



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS  
COMPUESTOS DIACETILENICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**( CIENCIA DE MATERIALES )**

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

**CAROLINA CHAVARIN RIVERA**

**Director de Tesis: Dr. Takeshi Ogawa Murata**



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.

**Con todo mi amor, a mis padres:**

**Delia Rivera Jiménez y Vicente Chavarin Lafarga**

**A la memoria de:**

**Gabriel Farías Rivero.**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Takeshi Ogawa Murata la sugerencia del tema y acertada dirección de la presente tesis.

Deseo hacer patente mi más profundo agradecimiento al Dr. Manuel Jiménez Estrada por su constante apoyo moral y buena disposición para brindarme un lugar en su laboratorio, gracias a ello fue posible la colección de datos espectroscópicos

Quiero agradecer al Dr. Chumin Wang Chen, por la cuidadosa lectura del manuscrito, así como, por sus valiosos comentarios y sugerencias que llevaron a una mejor presentación del mismo. A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez por sus atinadas observaciones y amplio criterio.

A los miembros del jurado: Dr. Jorge Rickards Campell, Dra. S. Guillermina Burillo Amezcua y Roberto R. Salcedo Pintos.

En forma muy especial al Al Dr. Eduardo Nahmad Achar por la confianza que me brindo, gracias por la oportunidad.

A los Señores del taller del IIM por su colaboración.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, así como, al Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme hacer uso de sus instalaciones. A la Facultad de Química de la UNAM a quien debo mi formación académica. A la empresa Comercial Mexicana de Pinturas, S. A.

A mis amigos del IQ-UNAM, IIM-UNAM, IFUAP y a mis compañeros del IF-UNAM por su alegría y tenacidad.

## RESUMEN

La presente tesis trató el problema de la síntesis y caracterización de los monómeros que contienen el grupo  $(-C\equiv C-)_2$ , para dar lugar a polímeros que contienen el grupo polidiacetilénico  $(-C\equiv C-)_n$ . Para lograr este objetivo se sintetizaron una serie de uretanos y esteres diacetilénicos, los cuales fueron caracterizados como oligoesteres, di y poliuretanos diacetilénicos. Estos monómeros son fotosensibles a la luz solar. Se obtuvieron vía reacciones de adición, esterificación y acoplamiento oxidativo. Se caracterizaron por IR, RMN  $^1H$  y  $^{13}C$ . Una vez purificados y caracterizados totalmente, estos monómeros fueron radiados con diferentes longitudes de onda para observar su comportamiento, debido a que polimerizan vía polimerización topoquímica en fase sólida (TPM). Esta es una de las peculiaridades de nuestro estudio, de ahí que se intentó la formación de películas transparentes con el objeto de estudiar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden. Para ello se trataron las muestras en estado fundido. Por los resultados obtenidos el derivado del octil isocianato es el que presentó la mayor posibilidad de polimerizar en estado fundido vía TPM.

**Parte de esta tesis ha sido presentada de la siguiente forma:**

- 1) Simposio Iberoamericano de Polímeros realizado en Vigo, España del 28 de Junio al 3 de Julio de 1992. Grupo Español de Polímeros (RSEQ y RSEF) en colaboración con la Universidad de Vigo.
- 2) VI Congreso Nacional de Polímeros realizado en Tlaxcala, Tlx.. México del 19 al 22 de octubre de 1993. Sociedad Polimérica de México A. C. en colaboración con la Universidad Autónoma de Tlaxcala
- 3) International Symposium on Polymers realizado en Cancún, Q. R. México del 1-5 de Noviembre de 1993. Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México en colaboración con el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

## INDICE

	página
<b>Capítulo 1</b> Introducción	
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	3
1.3 Estructura de ésta tesis	6
<b>Capítulo 2.</b> Parte Teórica	
2.1 Aspectos generales sobre óptica no lineal.	8
2.2 La ecuación de onda en un medio no lineal	10
2.3 Correlación entre las propiedades observadas experimentalmente y la NLO	14
<b>Capítulo 3.</b> Parte Experimental	
3.1 Materiales	21
3.2 Síntesis	22
3.3 Caracterización de Materiales	27
<b>Capítulo 4</b> Resultados y Discusiones	31
4.1 Conclusiones	52
4.2 Apéndice: Espectros de IR, RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ correspondientes a los oligoesteres diacetilénicos	

## **SÍMBOLOS**

A continuación se incluye la definición de los símbolos usados en este trabajo.

Polimerización topoquímica en fase sólida TPM

Polidiacetilenos PDA

Diacetilenos DA

Uretanos acetilénicos UA

Diuretanos diacetilénicos DUD

Oigouretano diacetilénico OUD

Diesteres Diacetilénicos DD

Oligoesteres Diacetilénicos OED

Permitividad  $\epsilon_0$

Permeabilidad magnética  $\mu_0$

Campo eléctrico E

Desplazamiento eléctrico D

Campo magnético H

Inducción magnética B

Susceptibilidad eléctrica lineal  $\chi_L$

Polarización no lineal PNL

Dimetilsulfóxido DMSO

Dimetiformamida DMF

Cromatografía en placa fina CPF



Piridina P

Tetrametiletildiamina TMED

Cromatografía de permeación en gel CPG

Tetrahidrofurano THF

Difracción de rayos-x DRX

Visible VIS

Ultravioleta UV

Mega electrón voltios MeV

Amplificación de luz por emisión estimulada de radiación LASER

Nanómetros nm

Resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN  $^1\text{H}$

Mega hercios MHz

Resonancia magnética nuclear de carbono RMN  $^{13}\text{C}$

Espectroscopía de resonancia Raman RRE

Infrarrojo IR

Butoxicarbonilmetiluretano BCMU

Cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$

Unidades electrostáticas esu

Frecuencia de vibración  $\nu$

Viscosidad intrínseca  $\eta$

Optica no lineal NLO

## Capítulo I

### Introducción

#### 1.1 Introducción

Actualmente puede decirse que la síntesis en química orgánica se ha convertido en ciencia-arte (Martin y Seoane 1981), lo que despertó el interés y cautivo la imaginación de un número creciente de investigadores, dando lugar a una nueva clase de materiales como son los sólidos moleculares y poliméricos (Chemla y Zyss 1987). El desarrollo de estos nuevos materiales ha sido fundamental para el avance y crecimiento de los sistemas electro-ópticos (Smith 1982). En los últimos años se ha intensificado la búsqueda y estudio de materiales que presenten moléculas con un área activa desde el punto de vista electro-óptico y que además presenten excelentes propiedades mecánicas, para que puedan ser procesados a bajo costo. Estos materiales se pueden obtener a partir de la síntesis de diversos compuestos orgánicos. Entre estos compuestos orgánicos se encuentran los diacetilenos los cuales pueden obtenerse por reacciones en el estado sólido, aunque una de las principales desventajas que presentan es que en general se obtienen como polvos policristalinos ó sólidos poliméricos de bajo peso molecular y para aplicación comercial es necesario obtener cristales de alta pureza que formen películas.

Un método muy conocido para obtener películas de este material es el de Langmuir-Blodgett (LB films) (Chechel' y Nikolaev 1990), este consiste de capas de moléculas anfipáticas (moléculas que tienen un componente hidrofílico y uno hidrofóbico), las cuales están ordenadas a nivel molecular. Estas moléculas son transferidas sucesivamente de la superficie de una subfase líquida y depositadas sobre un soporte sólido. Aunque actualmente es el método más empleado, económicamente no es costeable.

Una característica más de los diacetilenos es que no se encuentran en forma comercial debido a su inestabilidad al calor y a la luz. Por estas razones tratamos de obtener diacetilenos de alta pureza que sean factibles de polimerizar. Para ello preparamos dos series de diacetilenos una con grupos

uretánicos y otra con grupos ésteres. Primero se prepararon los uretanos acetilénicos (UA) y los diésteres diacetilénicos (DD) y una vez purificados se les aplicó una reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser (1869) para la obtención del polímero, sin embargo durante el proceso se detectó que los diésteres diacetilénicos (DD) forman oligómeros fotosensibles, mientras que los uretanos acetilénicos (UA) forman diuretanos diacetilénicos (DUD), a excepción del uretano derivado del hexametileno diisocianato, que da lugar a un oligoureto diacetilénico (OUD); en el caso de los monómeros de los diuretanos diacetilénicos aromáticos, se obtuvieron al preparar primero un diol diacetilénico e inmediatamente insertar los isocianatos aromáticos por una reacción de adición.

Durante el proceso de obtención se observó que todos los di y poliuretanos diacetilénicos son altamente fotosensibles a la luz solar, razón por la cual se sometieron a diferentes tipos de irradiaciones para verificar su comportamiento. Al comprobar que sufren diversos cambios según el tipo de irradiación aplicada, se dedujo que sufren polimerización topoquímica en fase sólida (TPM) (Chemla 1979), la cual detallaremos más adelante.

Es importante mencionar que la aportación significativa de este trabajo fue la introducción del grupo isocianato en los acetilenos para obtener poliuretanos, los cuales, pueden verse como una mezcla de amidas y ésteres de ácido carbónico, de tal manera que presentan propiedades intermedias entre poliésteres y poliamidas. Además se discute el hecho de haber introducido un grupo metileno más entre los diacetilenos y los grupos sustituidos. Dejamos de lado los problemas referentes a la cinética y mecanismos de formación de la polimerización de diacetilenos. Ninguno de los compuestos preparados se encuentra reportado.

Por otro lado hay que mencionar que la intensa actividad que actualmente se desarrolla en el campo de la síntesis de nuevos compuestos diacetilénicos se debe entre otras causas a:

a) los polidiacetilenos (PDA) presentan una estructura altamente conjugada, por lo que constituyen en esencia un modelo de deslocalización unidimensional, esto es un sistema de longitud virtualmente infinita, hecho de unidades monoméricas repetidas rigurosamente, lo que los convierte en un objeto único, para la descripción teórica e investigación de las estructuras electrónicas en sistemas policonjugados.

b) las transformaciones que sufren las moléculas proporcionan un enorme potencial para el estudio de las reacciones en estado sólido, la elucidación de sus estructuras cristalinas, así como de sus propiedades electrónicas y ópticas.

c) por su alto potencial de empleo en toda la tecnología de comunicación óptica.

### **Antecedentes.**

Liebermann (1889), realizó estudios sobre dos tipos de cristales derivados del ácido cinámico, el  $\alpha$ -truxílico y el  $\beta$ -truxínico. Más tarde en 1943 estos estudios fueron interpretados por Bernstein y Quimby como una reacción controlada por la red del cristal. Schmidt y Cohen (1964) fueron los primeros en visualizar una hipótesis sobre el comportamiento de reacción en la obtención de cristales de ácido cinnámico; ellos correlacionaron la estructura cristalina de varios derivados de olefinas con la fotoreactividad y la configuración estérica de los productos. A partir de estos resultados ellos establecieron los principios topoquímicos, los cuales establecen que la reacción tiende a ocurrir con un mínimo movimiento atómico y molecular. Más recientemente Wegner (1969) revisó algunas reacciones de polimerización en estado sólido de diacetilenos, él ha reportado diacetilenos que contienen poliésteres y poliuretanos usando 2,4-hexadiin-1,6-diol como el compuesto diacetilénico y 3,6,13,16-tetraoxa-octadeca-8,10-diol, como el alcohol. Él observó que los polímeros desarrollan un profundo color rojo al ser expuestos a la luz ultravioleta (UV). También han sido estudiados (Lando et al.) algunos sistemas poliacadiinos y según sus observaciones algunos de los polímeros al ser expuestos a la luz UV presentan una coloración azul. Keul et al. (1990) han reportado policarbonatos y poliésteres que contienen grupos 2,4-hexadiinilo.

Por los antecedentes antes expuestos es evidente que los estudios de síntesis sobre la polimerización en fase sólida de monómeros diacetilénicos (DA) que contengan el grupo  $(-C\equiv C-)_2$  han sido ampliamente estudiados, sobre todo en DA obtenidos como monocristales; todo el desarrollo alcanzado en esta área se debe principalmente al descubrimiento de una serie de propiedades únicas en ellos como son: termocromismo, esfuerzo mecánico alto, propiedades ópticas no lineales, y una considerable anisotropía de las propiedades ópticas, mecánicas y electrofísicas (Misin y Cherkasbin 1985).

Antes de entrar en materia cabe mencionar que la literatura disponible refleja algunas veces puntos de vista contradictorios, sobre ciertos aspectos de la polimerización topoquímica en fase sólida (TPM) de diacetilenos así como de las propiedades de los productos resultantes. Por ejm. McGhie et al.(1979) sostienen que la TPM de los diacetilenos depende tanto del grupo (R) sustituyente como de la presencia de una forma cristalina polimorfica determinada, para que ésta se presente, por otro lado, se argumenta que solo depende del grupo sustituyente (R) (Baughman 1974).

El término topoquímica implica el control de reactividad incluyendo textura y morfología, por el empaquetamiento de las moléculas dentro de la red. Cabe resaltar que el término polimerización topoquímica en fase sólida se refiere a un proceso en el cual las moléculas del monómero cristalino sufren una transición directa para convertirse en cadenas de polímero cristalino, en este proceso existe retención del centro cristalográfico de gravedad y simetría de las unidades monoméricas. La red del monómero cristalino no es destruida, y por lo tanto, no existen intermediarios no cristalinos. Durante la polimerización de los monómeros, se forma una solución sólida de cadenas de polímero en la matriz del monómero por lo que la polimerización es homogénea.

Los requerimientos necesarios para que exista la polimerización de DA vía mecanismos de TPM han sido discutidos (Vinogradov 1984) anterioremente. Resumiendo: en esencia es una reacción de adición 1,4-trans, unicamente sucede en aquellos DA en los cuales los sustituyentes contengan grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo. Los intentos para polimerizar tales monómeros en fase líquida no han funcionado. Una gran variedad de DA con diferentes sustituyentes (grupos R) han sido examinados y se ha llegado a concluir que no todos los DA llegan a polimerizar topoquímicamente. De hecho la reacción ocurre unicamente en aquellas fases sólidas, en que las moléculas del monómero, cumplen ciertos requisitos de empaquetamiento, por ejm.: la distancia entre las moléculas adyacentes a los centros del carbon reactivo no debe ser mayor de 4 Å, además el eje molecular debe formar un ángulo de aproximadamente  $45^{\circ}$  con respecto a las líneas de unión entre los centros reactivos. Ver Fig. 1

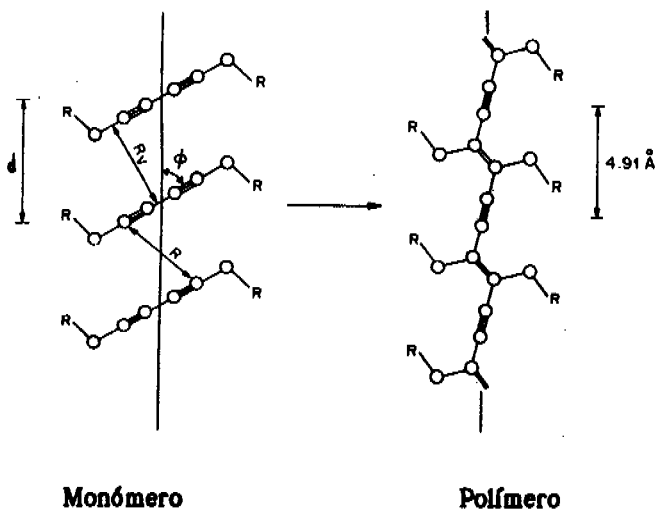


Fig. 1

**Requerimientos de empaquetamiento para la polimerización en fase sólida de diacetilenos**

Los grupos R controlan el empaquetamiento ordenado en la red de una manera sutil e impredecible, a través de factores estéricos intermoleculares e interacciones electrónicas. Por ejm. el 2,4-hexadiin-1,2-bis (p-toluen sulfonato) (PTSA) polimeriza rápidamente mientras que el 2,4-hexadiin-1,6-bis (p-clorobencensulfonato) no, aunque los átomos de cloro y el grupo metilo ocupan aproximadamente el mismo volumen.

Algunos diacetilenos cromóforos han sido incorporados en el esqueleto de algunos polímeros para generar sistemas poliméricos fotosensibles (Wegner 1970). Se ha visto que los polímeros así formados alcanzan un rápido fotoentrecruzamiento al ser expuestos a radiación UV. Este es otro de los puntos tratados en ésta tesis: examinar la influencia de los grupos R en la estructura de los monómeros preparados, y su repercusión sobre la cristalinidad y empaquetamiento de los precursores poliméricos, cabe aclarar aquí, que el polímero polidiacetilénico propiamente dicho, no fue caracterizado totalmente, porque una vez formado es insoluble y para su estudio es necesario utilizar técnicas de resonancia en estado sólido y debido a ello se trabajo con la fracción soluble. También se estudio la capacidad de polimerización en estado fundido de los precursores poliméricos.

Por otra parte desde que se inició el estudio de los compuestos diacetilénicos quedó establecido que exhiben propiedades físicas inusuales (Sondheimer 1957); actualmente se conoce perfectamente el hecho de que los polidiacetilenos (PDA) presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden  $\chi^3$ , se han reportado grandes incrementos en el orden de magnitud de la no linealidad óptica, obteniéndose valores tan grandes de  $\chi^3$  como los medidos en semiconductores inorgánicos por ejm.: GaAs (Baughman y Chance 1976).

Algunos de los monómeros diacetilénicos (DA) y sus polímeros obtenidos por diversos métodos, a los que primeramente se les hicieron estudios ópticos, fueron el 2,4-hexadiino-1,6 diol-bis (p-toluensulfonato) (PTS) y el 5,7-dodecadiino-1,12-diol-bis feniluretano (TCDU).

### 1.3 Estructura de ésta tesis.

La estructura de la presente tesis es: en el siguiente capítulo se exponen los aspectos teóricos relacionados con la óptica no lineal y su relación con los compuestos preparados; en el capítulo 3 se detalló el manejo de los isocianatos y los requerimientos necesarios para evitar la hidrólisis y formación de subproductos, así como, la descripción y seguimiento de cada una de las reacciones para obtener primero los uretanos y diésteres diacetilénicos y luego los oligoésteres, di y poliuretanos diacetilénicos, aquí se describen sus datos espectroscópicos, que permitieron confirmar su estructura. En el capítulo 4 se discute la manera en que se trataron cada uno de los productos obtenidos de acuerdo a sus características propias y se correlacionan las propiedades observadas con sus datos espectroscópicos. Finalmente se vierten las conclusiones del presente trabajo y se discuten las posibilidades de trabajo a futuro.

## **Referencias del capítulo 1**

- Bernstein, H. I. and Quimby, W. C., J. Am. Chem. Soc. 65, 1845 (1978)**
- Baughman, R. H., J. Polym. Sci. 12, 1511 (1974)**
- Baughman, R. H. and Chance R. R., Physical Review Letters 36, 16 (1976)**
- Chechel' O. V. and Nikolaev E. N., Russian Chemical Reviews 59, 11 (1990)**
- Chemla, D. S. and Zyss, J. "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals" Vol 1 Academic Press, Inc. 1979**
- Cohen, M. D. and Schmidt, G. M. J. J., J. Chem. Soc. 1969 (1964); para un resumen de estos resultados vea: Schmidt, G. M. J. J., J. Pure Appl. Chem. 27, 647 (1971)**
- Day, D. and Lando, J. B., J. Polym. Sci., Polym Letts. 19, 227 (1981)**
- Keul, H., Kvehling, S. and Hoecker. Macromoleculas. 23, 4192 (1990)**
- Lieberman, C. Chem. Ber. 22, 124, 783 (1869)**
- Martin, N. y Seoane, C., Mundo Científico 11, 116 820 (1981)**
- Mc Ghie, A. R., Kalynaraman, P. S. and Garito, A. F., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 5,287 (1979)**
- Misin, V. M. and Cherkashin, M. I., Russian Chemical Reviews 54, 6 (1985)**
- Smith, P. W., Bell Syst. Tech. J. 62, 1975 (1982)**
- Sondheimer, F., Amiel, Y. and Wolovsky, R., J. Am. Chem. Soc.,79, 6263 (1957)**
- Vinogradov, G. A., Uspekhi. Khim. 53, 135 (1984)**
- Weger, G., Makromol. Chem. 134, 219 (1970)**



## Capítulo 2

### 2.1 Aspectos generales sobre óptica no lineal.

Es conveniente definir que es la óptica para tener un marco de referencia adecuado. Podemos definir la óptica de acuerdo con la convención de la *Optical Society of America*, para la cual es el estudio de la luz, de la manera como es emitida por los cuerpos luminosos, de la forma en que se propaga a través de los medios transparentes y de la forma en que es absorbida por otros cuerpos. La óptica, al estudiar los cuerpos luminosos, considera los mecanismos atómicos y moleculares que originan la luz. Al estudiar su propagación, lógicamente estudia los fenómenos luminosos relacionados con ella, como son la reflexión, la refracción, la interferencia y la difracción, los cuales ponen de manifiesto la naturaleza ondulatoria de la luz (Rickards 1986). Sin embargo, aquí cabe mencionar que la luz como tal, aún no tiene una definición satisfactoria de lo que es, pero si podemos afirmar de manera muy general y elemental que la luz es esa radiación que al penetrar a nuestros ojos produce una sensación visual. En forma estricta, sabemos que la luz es una onda electromagnética idéntica a una onda de radio, con la única diferencia de que su frecuencia es mucho mayor y por lo tanto su longitud de onda es mucho menor. En el cuadro I se comparan las longitudes de onda de la luz con las de las demás ondas electromagnéticas. Según los instrumentos que se usen para observarlas, determinamos si están en el dominio electrónico, óptico o de la física de altas energías (Malacara 1984).

Ahora veamos que es lo que estudia la óptica no lineal: en la óptica ondulatoria clásica se estudia los medios que por sus propiedades ópticas son lineales, es decir, aquellas cuya permitividad  $\epsilon_0$  y permeabilidad magnética  $\mu_0$  no dependen de la intensidad de la luz. Por esto, en la óptica ondulatoria, el principio de la superposición puede ser aplicado: las ondas no interactúan, esto implica que no hay cambio en su frecuencia (Yavorski 1983). Los fenómenos que se observan cuando la luz se propaga en medios ópticamente no lineales, se estudian en la óptica no lineal. En este sentido es razonable decir que los

efectos que conducen a una modulación de la luz, como el efecto Pockels, el Kerr y el efecto Faraday son de ésta clase. Y hasta cierto punto el efecto fotoeléctrico también lo es.

Podemos decir que la descripción de los procesos ópticos tradicionales son lineales. De tal manera que la óptica convencional es una teoría lineal. Sin embargo los procesos de dos fotones fueron considerados formalmente por María Goepfert Mayer (1931), Coulson (et al.1952) y poco después Buckingham; ellos ampliaron el concepto, aplicándolo al estudio del momento dipolar de moléculas sometidas a un campo, y así llegaron a obtener algunas explicaciones sobre dichos fenómenos.

En 1960 los estudios sobre óptica no lineal despertaron gran inquietud entre la comunidad científica, debido al advenimiento del Láser (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación) y el correspondiente aumento de la nitidez de las fuentes. Haciendo la comparación entre una lámpara de mercurio de alta presión y un láser convencional con sistema de rubí, el láser muestra ser más brillante por un factor de  $10^{12}$ . La teoría de la perturbación de ondas indica que los términos en la expansión de la polarización en un campo decrece según  $E/E_{at}$  donde  $E_{at}$  es un campo característico intra-atómico. El campo eléctrico máximo puede obtenerse de la misma fuente, ya que esta relacionado directamente con su brillantez; esto es natural ya que los términos de mayor orden son los responsables de los efectos ópticamente no lineales, que adquieren importancia cuando son muy grandes las intensidades de la luz, como la emitida por láseres. Esto da como consecuencia la generación de nuevas frecuencias y la aparición de gran transferencia de energía entre ondas.

Puede decirse que la teoría de la óptica no lineal presenta un aspecto dual: por un lado tiene que ver con la descripción y análisis de las relaciones existentes entre el campo electromagnético aplicado, la carga inducida y las distribuciones de corriente, es decir, la determinación de la así llamada susceptibilidad no lineal, por otro lado trata con el problema de determinar el campo emitido por estas cargas y las distribuciones de corriente, es decir el problema de la propagación de onda en un medio no lineal. Aunque estos dos problemas pueden ser tratados completamente por separado, están desde un

punto de vista práctico, íntimamente relacionados, de tal manera que la susceptibilidad determina la magnitud de las interacciones

Es importante mencionar que también se han reportado tratamientos teóricos que se han aplicado a la polimerización topoquímica de diacetilenos. De estos tratamientos, el más aceptable ha sido un método semiempírico SCF-MO, el cual se eligió como herramienta para alcanzar los objetivos propuestos por los métodos MNDO (Dewar y Thiel 1977) y AM1 (Dewar et al.)

## 2.2 La ecuación de onda en un medio no lineal

Para estudiar el comportamiento del campo electromagnético en un medio no-lineal, tomaremos como base las ecuaciones de Maxwell, en el sistema MKS de unidades, para un medio sin cargas ni corrientes libres:

$$\nabla \cdot D = 0 \quad (2.1a)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (2.1b)$$

$$\nabla \times E = -\frac{\delta B}{\delta t} \quad (2.1c)$$

$$\nabla \times H = \frac{\delta D}{\delta t} \quad (2.1d)$$

donde E y D son los vectores de campo eléctrico y desplazamiento eléctrico respectivamente; H y B son el campo magnético y la inducción magnética. Las ecuaciones de Maxwell (Knight y Allen 1983) no forman un conjunto completo, necesitamos añadir información acerca de la respuesta del medio material ante la propagación del campo electromagnético. Esta información se introduce en la forma de relaciones entre los campos y los desplazamientos, llamadas por esto

ecuaciones constitutivas, que ignorando los efectos del medio podemos escribir en forma general como:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.2)$$

$$B = \mu_0 H \quad (2.3)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $P$  la polarización eléctrica del medio y  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío. Entre la intensidad del campo eléctrico  $E$  y la polarización  $P$  existe una relación lineal expresada por:

$$P = \chi_L \epsilon_0 E \quad (2.4)$$

Si escribimos la polarización como la suma de una parte lineal y otra no lineal:

$$P = \epsilon_0 \chi_L E + PNL \quad (2.5)$$

donde:  $\chi_L$  es la susceptibilidad eléctrica lineal, que para un medio arbitrario es un tensor de segundo orden y  $PNL$  es la parte no lineal de la polarización (para una mayor comprensión sobre el origen y naturaleza de este término consulte a Baldwin 1969). A continuación se describe la solución al sistema de ecuaciones (2.1-2.3) para obtener la ecuación de onda en un medio no lineal. Para ello primero tomamos el rotacional de (2.1c):

$$\nabla \times E = - \frac{\delta B}{\delta t}$$

$$\nabla \times \nabla \times E = \nabla \times \left( - \frac{\delta B}{\delta t} \right)$$

eliminamos  $B$  usando la relación (2.3) y sustituyendo, tenemos:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times \left( - \frac{\delta \mu_0 \mathbf{H}}{\delta t} \right)$$

como  $\mu_0$  es cte.,

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \mu_0 \nabla \times \left( - \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta t} \right)$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = - \mu_0 \frac{\delta (\nabla \times \mathbf{H})}{\delta t} \quad (2.6)$$

ahora sustituimos el rotacional de H:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} \quad \text{en (2.6), llegando así a:}$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = - \mu_0 \frac{\delta}{\delta t} \left( \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} \right) = - \mu_0 \left( \frac{\delta^2 \mathbf{D}}{\delta t^2} \right)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = - \mu_0 \frac{\delta^2 \mathbf{D}}{\delta t^2} \quad (2.7)$$

Para simplificar el lado izquierdo usamos primero la identidad vectorial:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$$

Sustituyendo la relación constitutiva (2.2) y la expresión (2.5) en la primera ecuación de Maxwell (2.1a) y considerando que se trata de un medio homogéneo llegamos a:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0$$

$$\nabla \cdot \epsilon_0 \mathbf{E} + \nabla \cdot (\epsilon_0 \chi \mathbf{E} + \mathbf{PNL}) = 0$$

$$\epsilon_0 (1 + \chi_L) \nabla \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{PNL} = 0$$

$$\epsilon\tau - 1 + \chi_L$$

$$\epsilon_0\epsilon\tau \nabla \cdot E + \nabla \cdot PNL = 0$$

Usando (2.7) se tiene que:

$$\nabla^2 E = \mu_0 \frac{\delta^2}{\delta t^2} (\epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi_L E + PNL)$$

$$\nabla^2 E = \frac{\delta^2 E}{\delta t^2} (\mu_0 \epsilon_0 + \mu_0 \epsilon_0 \chi_L) + \mu_0 \frac{\delta^2 PNL}{\delta t^2}$$

$$\nabla^2 E = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon\tau \frac{\delta^2 E}{\delta t^2} + \mu_0 \frac{\delta^2 PNL}{\delta t^2} \quad (2.8)$$

Ecuación de onda en un medio no lineal

donde:  $\epsilon = 1 + \chi_L$  es la permitividad lineal del medio.

Llegamos a la ecuación de onda en un medio no lineal porque ésta implica al término PNL que definimos como polarización no lineal, en este caso nos interesa saber la naturaleza y significado físico de PNL porque con lleva la susceptibilidad no lineal del medio. La polarización no lineal puede escribirse como una serie en potencias del campo eléctrico:

$$PNL = \epsilon_0 \chi^2 E E + \epsilon_0 \chi^3 E E E + \dots \quad (2.9)$$

la cual puede obtenerse a partir de un desarrollo de Taylor de la relación general que podría existir entre P y E, que no deduciremos, nos baste con saber que describe la interacción de un electrón ligado a un átomo o molécula con el campo. En la ecuación (2.10)  $\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad no lineal a orden

n en el campo, la cual es un tensor de orden (n+1) determinado por la propiedad del medio. Ahora consideremos las condiciones de simetría necesarias para la existencia de los diversos términos no lineales. Para esto veamos que sucede si se aplica un campo eléctrico +E a un medio, la polarización resultante (P) en la dirección del campo externo es, dejando de lado el carácter tensorial de las susceptibilidades:

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^2 E^2 + \epsilon_0 \chi^3 E^3 + \epsilon_0 \chi^4 E^4 + \dots \quad (2.10)$$

Si ahora se invierte el campo, es decir, si se aplica un campo -E al medio, la polarización producida será ahora

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^2 E^2 - \epsilon_0 \chi^3 E^3 + \epsilon_0 \chi^4 E^4$$

Si el medio es centrosimétrico, es decir, su estructura es simétrica ante inversiones espaciales, la dirección de  $P_{NL}$  deberá invertirse y su magnitud deberá conservarse ante el cambio de signo de el campo aplicado, es decir  $P_{NL} = -P_{NL}$  y esto sólo sucede si:

$$\chi^2 - \chi^4 + \chi^{2n} = 0$$

Este resultado nos dice que para medios centrosimétricos, la polarización no contiene los términos de orden par en los campos, pero para medios no centrosimétricos y por tanto anisotrópicos existirán todos los términos.

Esta conclusión es de considerar en nuestro caso porque los oligómeros sintetizados presentan susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden. Estos oligómeros son moléculas orgánicas con enlaces sencillos, dobles y triples conjugados. Los enlaces sencillos son enlaces sigma y los enlaces dobles constan de un enlace sigma y un enlace pi. Los enlaces pi se caracterizan por funciones de onda con un nodo en el núcleo y con simetría rotacional a lo largo de una línea que pasa por el núcleo y es normal al plano subtendido por los orbitales

de los tres electrones sigma del carbono. La configuración e interacción de los orbitales que se encuentran interactuando en este tipo de sistemas (altamente conjugado), podrían explicar los cambios de color, así como su comportamiento termocromico.

Los espectros de absorción de los oligomeros sintetizados presentan bandas anchas poco comunes esto puede explicarse a un nivel semicuantitativo en base a un modelo muy simple: todos los átomos de la cadena conjugada de la molécula estan contenidos en un mismo plano y unidos por enlaces sigma, mientras que los electrones pi tienen un nodo en el plano de la molécula y forman una nube cargada arriba y abajo de este plano, a lo largo de toda la cadena conjugada. De tal manera, que el potencial electrostático que sienten los electrones pi se puede considerar en primera aproximación como constante en la longitud L de la molécula, es decir, que los electrones se mueven en un pozo de potencial de ancho L. La solución para este potencial es un conjunto de niveles con energías  $E_n$  dadas por: (Kuhn 1958)

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2} ; \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (2.11)$$

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, cada estado sin considerar el espín del electrón, sólo puede estar ocupado por dos electrones. Así, si tenemos N electrones, los primeros N/2 estados estarán llenos, con dos electrones cada uno y todos los estados superiores estarán vacíos. La absorción de un fotón de energía:  $E = h c / \lambda$  lleva un electrón de un estado ocupado a un estado vacío. La mayor longitud de onda dentro de la banda de absorción corresponde a la transición desde el estado ocupado más alto ( $E_{\max}$ ), al estado vacío más bajo ( $E_{\min}$ ), lo que de acuerdo a (2.11) corresponde a un cambio de energía:

$$E_{\min} = \frac{h (N + 1)}{8 m L^2} \quad E_{\max} = \frac{8 m L^2}{h (N + 1)} \quad (2.12)$$

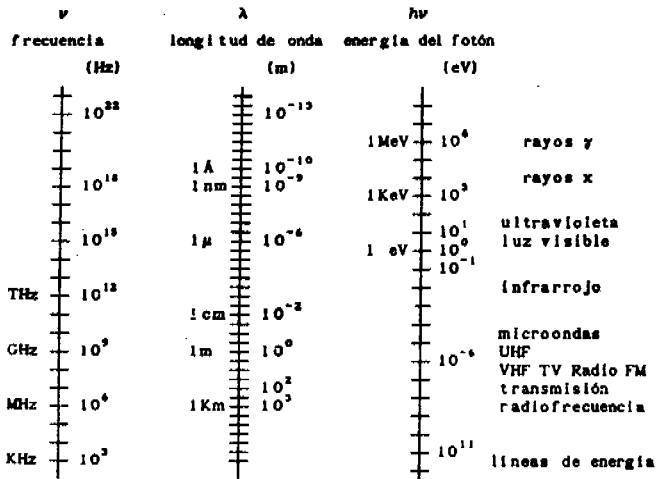


Esto indica que a primera aproximación la posición de la banda de absorción de la molécula esta determinada sólo por la longitud de la cadena y del número de electrones pi que contiene. Este modelo, llamado: gas de electrones libres, aunque sencillo, produce valores de los máximos de absorción que concuerdan con los valores experimentales para varias moléculas de este tipo. Por otro lado, debido a que una molécula típica de oligoureano diacetilénico puede tener 50 o más átomos, se tendrá un gran número de modos de vibración. Las vibraciones de la molécula tienen como efecto el cambiar la longitud  $L$  en una cantidad pequeña, por lo que cada estado vibracional tendrá una energía ligeramente diferente a  $E_n$ . Esto se traduce en un desdoblamiento de cada nivel excitado a un gran número de subniveles. Las rotaciones producirán cambios aún más pequeños en la energía, convirtiendo en realidad el nivel original a un cuasi continuo. Finalmente, las colisiones con las moléculas del disolvente permiten considerar a la banda de niveles como un continuo. Esto explica la gran anchura de las bandas de absorción de estas moléculas, típicamente del orden de 50 nm., como se muestra en la Figura 1.

Por otro lado al escribir la forma explícita de la polarización (2.9) en la ecuación de onda no lineal (2.8), resulta una ecuación diferencial parcial no lineal para  $E$ , que para nuestro caso no resolveremos, ya que esto implicaría resolverla para un caso particular y considerar el mezclado paramétrico de ondas y no es este nuestro objetivo, sino dejar lo más claro posible cual es el significado de los factores exponenciales en el término de PNL. Por lo anteriormente mencionado, se tiene que los fenómenos ópticos no lineales descritos por el término  $\chi^2 E^2$  incluyen la generación del segundo armónico óptico ( $\omega + \omega = 2\omega$ ), (o doblamiento de frecuencias) (Fernández y Rangel 1990) la oscilación paramétrica ( $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ ) y la rectificación óptica ( $\omega - \omega = 0$ ). Este término describe también el efecto electro-óptico no lineal (o efecto de Pockels), la polarización  $\chi^3 E^3$  está relacionada con las dispersiones de Raman estimulada y de Brillouin, con la absorción bifotónica, con la conjugación de fase óptica, con el autoenfocamiento y con la generación del tercer armónico óptico (Harper 1977)

Cabe mencionar que un caso especial de la ecuación (2.9) conduce a una relación de dependencia del índice de refracción con el campo eléctrico. En

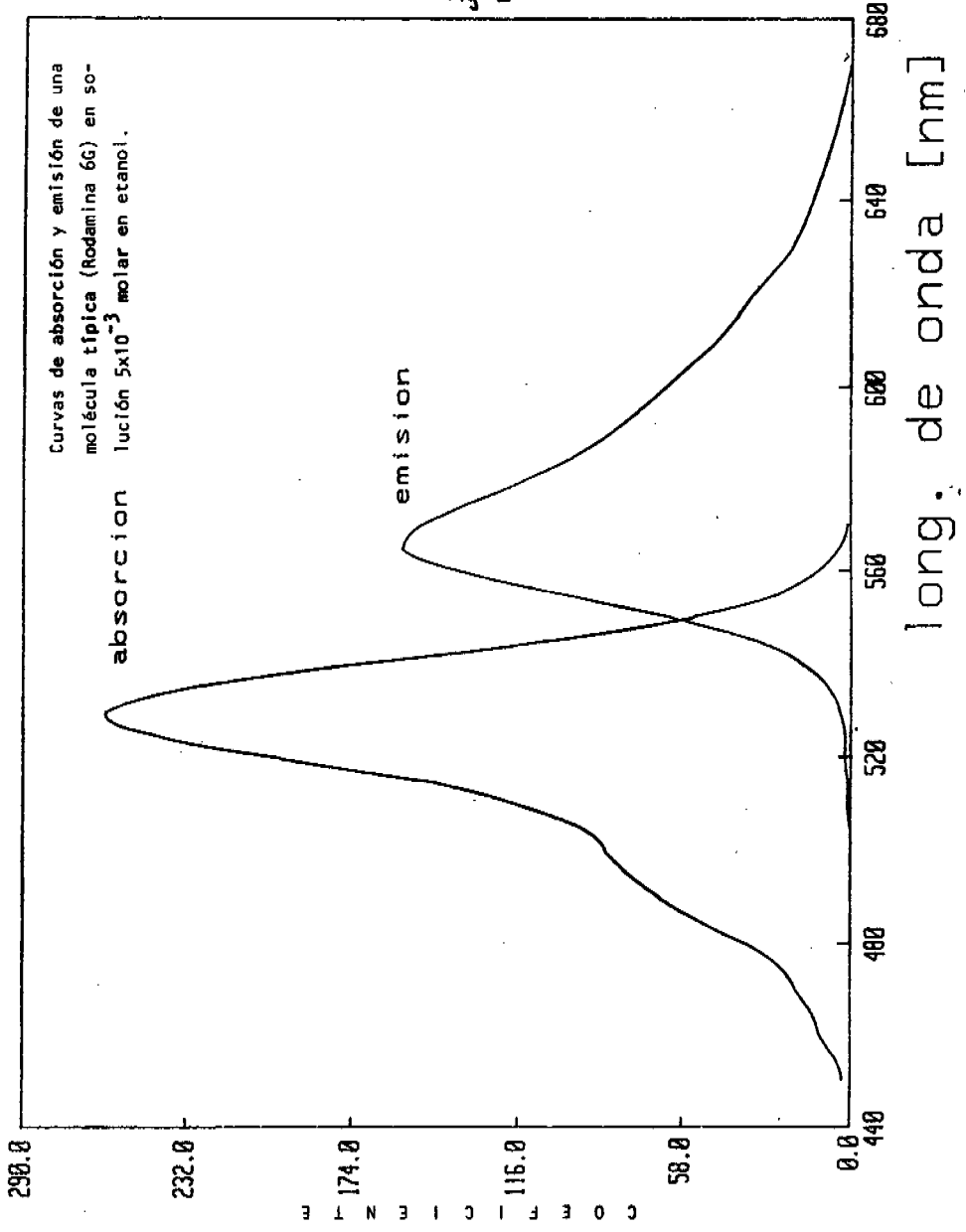
principio puede decirse que un material con una susceptibilidad lineal (índice de refracción) grande, es un material con susceptibilidad no lineal grande. El término  $\chi^3 E^3$  incluye también el efecto electro-óptico cuadrático (o efecto de Kerr) es importante mencionar que los efectos electro-ópticos contienen contribuciones importantes del movimiento iónico o de la reorientación molecular, mientras que la generación de armónicos ópticos se debe principalmente a una respuesta electrónica (Shen 1984)



Espectro electromagnético.

Cuadro 2

Fig 2



## **Referencias del capítulo 2**

**Baldwin C. G.**, "An introduction to nonlinear optics" Plenum Press. New York 1969

**Coulson C. A.**, Redei L. y D. Stocker. Proc. Roy. Soc. (London) **A 270**, 357 (1962)

**Dewar J. H. S.** and Thiel, W. J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899-4970 (1977)

**Dewar M. J. S.**, Zeobish E. G., Healy E. F. and Stewart J.J.P., J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985)

**Ducuing J.** In Proceeding of the Sixteenth Scottish Universities Summer School in Physics, 1975 (Harper, G. P. and Wherrett, S. B. Ed.), Academic Press, New York and London (1977)

**Fernández G. M.**, Rangel R. R., Yamada M., Revista Mexicana de Fisica **37\_2** 309-320 (1991). Idem. **36**, 1 118-130 (1990)

**Goepper Mayer María**, Ann. Phys. (Leipzig) **9**, 273 (1931)

**Knight P. L.** and Allen L. "Concepts of quantum optics" Pergamon Press 1983

**Harper P.** and Wherrett, S. B., "Nonlinear optics" Academic Press" 1977

**Kuhn H.** "Progress in the chemistry of organic natural products" Ed. L. Zechmeister, Vol 16 ( Wien, Springer-Verlag 1958)

**Malacara Daniel**, "Optica tradicional y moderna". Ed. Fondo de Cultura Económica, S. A. de C.V. (1984)

**Rangel Rojo Raul**, "Generación de segundo armónico sintonizable por medio de un laser de pigmento de cristales de ADP" Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Julio 1989

**Rickards Campbell Jorge**, "Las radiaciones: reto y realidades" Ed. Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V. (1986)

**Shen Y. S.**, "The principles of nonlinear optics". A Wiley-Interscience Publication, 1984

**Yavorski B. M.** y Detlaf A. A. Prontuario de Fisica Ed. MIR, Moscú (Versión en español 1983)

## Capítulo 3.

### Parte experimental

#### 3.1 Materiales

Los dicloruros de ácido fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co. y se refinaron por destilación simple. En el caso del 3-Butin-1-ol (Aldrich), se destiló sobre óxido de bario. Otros disolventes como diclorometano, piridina etc. fueron destilados antes de usarse. Los isocianatos (Aldrich Chemical Co.) se destilaron al alto vacío y se obtienen a 130°-150° dependiendo del isocianato y almacenados en atmósfera inerte (nitrógeno). El 3.5. diin-1,8-diol se cristalizó de tolueno a 70° y se secó al vacío.

#### 3.2 Síntesis

Reacción de adición para la obtención los uretanos acetilénicos: Ib y Ia

Una mezcla de 6.0 ml. ( $3.42 \times 10^{-2}$  mol) de 3-Butin-1-ol y 17.0 ml. de benceno se adicionó 8.0 ml. ( $4.34 \times 10^{-2}$  mol) de octil-isocianato recientemente destilado, se dejó con agitación magnética durante 24 horas. Después de las cuales se observó que el material fué totalmente consumido. Se mantuvo el sistema en atmósfera de nitrógeno. Después de eliminar el disolvente se obtiene el producto sólido, que se purificó en una mezcla de disolventes hexano-metanol (9:1), se filtró en caliente y por evaporación lenta se obtiene cristales blancos (agujas) (6.57 g) (90%) y punto de fusión constante 25-26°

Por el mismo procedimiento se obtuvo el compuesto Ia.

Datos espectroscópicos de los uretanos acetilénicos Ia y Ib.

Ia. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3320 (C≡CH), 2960 (CH), 1700 (COO), 1390 (NH).  
NMR  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.91 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.2-1.6 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.01 (1H, s, C≡CH)  
2.56 (1H, m, NHC=O), 3.18 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4.80 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{NH}$ )

Análisis elemental para:  $C_9H_{15}O_2N$ : Calc: C, 64.29; H, 8.33; N, 8.33

Enc: C, 64.32; H, 8.36; N, 8.34

Ib. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $cm^{-1}$ ): 3307 ( $C\equiv CH$ ), 2928 (CH), 1700 (COO), 1337 (NH).  
RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.88 (3H, t,  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.29 (10H, s,  $CH_2CH_2$ ), 1.50 (2H, t,  $CH_2CH_2$ ), 2.10 (1H, t,  $C\equiv CH$ ), 2.53 (2H, td,  $CH_2NH$ ), 3.19 (2H, dd,  $CH_2C\equiv CH$ ), 4.18 (2H, t,  $CH_2O$ ), 4.75 (2H, s,  $CH_2NH$ ).

Análisis elemental para:  $C_{26}H_{44}O_4N$ : Calc: C, 69.64; H, 9.82; N, 6.25

Enc: C, 69.86; H, 9.75; N, 6.22

### Reacción de acoplamiento para la obtención del compuesto IIb.

A 2.0 g ( $8.62 \times 10^{-2}$  mol) del compuesto Ib más 0.030 mol de cloruro de cobre (I) en 30 ml. de piridina se burbujeó oxígeno y se dejó con agitación magnética por 24 horas. Se evaporó el disolvente a vacío. El precipitado negro formado se disolvió en una solución de  $HCl:H_2O$  (1:1) hasta disolución completa de las sales de cobre. Se formó un precipitado blanco que se filtró en cuarto oscuro, en ésta solución el precipitado es estable, pero a la menor incidencia de luz adquiere un color rosa tenue. Se secó al vacío. Este precipitado se llevó con una fuerte agitación durante 24 horas en una mezcla de acetona - metanol (1:1) con el objeto de extraer la parte soluble. Se filtró y por evaporación lenta, se obtiene un polvo fino cristalino color lila-azul. El punto de fusión fué de  $150^\circ - 152^\circ$ . Para el compuesto IIa se siguió el mismo procedimiento.

### Datos espectroscópicos de IIa y IIb.

IIa. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $cm^{-1}$ ): 2960 (CH), 2158 ( $-C\equiv C-$ ), 1550 (NH). RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.92 (3H, t,  $CH_3$ ), 1.2-1.6 (8H, m,  $CH_2CH_2$ ), 2.59 (1H, t,  $CH_2NH$ ) 3.15 (4H, dd,  $CH_2C\equiv CH$ ), 4.15 (4H, t,  $CH_2O$ ), 4.80 (2H, s, NH). RMN  $C^{13}$  ( $CDCl_3$ ): 813.6 ( $CH_2CH_2CH_2$ ), 19.7 ( $CH_2C\equiv CH$ ), 23.4 ( $CH_2CH_2CH_2$ ), 31.8 ( $CH_2COO$ ), 60.5 ( $CH_2O$ ), 66.2 ( $CH_2C\equiv C$ ), 73.7 ( $CH_2C\equiv C$ ), 156 (CO).

IIb. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $cm^{-1}$ ): 2930 (CH), 2120 ( $-C\equiv C-$ ), 1510 (NH). RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.89 (6H, t,  $CH_3$ ), 1.27 (19H, s,  $CH_2CH_2$ ), 1.50 (4H, t,  $CH_2CH_2$ ), 2.58 (4H, t,  $CH_2NH$ ), 3.19 (4H, c,  $CH_2C\equiv CH$ ), 4.15 (4H, t,  $CH_2O$ ), 4.72 (1H, t, NH). RMN

$C^{13}(CDCl_3)$ :  $\delta$  -5.0 ( $\underline{C}H_3$ ), 19.6 ( $\underline{C}H_2C\equiv C$ ), 61.2 ( $\underline{C}H_2O$ ), 65.8 ( $\underline{C}H_2C\equiv C$ ), 73.5 ( $\underline{C}H_2C\equiv C$ ), 155.6 ( $\underline{C}O$ ).

### Reacción de adición para el diuretano diacetilénico III

2.0 mol de 3-Butin-1-ol 1.0 mol de hexametilén diisocianato recientemente destilado, en benceno (20.0 ml) se agito magnética durante 18 horas en atmósfera de nitrógeno. El disolvente se destilo al vacío ( $10^{-2}$  torr), precipitan cristales blancos (escamas) (8.75 g) (95%) y punto de fusión constante (72.°).

### Datos espectroscópicos del compuesto III

III IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $cm^{-1}$ ): 3320 ( $C\equiv CH$ ), 2250 ( $-C\equiv C-$ )<sub>2</sub>, 1680 (COO), 1540 (NH). RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.42 (4H, t,  $CH_2CH_2$ ), 1.48 (4H, t,  $CH_2CH_2$ ), 2.01 (2H, t,  $C\equiv CH$ ), 2.52 (4H, td,  $CH_2NH$ ), 3.15 (4H, dd,  $CH_2C\equiv CH$ ), 4.18 (4H, t,  $CH_2O$ ), 4.81 (2H, s, NH).

Análisis elemental para:  $C_{16}H_{24}O_4N_2$ : Calc: C, 64.74; H, 7.53; N, 9.15

Enc: C, 64.74; H, 8.39; N, 8.27

### Reacción de acoplamiento del compuesto III para la preparación de IV.

Para la preparación del compuesto IV se siguió el mismo procedimiento que se utilizó para la obtención de los compuestos tipo II.

### Datos espectroscópicos de IV.

IV. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $cm^{-1}$ ): 3320 ( $C\equiv CH$ ), 2920 (CH), 2250 ( $-C\equiv C-$ )<sub>2</sub>, 1690 (COO), 1540 (NH). RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.35 (s,  $CH_2CH_2$ ), 1.50 (t,  $CH_2CH_2$ ), 2.04 (s,  $C\equiv CH$ ), 2.60 (t,  $CH_2NH$ ), 3.12 (s,  $CH_2C\equiv CH$ ), 4.15 (t,  $CH_2O$ ), 4.71 (s, NH). RMN  $C^{13}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  19.7 ( $\underline{C}H_2C\equiv C$ ), 20.0 ( $\underline{C}H_2CH_2CH_2$ ), 31.8 ( $\underline{C}H_2COO$ ), 61.9 ( $\underline{C}H_2O$ ), 66.2 ( $\underline{C}H_2C\equiv C$ ), 73.7 ( $\underline{C}H_2C\equiv C$ ), 156.0 ( $\underline{C}O$ ).



### Obtención del diol diacetilénico (Producto V)

25.0 ml (3.02 mol) de 3-Butin-1-ol se adicionaron a una mezcla de 1.0 g (0.010 mol) de cloruro de cobre (I) en 100 ml. de piridina, se agitó magnéticamente y se burbujó oxígeno durante 12 hora. Reacción exotérmica. El producto (40.0 g) fué extraído con éter y recristalizado de tolueno, se secó al vacío durante 8 horas, el sólido cristalino incoloro al ser expuesto a la luz adquiere un color rosa-pálido que llega hasta el rojo después de unas horas. (La estructura de este compuesto fué reportado en 1978 por Fisher, Ando y Batchelder).

### Preparación de los diuretanos diacetilénicos aromáticos (compuestos tipo VI)

#### Reacción de adición para VIa.

En 150 ml. de dimetilformamida (DMF) se disolvieron 7.2 g (0.060 mol), de fenil isocianato y 3.0 g (0.021 mol), del diol diacetilénico, se mantuvo con agitación magnética en atmósfera inerte durante 18 horas. Se evaporó el disolvente en atmósfera de nitrógeno y precipitó un sólido cristalino amarillo que se recristalizó de hexano (8.0 g). Para la preparación de los compuestos VIb y VIc se siguió este procedimiento. En el caso del p-nitro fenil isocianato (VIb), al evaporar el disolvente en atmósfera de nitrógeno se obtuvo, un polvo fino de color lila, (10.0 g) (89%) (210°) que se recristalizó de metanol. El metoxi fenil isocianato compuesto VIc se recristalizó de hexano-metanol (9:1) y se obtuvo un sólido cristalino de color rosa pálido (9,0 g) (189°).

#### Datos espectroscópicos. para los compuestos VIa, VIb y VIc.

VIa. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2150 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ )<sub>2</sub>, 1710 (COO), 1540 (NH). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}$ ):  $\delta$  2.67 (2H, t, NH), 3.12 (4H, s,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4.22 (4H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.99 (4H, t, ar.), 7.24 (4H, t, ar), 7.47 (2H, d, ar). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}$ ):  $\delta$  19.1 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 65.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 117.7 (HC-C-C-C-CH), 121.7 (HC-CH-CH), 127.7 (HC-CH-CH), 152.5 (CO)

Análisis elemental para:  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$  Calc: C, 70.17; H, 5.30; N, 7.50  
Enc: C, 70.21; H, 5.32; N, 7.44.

### Preparación de los diésteres diacetilénicos (Método general)

5 ml. ( $3.439 \times 10^{-2}$  mol) del cloruro de adipoiló más 5.3 ml. ( $6.878 \times 10^{-2}$ ) del 3-Butin-1-ol, se mezclan en diclorometano (50 ml) se agitó magnéticamente, se agregó posteriormente trietilamina, hasta la total desaparición de vapores blancos. Se controló por cromatografía en placa fina (CPF) (hexano-metanol 9:1) al evaporarse el disolvente, se formó un precipitado amarillo, que se disolvió en agua, se extrajo con éter. Se secó con sulfato de magnesio y se trató con carbón activado, se filtró y se recuperó el éter por destilación simple. El producto cristalino, en forma de escamas (6.10 g) (90%) se recrystalizó de metanol hasta punto de fusión constante 35-37°. (VII). Todos los compuestos de este tipo fueron sólidos cristalinos incoloros.

### Descripción espectroscópica de los diésteres diacetilénicos de VIIa a VIIe

1 [ 3-Dibutiril] Butano- (1,6) dioato. (VIIc): IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3308 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 2964 (CH), 1733 (COO). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.67 (4H, q,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.01 (1 H, t,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 2.35 (4H, q,  $\text{HC}=\text{CCH}_2$ ), 2.52 (4H, td,  $\text{COCH}_2$ ), 4.18 (4H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Análisis elemental para:  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Calc: C, 67.15; H, 7.28.

Enc: C, 67.20; H, 7.20.

1 [ 3- Dibutiril ] Etano- (1,4)- dioato. (VIIa). IR. (KBr):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3290 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 2950 (CH), 1740 (COO). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.01 (1H, t,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 2.55 (4H, td,  $\text{HC}=\text{CCH}_2$ ), 2.62 (4H, s,  $\text{COCH}_2$ ), 4.21 (4H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Análisis elemental para:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  Calc: C, 64.86; H, 6.30.

Enc: C, 64.51; H, 6.15

1 [ 3- Dibutiril ] Propano- (1,5)- dioato. (VIIb). IR. (líquido):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3308 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 2965 (CH), 1734 (COO). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.04 (1H, t,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 2.35 (4H, t,  $\text{HC}=\text{CCH}_2$ ), 2.48 (4H, td,  $\text{COCH}_2$ ), 4.12 (4H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

1 [ 3- Dibutiril ] Octano- (1,10)- dioato. (VIIId). IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3310 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 2981 (CH), 1731 (COO). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.31 (8H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),

1.62 (4H, t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2.01 (1H, t, C≡CH), 2.33 (4H, t, HC≡CCH<sub>2</sub>), 2.54 (4H, td, COCH<sub>2</sub>), 4.19 (4H, t, OCH<sub>2</sub>).

Análisis elemental para: C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Calc: C, 70.58; H, 8.40

. Enc: C, 70.67; H, 8.50.

1 [ 3- Dibutiril ] Eteno- (1,4)-dioato. (VIIe). IR (KBr): ν máx. (cm<sup>-1</sup>): 3308 (C≡CH), 2965 (CH), 1724 (COO). RMN H<sup>1</sup> (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.03 (1H, t, C≡CH), 2.59 (4H, td, COCH<sub>2</sub>), 4.32 (4H, t, CH<sub>2</sub>O)

Análisis elemental para: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> Calc: C, 65.45; H, 5.45

. Enc: C, 65.60; H, 5.30.

### Preparación de los oligoesterdiacetilénicos (OED). (Método general)

A una solución de cloruro de cobre (I) (3.0 g) (0.030 mol) en una mezcla de disolventes de: dimetil formamida (DMF) (28 ml), piridina (P) (1.0 ml.) y tetrametiletilendiamina (TMEDA) (0.28 ml) se adicionó una solución del producto VIIc (0.008 mol) (2.0 g) en DMF.(1.0 ml). Durante 12 horas se mantuvo el sistema con agitación magnética y se burbujeo oxígeno a temperatura ambiente. La reacción fué ligeramente exotérmica. Se controló por (CPF) (hexano-metanol 9:1). Después de dos horas de reacción se formó un precipitado, que se vertió a una solución de agua-ácido clorhídrico (9:1), se filtró y se lavó varias veces con agua, el precipitado color salmón (6.0 g) (85 %) se cristalizó de metanol hasta punto de fusión constante. 130° (cristales finos coloridos). VIIIc. Para los (OED): VIIIa, VIIIb, VIIId y VIIIe se siguió el mismo procedimiento antes descrito para el tetrámero (VIIIC). Todos estos compuestos fueron fotosensibles, al ser expuestos durante un tiempo prolongado a la luz solar.

### Descripción espectroscópica de los oligoesterdiacetilénicos (OED).

OED VIIIC. IR (KBr): ν máx. (cm<sup>-1</sup>) 2950 (CH), 2390 (C-C-C-C), 1730 (COO). RMN H<sup>1</sup> (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.70 (16H, s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.38 (16H, s, HC≡CCH<sub>2</sub>), 2.61 (16H, t, COCH<sub>2</sub>), 4.18 (20H, t, CH<sub>2</sub>O). <sup>13</sup>C(1H) RMN: δ 19.7 (CH<sub>2</sub>C≡C), 24.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>COO), 61.6 (CH<sub>2</sub>O), 66.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 73.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 172.8 (CO). C<sub>36</sub>H<sub>72</sub>O<sub>16</sub>. Tetrámero.

OED.VIIIa. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2910 (CH), 2400 (C-C-C-C), 1730 (COO) RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.88 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (24H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.49 (12H, t,  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$ ), 2.68 (12H, dd,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.20 (12H, q,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ ) RMN:  $\delta$  2.5 ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.0 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 171.0 ( $\text{CO}$ ).  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{12}$ . Trímero.

OED VIIIId. IR (KBr):  $\nu$  máx. ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2928 (CH), 2359 (C-C-C-C), 1730 (COO). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.30 (40H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.62 (20H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.33 (20H, t,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.52 (20H, t,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.15 (20H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ ) RMN:  $\delta$  19.7 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 65.8 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.0 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 173 ( $\text{CO}$ ).  $\text{C}_{90}\text{H}_{130}\text{O}_{20}$ . Pentámero.

OED VIIIe. IR (KBr):  $\nu$  máx ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2910 (CH), 2460 (C-C-C-C), 1720 (COO), 1630 (C-C). RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.45 (t,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.52 (q,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.27 (tt,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ ) RMN:  $\delta$  19.7 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 33.6 ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 61.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 172.8 ( $\text{CO}$ ).  $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{O}_{48}$ . Hexámero.

### 3.3 Caracterización de materiales.

Determinación del peso molecular promedio.- Se utilizó cromatografía de permeación en gel (GPC). Para los oligoesterdiacetilénicos se prepararon muestras en solución al 0.1% (W/V) de tetrahidrofurano (THF). Cada solución se inyectó a un sistema Millipore Waters 150, usando un flujo de 1 ml/min en columnas de  $\mu$ -estirogel con peso molecular promedio de  $10^4$ - $10^6$  y un estándar de poliestireno (PS) a 35°. En el caso de los di y poliuretanos (compuestos tipo II, IV y VI) se realizó previamente un tratamiento térmico, consistente en mezclar la muestra con irganox 1076 (fenol, de alto peso molecular, el cual inhibe la degradación térmica y oxidación de los uretanos) y tetraclorobenceno como disolvente al 0.1 % (W/V), esta mezcla se mantuvo con agitación magnética, durante 12 horas a 35°.

Difracción de rayos-X.- El patrón de difracción de los polvos policristalinos de las dos series se realizó en un difractómetro de rayos-X marca Siemen's D 500

con radiación de cobre ( $K\alpha_1$ ) de 1.5406 Å. Se barrió una zona angular  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $70^\circ$ .

Tratamiento térmico.- Para este tipo de tratamiento se pesó 40.0 mg. de muestra y se colocó entre dos placas de cuarzo (1 mm. de espesor); las muestras así preparadas se depositaron sobre una parrilla eléctrica y se aumentó la temperatura lentamente de  $0^\circ$  a  $180^\circ$  para los uretanos diacetilénicos y de  $0^\circ$  a  $100^\circ$  para los esteres diacetilénicos. Se registró la temperatura con un termómetro digital (Laberaft, Nist).

Polimerización por radiación u.v., rayos-x y haz de electrones.- Los esteres y uretanos diacetilénicos se colocaron sobre el portamuestras giratorio del equipo de DRX y fueron expuestos al haz durante 15 min.

La irradiación con luz U.V. se realizó con una lámpara de mercurio de presión media (450 W) marca Conrad-Hanovia, sólo se aplicó a los diuretanos alifático, para ello se pesó 1.0 g de muestra que se molió finamente y se dispersó en una solución de agua-metanol (9:1), esta suspensión se introdujo en un tubo de cuarzo y se llevó con agitación e irradiación por períodos de 20 a 120 minutos dependiendo del diuretano tratado.

Los diuretanos aromáticos (2.0 g), fueron radiados con un haz de electrones de para ello se utilizó un acelerador Van de Graaff de 2 MeV; después de la polimerización se vertió el producto en una mezcla de disolventes (hexano-metanol 1:1), y se mantuvo con una fuerte agitación durante 12 horas, con el fin de eliminar la fracción de monómero que no reaccionó; la parte insoluble es considerado el polímero totalmente reticulado. Se filtró y se lavó varias veces con metanol caliente, se secó al vacío, el rendimiento fué en los tres casos del 80%.

Espectroscopía de resonancia Raman (RRE).- Para monitorear las cadenas del oligouretano diacetilénico (OUD), se utilizó un haz Laser de He-Ne a 632 nm.

Las observaciones en el microscopio óptico se llevaron a cabo utilizando un microscopio óptico marca Olympus BHC, ajustado con un plato calentador Leitz.

Los espectros de absorción UV/VIS se obtuvieron con un espectrofotometro Perkin-Elmer 563

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fischer-Jones y se reportan sin corregir. Los resultados del análisis elemental los reporto el Dr. Richard C. Johnson del laboratorio de microanálisis orgánico (Desert Analytics) de Tucson, Arizona.

Los espectros de IR se determinaron en el espectrómetro NICOLET FT-IR5-SX, usando la tecnica de pastilla (solidos) y de solución (liquido)

Los espectros de resonancia RMN<sup>1</sup>H se registraron en un espectrómetro VARIAN GEMINI-200, a 200 MHz en (CDCl<sub>3</sub>) y (DMSO), utilizando como referencia interna el (TMS). El desplazamiento químico  $\delta$  se indica en ppm seguido por las interpretaciones entre paréntesis, hidrógenos para los que se integra, tipo de señal (singulete, s; doblete, d; triplete, t; etc;) y la constante de acoplamiento en Hz. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C, se realizaron en un aparato VARIAN-300 S.

Agradecemos las sugerencias y observaciones aportadas por el personal académico del I. I. M.: al Dr. Juan Manuel Méndez en la espectroscopía de resonancia Raman; a la Ing. Quím. Leticia Baños en los difractogramas de rayos-X; al Quím. Miguel Angel Canseco por los espectros de IR y UV/VIS; a la Quím. Carmen Vásquez por los termogramas; al Ing. Q. Raymundo Suárez Vivas por la cromatografía de permeación en gel

Así mismo a los académicos del I. Q. por los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C; a la M. en C. Isabel Chavez Uribe y especialmente al M. en C. Atilano Gutierrez Carrillo. Así como a los Sres. del taller quienes nos auxiliaron siempre en la parte técnica.

Este trabajo fue parcialmente apoyado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, bajo el contrato No. IN-100492 y en parte por CONACYT, E9108-0540

### **Referencias del capítulo 3**

**Agh-Atabay N. M.**, W. Edward Lindsell, Peter N. Preston and Peter J. Tomb., *Polymer International* **31**, 367-374 (1993)

**Baker** and Gaunt., *Journal of the Chemical Society* **19**, 1949

**Fisher D. A.**, D. J. Ando y D. N. Batchelder, *Acta Cryst.* **B34**, 3799-3801 1978

**Glaser C.** *Chem. Ber.* **2**, 422 (1869)

**Jenkins A. D.** y A. Ledwith. "Reactivity mechanism and structure in polymer chemistry" Ed. Wiley & Sons 1974

**Kuhn H.**, "Progress in the chemistry of organic natural products" Ed. L. Zechmeister, Vol **16** Wien, Springer Verlag 1958

**Klebanskii A. L.**, I. V. Grachev y O. M. Kuznetsova., *Zh Obshch. Khim* **27**, 2977 (1957)

**March Jerry.**, "Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure "John Wiley & Sons, Inc.1992

**Rutherford R. D.**, J. K. Stille, C. Michael Elliott y Verónica R. Reichert., *Macromolecules* **25**, 2294-2306 (1992)

**Weger G.**, *Z. Naturforschg* **24b**, 824-832 (1969)

## Capítulo 4

### Resultados y discusiones

Se prepararon dos series de compuestos para éste estudio, una de monómeros diacetilénicos diuretánicos simétricos y otra de diesteres diacetilénicos.

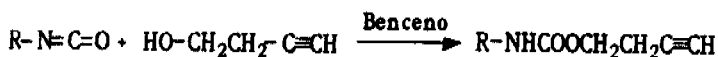
### Monómeros de los Diuretanos Diacetilénicos

Primeramente se describen los monómeros de los diuretanos diacetilénicos (DD) que tienen el siguiente arreglo estructural:  $R-CH_2CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2CH_2-R$  donde: R- OCONHR' y R'- alifáticos o aromáticos. Los alifáticos se obtuvieron en dos pasos: el primero consistió en una reacción de adición y el segundo fué un acoplamiento oxidativo de Glaser (1869). Se realizaron una serie de reacciones de adición de 3-butin-1-ol con el isocianato respectivo (butil, hexametilen, octil, fenil, nitrofenil y metoxifenil) con el fin de obtener los uretanos acetilénicos (UA) en el caso de los alifáticos y los diuretanos diacetilénicos (DUD) para los aromáticos.

Con respecto a los mecanismos de reacción entre un alcohol (3-butin-1-ol) y los isocianatos, se ha observado que dependen sobre todo de la naturaleza de los reactivos y del medio en que se realice la reacción. Baker y Gaunt (1949) sugirieron que la reacción procede a través de un complejo intermediario, formado entre el alcohol y el isocianato, el cual reacciona después con el alcohol en exceso para formar el uretano, éste tipo de mecanismo ha sido observado en algunos casos, pero en otros las alternativas del mecanismo son diversas, porque se ha encontrado que existen efectos debidos a los enlaces con el hidrógeno, así como efectos estéricos dependientes del medio utilizado. Para nuestro propósito decidimos realizar las reacciones en benceno el cual fué el medio que favoreció el rendimiento de la reacción; se eligió trabajar con isocianatos sustituidos, para estudiar el efecto del sustituyente en los diuretano diacetilénicos. Esquema 1



Reacción de adición para los uretanos acetilénicos (UA) Ia y Ib

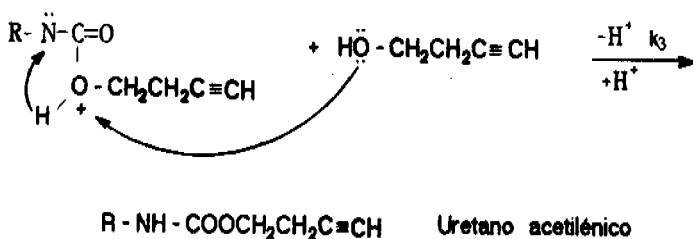
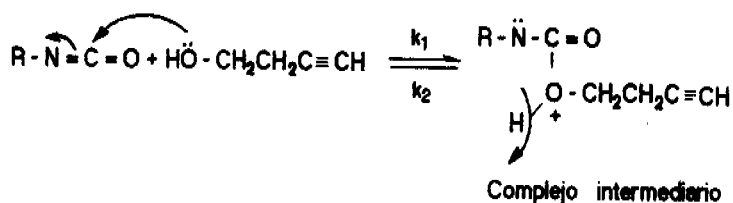


Compuesto tipo I

Ia , R= n- C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Ib , R= n- C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Mecanismo de Reacción para Ia y Ib:

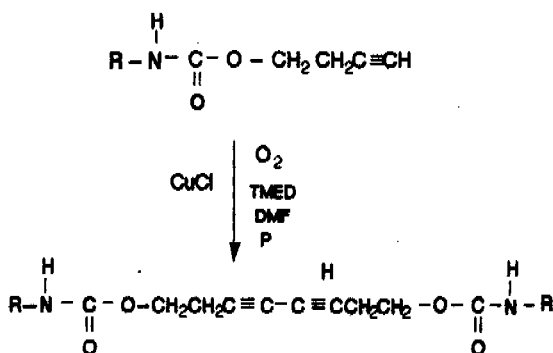


Esquema I

Los uretanos acetilénicos (Ia y Ib) se purificaron (ver parte experimental) y caracterizaron por IR, <sup>1</sup>HRMN y análisis elemental. El análisis elemental correspondió al calculado casi al 100 %, este análisis es indicativo de la pureza de los productos. Los reactivos deben ser extremadamente puros, porque los isocianatos son muy sensibles a la humedad; si existe agua en el seno de la reacción se forma ácido carbámico que por ser inestable se descompone para formar amina y dióxido de carbono, ésta amina reaccionara con el isocianato remanente para formar ureas disubstituidas, por ésta razón es importante

trabajar en atmósfera inerte, para evitar la formación de subproductos. Los productos fueron blancos y totalmente cristalinos. Por <sup>1</sup>HRMN de Ib la señal del protón acetilénico terminal se asignó a 2.01 ppm al igual que las señales correspondientes a los protones del carbon vecino al nitrógeno en 2.58 ppm, apoyando la estructura de Ib, por IR se observa la vibración correspondiente a triple ligadura terminal en 3340, así como en 1700 de los carbonilos y 1510 cm<sup>-1</sup> de NH espectro No. I

El segundo paso fué hacer la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser, consistente en mezclar el uretano acetilénico (Ia y Ib) con una solución de cloruro de cobre (I) en piridina acuosa y oxígeno ésta es una reacción de deshidrogenación intermolecular, a continuación se muestra el esquema II de la reacción:



Compuesto tipo II

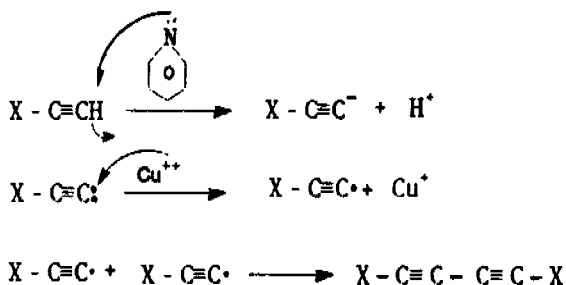
IIa, R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

IIb, R= C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Esquema II

Se ha determinado que es más selectivo el ión cobre (I) que cobre (II), la piridina actúa tanto de ligante como de disolvente; los primeros intentos para explicar el mecanismo de reacción fueron dados por Klebanskii et al. (1957) que implica la formación de radicales-alquinilo como se observa en el esquema III:

Mecanismo de reaccion para IIa y IIb.



Esquema III

donde X = (-R-NH-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), la función del oxígeno es mantener el sistema redox del cobre.

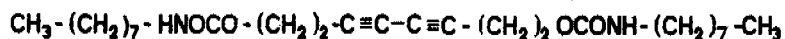
Para mejorar el rendimiento de obtención de los diuretanos diacetilénicos IIa y IIb se siguió una modificación: se utilizó una mezcla de disolventes: tetrametiletilendiamina, dimetilformamida y piridina (Rutherford 1992), la mezcla de reacción obtenida contiene el uretano acetilénico que no reaccionó, el monómero del diuretano diacetilénico formado que es parcialmente soluble en disolventes comunes y una parte del monómero que empieza a reticular formándose el polímero insoluble (ver parte experimental). Los monómeros se separaron decantando, así se eliminó la parte insoluble (polímero), y la parcialmente soluble se trató con una mezcla de metanol-hexano, y se agitó por más de 24 horas lo que permitió que precipitara el uretano acetilénico remanente. El resto de la solución por evaporación lenta formó un precipitado que después cristalizó, son los compuestos tipo II que a la menor incidencia de luz adquieren una coloración rosa para el butil (IIa, R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) y lila -azul para el octil (IIb, R= C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>).

Una de las características espectrales observadas para los dos monómeros de los diuretanos diacetilénicos alifáticos es la ausencia de la señal en 2.01 ppm (<sup>1</sup>HRMN) ver espectros Nos.2 y 3 así como la presencia en <sup>13</sup>CRMN de la señal correspondiente al carbono interno (66ppm) y (76 ppm) para el carbono externo del triple enlace, espectros nos. 4 y 5 así como las señales en -0.58 ppm para

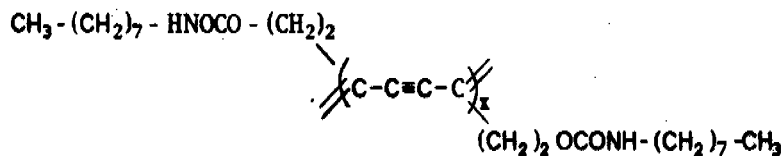
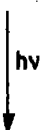
metilo, espectro no. 6; estas señales confirman que la reacción de copulación se llevo a cabo. Asi mismo por IR se apoya la presencia del triple enlace a 2150  $\text{cm}^{-1}$ . (espectros nos. 7 y 8) en general las señales de IR correspondientes a grupos alquino son débiles.

Como ya se mencionó los compuestos IIa y IIb empiezan a reticular por polimerización en estado sólido, es decir por acción de luz solar, entonces para continuar con nuestro estudio se favoreció ésta polimerización sometiendo estos compuestos a diferentes tipos de radiación, como se ve en el esquema IV:

### Reacción de polimerización:



3,5-Octadiinileno dioctil diuretano (IIb)

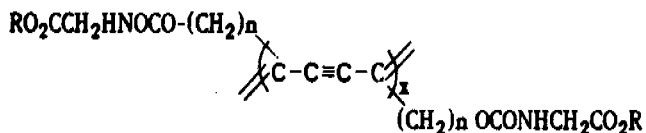


IIbTPM

Esquema IV

Cuando el 3,5-octadiinileno dioctil diuretano (IIb) fue expuesto durante 15 min. a un haz primario de rayos-x para determinar su cristalinidad, cambio bruscamente de color lila-azul a violeta, debido a que se polimeriza durante la radiación, formándose el compuesto (IIbTPM) cuyo difractograma mostró que es un producto altamente cristalino (100 %), espectro no.9 Podemos deducir que el monómero debe ser totalmente cristalino y después da lugar al producto policristalino (IIbTPM). Recientemente Agh-Atabay et al. (1993)

estudiando los compuestos n-butoxicarbonilmetiluretano de polidiacetileno cuya fórmula estructural es:



conocidos como: 3BCMU para  $n=3$ ,  $R=n\text{-C}_4\text{H}_9$  y 4BCMU para  $n=4$ ,  $R=n\text{-C}_4\text{H}_9$  describen sus propiedades solvatocromicas y la determinación de su fórmula estructural que resultan semejantes a las del compuestos IIbTPM, pero en nuestro caso el polímero (IIbTPM) es totalmente insoluble en disolventes comunes ( $\text{CDCl}_3$ , DMF, DMSO), entonces decidimos, trabajar con la fracción que fué parcialmente soluble y que fué caracterizada como el precursor polimérico. Cabe mencionar aquí, que en todos los compuestos preparados, se caracterizó al precursor polimérico, es decir, la especie formada antes de que se de totalmente la polimerización en fase sólida.

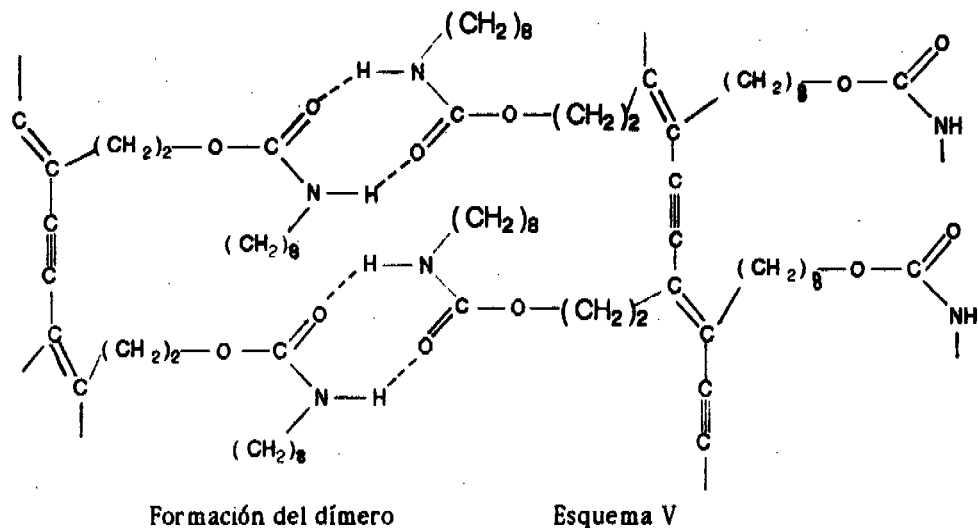
Esta muestra fué tratada térmicamente, para ello se colocó (0.5 g) entre dos placas de cuarzo y se calentó lentamente desde  $0^\circ$  hasta  $140^\circ$  se observó un cambio de color de violeta a rojo y luego al ser enfriado recupera su color inicial (violeta) esto es un cambio termocrómico reversible; después se observó que sí se calienta a  $180^\circ$  conserva el color rojo. Igualmente sucede si se mantiene el calentamiento durante un tiempo prolongado.

Los cambios de color en moléculas orgánicas siempre han estado relacionadas con cambios estructurales, atribuidos a cambios de conformación, que alteran la conjugación efectiva del sistema, y dan lugar a fenómenos como el termocromismo. Por lo anteriormente mencionado suponemos que sucede un cambio estructural en la molécula del compuesto (IIbTPM). Para monitorear su comportamiento el precursor polimérico (IIbTPM) fué radiado con una lámpara de luz UV durante 30 min., se observó cambio de color (de rosa-lila a rojo), el espectro de IR (no.10) de este compuesto muestra una señal a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  que indica la formación de enlaces dobles, ésta señal no aparece en el monómero (espectro no.11) lo cual quiere decir que la combinación de calentamiento seguida por la radiación favorece la polimerización en estado sólido de ésta muestra

Cuando la muestra IIb (monómero) fué radiada con un haz de electrones de 2 MeV, se descompone adquiriendo un color oscuro.

Tratamos de ver en que rangos de longitud de onda absorben tanto el monómero como el precursor polímero. El espectro de absorción (no.12) del monómero difiere marcadamente del precursor polimérico, el primero absorbe en la región de 200 a 300 nm señal aguda, mientras que el precursor polimérico presentó un ensanchamiento de banda de 400 a 550 nm. este ensanchamiento no es común. Para tratar de explicarlo se calculó la magnitud de la frecuencia a 480 nm. este valor fué de  $10^{14} \text{ seg}^{-1}$ , este valor es altísimo y significa, que probablemente la molécula presenta diversos estados excitados de rotación y oscilación con energías muy similares, debidos a que probablemente, el sistema del compuesto IIbTPM se encuentra excitado electrónicamente, esto implica que existe desacoplamiento de spin. Tomando en cuenta los resultados anteriores, se determinó el valor de  $\chi^3$  (susceptibilidad óptica no lineal) y fué del orden de  $10^{-9} - 10^{-11}$  esu.

Sugerimos una estructura probable para el polímero diuretánico IIbTPM considerando la estructura base del monómero (IIb); la formación del dímero sucede a través de la formación de puentes de hidrógeno, como se observa en el esquema V (un plano).



Como puede verse existe formación de planos conforme se van entrelazando las cadenas del diacetileno; entre estos planos existen fuertes repulsiones debidas a las electronegatividades de los átomos de oxígeno y nitrógeno, que repercuten en la planaridad de la molécula, y da como consecuencia una alta deslocalización electrónica, este puede ser también el motivo por el que presenta una banda de absorción tan ancha (400 a 540 nm.) (esp. no.12) Se pensó en que la longitud de la cadena de metilenos influyera sobre este efecto y para corroborarlo se preparó el 3,5-octadiinileno dibutil diuretano compuesto IIa.

Este monómero (IIa) también resulto ser fotosensible a la luz solar y cristalino (espectro no.13), aunque su cristalinidad no es del 100 %, porque los picos de difracción aparecen sobre una base amorfa; se decidió observarlo en el microscopio óptico de luz polarizada y efectivamente exhibe ciertas zonas amorfas. Después se calentó lentamente de 0° a 180°, pero no hubo cambio de color, esto significa que al calentar no se ve afectada la planaridad de la estructura, porque al ser más corta la cadena de metilenos el movimiento es casi nulo, y no provoca alteración alguna en la conjugación total del sistema.

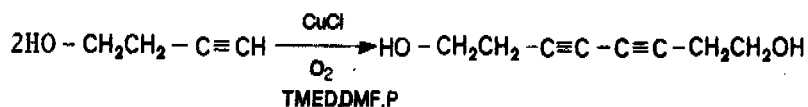
Entonces se pesó 1.0 g. de los microcristales del compuesto IIa y fué suspendido en una solución de agua-propanol (15:1) dentro de un tubo de cuarzo de 2.0 cm de ancho, con agitación magnética y fué radiado por luz UV a 150° por 80 min., el producto presentó un intenso color rojo ladrillo, el espectro (no.14) de IR, antes de ser radiado mostro una señal entre 2100 y 2200  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de triple ligadura  $\text{-(C}\equiv\text{C)-}_2$ , después de la radiación el espectro (no.15) de IR muestra la señal mejor definida y con un ligero cambio a 2158  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que se formó el compuesto IIa. En cambio al ser radiado con un haz de electrones, adquirió un color oscuro. A la fracción soluble ( $\text{CCl}_4$ ) del monómero IIa se le determinó su espectro de absorción (espectro no.16), y absorbe también en la región UV (200-300 nm); del precursor polimerico IIaTPM no se consiguió su espectro porque es menos soluble. Se determinó el peso molecular promedio por CPG de IIaTPM y IIbTPM (se trabajo con la fracción soluble). El butil (IIaTPM) reportó PM de 1,116 y el octil (IIbTPM) de 2,604 g/mol. Esta técnica da una estimación de la determinación de P. M. promedio, pero en el contexto no debe considerarse con mucha exactitud (T. O., comunicación privada).

Por los estudios que se hicieron al precursor (IIaTPM) pensamos que es posible que exista la formación de una fase polimórfica que en este caso sea la causante de los cambios de color, para confirmarlo se continuará su estudio.

### Monómeros de los Diuretanos Diacetilénicos Aromáticos.

Para continuar este estudio se prepararon tres monómeros de diuretanos diacetilénicos donde R' = fenilo, nitro fenil y metoxi fenil; la secuencia de reacciones para la obtención de los compuestos antes mencionados fue la siguiente: se preparó primero el diol diacetilénico por el acoplamiento oxidativo de 3-butin-1-ol, como se puede ver:

Reacción de obtención del diol diacetilénico:

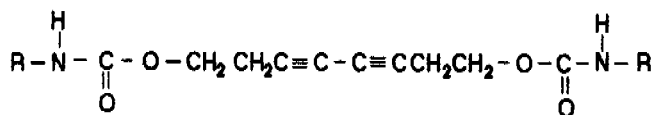
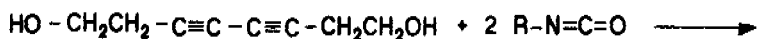


3,5-Octadiino-1,8-diol


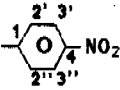
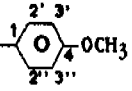
Compuesto tipo V

El 3,5-octadiino-1,8-diol recientemente preparado es un producto cristalino incoloro que al ser expuesto a la luz solar adquiere rápidamente un color rosa tenue, esta coloración es debida a la presencia de pequeñas trazas de polímero; si se mantiene expuesto durante un tiempo prolongado alcanza un color rojo profundo y se vuelve insoluble e infusible. La fórmula estructural del monocristal (compuesto tipo V) fué determinada por Fisher et al. en 1978. Puede decirse que éste producto en sí mismo presenta polimerización en estado sólido, debido a ello se llevó a cabo la reacción del isocianato aromático correspondiente y el diol recientemente preparado, para evitar su reticulación. El siguiente paso fué la reacción de adición para la obtención de los diuretanos diacetilénicos aromáticos (compuesto tipo VI) a continuación se presenta la reacción:





Compuesto tipo VI

- (VI)a. R' = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  3,5-octadiinileno-difenil-diuretano (amarillo)
- (VI)b. R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N  3,5-octadiinileno-4-dinitro difenil diuretano (lila)
- (VI)c. R' = C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O  3,5-octadiinileno-4-dimetoxi difenil difenil diuretano (rosa)

Esquema VI

El compuesto VIa fué un sólido amarillo que se recristalizó de hexano, los compuestos VIb y VIc se obtienen como polvos policristalinos de color lila y rosa respectivamente. Existe un efecto que se ésta observando en el caso del anillo aromático que no ésta sustituido (VIa), porque el color amarillo que presenta se aleja del rojo que alcanza el diol diacetilénico (V); este efecto es debido a la planaridad que presenta el anillo aromático con respecto a la estructura total del sistema, es probable que en este caso, se tenga un sistema no coplanar, y podemos decir que el sustituyente si afecto la estructura

original del compuesto V. Cuando se tiene el anillo aromático con un grupo aceptor de electrones como es el caso del 4-nitro fenil (VIb) el efecto inductivo, hace que el hidrógeno que se encuentra formando los planos entre las cadenas, sea deficiente en electrones (hidrógenos más ácidos), y debilita el puente de hidrógeno, pero sin alterar la planaridad del sistema, algo semejante sucede con el aromático que tiene un grupo donador de electrones (VIc), el efecto inductivo es mayor y el puente de hidrógeno se favorece sin modificar la planaridad de la molécula.

Como puede verse por los espectros de  $^1\text{HRMN}$  los tres compuestos VIa (espectro no. 17), VIb (espectro no. 18) y VIc (espectro no. 19) son similares; solo las señales que corresponden a los protones del anillo aromático se ven afectadas. En el caso del 4-nitro fenil (compuesto VIb) se observan corridas a menor campo. En la tabla no.1 se muestra la asignación espectral para los tres aromáticos:

Tabla 1

Asignación espectral  $^1\text{HRMN}$  VIa, VIb y VIc

( $\text{CDCl}_3$ ), 200 MHz.

Protones Num	VIa	VIb	VIc
H <sub>2</sub> y H <sub>7</sub>	2.67 (t)	2.61 (t)	2.67 (t)
H <sub>1</sub> y H <sub>8</sub>	4.67 (t)	4.30 (t)	4.22 (t)
2H <sub>1</sub> '	6.99 (t)	7.50 (s)	6.85 (t)
2H <sub>2</sub> ' y 2H <sub>2</sub> ''	7.24 (t)	8.12 (d)	7.36 (t)
2H <sub>3</sub> ' y 2H <sub>3</sub> ''	7.47 (d)		
t (triplete)	d (doblete)		

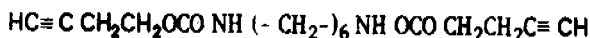
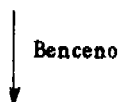
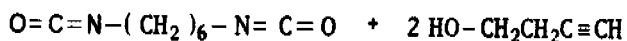
Se confirmó la estructura del monómero VIa por  $^{13}\text{CRMN}$  la presencia de las señales correspondientes al carbón interno ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ) en 65.6 ppm y 73.4 ppm para el carbón externo ( $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$ ) de la triple ligadura. El  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$  del aromático se asignó a 117.7 ppm, a 121.7 ppm el  $\text{C}_4$ , para el  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_5$  127.7 ppm y 138.0 para el  $\text{C}_1$  (espectros no.20 y 20a).

Antes de ser irradiados con luz UV el IR del compuesto VIa, (espectros nos. 21 y 21a) muestra dos señales en 2190 y 2150  $\text{cm}^{-1}$  de triple enlace diacetilénico ( $\text{C}\equiv\text{C}\rightarrow_2$ ), después de la irradiación estas señales se ven modificadas corriéndose a frecuencias más bajas, lo que significa que el monómero está polimerizando en estado sólido (espectro no.22) El compuesto VIc también mostró una doble señal antes (espectro no. 23) y después (espectro no.24) de ser irradiado en la misma posición (2180 y 2150  $\text{cm}^{-1}$ ); es interesante señalar que para el monómero VIb, antes y después de la irradiación por UV solo se observó una señal en 2100  $\text{cm}^{-1}$  asignada al triple enlace diacetilénico (espectro no.25). Los tres monómeros aromáticos fueron radiados por una fuente de electrones de 2 MeV; antes de ser radiados son totalmente cristalinos (ver difractogramas 26, 27 y 28), pero después (difractogramas 29, 30 y 31) los picos de difracción aparecen sobre una zona amorfa, además hay picos que se acortan y otros se afinan, esto puede deberse a que exista orientación preferencial de los cristalitas y debido a ello algunos planos se ven favorecidos; pero la desaparición de algunos picos y la presencia de otros nuevos esta indicando que la estructura se ve alterada, esto puede deberse a la presencia de nuevas fases. Estos compuestos no fueron estudiados en estado fundido porque presentan altos puntos de fusión arriba de 200°C donde empieza su descomposición térmica. El termograma (no.32) del metoxi fenil (VIc) mostró la temperatura de 189.13° a la que inicio la pérdida de peso de la muestra, en el caso de nitro fenil (VIb) la pérdida de peso inicia a 207.53° como puede verse en el termograma (no.33). Podemos decir que los monómeros aromáticos no presentaron termocrómismo, sin embargo forman otras fases como pudo apreciarse por DRX.

El peso molecular promedio para el VIa fué de  $8 \times 10^3$ ; para VIb de  $6 \times 10^3$  y el VIc reporto  $4 \times 10^3$  por CPG. (T.O. comunicación privada). Se piensa continuar preparando monómeros diacetilénicos que contengan el grupo:  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  donde R- aromático. Y se estudiarán sus propiedades de polimerización en estado fundido.

## Preparación del Oligouretano Diacetilénico (OUD)

Para la obtención del oligouretano diacetilénico se siguió el mismo procedimiento aplicado para obtener los uretanos acetilénicos alifáticos, pero en este caso se llegó al diuretano diacetilénico en un solo paso porque se parte del 1,6-hexametilen diisocianato como puede verse (esquema VII):

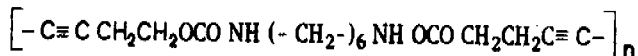
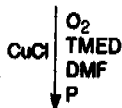
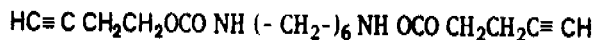


1,6-hexametilen dimetilen diuretano diacetilénico

Compuesto tipo III

Esquema VII

Este compuesto es blanco y totalmente cristalino se caracterizó por IR, <sup>1</sup>HRMN y análisis elemental. Una característica fundamental observada para el compuesto III es la presencia de la señal en 2.01 ppm (<sup>1</sup>HRMN) asignada al protón del carbón acetilénico terminal. Este compuesto se sometió a un acoplamiento oxidativo, bajo las mismas condiciones que se trataron los anteriores diuretanos alifáticos (ver esquema II), de esta manera se preparó el compuesto tipo IV, como puede verse en el esquema VIII:



### Oligouretano diacetilénico (OUD)

Compuesto tipo IV

Esquema VIII

Son de señalar las diferencias observadas por  $^1\text{H}$  NMR entre el 1,6 hexametilen diuretano, compuesto III (espectro no.34) y el OUD, compuesto IV (espectro no.35); el oligomero presenta un abatimiento en la altura de las señales y valores mas altos para las constantes de integración, se dedujo que se van adicionando las unidades monómericas. Por IR (espectro 36) se observó la triple ligadura del carbón acetilénico a 2150 y 2100  $\text{cm}^{-1}$ . La estructura se confirmó por  $^{13}\text{C}$  NMR (espectro no.37) por la presencia de las señales correspondientes al carbón interno ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ) en 66.2 ppm y al carbon externo ( $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$ ) en 73.7 ppm. El peso molecular promedio determinado para el oligouretano por CPG fué de  $1 \times 10^3$  (T.O. comunicación privada) en comparación con el calculado para el diuretano diacetilénico que es de 300 g/mol este hecho confirma el argumento de que se va adicionando el monómero hasta formar un trímero. Este oligomero también es estable en solución, pero a la menor incidencia de luz adquiere un color rosa tenue, por la presencia de pequeñas trazas de polímero.

Se observó su comportamiento al ser expuesto a un haz de rayos-x durante 15 min., la muestra cambio rápidamente. durante los primeros minutos de exposición, a un color vino intenso, lo que significa que está polimerizando, su difractograma (no 38) indica que es totalmente cristalino. Entonces se pesó 0.5 g de OUD antes de ser totalmente reticulado, es decir los cristalititos de color

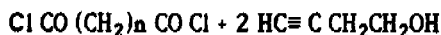
rosa tenue y se calentó lentamente de 0° a 180°, la muestra fundió a 180° formando una película color anaranjada, la descomposición térmica tuvo lugar arriba de 190°. Podemos decir que presentó un cambio termocrómico (rosa-anaranjado) irreversible.

Se observó en estado fundido (180°) por microscopio óptico de luz polarizada y se vió que el polímero fue amorfo. Sin embargo, si después de ser fundido (180°) se enfría, cristaliza nuevamente conservando el color anaranjado. Se determinó la longitud de onda a la que absorbe (espectro no.39) de la fracción soluble del polímero (cristalitos color rosa tenue) y mostró una banda ancha de 30 nm. con un máximo en 318 nm.

Tomando en cuenta el comportamiento del OUD se decidió trabajar con espectroscopia de resonancia Raman (RRS) para monitorear las frecuencias de vibración del doble y triple enlace, porque se consideró que el compuesto IV tiene una estructura muy similar a la del polímero IIbTPM. El espectro de Raman (no.40) detectó dos bandas de dispersión intensas en 2090 y 1480  $\text{cm}^{-1}$  debido a la frecuencia de vibración del triple enlace  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_2$  y doble enlace  $\nu(\text{C}=\text{C})$  respectivamente, lo que permite confirmar que se está llevando a cabo la polimerización en estado sólido del OUD. Se continuará su estudio para encontrar las condiciones óptimas para formar películas transparentes coloridas con el objeto de medir propiedades físicas, químicas y mecánicas.

## Monómeros de los Diesteres Diacetilénicos (DD)

La segunda serie que se preparó para continuar este estudio fueron los diesteres diacetilénicos que tienen el sistema estructural:  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  donde R =  $(-\text{CH}_2-)$  y n= 2, 3, 4, 8 ó R =  $(-\text{CH}-\text{CH}-)$ . Para ello se siguió el procedimiento de Schotten-Baumann para obtener primero los diesteres diacetilénicos y luego utilizamos el método de acoplamiento oxidativo para formar los poliacetilenos conjugados. El método de Schotten-Baumann consiste en tratar el dihaluro del ácido respectivo (succínico, glutárico, adípico, sebácico y fumárico) con el alcohol (3-butin-1-ol) y trietilamina en diclorometano como disolvente, como se observa es una reacción de esterificación esquema.IX



Diester Diacetilénico	Compuesto tipo VII
VIIa,	n = 2
VIIb,	n = 3
VIIc,	n = 4
VIIId,	n = 8
VIIe,	n = R = $(-\text{CH}-\text{CH}-)$

### Esquema IX

Todos los diesteres diacetilénicos fueron sólidos blancos a excepción del compuesto VIIb, que fue líquido. Los sólidos se purificaron por cristalización en diversas mezclas de disolventes hasta obtener cristales de bajo punto de fusión; el líquido se purificó por destilación fraccionada a presión reducida y se

determinó su viscosidad intrínseca. Los resultados de sus propiedades físicas y análisis elemental se dan en la tabla 1:

Tabla 1  
Análisis elemental y características físicas de los diésteres diacetilénicos

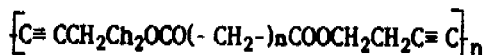
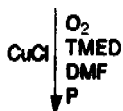
R	P. F. (° C)	S (δ)	C. Cris.	C (%)		Elem. H (%)	
				Calc.	Enc.	Calc	Enc.
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	36	Me/He	Agujas	64.86	64.51	6.30	6.15
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>			Líquido*				
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	40	Me/AcEt	Laminas	67.15	67.21	7.28	7.20
(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	62	Me/He	Laminas	70.58	70.67	8.40	8.50
(CH=CH)	81	Me/AcEt	MicroCris	65.45	65.60	5.45	5.30

S: solubilidad. C. Cris.: configuración cristalográfica. Anal. Elem. análisis elemental. \*Se midió la viscosidad intrínseca ( $\eta = 0.113$ ) del líquido usando como estándar una mezcla de tetracloroetano:fenol (60:40) a 30° usando un viscosímetro tipo Ubbelohde.

Se caracterizaron por IR y <sup>1</sup>H NMR. En el apéndice se muestran los espectros para cada muestra. Puede observarse la señal en 2.01 ppm (<sup>1</sup>H NMR) asignada al protón del carbono acetilénico terminal, así como la vibración en 3320 cm<sup>-1</sup> por IR correspondiente a la triple ligadura terminal, estas señales se observan en las cinco muestras. Una vez caracterizados los diésteres diacetilénicos, se aprovechó una de las propiedades más útiles que presentan los acetilenos terminales, que es su habilidad para acoplarse bajo condiciones muy suaves para formar polidiacetilenos conjugados. Para ello, los diésteres diacetilénicos se trataron con cantidades catalíticas de sales de cobre (I) en una mezcla de disolventes como se ve a continuación:



Reacción de acoplamiento oxidativo:



Oligoester diacetilénico (OED)

Compuestos tipo VIII

VIIIa, n - 2

VIIIb, n - 3

VIIIc, n - 4

VIIIId, n - 8

VIIIe, R = (-CH-CH-)

Esquema X

Todos los compuestos recientemente preparados fueron polvos policristalinos incoloros, pero durante el proceso de separación adquieren colores tales como: lila (n-2), naranja (n-3), salmón (n-4 y n-8) y café (CH-CH), esto significa que al permanecer bajo la luz solar, se inicia el proceso de polimerización en estado sólido. Se caracterizaron por IR, <sup>1</sup>H NMR y para confirmar la estructura de cada uno se estudiaron los espectros (apéndice ) de <sup>13</sup>C NMR, las señales asignadas pueden verse en la tabla 2.

Tabla 2  
 $^{13}\text{C}$  NMR Asignación espectral para compuestos tipo VIII  
 ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMF}$ )

Asignado	VIIIa	VIIIb	VIIIc	VIII d
$\text{CO}$	171.0	172.8	173.0	172.0
$\text{C-C}$	_____	128.3	126.5	_____
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$	73.2	73.4	73.0	79.9
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$	66.0	66.4	66.0	69.9
$\text{CH}_2\text{OCO}$	61.0	61.6	61.0	61.9
$\text{CH}_2\text{NH}$	31.5	33.6	34.0	32.9
$\text{CH}_2\text{CH}_2$	28.9	24.2	24.2	_____
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	_____	_____	28.8	_____
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$	19.5	19.7	19.7	19.8
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	_____	_____	_____	18.8

Estos espectros se tomaron de la fracción soluble de los polímero, es decir, corresponden a los precursores de los mismos. Los compuestos VIIIb y VIIIc del esquema No. X fueron parcialmente solubles en disolventes orgánicos comunes y de esta manera fue posible obtener su espectro. Así mismo se determinó el peso molecular promedio del precursor polimérico por CPG; para ello, cada muestra se disolvió en una mezcla de disolventes de fenol-tetracloroetano (60:40). Los resultados de PM así como sus características físicas se dan en la tabla 3. El patrón de difracción de rayo-x de los policristales coloridos (espectro no.41) mostró que los poliésteres fueron parcialmente cristalinos. Cuando n es menor el polímero tiene mayor cristalinidad excepto en el caso del polifumarato que tiene el grupo vinileno ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), la cristalinidad es baja.

Tabla 3

Peso molecular y características físicas del precursor polimérico

R -	P. F. (°)	Solubilidad Fenol/TCE	PM (CPG)	Color
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	75	Si	665	lila
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		Si	3072	naranja
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	180	Si	1252	salmon
(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	110	Si	1558	salmon
(CH-CH)	125	Si	1319	café

En <sup>1</sup>H NMR se observó que la fracción del polímero presenta un ensanchamiento de bandas, así como la desaparición de la señal en 2.01 del proton acetilénico; al calcular el número de protones bajo la curva de integración, este correspondió con el peso molecular promedio. Esto dió la pauta para proponer que las unidades de cada uno de los diesteres diacetilénicos se van adicionando para formar unidades de oligoesteres diacetilénicos (OED), podemos decir, que la fracción soluble ésta formada por oligomeros, mientras que la porción insoluble es el polímero que reticula ordenadamente (cross-polymerization) volviéndose totalmente insoluble.

Como ej. a continuación se presenta la asignación espectral por <sup>1</sup>H NMR para el oligoester diacetilénico con n=2 (VIIIa) y el número de protones que se asignaron en total, que fué de 44H como se ve en la tabla 4:

Tabla 4

δ (ppm)	No. Protones	Asignados
4.20	12 H	CH <sub>2</sub> O
2.68	10 H	CH <sub>2</sub> CO
2.49	10 H	CH <sub>2</sub> C≡C
1.28	<u>12 H</u>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2x3</sub>
	44 H	

El número de protones para un trímero sería de 44 ya que la fórmula molecular para una unidad es de:  $C_{12}H_{14}O_4$  y para tres unidades tenemos una fórmula molecular de:  $C_{36}H_{42}O_{12}$ . El peso molecular de 3 unidades es de 666 g/mol (teórico), por CGP se tienen 665 g/mol, por lo que concluimos que para  $n=2$  se caracterizó un trímero. De manera similar se calculó para los precursores de VIIIc, VIIId y VIIIe. Se determinó que VIIIc es un tetrámero, VIIId un pentámero y IIe un hexámero. Los diesteres dicetilénicos no fueron radiados ni tratados térmicamente. Sin embargo al ser también fotosensibles tiene posibilidades de ser aplicados en el área de estudio referente a polímeros con aplicaciones fotónicas. En el futuro se buscará aumentar el peso molecular de los precursores poliméricos reportados en este trabajo.

## CONCLUSIONES

La estructura de los monómero se confirmó por IR, NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Estos compuestos son fotosensibles, cuando son expuestos a la luz solar desarrollan colores. Los diacetilenos que dan lugar al polidiacetileno correspondiente se convierten en polímeros insolubles en disolventes orgánicos comunes, debido a ello nos abocamos a estudiar los precursores poliméricos.

Los uretanos alifáticos son sumamente sensibles, ya que adquieren el color, durante su preparación, se mantienen estables en solución pero a la menor incidencia de luz adquieren color. El cambio de color corresponde a la región del UV de 200 a 300 nm y la región del visible (400-800 nm).

La diferencia de color entre alifáticos y aromáticos no puede ser atribuido a la extensión del sistema de conjugación, ya que el grupo diacetilénico se encuentra separado de los aromáticos por los grupos  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ , y se atribuye a que los grupos aromáticos contribuyen de alguna manera para conservar la planaridad de la molécula.

El fenil diacetileno (VIa) y nitro fenil diacetileno (VIb) dieron el mismo color al ser radiado con un haz de electrones, mientras que el metoxi fenil diacetileno (VIc) dió un color diferente.

El dioctil diisocianato formó un sólido lila-azul, sin embargo al fundirlo y exponerlo a irradiación (UV) adquirió un color rojo, por lo tanto el efecto de resonancia del anillo aromático no es el factor que está determinando los cambios de color, sino la planaridad que presenta la molécula de acuerdo al grupo sustituyente. La mayor tendencia a polimerizar del octil (IIbTPM) comparada con la del butil (IIbTPM) se atribuye a que posiblemente exista un mejor empaquetamiento de las cadenas largas, la cual favorece la TPM que se conoce para muchos polidialcadienos.

Los polidiacetilenos obtenidos a partir de los precursores caracterizados, llegan a formar polímeros insolubles, debido a que reticulan totalmente por la reacción entre dobles y triples enlaces, a pesar de que las cadenas del grupo

diacetilénico son muy rígidas, por lo tanto en este estado no son aplicables en óptica.

Se intento la polimerización en estado fundido pero ésta no fué del todo satisfactoria y solo polimerizan topoquímicamente.

Los diacetilenos aromáticos tienen altos puntos de fusión y son técnicamente difíciles de polimerizar en estado fundido, porque cerca del punto de fusión inicia su descomposición térmica.

Los diacetilenos alifáticos se funden sin descomponerse pero no se observó polimerización. Entonces fueron calentados y después irradiados; el n-butil no polimerizó, pero el octil isocianato si polimerizó en estado fundido, observándose la formación del polímero (película roja). En el caso del octil al calentar a 130°-140° (20 min.) se observó la formación del enlace (-CH-CH-); en el espectro de IR puede verse la señal correspondiente a 1620 cm<sup>-1</sup> lo cual indica que la polimerización en fase sólida se llevó a cabo. Pero al fundirla la película formada fué opaca debido a que está formada por agregados policristalinos.

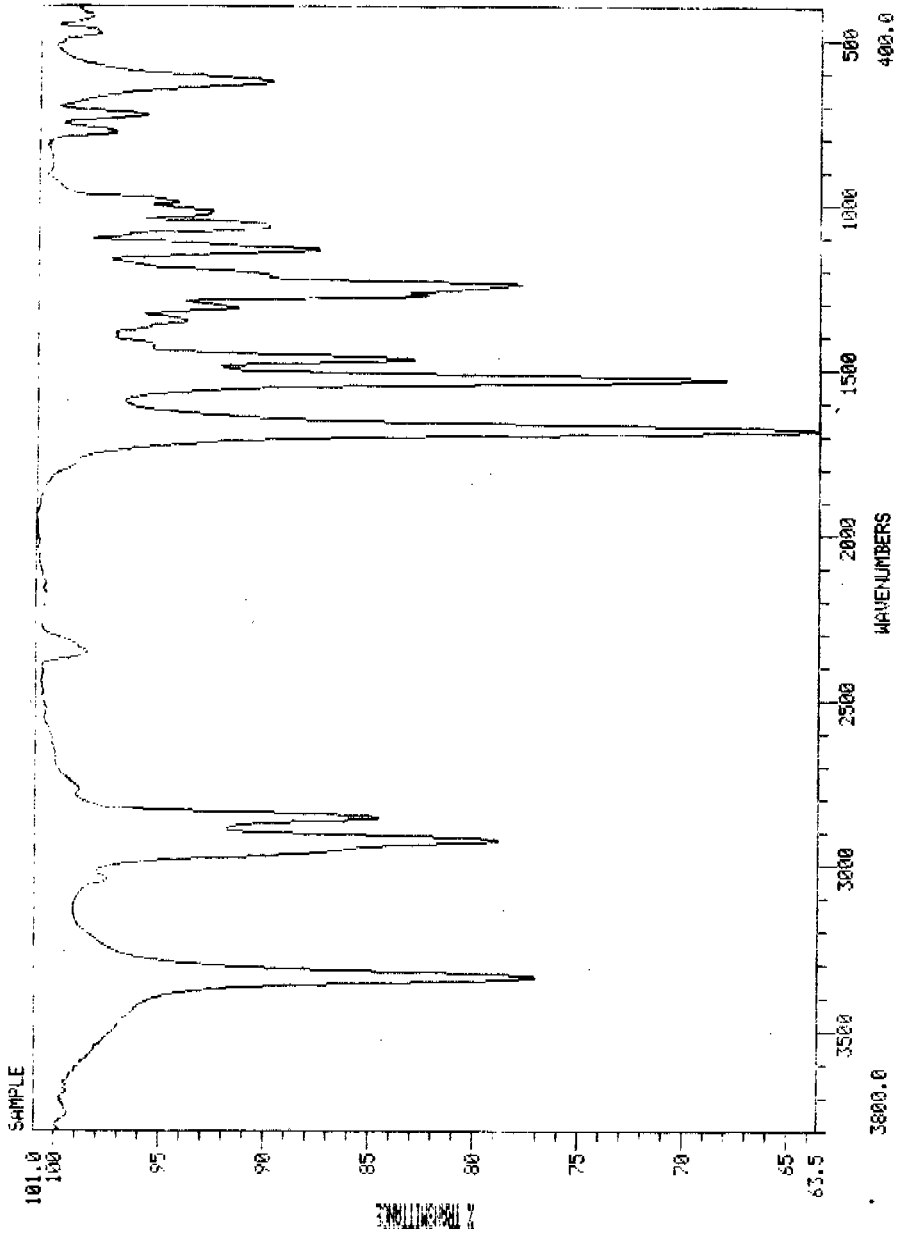
En el caso del poliuretano polidiacetilénico (compuesto tipo IV) fue altamente cristalino y de solubilidad parcial pero sumamente fotosensible, adquirió un color rosa-rojo con luz solar, lo cual significa un alto grado de reticulación en fase sólida. Se caracterizó el precursor polimérico del mismo, como un oligouretano diacetilénico (OUD). El tratamiento térmico presentó características termocromicas semejantes a las del compuesto IIbTPM, al formar en estado fundido una película anaranjada.

Los diesteres diacetilénicos fueron caracterizados como oligoesteres, pero no fueron sometidos a ningún tratamiento térmico. Se piensa continuar su estudio.

Los objetivos alcanzados en este trabajo fueron:

1. Sintetizar nuevos monómeros diacetilénicos que polimerizan en fase sólida.
2. Caracterización de los mismos por métodos espectroscópicos.
3. Estudiar su posibilidad de polimerización en estado fundido.

ESPECTRO 1

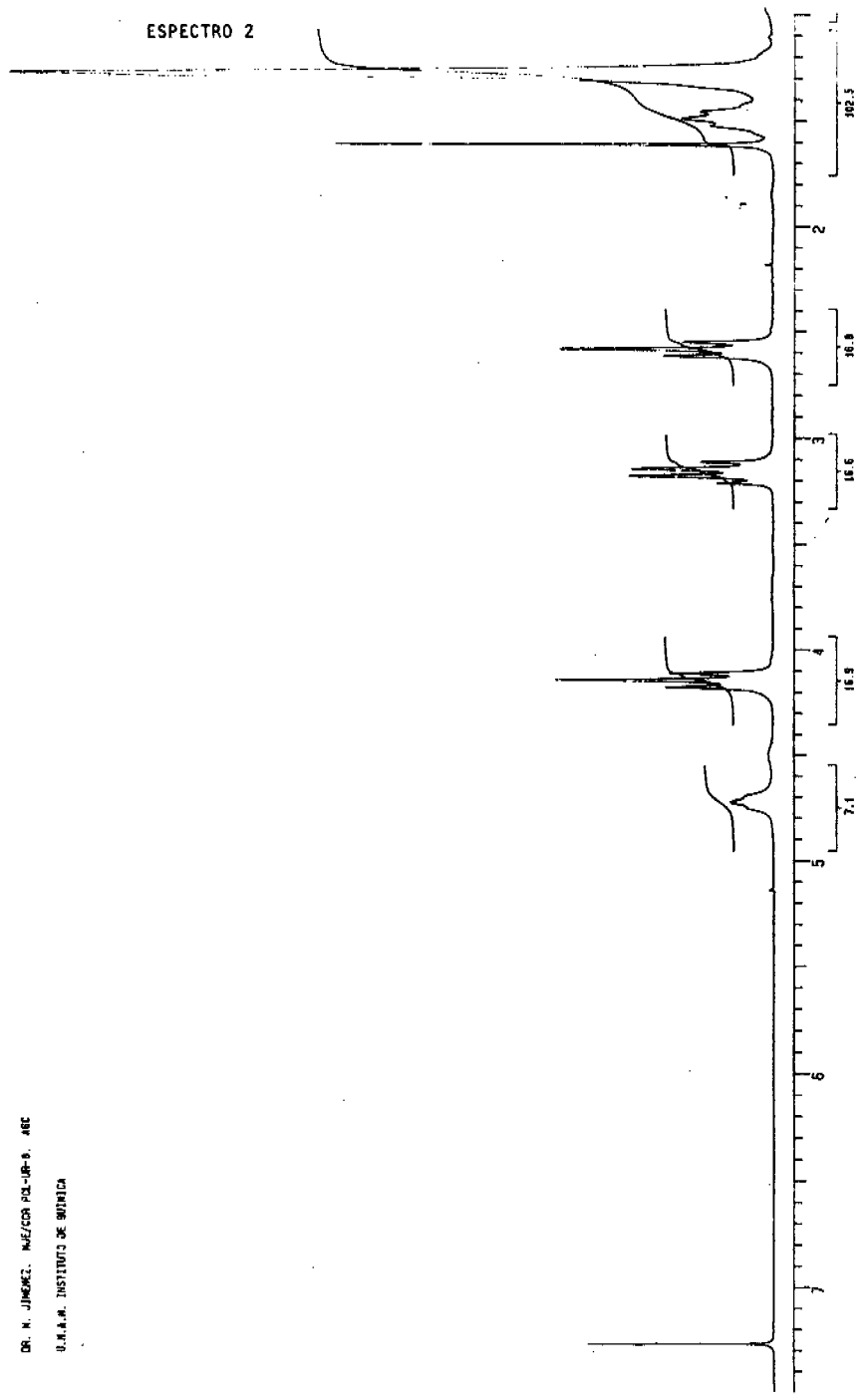


MUESTRA EN KBr.  
V POL IR.  
SCANS: 32 RES: 4.0 TIME: 03/26/ 10:20:17

Nicolet Instrument  
Corporation

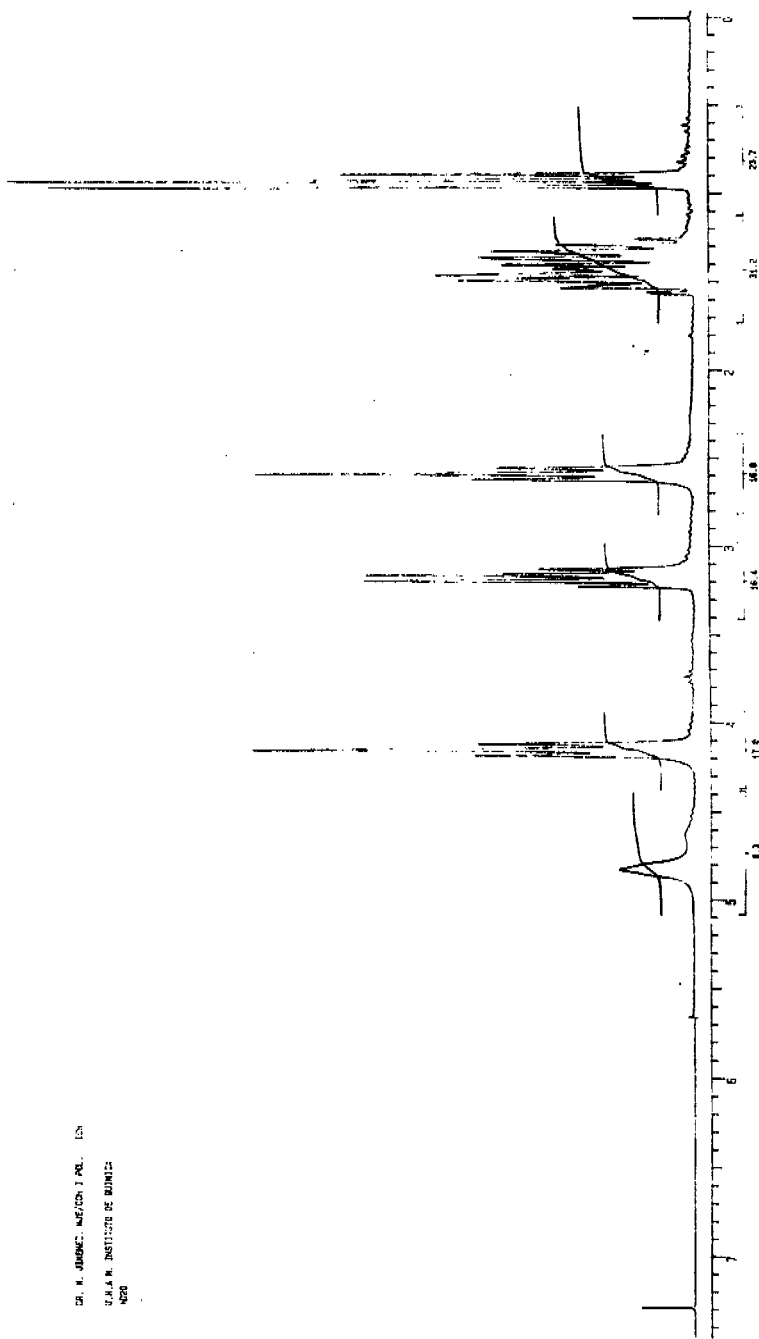
DR. N. JIMENEZ, MEZCOS-POL-DR-S, AEC  
U.N.A.M. INSTITUTO DE QUIMICA

ESPECTRO 2



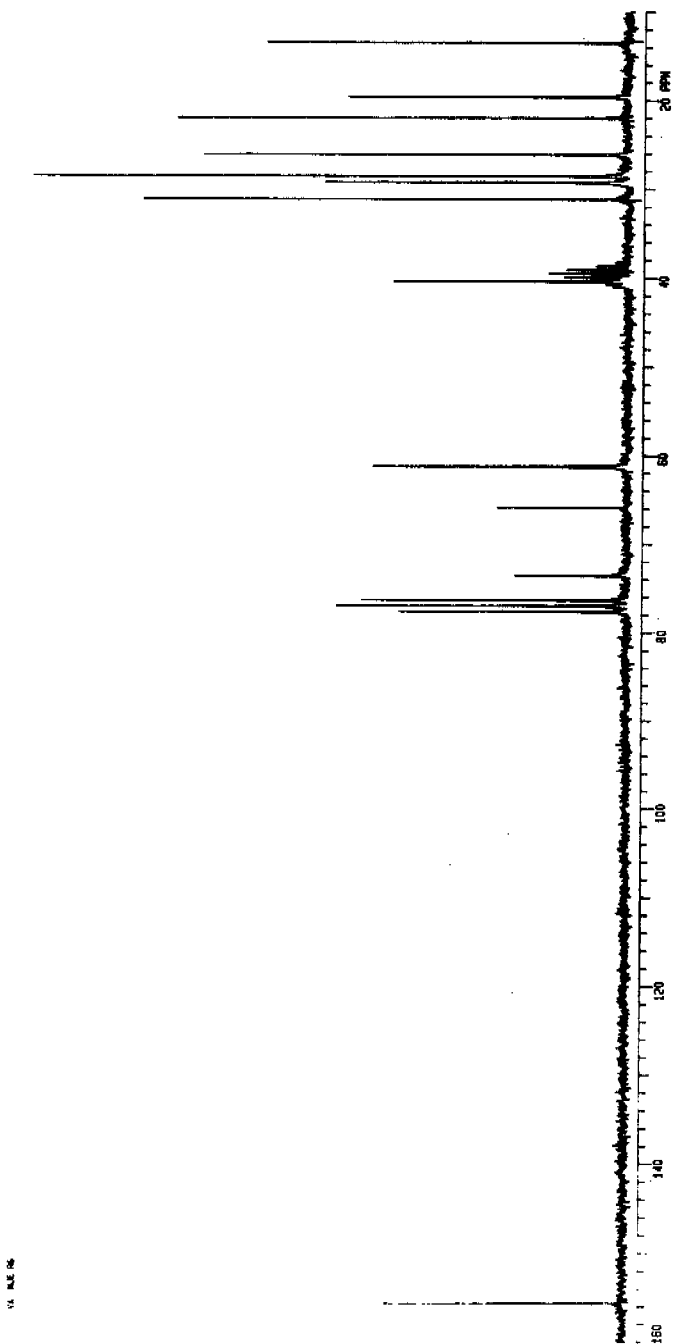


ESPECTRO 3



DR. R. JORDAN, MEXICO, D.F.  
C. A. N. INSTITUTO DE QUIMICA  
MEX

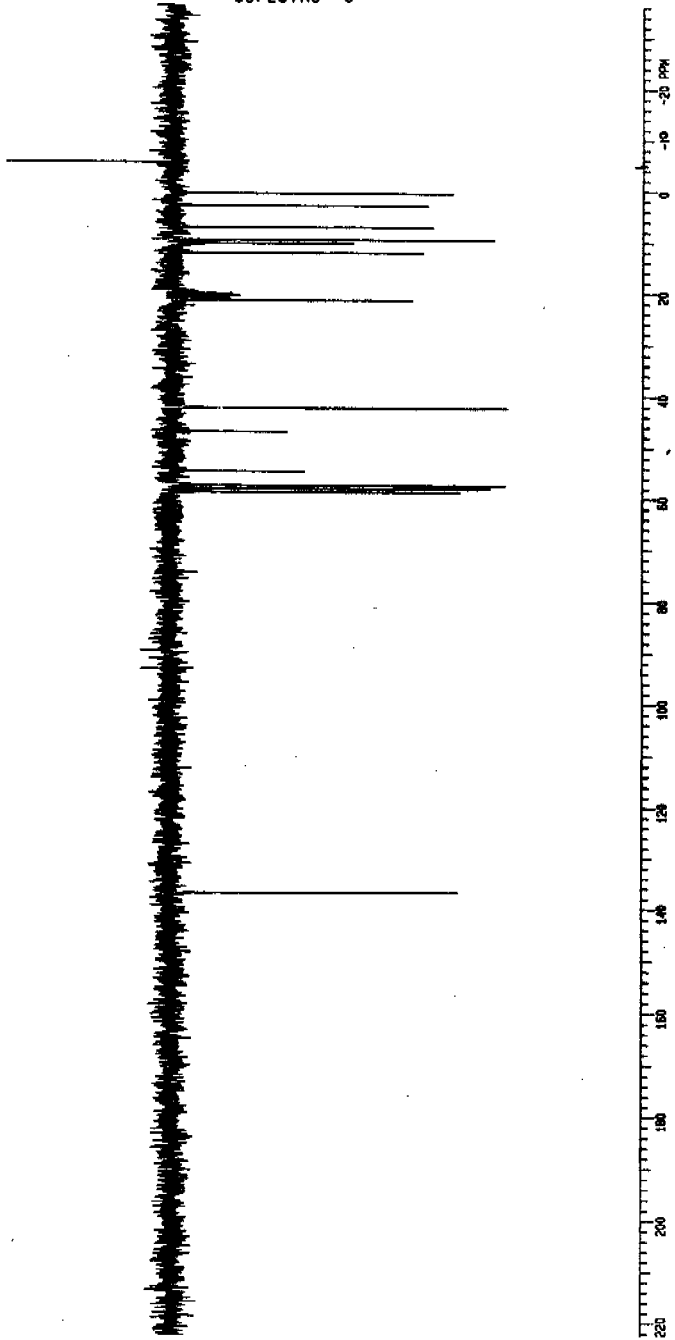
ESPECTRO 4



16. 10.12.86

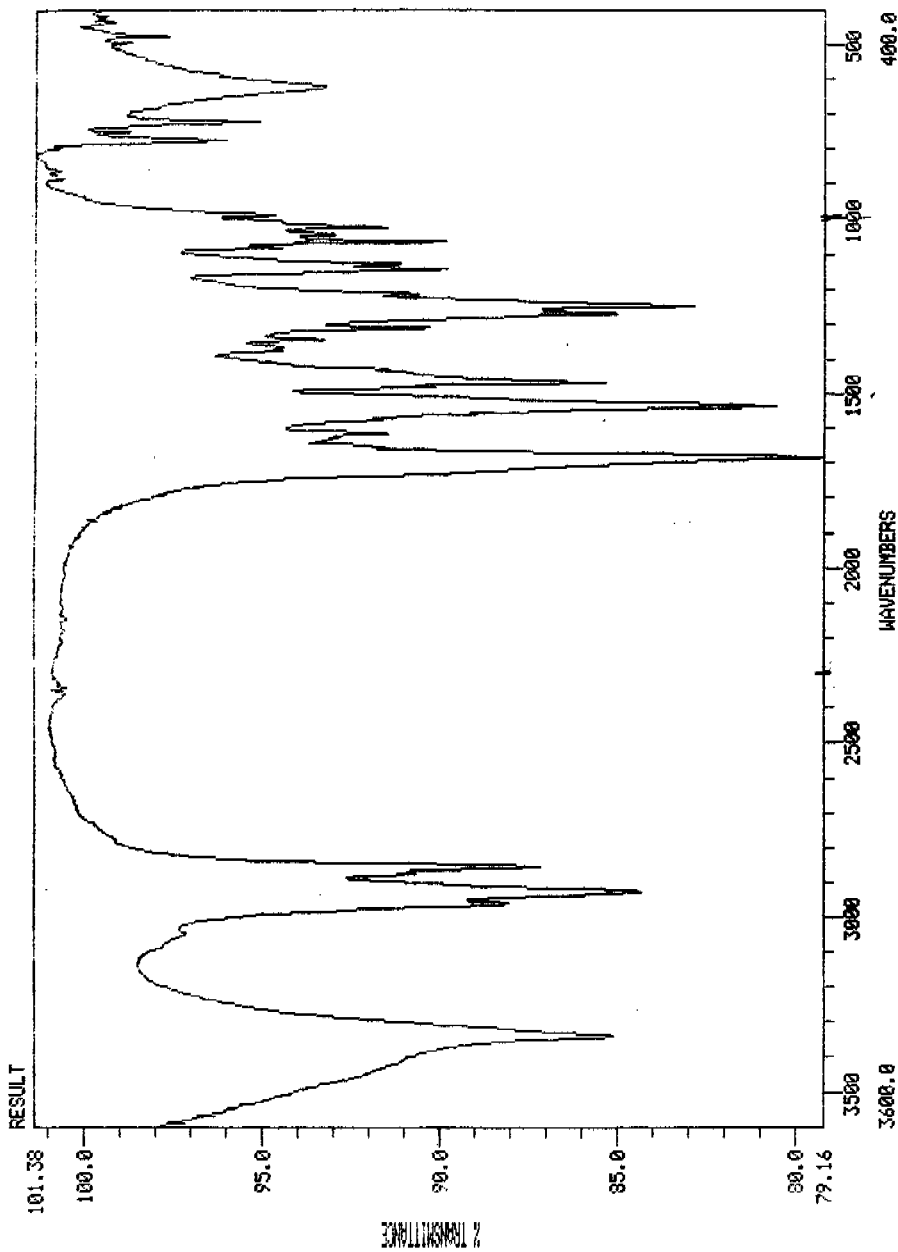


ESPECTRO 6



12. 11.62 86

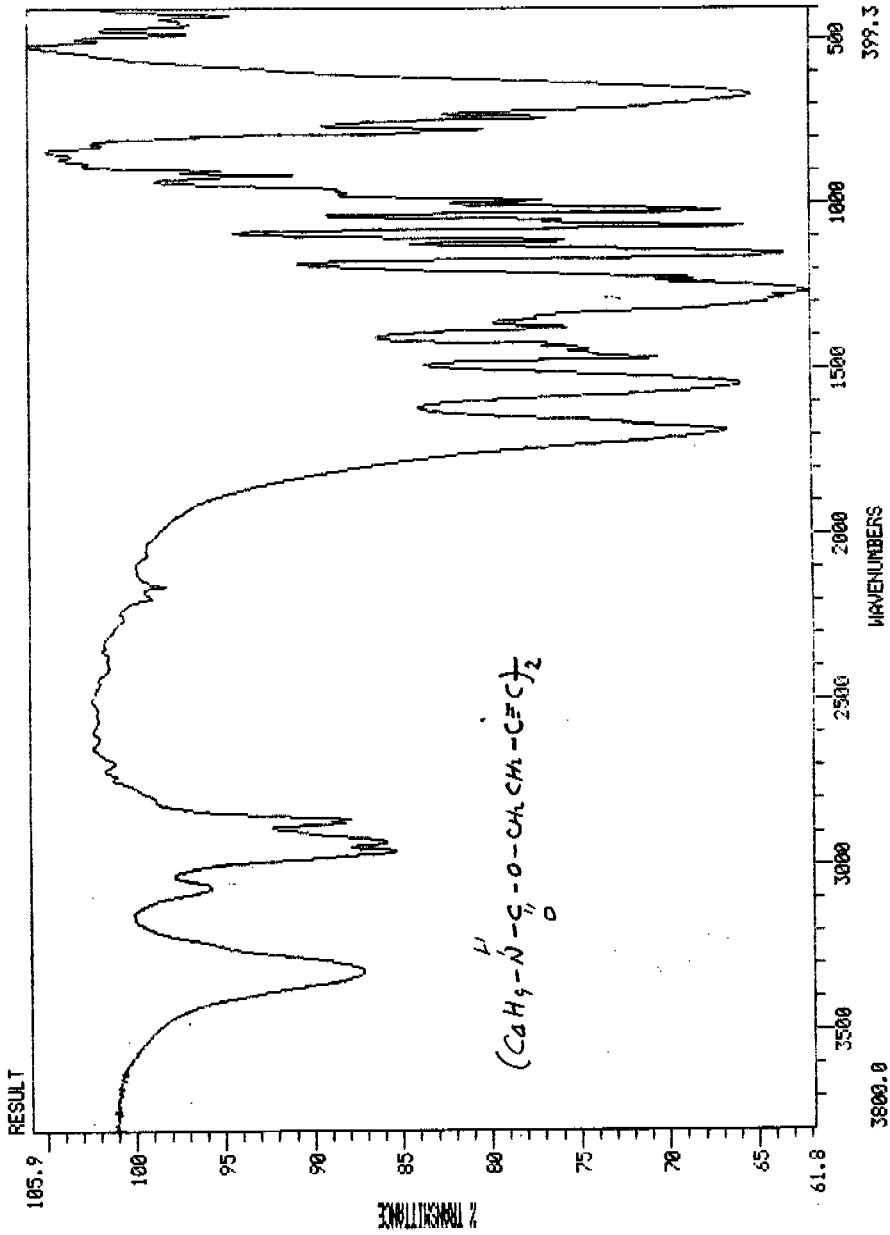
ESPECTRO 7



TOC-5 MUESTRA COLOR  
ROJO MICROSCOPIO  
SCANS: 60 RES: 4.0 TIME: 06/24/ 12:24:38 FILE: TOC-5

Nicolet Instrument  
Corporation

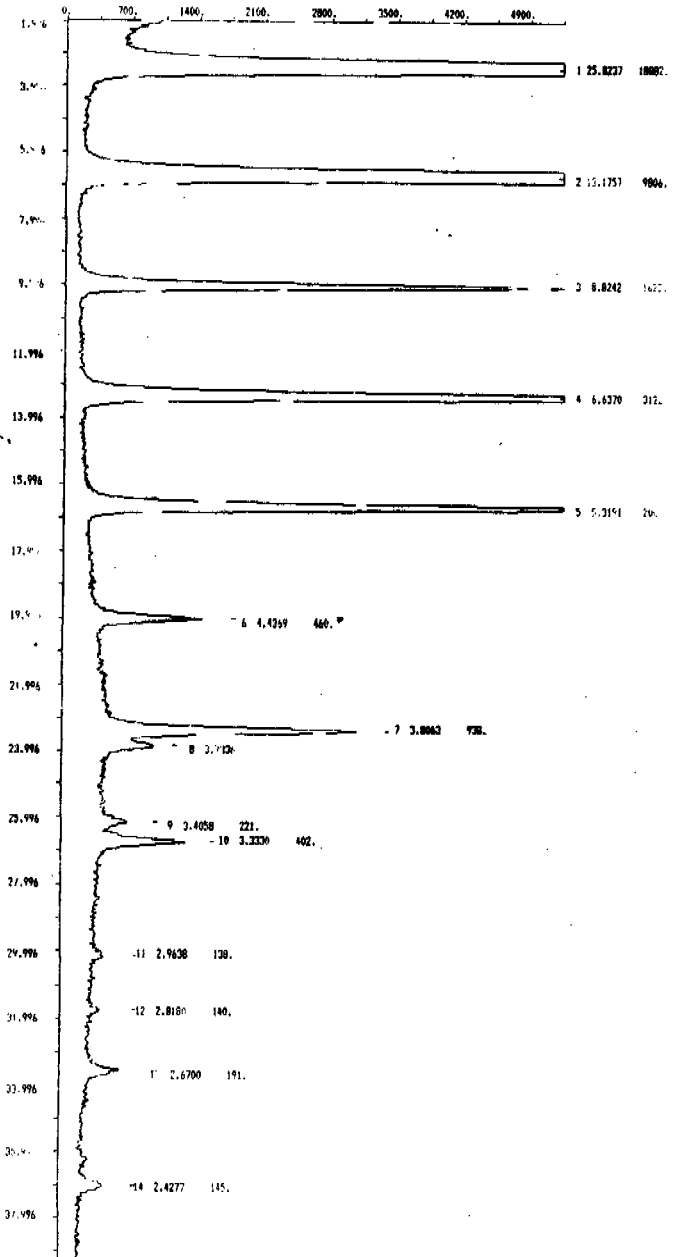
ESPECTRO 8



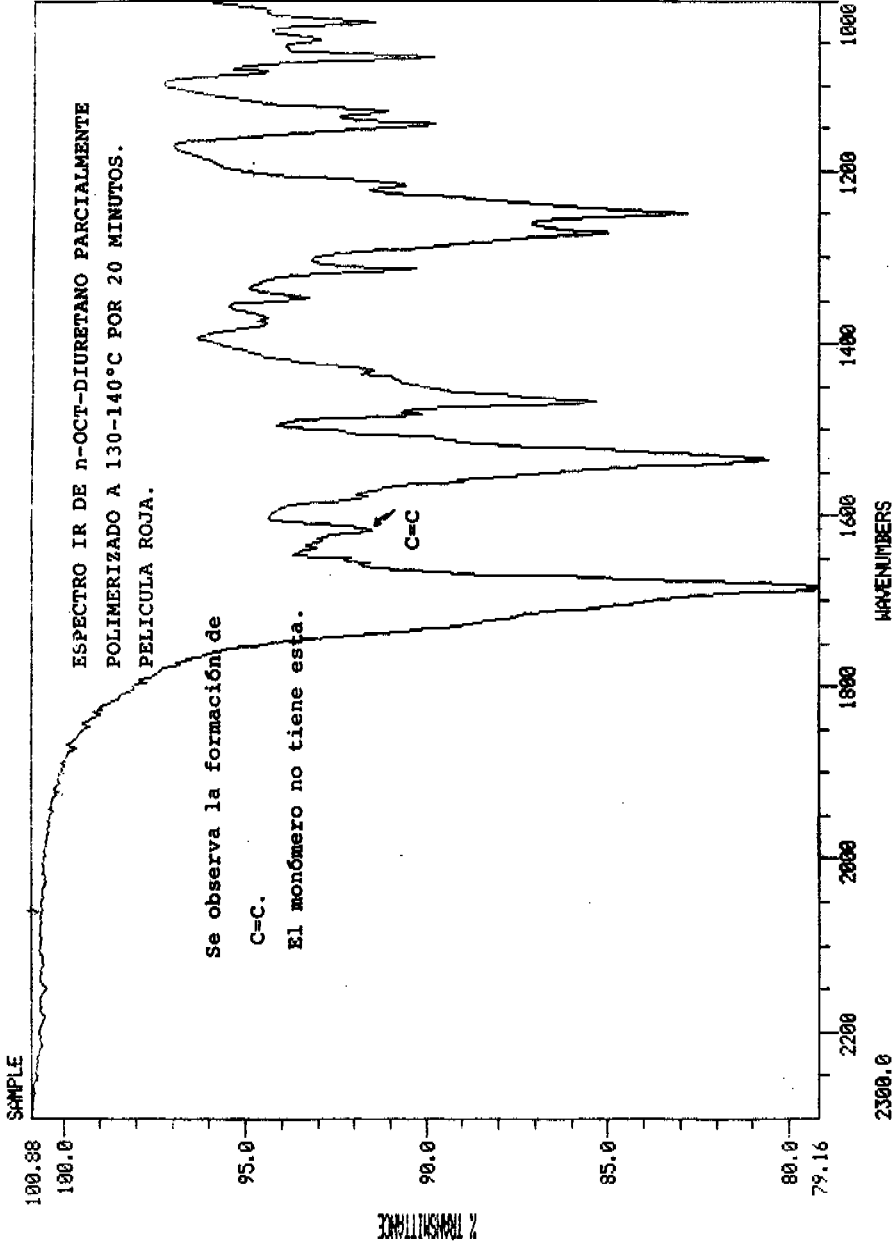
Nicolet Instrument Corporation  
MUESTRA EN KBr.  
MUESTRA D18H28N204 3  
SCANS: 70 RES: 4.0 TIME: 03:21 05:17:04

# ESPECTRO 9

THU 25-MAR-93 13:29:57  
 SIEMENS D500 25KV 30MA, SLITS:1-1-1-0.15  
 Anode : Cu K1+2, Lambda : 1.54060, Lambda2 : 1.54443 ( 0.500)  
 M. time: 0.200, Step size: 0.010 [CB]  
 Start at 2theta 1.996 Theta 0.998  
 2theta Scale



ESPECTRO 10

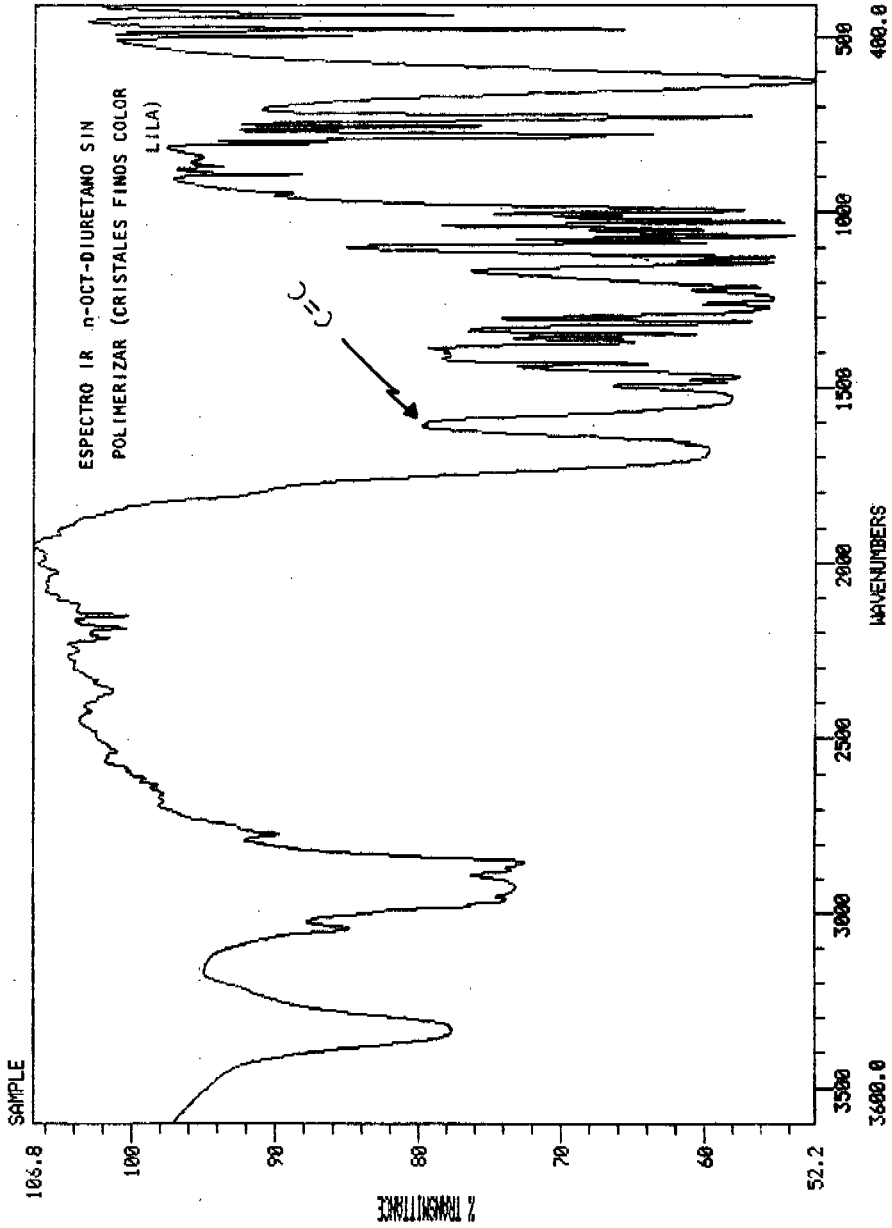


TOC-5 MUESTRA COLOR  
ROJO MICROSCOPIO  
SCANS: 60 RES: 4.0 TIME: 06/24/ 12:24:38 FILE: TOC-5

Nicolet Instrument  
Corporation



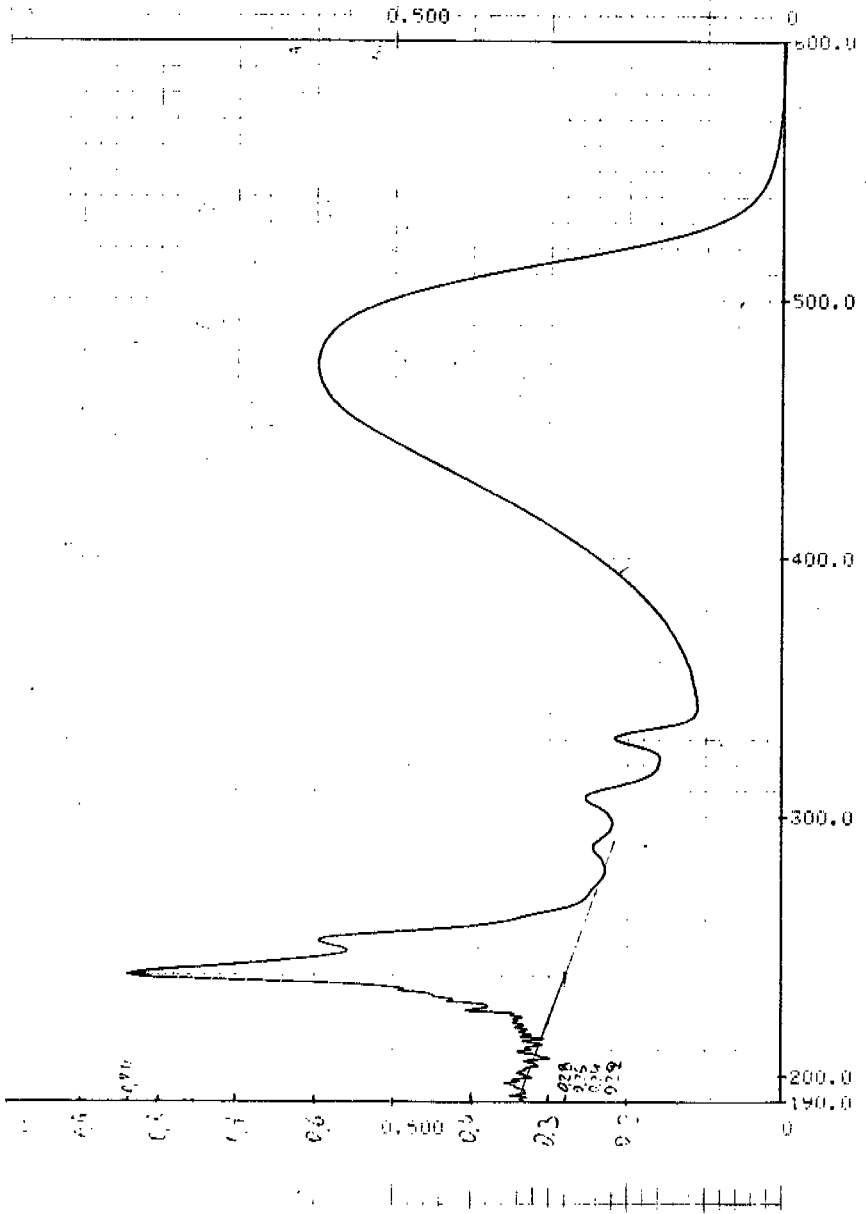
ESPECTRO 11



DR. T. OSAMA MUESTRA 8  
SOLIDO EN KBr. Oct-DU M.  
SCANS: 60 RES: 4.0 TIME: 06/19/ 22:06:14 FILE: T0-8

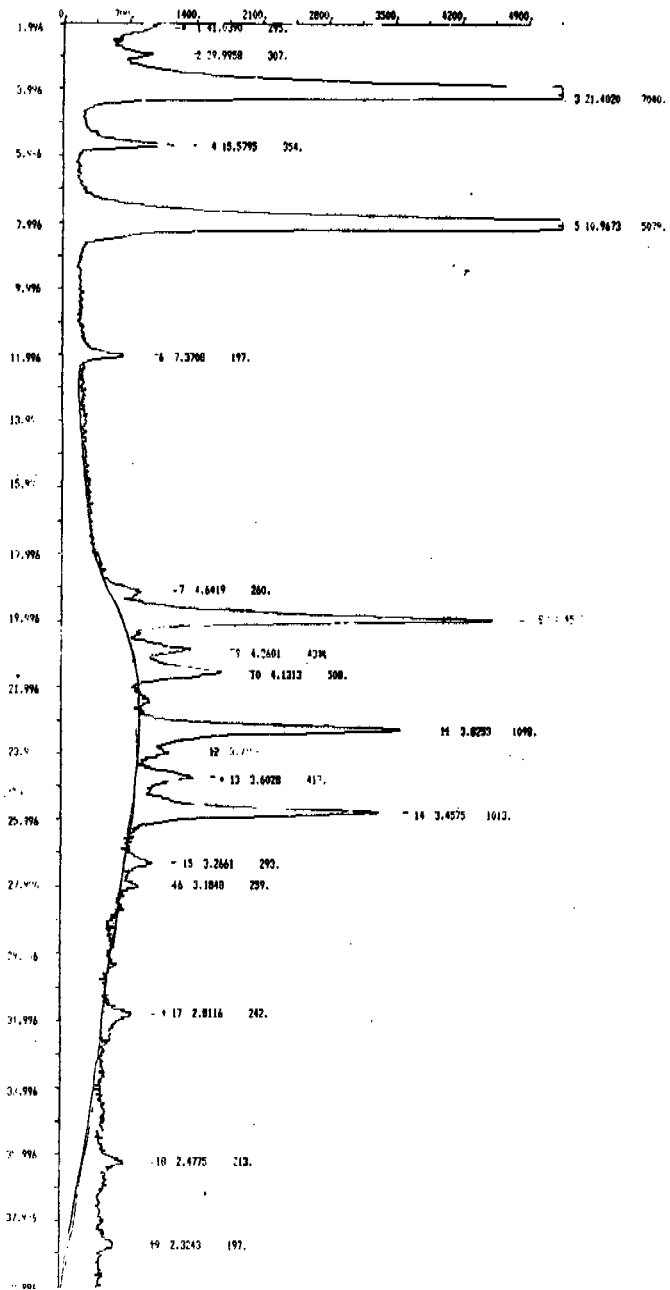
Nicolet Instrument  
Corporation

ESPECTRO 12

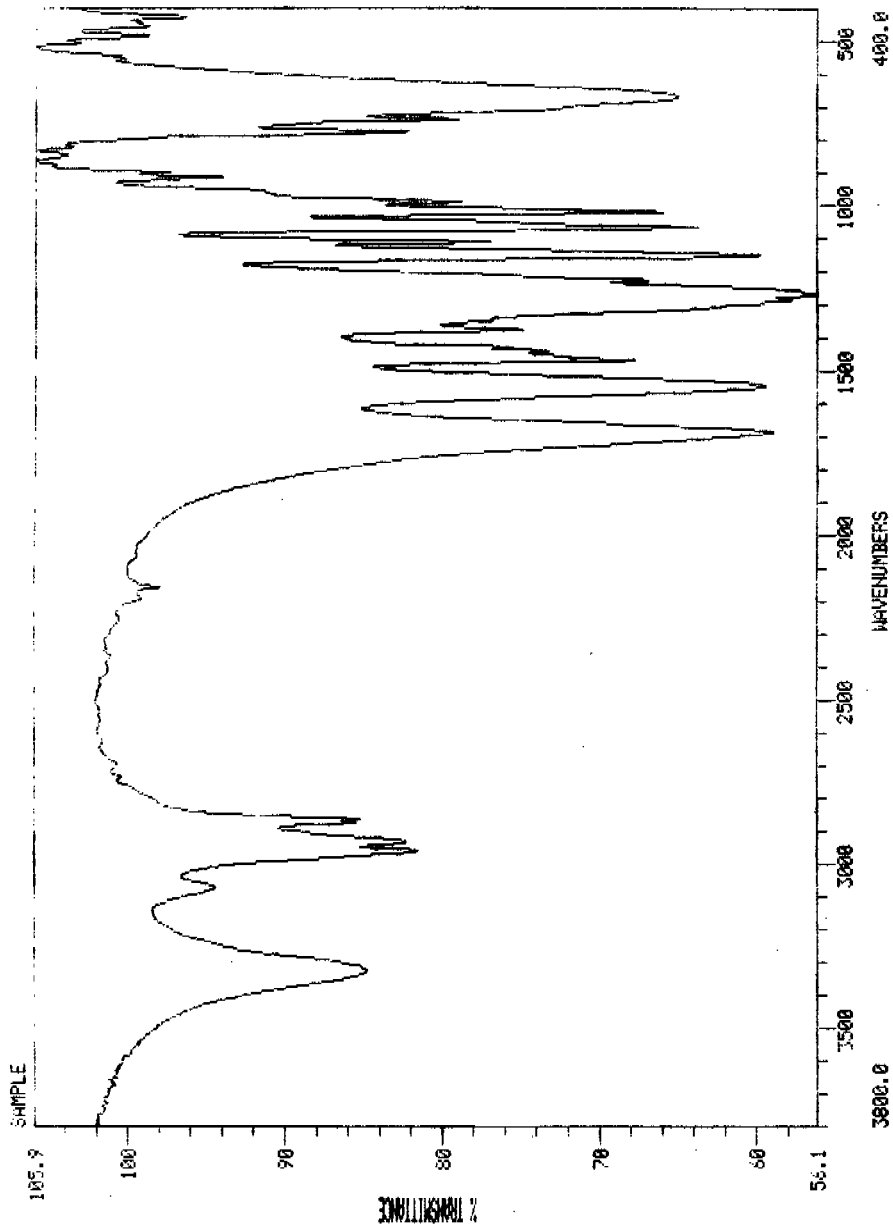


# ESPECTRO 13

TIME: 25-MAR-79 14:21: 9.  
 SILEMENS D500 25KV 30MA. SLITS11-1-1-0.15  
 Anode : Cu K1+2, Lambda : 1.54060, Lambda2 : 1.54443 ( 0.300)  
 M. time: 0.300, Step size: 0.010 (CS)  
 Start at 2Theta 1.996 Theta 0.998  
 2Theta - Scale

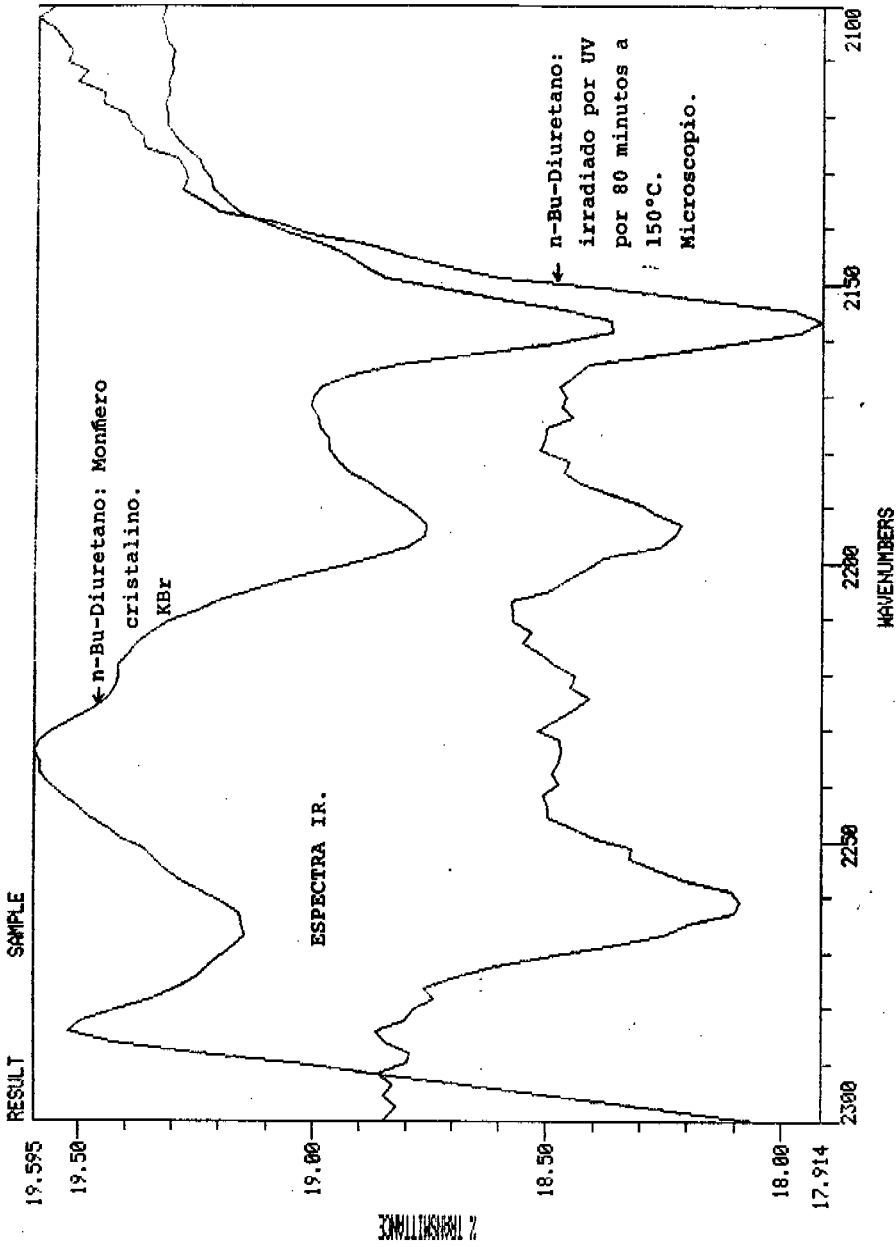


ESPECTRO 14



MUESTRA EN KBr.  
I POL IR.  
SCANS: 32 RES: 4.0 TIME: 03/25/ 19:42:25

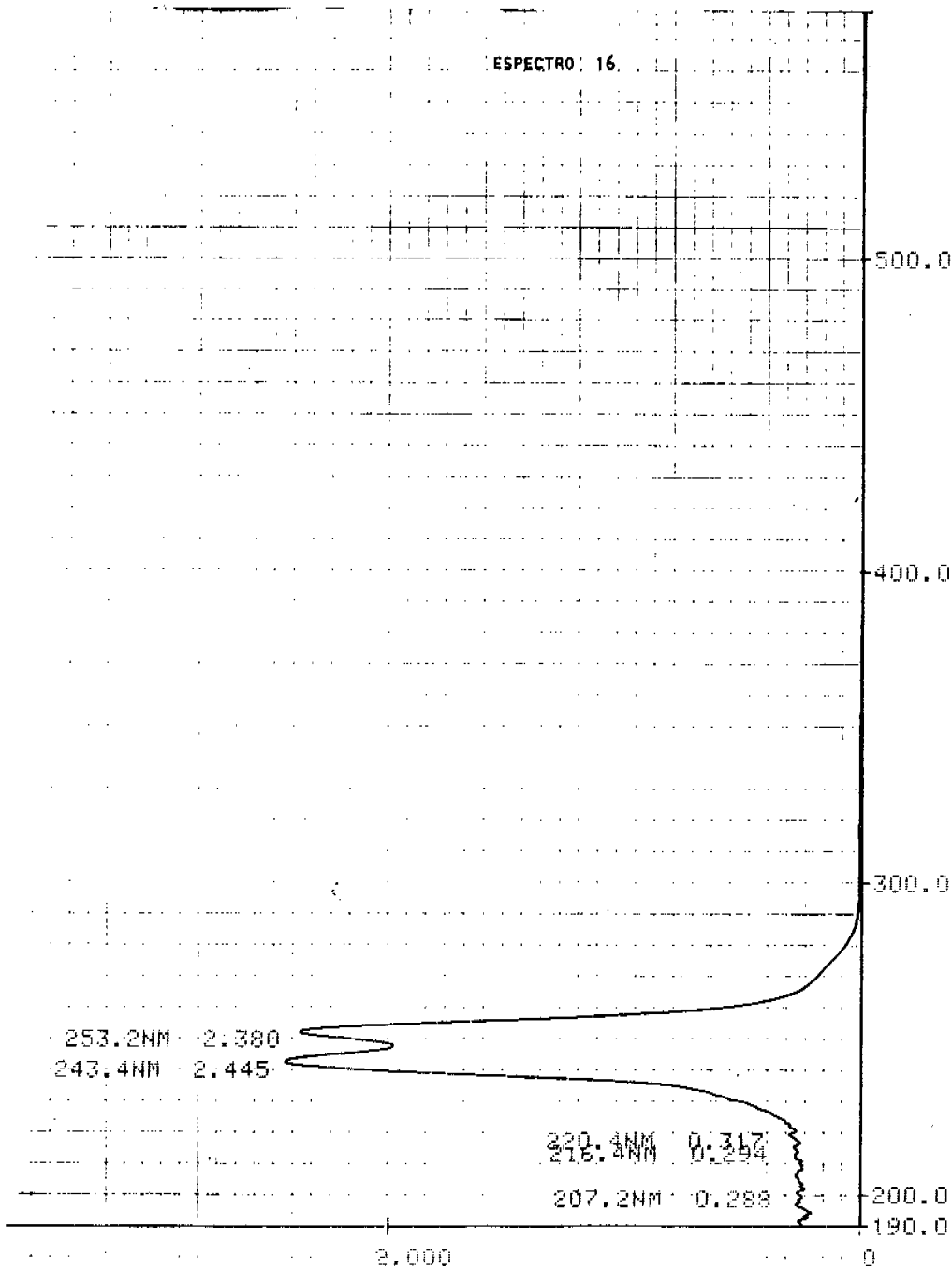
Nicolet Instrument  
Corporation



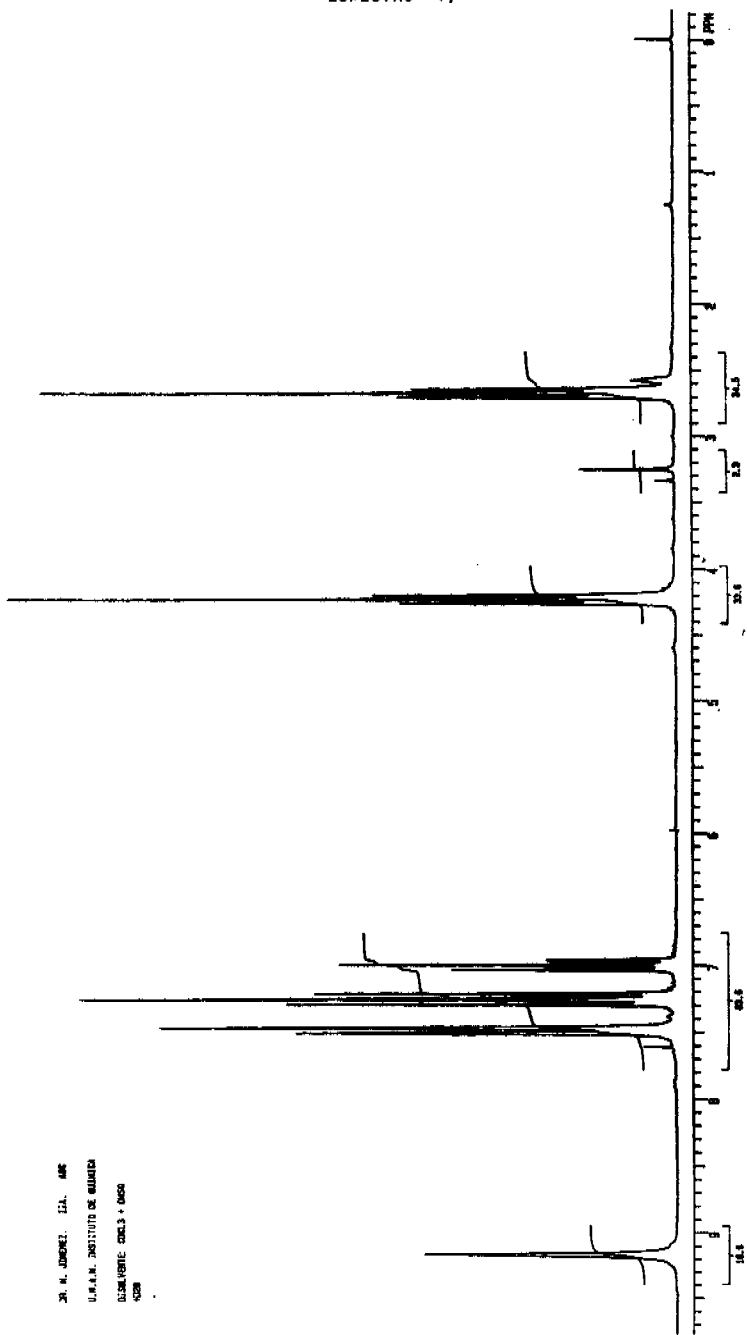
Pol

ESPECTRO: 16.

TIART 200-9150

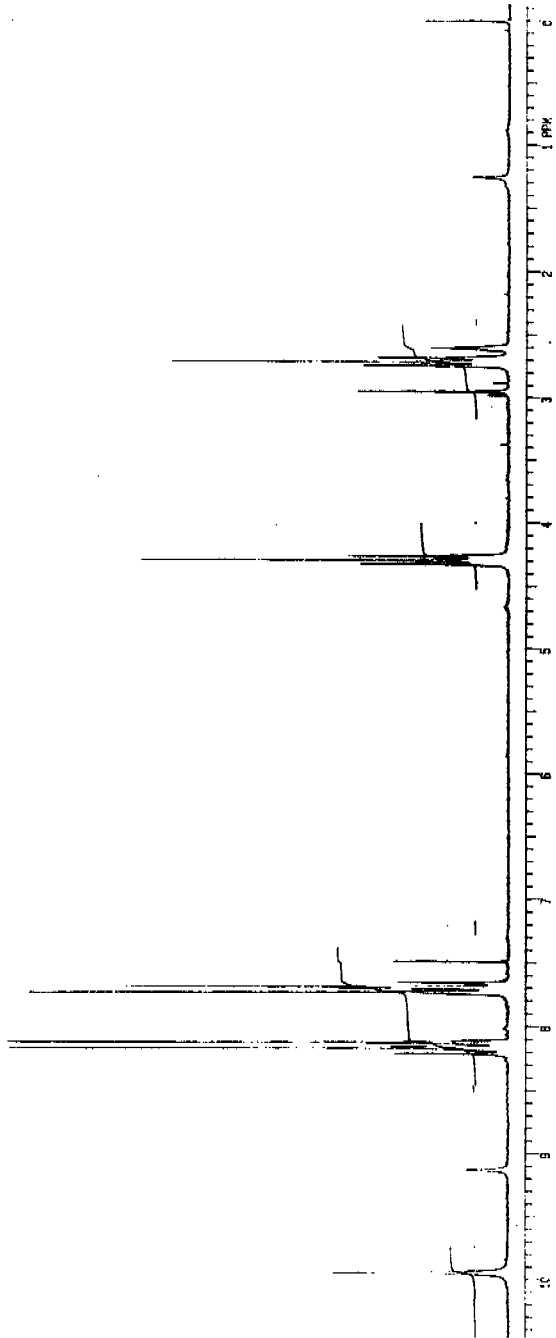


ESPECTRO 17



DR. M. JIMENEZ, I.I.A. - AMB  
I.I.A.M. INSTITUTO DE QUIMICA  
OSCAR YUSTE, CARLOS + OSCAR  
CUBA

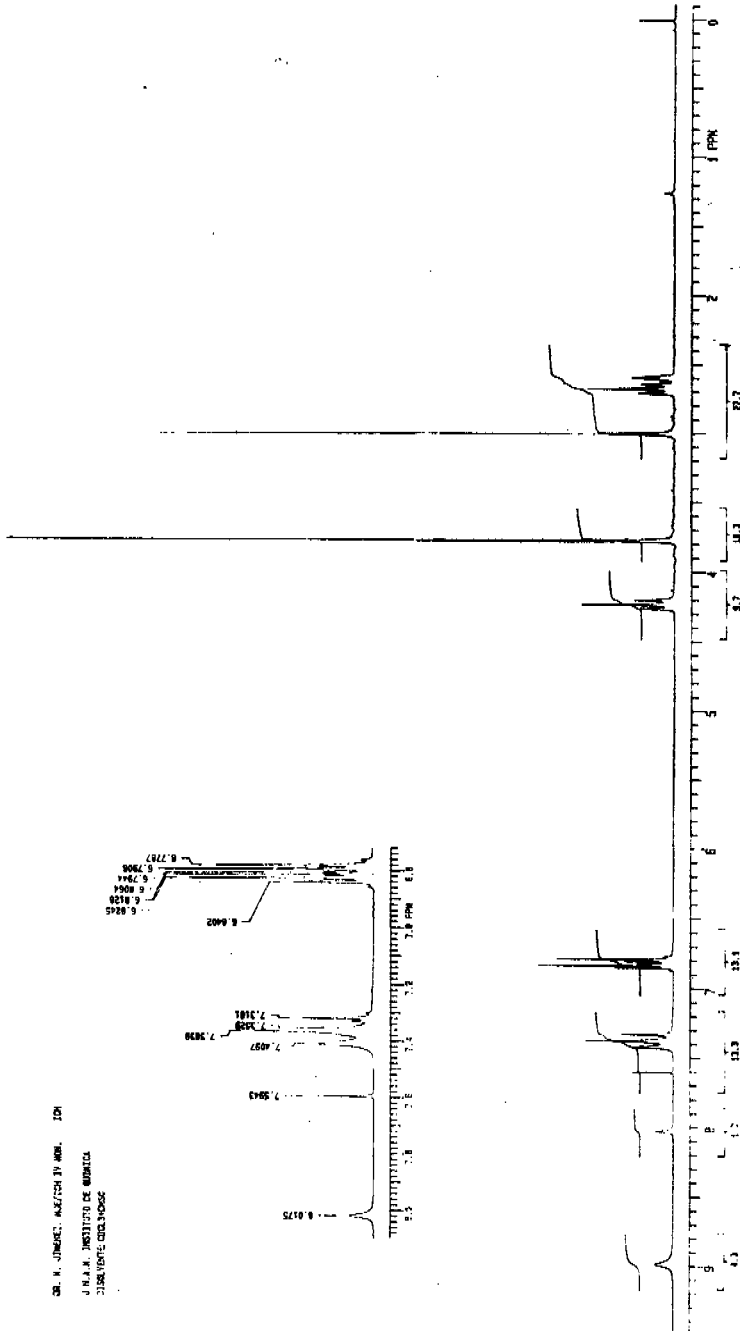
ESPECTRO 18



DR. K. JIMENEZ: ALUMEN 111 MM. 124  
I. N. A. M. INSTITUTO DE QUÍMICA.  
CALLE NEVADA, CALZADORA  
1952



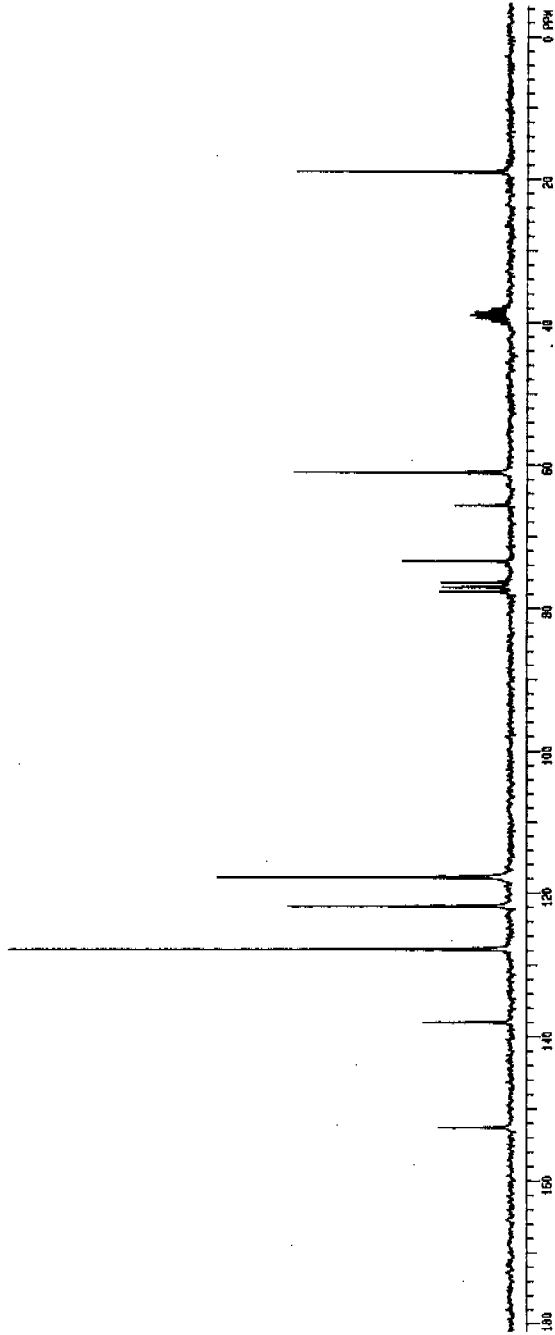
ESPECTRO 19



DR. H. JIMENEZ, ANALISTA EN QUÍMICA  
 J.N.A.M. INSTITUTO DE QUÍMICA  
 CALLE VIENTE OCHO Y NOVE

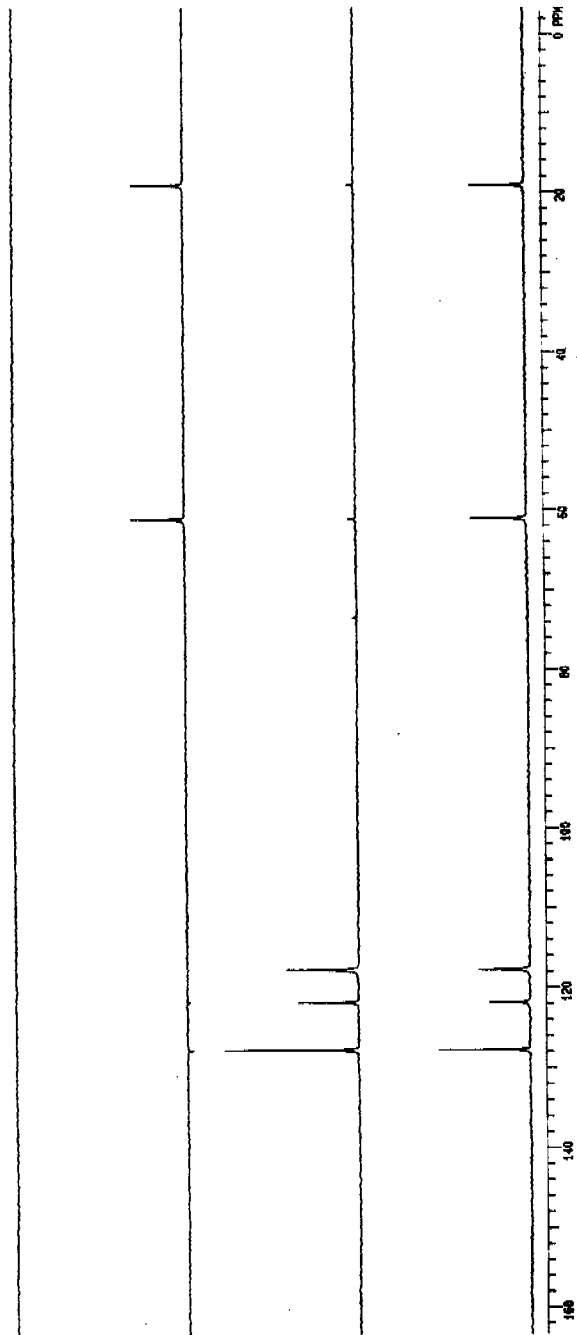
ESPECTRO 20

DR. A. JIMENEZ, 224. 142  
I.N.I.C. INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

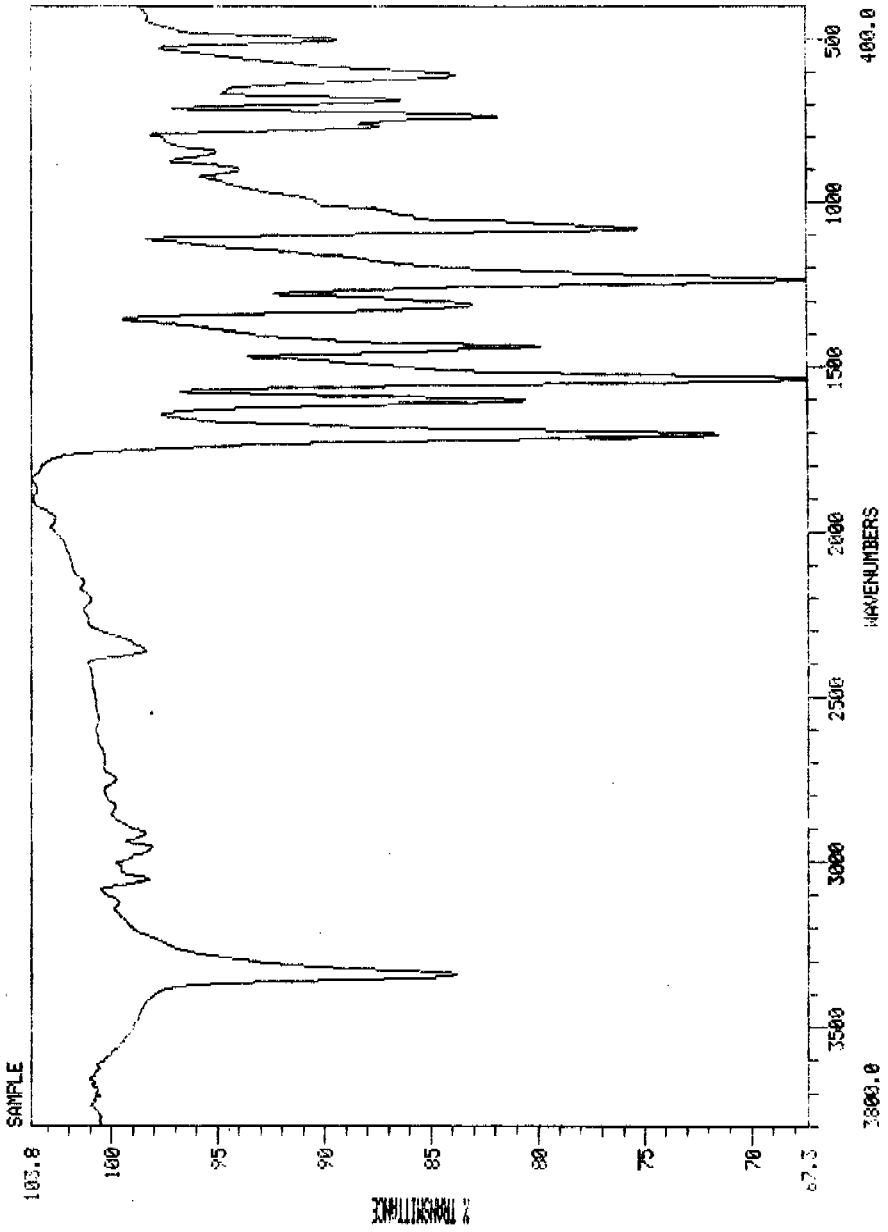


DR. M. JORGEZ. 121. 186  
D.E.A.M. INSTITUTO DE QUÍMICA  
QUILISETE 0863 + 0000

ESPECTRO 20a

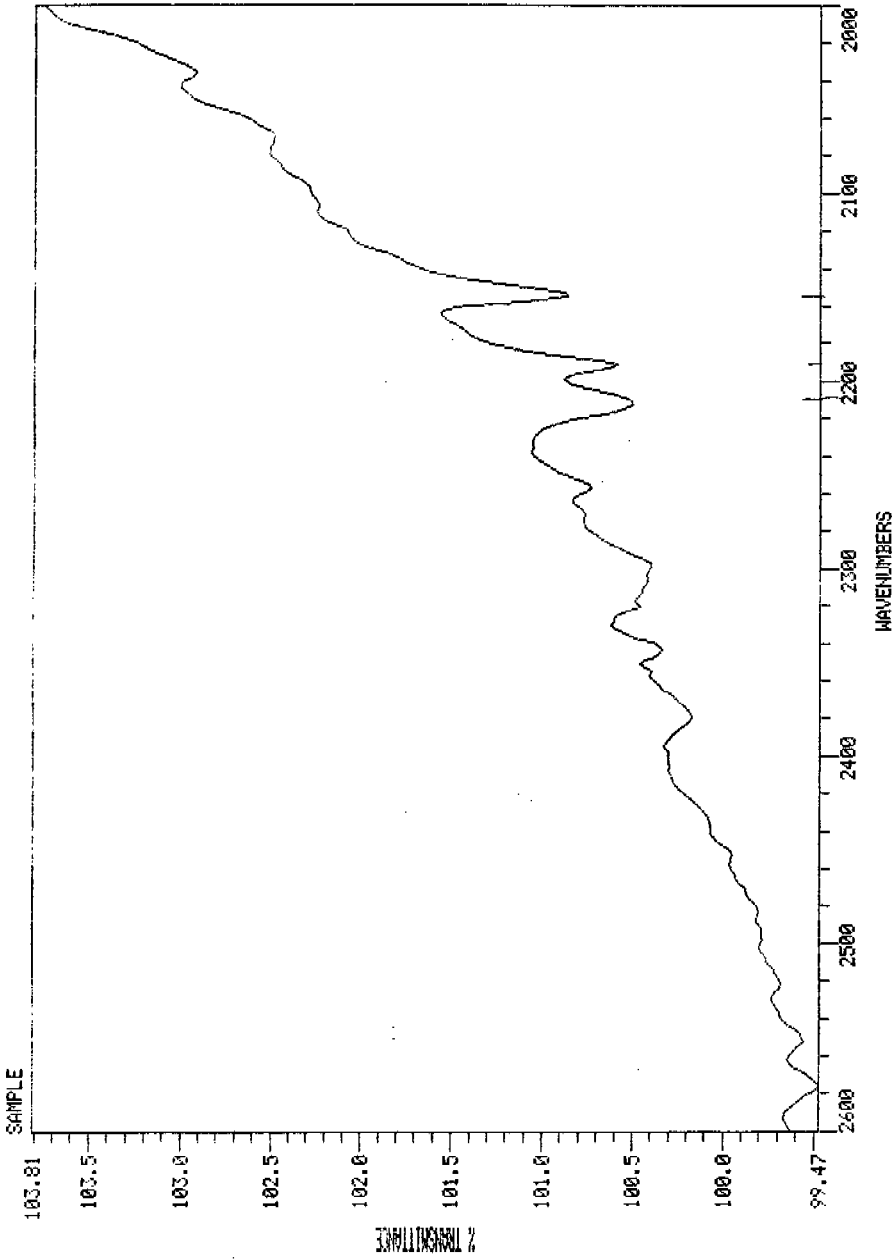


ESPECTRO 21

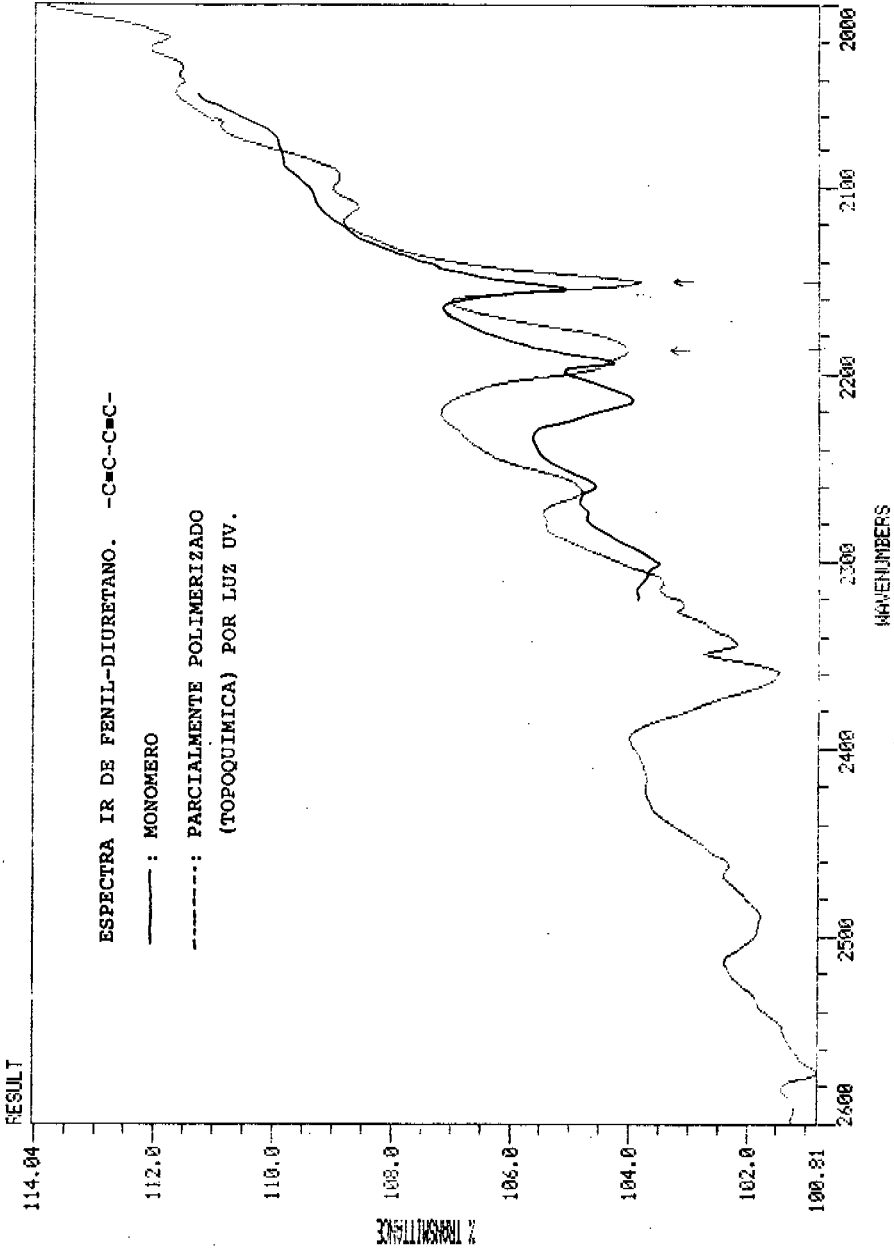


Nicolet Instrument Corporation  
MUESTRA EN KBr.  
II POL IR.  
SCANS: 32 RES: 4.0 TIME: 03/25/ 19:53:19

ESPECTRO 21a



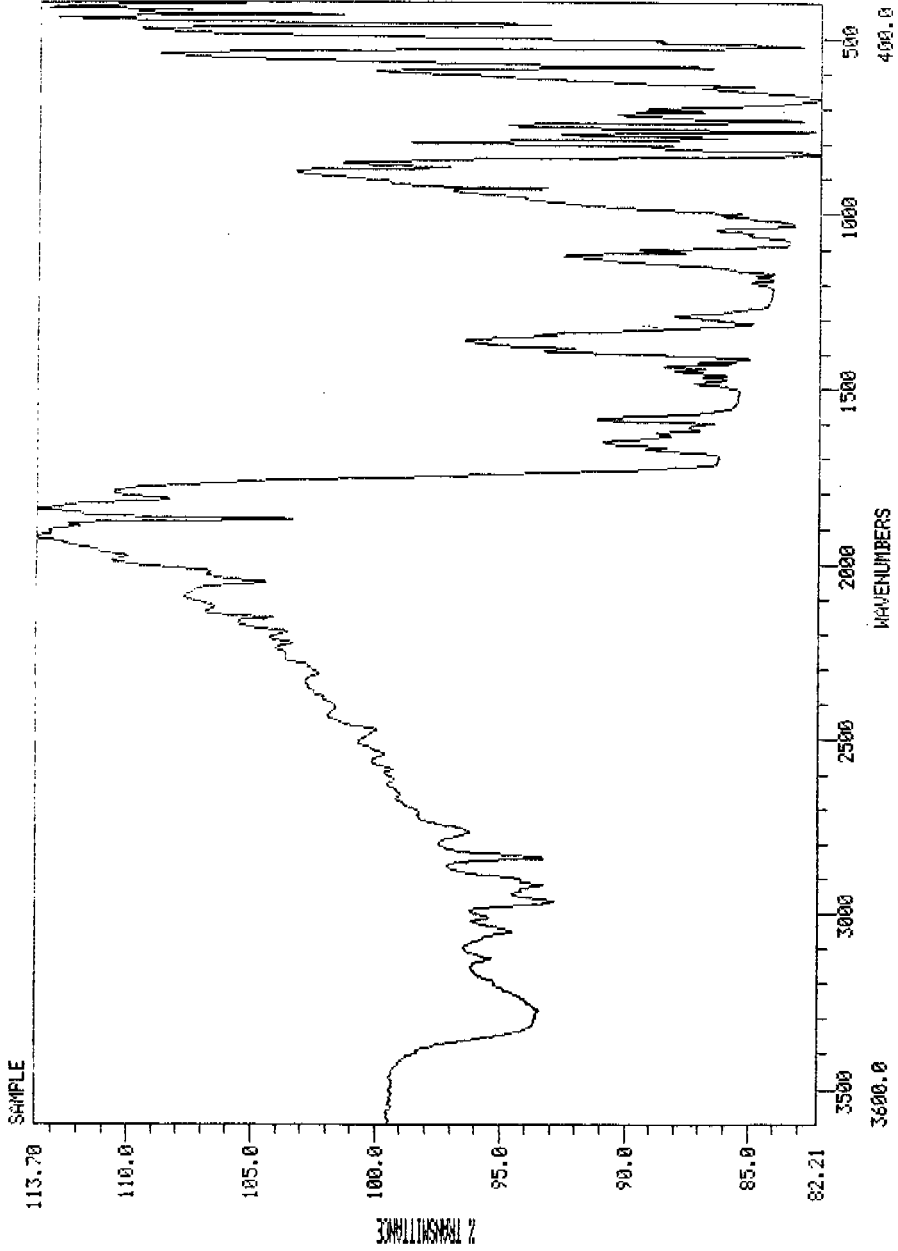
Nicolet Instrument Corporation  
TOC-2 FENIL ISOCIANATO + DICI/METANOL  
SCANS: 60 RES: 4.0 TIME: 06/23/ 21:44:55 FILE: TOC-2



DR. T. OSAMA MUESTRA 5  
 SOLIDO EN KBr. PHM-UV-4  
 SCANS: 50 RES: 4.0 TIME: 06/17/ 12:40:11

Nicolet Instrument  
 Corporation

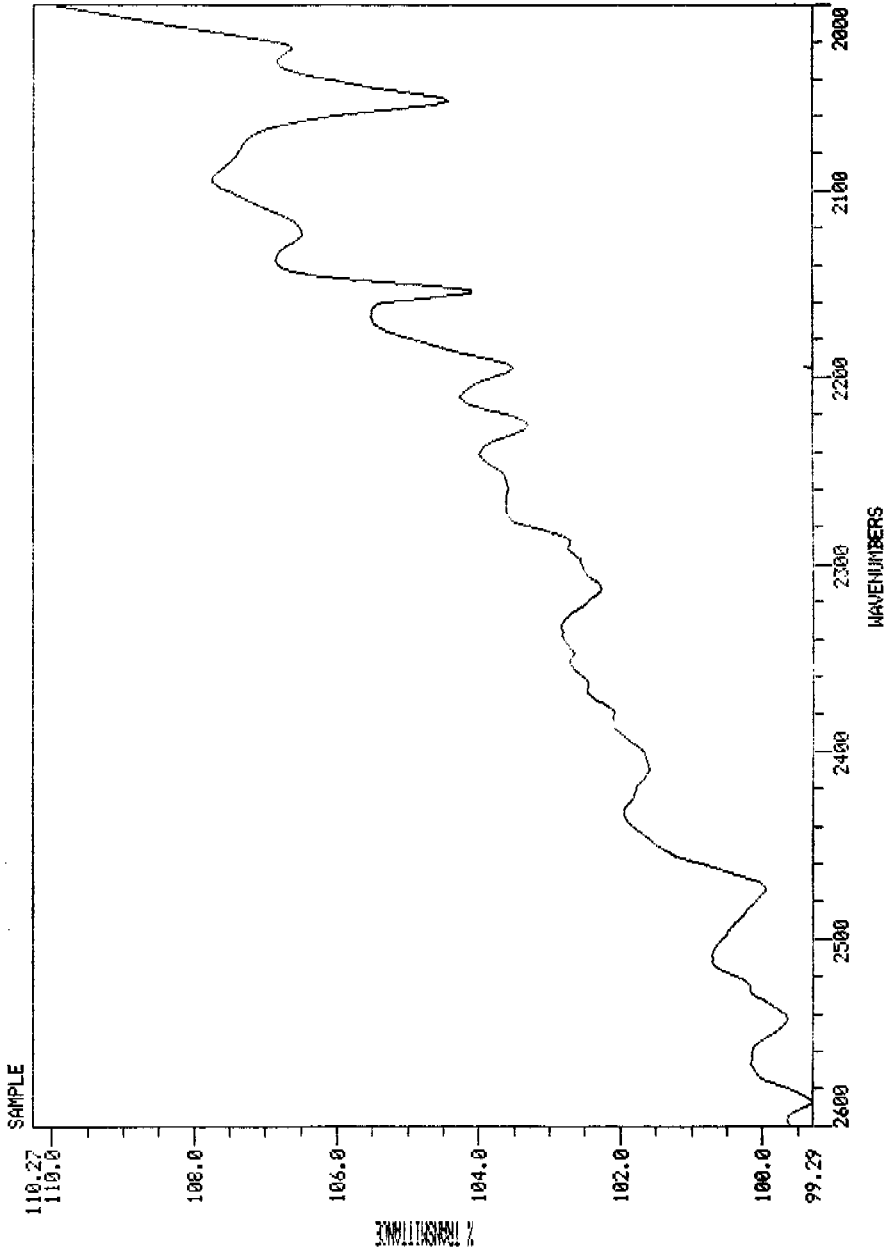
ESPECTRO 23



Nicolet Instrument Corporation

TOC-1 METOXI FENIL  
ISOCIANATO +DIOL/METANOL  
SCANS: 60 RES: 4.0 TIME: 06/23/ 21:36:12 FILE: TOC-1

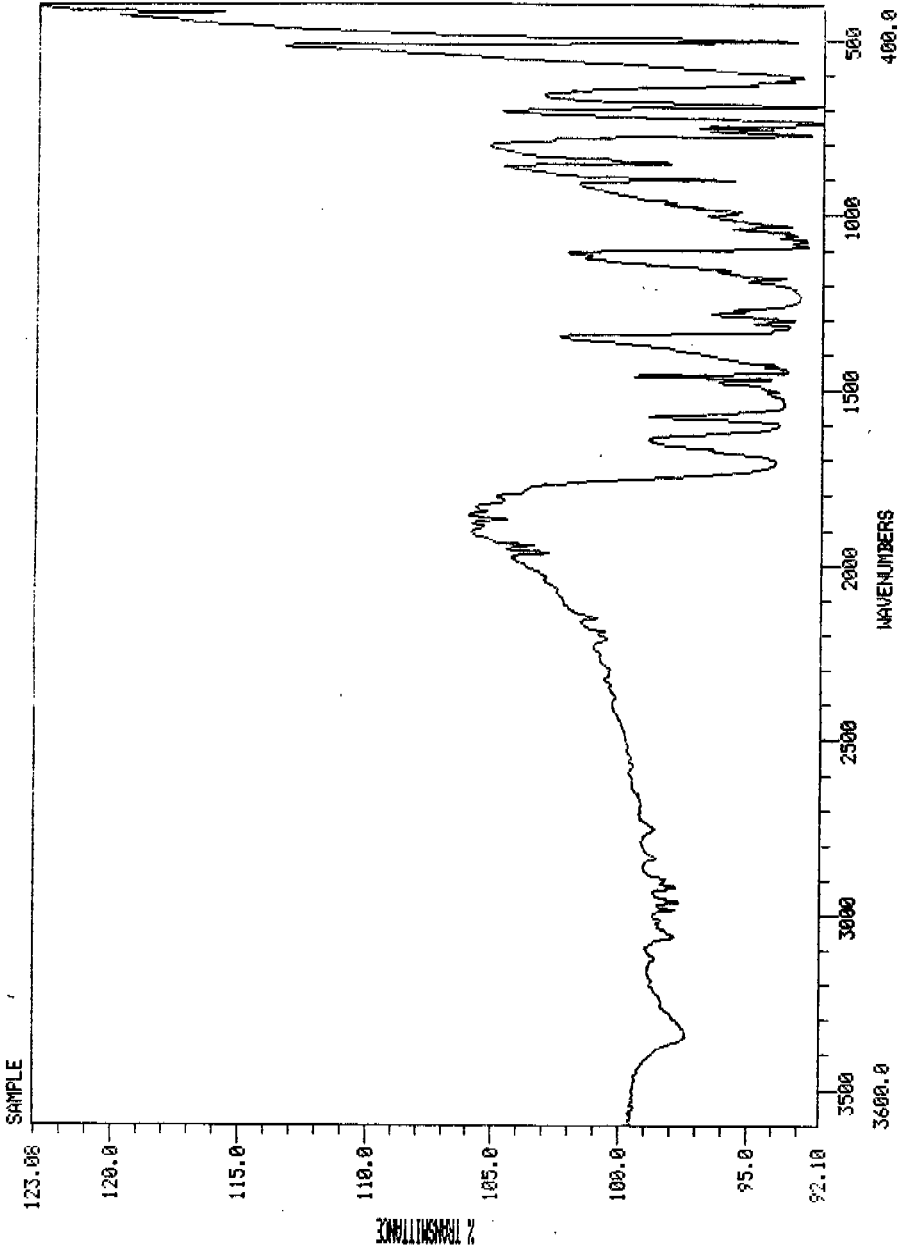
ESPECTRO 24



Nicolet Instrument Corporation  
TOC-1 METOXI FENIL  
ISOCIANATO +DIOL/METANOL  
SCANS: 60 RES: 4.0 TIME: 06/23 21:36:12 FILE: T0C-1



ESPECTRO 25

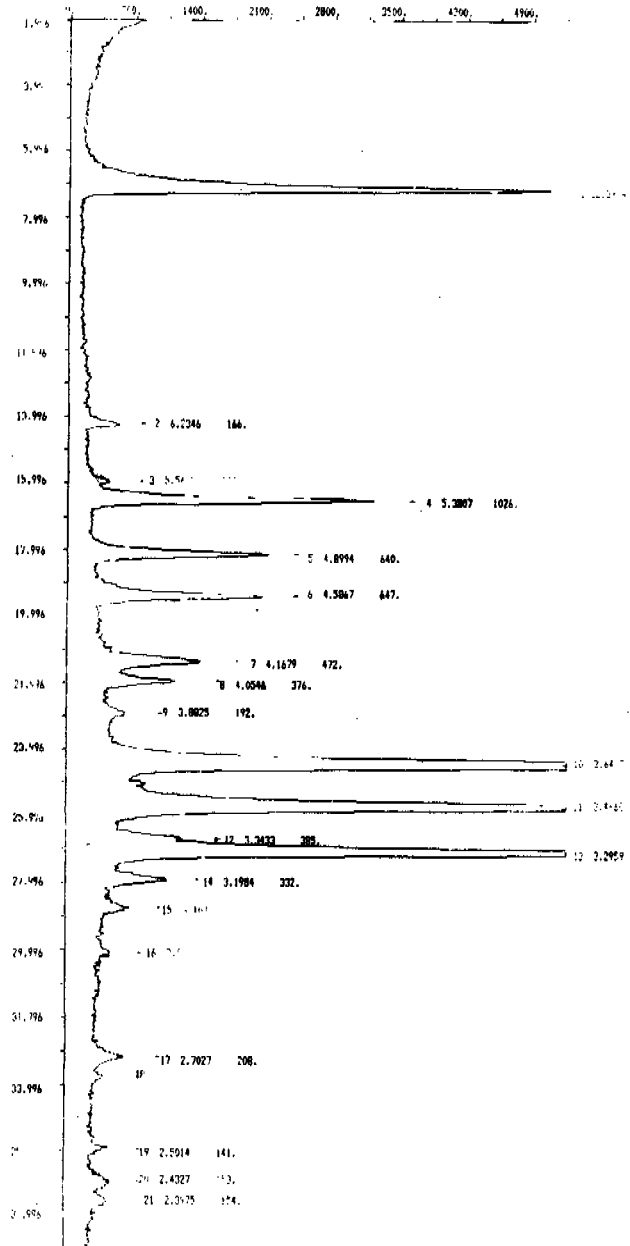


TOC-2 FENIL ISOCIANATO  
+ DIOL/METANOL  
SCANS: 60 RES: 4.0 TIME: 06/23/ 21:44:55 FILE: TOC-2

Nicolet Instrument  
Corporation

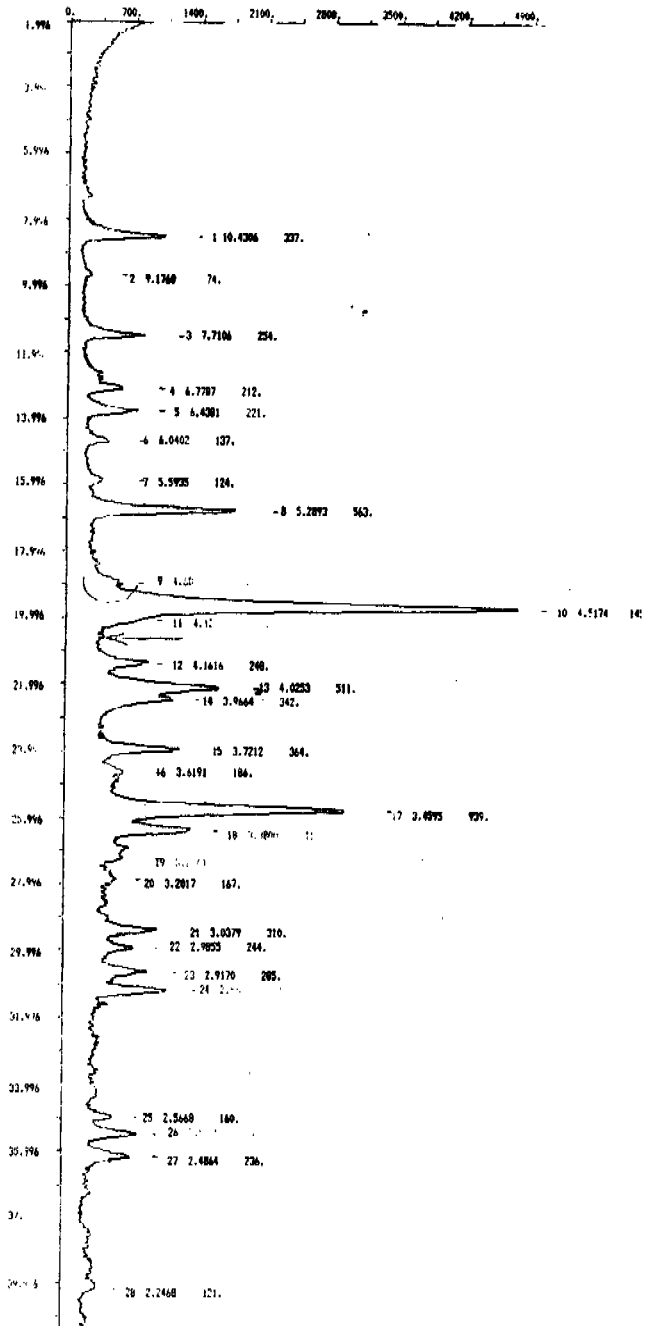
# ESPECTRO 26

11  
 19-MAR-92 10:33:14  
 G1 PLNS D500 30KV JUMA, SLITS:1-1-1-0.15  
 Anod: Cu V1+C, Lambda 1: 1.54060, Lambda2: 1.54443 (0.500)  
 N. lines: 0.200, Step size: 0.010 (CS)  
 Start of Photo: 1.998, Theta: 0.998  
 Theta: 0.998



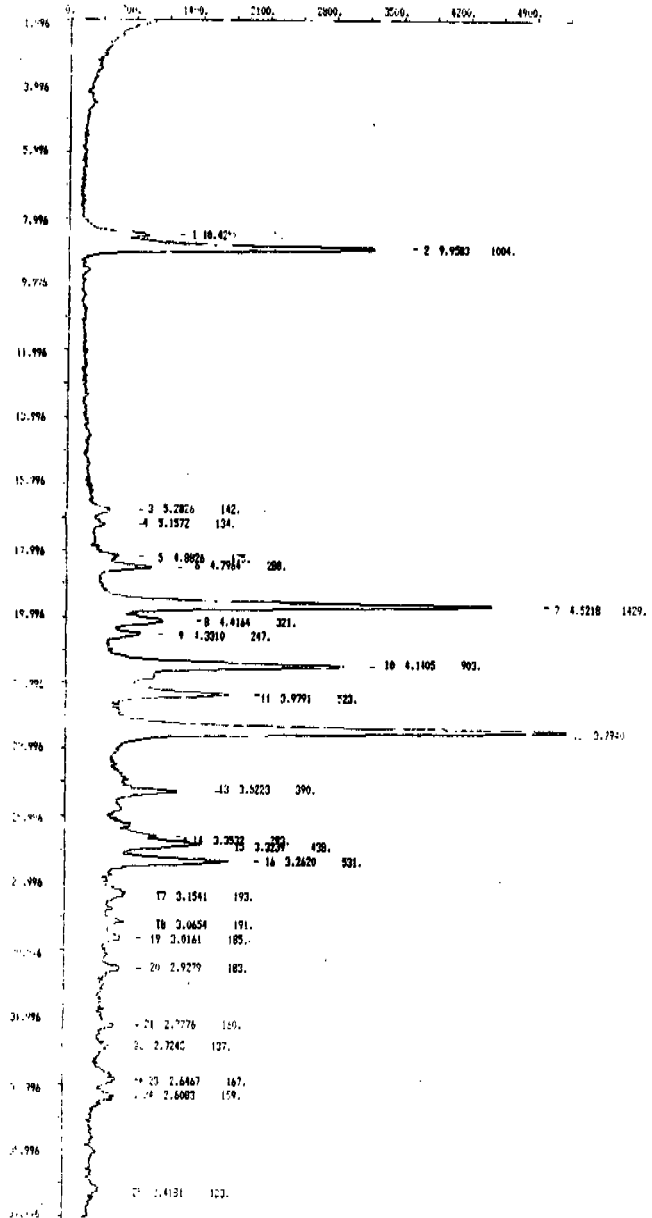
# ESPECTRO 27

THU 13-MAR 7 12:34:11  
 SIEMENS D500 25KV 301A, SLIT:1-1-0.15  
 Anode : Cu K1+2, Lambda1 : 1.54060, Lambda2 : 1.54443 (Cu.S00)  
 H. time: 0.300, Step size: 0.010 (CR)  
 Start at 2Theta 1.996 Theta 0.998  
 2Theta - Scale

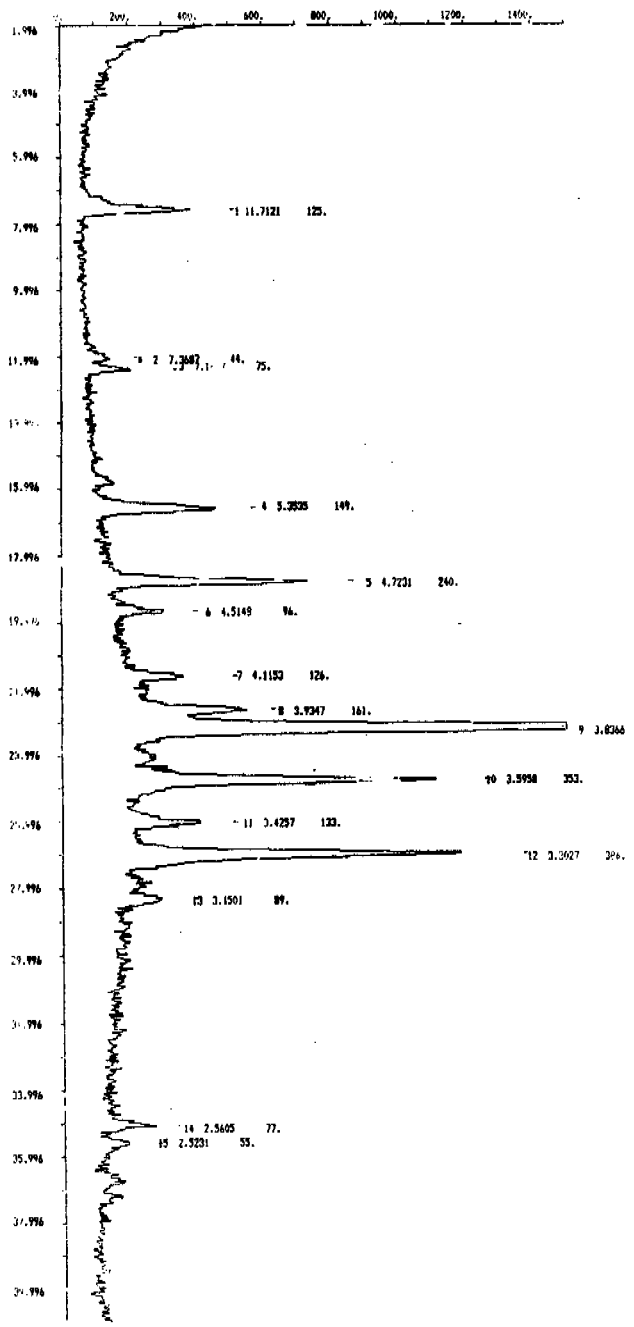


# ESPECTRO 28

FOL 20-NAV-3 0:42:14  
 SIEMENS Dose: 2500.00MA, Wavelength: 1.54060, Lambda2: 1.54410, 0.5000  
 H. Line: 0.010 Stop size: 0.010 [CS]  
 Chart at 20mA: 1.0796 Theta: 0.9798  
 Theta = 50.0

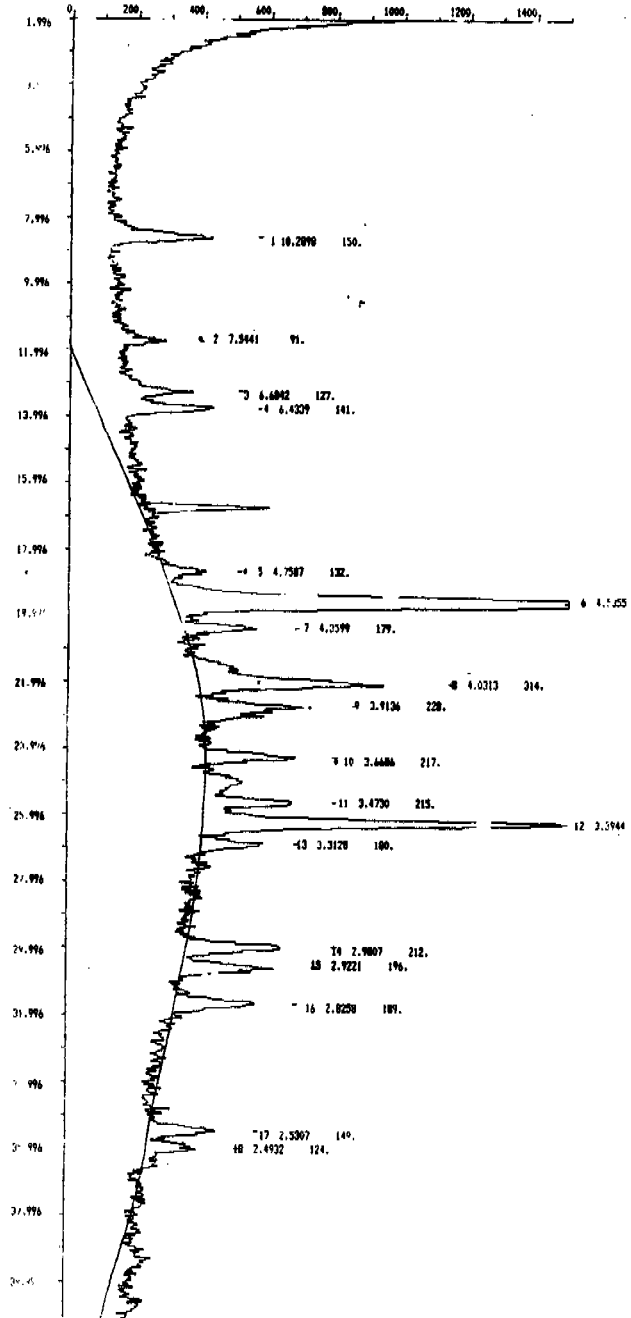


MULTICRYSTALLINE  
**ESPECTRO 29**  
 WED 5-MAY-93 18:21:30  
 SIEMENS D5000 SKV DUMA SLIT G:1-1-1-0.15  
 Anode : Cu K1.2, Lambda : 1.54060, Lambda2 : 1.54443 (0.500)  
 R. time: 0.000, Step 4.241 0.010 (0.3)  
 Start d: 2Theta 1.996 Theta 0.990  
 Scale - Scale



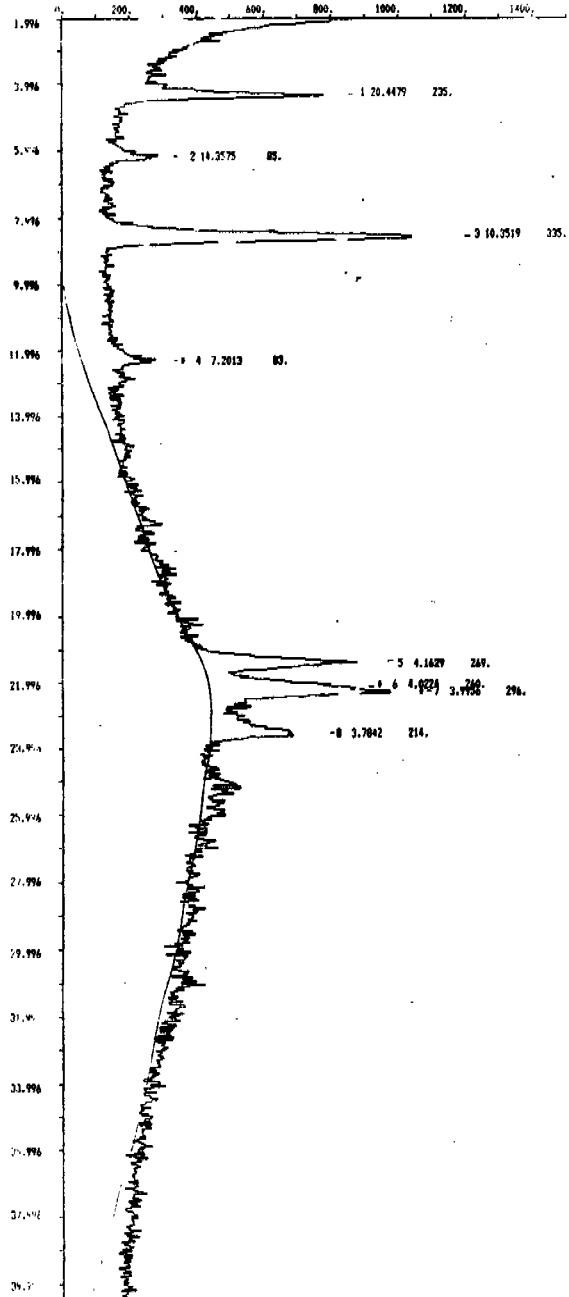
ESPECTRO 30

10-111 JIB 100MRAD  
MED 5-MAY 81 15:32:36  
SIEMENS 0500 30VU 30MA, SLITS:1-1-0.15  
Anodo : Cu K1+2, Lambda : 1.54060, Lambda2 : 1.54443 ( 0.500)  
H. size: 0.300, Step size: 0.010 [CB]  
Start at 2 Theta 1.994 Theta 0.998  
2.1%



# ESPECTRO 31

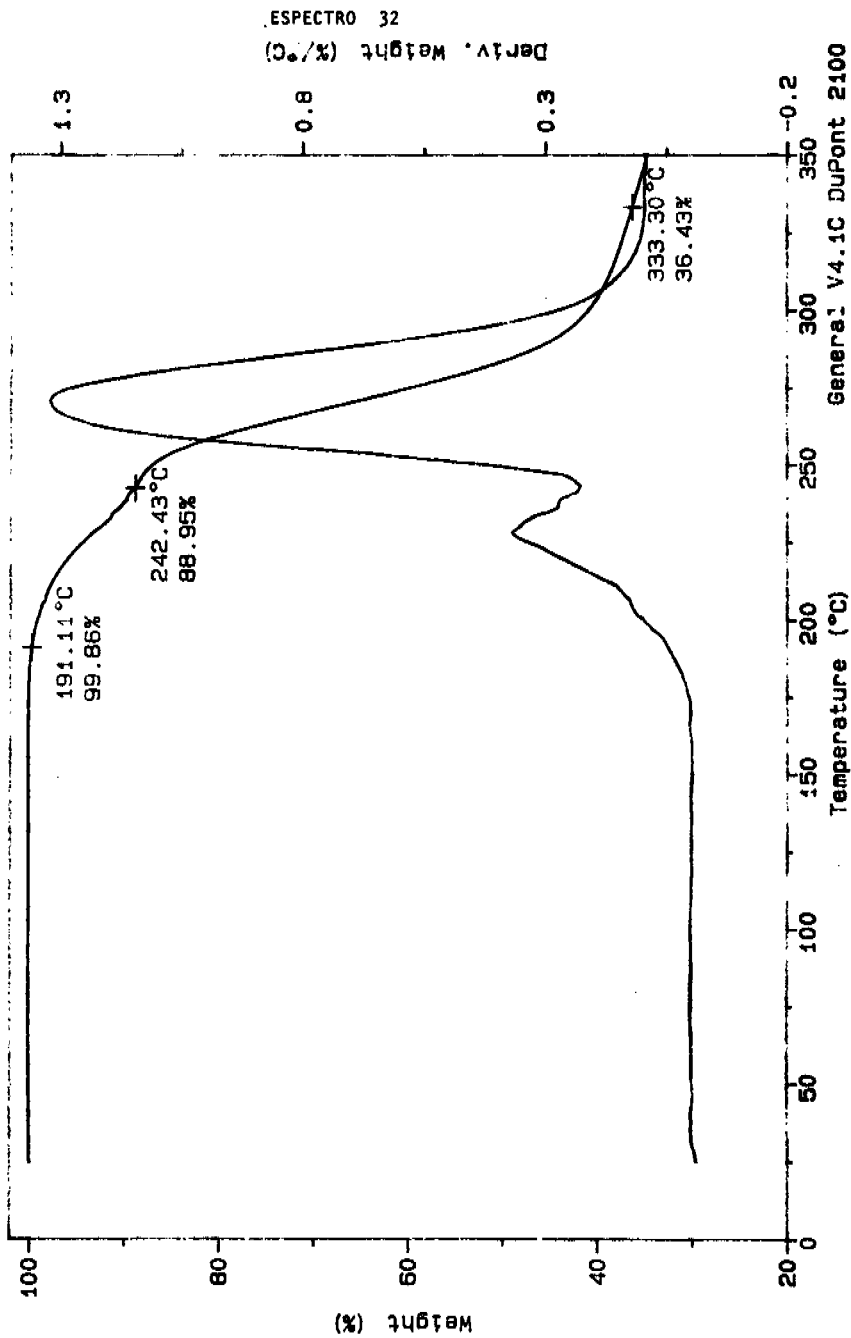
10-11 MECH 100MRAD  
MED 9-NAV-93 14:37: 6  
SIEMENS D500 35KV 30MA, SLITS:1-1-1-0.15  
Mode : Cu K1+2, Lambda : 1.54060, Lambda2 : 1.54443 (0.000)  
N. time: 0.300, Step size: 0.010 [CS]  
Start at 2Theta 1.996 Theta 0.998  
Title:



Sample: BU-M-UV4 T. OGAWA C.C. 0305  
Size: 4.2850 mg  
Method: T. OGAWA  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C:BU-MUV4TO.001  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 6-May-92 14:55

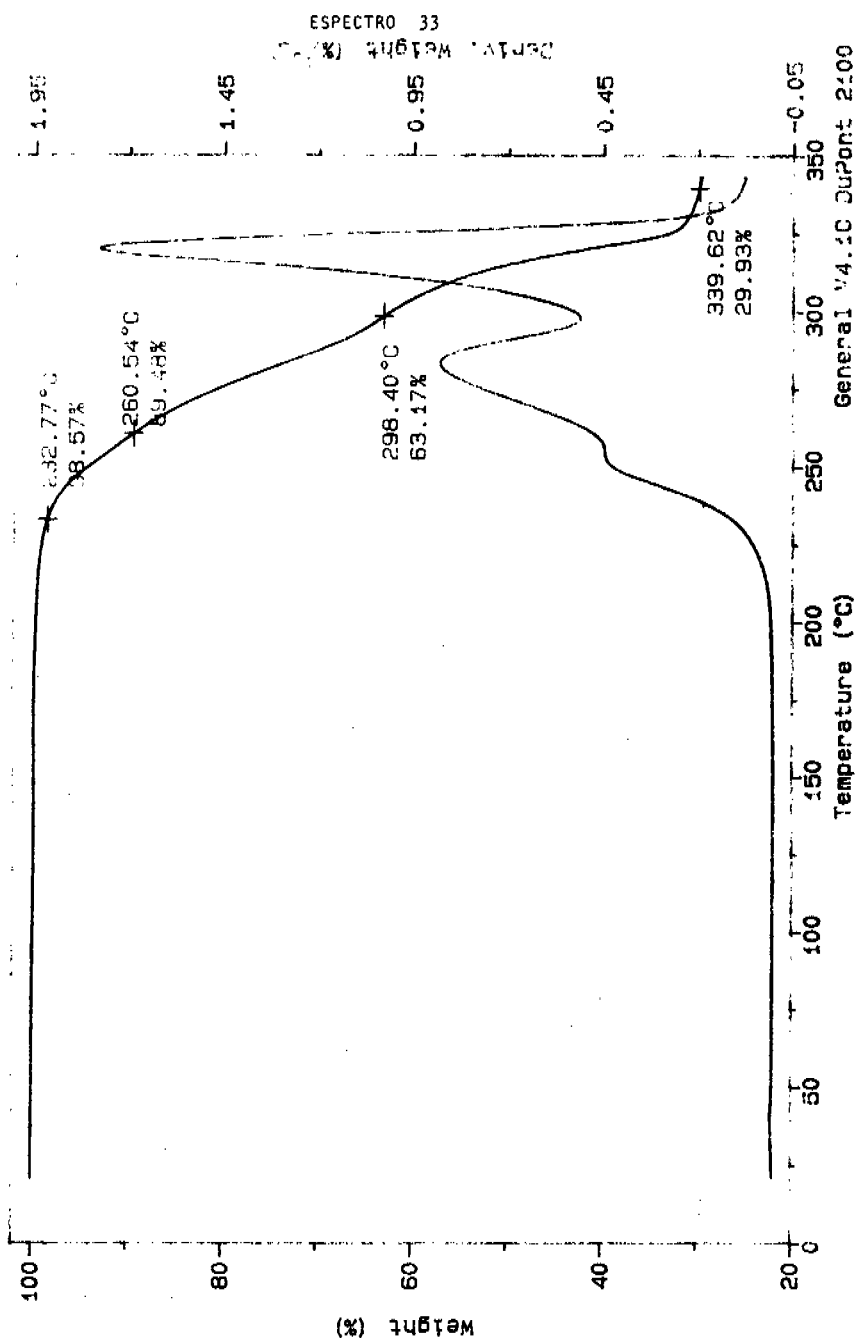




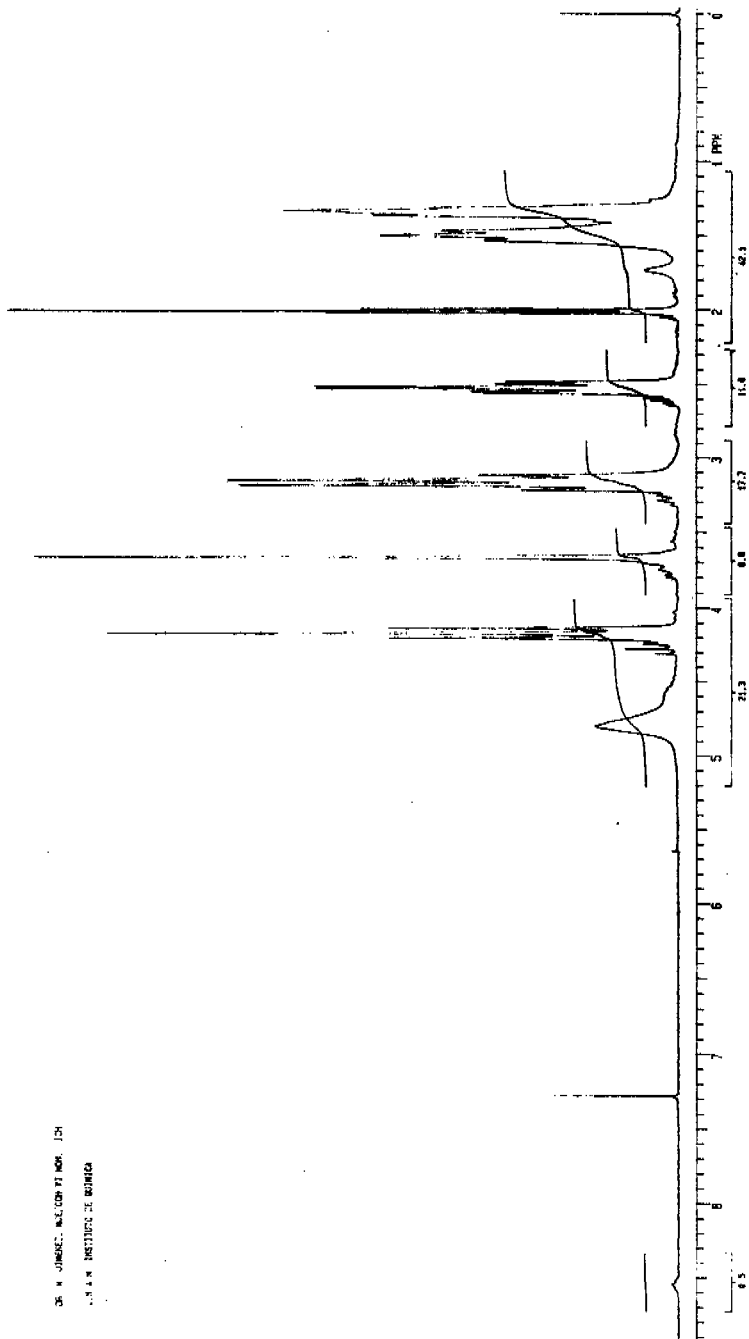
Sample: NF-M-UY4 T. OGAWA C.C. 0305  
Size: 12.2360 mg  
Method: T. OGAWA  
Comment: ATM DE N2 VEL DE GAL 10°/MIN

GA

File: C:NF-M-UY4T0.004  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 8-May-92 15:24

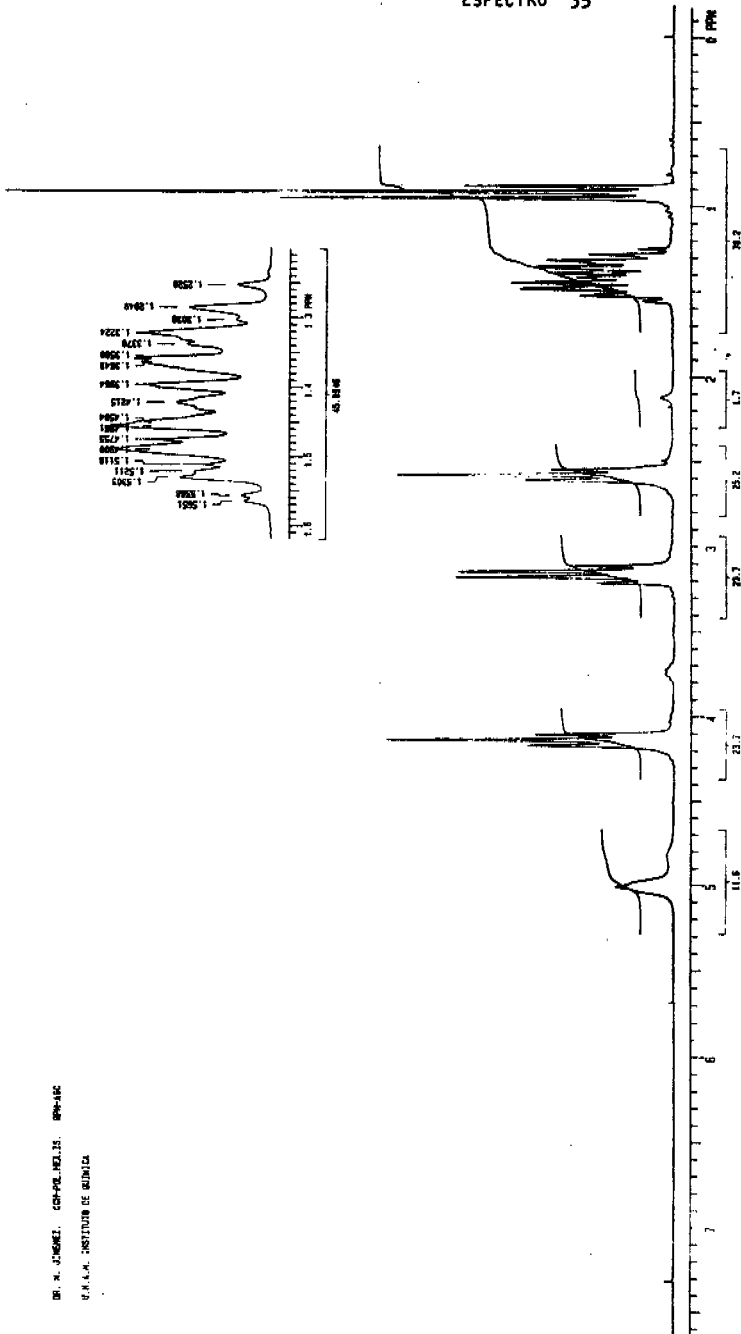


ESPECTRO 34

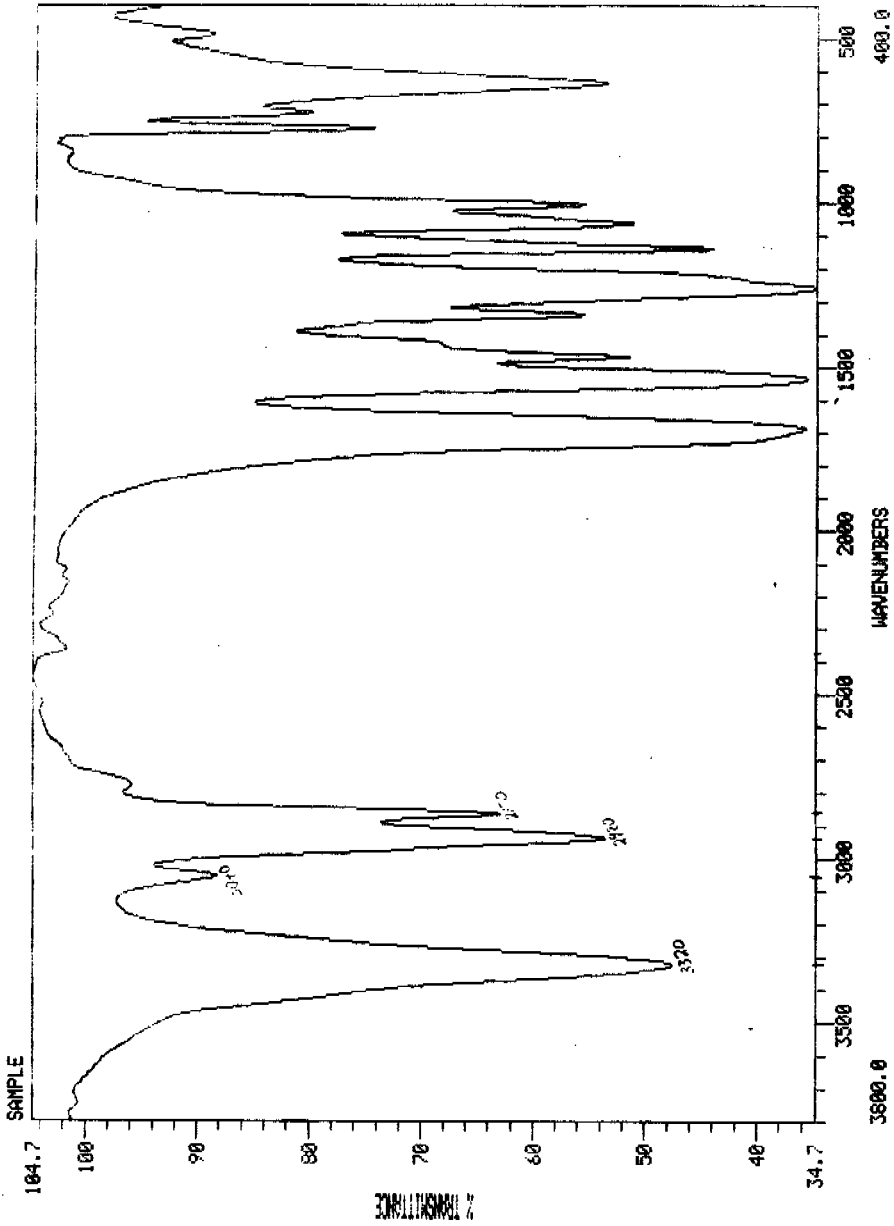


DR. N. JIMENEZ, MEXICO YI MOX. ICH  
S. N. N. INSTITUTO DE QUIMICA

ESPECTRO 35

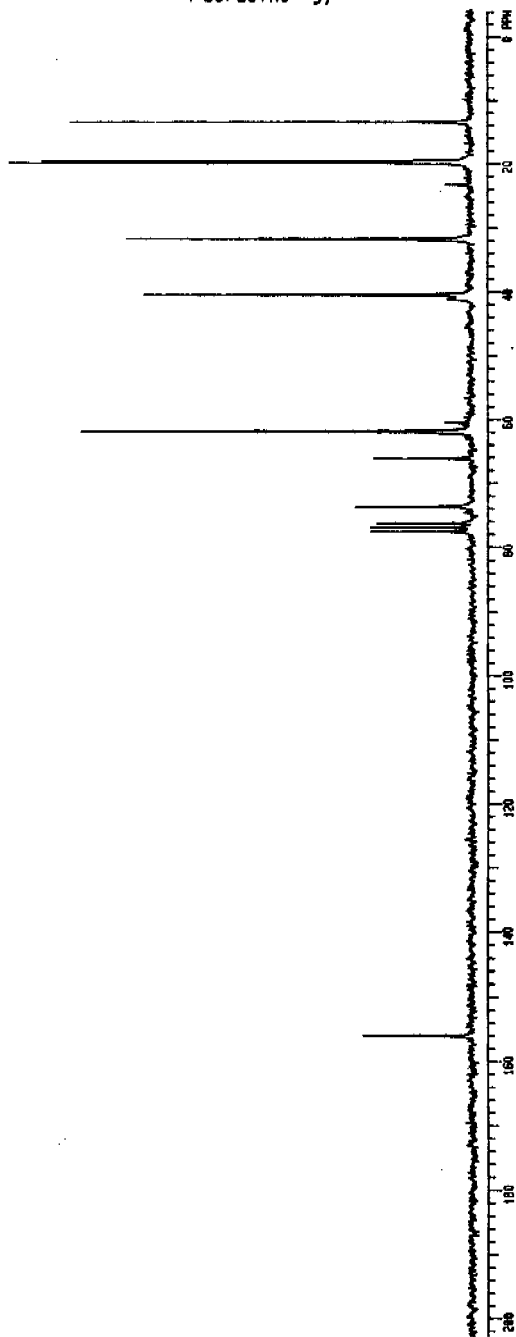


ESPECTRO 36



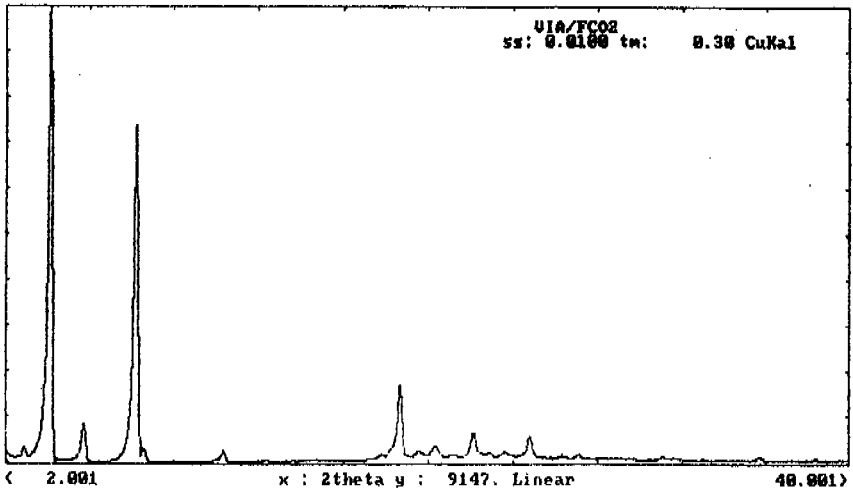
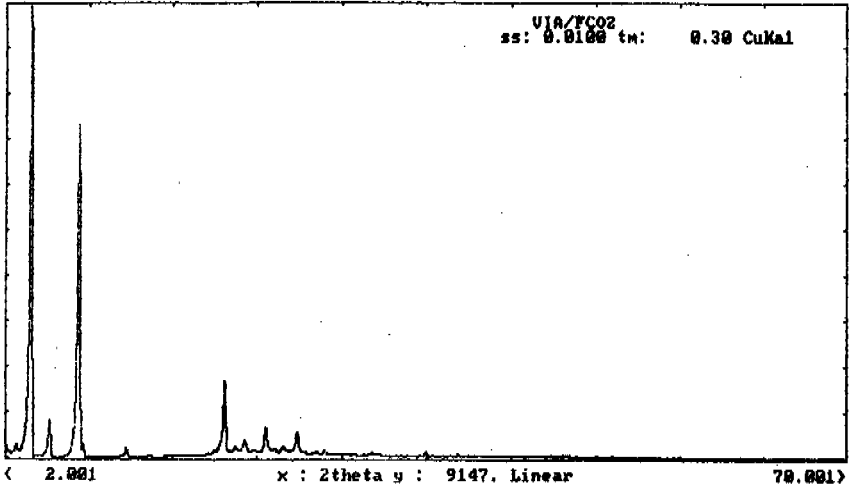
Nicolet Instrument Corporation  
MUESTRA EN KBr.  
VI POL IR.  
SCANS: 32 RES: 4.0 TIME: 03/26/ 10:27:54

ESPECTRO 37

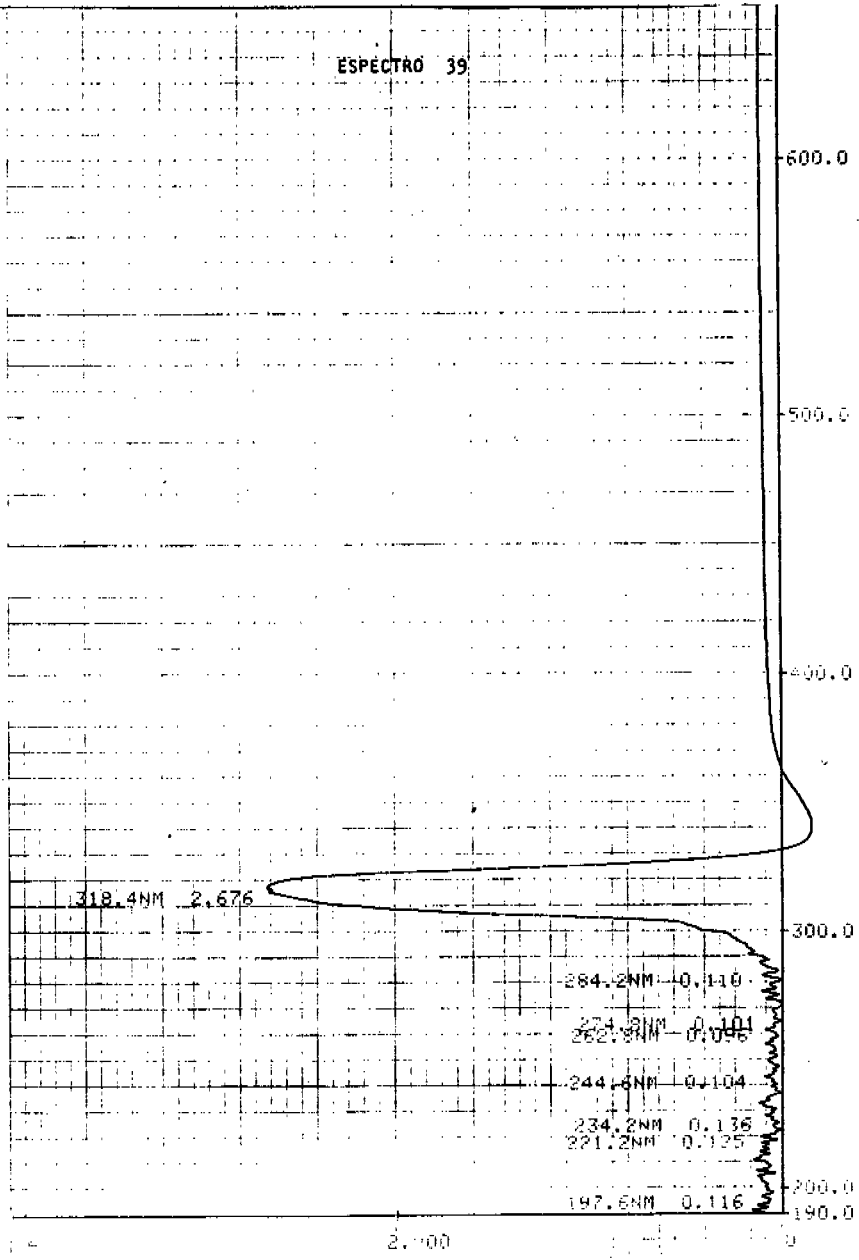


DR. R. JORDAY, COM-PL. RE. IS. 486  
S.A.S.A. INSTITUTO DE QUÍMICA

ESPECTRO 38

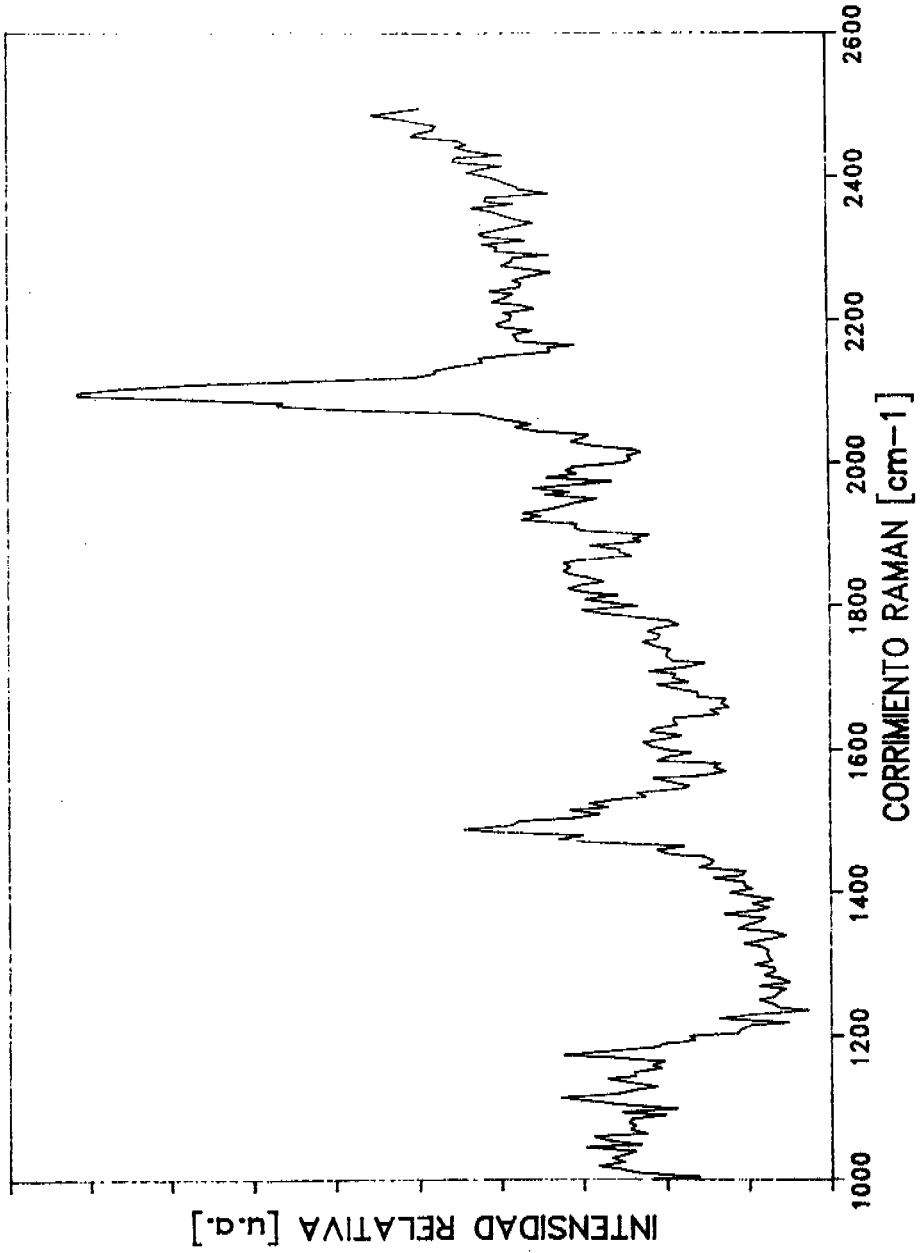


ESPECTRO 39



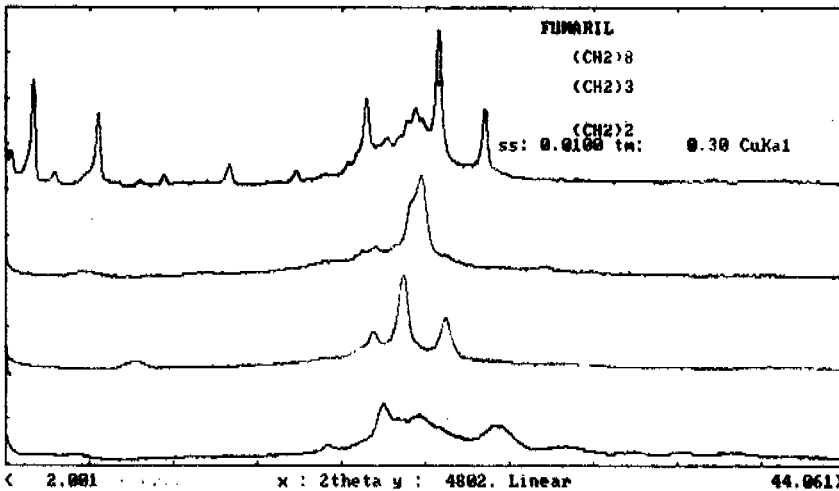
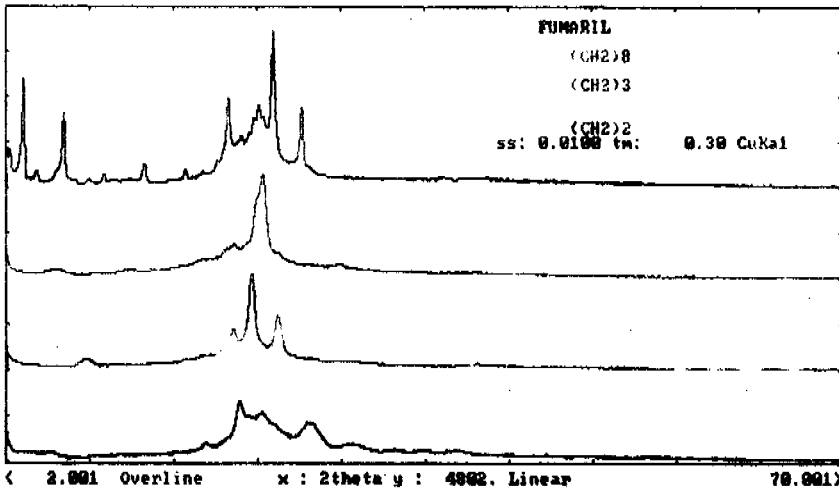
ABSORBANCIA  
LONGITUD DE ONDA (nm)

CUD  
POLVO "CUD"



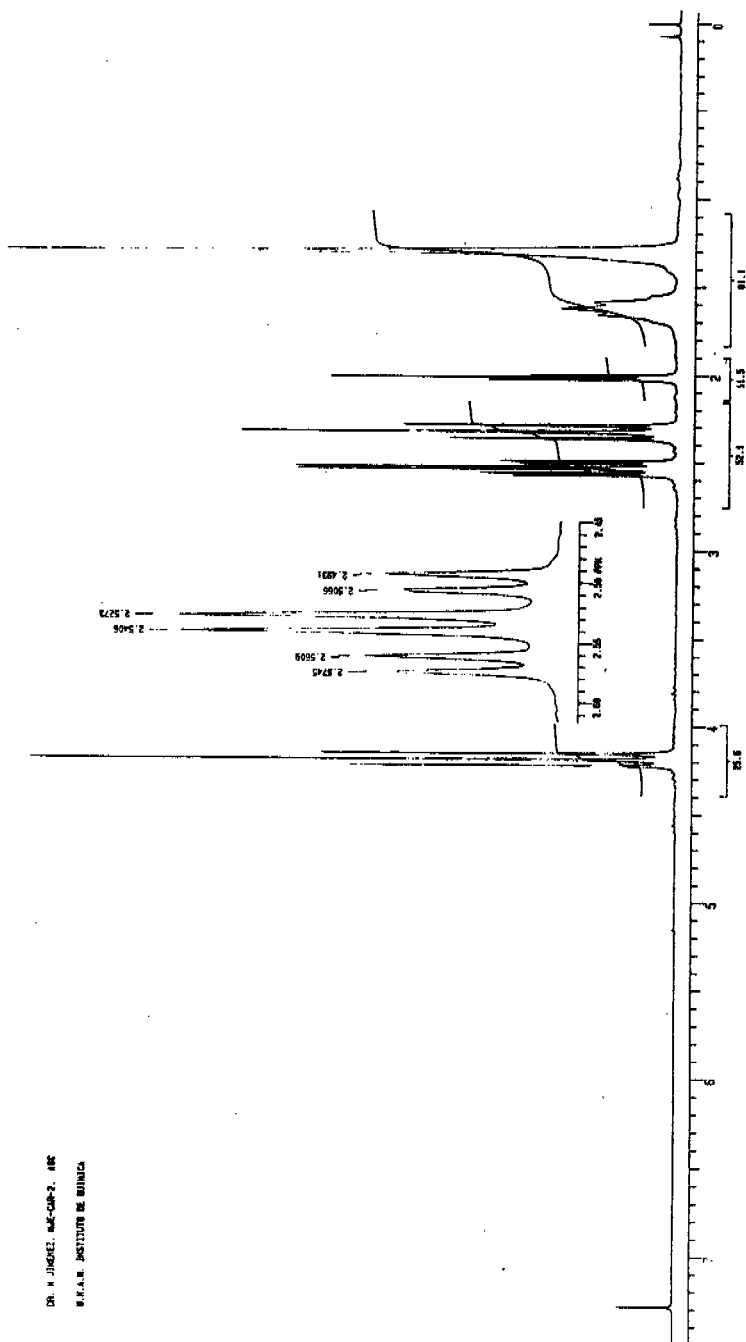


ESPECTRO 41



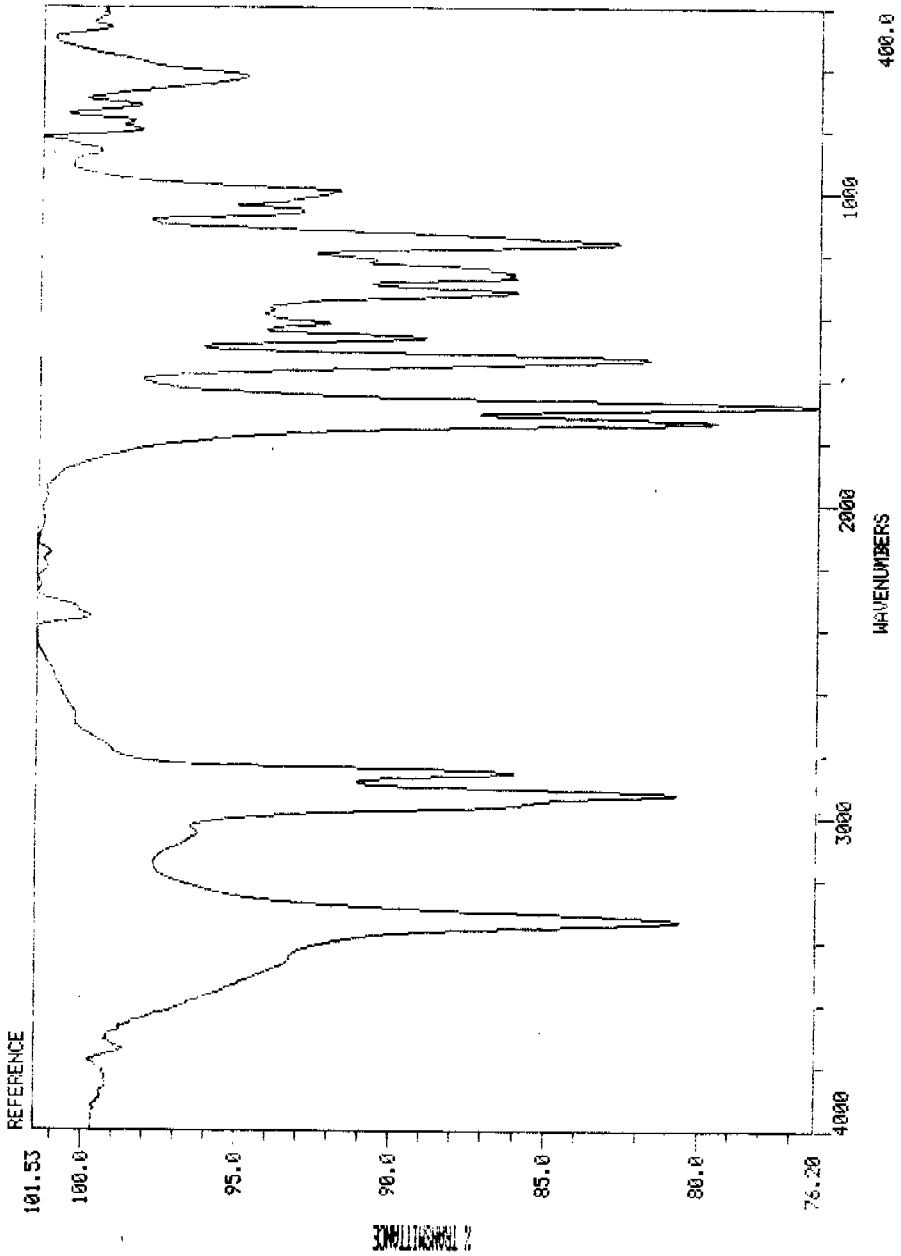
## **APENDICE**

COMPUESTO VIIa



DR. X. JIMENEZ, IAN-CAN-3, 48C  
I. I. A. B. INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPUESTO VIIa

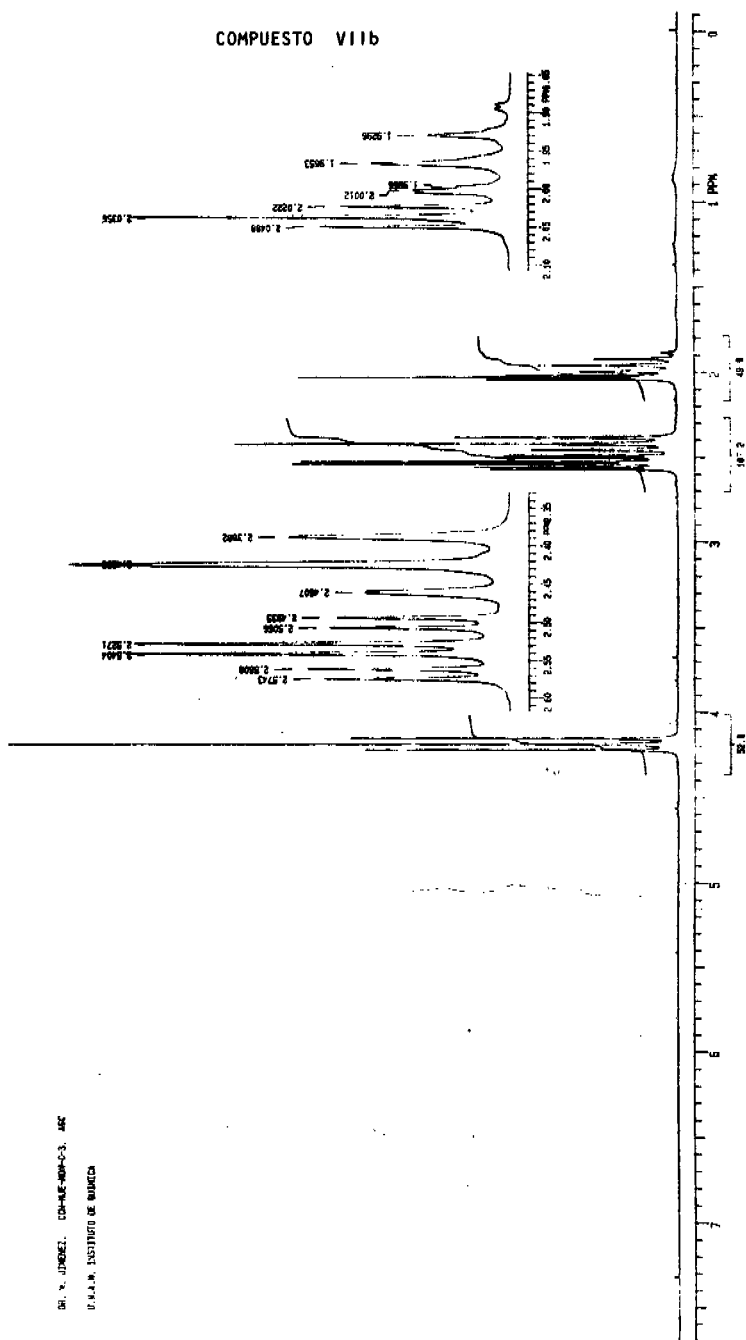


Nicolet Instrument  
Corporation

MUESTRA SOLIDA EN KBr.  
CH2POL

SCANS: 32 RES: 4.0 TIME: 11/04/ 09:57:04

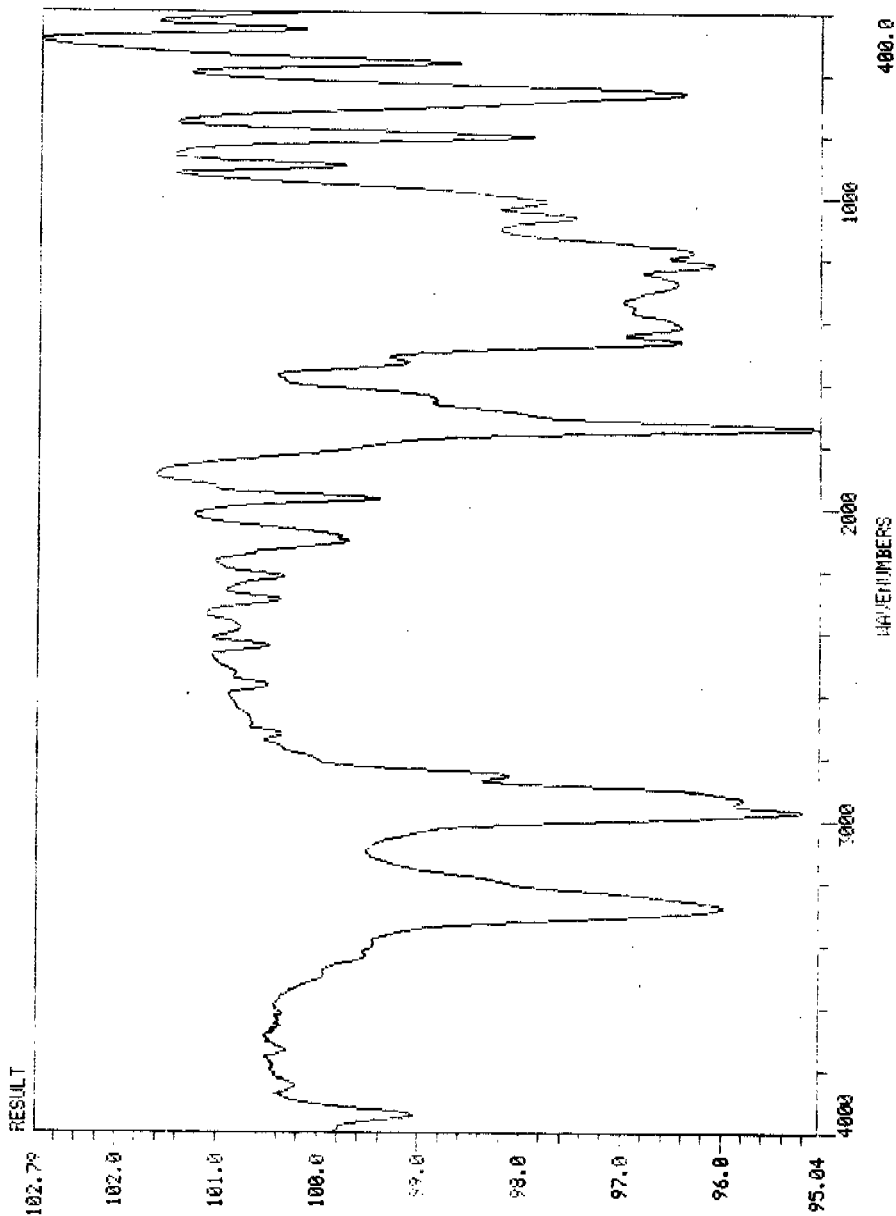
COMPUESTO VIIIb



DR. X. LINDOZ, CD-MS-504-3, ASE  
I.C.I.M. INSTITUTO DE QUIMICA

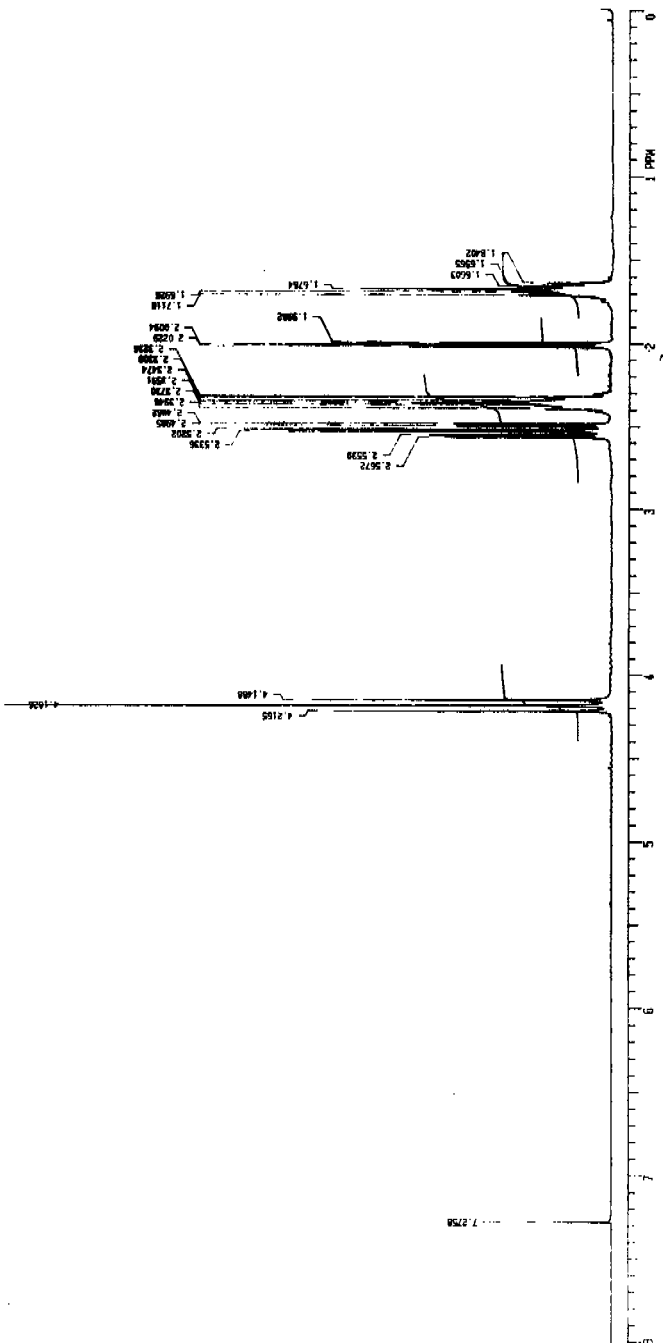
COMPUESTO VIIb

VIIb

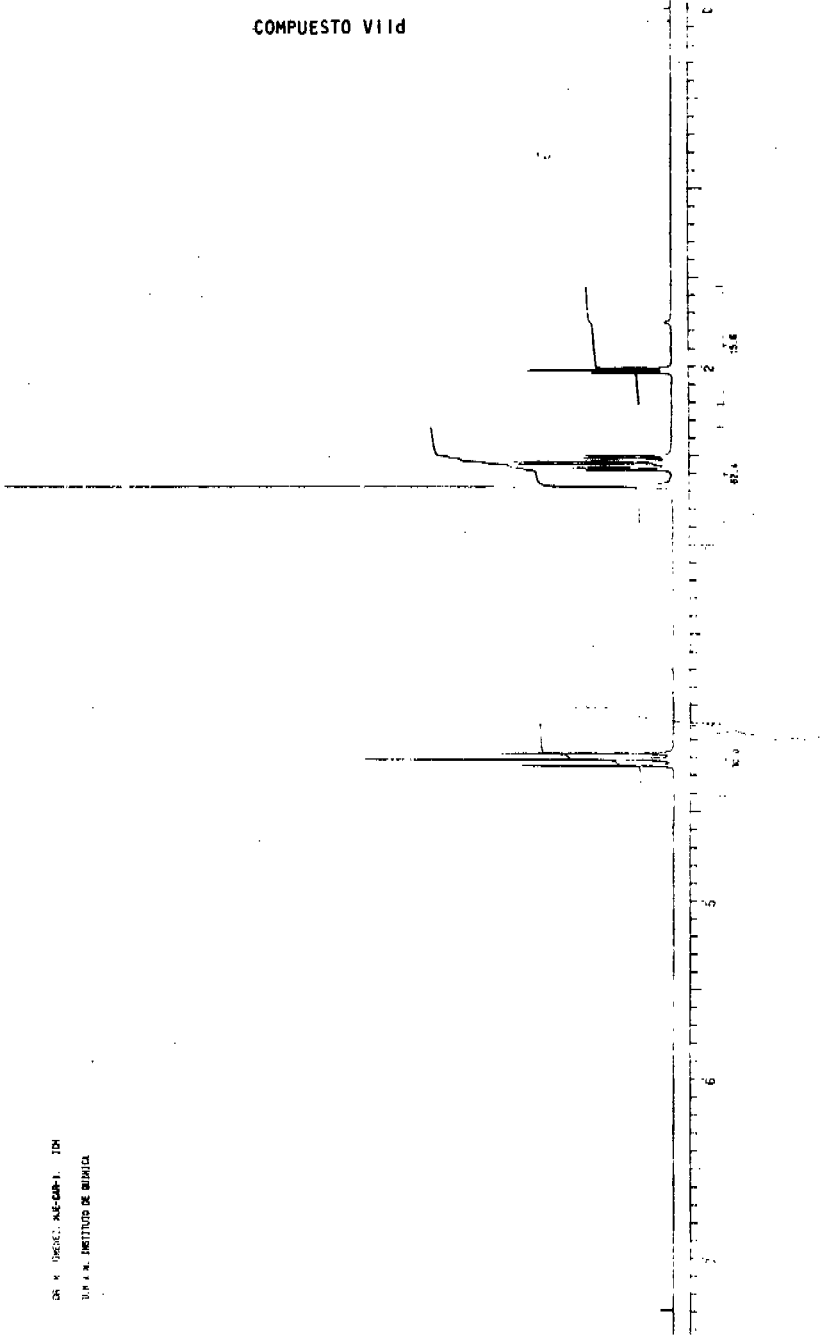


Nicolet Instrument  
Corporation

COMPUESTO VIIc



COMPUESTO VIId

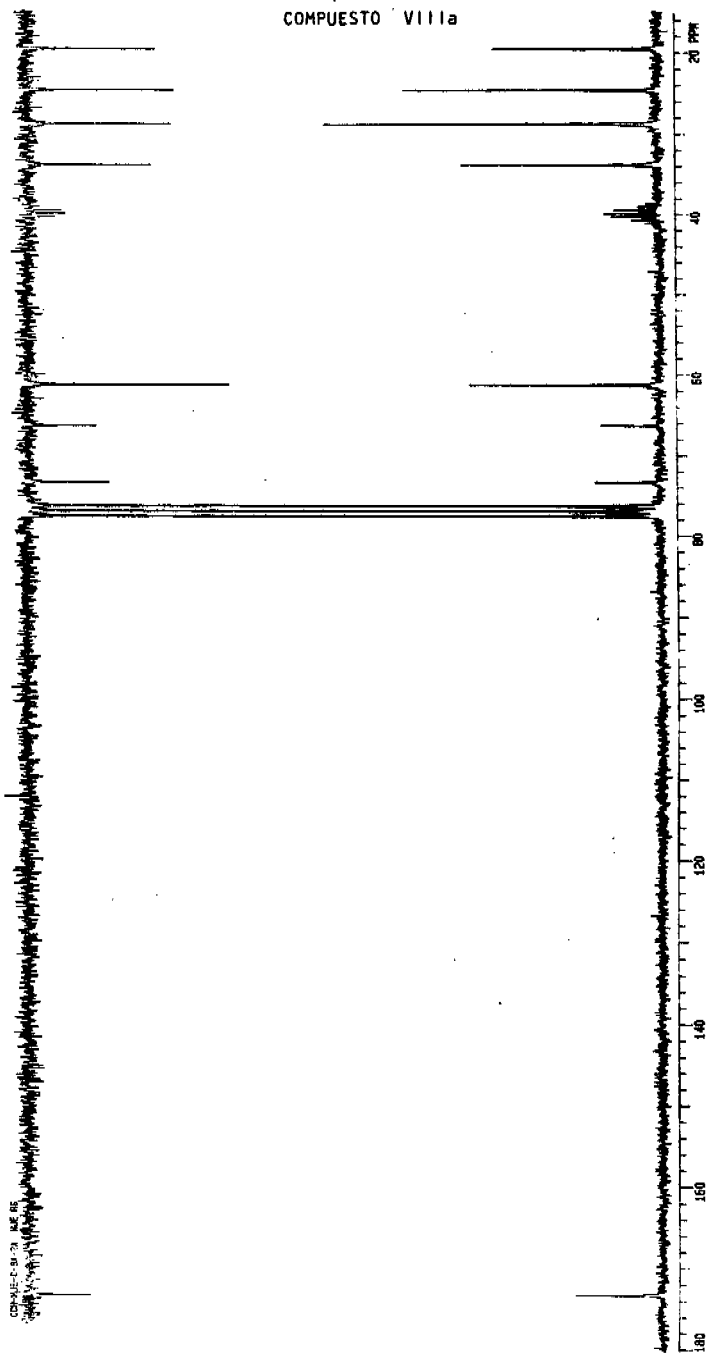


DR. X. PEREZ, MEX-CAN-1, TCM  
U.S. N. INSTITUTO DE QUIMICA

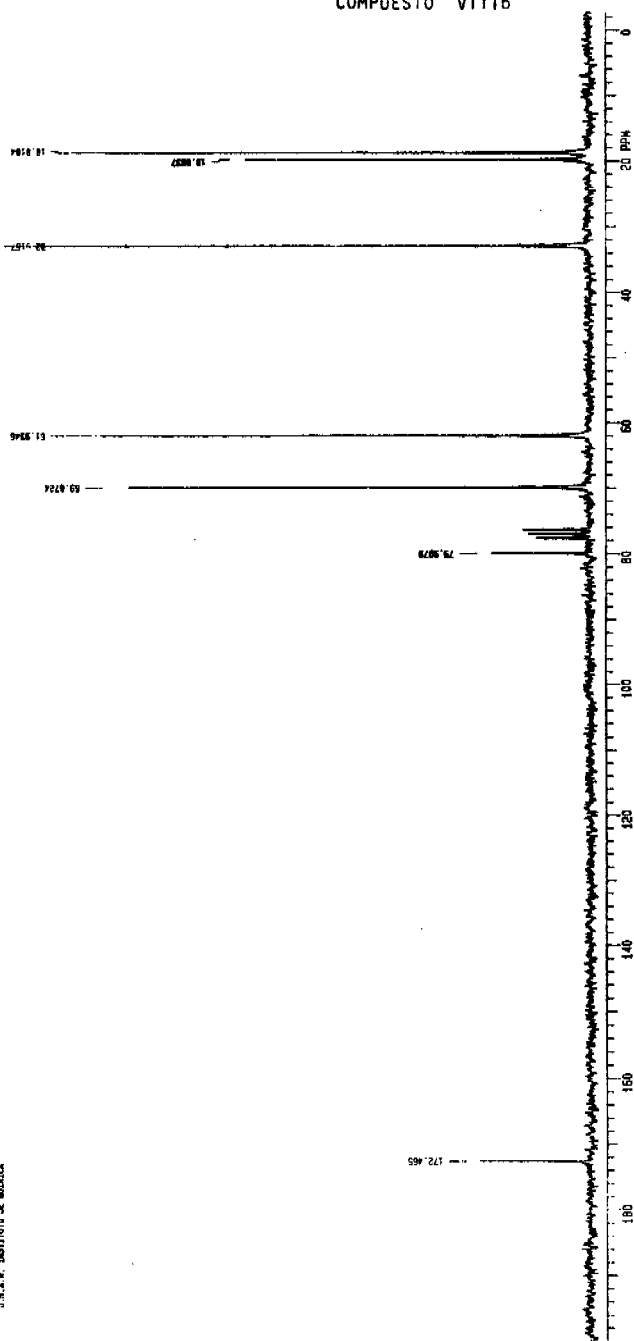




COMPUESTO VIIIa

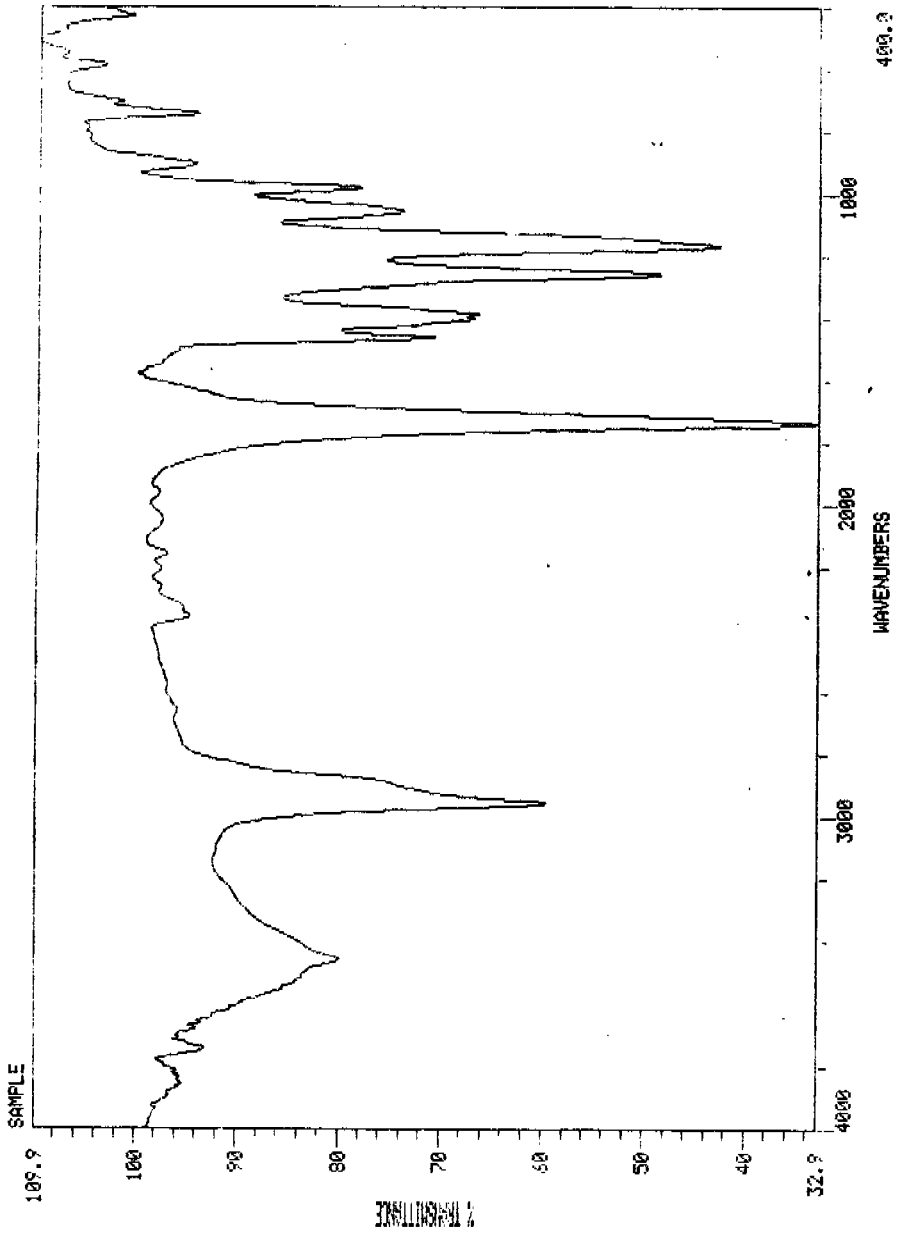


COMPUESTO VIIIb



COMPUESTO VIIIc

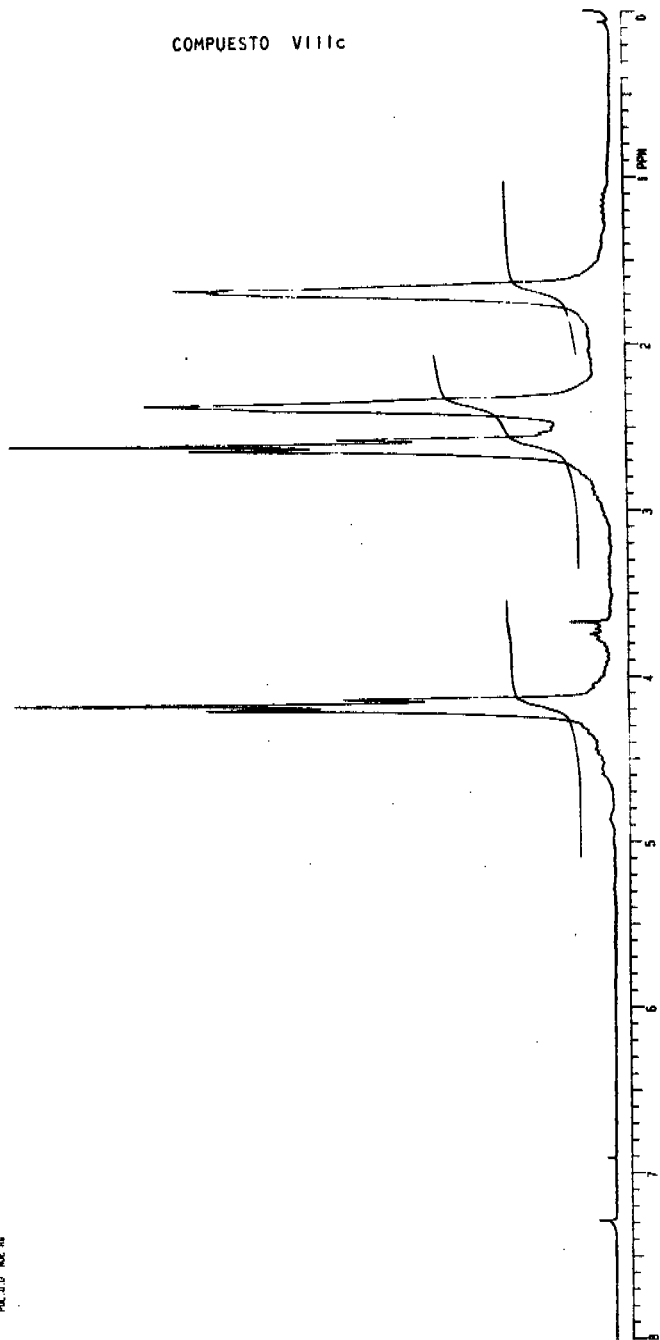
VIIIc



MUESTRA SOLIDA EN KBr.  
CHAPOL  
SCANS: 32 RES: 4.0 TIME: 11/04/ 10:45:10

Nicolet Instrument  
Corporation

COMPUESTO VIIIc



PH. D. D. INC. 85

VIII c

