6.7	2.0032
	85		40.8	9.1	2.0032
	6 days <sup>a)</sup>		34.3	7.7	
	16 days <sup>a)</sup>		11.6	2.6	
MBA-THF	0	0.41	0.41	0.1	2.0034
	11		24.7	8.4	2.0034
	16		44.5	15.1	2.0034
	33		71.2	24.2	2.0034
	59		91.9	31.3	2.0034
	74		101	34.4	2.0034
	6 days <sup>a)</sup>		56.3	19.1	
	16 days <sup>a)</sup>		57.0	19.4	

a) Without irradiation and kept in a dark place at room temperature. b) Initial concentration of DA in THF.

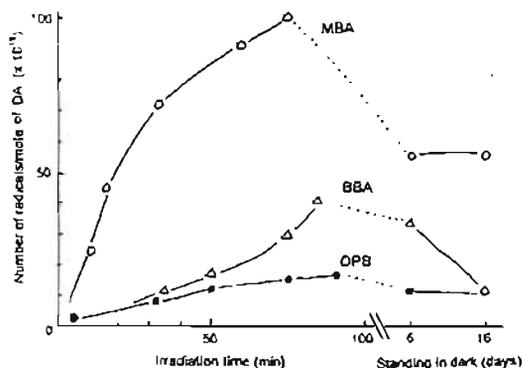
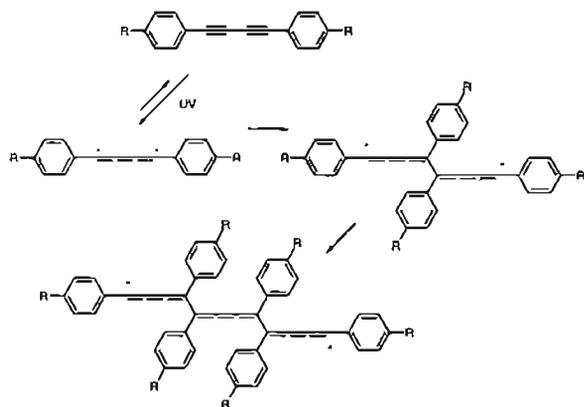


Fig. 6. Relationships between the time and the numbers of radicals formed per mole of DA.



Scheme 2. Diradicals formed by the irradiation of UV light.

is evident from the fact that when solutions of linear polymers containing aromatic DA groups in their main chains were irradiated by UV light, the solutions became gel as cross-linking took place.<sup>15</sup> Coloring of the systems, due to an increase in conjugation, also indicates the formation of oligomeric species by recombination.

The changes in the numbers of diradicals with the irradiation time are shown in Table 1, and plots are shown in Fig. 6. The numbers of radicals increased with the irradiation time, and after about 90 min 1–10 diradicals are formed per  $10^4$  DA molecules, which was calculated ignoring the consumption by the coupling between them. The increase slowed down with lapse of time, indicating that slow recombination between the diradicals proceeds as their concentrations increase, as shown in Scheme 2. The numbers of radicals formed per mole of DA are greater for the substituted DAs than DPB, and this is probably because of the resonance contribution of the carbonyl groups. The diradicals of DPB, which are smaller than the others, can couple more efficiently, but the differences between MBA and the others are too large to be explained. The diradicals may undergo other reactions apart from the coupling, which is discussed in a later section. It is worth mentioning that the red color of the solutions, which developed rapidly when irradiated, did not change appreciably with the irradiation time, indicating that a high-molecular-weight species was not being formed. As can be seen in

Fig. 6, the radical concentration decreased when the irradiation was stopped, but after a certain time the radical concentration remained unchanged in the dark for 10 days, suggesting that no recombination took place. However, in the case of BBA, the concentration decreased upon standing in the dark; the difference may be due to the steric effect of the dibutylamino groups, which may decrease the rate of oligomerization. Thus continues the slow recombination in the dark. The others form oligomeric diradicals more rapidly than BBA.

In the case of the solid-state polymerization of DAs, ESR signals of such diradicals or triplet dicarbenes in propagation have been investigated in detail for single crystals.<sup>16,17</sup> However, they never give ESR signals in solution. When a solution of topochemically polymerizable aliphatic DAs, such as 1,8-*N,N'*-dibutylaminocarboxyocta-3,5-diyne, was irradiated with UV light, nothing happened, and no ESR signals were observed. This is because the diradicals of aliphatic DA molecule are too labile to be detected by ESR spectroscopy; or more likely, they simply do not form diradicals as isolated molecules. The fact that those aliphatic DAs undergo polymerization in the solid state at moderate temperature, indicates that several molecules should be situated at a very close position, so that oligomers are formed in the beginning, and in a such manner that the energy required for the formation of diradicals is decreased. In contrast to these observations for topochemically polymerizable aliphatic DAs, the aromatic DAs in this work show their ESR signals even at elevated temperatures, because of the resonance stabilization by the aromatic groups and because there is no labile hydrogen adjacent to the radicals, such as propargyl hydrogen. On the other hand, butadiynylene dibenzamides,<sup>5</sup> which are topochemically polymerizable aromatic DAs, gave ESR signals at room temperature when irradiated in the solid state with UV light, suggesting that their propagating diradicals or dicarbenes are stable enough to be detected by ESR spectroscopy. Figure 7a shows ESR spectrum of another topochemically polymerizable aromatic DA (CAB) irradiated with UV light in the solid state for 170 min at room temperature. CAB rapidly polymerized to give deep-blue crystals of polydiacetylene, which is a totally intractable solid. According to an extensive work done by Sixl,<sup>18</sup> the propagating species of the solid-state topochemical polymerization of aliphatic DAs are dicarbenes. Therefore, although a detailed analysis of spectrum is difficult, the ESR signal of CAB, which undergoes solid-state polymerization, may be that of the dicarbenes in propagation according to Sixl. However, because CAB is an aromatic DA, the signal could be from diradicals. Figure 7b shows the ESR signal of CAB irradiated in THF solution, which is red colored due to much less conjugation than poly-CAB obtained in the solid state. The signal of the solution is thought to be that of the *sp*-diradicals of a mixture of oligomeric species. However, the signals of the two difference systems resemble each other, since both are highly conjugated species, and although it is difficult to determine whether they are dicarbenes or diradicals, it can be said that the signals in solution are likely to be those of the *sp*-diradicals.

**Polymerization by Diradical Coupling.** It can be seen from the Table 1 that the concentration of the diradicals is in the order of  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  mol/L, which is considered to be high

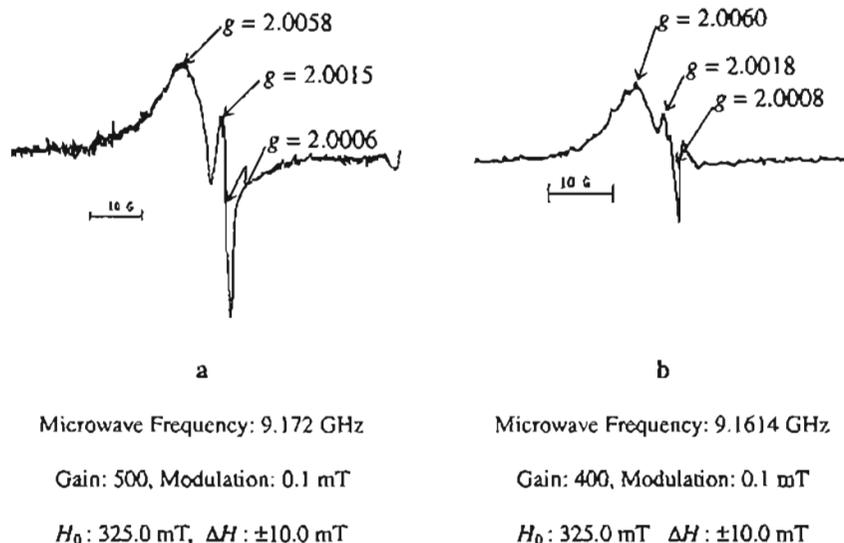
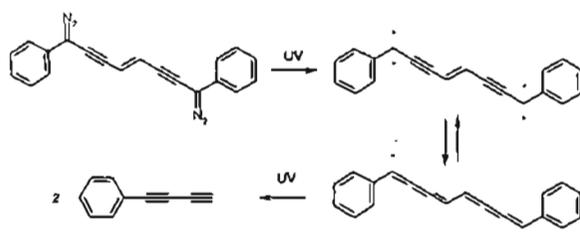
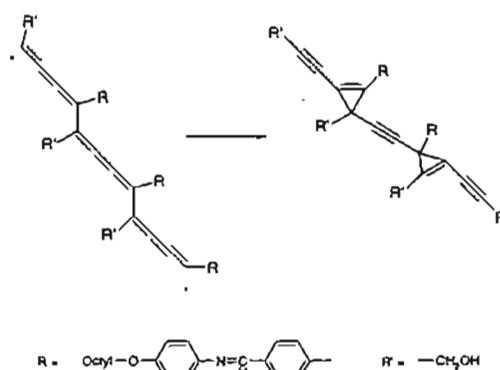


Fig. 7. ESR spectra of a topochemically polymerizable aromatic DA (CAB) in the solid state (a) and in THF solution (b) irradiated with UV light.



Scheme 3. Photo-dissociation of the dimeric dicarbene proposed by Iwamura et al.<sup>20</sup>

for free radical reaction systems. In the free radical polymerization of vinyl monomers, the concentration of the propagating radicals in the steady state, is in the range of  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  mol/L,<sup>19</sup> and termination takes place by the collision of two radicals. There is no doubt that these diradicals combine to form oligomers as the numbers of radicals decrease in the dark, as shown in Table 1. However, it can be concluded that these diradicals are rather too stable to combine with each other to form poly-DAs by recombination due to the steric hindrance of aromatic rings as well as their resonance stabilization. Iwamura and co-workers have reported dicarbene of the phenyldiacetylene dimer,<sup>20</sup> in which they proposed photo-dissociation of the dimeric dicarbene to phenyldiacetylene (Scheme 3). They could not detect ESR spectra of either dicarbene or diradical, but obtained phenyldiacetylene in 70% yield. It seems that the supposed dicarbene rapidly changes to a more stable diradical, followed by rapid dissociation to form phenyldiacetylene, which is no longer a radical species, but a stable compound. The 1,4-diradicals of phenyldiacetylene will not be stable enough to be detected by ESR. In this work, however, if such photo-dissociation of dimeric or trimeric diradicals takes place, the products are also diradicals, but less stable due to less conjugation. They can couple to each other to return to a dimer or trimer again. Therefore, this is not the reason why no polymer can be obtained. In the case



Scheme 4. Biscyclopropenyl compound from the trimeric diradical.<sup>22</sup>

of low temperature topochemical polymerization of aliphatic DAs, the terminal carbene is said to add to the adjacent monomer DA to form a cyclopropenyl chain end.<sup>21</sup> However, in this work the diradicals of aromatic DA are stable and in a dilute solution the probability of addition to monomer is unlikely. Sugawara and co-workers<sup>22</sup> heated a liquid crystalline-forming diacetylene at its nematic temperature ( $130^\circ\text{C}$ ), and isolated a trimeric intermediate. They suggested that the trimer was a biscyclopropenyl compound, rather than a butatriene-type trimeric diradical, as shown in Scheme 4. In this work, the reaction conditions were somewhat different from those mentioned above (low temperature and dilute solution), but the formation of the cyclopropenyl compounds during the irradiation cannot be excluded. However, the cyclopropenyl derivatives do not give ESR signals.

In order to see if an electrostatic attraction between the diradicals with different electronic densities might accelerate the recombination, dioxane solutions of 4,4'-dimethoxydiphenylbutadiyne (MPB), 4,4'-dinitrodiphenylbutadiyne (DNP), and their mixture (MPB/DNP) were irradiated at room tempera-

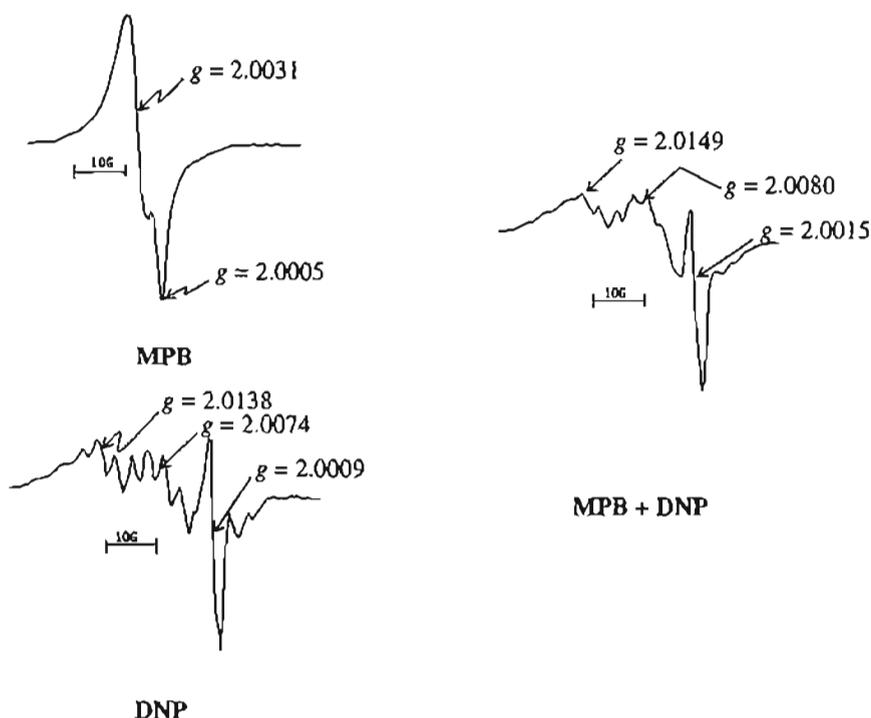
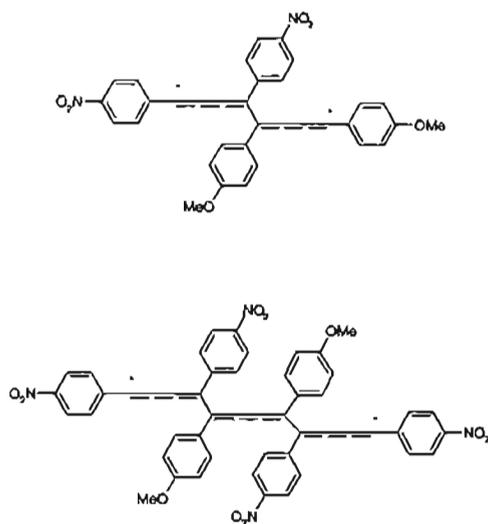


Fig. 8. ESR spectra of 4,4'-dimethoxydiphenylbutadiyne (MPB), 4,4'-dinitrodiphenylbutadiyne (DNP), and their mixture (MPB + DNP). Power: 1 mW. Cent. Field: 336.2 mT. Mod. Freq.: 100 kHz. Mic. Freq.: 9.44 GHz.



Scheme 5. Possible products of co-coupling of diradicals.

ture for 2 h; their ESR spectra are shown in Fig. 8. It is known that DNP and MPB form a charge-transfer complex and co-crystallize as a 1:1 adduct through their benzene rings.<sup>11</sup> The color of the solution of MPB is colorless, and that of DNP is pale yellowish brown. A solution containing the both DAs has a more intense color of pale brown. After irradiation, the colors intensified, suggesting that more extended conjugation systems were formed. The signal of the mixed system clearly shows that there are two types of radicals. The mixture of DNP and MPB is not equimolar due to the poor solubility of DNP in the solvent. The species shown in Scheme 5 is a possible struc-

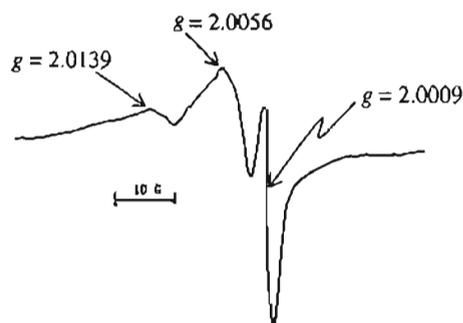


Fig. 9. ESR spectrum of asymmetric DA (PNB) irradiated for 275 min at room temperature. Concentration of PNB in THF = 0.138 M.

ture of the diradical. The isolation of the products seems to be technically impossible due to the low concentration of diradicals; approximately being only 1 radical per 1000 molecules. It is difficult to obtain a solution with high DNP concentration, because of its very poor solubility in most solvents. Therefore, an asymmetric DA (PNB) was irradiated in dioxane for 275 min; its ESR spectrum is shown in Fig. 9. The signal also indicates that there are two different types of radicals, one adjacent to the alkoxyphenyl and the other to the nitrophenyl groups, which greatly resembles that of the above mixed system. A small amount of solid particles precipitated in the system during irradiation in the ESR tube, and isolation of the product was attempted; this was not successful, due to the minute quantity of the product. It seems that even for the unsymmetrical systems, the formation of recombination product is

very slow, indicating that the steric hindrance overcomes the electrostatic attraction.

### Conclusion

It was shown for the first time that aromatic DAs form stable diradicals by UV irradiation, of which intense ESR signals are observed at room temperature. Based on theoretical calculations, the radical species are considered to be sp<sup>2</sup>-diradicals, rather than sp<sup>2</sup>-diradicals or dicarbenes, but the observed ESR signals are thought to be those of dimeric or higher species formed by the recombination of the monomeric diradicals. An estimation of the numbers of unpaired electrons formed after 1 h of irradiation (Table 1) indicated that one out of 40000 molecules exists as diradicals, and its concentration in the systems of this work, was on the order of 10<sup>-4</sup> mol/L. The diradicals were stable under an inert atmosphere. The coupling or oligomeric diradicals to form high molecular diradicals is extremely slow due to the steric hindrance, as well as to the high stability by the resonance stabilization by the aromatic rings. The formation of cyclopropenyl derivatives, or a cyclic trimer or a tetramer, is possible, which this could be another reason why a high polymer could not be obtained.

This work was part of a project supported by CONACYT (Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología) under the contract No. 33001U. Thanks are also due to Mr. Gerardo Cedillo for his assistance in taking NMR spectra.

### References

- H. Sixl, "Polydiacetylenes," in "Advances in Polymer Science," ed by H.-J. Cantow. Springer-Verlag, Berlin (1984), p. 63.
- H. Gross, H. Sixl, C. Kröhnke, and V. Enkelmann, *Chem. Phys.*, **45**, 15 (1980).
- W. Neumann and H. Sixl, *Chem. Phys.*, **58**, 303 (1981).
- G. Wegner, *Polym. Lett.*, **9**, 133 (1971).
- D. Likhatchev, L. Alexandrova, R. Salcedo, and T. Ogawa, *Polym. Bull.*, **34**, 149 (1995).
- Y. Iwase, K. Kondo, K. Kamada, and K. Ohta, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3534 (2002).
- G. Canizal, G. Burillo, E. Muñoz, R. Gleason, and T. Ogawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3147 (1994).
- M. F. Beristain, E. Bucio, G. Burillo, E. Muñoz, and T. Ogawa, *Polym. Bull.*, **43**, 357 (1999).
- G. Canizal, G. Burillo, J. L. Boldu, E. Muñoz, and T. Ogawa, *Polym. J.*, **29**, 230 (1997).
- K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 4467 (1975).
- S. Fomine, L. Fomina, and T. Ogawa, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **540**, 123 (2001).
- T. Chang and A. H. Vahn, "Electron Paramagnetic Resonance Intensity Standard: SRM-2601; Description and Use," National Bureau of Standards Special Publication, National Bureau of Standards, Washington, DC (1978), Pub. No. 269-59.
- Jaguar 5.0, Schrödinger, LLC, Portland, Oregon (2003).
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Parkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision B.04," Gaussian Inc., Pittsburgh PA (2003).
- M. F. Beristain and T. Ogawa, unpublished results.
- H. Sixl, "Polydiacetylenes," ed by D. Bloor and R. R. Chance, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Pub. Dordrecht (1985), pp. 41-66.
- H. Eichele, M. Schwoerer, R. Huber, and D. Bloor, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 342 (1976).
- H. Sixl, R. Mathes, A. Schupp, K. Ulrich, and R. Huber, *Chem. Phys.*, **107**, 105 (1986).
- G. Odian, "Principles of Polymerization," 3rd ed, John Wiley & Sons, New York (1991), p. 274.
- N. Koga, M. Matsumura, M. Noro, and H. Iwamura, *Chem. Lett.*, **1991**, 1357.
- W. Neumann and H. Sixl, *Chem. Phys.*, **58**, 303 (1981).
- A. Izumioka, T. Okuno, N. Sato, and T. Sugawara, Abstract 39th Symposium on Organic Reaction Chemistry (Yuki Hanno Kagaku Toronkai, Japan) (1989), p. 243.