



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES DERIVADOS DE
4,5-DIBROMOFLUORESCÉINA CON NITRATO DE EUROPIO Y ESTUDIO
DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q.I. JAQUELIN MARTÍNEZ VIRAMONTES



TUTOR: Dr. TAKESHI OGAWA MURATA AÑO: 2010



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.

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio E105 del Departamento de Polímeros dentro del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría en el programa de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la **UNAM**, **IIM** y al proyecto de **CONACyT No D49849** por la infraestructura y el soporte económico otorgado para la posible realización del presente trabajo de tesis.

Al **Dr. Takeshi Ogawa Murata** por el apoyo y guía en la dirección de la presente tesis.

A la **Dra. Miriam F. Beristain** por el apoyo, guía, revisión y asistencia recibida en la realización del presente trabajo de tesis.

Al **Dr. Takashi Isohima** del Instituto de Investigaciones Físicas y Químicas (**RIKEN**) en Japón, por el apoyo recibido en la realización de los estudios de Fluorescencia y determinación de la respuesta óptica no lineal por espectroscopia de electroabsorción (**EAS**).

Al **M. en C. Gustavo Sosa** del **IIM** por el apoyo técnico recibido en la determinación de espesor e índice de refracción por perfilometría y elipsometría para el desarrollo del presente trabajo de tesis.

A la **Dra. Guillermina S. Burillo** y al **Dr. Emilio Bucio** del Instituto de Ciencias Nucleares por su apoyo en la utilización de los equipos de análisis termogravimétrico (**TGA**) y calorimetría diferencial de barrido (**DSC**) para el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Al **Dr. Jorge Peón** del Instituto de Química por su apoyo en la realización de los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de protón (**RMN-¹H**) y de carbono (**RMN-¹³C**) para el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Al **Tec. Acad. Miguel Ángel Canseco** del **IIM** por el apoyo técnico brindado en la utilización de los equipos de espectroscopia UV-Visible e Infrarrojo para la realización de la presente tesis.

Al **Tec. Acad. Salvador López Morales** del **IIM** por el apoyo técnico recibido en determinación de peso molecular por cromatografía de permeación en gel (**GPC**) para la realización de la presente tesis.

Al **Dr. Gustavo A. García De La Mora**, **Dr. Juan M. Hernández Alcantára**, **Dra. Larissa Alexandroava**, **Dr. Jorge Peón Peralta** y al **Dr. Ernesto Rivera García** por su apoyo, valiosas aportaciones y observaciones realizadas en la revisión del presente trabajo de tesis.

Los avances del presente trabajo de tesis fueron presentados en el congreso:

“International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLYMAT 2009”

Celebrado en la ciudad de Huatulco, Oaxaca del 22 al 26 de Noviembre del 2009 con la presentación del poster ***“Third nonlinear optical properties of 4,5- Dibromofluorescein-containing polyesters”*** Jaquelin Martínez-Viramontes, T. Isoshima, Miriam F. Beristain and Takeshi Ogawa.

Índice General

| | |
|--|------|
| Resumen | viii |
| Introducción | xi |
| Objetivos | xi |
| Capítulo 1. Generalidades | |
| 1.1. Óptica no lineal | 1 |
| 1.1.1. Óptica no lineal de tercer orden | 4 |
| 1.1.2. Espectroscopia de electroabsorción (EAS) | 4 |
| 1.2. Materiales para óptica no lineal de tercer orden | 9 |
| 1.3. Colorantes tipo xanteno | 14 |
| 1.3.1. Propiedades de la fluoresceína | 17 |
| 1.4. Lantánidos y sus propiedades | 18 |
| 1.4.1. Complejos con Europio | 22 |
| 1.4.2. Polímeros metal-orgánicos coordinados con Europio | 23 |
| 1.5. Óptica no lineal en complejos con lantánidos | 25 |
| 1.6. Técnicas de caracterización óptica lineal | 27 |
| 1.6.1. Fluorescencia | 27 |
| 1.6.2. Agregación en colorantes observables por UV-visible | 32 |
| Capítulo 2. Desarrollo Experimental | |
| 2.1. Equipos e instrumentación | 43 |
| 2.2. Reactivos | 44 |
| 2.3. Ruta de síntesis general | 45 |
| 2.4. Síntesis de monómeros derivados de fluoresceína | 46 |
| 2.5. Síntesis de polímeros vía condensación | 47 |
| 2.6. Elaboración de películas por spin-coating | 48 |
| 2.6.1. Preparación de películas para EAS | 50 |
| 2.7. Medición de espesor de películas por perfilometría | 50 |
| 2.7. 1. Medición de índice de refracción por elipsometría | 52 |
| Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados | |
| 3.1. Síntesis y propiedades físicas | 55 |
| 3.1.1. Análisis elemental | 57 |
| 3.1.2. Determinación de peso molecular | 60 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.2.1. Viscosimetría capilar | 60 |
| 3.1.2.1. Cromatografía de permeación en gel (GPC) | 61 |
| 3.1.3. Determinación de propiedades térmicas | 61 |
| 3.1.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA) | 61 |
| 3.1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 63 |
| 3.2. Caracterización espectroscópica | 65 |
| 3.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN) | 65 |
| 3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR) | 69 |
| 3.2.3. Espectroscopia UV-visible (UV/Vis) | 73 |
| 3.2.3.1. Análisis de la formación de agregados tipo J por espectroscopia UV-visible | 77 |
| 3.3. Efecto de Lantánidos | 79 |
| 3.3.1. Análisis del EuNO_3 en solución con polímeros por UV-visible | 79 |
| 3.3.2. Determinación del coeficiente de extinción en presencia y ausencia de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 85 |
| 3.3.3. Análisis del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sobre películas con polímeros por UV-visible | 88 |
| 3.3.4. Análisis del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ con polímeros por Infrarrojo | 90 |
| 3.3.5. Análisis de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ con polímeros por fluorescencia | 93 |
| 3.3.6. Análisis de resultados por espectroscopia de electroabsorción | 95 |
| Conclusiones | 98 |
| Anexos | 100 |
| Referencias Bibliográficas | 103 |

Índice de Figuras

Capítulo 1. Generalidades

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 1.1 | Fenómeno de óptica no lineal | 2 |
| Figura 1.2 | Ejemplo de polarización en moléculas de azobenceno | 2 |
| Figura 1.3 | Representación esquemática del efecto aplicado de un campo eléctrico externo sobre una banda de absorción. | 6 |
| Figura 1.4 | Dispositivo para la medición de susceptibilidades de óptica no lineal por espectroscopia de electroabsorción. | 8 |
| Figura 1.5 | Materiales metal orgánicos estudiados para óptica no lineal de tercer orden | 13 |
| Figura 1.6 | Macrociclos metalorgánicos altamente conjugados | 13 |
| Figura 1.7 | Complejos de transferencia de carga más comunes. | 14 |
| Figura. 1.8 | Espectro de absorción de colorantes tipo xanteno en agua a un pH de 9.5 | 15 |
| Figura.1.9. | Modelo conceptual que ilustra el efecto inducido de la concentración en la conformación macromolecular de cadenas poliméricas funcionalizadas con colorante A) Alta, B) Media y C) Baja concentración de colorantes fluorescentes. | 16 |
| Figura.1.10 | Fluoresceína dividida en dos partes, la parte de anillo bencénico y la parte de xanteno como fluoróforo. | 17 |
| Figura.1.11 | Comparación de los procesos de emisión de los iones de lantánido (III) con respecto a complejos compuestos orgánico-metálicos. | 18 |
| Figura.1.12 | Efecto antena de los iones lantánido | 19 |
| Figura.1.13 | Estructuras químicas de los complejos con iones de lantánido que han sido investigados | 20 |
| Figura 1.14 | Estructuras químicas de los complejos de Eu(III), Tb(III) y Nd(III) | 21 |
| Figura 1.15 | Espectros de excitación corregidos de luminiscencia ($\lambda_{exc}=450\text{nm}$) y emisión ($\lambda_{em}=612\text{nm}$) en solución de una cetona de Michler 10^{-4}M con sal de Europio. | 22 |
| Figura.1.16 | Ruta sintética para la obtención de complejos con iones de lantánido | 23 |
| Figura 1.17 | Copolímeros sintetizados acomplejando iones de Europio | 24 |
| Figura 1.18 | Ruta de síntesis de polibenzimidazolas con grupos colgantes de acetilacetato y formación de los complejos con lantánido correspondientes. | 25 |
| Figura 1.19 | Complejo de ftalocianina con Europio | 26 |
| Figura 1.20 | Estructuras químicas típicas de sustancias fluorescentes | 28 |
| Figura 1.21 | Una forma del diagrama de Jablonski | 28 |
| Figura 1.22 | Diagrama de Jablonski que representa el rendimiento cuántico y tiempo de vida. | 31 |
| Figura 1.23 | Representación esquemática de los diferentes arreglos de los colorantes de cianinas en la superficie sólida y en solución. | 32 |
| Figura1.24 | Representación esquemática de la relación entre el arreglo de un cromóforo y el desplazamiento espectral basado en la teoría del excitón molecular | 33 |
| Figura 1.25 | Ángulo de salida abatido y ángulo de deslizamiento en grupos cromóforos | 34 |
| Figura 1.26 | Representación esquemática de la alineación de los cromóforos | 34 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 1.27 | Espectro de absorción en solución acuosa a 25°C del cloruro de 1,1-dietil-2,2cianina | 35 |
| Figura 1.28 | Espectro de absorción a 25°C donde se observa en cambio de concentración | 36 |
| Figura 1.29 | Representación esquemática de los sistemas poliméricos con incorporación de colorantes | 37 |

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 2.1 | Diagrama de bloques de la metodología de trabajo de tesis | 42 |
| Figura 2.2 | Ruta de síntesis general para los monómeros (I) y polímeros derivados de fluoresceína (II) | 45 |
| Figura 2.3 | Síntesis de monómeros derivados de fluoresceína basada en la reacción de Williamson | 46 |
| Figura 2.4 | Polimerización del derivado de 4,5-dibromofluoresceína a alta, media y baja concentración de colorante. | 47 |
| Figura 2.5 | Películas obtenidas al 10% en peso de PDDBF-alta | 49 |
| Figura 2.6 | Películas obtenidas al 30% en peso de PDDBF-alta | 49 |
| Figura 2.7 | Representación esquemática de celda de la muestra para mediciones por espectroscopia de Electroabsorción (EAS) | 50 |
| Figura 2.8 | Perfilometro marca Dektak modelo 150 del laboratorio de pruebas de superconductividad del Instituto de Investigaciones en Materiales | 51 |
| Figura 2.9 | Medición del espesor por perfilometría de las películas de PDDBF | 51 |
| Figura 2.10 | Perfil obtenido de la medición por perfilometria promedio de una película de PDDBF. | 52 |
| Figura 2.11 | Energía del fotón vs índice de refracción y coeficiente de extinción respectivamente de una película de PDDBF a través del software DeltaPsi 2. | 53 |
| Figura 2.12 | Modelo matemático para la determinación del índice de refracción y coeficiente de extinción de las películas de PDDBF obtenido mediante software DeltaPsi 2. | 54 |

Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 3.1 | Esquema de la unidad monomérica general del PDDBF. | 56 |
| Figura 3.2 | Esquema de la unidad monomérica del PDDBF-Baja. | 57 |
| Figura 3.3 | Esquema de la unidad monomérica del PDDBF-Media | 58 |
| Figura 3.4 | Esquema de la unidad monomérica del PDDBF-Alta. | 59 |
| Figura 3.5 | Análisis termogravimétrico de pérdida de peso (%W) vs Temperatura (°C) del MDDBF, PDDBF-Baja, Media y Alta. | 62 |
| Figura 3.6 | Termograma de DSC de PDDBF Baja, Media y Alta de 1er calentamiento | 63 |
| Figura 3.7 | Espectro de IR del MDDBF. | 69 |
| Figura 3.8 | Espectro de IR del PDDBF | 71 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 3.9 | Comparación de espectros de Infrarrojo de los polímeros obtenidos a alta, media y baja concentración de colorante. | 72 |
| Figura 3.10 | Espectro de absorción de MDDBF y de 4,5dibromofluoresceína respectivamente [1×10^{-4} M]. | 73 |
| Figura 3.11 | Espectro de absorción comparativo del MDDBF y PDDBF respectivamente en solución DMF a 1×10^{-4} M. | 74 |
| Figura 3.12 | Espectro de absorción del PDDBF en solución de DMF y THF respectivamente a 1×10^{-4} M. | 75 |
| Figura 3.13 | Espectro de absorción comparativo PDDBF de alta, media y baja respectivamente en solución DMF a 1 mg/mL. | 75 |
| Figura 3.14 | Espectro de absorción de PDDBF-Alta en solución a 1×10^{-4} M en DMF con diferentes concentraciones de solución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 83 |
| Figura 3.15 | Ampliación del espectro de absorción del PDDBF-Alta en solución a 1×10^{-4} M en DMF con diferentes concentraciones de solución de EuNO_3 en un rango de 420 nm a 510 nm. | 84 |
| Figura 3.16 | Ampliación del espectro de absorción del PDDBF-Alta en solución a 1×10^{-4} M en DMF con diferentes concentraciones de solución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ en un rango de 510 nm a 600 nm. | 84 |
| Figura 3.17 | Comparación de los espectros de absorción a diferentes concentraciones del contenido de EuNO_3 sobre las películas de PDDBF-Alta. | 89 |
| Figura 3.18 | Espectro de Infrarrojo del complejo de PDDBF-Alta con EuNO_3 | 90 |
| Figura 3.19 | Ampliación del espectro de Infrarrojo del complejo de PDDBF-Alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 91 |
| Figura 3.20 | a) Estructura molecular del bis-(3-Bromopropil) isoftalato (PISOFTGL), b) Estructura posible del complejo de PISOFTGL con Eu^{3+} | 91 |
| Figura 3.21 | Espectro comparativo de Infrarrojo del complejo del PISOFTGL con y sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 92 |
| Figura 3.22 | Estructura propuesta de la interacción de grupos carbonilo con el ión de Eu^{3+} sobre el PDDBF. | 93 |
| Figura 3.23 | Espectro de fluorescencia del PDDBF-Alta sin Eu^{3+} (___) y PDDBF-Alta con Eu^{3+} (--) excitación a 560 nm y emisión a 540 nm. | 94 |
| Figura 3.24 | a) Espectro de fluorescencia del PDDBF-Alta sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ excitación a 540 nm y emisión a 560 nm. | 94 |
| Figura 3.24 | b) Espectro de fluorescencia del PDDBF-Alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ excitación a 540 nm y emisión a 560 nm | 94 |
| Figura 3.25 | a) $\Delta\alpha$ vs longitud de onda en PDDBF-alta sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 95 |
| Figura 3.25 | b) $\Delta\alpha$ vs longitud de onda en PDDBF-alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 95 |
| Figura 3.26 | a) Índice de refracción y coeficiente de extinción en PDDBF-Alta sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 96 |
| Figura 3.26 | b) Índice de refracción y coeficiente de extinción en PDDBF-Alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 96 |
| Figura 3.27 | a) Espectro de electroabsorción de PDDBF-Alta sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 97 |
| Figura 3.27 | b) Espectro de electroabsorción de PDDBF-Alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 97 |

Índice de Tablas

| | | |
|--------------------|---|----|
| Tabla 1.1 | Valores de $\chi^{(3)}$ por diferentes técnicas de moléculas orgánicas y polímeros conjugados | 10 |
| Tabla 1.2 | Estructura de algunos colorantes tipo xanteno | 14 |
| Tabla 2.1 | Resultados de la medición de espesores por perfilometría. | 51 |
| Tabla 2.2. | Resultados de la medición por elipsometría espectroscópica | 54 |
| Tabla 3.1. | Propiedades físicas de los derivados de fluoresceína. | 55 |
| Tabla 3.2. | Solubilidad monómero derivado de Diiodofluoresceína (MDDIF) | 55 |
| Tabla 3.3. | Solubilidad monómero derivado de 4,5-Dibromofluoresceína (MDDBF) | 56 |
| Tabla 3.4. | Proporciones de monómeros para el PDDBF | 56 |
| Tabla 3.5. | Resultados de análisis elemental de Bromo experimental y calculado | 57 |
| Tabla 3.6. | Calculo del peso molecular de la unidad monomérica del PDDBF-Baja | 58 |
| Tabla 3.7. | Calculo del peso molecular de la unidad monomérica del PDDBF-Media | 58 |
| Tabla 3.8. | Calculo del peso molecular de la unidad monomérica del PDDBF-Alta | 59 |
| Tabla 3.9. | Viscosidad intrínseca de los polímeros de baja, media y alta concentración de colorante. | 60 |
| Tabla 3.10 | Pesos moleculares determinados por GPC | 61 |
| Tabla 3.11. | Pérdidas de peso a diferentes temperaturas de monómero y polímeros | 62 |
| Tabla 3.12. | Temperaturas de transición vítreas de los polímeros de Baja, Media y Alta concentración de colorante. | 64 |
| Tabla 3.13 | Señales del espectro de RMN ^1H para el MDDBF | 66 |
| Tabla 3.14 | Señales del espectro de RMN ^{13}C para el MDDBF | 67 |
| Tabla 3.15 | Señales del espectro de RMN ^1H para el PDDBF-Alta | 68 |
| Tabla 3.16 | Resultados de IR de MDDBF | 69 |
| Tabla 3.17 | Resultados de IR de PDDBF-Alta | 72 |
| Tabla 3.18 | Datos de concentración vs absorción de MDDBF a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ en solución de DMF | 76 |
| Tabla 3.19 | Datos de concentración vs absorción de PDDBF-Alta en solución de DMF. | 79 |
| Tabla 3.20 | Concentración vs absorción de MDDBF+EuNO ₃ a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ en solución de DMF | 80 |
| Tabla 3.22 | Datos de concentración vs absorción de PDDBF+EuNO ₃ a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ y 543 nm en solución de DMF. | 81 |
| Tabla 3.22 | Datos de concentración vs absorción de MDDBF+EuNO ₃ a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ en solución de DMF. | 85 |
| Tabla 3.23 | Datos de concentración vs absorción de PDDBF+EuNO ₃ a una relación mol 1:15 respectivamente en solución de DMF. | 86 |
| Tabla 3.24 | Datos de concentración en peso del PDDBF-Alta+EuNO ₃ y espesor de las películas | 89 |

Índice de Gráficas

| | | |
|--------------------|--|----|
| Grafica 3.1 | Determinación del coeficiente de extinción molar, concentración vs absorbancia de soluciones en DMF de MDDBF a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$. | 77 |
| Grafica 3.2 | Absorción vs concentración aproximada del PDDBF-Alta en solución de DMF a 466 nm y 542 nm, respectivamente. | 78 |
| Grafica 3.3 | Absorbancia vs Relación molar de $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{MDDBF}]$. | 81 |
| Grafica 3.4 | Relación de la absorbancia vs relación molar de la concentración constante de PDDBF con Eu variante a 465nm | 82 |
| Grafica 3.5 | Relación absorción vs relación molar de la concentración constante de PDDBF con Eu variante a 540nm. | 83 |
| Grafica 3.6 | Comparación del coeficiente de extinción molar en solución de DMF a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ de MDDBF (16,904 Lt/mol-cm) y MDDBF+Eu (31,216 Lt/mol-cm). | 85 |
| Grafica 3.7 | Concentración (mol/Lt) de PDDBF-Alta vs Absorción a 465 nm. | 87 |
| Grafica 3.8 | Concentración (mol/Lt) vs Absorción del PDDBF a 540 nm. | 88 |

Resumen

Se llevo a cabo la síntesis y caracterización de poliésteres derivados de la 4,5-dibromofluoresceína y se estudiaron sus propiedades ópticas lineales y no lineales en presencia y ausencia de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ en fase condensada (películas delgadas), así como en solución con potenciales propiedades en el campo de la óptica no lineal de tercer orden.

La síntesis de los monómeros se basó en la reacción de Williamson entre la 4,5-dibromofluoresceína y el 3-bromopropanol. Una vez obtenido el monómero derivado de la 4,5-dibromofluoresceína (MDDBF) en conjunción con el 1,6-Hexanodiol se copolimerizaron vía policondensación en condiciones suaves de reacción con el dicloruro de isoftaloilo. Se sintetizaron poliésteres con baja, media y alta concentración de colorante obteniendo alto rendimiento en cada caso.

Se comprobó la estructura molecular de los monómeros y polímeros empleando técnicas de caracterización como espectroscopia de UV-visible (UV/VIS), infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN), viscosimetría capilar, cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de diferencial de barrido (DSC).

Con los poliésteres derivados de 4,5-dibromofluoresceína se elaboraron películas delgadas por la técnica de *spin-coating* sobre sustratos de vidrio e ITO (indio-óxido de estaño) para el estudio de sus propiedades ópticas lineales y no lineales por espectroscopia UV-visible, Fluorescencia y espectroscopia de electroabsorción (EAS). Además los poliésteres se mezclaron con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ y se compararon sus propiedades ópticas lineales y no lineales con los experimentos realizados sin sal de Europio.

Del análisis de resultados, se encontró que la sal de lantánido no influye significativamente sobre las propiedades ópticas lineales y no lineales en fases condensadas. Sólo en solución los polímeros sintetizados presentan la tendencia a formar agregados tipo J debido a los grupos cromóforos en su cadena principal. En la presencia de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ los agregados desaparecen, dado que el ión de Eu^{3+} tiene efecto estérico dispersando las cadenas poliméricas y consecuentemente desestabiliza la formación de dichos agregados.

Introducción

El diseño de materiales para la óptica no lineal (ONL) es un reto para el desarrollo actual de las telecomunicaciones, en respuesta a la creciente exigencia de la manipulación, procesamiento y almacenamiento de la información. Por otra parte las dificultades sintéticas así como la problemática en la incorporación de dispositivos electro-ópticos que presentan los cristales inorgánicos representa una potencial desventaja en el empleo de este tipo de materiales, por lo que la utilización de polímeros en óptica ha cobrado auge por su facilidad de procesamiento así como su bajo costo en comparación con los materiales inorgánicos ^[1]. La incorporación de moléculas activas en sistemas poliméricos como colorantes fluorescentes en su cadena principal o como grupos colgantes ha sido extensivamente estudiada debido a las características fotofísicas de este tipo de cromóforos ^[2].

Existe una gran variedad de materiales orgánicos poliméricos que presentan respuesta óptica no lineal de tercer orden 3-ONL; la mayoría de ellos son polímeros altamente conjugados tal como los poliacetilenos, politiofenos y otros polímeros aromáticos. Sin embargo, la alta conjugación muestra algunas desventajas como la pobre solubilidad en disolventes debido a su estructura rígida y alta cristalinidad por lo que los procesos para elaborar películas delgadas con alta calidad óptica no es fácil ^[3-6].

Para aumentar su solubilidad algunos politiofenos y polifenilvinilenos se funcionalizan con cadenas alifáticas las cuales le proporcionan alta solubilidad en diferentes disolventes. Un método alternativo para obtener polímeros con contenido de grupos conjugados es la preparación de compósitos que consisten de polímeros amorfos y colorantes o bien, sintetizar polímeros químicamente unidos con las moléculas de colorante ^[7-8].

Anteriormente el grupo del Dr. Ogawa reportó la síntesis de polímeros con unidades conjugadas discretas, algunos de éstos mostraron susceptibilidades ópticas no lineales de tercer orden [$\chi^{(3)}$] alrededor de 10^{-10} esu. Estos polímeros son amorfos y solubles en disolventes orgánicos, confiriéndole procesabilidad para elaborar películas con excelente calidad óptica por la técnica de *spin-coating*. Además se reportó la síntesis de polímeros derivados de Fluoresceína ^[9-10].

En este trabajo se sintetizaron poliésteres novedosos derivados de la 4,5-dibromofluoresceína y se estudiaron sus propiedades ópticas lineales y no lineales con y sin la presencia de la sal $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Objetivos

Objetivo General:

Sintetizar y caracterizar poliésteres que contengan derivados de fluoresceína y estudiar el efecto del nitrato de Europio sobre sus propiedades ópticas lineales y no lineales.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar poliésteres derivados de fluoresceína con alta, media y baja concentración de colorante.
- Caracterizar los polímeros obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear, Infrarrojo, UV-visible, así como por técnicas de análisis térmico (TGA y DSC), GPC y viscosimetría capilar.
- Llevar a cabo la formación de complejos con Nitrato de Europio y estudiar sus propiedades ópticas lineales y no lineales.
- Estudiar la propiedad óptica no lineal de tercer orden del polímero en presencia y ausencia de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ por medio de espectroscopia de electroabsorción.

CAPITULO 1. GENERALIDADES

La óptica no lineal (ONL) se ha venido desarrollando en los últimos años como un importante campo de investigación debido a su diversa aplicación en el área de la optoelectrónica (fotónica), emergiendo como una nueva frontera entre la ciencia y la tecnología, la cual ha captado la atención de científicos a nivel mundial.

La fotónica es la tecnología en la cual se emplean fotones en lugar de electrones para adquirir, almacenar, procesar y transmitir información. Esta nueva tecnología presenta diferentes ventajas, tal como aumento en la velocidad de respuesta y menor interferencia eléctrica y magnética en el proceso de información. Es por ello que los materiales con propiedades ópticas no lineales pueden ser empleados para la manipulación de señales ópticas en telecomunicación, así como en computación óptica y procesamiento de imágenes entre otras aplicaciones^[1-3].

1.1. Óptica No Lineal^[1-4].

El primer fenómeno óptico no lineal tuvo lugar en 1961 cuando Franklen observó la generación de una onda de frecuencia doble al atravesar un cristal de cuarzo con una luz láser. Posteriormente en los años 80's se encontró que algunos materiales orgánicos presentan propiedades con respuesta no lineal siendo sencillos de integrar a dispositivos ópticos. Una ventaja adicional que posee este tipo de materiales es que es posible la modificación de su estructura molecular. Otra ventaja de la óptica no lineal es que no existen interferencias eléctricas o magnéticas, ya que los circuitos fotónicos son totalmente compatibles con las redes actuales de fibra óptica, además de tener potencial aplicación en el espacio.

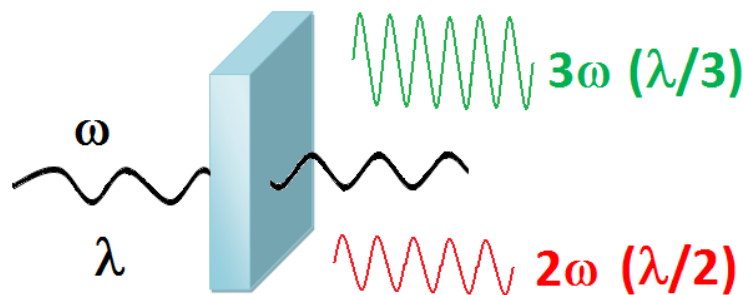


Figura 1.1. Fenómeno de óptica no lineal

Los fenómenos ópticos no lineales dan lugar a la conversión de la frecuencia, tal como la duplicación o triplicación de las frecuencias ópticas de altas densidades de almacenamiento de datos y análisis de imágenes. Los procesos ópticos no lineales se producen cuando un medio se somete a un pulso de luz intensa el cuál puede provenir de un haz láser de alta potencia (**Figura 1.1**). El fuerte campo eléctrico oscilante del láser crea una polarización no lineal en el medio, dando una respuesta no lineal. Estos procesos pueden ser considerados como fenómenos dieléctricos.

Por lo tanto, cuando una onda electromagnética (E) incide sobre una molécula ésta se polariza (**Figura 1.2**), ya que la propagación de la onda a través del medio hace vibrar los electrones de las capas externas produciendo una redistribución de cargas en su interior en sentido contrario al campo aplicado, que se traduce en la aparición de dipolos inducidos (μ).

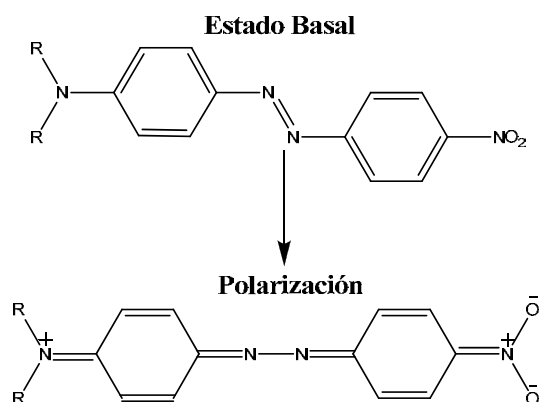


Figura 1.2 Ejemplo de polarización en moléculas de azobenceno.

Cuando se irradia con campos eléctricos de baja intensidad, se produce un efecto lineal de manera que la polarización inducida será proporcional a la intensidad del campo aplicado (**Ecuación 1**). Si ésta oscila con alguna frecuencia entonces la polarización variará con la misma frecuencia y fase [5,6].

$$p(\omega) = \mu_0 + \alpha_{ij}(\omega\omega) \cdot E(\omega) \quad (1)$$

Donde:

μ_0 = momento dipolar intrínseco de la molécula

α_{ij} = Tensor de la polarizabilidad lineal

ω = Frecuencia

Sin embargo, cuando se utiliza luz de alta intensidad proveniente de un láser, el campo eléctrico de la radiación es comparable en magnitud a los campos que actúan sobre las moléculas, lo que provoca la desaparición de la proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico, siendo la polarización dependiente de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica. La polarización a nivel microscópico ésta dada por **Ecuación 2**:

$$p(\omega) = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot \mathbf{E} + \beta_{ijk} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \gamma_{ijkl} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (2)$$

Donde:

α_{ij} = Tensor de la polarizabilidad lineal

β_{ijk} y γ_{ijkl} = Hiperpolarizabilidad de primer y segundo orden respectivamente

Ambos coeficientes son tensores, es decir, son dependientes de la dirección de emisión de la onda incidente. Los términos que contienen β y γ son los responsables de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden respectivamente. Cuando se trabaja con fases condensadas, la polarización macroscópica lineal del medio viene dada por la siguiente expresión (**Ecuación 3**).

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (3)$$

Donde:

$\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal del material

$\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad no lineal de segundo orden

$\chi^{(3)}$ es la susceptibilidad no lineal de tercer orden

La dependencia del índice de refracción sobre el campo magnético consiste en dos términos:

1. $[\chi^{(2)}]$ es linealmente dependiente de E y describe el efecto electro-óptico conocido como efecto Pockels, en el cual la aplicación de un campo eléctrico modula el índice de refracción.
2. $[\chi^{(3)}]$ es cuadráticamente dependiente de E y así mismo describe el efecto óptico Kerr.

1.1.1 Óptica no lineal de tercer orden

Dentro de los procesos ópticos no lineales, existen efectos generados por términos de tercer orden tal como la generación del tercer armónico (THG) o el efecto electroóptico Kerr (EOKE). Estos procesos son estudiados y utilizados para la generación de ondas de triple frecuencia en la zona transparente del espectro correspondiente al material no lineal.

El fenómeno de THG se produce por interacción de un haz de luz para dar otro de frecuencia triple. Para llevar a cabo este tipo de experimento, es necesario que las longitudes de onda a las que se irradia, así como el armónico de triple frecuencia generado no coincida con la zona de absorción importante del material para asegurar la obtención de respuestas ópticas no lineales que no se encuentren interferidas por fenómenos de resonancia.

Las susceptibilidades de tercer orden pueden medirse empleando técnicas como el THG (*Third harmonic generation*), DFWM (*Degenerate Four Wave Mixing*), EFISH (*Electric Field Induced Second Harmonic Generation*), OKG (*Optical Kerr Gate*), Z-scan, espectroscopia de electroabsorción (EAS) etc. Los valores de $[\chi^{(3)}]$ que se miden por diferentes técnicas presentan distintos resultados de diferentes magnitudes por lo que se dificulta la comparación de parámetros siendo difícil establecer valores estándar de referencia^[11,12]. En este trabajo se empleo la técnica de espectroscopia de electroabsorción (EAS) la cual se describe a continuación.

1.1.2. Espectroscopia de electroabsorción (EAS)^[13-16]

El desplazamiento y desdoblamiento de las bandas espectrales de los niveles de energía de átomos y moléculas debido a la presencia de un campo eléctrico aplicado se conoce como efecto Stark. Los términos de electrocromismo, electroabsorción, y electroóptico-absorción han sido utilizados para describir este mismo fenómeno^[13].

La espectroscopia de electroabsorción (EAS) específicamente consiste en el estudio de los efectos de un campo eléctrico externo sobre un espectro de absorción (o emisión) característico de un material^[14]. Es útil para la detección de la naturaleza de los excitones involucrados en una transición electrónica, determinando el cambio en el coeficiente de absorción del material ($\Delta\alpha$) como función de un campo eléctrico aplicado a una muestra en película delgada, por lo cual es una herramienta poderosa para la investigación las estructuras electrónicas y propiedades con ONL

(óptica no lineal) ^[15-17]. Los poliacetilenos y polidiacetilenos fueron los primeros estudiados por electro-reflectancia, entre otras moléculas como los politiofenos ^[18,19]

Método y procedimiento de electroabsorción ^[20-26]

La intensidad de luz (I) se trasmite a través de la película y se puede expresar de la siguiente manera:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Donde I_0 es la intensidad de luz incidente, α es el coeficiente de absorción lineal y d es el espesor de la película. Este dato se obtiene directamente por EAS ya que es el cambio de carga inducido por la intensidad de luz ΔI . Asumiendo que el campo externo (F) causa sólo una pequeña perturbación de $\Delta\alpha$ hacia α , que está dado por:

$$\Delta\alpha = -\frac{\Delta I/I}{d}$$

El espectro de electroabsorción es usualmente interpretado en términos de desplazamientos de Stark comparado, ya que el espectro de EA es la representación de derivadas de absorción lineal considerando los términos de segundo orden, $\Delta\alpha$ está dado por:

$$\Delta\alpha = -\frac{1}{2}\overline{\Delta p}F^2 \frac{\partial\alpha}{\partial E} + \frac{1}{6}(\mu_f F)^2 \frac{\partial^2\alpha}{\partial E^2}$$

Donde $\overline{\Delta p}$ es el promedio del cambio de polarizabilidad molecular bajo excitación, E la energía del fotón y μ_f la diferencia del momento dipolar permanente entre el estado final y el estado basal.

Dentro de este análisis, se representa la primera derivada como $\Delta\alpha$ indicando una transición sin polaridad tal como una transición neutral, como lo es el caso del excitón de Frenkel. Por el contrario, la segunda derivada indica que una transición causa un momento dipolar significativo tal como el excitón de transferencia de carga.

Dos parámetros característicos de las transiciones de absorción o emisión se pueden obtener directamente, a través del cambio en el momento dipolar y el cambio en la polarizabilidad entre los estados inicial y final. El cambio de la frecuencia de transición $\Delta\nu$ de una transición molecular es debido a un campo aplicado externo F ^[26].

En la **Figura 1.3** se describe detalladamente el efecto de un campo externo aplicado sobre una banda de absorción. En la **Figura 1.3a** se observa la interacción de un campo eléctrico aplicado con dos subpoblaciones orientadas en la cual $\Delta\mu$ (momento dipolar) es alineada a favor o en contra del campo.

En la **Figura 1.3b** se observa el espectro ampliado homogéneo con (—) y sin (---) correspondiente al campo eléctrico externo aplicado. En un campo eléctrico la absorción de dos subpoblaciones orientadas se desplazan a menor o mayor energía respectivamente, observándose bandas anchas.

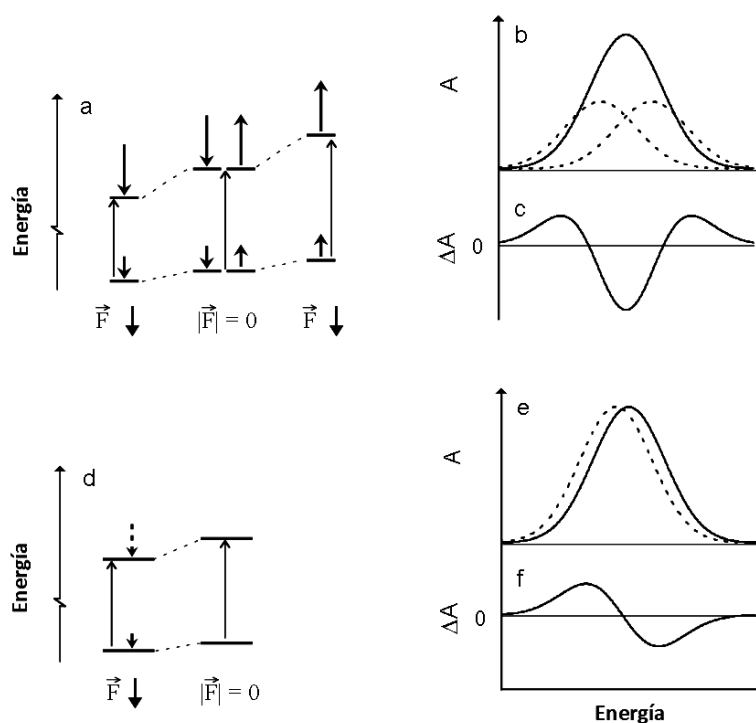


Figura 1.3. Representación esquemática del efecto aplicado de un campo eléctrico externo sobre una banda de absorción ^[13].

En la **Figura 1.3c** se puede apreciar la diferencia o espectro de Stark de campo positivo a campo negativo, mientras que en la **Figura 1.3d** se observa la interacción de un campo eléctrico aplicado con una transición que tiene una diferencia de polarizabilidad, entre el estado basal y el estado excitado.

El espectro ampliado homogéneo con (—) y sin (---) correspondiente al campo eléctrico externo aplicado se observa en la **Figura 1.3e**, en donde un campo eléctrico induce un momento dipolar en

una sola dirección independientemente de la orientación de la molécula, dando a lugar a desplazamientos de absorción de menor energía.

En la **Figura 1.3f** se muestra el espectro de Stark de un campo positivo a un campo negativo, el cual tendrá impacto positivo, en la primera banda sí la diferencia de polarizabilidad es menor a cero y la energía de absorción se desplazará a mayor energía. Un cambio en la intensidad de la transición debido a un campo eléctrico aplicado dará lugar a un espectro de Stark con una banda similar a la del espectro de absorción. Todos estos efectos pueden ocurrir simultáneamente. Las contribuciones de cada efecto son obtenidas mediante la descomposición de las derivadas del espectro de Stark correspondientes a los espectros de absorción.

La susceptibilidad no lineal $\chi^{(3)}$ puede ser derivada de $\Delta\alpha$ a través de la carga del índice de refracción de un complejo. El coeficiente de absorción, se relaciona con el índice de refracción de del complejo como $N = n + ik$, usando las relaciones de Kramers-Kroning:

$$n(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{c\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' - 1$$

$$k(\omega) = \frac{c\alpha(\omega)}{2\omega}$$

Donde c es la velocidad de la luz, n y k el índice de refracción y el coeficiente de extinción respectivamente, en dicha expresión matemática se toma el principal valor de la integral denotado como P . En principio las ecuaciones anteriores requieren del conocimiento de la absorción de la frecuencia angular total (ω). Sin embargo, en los cambios de absorción que se pueden localizar espectralmente es posible asumir que dichos cambios de absorción en la frecuencia de otra región son insignificantes para el cambio en el índice de refracción, ya que se pueden establecer límites en la integral en cuanto a la frecuencia angular. Sustituyendo:

$$n(\omega) = n_0(\omega) + \Delta n(\omega)$$

$$k(\omega) = k_0(\omega) + \Delta k(\omega)$$

$$\alpha(\omega) = \alpha_0(\omega) + \Delta\alpha(\omega)$$

Asumiendo que $\Delta\alpha$ no es cero y que la frecuencia angular se encuentra en el intervalo de $\omega_1 < \omega < \omega_2$, los cambios en el índice de refracción Δn y el coeficiente de extinción Δk están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta n(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{c\Delta\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\Delta k(\omega) = \frac{c\Delta\alpha(\omega)}{2\omega}$$

En el caso de los cambios inducidos por el campo de la luz transmitida depende cuadráticamente del campo aplicado, la compleja susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)$ se evalúa como a continuación se muestra:

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0) = \frac{N\Delta N}{2\pi} = \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F^2} + i \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F^2}$$

Por lo que las partes imaginarias $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)$ están dadas por

$$Re(\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)) = \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F^2}$$

$$Im(\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0)) = \frac{k\Delta n + n\Delta k}{2\pi F^2}$$

Donde se mide n y k por espectroscopia de elipsometría y se evalúa $\chi^{(3)}$ mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Dispositivo de medición por EAS ^[20, 22, 27]

El equipo con el que se realiza la detección de la susceptibilidad óptica se muestra en la **Figura 1.4**.

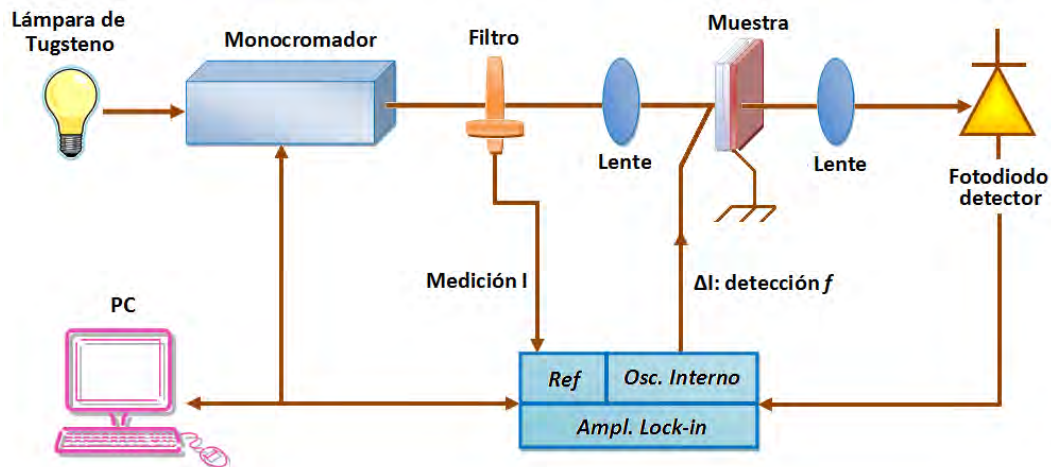


Figura 1.4. Dispositivo para la medición de susceptibilidades de óptica no lineal por espectroscopia de Electro-absorción ^[27].

Sobre sustratos transparentes de ITO se deposita el material orgánico por la técnica de *spin-coating*, posteriormente se depositan electrodos de aluminio a vacío, dicha muestra se coloca entre dos lentes de forma perpendicular con respecto al eje de incidencia del haz de luz, se conecta el electrodo de aluminio a un amplificador de alto voltaje, cuya intensidad y frecuencia se controlan por una computadora y el electrodo de ITO que se conecta a tierra para cerrar dicho circuito.

Una lámpara de tungsteno-halógeno hace incidir sobre la muestra luz UV-visible, que puede ser monocromada en el intervalo de 290-800 nm. Al enfocarse por los lentes y dirigirse hacia la muestra, el haz de luz se detecta en un fotodiodo conectado a un amplificador controlado por computadora que extrae la señal.

Para obtener el cambio en el coeficiente de absorción, se realizan dos mediciones separadas. Inicialmente se mide como referencia la intensidad de la luz al incidirse sobre la muestra, sin la aplicación de voltaje y se emplea un filtro de disco giratorio conocido con el nombre de *choper*, que es empleado para modular la intensidad de luz en esta etapa se detecta con el amplificador la componente f (frecuencia de modulación del campo eléctrico). Después se desconecta el filtro giratorio y se aplica el voltaje a la muestra con f normal a la película y se detecta la componente f de salida por medio del amplificador. Para verificar la reproducibilidad y funcionalidad lineal para el caso de las propiedades ONL se repite dicho procedimiento con diferentes valores de campo eléctrico aplicado e intercambiando la polaridad de los electrodos.

El sistema se controla y todos los datos se recolectan por computadora utilizando un software especializado de control basado en Labview, desarrollado para esta aplicación.

1.2. Materiales para óptica no lineal de tercer orden

El tensor $\chi^{(3)}$ no posee restricciones de simetría de manera que es posible observar efectos de tercer orden tanto en medios sólidos, líquidos y gaseosos. Estos materiales pueden subdividirse en dos categorías principales:


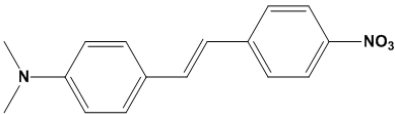
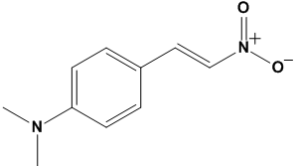
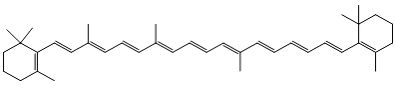
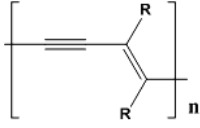
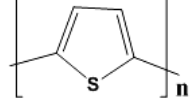
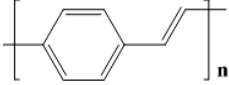
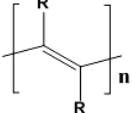
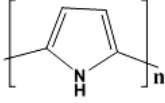
1. Materiales moleculares que consisten de unidades moleculares covalentemente unidas que interactúan por fuerzas débiles de Van Der Waals. Para este tipo de materiales, la óptica no lineal primaria se deriva de la estructura molecular y entonces se pueden definir coeficientes de óptica no lineal microscópicos β y γ que son equivalentes moleculares de las susceptibilidades de segundo y tercer orden [$\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$]. Ejemplos de materiales moleculares son cristales orgánicos y polímeros.
2. Materiales de tipo covalente e iónico, donde la óptica no lineal es un efecto en masa. Ejemplos de este tipo de materiales son la mayoría de los sistemas inorgánicos, semiconductores múltiples cuánticos y cristales foto-refractivos inorgánicos.

Los materiales moleculares han surgido como una clase importante de materiales debido a que proveen cierta flexibilidad para adaptar su estructura molecular y así utilizar la ingeniería molecular con el objetivo de optimizar sus propiedades ópticas no lineales [28-30].

Mientras que los cristales tal como los derivados de borato, presentan dificultades sintéticas tal como el crecimiento de los mismos hasta un tamaño adecuado, así como su incorporación en dispositivos ópticos.

En la **tabla 1.1** se muestran algunos valores de las propiedades ópticas no lineales de algunas moléculas orgánicas.

Tabla 1.1. Valores de $\chi^{(3)}$ por diferentes técnicas de moléculas orgánicas y polímeros conjugados.

| Compuesto | Estructura | $\chi^{(3)}$ 10^{-12} esu | Técnica Exp. | λ (μm) |
|---|---|--------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| <i>p</i> -nitroanilina (acetona) |  | 0.86 | EFISH | 1.064 |
| <i>p</i> -Dimetilamino- 4'-nitroestilbeno (acetona) |  | 0.24 | EFISH | 1.064 |
| <i>p</i> -Dimetilamino- 4'-nitroestireno (Cloroformo) |  | 0.27 | EFISH | 1.064 |
| β -caroteno |  | 190 | THG | 1.90 |
| Polímeros conjugados | | | | |
| Polidiacetileno (PDA-PTS*) |  | 850 | THG | 1.89 |
| Politiofeno |  | 3.52 | THG | 1.907 |
| Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno) |  | 75 | THG | 1.064 |
| Poliacetileno |  | 500 | THG | 1.06 |
| Polipirrol |  | 2 | DFWM | 0.602 |

 PTS* R= P-toluensulfonil en matriz de poliestireno ^[4]

En general se sabe que aquellas moléculas orgánicas que presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden se ven afectadas por la presencia de grupos fuertemente donadores y/o aceptores y por la presencia de sistemas de electrones π deslocalizados. Los valores de hiperpolarizabilidad a

nivel molecular se ven fuertemente incrementados como es el caso de compuestos aromáticos sustituidos con grupos donadores o aceptores de electrones. A partir de estudios realizados con diferentes tipos de estructuras moleculares se tiene que:

1. Aumento de γ con la longitud de la conjugación, así como la conformación espacial de las moléculas.
2. Existen mejores valores de γ para bencenos deficientes de electrones y estilbenos monosustituidos.
3. Hay una fuerte correlación entre γ y la transferencia de carga.
4. Existe un efecto positivo con la sustitución de grupos de tipo nitro, alcoxi o amino, posiblemente debido a su mayor capacidad de transmitir la polarización de los grupos.
5. La conjugación bidimensional y la baja simetría son elementos determinantes para la optimización de los valores de γ en moléculas orgánicas.
6. También es aplicable la teoría de Marder sobre dobles enlaces alternados (BLA) por lo que se observa una fuerte correlación entre este parámetro y la respuesta no lineal de tercer orden a nivel microscópico.
7. Por otra parte, se ha puesto de manifiesto una relación exponencial de γN^n , donde N es el número de dobles enlaces y siendo n dependiente de las características electrónicas de los grupos terminales y del patrón de sustitución.

Una ventaja de la flexibilidad ofrecida por un material molecular es el encontrar que tipo de estructuras químicas contribuyen a la óptica no lineal. Esta es un área donde el conocimiento teórico todavía necesita ser desarrollado, ya que los efectos de la óptica no lineal de tercer orden presentan requerimientos estructurales diferentes de los de segundo orden. Por otra parte, el conocimiento acerca de los procesos de tercer orden en óptica no lineal aun son limitados, ya que las aproximaciones de cálculos teóricos de química cuántica no predicen satisfactoriamente los valores que se obtienen experimentalmente ^[31, 32].

Se ha encontrado que una conjugación de electrones π extendida favorece este tipo de propiedades ópticas, consecuentemente una conjugación extendida en polímeros es una posible aplicación como una clase de materiales con propiedades ópticas. Sin embargo, a pesar de que un orden de conjugación en estructuras poliméricas influye sobre sus propiedades, no es requerido para efectos ópticos de tercer orden, ya que un polímero amorfo también puede ser usado para este tipo de aplicaciones.

Un polímero con alta conjugación y con posibles valores altos de susceptibilidad óptica, seguramente mostrará insolubilidad por lo cual no podrá ser usado en dispositivos electroópticos [33, 34]. Sin embargo, los materiales poliméricos poseen muchas ventajas con respecto a los materiales inorgánicos, tal como los cristales, ya que los polímeros tienen mejor procesabilidad incluyendo una alta flexibilidad, además que son más baratos y se consume menor energía en su elaboración

Existen varias investigaciones en polímeros órgano-metálicos que han mostrado respuestas en ONL limitadas, especialmente las de tercer orden [35]. Los materiales poliméricos para ONL pueden ser divididos en dos grupos:

- El primer grupo corresponde a los polímeros que contienen cadenas largas altamente conjugadas, las cuales presentan altas respuestas no lineales de tercer orden intrínsecas, tal como el caso de los poliacetilenos o ftalocianinas.
- En el segundo grupo se encuentran los polímeros con grupos ópticamente activos como cromóforos tal como los colorantes.

Una gran variedad de colorantes orgánicos muestran altas respuestas en ONL cuando han sido integrados sobre matrices sólidas. La eficiencia de no linealidad óptica de los sistemas poliméricos que contienen colorantes radica en el largo tiempo de vida del estado triplete, así como su alto rendimiento cuántico que caracteriza a las moléculas de colorantes. Cuando estas moléculas se encuentran bajo excitación por un láser, alcanzan instantáneamente el estado triplete dando como resultado una absorción saturada a bajos niveles de intensidad de irradiación [35].

Dado a la gran variedad de colorantes con diferentes propiedades fotofísica, este tipo de moléculas pueden ser útiles a través, de la modificación química, abriendo un importante camino para su aplicación en diversas áreas de investigación [36-38].

Al no haber un mayor conocimiento entre la relación de la estructura molecular con el comportamiento de las propiedades ópticas no lineales (ONL) para tercer orden únicamente se puede establecer de manera destacada algunas tendencias entre los siguientes tipos de compuestos orgánicos [39-43].

A. Materiales organometálicos

Otros derivados interesantes en cuanto a sus propiedades ONL de tercer orden se refiere, son los complejos metálicos de polímeros orgánicos tipo acetilénico. El tipo de metal, el espaciador arénico y la longitud de la conjugación son parámetros importantes para optimizar la respuesta no lineal. Incluso la presencia de grupos fuertemente atractores en los ligandos acetilénicos pueden aumentar los valores de γ . Se han encontrado derivados con geometría de coordinación plano cuadrada ($M = Ni, Pd, Pt$) y octaédrica ($m=Ru$) este tipo de complejos organometálicos resultan prometedores, ya que los complejos acetilénicos de oro presentan los valores más altos de γ ($\gamma = 1000 \times 10^{-36}$ esu) medido por *Z-scan* (Figura 1.5) [44].

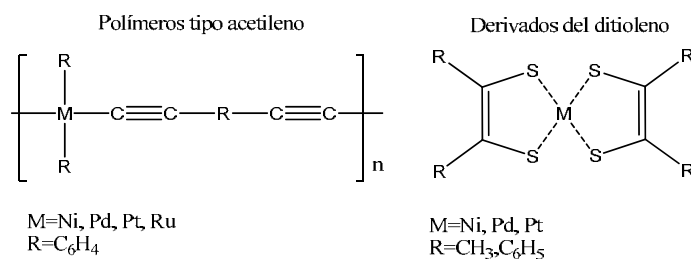


Figura 1.5. Materiales metal orgánicos estudiados para óptica no lineal de tercer orden.

B. Macrociclos metalorgánicos

Dentro de este grupo destacan las ftalocianinas y las porfirinas debido a que son sistemas π altamente conjugados, altamente polarizables con deslocalización electrónica bidimensional. Para aumentar sus propiedades, se pueden introducir sustituyentes a la periferia que alteren la estructura electrónica de la molécula, originando procesos de transferencia de carga efectiva, tal como la introducción de metales en la cavidad central o bien mediante la variación de la extensión de conjugación.

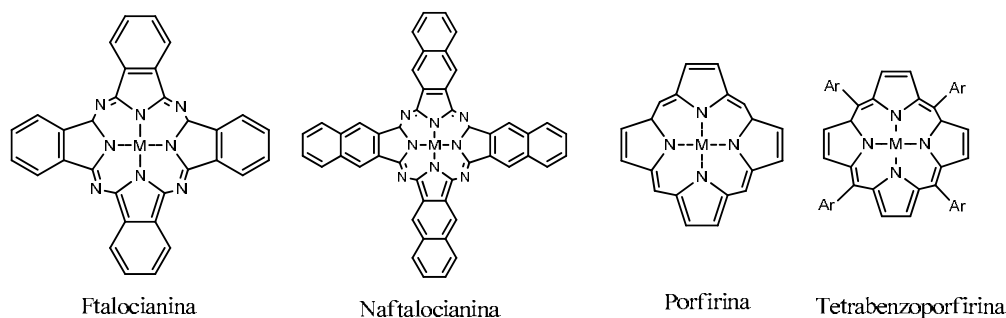


Figura 1.6. Macrociclos metalorgánicos altamente conjugados [4]

Este tipo de compuestos presentan una elevada estabilidad óptica, térmica y química por lo que se pueden elaborar fácilmente dispositivos ópticos en fase condensada (**Figura. 1.6**)^[45].

Se ha estudiado el efecto de la inducción de metales de transición y tierras raras puesto que la presencia de metales que dan lugar a procesos de transferencia de carga metal-ligando mejorando la respuesta no lineal.

C. Complejos de transferencia de carga

Debido a la alta deslocalización electrónica que presentan estos derivados, son los candidatos óptimos para su estudio de propiedades ópticas no lineales. En estos complejos la respuesta no lineal se deriva de la polarización electrónica supramolecular a lo largo del eje de transferencia de carga, ya que la intensidad es mucho mayor a lo largo de este eje debido a la misma anisotropía de la respuesta (**Figura 1.7**)^[46, 47].

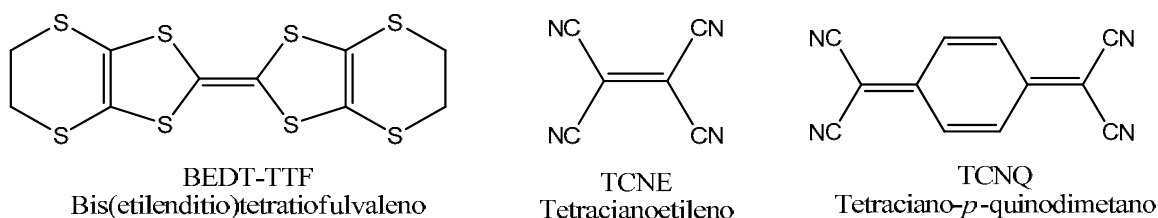
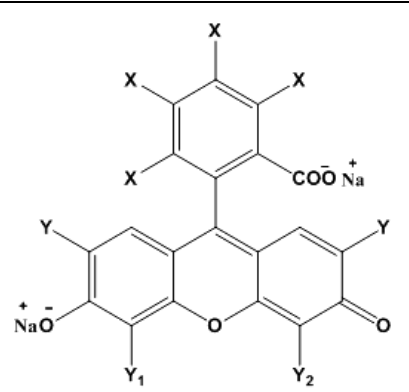


Figura 1.7. Complejos de transferencia de carga más comunes.

1.3. Colorantes tipo xanteno

Los colorantes tipo xanteno^[48] son probablemente los más intensamente estudiados por sus propiedades luminiscentes^[49]. La fluoresceína^[50] fue preparada inicialmente por Baeyer en 1871 por la reacción de condensación del resorcinol con el anhídrido ftálico catalizada con cloruro de zinc. Los colorantes subsecuentes tal como eosina y eritrosina se sintetizaron por Fisher, Baeyer y Hoffman (**Tabla 1.2**)^[51].

Tabla 1.2.- Estructura de algunos colorantes tipo xanteno

|  | X | Y | Y ₁ | Y ₂ | Colorante |
|---|----|----|----------------|----------------|---------------------------------|
| | H | Br | Br | Br | Eosina Y |
| | Cl | I | I | I | Rosa de Bengala |
| | H | I | I | I | Eritrosina B |
| | H | Br | HgOH | H | Dibromofluoresceína de Mercurio |
| | H | H | Br | Br | 4,5-Dibromofluoresceína |
| | H | H | H | H | Fluoresceína |

Este tipo de colorantes muestran picos de absorción máximo característicos (**Figura 1.8**) en solución acuosa y a un pH de 9.5 a temperatura ambiente evitando de esta manera la formación de cualquier agregado, debido a que los xantenos son sensibles al equilibrio ácido base ^[52].

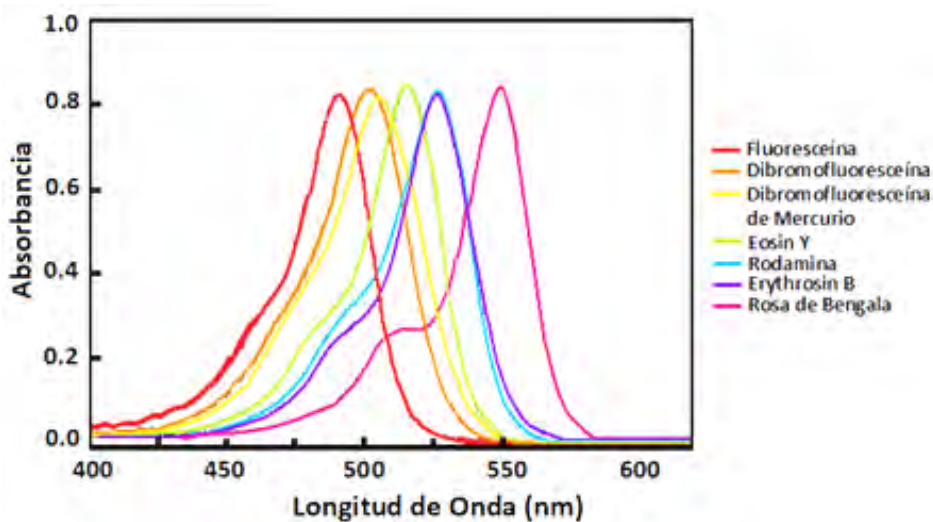


Figura 1.8. Espectro de absorción de colorantes tipo xanteno en agua a un pH de 9.5. ^[52]

También estos colorantes son de gran interés por su múltiple dependencia al equilibrio iónico. Debido a sus altos coeficientes de absorción y altos rendimientos cuánticos los xantenos funcionan como indicadores sensibles al pH ^[53] además de favorecer el tautomerismo ^[54], ya que su intensidad de emisión esta correlacionada con el equilibrio de la disociación de protones (grupos hidroxifenolicos) en soluciones acuosas por lo cual es pH-dependiente ^[55,56].

Normalmente los xantenos existen en solución formando gran variedad de especies iónicas, algunas pueden interactuar en forma de dímeros, trímeros e inclusive algunas otras especies químicas como agregados. El equilibrio entre estas especies iónicas es sensible a factores como la temperatura, pH, disolvente, concentración entre otros factores ^[57,58].

Estas moléculas se han usado en aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades luminiscentes, las cuales han servido como detectores de especies biológicas ^[59] por medio de la fluorescencia microscópica, así como para el estudio de la localización de proteínas y su dinámica incluyendo células vivas ^[54,60]. Un ejemplo de ésta aplicación es el Eosina que ha sido utilizado para la elaboración de células blancas desde el siglo XIX, y la fluoresceína se usa como trazador fluorescente, en anticongelantes o en la detección del virus HIV. Otra de las propiedades de los xantenos es que pueden oxidarse y/o reducirse fotoquímicamente ^[61].

Debido a sus diversas propiedades fotofísicas algunos derivados de los xantenos se han usado como fotoiniciadores por su alta absorción en la región de 500 a 580 nm, amplio intervalo de solubilidad y alto rendimiento cuántico. En presencia de pares redox inducen polimerizaciones por radicales libres, mediante mecanismos de transferencia de electrón fotoinducida (PET), lo cual aumenta la eficiencia de producción de radicales libres para iniciar la polimerización de monómeros vinílicos, además de facilitar polimerizaciones en condiciones suaves de reacción. ^[62,63]

Los colorantes de xanteno se utilizan en muchas aplicaciones científicas y tecnológicas tales como láseres, acumuladores de energía solar, grabado por holografía, análisis médicos, así como en matrices poliméricas, ya que son materiales que presentan propiedades favorables para su aplicación en dispositivos de óptica no lineal ^[64].

Las interacciones de moléculas con grupos cromóforos derivados de colorantes son indispensables para la construcción de sistemas tipo antena artificiales, en consecuencia los polímeros que poseen grupos cromóforos del tipo *pull-push* tienen alto potencial en la aplicación de dispositivos en óptica no lineal. En estudios anteriores se ha llevado a cabo la incorporación de cromóforos en polímeros mediante la correspondiente copolimerización del colorante agregándolo adecuadamente a la estructura polimérica o bien funcionalizándolo como en grupos terminales ^[65,66].

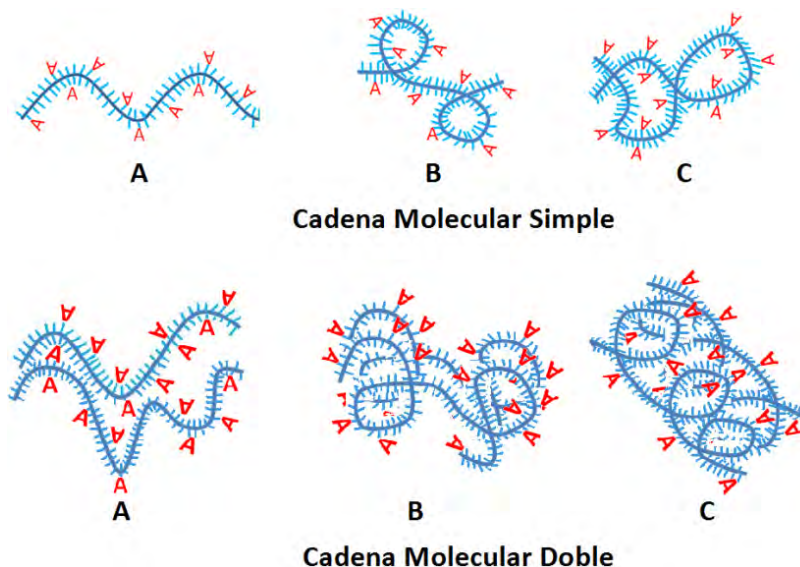


Figura. 1.9 Modelo conceptual que ilustra el efecto inducido de la concentración en la conformación macromolecular de cadenas poliméricas funcionalizadas con colorante A) Alta, B) Media y C) Baja concentración de colorantes fluorescentes. ^[65].

En la **Figura 1.9** se muestra un modelo conceptual de la respuesta conformacional de las cadenas poliméricas a diferentes concentraciones de colorantes fluorescentes, donde los cromóforos (A) se encuentran separados uno de otro debido a la cadena alifática, lo cual disminuye la formación de agregados. Sin embargo, la misma interacción entre moléculas a altas concentraciones puede favorecer el decaimiento de la fluorescencia ^[67].

Por otra parte se han realizado estudios sobre colorantes fluorescentes sobre vidrios inorgánicos, los cuáles han mostrado alta respuesta óptica no lineal de tercer orden. Sin embargo, la calidad óptica de estos materiales es muy pobre debido a la baja solubilidad y miscibilidad de los colorantes ^[67].

1.3.1. Propiedades de la fluoresceína

La fluoresceína puede entenderse directamente como un sistema donador-aceptor (**Figura 1.10**), el cual consiste en dos partes que están conjuntamente desacopladas ya que se encuentran en forma ortogonal una de otra, por lo que sus propiedades fluorescentes pueden ser moduladas por transferencia de electrones fotoinducida (PET) desde la fracción del anillo bencénico hacia el anillo de xanteno que es un fluoróforo. De acuerdo a estudios anteriores el potencial de oxidación

tanto como de reducción de la fracción de anillo bencénico es el factor determinante más importante que afecta el rendimiento cuántico de la fluoresceína ^[68]

La fluoresceína es una molécula altamente fluorescente y es uno de los indicadores ácido-base más comunes. Además tiene una alta absorptividad molar y un excelente rendimiento cuántico de 0.92 a un pH cercano a 9.0 ^[56].

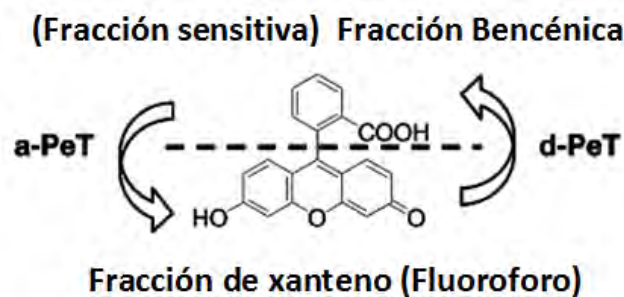


Figura 1.10. Fluoresceína dividida en dos partes, la parte de anillo bencénico y la parte de xanteno como fluoróforo. ^[68]

También presenta propiedades fotosensibles, ya que se tienen reacciones con oxígeno molecular entre otras reacciones fotoquímicas de los colorantes.

1.4. Lantánidos y sus propiedades

Los lantánidos en la tabla periódica son conocidos como tierras raras, que son los elementos con números atómicos del 57 al 71, tal como a continuación se nombran: Lantano (Ln), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Promecio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disproscio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb) y Lutecio (Lu).

Los lantánidos usualmente existen en el estado estable de oxidación (III) ya que su configuración electrónica es $[Xe] 4f_n$ donde n puede variar de 1 a 14, se caracterizan por tener una capa incompleta en el nivel $4f$, el cual está protegido de perturbaciones externas debido a que a su alrededor existen orbitales llenos como $5s^2$ y $5p^2$ ^[69,70].

De acuerdo con la regla de Laporte las transiciones $f-f$ son prohibidas debido a que muestran un cambio de paridad en el momento angular del orbital, que se refleja en los bajos coeficientes de extinción, haciendo que la excitación directa de los lantánidos sea desfavorable. Por lo tanto, los rendimientos cuánticos en las transiciones de emisión son representadas por líneas estrechas en

los espectros (de acuerdo al diagrama configuracional de niveles energéticos los cuales son representados como parábolas paralelas) como se observa en la **figura 1.11a** así con como largos tiempos de emisión.

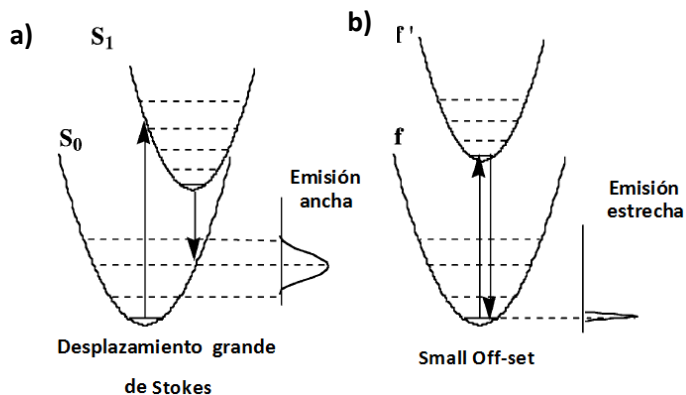


Figura. 1.11. Comparación de los procesos de emisión de los iones de lantánido (III) con respecto a complejos compuestos orgánico-metálicos.^[70]

De esta manera las transiciones $f-f$ (**figura 1.11b**) son las responsables de las propiedades fotofísicas de los iones de lantánido así como su largo periodo de luminiscencia, fuerte absorción y emisión de bandas muy finas. Dicha pureza espectral representa cierta característica que es útil para aplicaciones como fluorescencia, además como la amplificación y conversión de luz^[71,72].

Las transiciones que están prohibidas por la paridad impar se permiten en parte mediante la mezcla de los estados $4f$ y $5d$ a través de un ligando^[70]. Los iones de lantánido tienen una pobre habilidad de absorber luz, mientras que los cromóforos orgánicos absorben mejor la luz. La energía absorbida por este tipo de cromóforos puede ser transferida cercanamente a los iones de lantánido, lo cual hace posible emitir su característica luminiscencia^[73].

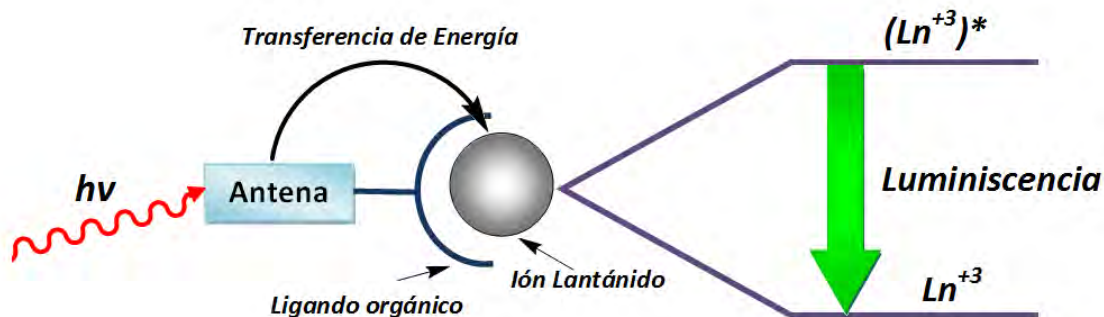


Figura.1.12. Efecto antena de los iones lantánido

Lehn llamó a este fenómeno “efecto antena” y propuso que éstos complejos pueden ser empleados como dispositivos de conversión de luz, ya que son capaces de transformar la luz absorbida por el ligando en luz emitida por los iones metálicos a través de una transferencia de energía intramolecular (**Figura 1.12**). Dicho proceso ocurre en 3 etapas, primeramente la luz es absorbida por el ambiente inmediato al lantánido, después la energía es transferida al catión lantánido (a través del estado triplete del ligando) y finalmente el ión emite la luz ^[74,75].

El principal efecto en la participación de transferencia de energía intermolecular e intramolecular de sistemas con lantánidos, es el gran aumento de la luminiscencia del lantánido que se le conoce como luminiscencia de la sensibilización por ligando ^[74]. Los cromóforos se comportan como un tipo antena receptora, además de favorecer el incremento del coeficiente de extinción del ión de lantánido. Para lo cual es necesario que sea excitado cerca de la región del ultravioleta, desde su energía en el estado triplete que es suficiente para promover una transferencia de energía eficiente ^[73].

Los complejos con iones de lantánido pueden ser considerados como dispositivos moleculares de conversión de luz ya que son capaces de transformar la luz, absorbida a través del ligante a luz emitida por medio de los iones lantánido vía una transferencia de energía molecular ^[76].

La energía de los cromóforos orgánicos transferida hacia los iones lantánidos es atribuida en gran parte al estado triplete del cromóforo, ya que la transferencia de energía del estado singulete no contribuye de manera significativa en el proceso de sensibilización ^[73], por lo que la presencia de una estructura molecular rígida plana en los complejos causa una mayor intensidad de luminiscencia sensibilizada, ya que la misma estructura permite una mejor transferencia de energía ^[72].

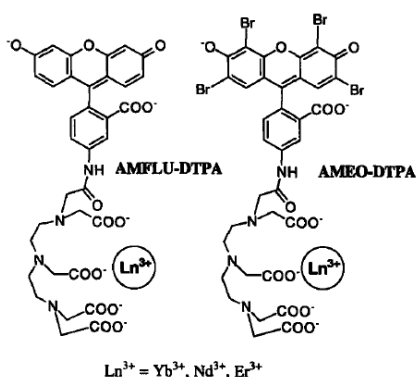


Figura.1.13. Estructuras químicas de los complejos con iones de lantánido que han sido investigados. ^[73]

Los complejos de lantánidos ^[77,78] con β -dicetonas son los complejos de coordinación más populares (**Figura 1.13**), debido a que éstas son comercialmente disponibles para la síntesis, además de sus excelentes propiedades luminiscentes, sin embargo sufren de una pobre fotoestabilidad bajo radiación UV ^[79].

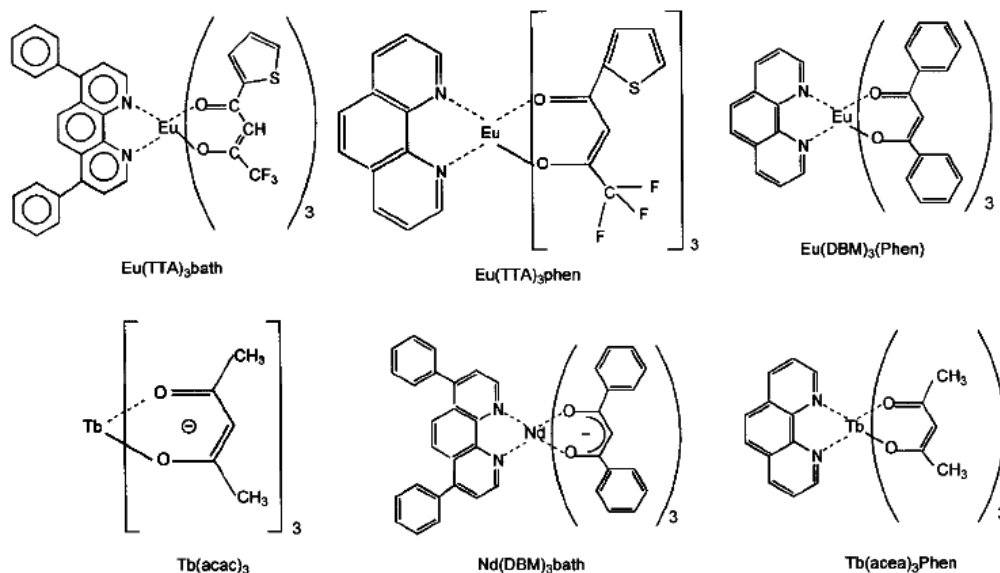


Figura.1.14. Estructuras químicas de los complejos de Eu(III), Tb(III) y Nd(III): (1) Eu (4,7-difenil fenantrolina)-tris(4,4,4,-trifluoro-1-(2-tienil)-butano-1,3-dionate), $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bath}$, (2) Eu(1,10-fenantrolina)-tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butano-1,3-dionate), $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$, (3) Eu tris(dibenzoilmetanato) fenantrolina, $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})$, (4) Tb tris(acetilacetato), $\text{Tb}(\text{acac})_3$, (5) Tb tris(acetylacetonate) phenanthroline, $\text{Tb}(\text{acea})_3\text{phen}$, (6) Nd (4,7-difenilfenantrolina)(dibenzoilmetanato)₃, $\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{bath}$. ^[80]

En los complejos de Europio al momento de agregar un segundo ligante, como la fenantrolina, ésta satura el número de coordinación del ion Eu (III) además de mejorar las propiedades de fluorescencia, intensidad, volatilidad y estabilidad del complejo de Eu (III) ^[80]. A continuación se muestran las estructuras de algunos de este tipo de ligantes (**Figura 1.14**).

Los ligandos convencionales no suelen dar lugar a complejos ya que los iones de lantánido son incapaces de formar complejos de coordinación fuertes debido a su configuración electrónica. Dependiendo del disolvente, esta situación conduce a una competencia para los sitios de coordinación entre los ligandos y las moléculas de disolvente ^[75].

Bajo el concepto de ácidos duros y blandos, los iones de lantánido que son duros prefieren coordinarse con los átomos de oxígeno en lugar de nitrógeno, por lo que los ligandos que contienen

átomos de oxígeno como donadores fácilmente se enlazan con iones lantánidos que pueden inducir la construcción de unidades coordinadas de lantánido-carboxilato^[81]. Otras investigaciones han encontrado que la coordinación híbrida de oxígeno y nitrógeno como ligandos en la acomplejación de iones de lantánidos incrementan fuertemente la fluorescencia más que la homocoordinación de un ligando que posee un sólo tipo de átomo^[82].

Otra posibilidad de sensibilizar la luminiscencia de los lantánidos es vía estados de transferencia de carga, en el caso especial de los iones trivalentes de lantánidos pueden ser fácilmente reducidos al estado divalente, es decir, sensibilización redox de iones de lantánido como es el caso del Sm, Eu y Yb, donde la luz puede ser absorbida por un estado intenso de transferencia de carga del ligando al metal (estado LMCT) de donde la energía de excitación puede ser transferida a los niveles 4f de los iones lantánido^[83].

Los efectos batocrómicos inducidos por la formación del complejo de lantánido poseen un carácter de transferencia de carga debido a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, ya que en el proceso de excitación la densidad electrónica se desplaza hacia los grupos carbonilos de los complejos a consecuencia de una transición solvatocrómica (habilidad de una sustancia química de cambiar de color debido al cambio de polaridad en el solvente) por lo que energía de transición es afectada por el ión lantánido^[83].

1.4.2. Complejos con Europio

La mayoría de los trabajos de investigación en cuanto al estudio de complejos luminiscentes se ha centrado en el átomo de Eu(III), ya que el estado excitado de éste ion es menos sensible a la extinción vibracional de la energía de transferencia de ligantes como el OH (moléculas de agua de coordinación), NH, CH o algún otro oscilador. La ausencia de la degeneración del estado 5D_0 del Eu(III) indica que los espectros de emisión del Europio son los más sencillos y susceptibles a la interpretación^[84].

La luminiscencia del Europio (III) muestra un característico resplandor rojizo, los picos agudos son característicos de la emisión de iones de lantánido (**Figura 1.15**), el Eu^{3+} usualmente presenta su emisión más intensa alrededor de 615 nm^[83].

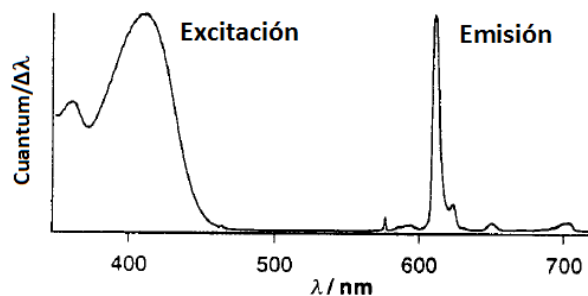


Figura.1.15 Espectros de excitación corregidos de luminiscencia ($\lambda_{exc}=450nm$) y emisión ($\lambda_{em}=612nm$) en solución de una cetona de Michler $10^{-4}M$ con sal de Europio.^[83]

Los cambios en el ambiente de la coordinación del ion Eu (III) pueden causar grandes cambios en los espectros, como la intensidad de la fluorescencia, tiempo de vida y la emisión polarizada. El cambio espectral además puede ser estimulado por la variación de pH o concentración dando lugar a un proceso intramolecular o una asociación reversible intermolecular (en presencia de especies aniónicas), esto involucra un desplazamiento reversible de las moléculas de agua coordinadas. Es preferible trabajar a concentraciones bajas para evitar la tendencia a la formación de agregados, ya que de lo contrario la extinción por concentración es un factor que obstaculizan las propiedades fotofísicas^[73].

En la **Figura1.16** se muestra una ruta de síntesis para la obtención de complejos de iones de lantánido con grupos carbonilo. La afinidad del ión Eu (III) para crear complejos con ciertos aniones (HCO_3^- , lactato, citrato, HPO_4^-) es determinada por impedimento estérico y electrostático del centro metálico. El impedimento estérico del centro de Eu (III) se determina por la constitución del ligante polidentado usado^[71].

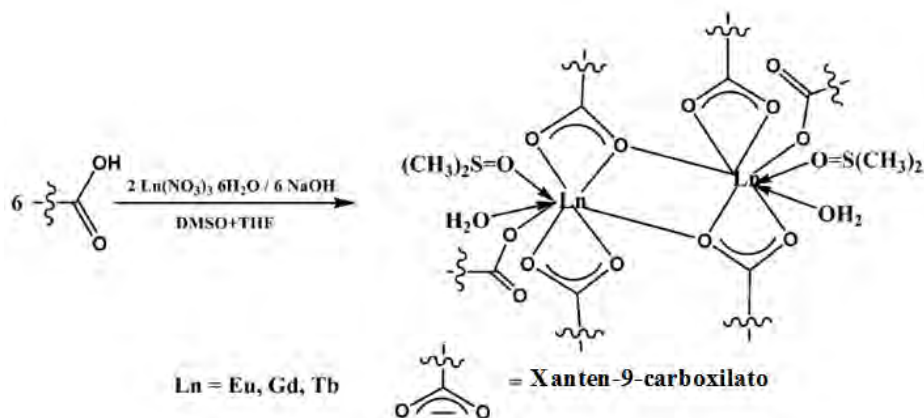


Figura.1.16. Ruta sintética para la obtención de complejos con iones de lantánido.^[71]

Estos ligantes orgánicos deben formar complejos cinéticamente estables (con respecto a la disociación) en solución acuosa preferentemente a un pH de 6.5 aproximadamente, ya que en esta fase se realizan la mayoría de los estudios de luminiscencia ^[85,86].

1.4.3. Polímeros metal-orgánicos coordinados con Europio

Recientemente el diseño y síntesis de polímeros metal-orgánicos coordinados (MOCPs) en el campo de la química de coordinación y de la ingeniería de cristales ha sido de gran interés en vista de su variedad de arquitecturas y topologías, ya que tienen aplicaciones potenciales en catálisis, intercambio iónico, adsorción molecular, fluorescencia, óptica no lineal y magnetismo ^[81,87].

Dentro de las propiedades deseables de este tipo de materiales se encuentran: la pérdida de propagación, control preciso del índice de refracción sobre un amplio intervalo, estabilidad alta al ambiente, baja birrefringencia óptica, fácil procesamiento y buenas propiedades de adhesión, control del espesor mediante *spin-coating* y un rápido curado por simple radiación UV^[88].

Los complejos puros de Europio no suelen tener buena estabilidad térmica y mecánica, además de ser pobremente procesables, éstos fácilmente absorben humedad y forman agregados provocando una extinción en la luminiscencia. La incorporación de ligandos de europio en polímeros orgánicos representa un enfoque ideal y versátil para la generación de materiales híbridos ^[89]. Okamoto *et al.* y otros investigadores han sintetizado polímeros que contienen grupos de coordinación, así como el estudio de propiedades de éstos complejos (**Figura 1.17**) ^[80,88].

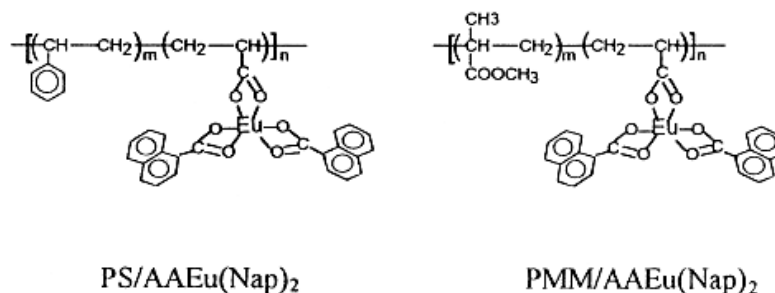


Figura 1.17. Copolímeros sintetizados acomplejando iones de Europio ^[88]

Los iones de lantánidos son insolubles en la mayoría de los polímeros, por lo que la encapsulación de tales iones a través de la formación de complejos con ligandos orgánicos permite su

incorporación sobre matrices poliméricas, además de la polimerización de monómeros con de ligandos de iones de Eu^{3+} así como por reacciones de acomplejación de iones de Eu^{3+} con grupos ligandos entre las cadenas de los polímeros. Es por ello que se ha observado que hay mejor eficiencia en cuanto a propiedades fotoluminiscentes cuando se utilizan reacciones para formar complejos ^[90,91]. Se ha publicado que es posible obtener un 5% al 8% en peso de sal de Eu(III) en una matriz polimérica de ácido acrílico ya que alcanza su máximo en fluorescencia, ya que de otra manera se forman agregados ^[88].

Una ventaja relevante de las matrices poliméricas con complejos de lantánidos luminiscentes, es su facilidad de procesamiento, ya que se pueden obtener mediante técnicas de *spin-coating* o *casting*, también en forma hojas o fibras ^[72].

Los complejos con lantánidos se pueden incorporar a muchos tipos de polímeros ópticamente transparentes, tales como PMMA, PVA, PE, PS, poliuretanos, policarbonatos, resinas epoxicas y poliimidas. Un ejemplo se puede observar en las polibenzimidazolas que se muestra en la **Figura 1.18**. Los polímeros fluorados o deuterados han sido de gran interés como matrices para la luminiscencia de complejos de lantánido en el infrarrojo cercano ^[72].

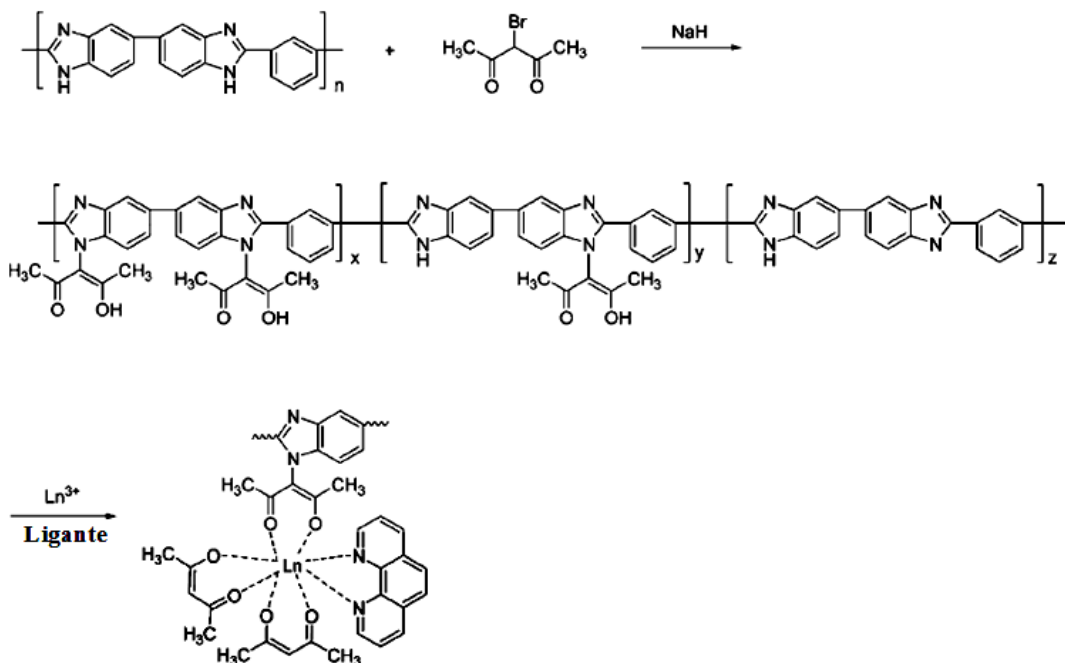


Figura 1.18. Ruta de síntesis de polibenzimidazolas con grupos colgantes de acetilacetato y formación de los complejos con lantánido correspondientes ^[72]

Es posible incorporar iones de lantánido directamente a polímeros, a través de la cadena principal o cadenas laterales. Aquellos polímeros con Europio (III) se pueden preparar mediante la adición de EuCl_3 en solución de tetrahidrofurano y metanol (1:1 v/v) a una solución de polímero en tetrahidrofurano (1-2% solución), además de ajustar el pH a 8 agregando piperidina. El polímero precipita y es filtrado. La intensidad de luminiscencia alcanza un máximo con un 1% en peso de Eu^{3+} tal como se muestra en la ruta de síntesis de la **Figura 1.18**.^[72]

Los iones de Europio afectan algunas condiciones de polimerización directa con los monómeros, debido a que por ejemplo en la reacción de esterificación del ácido acrílico los iones de Europio producen dímeros y trímeros, los cuales tienen coeficientes de difusión menores debido a su mayor tamaño, y por lo tanto la presencia del europio produce un efecto estérico reduciendo su reactividad^[92].

1.5. Óptica no lineal en complejos con lantánidos

El diseño de materiales que exhiban alta respuesta en óptica no lineal (ONL) ha sido uno de los mayores retos de la ciencia de los materiales en los últimos 25 años; debido a la gran dificultad de sintetizar cristales, así como su incorporación en dispositivos por lo que se busca encontrar mayor flexibilidad en la preparación de nuevos materiales a través de las matrices poliméricas. Por otra parte, se sabe que en los cristales con lantánido las propiedades ópticas no lineales se ven favorecidas, debido al efecto óptica de resonancia el cuál ésta acompañado con la transición de los electrones $f-f$. El fenómeno de óptica no lineal de los cristales de borato con iones de lantánido se clasifican como tipo “no resonante” y los valores de susceptibilidad óptica no lineal $\chi^{(3)}$ no llegan a ser muy grandes.^[93]

En base a las propiedades de la generación del segundo armónico en ONL sobre películas Langmuir-Blodgett se han elaborado complejos derivados de colorantes tal como las hemicianinas con lantánidos como contraiones, los cuales muestran altas susceptibilidades ópticas no lineales de segundo orden $\chi^{(2)}$ ^[94-96].

Estas propiedades se atribuyen al efecto estérico intermolecular que se observa en este tipo de moléculas, debido a su fuerte susceptibilidad a la formación de agregados tipo J, es por ello que se

agregan agentes separantes para mejorar las propiedades de formación de las películas y reducir la formación de agregados, aunque se corre el riesgo de una separación de fases. [97].

También se han hecho estudios de óptica no lineal de tercer orden en complejos derivados de ftalocianinas en una conformación estructura tipo sandwich con iones de lantánidos tal como se muestra en la **figura 1.19** [98,99].

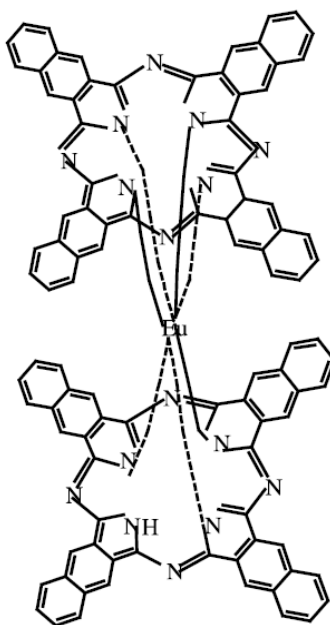


Figura.1.19. Complejo de ftalocianina con Europio [98]

Encontrando una respuesta óptica no lineal de tercer orden medida por *Z-scan* en solución con DMF de 1.6×10^{-13} esu con una hiperpolarizabilidad (γ) de 55×10^{-32} esu para dicho complejo (**Figura 1.16**). Algunas de las características de esta clase de complejos, es su gran no linealidad óptica tanto como de segundo como de tercer orden, tiempo de respuesta ultrarrápida, estabilidad química, térmica y flexibilidad estructural [98,99].

Las modificaciones estructurales son muy relevantes en el contexto de las propiedades no lineales y espectroscópicas de estos materiales, por lo cual algunas de éstas son: [100,101]

- Presencia de iones metálicos en el centro,
- Naturaleza de los sustituyentes periféricos
- Presencia de la conjugación adicional

La introducción de sustituyentes a la periferia así como iones metálicos altera la estructura electrónica de las moléculas repercutiendo en resultados eficaces en procesos intramoleculares de transferencia de carga, implantando parámetros para adaptar adecuadamente la respuesta óptica no lineal. Aunque la presencia de metales pesados como el Er^{3+} aumenta la velocidad de entrecruzamiento de sistemas ($S_1 \rightarrow T_1$) y como consecuencia la luminiscencia y el tiempo de vida del estado excitado singulete S_1 son reducidos. ^[102-105].

El mecanismo aplicado para mejorar las propiedades ópticas no lineales puede corresponder al efecto del campo local, es decir, factores como el aumento de la conductividad en el sistema debido a partículas metálicas incorporadas, la orientación dipolar entre el colorante y el metal son particularmente parámetros que afectan directamente las propiedades ópticas ^[106-108].

1.6. Técnicas de caracterización óptica lineal

1.6.1. Fluorescencia ^[109]

La luminiscencia es la emisión de luz proveniente de cualquier sustancia a través de los estados excitados, la cual se divide formalmente en dos categorías, fluorescencia y fosforescencia dependiendo de la naturaleza del estado excitado.

La primera observación del fenómeno de fluorescencia fue llevada a cabo por Sir John Frederick William Herschel en 1845 al observar que la quinina en solución en presencia de luz del sol emite un color azul celeste. Una notable excepción al grupo de las sustancias orgánicas fluorescentes son los lantánidos, ya que la fluorescencia de los iones de Europio y Terbio resulta de las transiciones electrónicas entre los orbitales f . Estos orbitales están protegidos por el disolvente así como orbitales altamente llenos. Los lantánidos presentan tiempos de vida de decaimientos largos debido a sus pequeños coeficientes de extinción.

La fluorescencia se refiere a que en el estado singulete excitado, el electrón en el orbital excitado esta apareado (spin opuesto) al segundo electrón en el orbital en estado basal. Consecuentemente el spin se permite regresar al estado basal y este proceso ocurre rápidamente mediante la emisión de un fotón. La velocidad de emisión de fluorescencia es típicamente de 10^8 s^{-1} por lo que el típico tiempo de vida medio de éste fenómeno es de 10 ns (10×10^{-9} s).

La fluorescencia ocurre típicamente en moléculas aromáticas tal como los fluoróforos mostrados en la **Figura 1.20**.

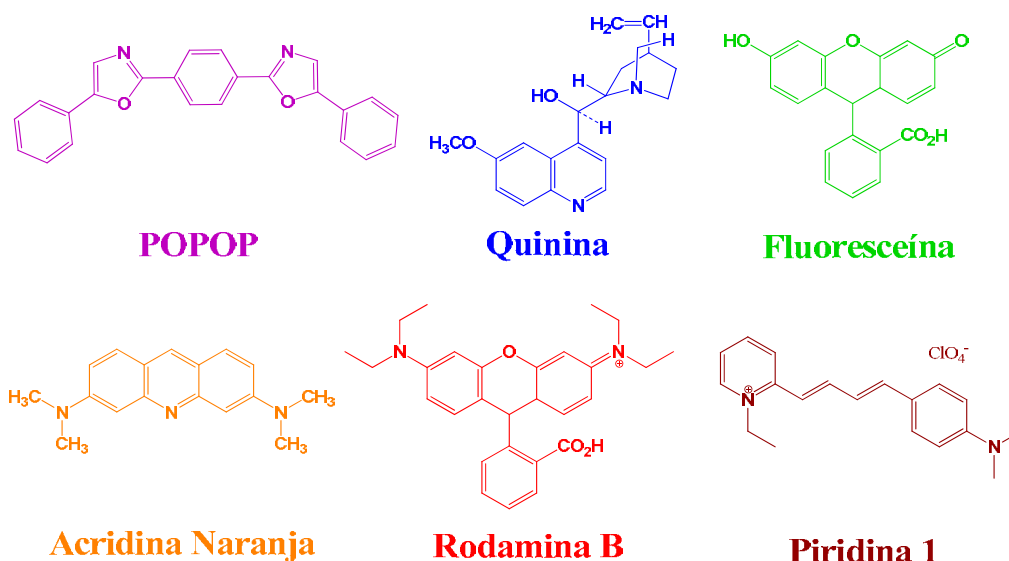


Figura 1.20. Estructuras químicas típicas de sustancias fluorescentes

Los procesos que ocurren entre la absorción y emisión de luz son usualmente ilustrados por el diagrama de Jablonski, los cuales son frecuentemente usados como punto inicial para la discusión de los procesos de absorción y emisión de luz (**Figura 1.21**).

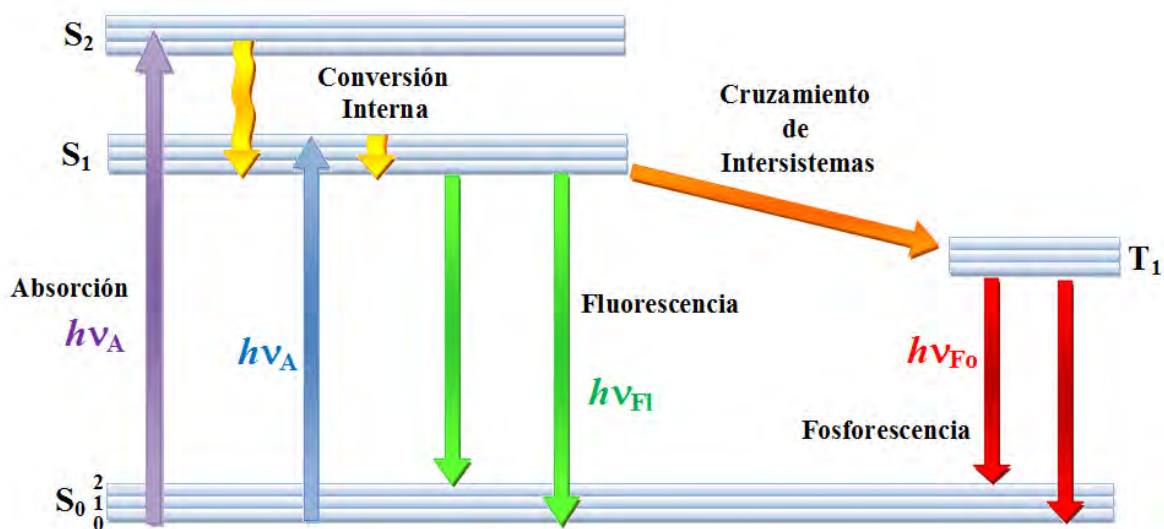


Figura 1.21. Una forma del diagrama de Jablonski

El estado basal singulete, el primer y segundo estado electrónico se representan como S_0 , S_1 y S_2 respectivamente. En estos niveles electrónicos de energía los fluoróforos pueden existir en

diferentes niveles de energía vibracionales representados como 0,1 y 2, etc. Las transiciones entre niveles se ilustran como líneas verticales que muestran la naturaleza instantánea de la absorción de luz.

Un fluoróforo es usualmente excitado por niveles vibracionales altos tal como S_1 o S_2 con algunas excepciones, mientras que las moléculas en fases condensadas rápidamente se relajan hacia su nivel vibracional más bajo de S_1 , este proceso es llamado *conversión interna* y ocurre entre 10^{-12} s.

Una consecuencia interesante de la emisión hacia el alto estado basal vibracional es que el espectro de emisión es típicamente una imagen especular del espectro de absorción debido a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, debido a que la excitación electrónica no altera de manera significativa la geometría del núcleo, por consiguiente el espaciamiento de los niveles de energía vibracionales de los estados excitados son similares al estado basal. Como resultado se obtienen estructuras vibracionales similares en los espectros de absorción y emisión.

Las moléculas en el estado S_1 también pueden sufrir una conversión de spin hacia el primer estado triplete T_1 . La emisión desde T_1 es conocida como *fosforescencia* y es generalmente desplazada a mayores longitudes de onda (menor energía) con respecto a la *fluorescencia*. La conversión de S_1 a T_1 es llamada entrecruzamiento de sistemas.

La transición de T_1 al estado singulete basal es prohibida, y como resultado las constantes de velocidad de la emisión triplete son varios órdenes de magnitud más pequeños. Aquellas moléculas que contienen átomos pesados como bromo o iodo son frecuentemente fosforescentes, ya que este tipo de átomos favorecen en entrecruzamiento entre sistemas así como los rendimientos cuánticos de fosforescencia.

Para una mejor comprensión de la espectroscopia de Fluorescencia enseguida se describen algunos conceptos útiles.

Principio de Franck-Condon

Este principio indica que las transiciones pueden ocurrir en un orden de 10^{-15} s, que es un tiempo muy corto para un desplazamiento significativo de un núcleo, así como las transiciones ocurren de manera vertical.

Desplazamiento de Stokes

La energía de emisión es típicamente menor que la energía de absorción. Existe energía que se pierde entre la excitación y la emisión, debido al rápido decaimiento hacia su nivel vibracional más bajo de S_1 . Además los fluoróforos generalmente decaen a mayores niveles vibracionales de S_0 , resultando una mayor pérdida de energía de excitación por termalización de la energía de vibración en exceso. Además de estos efectos, los fluoróforos pueden mostrar desplazamientos de Stokes debido a los efectos de disolvente, reacciones de estado-excitado, formación de complejos, y / o transferencia de energía.

Rendimiento cuántico

Es el número de fotones emitidos relacionado con el número de fotones absorbidos, donde se tiene: velocidad de emisión del fluoróforo (Γ) y velocidad de decaimiento no radiativo hacia S_0 (k_{nr}). Por lo tanto el rendimiento cuántico (Q) ésta dado por la **ecuación 4**:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (4)$$

Sustancias con altos rendimientos cuánticos cercanos a la unidad muestran las emisiones más brillantes. El rendimiento cuántico puede ser cercano a la unidad si $k_{nr} < \Gamma$.

Regla de Kasha

Los rendimientos cuánticos son generalmente independientes de la longitud de onda de excitación. La excitación de altos niveles energéticos y vibracionales es afectada por el exceso de energía que es rápidamente disipado, dejando el fluoróforo en el nivel vibracional S_1 .

Tiempo de vida

Determina el tiempo disponible del fluoróforo (**Figura 1.22**) para interactuar con/o difundirse en su entorno para promover la información disponible de la emisión. Por lo que el tiempo de vida ésta dado por la **ecuación 5**:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (5)$$

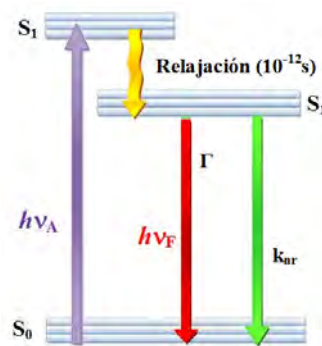


Figura 1.22. Diagrama de Jablonski que representa el rendimiento cuántico y tiempo de vida.

Inhibición de Fluorescencia (*Quenching*)

La intensidad de fluorescencia puede decaer debido a una amplia variedad de factores, por lo que se le conoce como inhibición o *quenching*, que puede ocurrir por diferentes mecanismos.

La inhibición por colisión ocurre cuando el estado excitado del fluoróforo es desactivado por el contacto con otra molécula en solución, en el que el fluoróforo regresa a su estado basal durante el encuentro difusivo, a este tipo de moléculas se les conoce como *quenchers*. Existen una gran variedad tal como oxígeno, halógenos, aminas y moléculas electro-deficientes como la acrilamida. El *quenching* a través de átomos de halógenos ocurre debido al acoplamiento spin-orbital así como el entrecruzamiento de sistemas cruzando por estado triplete.

De acuerdo al principio de Franck-Condon la absorción ocurre tan rápido que no hay tiempo para el movimiento molecular durante el proceso de absorción el cual involucra el tiempo que toma un fotón en recorrer una cierta longitud que es menor a 10^{-15} s. Como resultado de lo anterior la espectroscopia de absorción sólo obtiene información del rendimiento en el promedio del estado basal de las moléculas que absorben luz. Solo las moléculas de solvente que están inmediatamente adyacentes a las especies absorbentes pueden afectar el espectro de absorción, sin embargo éste solo muestra información del promedio de moléculas de disolvente que protegen al cromóforo y no proporciona información acerca de la dinámica molecular.

En contraste a la absorción el fenómeno de emisión, ocurre sobre un periodo más largo de tiempo por lo que las moléculas remanentes en el estado excitado tienen la posibilidad de interactuar con otras moléculas en solución.

1.6.2. Agregación en colorantes observables por UV-visible

Se han estudiado los diferentes parámetros de agregación de colorantes en diversos medios, por lo que la libre asociación de los colorantes en solución o en la interfase sólido-líquido es un fenómeno frecuentemente encontrado en la química de los colorantes, debido a las fuerzas intramoleculares de Van Der Waals. Los agregados en solución presentan diferentes cambios en las bandas de absorción comparadas con las especies monoméricas ^[110].

Los agregados de Scheibe o agregados tipo J se descubrieron en 1936 por Günther Schiebe en Alemania y E.E. Jelly en Inglaterra, encontrando que el empaquetamiento o agregación de los colorantes muestran propiedades para la eficiente captura de luz seguida de una transferencia de energía de las moléculas aceptoras presentes en bajas concentraciones de aceptores-donadores (1:10,000) dando una alta eficiencia de energía de los aceptores hasta de 50% ^[110,111].

Propiedades espectroscópicas

Los desplazamientos batocrómicos presentes en este tipo de compuestos se conocen como bandas J y los desplazamientos hipsocrómicos como bandas H. Las moléculas de colorante pueden agregarse en apilamientos paralelos, cara a cara, en forma de arreglos tipo sándwich, dímero H o en forma de arreglos cabeza-cola (apilamiento cola-cola) que forman los dímeros J. Estudios extensivos de los agregados H y J muestran que éstos pueden existir en los siguientes arreglos (Figura 1.23):

- Mosaico (cabeza-cola ó cola cola)
- Paralela
- Paralela intercalado

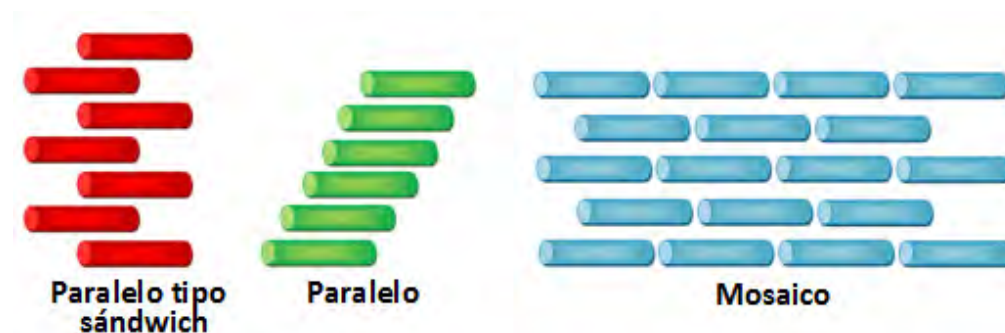


Figura 1.23. Representación esquemática de los diferentes arreglos de los colorantes de cianinas en la superficie sólida y en solución. ^[110]

La teoría del excitón (teoría de Kasha y El-Bayoumi) puede explicar la aparición de picos de absorción en el espectro de excitación de soluciones con agregados de colorantes. De acuerdo con esta teoría, los n -estados singletes excitados degenerados de moléculas de colorante en el agregado se pueden dividir en n -subniveles. Esta división surge debido a la interacción entre los dipolos de transición oscilantes de las moléculas de colorante ^[112,113].

Se pueden llevar a cabo transiciones desde el estado basal hacia cualquiera de los estados de excitación, ya que la única limitación es la geometría del agregado. Para los agregados tipo H, aquellos en los que los monómeros se apilan en forma paralela, sólo se permite la transición al primer nivel. En este caso el espectro de absorción/excitación consiste de una banda simple desplazada hacia el azul con respecto al monómero (**Figura 1.24**) ^[111].

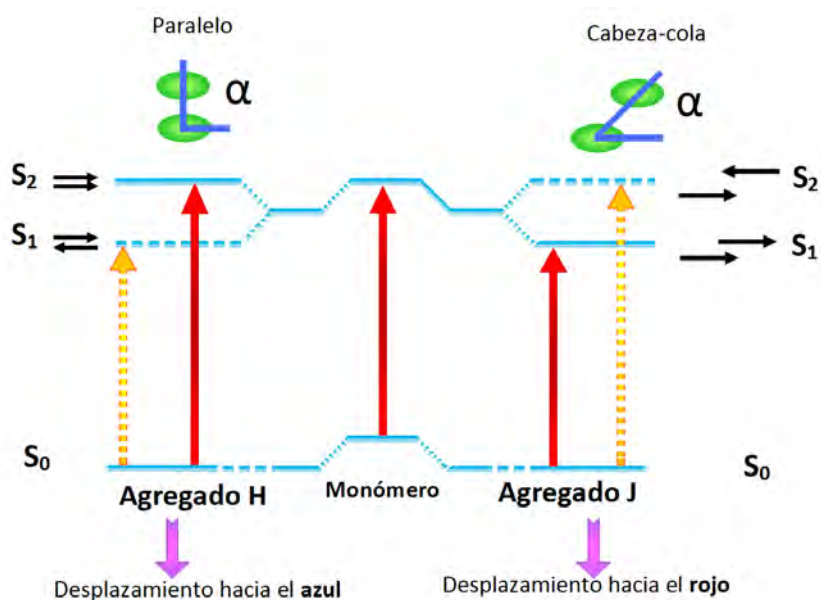


Figura 1.24. Representación esquemática de la relación entre el arreglo de un cromóforo y el desplazamiento espectral basado en la teoría del excitón molecular ^[110]

Los agregados tipo J, son aquellos en que los monómeros se agrupan en forma cabeza-cola por lo que solo se permiten las transiciones dos niveles abajo. Por lo tanto, los espectros de absorción/emisión muestran desplazamientos hacia el rojo con una banda simple respecto al monómero. Éstos agregados presentan geometrías intermedias por lo que ambas transiciones son parcialmente permitidas y la división de una banda es la que se observa ^[114].

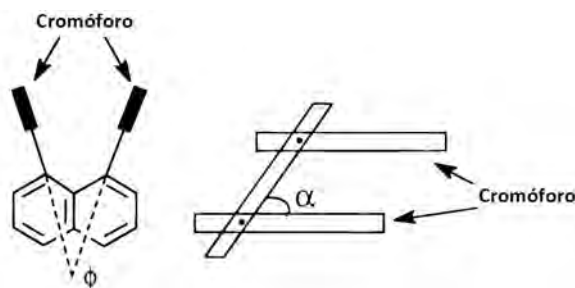


Figura 1.25. Ángulo de salida abatido y ángulo de deslizamiento en grupos cromóforos ^[110]

La manera de distinguir las formas estructurales de los agregados radica en la diferencia entre los ángulos de deslizamiento de entre el apilamiento de las moléculas. El ángulo de deslizamiento α (**Figura 1.25**) puede ser definido como el ángulo entre la línea de los centros de una columna de moléculas de colorante y el eje de cada una de las moléculas paralelas. Cuando $\alpha < 32^\circ$ son desplazamiento batocrómicos (agregado tipo J), y cuando $\alpha > 32^\circ$ son desplazamientos hipsocrómicos (agregado tipo H).

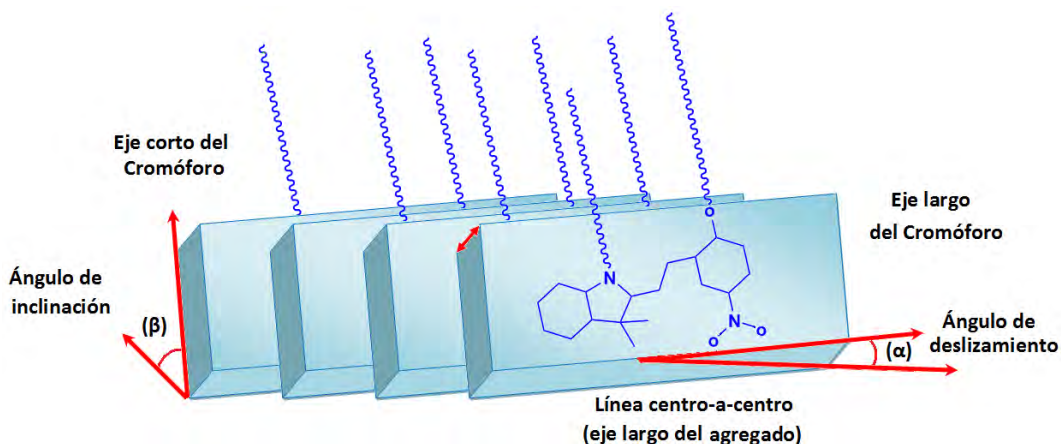


Figura 1.26. Representación esquemática de la alineación de los cromóforos ^[110].

Con un ángulo de inclinación de $20\text{-}30^\circ$ entre el plano del cromóforo y la superficie de las películas de las moléculas se observa un ángulo de deslizamiento de $20\text{-}30^\circ$ para los agregados tipo J, y de $70\text{-}80^\circ$ para los agregados tipo H. Tal como se calcula según el modelo de la densidad de transición propuesto por Norland *et al.* (**Figura 1.26**), este fenómeno se observa fácilmente en las películas elaboradas por la técnica de Langmuir-Blodgett ^[115].

Marchetti *et al.* observaron desviaciones de la ley de Beer acompañados de cambios espectrales relativos a la banda del monómero (banda M), que corresponde a la formación de dímeros de

colorante, oligómero, etc. Un desplazamiento hacia el azul con pérdida de la intensidad, determinada como banda D es debida a la formación de dímeros.

La aparición de una tercera banda u hombro hacia una menor longitud de onda de la banda D con una pérdida de intensidad se determina como banda H. Un desplazamiento batocrómico hacia mayor longitud de onda de la banda M con un incremento en la intensidad es descrito como banda J (**Figura 1.27**). Las bandas M, D y H son comunes en la mayoría de los colorantes, mientras que las bandas J aparece únicamente con los colorantes de cianinas ^[116].

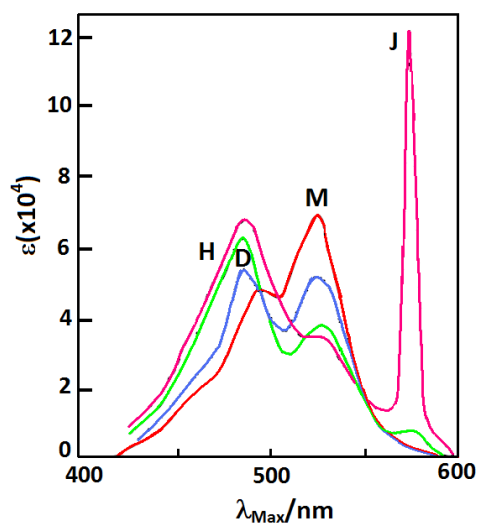


Figura 1.27. Espectro de absorción en solución acuosa a 25°C del cloruro de 1,1'-dietil-2,2'-cianina ^[110]

Condiciones de formación

La evidencia más relevante de la agregación de los colorantes es la deformación de su espectro de absorción y usualmente disminuye el rendimiento cuántico de su emisión así como su tiempo de vida media en soluciones concentradas. La fuerza de agregación de dos o más moléculas depende de factores tal como:

- Estructura química del colorante
- Polaridad del disolvente
- pH
- Fuerza iónica
- Temperatura
- Presencia de electrólitos

Las fuerzas de agregación pueden deberse a puentes de hidrógeno intermoleculares así como al disolvente, dispersión de fuerzas y fuerzas hidrofóbicas, además de que la constante dieléctrica de los disolventes juega un papel importante en la agregación de los colorantes ^[117].

Estudios termodinámicos han determinado la agregación en medios acuosos facilitando la participación de los puentes de hidrógeno del agua, aunque algunos investigadores han propuesto que la intervención de la estructura química tiene un mayor efecto que la polaridad del disolvente. También el tipo de disolvente reduce las fuerzas de repulsión entre la similitud de los cationes de colorante o los aniones, la ausencia de la agregación en disolventes orgánicos con alta constante dieléctrica a temperatura ambiente sugiere las interferencias por solvatación proporcionando estabilidad al agregado (**Figura 1.28**) ^[118].

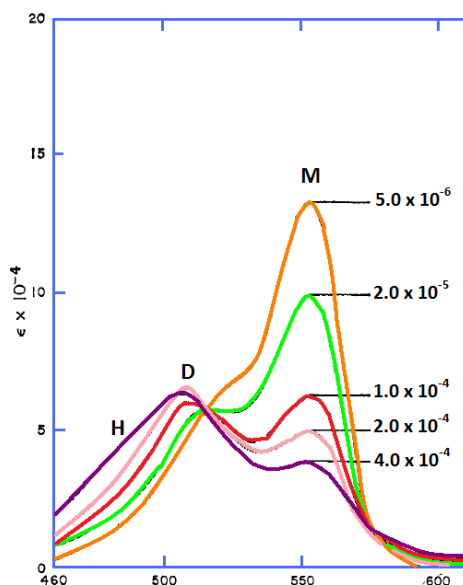


Figura 1.28. Espectro de absorción a 25°C donde se observa un cambio de concentración ^[110].

Las soluciones de colorantes en disolventes orgánicos polares a temperatura ambiente siguen la ley de Beer sobre un intervalo amplio de concentraciones que va desde 10^{-6} hasta 10^{-4} ^[117].

Luminiscencia

Las propiedades espectroscópicas de luminiscencia de los compuestos orgánicos en agregados resultan de su interacción colectiva ocasionada por el cambio en la asociación de las fuerzas de los osciladores para las transiciones ópticas así como de sus interacciones vibronicas. Esto

involucra la división de bandas espectrales, desplazamientos de espectros electrónicos, cambios en la intensidad y anisotropía de la absorción y emisión de la frecuencia de vibración molecular^[112].

Cuando los cromóforos están alineados de forma paralela, dos nuevas bandas excitónicas se generan de acuerdo a la teoría simple del excitón, una con alta energía y otra con energía más baja que el nivel de energía del monómero. En los agregados tipo H el nivel de baja energía se encuentra estabilizado, por lo tanto, la transición del estado excitado al estado basal es muy rápida y ocurre mayoritariamente entre las bandas excitónicas con pérdidas de energía térmicas, entre otras. Por esta razón los agregados H tienen muy baja fluorescencia que es muy difícil de medir por técnicas regulares.

Los agregados H tienen un desplazamiento de Stokes con un bajo rendimiento cuántico, mientras que los agregados tipo J, sólo se permiten las transiciones de baja energía y como consecuencia éstos agregados pueden ser caracterizados por un pequeño desplazamiento de Stokes y por fluorescencia con un alto rendimiento cuántico.

Agregados en polímeros

Las principales aplicaciones de los sistemas poliméricos modificados con colorantes están basadas en la óptica no lineal, fluorescencia, fotocromismo, efectos fotorefractivos así como la explotación de la alta respuesta de moléculas activas a campos ópticos. En la mayoría de estas aplicaciones es esencial usar altas concentraciones de moléculas activas (**Figura 1.29**) además de prevenir la agregación de las mismas en la matriz polimérica, ya que de lo contrario se presentan cambios significativos en sus propiedades espectroscópicas y por consiguiente un decremento en su respuesta óptica^[119-121].

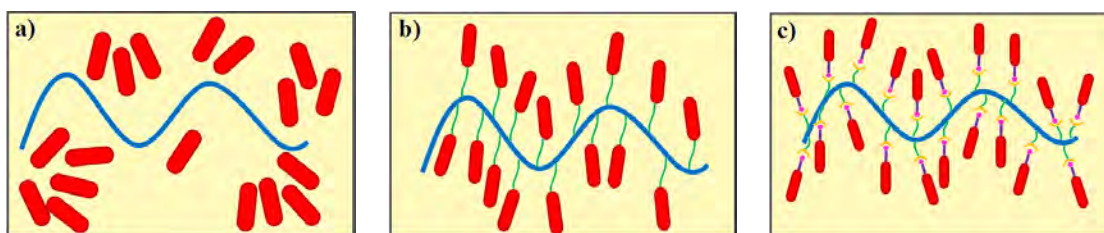


Figura 1.29. Representación esquemática de los sistemas poliméricos con incorporación de colorantes: a) sistema convencional huésped-anfitrión esencialmente no hay interacciones entre el polímero y las moléculas de colorante, b) covalentemente unidas al sistema, c) sistema con interacciones intermoleculares entre el colorante y el polímero para prevenir la aglomeración^[122].

La incorporación de moléculas huésped se puede llevar cabo en diferentes maneras, comúnmente el huésped se adiciona disuelto a la matriz del polímero, por lo tanto, no hay interacciones moleculares significantes entre el huésped y la matriz, ya que solo involucra la mezcla de ambos siendo éste método uno de los más baratos, aunque por otra parte tiene serias desventajas, ya que presenta baja estabilidad térmica así como la tendencia a la agregación, ya que únicamente se alcanza a incorporar hasta el 20% en peso ^[122].

Otra manera de solucionar estos problemas es unir covalentemente las moléculas activas al esqueleto de la matriz polimérica (funcionalización), o químicamente incorporado a la estructura del polímero. Consecuentemente la aglomeración de los colorantes se ve significativamente reducida, aunque algunas veces la síntesis orgánica llegue a ser complicada.

También las interacciones intermoleculares no covalentes representa otra forma para incorporar moléculas activas de colorantes a éstos sistemas, tal como es la química supramolecular para la preparación de los polímeros auto-ensamblados ^[122].

CAPITULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

Estudios previos se han basado en el diseño molecular óptimo de polímeros con potenciales propiedades ópticas no lineales de tercer orden empleando colorantes tipo xanteno, tal como la fluoresceína, por lo que el siguiente trabajo de tesis se basa en el uso de este tipo de cromóforos en la cadena principal de polímeros discretamente conjugados [8, 9, 123].

Se realizó la síntesis y caracterización de monómeros derivados de colorantes tipo xanteno tal como fluoresceína, 4,5-dibromofluoresceína, diiodofluoresceína y eritrosina B mediante reacciones de Williamson con 3-bromopropanol con el objeto de agregar grupos hidroxilo en el monómero de ésta manera polimerizar vía condensación con cloruros de ácido.

Durante las etapas de síntesis, se optimizaron condiciones de reacción tal como temperatura, tiempo de reacción, medios de reacción así como cantidades estequiométricas de reactivos buscando la mejor ruta de síntesis y rendimientos.

El monómero derivado de dibromofluoresceína (MDDBF) se polimerizó variando la concentración del cromóforo y se determinó el contenido de colorante en la cadena polimérica tanto por RMN, UV-visible y análisis elemental.

También se llevó a cabo la formación de complejos del monómero y de los polímeros obtenidos con nitrato de Europio y se estudiaron sus propiedades ópticas lineales (UV-visible y fluorescencia), y para el polímero propiedades ópticas no lineales (EAS). Se elaboraron películas de los polímeros sobre sustratos de vidrio e ITO mediante *spin-coating* para su estudio de las propiedades ópticas no lineales y para la determinación del índice de refracción por elipsometría.

Los monómeros y polímeros se caracterizaron empleando punto de fusión, técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear, infrarrojo, UV-visible, fluorescencia, técnicas de análisis térmico (TGA y DSC), viscosidad capilar y GPC.

El desarrollo de este trabajo se organizó en etapas definidas cuyo seguimiento permitió una realización adecuada, dicha metodología de trabajo se muestra en el diagrama de flujo siguiente (**Figura 2.1**).

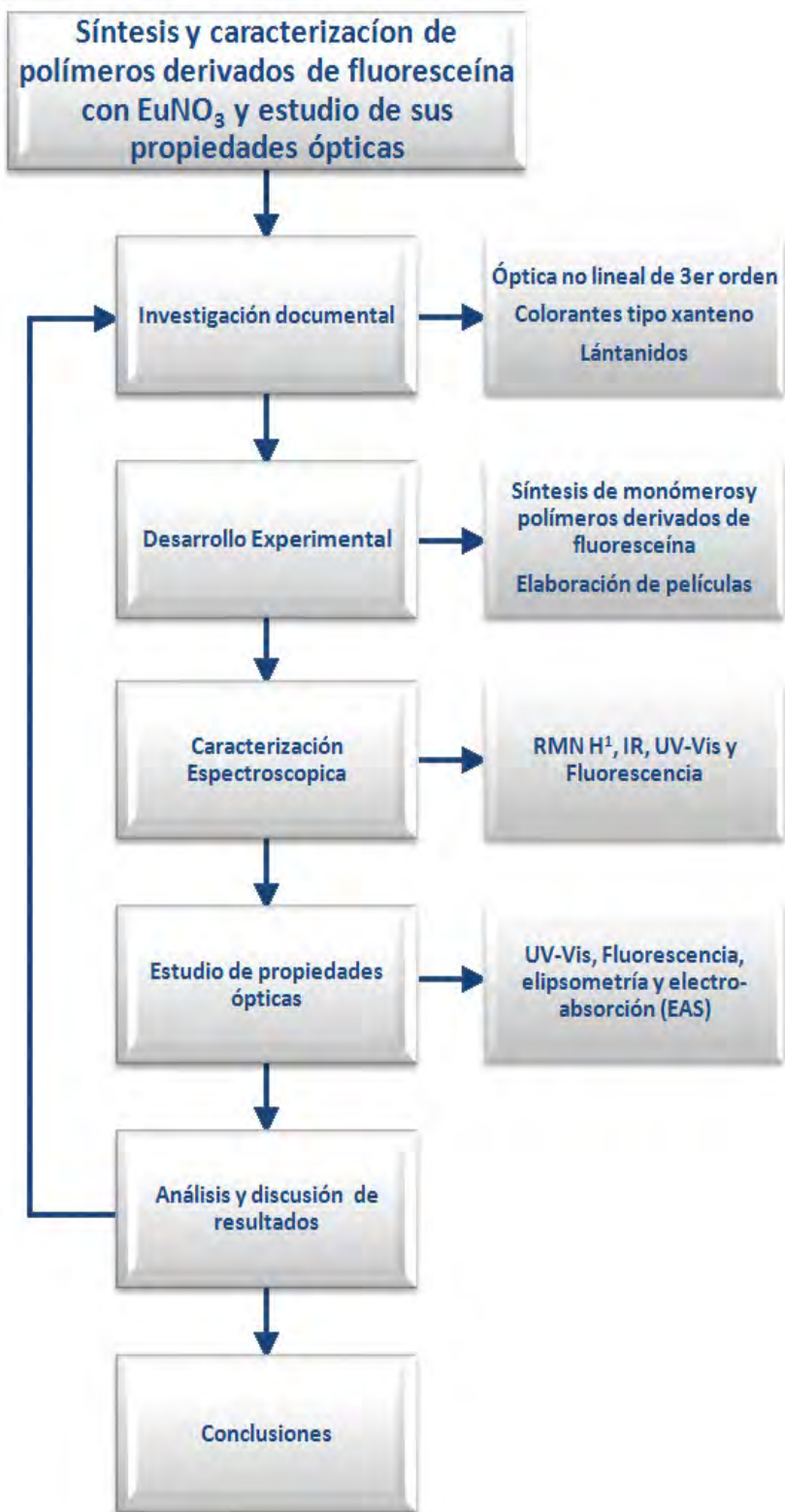


Figura. 2.1 Diagrama de bloques de la metodología de trabajo de tesis.

2.1. Equipos e Instrumentación

Los puntos de fusión de los monómeros se determinaron usando un aparato Fisher-Johns a una velocidad de calentamiento de 40°/min. El avance de las reacciones se llevo a cabo mediante cromatografía en capa fina (TLC).

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Advanced a 300 MHz así como espectros de protón (^1H RMN) en un espectrómetro Varian modelo Gemini a 200 MHz. La referencia externa que se utilizó para los experimentos fue el tetrametilsilano (TMS) y el disolvente utilizado fue cloroformo deuterado (CDCl_3). La ventanas espectrales que se utilizaron para los espectros de RMN de ^1H fueron de 15 ppm y para ^{13}C fueron de 300 ppm y los desplazamientos químicos (δ) se presentan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hz.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 8700 con accesorio de punta de diamante, las unidades se expresan en cm^{-1} .

El análisis elemental de bromo se realizó por los laboratorios Columbia Analytical Services en Tucson Arizona, por el método de combustión de oxígeno-cromatografía de iones.

El estudio de UV-Visible se realizó en un espectrofotómetro marca Varian Modelo Cary 400 UV-Vis con lámpara de deuterio/tungsteno, los espectros se hicieron con un barrido de 300 a 700 nm a una velocidad de 600 nm/min. Los experimentos se realizaron en solución a una concentración aproximada de $1 \times 10^{-4}\text{M}$ y en películas sobre sustratos de vidrio e ITO.

Las viscosidades Intrínsecas se midieron con un viscosímetro Ubbelohde sumergido en un baño de agua a una temperatura constante de 24°C. Como disolvente se empleo *N*-Dimetilformamida (DMF).

La determinación de pesos moleculares se realizó en un equipo Waters Alliance 2695 con detector de índice de refracción 2414, con columnas cromatograficas HSP-Gel HRMBL, utilizando como fase móvil sal de Boro, alrededor de un pH de 7, a un flujo de 0.5 mL/min. A partir de una concentración de 2mg/mL de muestra. Se utilizaron estándares de

polimetilmetacrilato (PMMA). Se utilizó *N-N*-Dimetilformamida (DMF) grado HCPL como disolvente.

Los estudios de análisis termogravimétrico se obtuvieron en un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Cas, DE). Las determinaciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Todas las muestras se calentaron desde una temperatura ambiente de 25°C hasta una temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los termogramas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un equipo TA Instruments modelo 2010. Las determinaciones se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10°C por cada 5 min desde la temperatura ambiente (28°C) hasta una temperatura aproximada de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno.

El espesor de las películas se determinó usando un perfilómetro marca Detak modelo 150, y las mediciones de índice de refracción se realizaron en un elipsómetro modelo Jobin-Yvon Horiba Uvisel.

El equipo de espectroscopia de Electroabsorción usado fue ensamblado en el Instituto de Investigaciones Físicas y Químicas (RIKEN) en Japón por el Dr. Takashi Isoshima, en donde se prepararon las muestras y se midió dicha propiedad así como el estudio de fluorescencia que se realizó en soluciones de DMF a temperatura ambiente en un Fluorómetro marca Hitachi modelo F-2500 con celdas de cuarzo.

2.2. Reactivos

Los derivados de fluoresceína, el 3-Bromo-1-propanol y la trietilamina (TEA) utilizados se adquirieron comercialmente de la compañía Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron. Los disolventes *N-N*-Dimetilformamida (DMF), *N*-Metilpirrolidona (NMP) y Tetrahidrofurano (THF) también fueron adquiridos de Aldrich y éstos se secaron con sulfato de magnesio antes de usarse. El dicloruro de isoftaloilo provisto también por Aldrich se purificó por recristalización en hexano. Por otra parte los demás disolventes como hexano, metanol, acetona, cloroformo y cloruro de metileno grado técnico empleados y el carbonato de potasio fueron provistos por J.T. Baker.

2.3 Ruta general de síntesis

A continuación se muestra la ruta de síntesis general (Figura 2.2) para la obtención de los polímeros deseados.

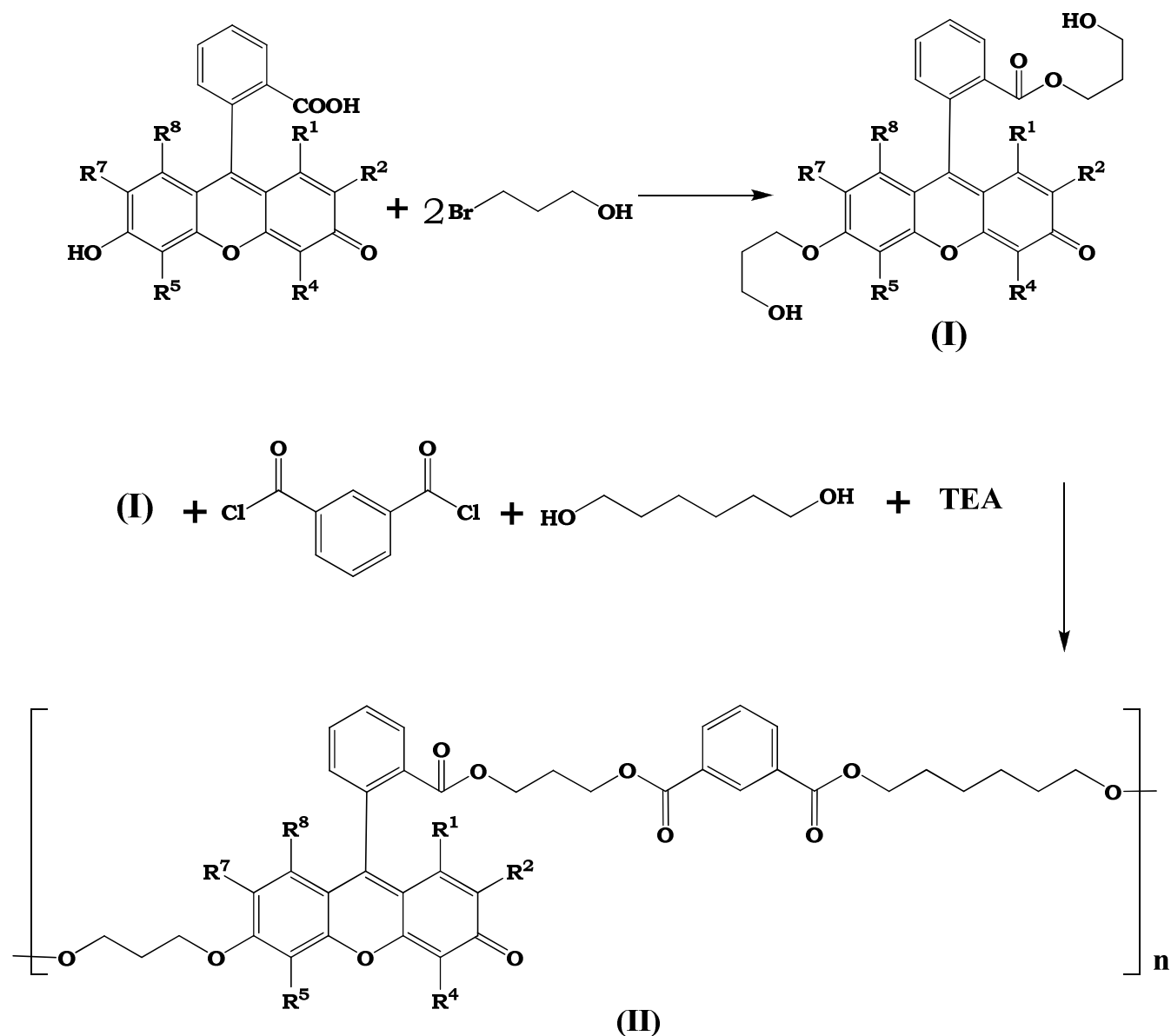
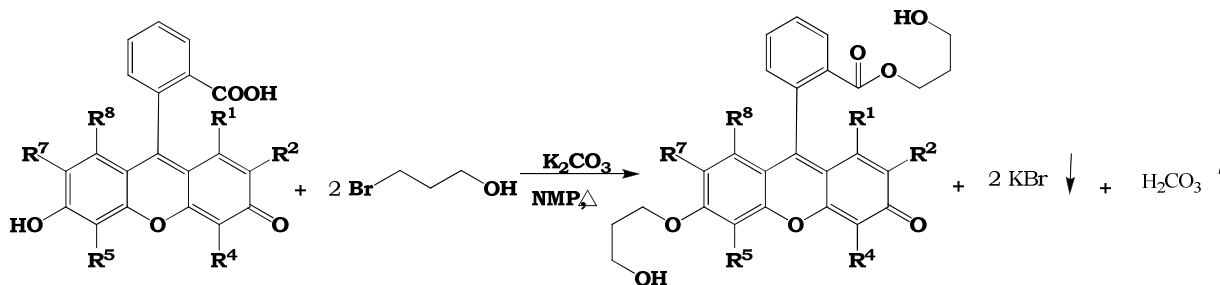


Figura 2.2. Ruta de síntesis general para los monómeros (I) y polímeros derivados de fluoresceína (II)

2.4 Síntesis de monómeros derivados de fluoresceína

En la Figura 2.3 se muestra la ruta de síntesis de los monómeros basada en una síntesis de Williamson para la formación de aril-ésteres en conjunción con la formación del grupo ester.



Donde:

| | |
|--|---|
| Fluoresceína | H =R ¹R ⁸ |
| 4,5-Dibromofluoresceína | H =R ¹ ,R ² ,R ⁷ ,R ⁸ Br =R ⁴ ,R ⁵ |
| Diiodofluoresceína (Mezcla de isómeros) | H =R ¹ ,R ² ,R ⁷ ,R ⁸ I =R ⁴ ,R ⁵ |
| Erythrosin B | H =R ¹ ,R ⁸ I =R ² ,R ⁴ ,R ⁵ ,R ⁷ |

Figura 2.3. Síntesis de monómeros derivados de fluoresceína basada en la reacción de Williamson.

En un matraz bola de 250 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 0.05 mol de colorante (fluoresceína, 4,5-dibromofluoresceína, o diiodofluoresceína) con 150 mL de *N*-metilpirrolidona anhidra a dilución completa. Enseguida se agregaron 0.15 mol de carbonato de potasio y se dejó reaccionar por un lapso de 4 horas a una temperatura de 60°C para asegurar la completa formación del fenóxido. Posteriormente a temperatura ambiente y con agitación constante se añadió 0.13 mol de 3-bromo-1-propanol y se dejó reaccionar a una temperatura de 100°C por más de 72 horas. La reacción se monitoreo por cromatografía en capa fina utilizando una mezcla 60:40 de acetato de etilo-acetona respectivamente.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción la mezcla reaccionante se precipitó en agua cuidando la proporción de 1mL de reacción por 100 mL de agua agitando vigorosamente de 5 a 10 min, después se dejó reposar la solución hasta la formación de precipitado (12 horas de reposo). El primer precipitado formado fue más grueso por lo que se logró ser decantado y filtrado por gravedad. El producto se seco a vacío hasta sequedad completa, obteniendo un polvo fino color rojizo.

El producto se purificó mediante reprecipitación, disolviéndolo en cloroformo hasta obtener una solución saturada, y precipitándolo en hexano (relación 1:50 cloroformo-hexano) inmediatamente se observó la formación de un precipitado que se filtró por gravedad. El polvo obtenido se seca al alto vacío obteniendo un rendimiento aproximado del 65%.

2.5 Síntesis de polímeros vía condensación

Debido a que el mejor rendimiento del monómero obtenido fue el derivado del 4,5-dibromofluoresceína los estudios subsecuentes se realizaron a partir de éste polímero. Para optimizar la solubilidad del polímero se agregó 1,6 hexanediol. Los polímeros obtenidos se sintetizaron variando la concentración de colorante tal como se ilustra en el **figura 2.4**.

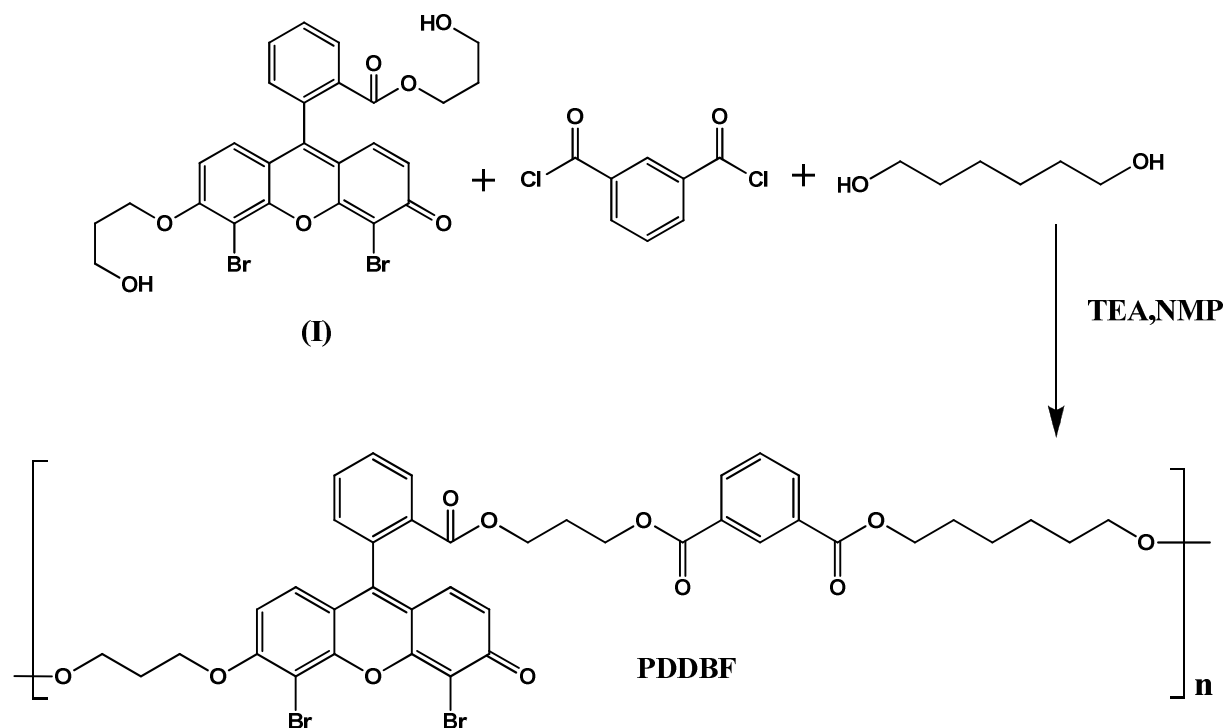


Figura 2.4. Polimerización del derivado de 4,5 dibromofluoresceína a alta, media y baja concentración de colorante.

De acuerdo a la **Figura 2.4** la síntesis de los polímeros se realizó disolviendo X mol del derivado (I) en 8 mL de NMP, y enseguida se agregó una disolución de Z mol de 1,6 hexanodiol en 4 mL de NMP, la mezcla se deja agitando por 30 minutos a temperatura ambiente.

Después se agregó una disolución con Y mol de dicloruro de isoftaloilo en 4 mL de NMP. La mezcla reaccionante desprendió calor (exotérmica). La reacción se dejó por 6 horas con agitación magnética y a temperatura ambiente. Después de dicho tiempo se añadió a la mezcla reaccionante $2Y$ mol de TEA, para neutralizar el ácido clorhídrico desprendido, observándose que se formó sal de TEA lo cual indicaba que la reacción seguía desprendiendo HCl, dejando reaccionar por un periodo más de 6 horas con agitación magnética y a temperatura ambiente.

La mezcla reaccionante se vertió en 1000 mL de agua agitando vigorosamente, se dejó reposar hasta la formación de precipitado el cual se fue decantando cuidadosamente. Una vez que se retiró la mayor cantidad de agua posible por decantación el producto fue filtrado y lavado con suficiente agua en un filtro de poro de vidrio. Finalmente el producto fue sometido a presión reducida a sequedad completa por lo que se obtuvo un polvo color anaranjado.

El polímero obtenido se purificó mediante reprecipitación disolviendo el producto en poca cantidad de cloroformo hasta formar una pasta viscosa y precipitando con fuerte agitación en metanol, después se deja agitando por 1 hora y enseguida para retirar el exceso de disolvente por gravedad éste se vierte en un filtro de poro de vidrio. Finalmente el producto se colocó en un desecador a vacío hasta sequedad total, se obtuvo un rendimiento promedio del 75% en cada caso.

2.6. Elaboración de películas por *spin-coating*

Para el estudio de propiedades de óptica no lineales (ONL) de tercer orden en el presente trabajo se llevo a cabo la elaboración de películas delgadas mediante la técnica de “*spin coating*” o bien moldeado por centrifugación de los polímeros anteriormente obtenidos.

Por otra parte se formaron complejos con sal de nitrato de Europio en solución de *N*-Dimetilformamida, usando soluciones filtradas a una concentración de 1 mg/mL para dicho efecto se utilizaron filtros de membrana de nylon marca Millipore modelo Millex-HN de 0.45 μm .

Equipo de *spin coating* se precalentó a una temperatura de 60°C y a una velocidad de 1300 RPM aproximadamente. Los sustratos de vidrio de 2cm x 2cm se lavaron con agua destilada y se secaron a 100°C antes de usarse. La preparación de las películas consistió en el siguiente procedimiento:

1. **Preparación del sustrato y limpieza.** Se realizó un corte con una punta de diamante sobre sustrato de vidrio a dimensiones de 2cm x 2cm, después se lavó con agua destilada y se secó a 100°C a presión atmosférica. Una vez lavado el sustrato éste limpió perfectamente hasta no observar ningún rastro de impureza a contra luz.
2. **Preparación de la solución del polímero.** Se prepararon soluciones concentradas de PDDBF al 30% en peso (para la medición de propiedades ópticas no lineales) y al 10% en peso (para la medición de propiedades ópticas lineales) disueltas en DMF. En el caso de la formación de complejos con la sal de lantánido se mezcló 1:1 y 1:2 (relación mol) del PDDBF-alta y de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ respectivamente.
3. **Deposito del polímero.** Sobre el spin coater se sujetó el sustrato de vidrio sobre la superficie precalentada a 60°C, donde se depositaron algunas gotas de las soluciones poliméricas de PDDBF cubriendo la superficie del sustrato, la cual se filtro previamente.
4. **Secado de las películas.** Una vez elaboradas las películas éstas se secaron en un horno a una temperatura de 50°C al alto vacío por un periodo de 4 a 6 horas. Finalmente las películas fueron almacenadas individualmente en bolsas de polietileno para su estudio.



Figura 2.5. Películas obtenidas al 10% en peso de PDDBF-alta



Figura 2.6. Películas obtenidas al 30% en peso de PDDBF-alta

2.6.1. Preparación de películas para EAS ^[109]

Para la medición de la respuesta óptica no lineal las películas fueron preparadas por el Dr. Takashi Isoshima en el Instituto de Investigaciones Físicas y Químicas (RIKEN) en Japón. A continuación se describe el procedimiento:

La preparación de la muestra consiste en elaborar capas de un material orgánico que son depositadas a vacío sobre sustratos transparentes recubiertos con ITO (**Figura 2.7**). El espesor de las películas se establece en un rango de 70-100 nm, confirmándose por perfilometría. A una temperatura constante de 30°C ocurre la deposición (mediante una cámara de control de temperatura a vacío). Bajo estas condiciones las moléculas son orientadas en el sustrato, dando como resultado películas isotrópicas poli-cristalinas.

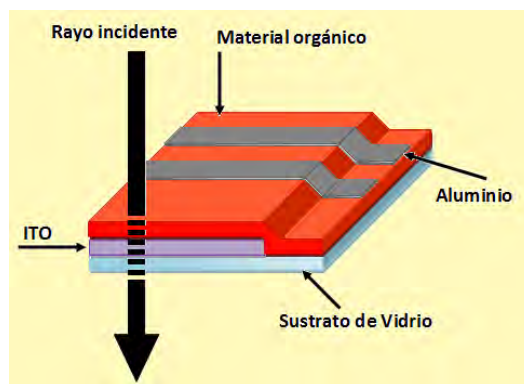


Figura 2.7. Representación esquemática de celda de la muestra para mediciones por espectroscopia de Electroabsorción (EAS) ^[109].

El proceso se complementa a través de la evaporación a vacío, se emplean electrodos de aluminio con un espesor de 20 a 25nm sobre la parte superior de la capa del material orgánico en la película. Las mediciones por EAS son llevadas a cabo mediante el uso de arreglos de celdas en forma de sándwich, donde la capa de material orgánico queda entre el electrodo de ITO (Óxido de indio-titanio) y el de aluminio, tal como se observa en la **figura 2.7**.

2.7. Medición de espesor de películas por perfilometría

Para la medición de los espesores de las películas delgadas de los polímeros (PDDBF) se empleó un perfilometro marca Dektak (modelo 150) con un barrido desde 3µm hasta 7µm durante 60 segundos (**Figura 2.8**).

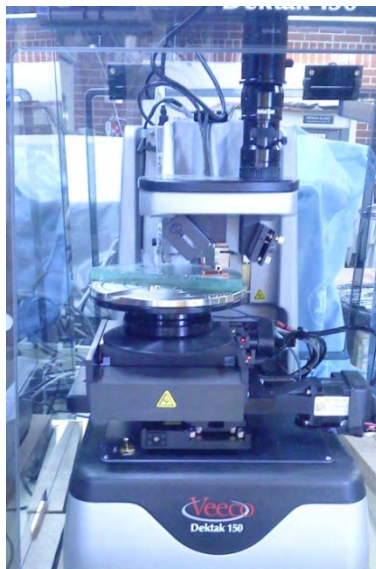


Figura 2.8 Perfilómetro marca Dektak modelo 150 del laboratorio de pruebas de superconductividad del Instituto de Investigaciones en Materiales.



Figura 2.9 Medición del espesor por perfilometría de las películas de PDDBF.

En la **tabla 2.1** se muestran las diferentes mediciones del espesor de cada película que se preparó al 30% en peso así como el espesor promedio de éstas.

Tabla 2.1. Resultados de la medición de espesores por perfilometría.

| Muestra | Espesor (μm) | | | | Espesor Promedio (μm) |
|---------------------|---------------------------|------|------|------|------------------------------------|
| | | | | | |
| PDDBF-Baja | 4.10 | 4.02 | 4.34 | 4.11 | 4.14 |
| PDDBF Media | 2.66 | 2.85 | 3.08 | 3.20 | 2.95 |
| PDDBF Alta | 3.32 | 3.38 | 2.62 | 2.76 | 3.02 |
| PDDBF Alta + Eu 1:1 | 3.65 | 3.49 | 3.67 | 3.54 | 3.59 |
| PDDBF Alta+ Eu 2:1 | 4.09 | 4.00 | 4.00 | 3.71 | 3.95 |

El perfilómetro es un instrumento para la medición de espesores el cual está provisto de una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra). La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor (**Figura 2.9**).

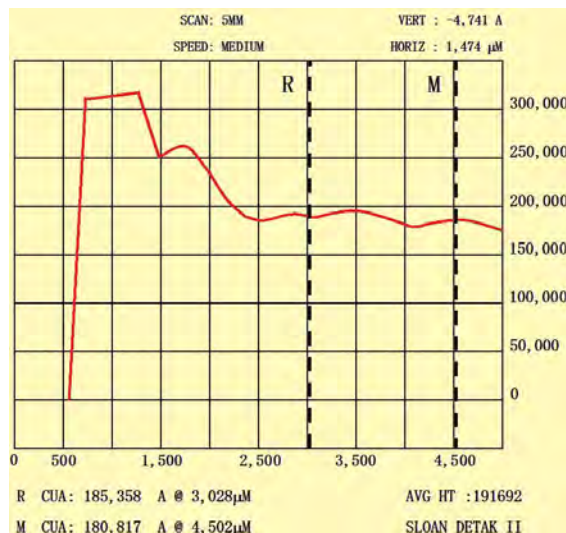


Figura 2.10. Perfil obtenido de la medición por perfilometría promedio de una película de PDDBF.

En la **Figura 2.10** se muestra el detalle del perfil resultante de la medición de una película promedio, en dicho perfil se observan los parámetros de posición vertical y horizontal de la aguja que va midiendo la superficie en unidades de micrómetros o Armstrong, la velocidad de barrido, y la longitud total a medir

Por otra parte, la grafica de la **Figura 2.10** representa el recorrido realizado por la aguja sobre toda la superficie del material el cual comienza en cero, incrementándose bruscamente sobre el eje de las ordenadas hasta un máximo el cual representa la profundidad y/o rugosidad de la película, el eje de las abscisas indica la longitud recorrida por la aguja de tal manera que se selecciona un rango (representados por las letras R y M) que represente la rugosidad más constante, es decir, se busca el perfil con una pendiente con tendencia a cero para poder obtener el espesor promedio.

2.7.1. Medición del índice de refracción por elipsometría

Para la determinación de las propiedades ópticas no lineales es necesario determinar el índice de refracción así como el coeficiente de extinción del polímero con y sin sal de Europio. Es por ello, que se emplea la elipsometría como una técnica de análisis óptica sofisticada que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz que se incide sobre un material. Dicho análisis no es destructivo y tiene la posibilidad de determinar la composición y espesores de película así como, constantes ópticas de materiales (índices de refracción n) por lo que es una herramienta

fundamental de análisis y caracterización de películas delgadas, esto se logra mediante la elección de un modelo matemático adecuado basado en el conocimiento propio de algunas propiedades químicas y físicas del material de estudio.

El índice de refracción se determinó por elipsometría a diferentes longitudes de onda con un rango de 260 nm a 830 nm. Se llevaron a cabo 3 mediciones de cada muestra cerca del ángulo de Brewster de entre 50° y 70° , con incrementos de 10° en cada paso. El rango de la longitud de onda fue de 260 nm a 830 nm con incrementos de 10 nm en cada paso. Posteriormente a través del software DeltaPsi 2 se obtuvieron los datos experimentales de las propiedades ópticas.

Los parámetros relevantes que se obtuvieron son n (índice de refracción) así como k (coeficiente de extinción), **Figura 2.11** se observa un ejemplo de la obtención de dichos valores.

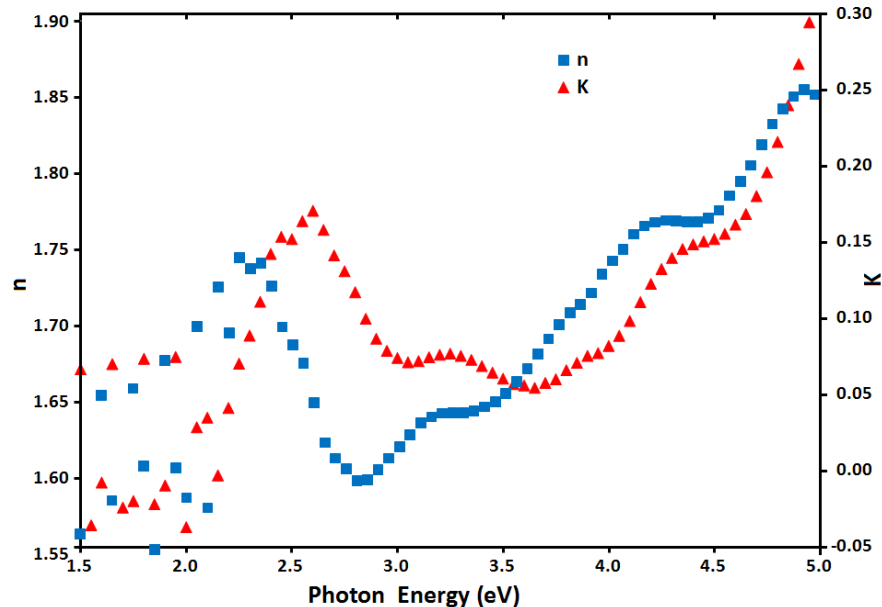


Figura 2.11 Energía del fotón vs índice de refracción y coeficiente de extinción respectivamente de una película de PDDBF-Alta a través del software DeltaPsi 2.

Para la obtención de los datos de n y k , a través del software se determinó el modelo matemático denominado Triple amorfo que proporciona las ecuaciones necesarias para la obtención de dichos parámetros acorde al material de estudio (**Figura 2.12**).

$$n(E) = \sqrt{\varepsilon_{\infty}} + \sum_{n=1}^3 \frac{B0_n \cdot E + C0_n}{E^2 - B_n \cdot E + C_n}$$

$$k(E) = \begin{cases} \sum_{n=1}^3 \frac{A_n \cdot (E - E_g)^2}{E^2 - B_n \cdot E + C_n} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases}$$

Donde:

$$B0_n = \frac{A_n}{Q_n} \cdot \left(-\frac{B_n^2}{2} + E_g \cdot B_n - E_g^2 + C_n \right)$$

$$C0_n = \frac{A_n}{Q_n} \cdot \left((E_g^2 + C_n) \cdot \frac{B_n}{2} - 2 \cdot E_g \cdot C_n \right)$$

$$Q_n = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{4 \cdot C_n - B_n^2}$$

Figura 2.12 Modelo matemático para la determinación del índice de refracción y coeficiente de extinción de las películas de PDDBF obtenido mediante software DeltaPsi 2.

Enseguida se presentan los resultados del índice de refracción tomados alrededor de 465 nm, coeficiente de extinción así como la determinación del espesor de las películas para cada muestra respectivamente en la **tabla 2.2**. Se puede afirmar que existe un ligero aumento del índice de refracción en presencia de la sal de Europio.

Tabla 2.2 Resultados de la medición por elipsometría espectroscópica

| Muestra | n | k | Espesor (nm) |
|-------------------|------|--------|--------------|
| PDDBF-Baja | 1.06 | 10,211 | 3394.9 |
| PDDBF-Media | 1.63 | 11,046 | 2783.8 |
| PDDBF-Alta | 1.41 | 9,262 | 2674.3 |
| PDDBF-Alta+Eu 1:1 | 1.75 | 13,172 | 3576.1 |
| PDDBF-Alta+Eu 2:1 | 1.61 | 11,909 | 3622.8 |

Con dichos parámetros obtenidos (**n** y **k**) es posible obtener la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden (χ^3) que se determina por espectroscopia de electroabsorción.

CAPITULO 3.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Síntesis y propiedades físicas

Monómeros derivados de fluoresceína

En la **tabla 3.1** se observan los datos relevantes obtenidos de la síntesis de los monómeros derivados de fluoresceína, sin embargo, debido a los bajos rendimientos alcanzados en algunos de los derivados de fluoresceína y eritrosina B, éstos no se estudiaron. El derivado que tuvo mayor rendimiento fue el derivado de 4,5- dibromofluoresceína el cual se uso para todos los estudios posteriores

Tabla 3.1. Propiedades físicas de los derivados de fluoresceína.

| Monómero | Clave | Peso Molecular | Purificación por reprecipitación | Apariencia | Punto de Fusión °C | Rendimiento % |
|--|-------|----------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------|
| Propanol-ether-ester-4,5-Dibromofluoresceína | MDDBF | 606.26 | MeOH-CHCl ₃ | Polvo anaranjado oscuro | 95-97 | 75 |
| Propanol-ether-ester-Diiodofluoresceína | MDDIF | 700.26 | MeOH-CHCl ₃ | Polvo rojizo oscuro | 97-102 | 60 |

La solubilidad de los derivados de fluoresceína se muestra en las **tablas 3.2 y 3.3**

Tabla 3.2. Solubilidad del monómero derivado diiodofluoresceína (MDDIF)

| Disolvente | Frío | Caliente | Disolvente | Frío | Caliente |
|--------------------|------|----------|-------------|------|----------|
| Tolueno | --- | --- | Butanol | +++ | ++++ |
| Cloroformo | + | ++ | Isopropanol | +++ | ++++ |
| Acetato de Etilo | + | ++ | Etanol | ++++ | ++++ |
| Acetona | ++ | +++ | Metanol | ++++ | ++++ |
| N-metilpirrolidona | ++++ | ++++ | Agua | + | ++ |

-Insoluble , ++ Grado de solubilidad

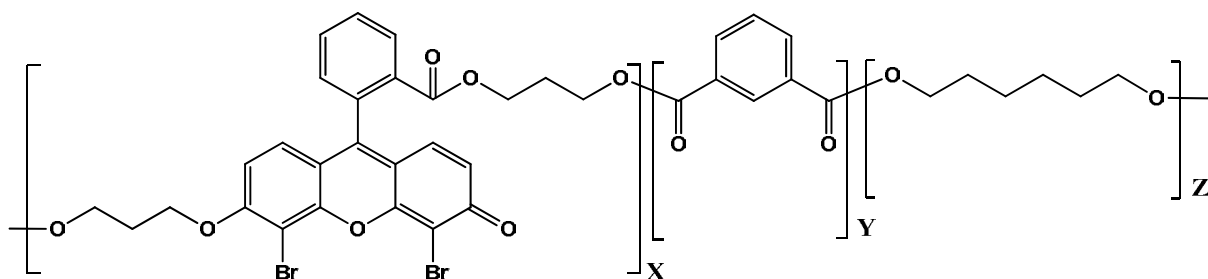
Tabla 3.3. Solubilidad del monómero derivado de 4,5-dibromofluoresceína (MDDBF)

| Disolvente | Frío | Caliente | Disolvente | Frío | Caliente |
|----------------------------|------|----------|----------------------------|------|----------|
| Hexano | - | + | <i>N</i> -Dimetilformamida | ++++ | +++++ |
| Cloroformo | + | ++ | Butanol | ++ | ++++ |
| Acetato de Etilo | ++ | +++ | Isopropanol | ++ | ++++ |
| Tetrahidrofurano | +++ | ++++ | Etanol | ++ | +++ |
| Acetona | +++ | +++ | Metanol | + | +++ |
| <i>N</i> -metilpirrolidona | ++++ | +++++ | Agua | - | + |

-Insoluble , ++ Grado de solubilidad

Polímeros derivados de fluoresceína

Se sintetizaron una serie de poliésteres (PDDBF-Baja, Media y Alta) por policondensación, de los cuales su estructura y composición es la siguiente.



PDDBF

Figura 3.1. Esquema de la unidad monomérica general del PDDBF.

En base a la estructura molecular (**Figura 3.1**) se prepararon polímeros en la proporción dada en la **tabla 3.4**.

Tabla 3.4. Proporciones de monómeros para el PDDBF

| Muestra | MDDBF (X) | dicloruro de isoftaloilo (Y) | 1,6-hexanodiol (Z) |
|-------------|-----------|------------------------------|--------------------|
| FW(g/gmol) | 604 | 132 | 116 |
| PDDBF-Baja | 1 | 3 | 2 |
| PDDBF-Media | 1 | 2 | 1 |
| PDDBF-Alta | 2 | 3 | 1 |

Nota: En base a la estructura molecular indicada en la figura 3.1

3.1.1. Análisis Elemental

Para comprobar la cantidad de colorante en cada uno de los polímeros, éstos se analizaron por medio de análisis elemental. El análisis se llevó a cabo en base al análisis del contenido de bromo determinado por la técnica por combustión de oxígeno-cromatografía de iones, realizado por los laboratorios Columbia Analytical Services en Tucson Arizona. Obteniéndose los siguientes resultados experimentales (**Tabla 3.5**).

Tabla 3.5. Resultados de análisis elemental de Bromo experimental y calculado

| Muestra | % Br Experimental | % Br Calculado | Peso molecular unidad monomérica (g/mol) |
|-------------|-------------------|----------------|--|
| PDDBF-Baja | 11.9 | 12.9 | 1232.98 |
| PDDBF-Media | 15.6 | 16.2 | 984.68 |
| PDDBF-Alta | 17.8 | 18.5 | 1721.06 |

Los resultados del cálculo teórico mostrado en la **tabla 3.5** del peso molecular de la unidad monomérica correspondiente a las concentraciones dadas de polímero se encuentran dados por las siguientes consideraciones.

Para el polímero de baja concentración de colorante (**PDDBF-Baja**) se tiene que se agregó 1 mol de MDDBF, 2 moles de 1,6 Hexanediol y 3 de dicloruro de isoftaloilo, por lo que en la **Figura 3.2** se representa la estructura molecular correspondiente a dicha unidad monomérica.

PDDBF-Baja (1:2:3)

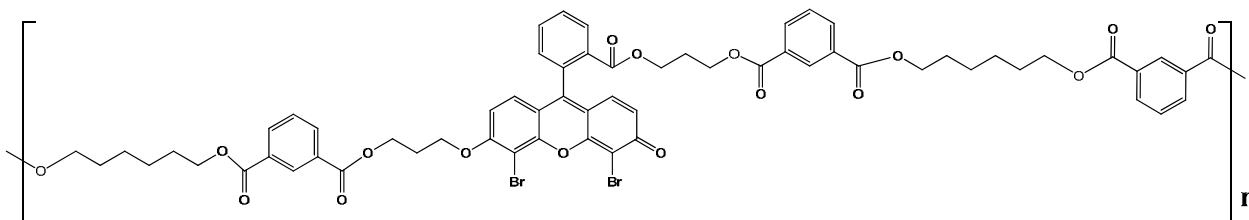


Figura 3.2. Esquema de la unidad monomérica del PDDBF-Baja.

La fórmula condensada del PDDBF-Baja corresponde a $C_{62}H_{56}Br_2O_{17}$, por lo tanto se tiene:

Tabla 3.6. Calculo del peso molecular de la unidad monomérica del PDDBF-Baja

| Átomo | No átomos | Masa atómica (g/mol) | Masa molecular (No _{Átomos} x Masa _{Atómica}) | % Elemento $\frac{\text{Masa molecular}}{\text{Masa atómica}_{\text{Tot}}}$ |
|-----------|-----------|-------------------------------|--|---|
| C | 62 | 12.01 | 744.62 | 60.39 |
| H | 56 | 1.01 | 56.56 | 4.59 |
| Br | 2 | 79.9 | 159.8 | 12.96 |
| O | 17 | 16 | 272 | 22.06 |
| | | Masa atómica _{TOTAL} | 1232.98 | 100% |

Siguiendo la misma metodología de cálculo se tiene que para el polímero de media concentración (*PDDBF-Media*).

PDDBF-Media (1:1:2)

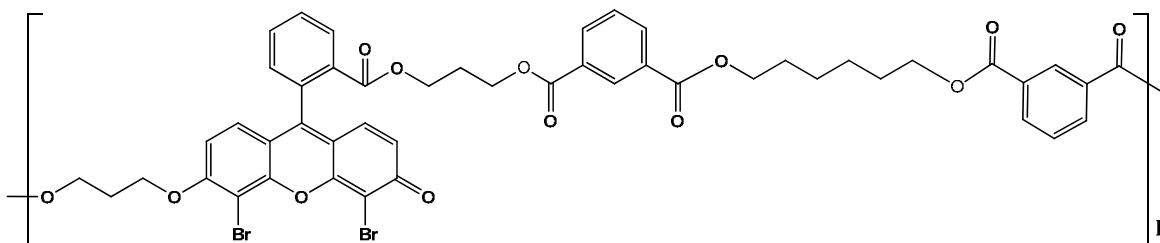


Figura 3.3 Esquema de la unidad monomérica del PDDBF-Media

La formula condensada del PDDBF-Media corresponde a $C_{48}H_{40}Br_2O_{13}$, por lo tanto se tiene que:

Tabla 3.7. Calculo del peso molecular de la unidad monomérica del PDDBF-Media

| Átomo | No átomos | Masa atómica (g/mol) | Masa molecular (No _{Átomos} x Masa _{Atómica}) | % Elemento $\frac{\text{Masa molecular}}{\text{Masa atómica}_{\text{Tot}}}$ |
|-----------|-----------|-------------------------------|--|---|
| C | 48 | 12.01 | 576.48 | 58.55 |
| H | 40 | 1.01 | 40.4 | 4.10 |
| Br | 2 | 79.9 | 159.8 | 16.23 |
| O | 13 | 16 | 208 | 21.12 |
| | | Masa atómica _{Total} | 984.68 | 100% |

Finalmente para el cálculo del polímero de alta concentración (*PDDBF-Alta*), se tiene lo siguiente:

PDDBF-Alta (2:1:3)

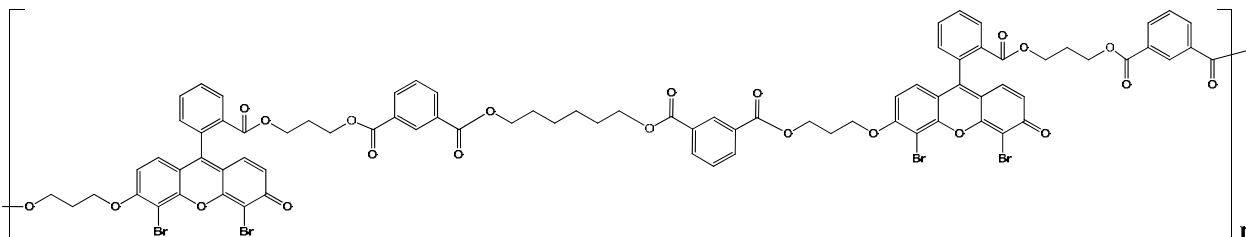


Figura 3.4 Esquema de la unidad monomérica del PDDBF-Alta.

La fórmula condensada del PDDBF-Alta corresponde a $C_{82}H_{64}Br_4O_{22}$, por lo tanto se tiene que:

Tabla 3.8. Cálculo del peso molecular de la unidad monomérica del PDDBF-Alta

| Átomo | No átomos | Masa atómica (g/mol) | Masa molecular (No _{Átomos} x Masa _{Atómica}) | % Elemento $Masa\ molecular / Masa\ atómica_{Tot}$ |
|-------|-----------|---------------------------|--|--|
| C | 82 | 12.01 | 984.82 | 57.22 |
| H | 64 | 1.01 | 64.64 | 3.76 |
| Br | 4 | 79.9 | 319.60 | 18.57 |
| O | 22 | 16 | 352.00 | 20.45 |
| | | Fw_{TOTAL} | 1721.06 | 100% |

En resumen el peso molecular obtenido para la unidad monomérica de cada polímero se muestra en la **tabla 3.5** donde el peso molecular experimental es semejante al calculado.

Finalmente la relación molar inicial de los monómeros se conserva en el esqueleto de la cadena principal del polímero, así mismo es posible confirmar el peso molecular de la unidad monomérica correspondiente a cada concentración de polímero.

La diferencia de concentración de colorante en los polímeros se puede confirmar tanto por Infrarrojo (**Figura 3.9**) y espectroscopia UV-Visible tal como se muestra en la **Figura 3.13**, así como por y las cuales se muestran más adelante.

3.1.2. Determinación de Peso Molecular

3.1.2.1. Viscosimetría Capilar

Las determinaciones se realizaron disolviendo 500 mg de cada polímero en 10 mL de DMF teniendo una concentración inicial de 5.0 g/dL de las cuales se diluyeron para dar concentraciones finales de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 g/dL respectivamente. Se midió el tiempo de escurrimiento (t) de cada solución polímero, la viscosidad relativa, específica, reducida e inherente se determinaron empleando las siguientes ecuaciones ^[124]

$$\text{Viscosidad relativa} \quad \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

$$\text{Viscosidad específica} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$\text{Viscosidad reducida} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \cdot \frac{1}{c}$$

$$\text{Viscosidad inherente} \quad \eta_{inh} = \frac{\text{Ln}(\eta_{sp})}{C}$$

$$\text{Viscosidad intrínseca} \quad [\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0}$$

De la gráfica de viscosidad reducida vs la concentración se hizo una regresión lineal con la que se obtuvo la viscosidad intrínseca $[\eta]$ la cual es representada como la ordenada al origen, tal como se observa en la **tabla 3.9**.

Tabla 3.9. Viscosidad intrínseca de los polímeros de baja, media y alta concentración de colorante.

| Muestra | $[\eta]$ (dL/g) |
|-------------|-----------------|
| PDDBF-Baja | 0.1025 |
| PDDBF-Media | 0.2039 |
| PDDBF-Alta | 0.3754 |

En la **tabla 3.9** se muestran los datos de viscosidad intrínseca obtenida para los polímeros PDDBF-Baja, PDDBF-Media y PDDBF-Alta, observando que la viscosidad aumenta conforme aumenta la cantidad de unidades de 4,5-dibromofluoresceína en la cadena polimérica.

3.1.2.2. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

También se determinó el peso molecular de cada polímero empleando la técnica de cromatografía de permeación en gel y los datos se muestran en la **tabla 3.10** en donde se muestra el peso molecular en peso (M_w), número (M_n) e índice de polidispersidad obtenido (PDI).

Tabla 3.10. Pesos moleculares determinados por GPC.

| Muestra | M_w (g/mol) | M_n (g/mol) | PDI |
|-------------|---------------|---------------|-------|
| PDDBF-Baja | 1540 | 1063 | 1.449 |
| PDDBF-Media | 3466 | 1564 | 2.216 |
| PDDBF-Alta | 4638 | 3418 | 1.357 |

En la **tabla 3.10** se observa que obtuvieron oligómeros, es decir, desde dímeros, trímeros y cuatrímeros de acuerdo a la unidad monómerica confirmada por análisis elemental. También se observa que el M_w aumenta conforme se va incrementando la cantidad de colorante en cada polímero.

3.1.3. Determinación de propiedades térmicas

3.1.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para el análisis termogravimétrico (TGA) se peso 5 mg aproximadamente de cada uno de los polímeros y del monómero respectivamente. En la **Figura 3.5** se observan las curvas del análisis de TGA que representa la estabilidad térmica de cada uno de los polímeros.

El monómero MDDBF se descompone a una temperatura de 210 °C con una pérdida de peso del 5%, en todos los demás polímeros se observa mejor estabilidad térmica, presentando una temperatura de descomposición en un intervalo de 280-300 °C. Aquellos polímeros que presentaron mayor estabilidad térmica fueron los polímeros que contienen mayor cantidad de cloruro de isoftaloilo (Alta y baja), (**tabla 3.5**) atribuyendo su estabilidad al aumento de anillos aromáticos en la cadena polimérica, mientras que el PDDBF-media mostró una estabilidad térmica ligeramente menor. Los polímeros perdieron del 50% al 70% en peso entre 300 y 450 °C. No se

observó una mayor pérdida significativa de peso arriba de 450 °C, debido a que la estructura del xanteno es térmicamente estable. La descomposición del monómero y de los polímeros se da por los enlaces de las cadenas alifáticas.

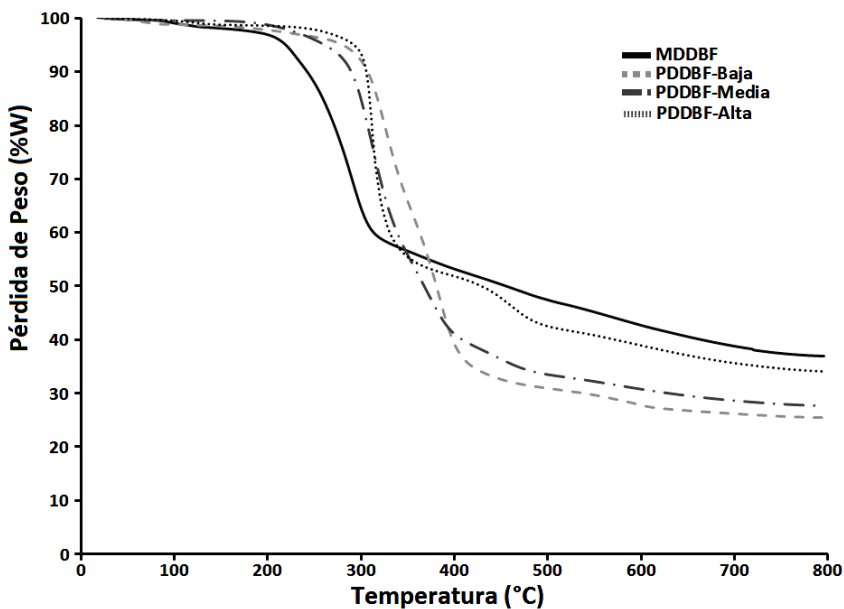


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico de pérdida de peso (%W) vs Temperatura (°C) del MDDBF, PDDBF-Baja, Media y Alta.

En la **tabla 3.11** se presentan los porcentajes de pérdida de peso a diferentes temperaturas del monómero y polímeros.

Tabla 3.11. Pérdidas de peso a diferentes temperaturas de monómero y polímeros

| Muestra | ^a T _d | ^b T _{10%} | % Pérdida de peso | |
|-------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------|-------|
| | | | 300°C | 400°C |
| MDDBF | 210°C | 242°C | 40 | 48 |
| PDDBF-Baja | 290°C | 307°C | 8 | 61 |
| PDDBF-Media | 250°C | 289°C | 15 | 59 |
| PDDBF-Alta | 306°C | 310°C | 4 | 48 |

^aT_d: Temperatura inicial de descomposición

^bT_{10%}: Temperatura determinada a una pérdida de peso del 10%

Tanto el PDDBF-Media como el PDDBF-Baja alrededor de una temperatura de 400°C muestran una pérdida de peso del 60%, mientras que el MDDBF y el PDDBF-Alta en 300°C y 350°C respectivamente pierden su peso en un 48%. Este efecto se encuentra relacionado con la estructura molecular de los polímeros, como se muestra en la **tabla 3.5** el PDDBF-Alta posee mayor cantidad de monómero que los otros dos polímeros (media y baja).

3.1.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido se calibra el equipo con una muestra de Indio en charolas herméticas de Aluminio, en las cuales se pesaron 5 mg de cada polímero aproximadamente las cuales se sellaron a presión mediante una prensa hidráulica. Una vez colocada la muestra sobre los calefactores del equipo a través del software del mismo se registra un termograma tal como se observa en la **Figura 3.6**.

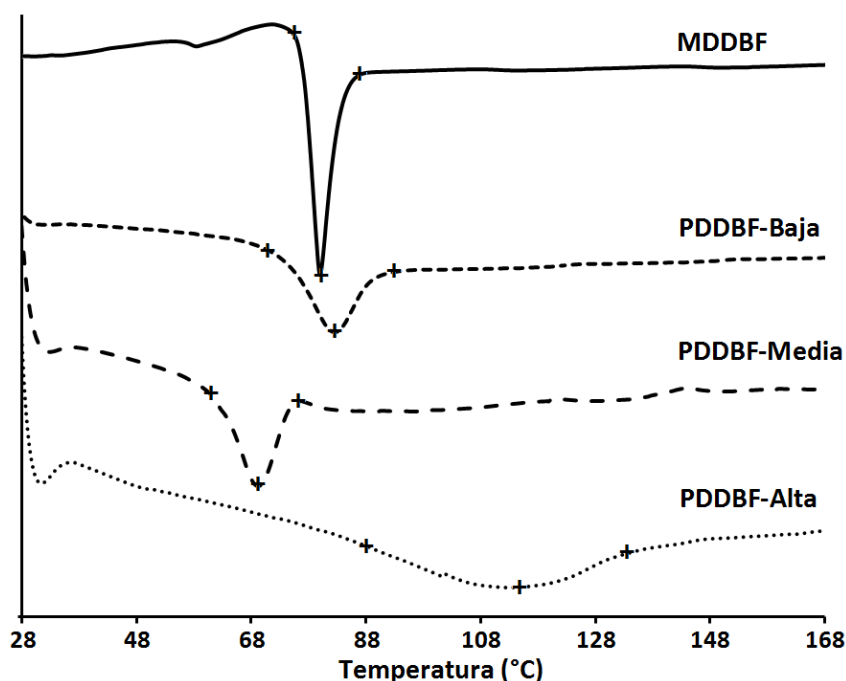


Figura 3.6. Termograma de DSC del MDDFB y de los PDDBF Baja, Media y Alta de 1er calentamiento

Las muestras se analizaron de acuerdo a un primer y segundo calentamiento, confirmando la ubicación de la Tg en cada polímero, sin embargo se muestran los termogramas de 1er calentamiento (**Figura 3.6**).

Los polímeros presentan temperaturas de transición vítrea (T_g) baja alrededor de 30°C y una endoterma que corresponde al punto de fusión lo cual indica que se trata de polímeros semicristalinos en donde la parte flexible proviene del hexanodiol y la rígida de la dibromofluoresceína. El PDDBF-Alta no presenta endoterma significativa de fusión lo cual indica que posee más unidades rígidas aromáticas en su estructura, tal como se puede apreciar en la **Figura 3.1** y **tabla 3.5**, además de que su peso molecular de unidad monomérica es mayor con respecto a los otros polímeros (ver **tabla 3.5**). La endoterma ancha que se observa en la **Figura 3.6** puede ser atribuida a la humedad residual en la muestra de polímero.

Tanto el PDDBF-Baja como el PDDBF-Media poseen temperaturas de fusión debido a que en su estructura molecular tienen más unidades flexibles como hexanodiol, sin embargo, esta temperatura es mayor en el PDDBF-Baja porque su peso molecular de unidad monomérica es mayor que el de media (ver **tabla 3.5**) además de que posee una unidad de isoftalato en comparación con el del media lo que le da también así mayor estabilidad térmica.

Tabla 3.12. Temperaturas de transición vítreas de los polímeros de Baja, Media y Alta concentración de colorante.

| Muestra | [T_g] $^\circ\text{C}$ | [T_m] $^\circ\text{C}$ |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| MDDBF | ----- | 80.5* |
| PDDBF-Baja | 29 | 82.5 |
| PDDBF-Media | 30 | 69.0 |
| PDDBF-Alta | 32 | 113.5 |

*Temperatura de Fusión

Por otra parte, en el PDDBF-Media se observa un menor punto de fusión probablemente como resultado de un menor empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Sin embargo en el PDDBF-Alta se observa una T_m más alta, que puede ser atribuida a las fuerzas intermoleculares que dan como resultado un mejor empaquetamiento molecular, así como a la rigidez de las cadenas poliméricas.

3.2. Caracterización Espectroscópica

3.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El espectro de RMN ^1H correspondiente al MDDBF (ver **Anexo A**) muestra un doble dobleteado (dd) en 8.26 ppm con constantes de acoplamiento 1.5 y 7.8 Hz correspondiente al hidrógeno en posición alfa al carbonilo en el anillo aromático; enseguida se observan dos conjuntos de dobles de dobles dobleteado (ddd) traspuestos, uno localizado en 7.73 ppm con constantes de acoplamiento de 4.2, 7.2 y 12 Hz señal asignada al hidrógeno en posición *para* al carbonillo en el anillo aromático, mientras tanto el otro doble de dobleteado (ddd) aparece en 7.72 ppm con constantes de acoplamiento de 3.9, 7.2 y 11.7 Hz correspondientes al hidrógeno en posición *meta* al carbonillo en el anillo aromático; un dobleteado (dd) en 7.33 ppm correspondiente al hidrógeno en la posición 4 en el anillo aromático con una constante de acoplamiento de 6.3 Hz. Por otra parte se observa un doblete (d) en 6.93 ppm con constante de acoplamiento de 4.8 Hz que corresponde al hidrógeno de la posición *para* al átomo de Bromo en el anillo aromático del anillo de xanteno, así mismo un doblete (d) en 6.87 ppm constante de acoplamiento de 4.8 Hz se asigna al hidrógeno de la posición *meta* al mismo átomo de Bromo mencionado anteriormente. Además se muestra un doblete (d) en 6.93 ppm constante de acoplamiento de 9.9 Hz señal asignada al protón vinílico de la posición 7 y un doblete (d) en 6.66 ppm correspondiente al protón en posición *cis*.

En cuanto a las señales derivadas del 3-Bromopropanol se observa lo siguiente, un singulete (s) en 4.28 ppm y otro singulete (s) en 4.24 ppm, señales que corresponden a los protones de los hidroxilos respectivamente; un triplete (t) en 4.15 ppm correspondientes a los hidrógenos del metilo alfa al grupo ester, un triplete (t) en 3.92 ppm asignado a los hidrógenos del metilo alfa al grupo éter, un triplete (t) en 3.71 ppm asignado a los hidrógenos del metilo en la posición 13 mientras que para los hidrógenos del metilo de la posición 12 se observa un triplete en 3.64 ppm. Finalmente un multiplete (m) en 2.11 ppm se asigna a los hidrógenos del metilo en la posición 15 y un un multiplete (m) en 1.84 ppm corresponde a los hidrógenos del metilo en la posición 16. El detalle de las señales se aprecia en la **tabla 3.13**.

Tabla 3.13. Señales del espectro de RMN ^1H para el MDDBF

| Asignación | Desplazamiento químico δ (ppm) | Integración | Multiplicidad | Constante de Acoplamiento J (Hz) |
|------------|---------------------------------------|-------------|---------------|----------------------------------|
| 1 | 8.26 | 1 H | dd | 1.5 , 7.8 |
| 2 | 7.73 | 1 H | ddd | 4.2, 7.2 , 12 |
| 3 | 7.72 | 1 H | ddd | 3.9, 7.2 , 11.7 |
| 4 | 7.33 | 1 H | dd | 6.3 |
| 5 | 6.93 | 1 H | d | 4.8 |
| 6 | 6.87 | 1 H | d | 4.8 |
| 7 | 6.83 | 1 H | d | 9.9 |
| 8 | 6.66 | 1 H | d | 9.9 |
| 9 | 4.24 | 1 H | s | |
| 10 | 4.28 | 1 H | s | |
| 11 | 4.15 | 2 H | t | |
| 12 | 3.92 | 2 H | t | |
| 13 | 3.71 | 2 H | t | |
| 14 | 3.64 | 2 H | t | |
| 15 | 2.11 | 2 H | m | |
| 16 | 1.84 | 2 H | m | |

El espectro de RMN ^{13}C correspondiente al MDDBF (ver **Anexo B**) se observan señales en 179.04 ppm que corresponde al carbonilo de la cetona conjugada en el anillo del xanteno, 178.17 ppm correspondiente al carbono unido al éter en el anillo del xanteno, 165.27 ppm asignado al

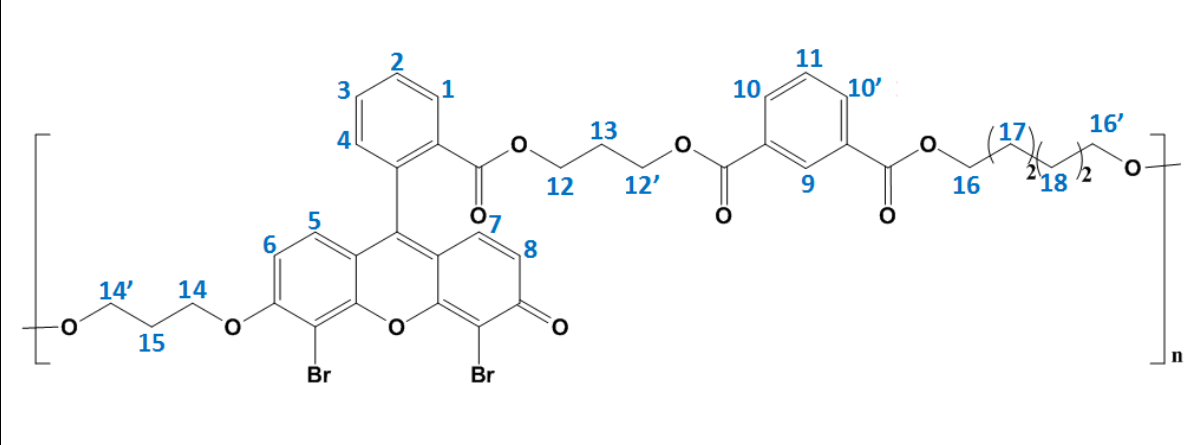
carbonilo del éster presente, señales 101.15 ppm y 100.76 ppm correspondientes a los carbonos unidos a los átomos de Bromo respectivamente, en 150.43 ppm y 114.69 ppm corresponden a los carbonos vinílicos alfa al carbonilo de la cetona en el anillo del xanteno, señales en 127.85 ppm y 131.33 ppm corresponden a los carbonos vinílicos en el anillo del éter de xanteno, mientras que la señal de 178.77 ppm corresponde al carbono conjugado en el anillo fusionado del xanteno. Por otra parte la señal en 106.46 ppm corresponde al carbono del anillo aromático alfa al éter y en 129.42 ppm se asigna el carbono aromático en posición para al átomo de bromo en el xanteno. Además señales en 133.76, 132.81, 132.9, 130.04, 130.51 y 132.74 ppm respectivamente representan los carbonos aromáticos.

Tabla 3.14. Señales del espectro de RMN ^{13}C para el MDDBF

| Asignación | Desplazamiento químico δ (ppm) | Asignación | Desplazamiento químico δ (ppm) |
|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| C-1 | 150.43 | C-14 | 133.76 |
| C-2 | 114.69 | C-15 | 131.81 |
| C-3 | 179.04 | C-16 | 130.51 |
| C-4 | 100.62 | C-17 | 130.04 |
| C-5 | 178.77 | C-18 | 132.90 |
| C-6 | 155.08 | C-19 | 132.74 |
| C-7 | 101.25 | C-20 | 165.27 |
| C-8 | 159.95 | C-21 | 66.91 |
| C-9 | 106.46 | C-22 | 31.36 |
| C-10 | 129.42 | C-23 | 58.74 |
| C-11 | 109.67 | C-24 | 67.39 |
| C-12 | 131.33 | C-25 | 31.85 |
| C-13 | 127.85 | C-26 | 59.32 |

Así mismo la señal en 67.39 ppm corresponde al carbono alfa al éter aromático y en 66.91 corresponde al carbono unido al oxígeno del éster, en 58.74 ppm y 59.32 ppm se observan los carbonos alfa a los grupos hidroxilo y finalmente en 31.36 ppm se observa el carbono correspondiente a la posición 22 y en 31.85 ppm el carbono de la posición 25. En la **tabla 3.14** se muestra el detalle de las señales de RMN ^{13}C del MDDBF.

Tabla 3.15. Señales del espectro de RMN ^1H para el PDDBF-Alta



| Asignación | Desplazamiento químico δ (ppm) | Asignación | Desplazamiento químico δ (ppm) |
|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| 1 | 8.18 | 10 | 8.21 |
| 2 | 7.68 | 11 | 7.51 |
| 3 | 7.68 | 12 | 4.22 |
| 4 | 7.38 | 13 | 2.95 |
| 5 | 7.19 | 14 | 3.61 |
| 6 | 7.03 | 15 | 2.05 |
| 7 | 6.83 | 16 | 4.35 |
| 8 | 6.69 | 17 | 1.82 |
| 9 | 8.65 | 18 | 1.53 |

En el espectro de RMN ^1H correspondiente al PDDBF Alta (ver **Anexo C**) se observan señales anchas características tal como un singulete ancho(s) en 8.648 ppm correspondiente al hidrogeno entre los carbonilos del anillo aromático derivado del isoftaloilo, una señal ancha en 8.213 ppm correspondientes a los hidrógenos del mismo anillo en posición *meta* y en 7.51 ppm en hidrogeno en posición *para*. Mientras que en 8.18 ppm se observa el hidrogeno alfa al carbonilo del MDDBF, en 7.68 ppm se aprecia un singulete ancho asignado a los hidrógenos en posición *orto* y

meta al hidrogeno anteriormente mencionado, en 7.38 hidrogeno aparece el hidrogeno en posición *para* al carbonilo del ester en la unidad correspondiente al MDDBF. También se observan dobletes anchos en 7.19 ppm y 7.03 ppm los hidrógenos aromáticos del anillo del xanteno respectivamente, y en 6.83 ppm y 6.69 ppm se observan dobletes anchos correspondientes a los protones vinilicos del anillo del xanteno.

Por otra parte se observan señales anchas en 4.35 ppm asignadas a los hidrógenos de los metilos alfa al ester en la cadena alifática derivada del 1,6 hexanodiol, singulete ancho en 4.22 ppm correspondientes a los hidrógenos de la posición 12, mientras que en 3.61 ppm se observa una señal ancha correspondiente a los hidrógenos de los metilos en la posición 14. Además en 2.95 ppm y en 2.05 ppm se observan señales anchas asignadas a los hidrógenos de las posiciones 13 y 15 respectivamente. Finalmente en 1.82 ppm y en 1.53 se observan singuletes anchos correspondientes a los hidrógenos de los metilos restantes de la cadena alifática derivados de la unidad del 1,6 hexanodiol. En la **tabla 3.15** se observa el detalle de las señales del PDDBF Alta.

3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

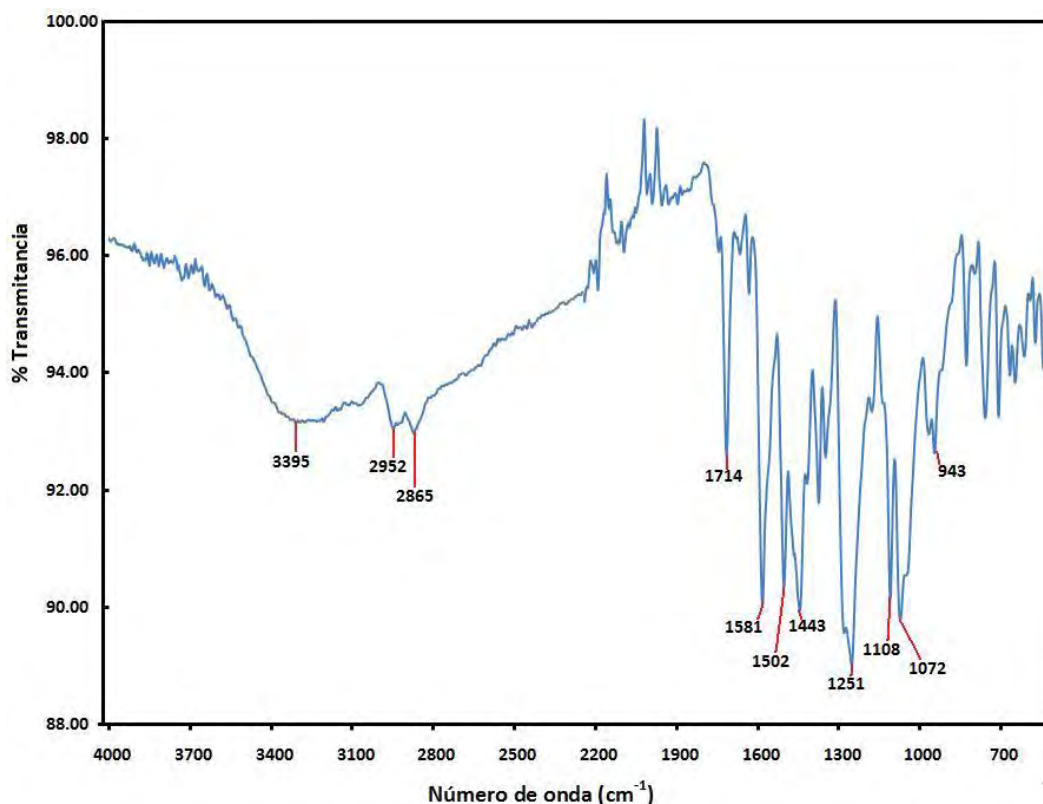


Figura 3.7. Espectro de IR del MDDBF.

El espectro de infrarrojo del MDDBF (**Figura 3.7**) muestra una señal ancha y fuerte en 3395cm^{-1} , absorción característica del estiramiento del enlace O-H debido a los grupos hidroxilo terminales, además se observan dos absorciones intensas en 2952 cm^{-1} y 2865 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de los grupos metileno. Una fuerte absorción en 1714 cm^{-1} indica que en el grupo carboxilo se llevo a cabo la reacción de esterificación satisfactoriamente, picos fuertes y anchos en 1251 cm^{-1} y en 1108 cm^{-1} confirman a la presencia de grupos éteres del tipo Ar-O-Alifáticos . Los resultados detallados se muestran en la **tabla 3.16**.

Tabla 3.16. Resultados de IR de MDDBF.

| Número de onda (cm^{-1}) | Vibración | Número de onda (cm^{-1}) | Vibración |
|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| 3395 | $\nu(\text{O-H})$ | 1348 | $\delta(\text{O-H})$ |
| 2952 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ | 1251 | $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ |
| 2865 | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ | 1108 | $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ |
| 1714 | $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ | 1072 | $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ |
| 1631 | $\nu(\text{C=O})$ | 950 | $\delta(\text{C-H})$ |
| 1581 | $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$ | 943 | $\delta(\text{C-H})$ |
| 1502 | $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$ | 825 | $\delta(\text{C-H})$ |
| 1443 | $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ | 755 | $\delta(\text{C=C})_{(\text{sustitución } 1,3)}$ |
| 1373 | $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ | 707 | $\rho(\text{CH}_2)$ |

En donde se tiene que:

ν_{as} vibración de estiramiento asimétrica ω = vibración de cambio angular en movimiento

ν_{s} vibración de estiramiento simétrica τ = vibración de cambio angular de torsión

δ_{s} vibración de cambio angular tijereo ρ = vibración de cambio angular de balanceo

En la **Figura 3.8** se muestra el espectro de infrarrojo del PDDBF-alta sintetizado, ya que a alta, media y baja concentración de colorante se observa de manera general el mismo comportamiento. Las principales bandas características que diferencian dichas concentraciones son la variación de

la intensidad de los picos en 2942 cm^{-1} y 2867 cm^{-1} que corresponden a la presencia de grupos metileno debido a la vibración del tipo $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ respectivamente, así mismo las bandas de absorción que se presentan alrededor de $1747\text{-}1718\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones asimétricas y de estiramiento de los grupos carbonilo ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$) tanto en las unidades derivadas del MDDBF como en las del dicloruro isoftaloilo, además de la intensidad derivada de la absorción en 725 cm^{-1} correspondiente a la presencia de grupos metilenos alifáticos de cadena larga, resultado de la vibración del tipo $\nu_{\text{flex}}(\text{CH}_2)$.

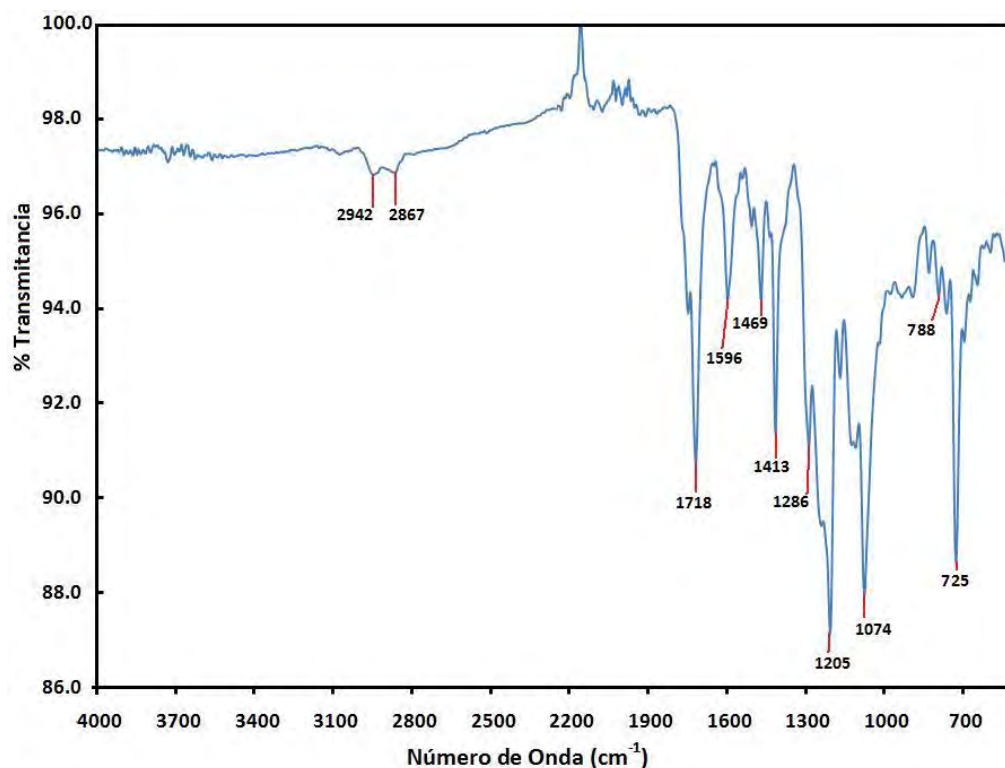


Figura 3.8. Espectro de IR del PDDBF

Por otra parte, las bandas de infrarrojo que se presentan en 1596 cm^{-1} corresponden a la presencia de las vibraciones de estiramiento de carbonos insaturados $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo del xanteno, además la ausencia de absorciones superiores a 3000 cm^{-1} indican la presencia de grupos hidroxilos en la terminación de las cadenas poliméricas y no como residuos de monómero. En la **tabla 3.17** se pueden apreciar detalladamente los resultados obtenidos por Infrarrojo del polímero de Alta sintetizado.

Tabla 3.17. Resultados de IR de PDDBF-Alta.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Vibración | Número de onda (cm ⁻¹) | Vibración |
|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|
| 2942 | v _{as} (CH ₂) | 1286 | v _{as} (C-O) |
| 2867 | v _s (CH ₂) | 1193 | v _{Ar} (C-H) _(sustitución 1,3) |
| 1718 | v _{as} (COO) | 1074 | v _s (C-O) |
| 1596 | v(C=C) | 825 | v _{Ar} (C-H) _(sustitución 1,3) |
| 1469 | v _s (CH ₂ COO) | 788 | v _{Ar} (C-H) _(sustitución 1,3) |
| 1413 | v _{Torsión} (COO) | 725 | v _{flex} (CH ₂) _{alif} |

Las vibraciones asimétricas y de estiramiento del grupo éter v_{as} (C-O) y v_s (C-O) aparecen en 1286 cm⁻¹ y 1074 cm⁻¹, confirmando que la reacción de policondensación se llevo a cabo exitosamente sobre el monómero del colorante, mientras que las absorciones de media intensidad alrededor de 788-757 cm⁻¹ indican la mono y disustitución correspondientes a los anillos bencénicos .

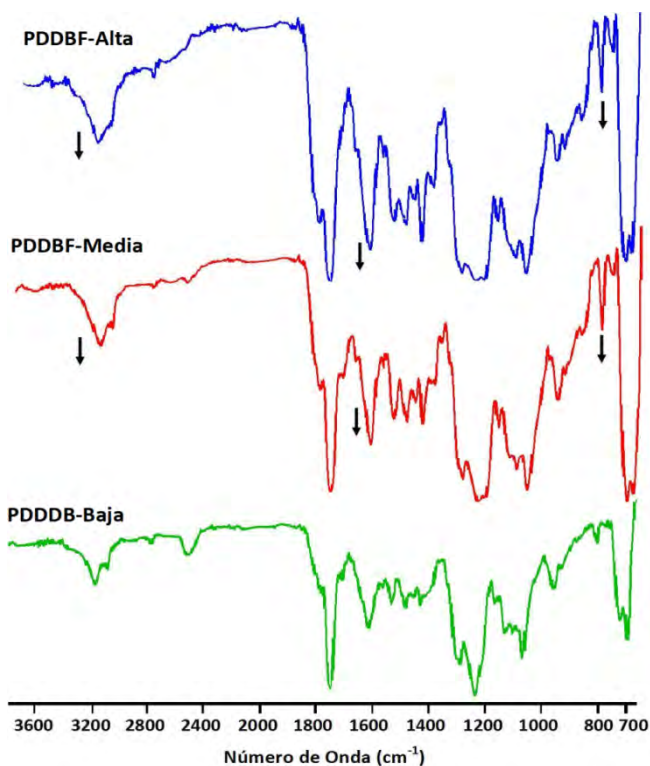


Figura 3.9. Comparación de espectros de Infrarrojo de los polímeros obtenidos a alta, media y baja concentración de colorante.

En la **Figura 3.9** se observa la comparación de los espectros de infrarrojo en donde las variaciones en cuanto intensidad alrededor de 2950 y 2860 cm^{-1} representan la presencia de grupos metileno, así como en 1720 cm^{-1} constituyen a los grupos carbonilos, mientras que alrededor de 730 cm^{-1} se observa la presencia de metilenos alifáticos correspondientes al monómero del 1,6-hexanodiol.

3.2.3. Espectroscopia UV-visible (UV/Vis)

El disolvente empleado para la realización de los espectros de absorción fue la Dimetilformamida (DMF) debido a que es el mejor disolvente para los polímeros obtenidos, y por lo tanto para la comparación de espectros se utilizó este sistema. Para la realización de los espectros se prepararon soluciones en DMF a una concentración de $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ y $1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ y a un pH neutro, utilizando celdas cubicas de cuarzo de 1cm de espesor.

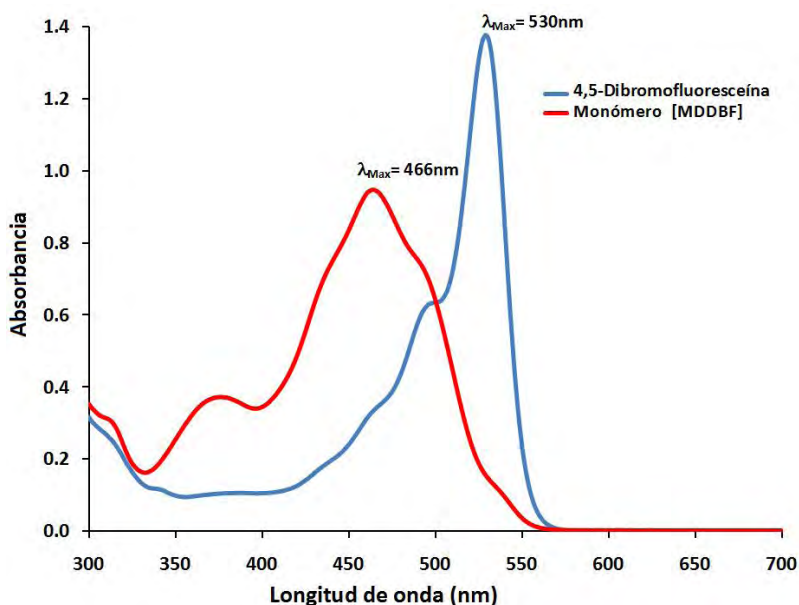


Figura 3.10 Espectro de absorción del MDDBF y de 4,5-Dibromofluoresceína respectivamente [$5 \times 10^{-5}\text{ M}$].

En la **Figura 3.10** se muestra la comparación entre el espectro de UV-Visible del monómero MDDBF así como del colorante (4,5-dibromofluoresceína). En el espectro de absorción del colorante se observa un pico máximo en 530 nm que corresponde a las transiciones electrónicas del tipo $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocurren en el anillo del xanteno, ya que este tipo de

moléculas en solución dan lugar a la formación de especies iónicas así como agregados, ya que el equilibrio entre estas especies es sensible a factores como el disolvente, pH, concentración, temperatura, entre otros. Es por ello que el máximo de absorción que se observa es posiblemente atribuido a la formación de agregados del colorante debido a las interacciones moleculares tal como la formación de puentes de hidrógeno que se ven favorecidos por el disolvente utilizado (DMF).

Por otra parte, en el espectro de absorción del monómero MDDBF (**Figura 3.11**) se observa el resultado de la reacción de disustitución por la incorporación de cadenas alifáticas en el anillo del xanteno ya que disminuyen la conjugación del cromóforo y por lo tanto se desfavorece la formación de especies iónicas como los agregados, de tal manera que se observa el achatamiento del pico de 530 nm y un desplazamiento hacia 466 nm, además la deformación del pico de absorción se ve afectada por interferencias por efectos vibracionales de las cadenas alifáticas ^[93]

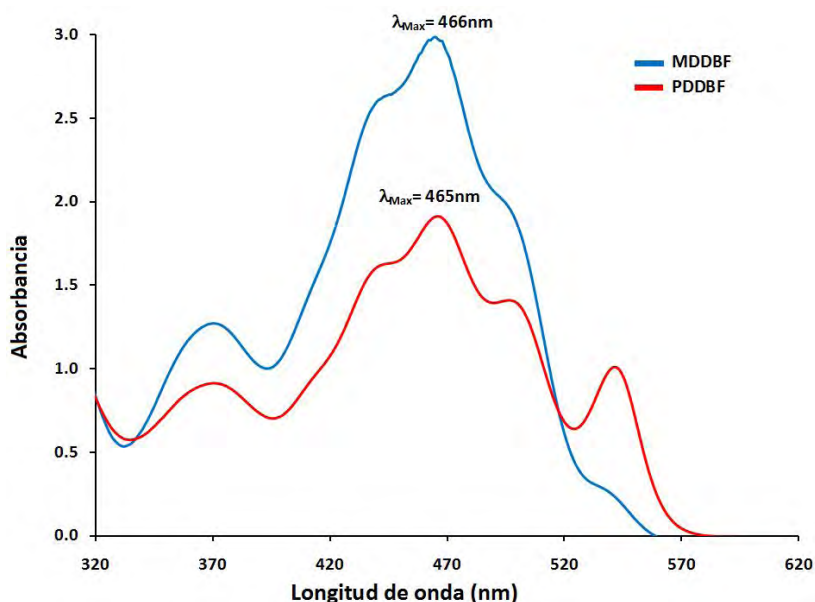


Figura 3.11. Espectro de absorción comparativo del MDDBF y PDDBF respectivamente en solución DMF a 1×10^{-4} M.

En la **Figura 3.14** se observa el espectro de absorción comparativo entre el MDDBF con el PDDBF de alta concentración en donde aparece un pico bien definido alrededor de 540 nm, dicho desplazamiento batocrómico indica la presencia de agregados tipo J. Este

comportamiento se comprueba con el cambio de disolventes en el PDDBF, ya que el pico de 540 nm desaparece en presencia de THF tal como se observa en los espectros de la **Figura 3.12**.

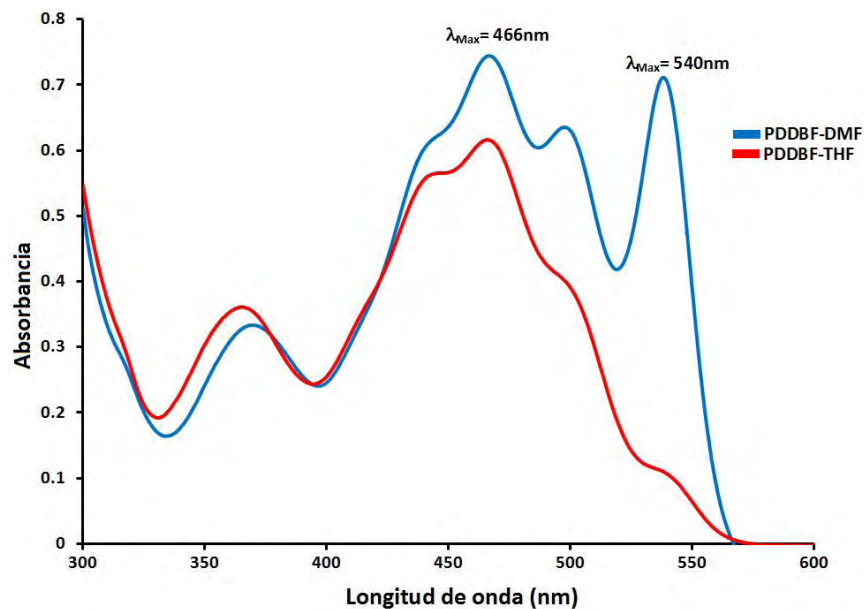


Figura 3.12. Espectro de absorción del PDDBF en solución de DMF y THF respectivamente a 1×10^{-4} M.

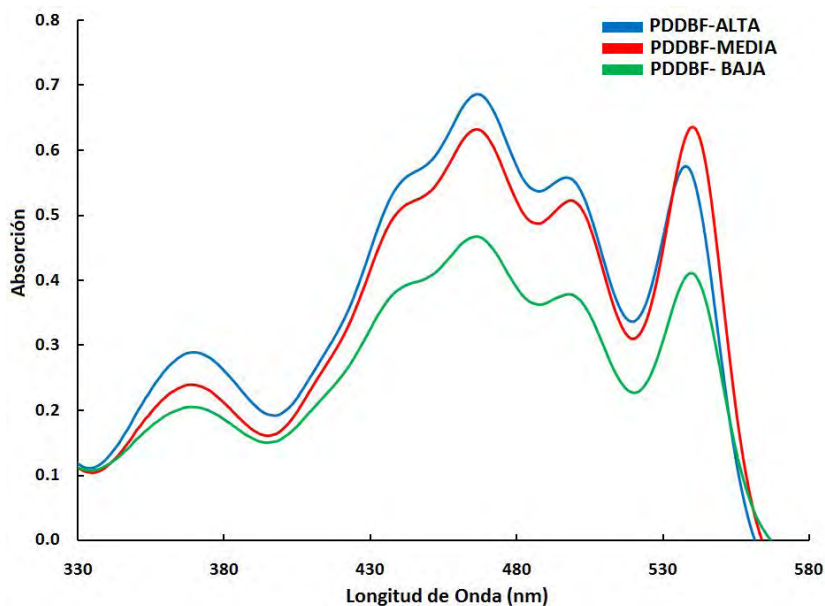


Figura 3.13. Espectro de absorción comparativo PDDBF de alta, media y baja respectivamente en solución DMF a 1 mg/mL.

En el análisis de los polímeros con alta, media y baja concentración de colorante en solución de DMF a una concentración de 1mg/mL respectivamente (**Figura 3.13**) se observó más definidamente la formación de los agregados tipo J con respecto a la absorción intensa en 540 nm.

En el polímero que se observa una mayor concentración de agregados es en el de media debido a que aparece un mayor aumento en la intensidad del pico de absorción en 540 nm, ya que a esta concentración se favorece la formación de agregados debido que al observar la estructura molecular de dicha cadena polimérica, los anillos de xanteno favorecen el arreglo ya sea cabeza-cola o cola-cola dando lugar a un posible ángulo de desplazamiento (α) mayor a 32° [91].

3.2.3.1. Análisis de la formación de agregados tipo J por UV-Visible

Por medio de la espectroscopia de UV-visible es posible determinar el coeficiente de extinción molar, por lo que de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer, se elaboró una curva de calibración en donde se realizaron los espectros de absorción a diferentes concentraciones respetando los límites de detección de la espectroscopia UV-Visible que van desde $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ hasta $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ evitando de esta manera las interferencias por concentración que alteran la absorptividad molar.

Para tal experimento se preparó una solución madre con una concentración de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ disolviendo 0.0075 g [$1.25 \times 10^{-5} \text{ Mol}$] de MMDBF en 25 mL DMF. A partir de dicha solución se tomaron alícuotas para la preparación de soluciones más diluidas que se aforaron a 10 mL tal como se muestra en la **tabla 3.18**.

Tabla 3.18. Datos de concentración vs absorción de MDDBF a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ en solución de DMF.

| Sol. | Alícuota (mL) | Concentración (M) $\times 10^{-4}$ | Absorción $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ |
|------|---------------|------------------------------------|---|
| 1 | 10 | 5.0 | ----- |
| 2 | 5.0 | 2.5 | ----- |
| 3 | 2.0 | 1.0 | 1.6949 |
| 4 | 1.5 | 0.75 | 1.3061 |
| 5 | 1.0 | 0.50 | 0.8656 |
| 6 | 0.5 | 0.25 | 0.4421 |
| 7 | 0.2 | 0.10 | 0.1817 |

De las soluciones mostradas en la **Tabla 3.18** se obtuvieron los espectros de absorción, donde la absorción máxima se ubicó en 465 nm y se tomó del valor de la absorbancia a tal λ_{Max} .

Dado que la Ley de Lambert-Beer indica que la absorción de luz a una determinada longitud de onda es directamente proporcional a la concentración de la disolución de un compuesto, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Donde:

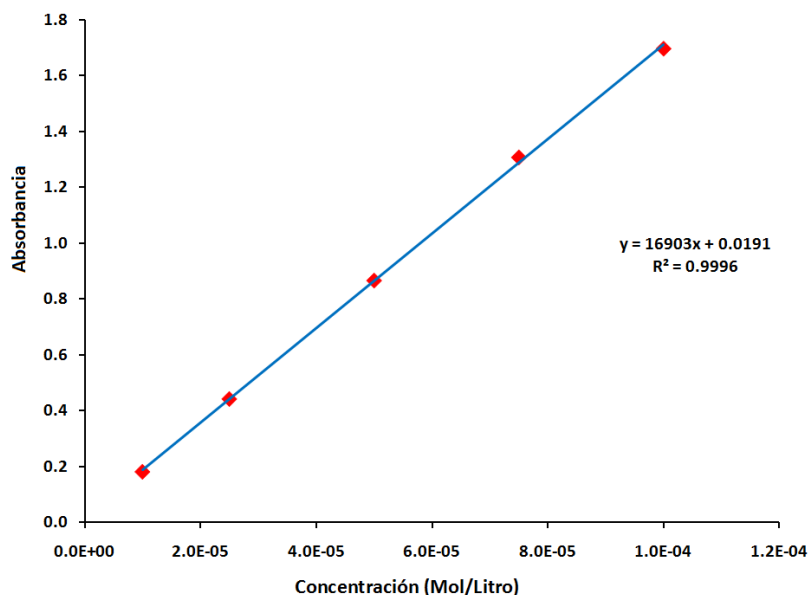
A= absorbancia o densidad óptica

C= concentración del analito (mol/Lt)

ε = Coeficiente de extinción molar

l = Espesor de la celda (1 cm)

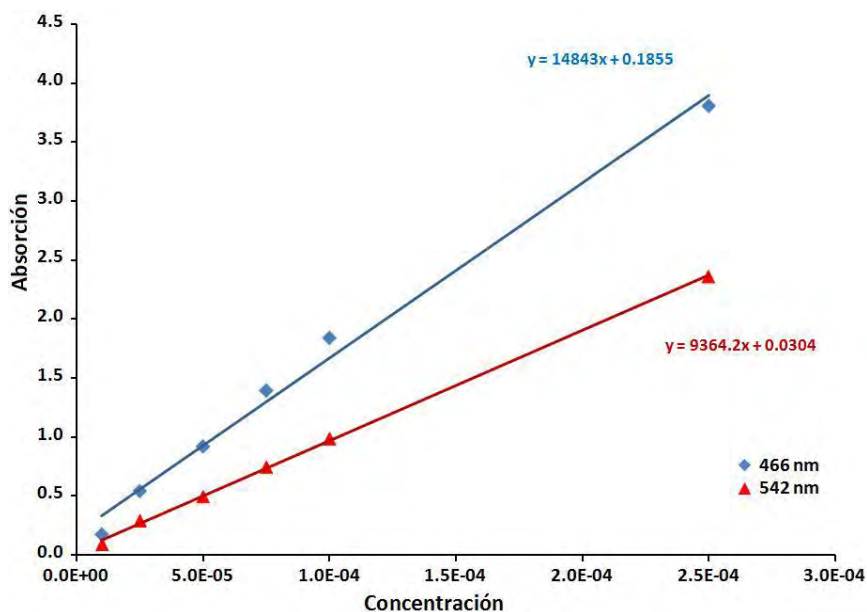
Con los datos de la **tabla 3.18** se graficó la absorbancia vs concentración en donde se observó un comportamiento lineal, que tiene una pendiente que corresponde al coeficiente de extinción molar dado que el espesor de la celda es constante, como se observa en la **gráfica 3.1**.



Grafica 3.1. Determinación del coeficiente de extinción molar, concentración vs absorbancia de soluciones en DMF de MDDBF a $\lambda_{Max} = 465$ nm.

Se obtuvo un coeficiente de extinción molar (ϵ) de $16,903 \text{ (Lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$ medido a 465 nm para el MDDBF.

También se analizó el comportamiento lineal de la formación de agregados que obedecen a la Ley de Lambert-Beer (**grafica 3.2** de absorción vs concentración) en el polímero de alta a una longitud de onda de 466 nm que corresponde a la transición de los cromóforos en el colorante así como a 542 nm correspondientes a los agregados tipo J (**Gráfica 3.2**).



Gráfica 3.2. Absorción vs concentración aproximada del PDDBF-Alta en solución de DMF a 466 nm y 542 nm , respectivamente.

Los experimentos se realizaron bajo el mismo procedimiento que para la determinación del coeficiente de extinción molar en el MDDBF (solución en DMF). A partir de una concentración aproximada en base al espectro del MDDBF se preparó una solución madre del PDDBF-Alta disolviendo 0.119 gr aforando a 25 mL de DMF, de las cuáles se tomaron alícuotas que se aforaron a 10 mL según la **tabla 3.19**.

Tabla 3.19. Datos de concentración vs absorción de PDDBF-Alta en solución de DMF.

| Sol. | Alícuota (mL) | Concentración [M] x 10 ⁻⁴ | Absorción $\lambda_{\text{Max}} = 466 \text{ nm}$ | Absorción $\lambda_{\text{Max}} = 542 \text{ nm}$ |
|------|---------------|--------------------------------------|---|---|
| 1 | 2.5 | 2.50 | 3.808 | 2.361 |
| 2 | 1.0 | 1.00 | 1.841 | 0.985 |
| 3 | 0.75 | 0.75 | 1.395 | 0.744 |
| 4 | 0.50 | 0.50 | 0.921 | 0.493 |
| 5 | 0.25 | 0.25 | 0.543 | 0.288 |
| 6 | 0.1 | 0.10 | 0.175 | 0.087 |

En la **gráfica 3.2** el valor de la pendiente obtenido a 466 nm es cercano al del monómero, mientras que el determinado a 542 nm representa el 63% del obtenido a 466 nm, indicando la posibilidad de arreglo de moléculas de colorante en el polímero dando lugar a la formación de agregados.

La formación de agregados tipo J en colorantes es una característica propia de este tipo de moléculas debido a su polaridad, así mismo factores como la concentración, pH y polaridad del disolvente favorecen la aparición de los mismos ^[91-103].

3.3. Efecto de Lantánidos

3.3.1. Análisis del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ en solución con polímeros por UV-Visible

Se realizaron diferentes experimentos por espectroscopia UV-vis en donde se detectaron los cambios en los espectros de absorción en presencia de la sal de Europio como a continuación se describe.

En primer lugar se estudio del efecto del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sobre el MDDBF con manteniendo la concentración del monómero constante y variando la concentración de sal de Europio con objeto de observar el efecto sobre el cromóforo de xanteno, tomando como base una solución 1×10^{-4} M de monómero disuelta en DMF a diferentes concentraciones. Se preparó una solución madre de

MDDBF 1×10^{-3} M, de la cual se tomo una alícuota de 1 mL y se aforo a 10 mL en todos los casos, mientras que para la solución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ se disolvieron 0.107 gr en 25 mL de DMF (0.01 M) y se tomaron alícuotas según la **tabla 3.20** las cuales de aforaron a un volumen final de 10 mL.

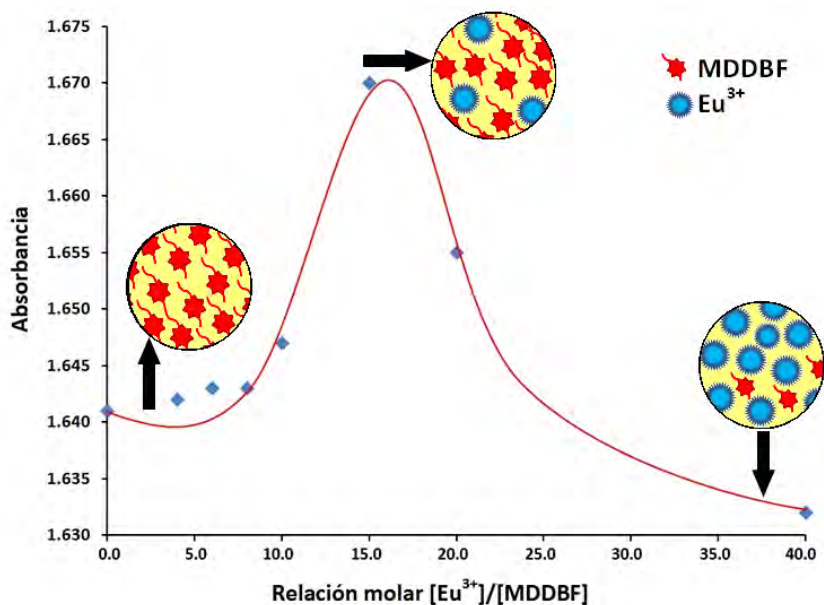
Tabla 3.20. Concentración vs absorción de MDDBF+Eu $(\text{NO}_3)_3$ a $\lambda_{\text{Max}} = 465$ nm en solución de DMF

| Sol. | Alícuota (Eu mL) | $[\text{Eu}^{3+}]$ $\text{M} \times 10^{-4}$ | $[\text{MDDBF}]$ $\text{M} \times 10^{-4}$ | Relación MDDBF-Eu | Absorción $\lambda_{\text{Max}} = 465$ nm |
|------|------------------|---|---|----------------------|--|
| 1 | 4.0 | 40.0 | 1.0 | 1.0 : 40.0 | 1.632 |
| 2 | 2.0 | 20.0 | 1.0 | 1.0 : 20.0 | 1.655 |
| 3 | 1.5 | 15.0 | 1.0 | 1.0 : 15.0 | 1.670 |
| 4 | 1.0 | 10.0 | 1.0 | 1.0 : 10.0 | 1.647 |
| 5 | 0.8 | 8.0 | 1.0 | 1.0 : 8.0 | 1.643 |
| 6 | 0.6 | 6.0 | 1.0 | 1.0 : 6.0 | 1.643 |
| 7 | 0.4 | 4.0 | 1.0 | 1.0 : 4.0 | 1.642 |
| 8 | 0.0 | 0.00 | 1.0 | 1.0 : 0.0 | 1.641 |

Al graficar los datos de la **tabla 3.20** se observa un comportamiento semejante al de una campana de Gauss (**Gráfica 3.3**). En donde a una concentración de 6×10^{-4} M de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ por 1×10^{-4} M de MDDBF se observa un aumento en la absorbancia a una longitud de onda de 465 nm que corresponde al pico de absorción máximo de las transiciones electrónicas del cromóforo, lo que indica que el ion de Eu^{3+} se coordina ligeramente con los grupos carbonilo presentes en el cromóforo dando lugar a un mayor efecto de conjugación y rigidez en el complejo, y por consiguiente, un ligero efecto hipercrómico al aumentar la intensidad de este pico que se ve representada por un incremento en la pendiente de dicha curva.

Sin embargo al no observar un desplazamiento batocrómico representativo es posible afirmar que la coordinación del ión de Eu^{3+} no tiene una influencia significativa en algún cambio sobre las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ propias del cromóforo de xanteno ^[53].

A una concentración de 1.5×10^{-3} M de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ por 1.0×10^{-4} M de MDDBF se observa un punto máximo, el cuál presenta la saturación máxima del contenido de Europio en el cromóforo ya que posteriormente a este punto comienza a decaer observando una disminución brusca de la intensidad de absorción, ya que la concentración de iones de Eu^{3+} satura el sistema acomplejante y consecuentemente por efecto de dilución disminuye.

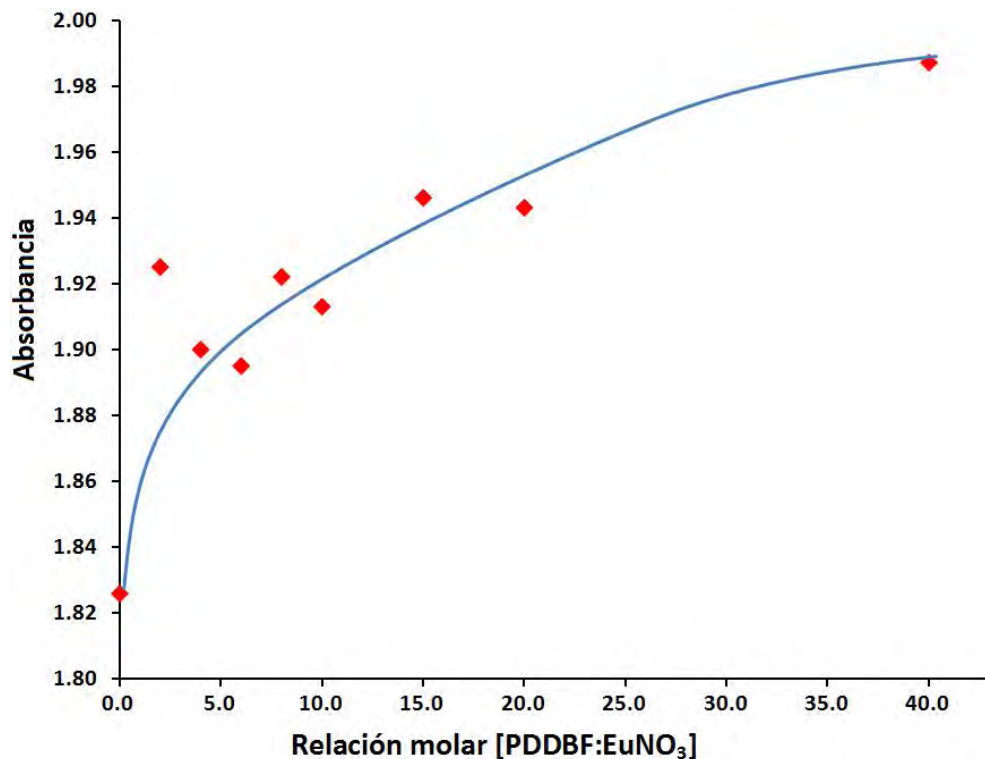


Gráfica 3.3. Absorbancia vs Relación molar de [Eu³⁺]/[MDDBF].

Por otra parte se realizó el estudio del efecto de la sal de Eu³⁺ sobre el PDDBF-Alta en base al mismo procedimiento descrito anteriormente, en el cual se mantuvo constante la concentración del polímero (solución en DMF a 1 x 10⁻⁴ M) mientras que se fue variando la concentración del Eu (NO₃)₃ a partir de una solución madre de la sal a una concentración de 0.01 M en DMF. El compendio de los datos se muestra en la **tabla 3.21**. Se tomaron los valores de la absorción máxima a 465nm y 540 nm.

Tabla 3.21. Datos de concentración vs absorción de PDDBF+Eu(NO₃)₃ a λ_{Max} = 465 nm y 543 nm en solución de DMF.

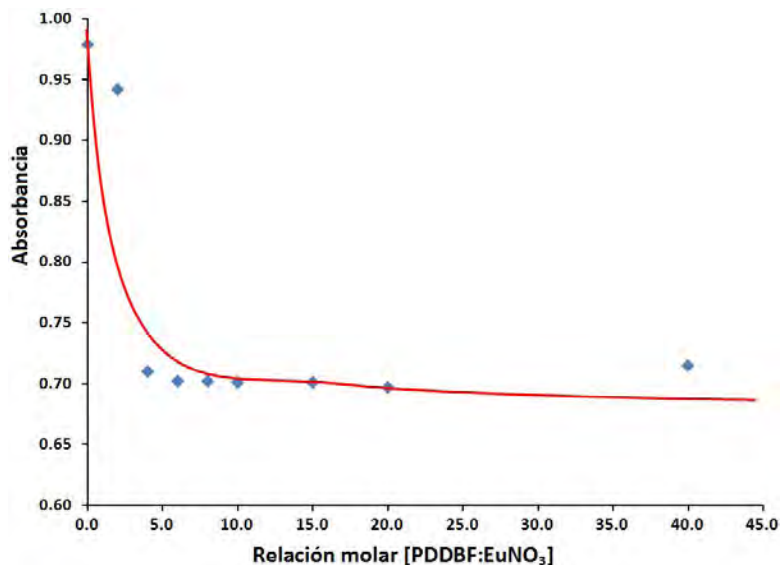
| Sol. | Alícuota (Eu mL) | [Eu ³⁺] M x 10 ⁻⁴ | [PDDBF] M x 10 ⁻⁴ | Relación [PDDBF:Eu] | Absorción λ _{Max} =465 nm | Absorción λ _{Max} =540 nm |
|------|------------------|--|------------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 4.0 | 40.0 | 1.0 | 1.0 : 40.0 | 1.987 | 0.715 |
| 2 | 2.0 | 20.0 | 1.0 | 1.0 : 20.0 | 1.943 | 0.697 |
| 3 | 1.5 | 15.0 | 1.0 | 1.0 : 15.0 | 1.946 | 0.701 |
| 4 | 1.0 | 10.0 | 1.0 | 1.0 : 10.0 | 1.913 | 0.701 |
| 5 | 0.8 | 8.0 | 1.0 | 1.0 : 8.0 | 1.922 | 0.702 |
| 6 | 0.6 | 6.0 | 1.0 | 1.0 : 6.0 | 1.895 | 0.702 |
| 7 | 0.4 | 4.0 | 1.0 | 1.0 : 4.0 | 1.900 | 0.710 |
| 8 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 1.0 : 0.0 | 1.925 | 0.942 |



Grafica 3.4. Relación de la absorbancia vs relación molar de la concentración constante de PDDBF con Eu variante a 465nm.

En la **gráfica 3.4** se muestra el aumento proporcional de la absorbancia en 465 nm a una concentración constante de PDDBF-Alta en cuanto al aumento de la cantidad agregada de Eu (NO₃)₃ a λ_{Max} igual a 466 nm; lo que indica que se observa un desplazamiento hipercrómico en presencia de Eu³⁺ correspondiente a la λ_{Max} del cromóforo por lo tanto, al agregar sal de Europio le proporciona una mayor conjugación y rigidez a las cadenas poliméricas por efecto estérico así como por la acomplejación del ión Eu³⁺.

En la **gráfica 3.5** se observa la disminución considerable de la formación de agregados en función de la agregación de sal de Eu (NO₃)₃, ya que al agregar en una relación 1:5 M de PDDBF-Alta-Eu⁺³ la absorción en los agregados se ve afectada. Por lo tanto al agregar Eu(NO₃)₃ los iones de Eu³⁺ se dispersa la formación de agregados ocasionado la disminución del pico de 540 nm.



Grafica 3.5. Relación absorción vs relación molar de la concentración constante de PDDBF con Eu variante a 540nm.

Ya que el ión de Eu^{3+} le proporciona mayor rigidez y conjugación a los cromóforos y de esta manera se favorece el aumento de las transiciones por lo que la absorción en 465 nm tiene un aumento considerable. Tal efecto se puede observar en los espectros de absorción Figuras 3.14, 3.15 y 3.16.

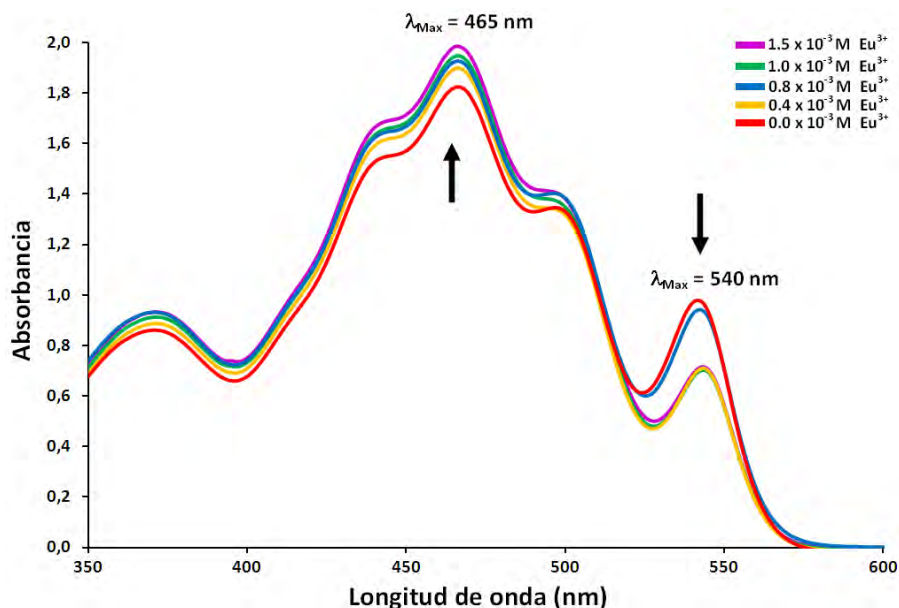


Figura 3.14. Espectro de absorción de PDDBF-Alta en solución a 1×10^{-4} M en DMF con diferentes concentraciones de solución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

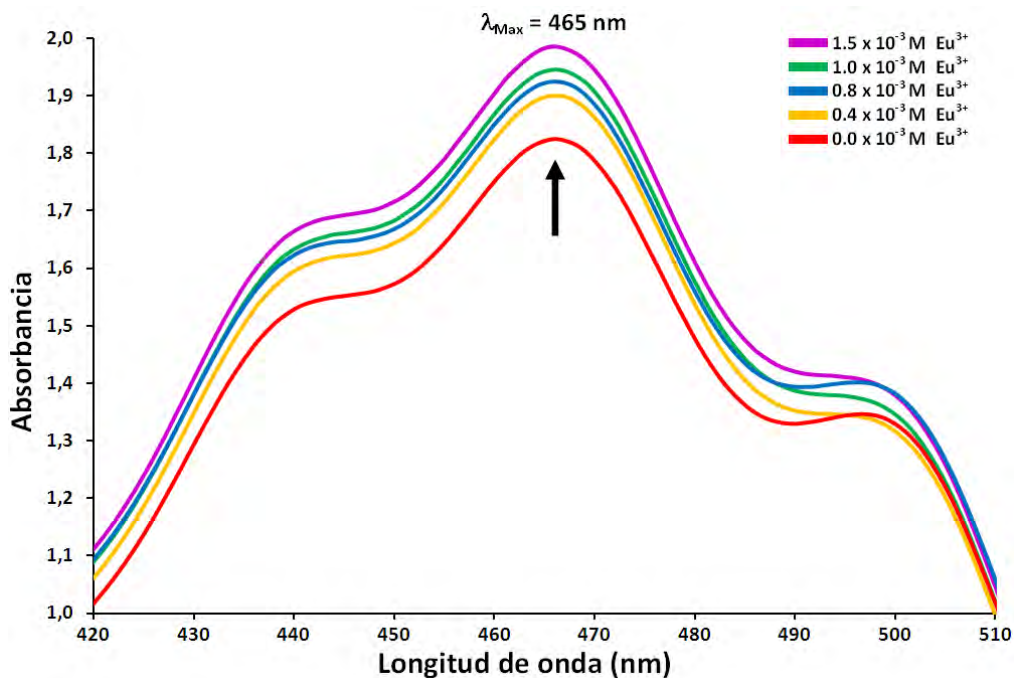


Figura 3.15. Ampliación del espectro de absorción del PDDBF-Alta en solución a 1×10^{-4} M en DMF con diferentes concentraciones de solución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ en un intervalo de 420 nm a 510 nm.

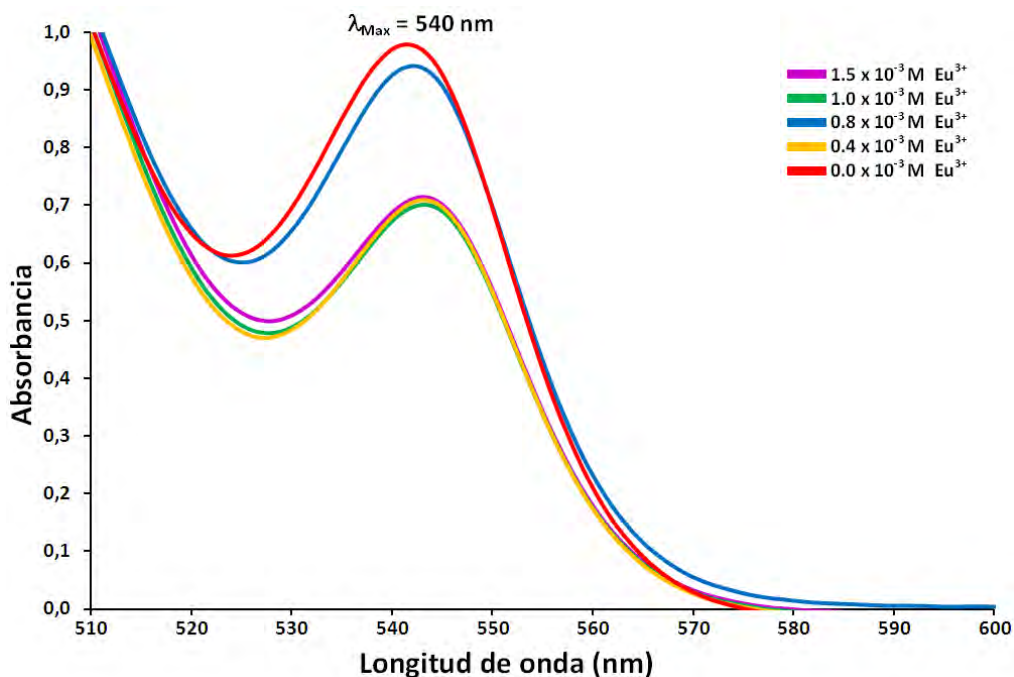


Figura 3.16. Ampliación del espectro de absorción del PDDBF-Alta en solución a 1×10^{-4} M en DMF con diferentes concentraciones de solución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ en un intervalo de 510 nm a 600 nm.

3.3.2. Determinación del coeficiente de extinción en presencia y ausencia de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Se determinó el coeficiente de extinción del MDDBF en solución a partir de una mezcla de 5 mL de una solución 5×10^{-4} M de MDDBF con 3.75 mL de una solución 1×10^{-2} M de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ a un aforo total de 10 mL con DMF como disolvente, dando una concentración final de MDDBF de 2.5×10^{-4} M y 3.75×10^{-3} M de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (relación molar de 1:15 respectivamente), se tomaron las siguientes alícuotas a dilución total de 10 mL con sus respectivos resultados de absorción (**tabla 3.22**).

Tabla 3.22. Datos de concentración vs absorción de MDDBF+ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ a $\lambda_{\text{Max}} = 465$ nm en solución de DMF.

| Sol. | Alícuota (mL) | $[\text{Eu}^{3+}]$ M x 10^{-4} | [MDDBF] M x 10^{-5} | Relación MDDBF-Eu | Absorción $\lambda_{\text{Max}} = 465$ nm |
|------|---------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|--|
| 1 | 4.0 | 15.00 | 10.0 | 1.0 : 15.0 | 3.128 |
| 2 | 3.0 | 11.25 | 7.5 | 1.0 : 15.0 | 2.343 |
| 3 | 2.0 | 7.50 | 5.0 | 1.0 : 15.0 | 1.544 |
| 4 | 1.0 | 3.75 | 2.5 | 1.0 : 15.0 | 0.793 |

Empleando la ley de Lambert-Beer cuya ecuación es

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Donde:

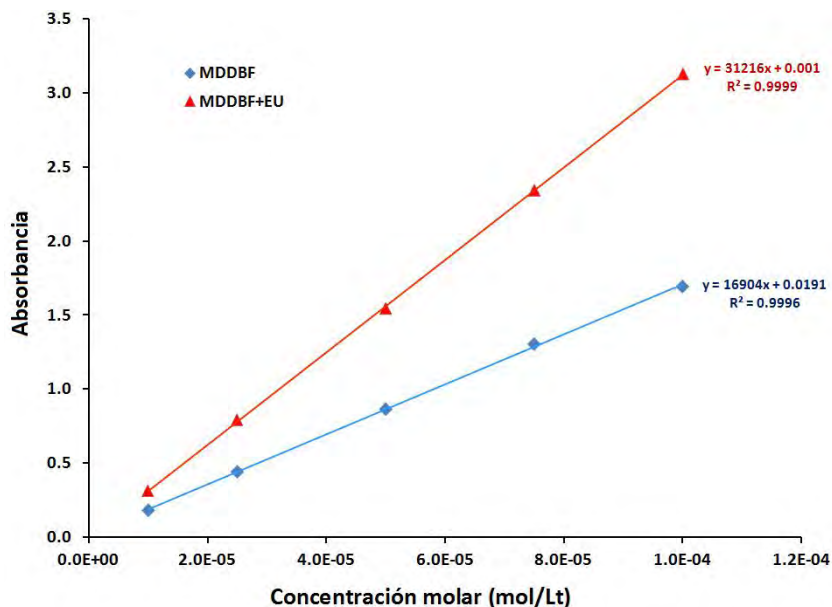
A= absorbancia o densidad óptica

C= concentración del analito (mol/Lt)

ε = Coeficiente de extinción molar

l = espesor de la celda (1 cm)

Por lo que se obtuvo un valor de pendiente de 31,216 (Lt/mol-cm) medido a 465 nm (**Gráfica 3.6**) para el complejo formado en solución del MDDBF+Eu, y de 16,904 (Lt/mol-cm) para el MDDBF sin contenido de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Entonces se tiene que al agregar sal de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ se observó un aumento de 1.85 veces el coeficiente de extinción molar para el monómero debido al aumento de la conjugación del complejo formado con la sal del lantánido.



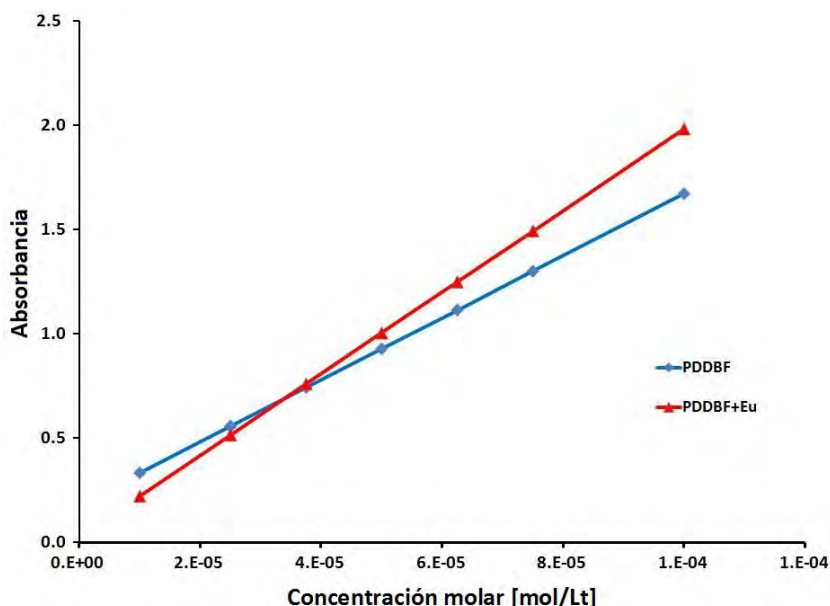
Gráfica 3.6. Comparación del coeficiente de extinción molar en solución de DMF a $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ de MDDBF (16,904 Lt/mol-cm) y MDDBF+Eu (31,216 Lt mol⁻¹ cm⁻¹).

También se analizó el comportamiento lineal de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer en el PDDBF-Alta en presencia de Eu (NO₃)₃, para tal experimento de tomaron alícuotas de una mezcla de 2.5 mL de solución $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de PDDBF-Alta con 3.75 mL de $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de solución en DMF de Eu (NO₃)₃ a un aforo final de 10 mL, para dar una concentración final de $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de PDDBF-Alta y $3.75 \times 10^{-3} \text{ M}$ de solución en DMF de Eu (NO₃)₃. Esta mezcla se fue diluyendo acorde a las alícuotas que se muestran en la **tabla 3.23** junto con los resultados de la absorbancia obtenida.

Tabla 3.23. Datos de concentración vs absorción de PDDBF+ Eu (NO₃)₃ a una relación mol 1:15 respectivamente en solución de DMF.

| Sol. | Alícuota mL) | Eu (NO ₃) ₃ M x 10 ⁻⁴ | PDDBF-Alta M x 10 ⁻⁵ | Relación [PDDBF:Eu] | Absorción $\lambda_{\text{Max}} = 465 \text{ nm}$ | Absorción $\lambda_{\text{Max}} = 540 \text{ nm}$ |
|------|--------------|---|---------------------------------|---------------------|---|---|
| 1 | 2.5 | 9.375 | 6.25 | 1.0:15.0 | 1.273 | 0.462 |
| 2 | 2.0 | 7.500 | 5.00 | 1.0:15.0 | 0.993 | 0.360 |
| 3 | 1.5 | 5.625 | 3.75 | 1.0:15.0 | 0.740 | 0.270 |
| 4 | 1.0 | 3.750 | 2.50 | 1.0:15.0 | 0.487 | 0.175 |
| 5 | 0.5 | 1.875 | 1.25 | 1.0:15.0 | 0.303 | 0.109 |

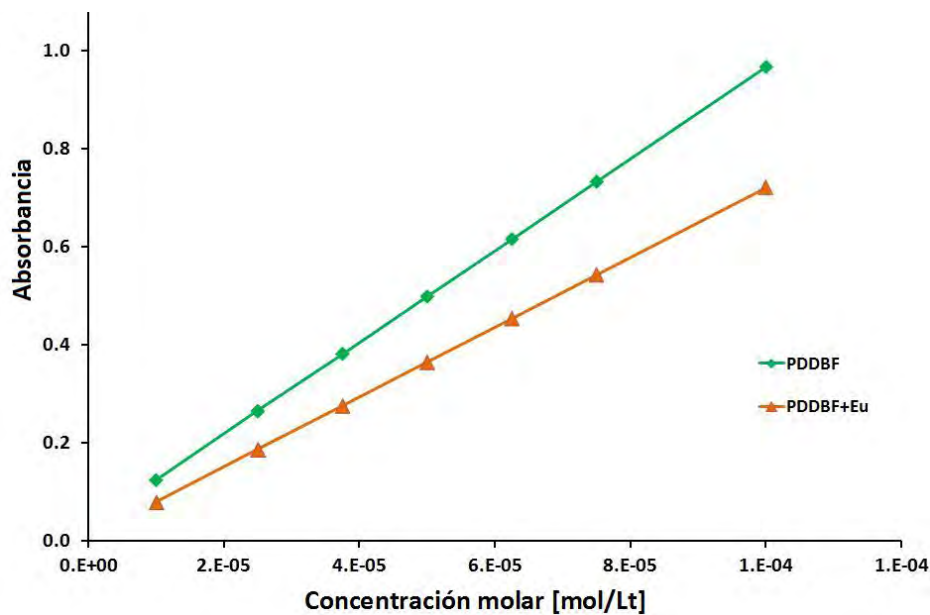
En la **gráfica 3.7** se compara el comportamiento lineal del PDDBF-Alta con y sin presencia de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ a una λ_{max} de 465 nm, referente al cromóforo del xanteno en las cadenas poliméricas obteniéndose un valor de la pendiente 19568 ($\text{Lt mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 14843 ($\text{Lt mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) respectivamente.



Gráfica 3.7. Concentración (mol/Lt) de PDDBF-Alta vs Absorción a 465 nm.

En la **gráfica 3.7** se observa que a una concentración superior de $4.5 \times 10^{-5} \text{M}$ de PDDBF-Alta la pendiente es mayor en presencia de la sal de Europio, esto corresponde a la interacción del cromóforo con el ión de Eu^{3+} favoreciendo un aumento del máximo de absorción en 465 nm (**Figura 3.15**), ya que se favorece el aumento de la conjugación entre las cadenas poliméricas a consecuencia de la rigidez que se origina por la formación del complejo del ion Eu^{3+} con los grupos carbonilo presentes en el polímero. Este efecto es semejante al correspondiente a las propiedades luminiscentes de los iones de lantánido, conocido como el efecto antena, en el cuál el coeficiente de extinción se incrementa mediante la mezcla de los orbitales $4f$ y $5d$ del lantánido a través de un ligando como es el caso de los grupos cromóforos de xanteno^[52].

En relación al pico de absorción en 540 nm que corresponde a la presencia de agregados ocasionado por los cromóforos incorporados en las cadenas poliméricas se tiene el siguiente comportamiento mostrado en la **gráfica 3.8**.



Gráfica 3.8. Concentración (mol/Lt) vs Absorción del PDDBF a 540 nm.

Comparando la **gráfica 3.7** con la **3.8** se observa una intersección entre rectas que representa la concentración en la que la adición de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ favorece las interacciones del ión Eu^{3+} con el cromóforo en el polímero, mientras que en la **gráfica 3.8** se observa que en la presencia de iones de Eu^{3+} aumenta el coeficiente de extinción de 9,369.2 Lt/mol-cm, mientras que en la ausencia de éste es de 7128 Lt/mol-cm indicando que la adición favorece la dispersión del agregado disminuyendo a su vez la intensidad de la absorción en 540 nm así como la ruptura de la estabilidad del mismo, y aumentando las transiciones en el cromóforo en 465 nm.

3.3.3. Análisis del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sobre películas con polímeros por UV-Visible

Con las películas elaboradas por *spin-coating* se realizaron espectros de UV-visible en los cuales se observó la desaparición del pico intenso alrededor de los 540 nm indicando que los agregados que se observan en los análisis realizados en solución no se forman en las películas (**Figura 3.17**).

Esto puede deberse a la acción giratoria así como la alta velocidad de la elaboración de las películas no establece las condiciones para la formación y estabilidad de los agregados, (aunado al hecho de que es posible obtener gracias a dicha técnica una capa homogénea tanto del polímero como del complejo formado con la sal de lantánido; es importante señalar que es de vital importancia la calidad de las películas para la medición de sus propiedades ópticas).

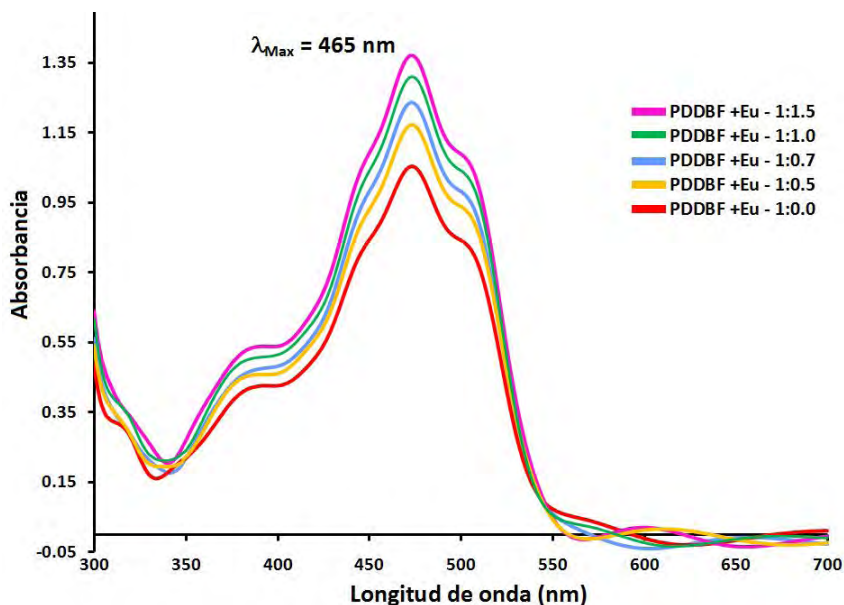


Figura 3.17. Comparación de los espectros de absorción a diferentes concentraciones del contenido de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sobre las películas de PDDBF-Alta.

Por otra parte, la falta de la formación de agregados en los cromóforos del polímero puede deberse a que el disolvente juega un papel importante en la formación de agregados, ya que le confiere movilidad a las cadenas poliméricas favoreciendo la formación de los arreglos de los mismos.

Para estudiar el efecto de la sal de Europio sobre las películas del PDDBF se elaboraron películas a diferentes concentraciones con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ manteniendo simultáneamente constante la concentración de polímero de acuerdo con la **tabla 3.24**.

Tabla 3.24. Datos de concentración en peso del PDDBF-Alta+ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ y espesor de las películas.

| Muestra | $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ % Peso | $[\text{PDDBF}]$ % Peso | Espesor μm |
|-------------------|--|----------------------------|--------------------------|
| PDDBF +Eu - 1:1.5 | 15 | 10 | 1.236 |
| PDDBF +Eu - 1:1.0 | 10 | 10 | 1.202 |
| PDDBF +Eu - 1:0.7 | 7 | 10 | 1.173 |
| PDDBF +Eu - 1:0.5 | 5 | 10 | 1.169 |
| PDDBF +Eu - 1:0.0 | 0 | 10 | 1.054 |

3.3.4. Análisis del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ con polímeros por Infrarrojo

Con el objeto de realizar el análisis del efecto de la sal de la sal de Europio sobre los grupos funcionales por IR se llevó a cabo la formación del complejo mezclando 0.001 gr de PDDBF-Alta con 0.001 gr de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, en una relación [1:1] en peso con aproximadamente 1.5 mL de THF como disolvente, posteriormente se corrió el espectro de Infrarrojo utilizando el ATR con punta de diamante evaporando el disolvente empleado. El espectro se corrió en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 700 cm^{-1} , donde la presencia bandas anchas alrededor de 3300 cm^{-1} corresponden a la humedad que contiene la sal de Europio (**Figura 3.18**).

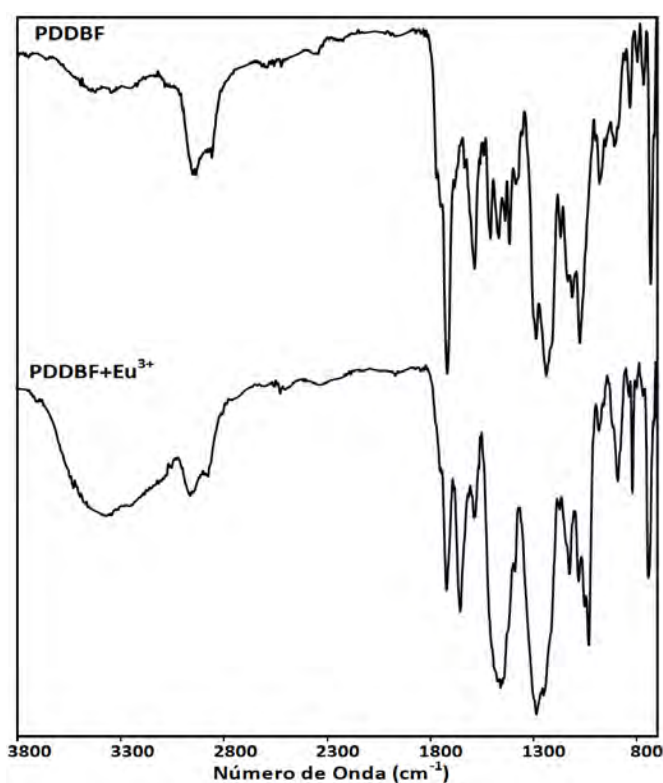


Figura 3.18. Espectro de de Infrarrojo del complejo de PDDBF-Alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

En la **figura 3.18** se observan las absorciones que corresponden al PDDBF-Alta, sin embargo, en una ampliación del espectro en el intervalo de 2000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} se observó la formación de una banda de absorción en 1649 cm^{-1} indicando la interacción de grupos carbonilos con los iones de Eu^{3+} dando como resultado el aumento de la conjugación de la especie acomplejante por lo que simultáneamente se observa la disminución de la absorción en 1582 cm^{-1} (**Figura 3.19**) mientras

que la banda de 1715 cm^{-1} se mantiene al mismo número de onda pero disminuyendo su intensidad.

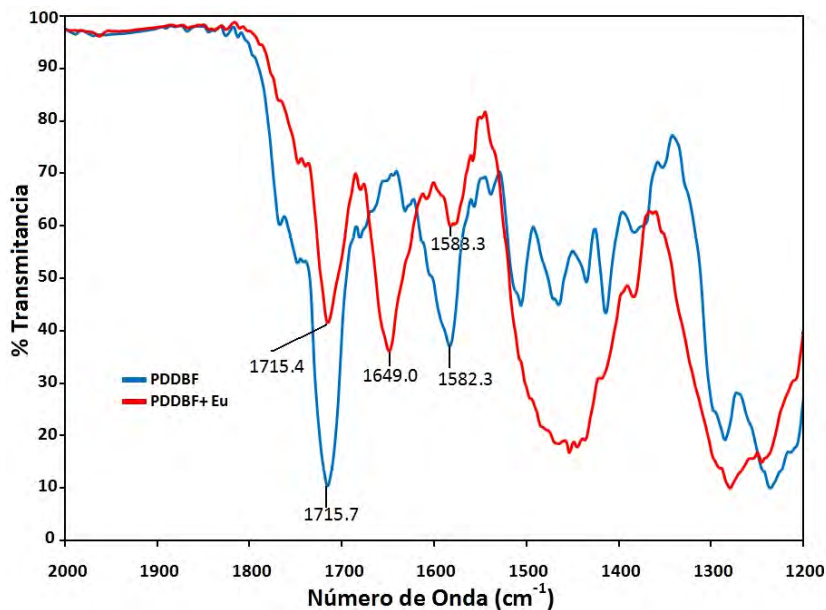


Figura 3.19. Ampliación del espectro de Infrarrojo del complejo de PDDBF-Alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Para detectar la posición del carbonilo el cual llega a formar una ligera interacción con los iones de Eu^{3+} , se preparó el bis-(3-bromopropil) isoftalato (abreviado como PISOFTGL **figura 3.20**) a partir de la reacción de esterificación entre 0.005 mol de dicloruro de isoftaloilo con 0.010 mol de 3-bromopropanol en 75 mL de cloruro de metileno a temperatura ambiente en presencia de 0.010 mol de trietileamina.

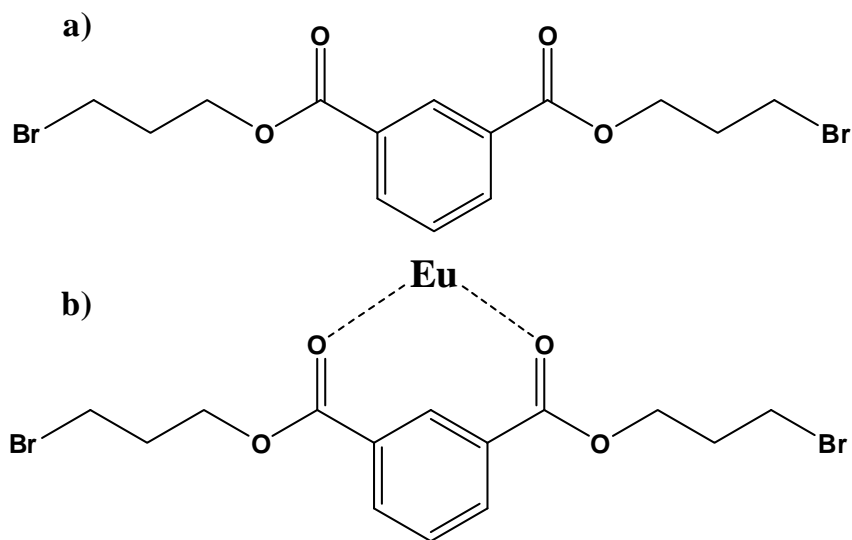


Figura 3.20. a) Estructura molecular del bis-(3-bromopropil) isoftalato (ISOFTGL), b) Estructura posible del complejo de PISOFTGL con Eu^{3+}

El producto se purificó evaporando el disolvente por destilación reducida, posteriormente se extrajo de 2 a 3 veces con mezcla de agua-acetato de etilo para eliminar la sal formada, obteniendo un liquido viscoso ligeramente amarillo.

Para la determinación del espectro de Infrarrojo se preparó una solución concentrada de PISOFTGL en THF al 50% en peso. El disolvente se evaporó completamente al correr el espectro que se muestra en la **figura 3.21**.

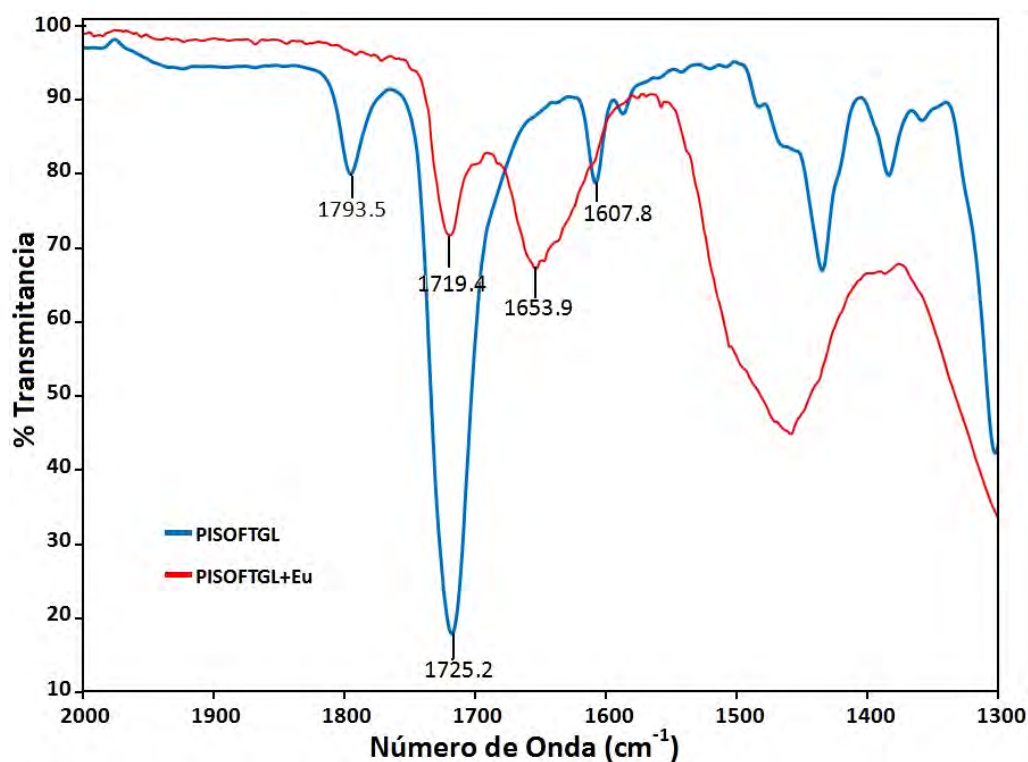


Figura 3.21. Espectro comparativo de Infrarrojo del complejo del PISOFTGL con y sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

En la **figura 3.21** se muestra el espectro comparativo de infrarrojo del PISOFTGL con y sin sal de Europio, donde se observa que en el PISOFTGL aparecen dos sobretonos en 1793 cm^{-1} y en 1608 cm^{-1} como resultado del efecto de dobletes por resonancia de Fermi que corresponde a la vibración de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo carbonilo, sin embargo, en 1725 cm^{-1} se define una fuerte banda de absorción atribuida a la vibración de estiramiento del grupo carboxilato del éster del PISOFTGL, confirmando dicho grupo por la banda de mediana intensidad con sobretonos en

1302-1284 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del tipo $\nu(\text{C-C-O})$ así como una débil banda en 1095 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu(\text{O-C-C})$.

Mientras que en la presencia de la sal de Europio desaparece la presencia de los dobletes por resonancia de Fermi así como un desplazamiento de la banda de 1608 cm^{-1} hacia 1654 cm^{-1} además del desplazamiento de 1725 cm^{-1} a 1719 cm^{-1} indicando la interacción con el ión de Eu^{3+} debido a la posible formación del carboxilato, ya que el corrimiento a una menor frecuencia indica el aumento de la rigidez en el complejo formado. Por otra parte el aumento de intensidad del pico de 1654 cm^{-1} es inversamente proporcional a la disminución del pico en 1719 cm^{-1} indicando que el enlace C---O---Eu^{3+} ejerce un mayor efecto inductivo sobre el carbono carbonílico.

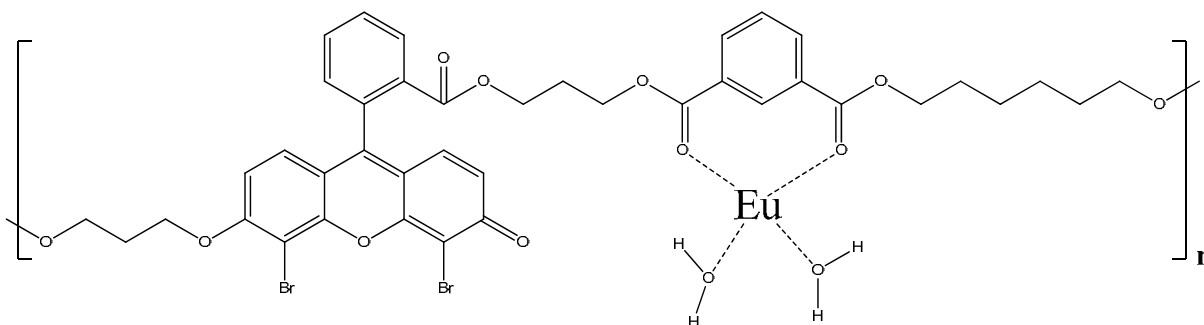


Figura 3.22. Estructura propuesta de la interacción de grupos carbonilo con el ión de Eu^{3+} sobre el PDDBF.

La **figura 3.22** muestra la estructura probable que puede formarse debido a la facilidad de acomplejar los iones de Eu^{3+} con grupos carbonilo, ya que existe un menor impedimento estérico en el grupo derivado del isoftaloilo, ya que la rigidez del anillo del xanteno en la parte del MDDBF impide dicha formación de complejos con el ión del lantánido. De esta manera es posible asegurar dicha interacción, es posible que por cada ión de Eu^{3+} se pueda acomplejar hasta con 4 grupos carbonilos presentes en la cadena polimérica formando débiles interacciones intermoleculares, además de completar la formación del complejo ya sea con moléculas de disolvente o con moléculas de agua presentes en la humedad residual de la misma sal empleada en la formación de los complejos.

3.3.5 Análisis de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ con polímeros por Fluorescencia

Los espectros de fluorescencia se midieron a una longitud de onda de excitación de 560 nm y de emisión se midieron a 540 nm. En la **figura 3.23** se muestra la comparación entre los espectros de fluorescencia en solución de DMF obtenidos entre el PDDBF-Alta con y sin contenido de sal de

Europio a diferentes concentraciones diluidas. Ambos espectros de emisión y excitación se presentan en la misma figura, en donde se observa que existe una ligera influencia del ión de lantánido representada por una disminución en la intensidad, lo que indica que no hay un decaimiento significativo por la presencia de Eu^{3+} .

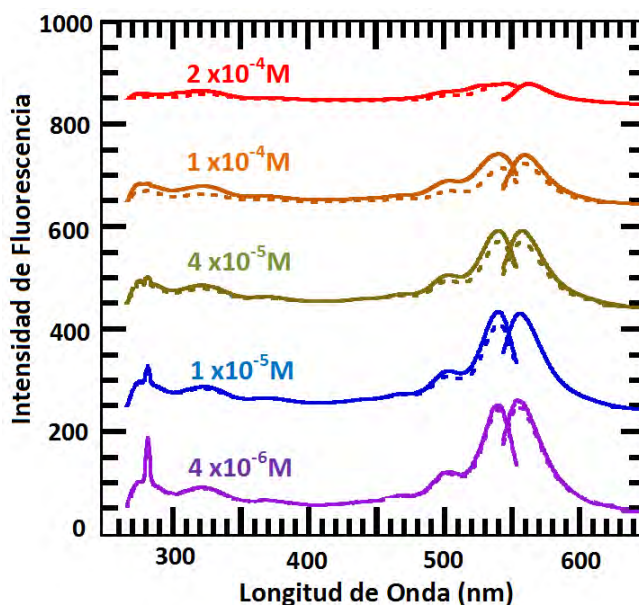


Figura 3.23. Espectro de fluorescencia del PDDBF-Alta sin Eu^{3+} (—) y PDDBF-Alta con Eu^{3+} (----) excitación a 560 nm y emisión a 540 nm.

Además en la **figura 3.23** se observa que a una mayor concentración de polímero la intensidad de fluorescencia se abate, comportamiento típico de los colorantes derivados de fluoresceína ^[37].

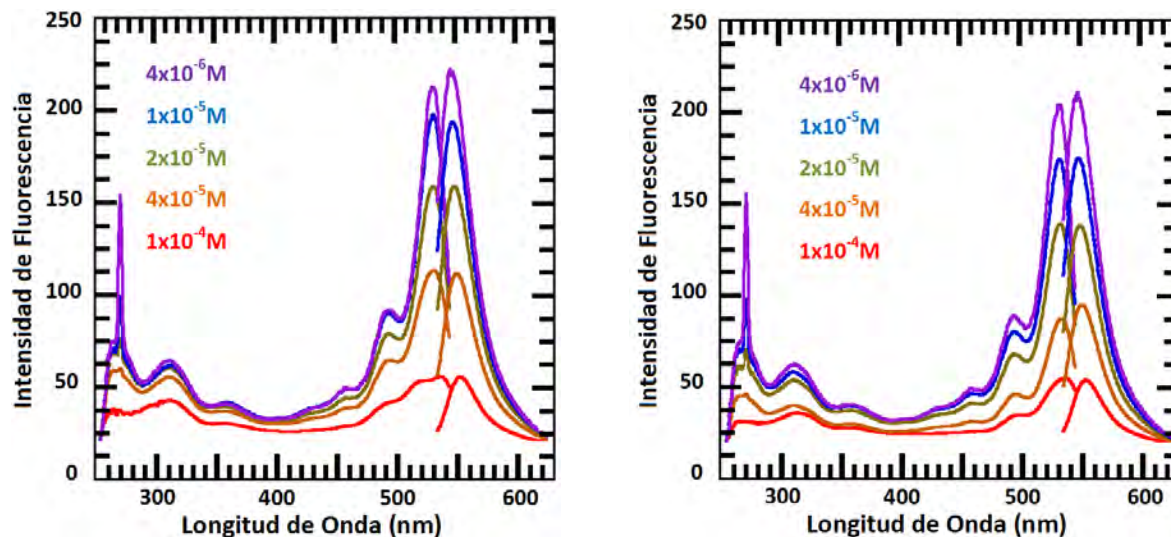


Figura 3.24.a) Espectro de fluorescencia del PDDBF-Alta s/ Eu^{3+} excitación 540 nm y emisión a 560 nm. **Figura 3.24. b)** Espectro de fluorescencia del PDDBF-Alta con Eu^{3+} excitación a 540 nm y emisión a 560 nm

En las **Figuras 3.24a** y **3.24b** se muestran los espectros de fluorescencia (excitación y emisión) correspondientes al PDDBF-Alta con y sin la presencia de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones donde una vez más se observa el efecto del decaimiento correspondiente a la concentración así como por efectos del disolvente. Se corrieron espectros de la mezcla de una solución de PDDBF-Alta desde 1×10^{-4} M hasta 4×10^{-6} M con una concentración equimolar de sal de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ en todos los casos. Los picos de absorción a 540 nm y 560 nm respectivamente corresponden a los grupos cromóforos derivados de la 4,5-dibromofluoresceína,

Por otra parte, a una concentración de 4×10^{-6} M en la **figura 3.24a** se observa que la emisión del pico en 560 nm es más intensa que la de excitación a 540 nm, esto puede ser atribuido a un aumento en la conjugación en el polímero debido por la formación de los agregados tipo J, mientras que en la **figura 3.24b** se observa una ligera disminución de dicha intensidad del pico de 560 nm a la misma concentración indicando que la agregación de iones de Eu^{3+} tiene un efecto desestabilizante en los agregados probablemente debido al efecto estérico del ion o por repulsión electrostática.

3.3.6. Análisis de resultados por espectroscopia de electroabsorción

Para la determinación de la susceptibilidad óptica no lineal se realizaron las mediciones del cambio del coeficiente de absorción lineal de las películas delgadas de PDDBF-Alta sobre sustrato de ITO, estos datos son directamente medidos por la técnica de EAS y los resultados se muestran en las **figuras 3.25a** y **3.25b**.

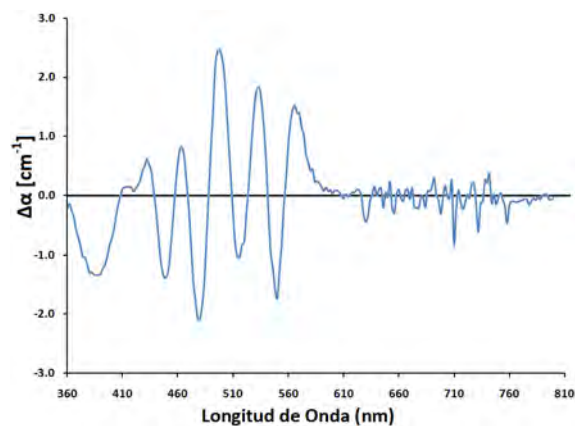


Figura 3.25. a). $\Delta\alpha$ vs longitud de onda en PDDBF-

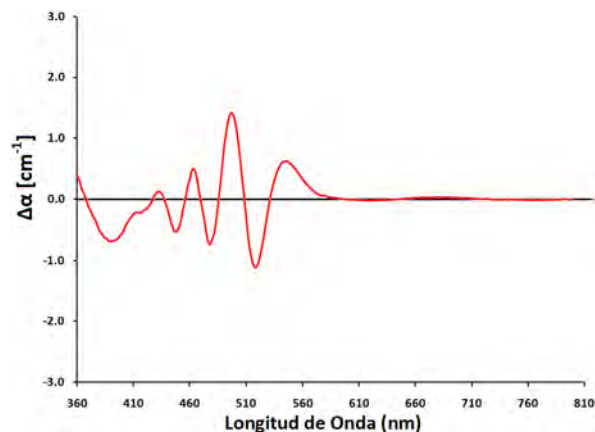


Figura 3.28. b) $\Delta\alpha$ vs longitud de onda en PDDBF-alta

alta sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Tal como se observa en la **Figura 3.25a** se observa un pico ancho en 432 nm, mientras que en 462, 496 y 542 nm respectivamente se observan picos definidos por lo cual se pueden relacionar con los máximos de los espectros de absorción de PDDBF indicando la correlación espectral de las transiciones electrónicas correspondientes al cromóforo del derivado de la fluoresceína. Por otra parte se observa un cambio significativo en el espectro de la **Figura 3.25b** se observan los mismos picos en 430, 462 y 496 nm con la notable disminución del pico en 542 nm. Consecuentemente con la disminución de k y al pico de absorción se confirma que la adición de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sobre las películas delgadas del polímero brinda mayor conjugación entre las cadenas poliméricas.

La dependencia espectral del índice de refracción (n) y del coeficiente de extinción (k) de las películas del PDDBF-Alta con y sin la presencia de Europio se comprobaron por espectroscopia de elipsometría tal como se presenta en las **figuras 3.26a y 3.26b**.

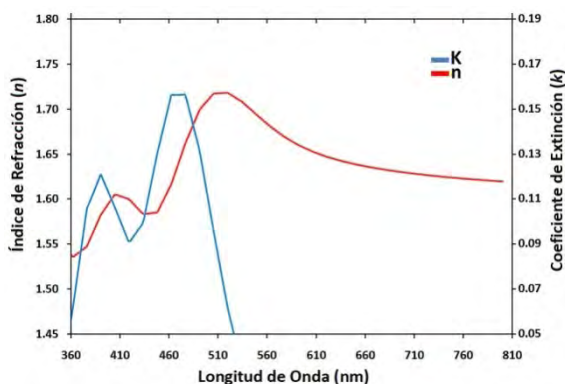


Figura 3.26. a). Índice de refracción y coeficiente de extinción en PDDBF-Alta sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

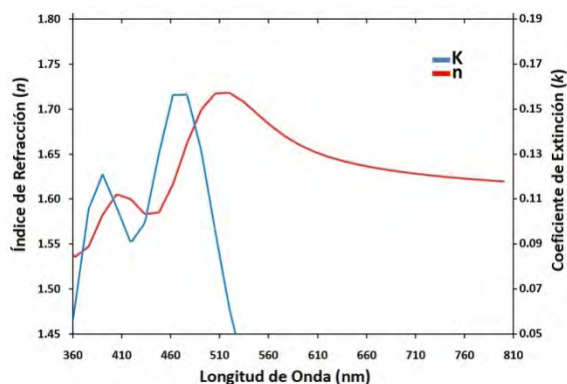


Figura 3.26. b). Índice de refracción y coeficiente de extinción en PDDBF-Alta con de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Tanto en la **figura 3.26a y 3.36b** se observa que el coeficiente de extinción (k) presenta la misma tendencia al de absorción en el cual el pico máximo se ubica en 460 nm que corresponden a las transiciones electrónicas ($\pi \rightarrow \pi^*$) del colorante, por otra parte también se observa el índice de refracción el cual es similar para ambos casos, con un valor de $n=1.71$ alrededor de 510 nm tanto como para el PDDBF-Alta con y sin Europio. Por lo tanto, no se observó un cambio significativo

en la dependencia espectral del índice de refracción y del coeficiente de extinción para las películas estudiadas.

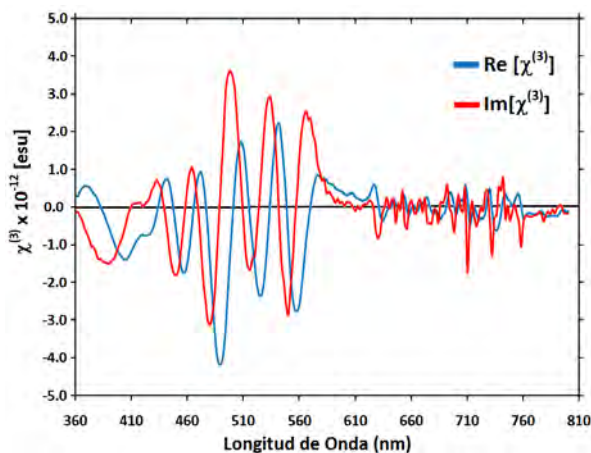


Figura 3.27. a). Espectro de Electroabsorción de PDDBF-Alta sin $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

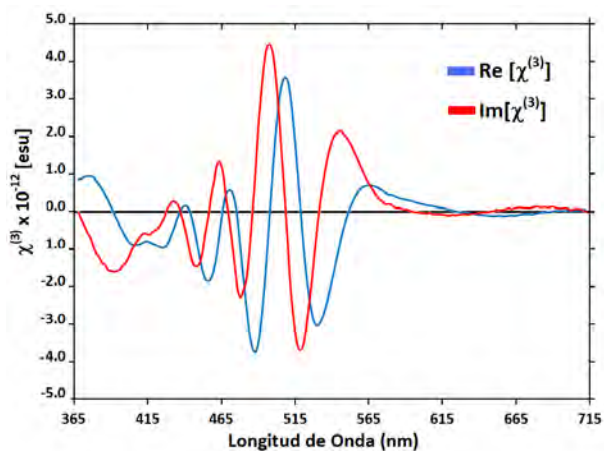


Figura 3.27. b). Espectro de Electroabsorción de PDDBF-Alta con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

La susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $[\chi^3]$ para el PDDBF-Alta con y sin contenido de Europio se muestra en las **figuras 3.27a** y **3.27b** en las que se observa la parte real e imaginaria de $[\chi^3]$. La parte imaginaria se puede relacionar con el fenómeno de absorción de dos fotones el cual es mayor en presencia de Europio que en ausencia, indicando que absorbe más fotones gracias al efecto de la sal de Europio.

Sin embargo, la parte real del valor de $[\chi^3]$ proporciona información del parámetro de susceptibilidad de tercer orden el cual tanto para el polímero en presencia y ausencia de Europio es similar, con un valor máximo de $\chi^{(3)} = 3.3 \times 10^{-12}$ esu sin Eu y un valor de $\chi^{(3)} = 3.8 \times 10^{-12}$ esu con Europio. Estos valores encontrados de susceptibilidad óptica (χ^3) son similares a sistemas poliméricos con grupos de fluoresceína anteriormente reportados ^[8].

Con los resultados obtenidos por EAS se observa que la sal de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ no tiene influencia significativa en las propiedades ópticas no lineales de tercer orden, sin embargo dada la estructura molecular del PDDBF se podría relacionar con el fenómeno de absorción de dos fotones.

Por otra parte, como sugerencia para un mejor diseño molecular se tendría que aumentar la conjugación de la cadena polimérica así como tomar en cuenta el papel importante que juega el disolvente en este tipo de macromoléculas ya que favorecen la movilidad en el volumen libre de

los polímeros y consecuentemente este tipo de colorantes dan como resultado la formación de agregados.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron con un rendimiento de 75% poliésteres a alta, media y baja concentración de colorante (PDDBF), derivados del monómero sintetizado a partir de 4,5-dibromofluoresceína (DBF) vía policondensación bajo condiciones suaves en conjunción con monómeros tal como dicloruro de isoftaloilo y 1,6 Hexanodiol que contribuyeron a brindarle flexibilidad a la cadena polimérica. La ruta sintética general del monómero (MDDBF) involucró la reacción entre el DBF y el 3-bromopropanol en medio básico a través de la reacción simple de Williamson con rendimientos mayores al 70%.

Se verificaron los rendimientos y estructuras moleculares de los polímeros y monómeros por las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear de protón (H^1 RMN), espectroscopia de Infrarrojo (IR) y UV-visible. Se comprobó mediante el análisis elemental, UV-visible y Fluorescencia la concentración del contenido de colorante en cada poliéster sintetizado.

Los resultados de los estudios por UV-visible en solución de DMF de los polímeros mostraron que se favorece la formación de agregados tipo J representado por pico intenso en 540 nm. Mientras que los estudios en solución de los complejos formados con $Eu(NO_3)_3$ se observó que a una relación molar superior a [1:5] de PDDBF-Alta: Eu^{3+} respectivamente disminuye considerablemente la formación de agregados debido a que la adición del ión Eu^{3+} no favorece la estabilidad de los arreglos de los agregados por efecto estérico, así como la adición de rigidez y mayor conjugación entre cadenas representado por efectos hipsocrómicos, éste fenómeno también fue posible observarlo por fluorescencia. En adición a lo anterior se determinaron los coeficientes de extinción molar del MDDBF obteniendo un valor de 31,216 c/Eu y de 16,904 s/Eu medido a 465 nm, mientras que para el PDDBF-Alta a 465 nm se tiene de 14,843 s/Eu y de 19,548 c/Eu.

Por otra parte se observó que al adicionar $Eu(NO_3)_3$ al PDDBF-Alta éste se acompleja con los grupos carbonilo del éster de isoftalato, ya que se le atribuye al desplazamiento del pico de absorción alrededor de 1649 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo, ya que se favorece el aumento de la conjugación entre las cadenas poliméricas a consecuencia de la rigidez que se origina por la formación del complejo del ion Eu^{3+} con los grupos carbonilo presentes en el polímero.

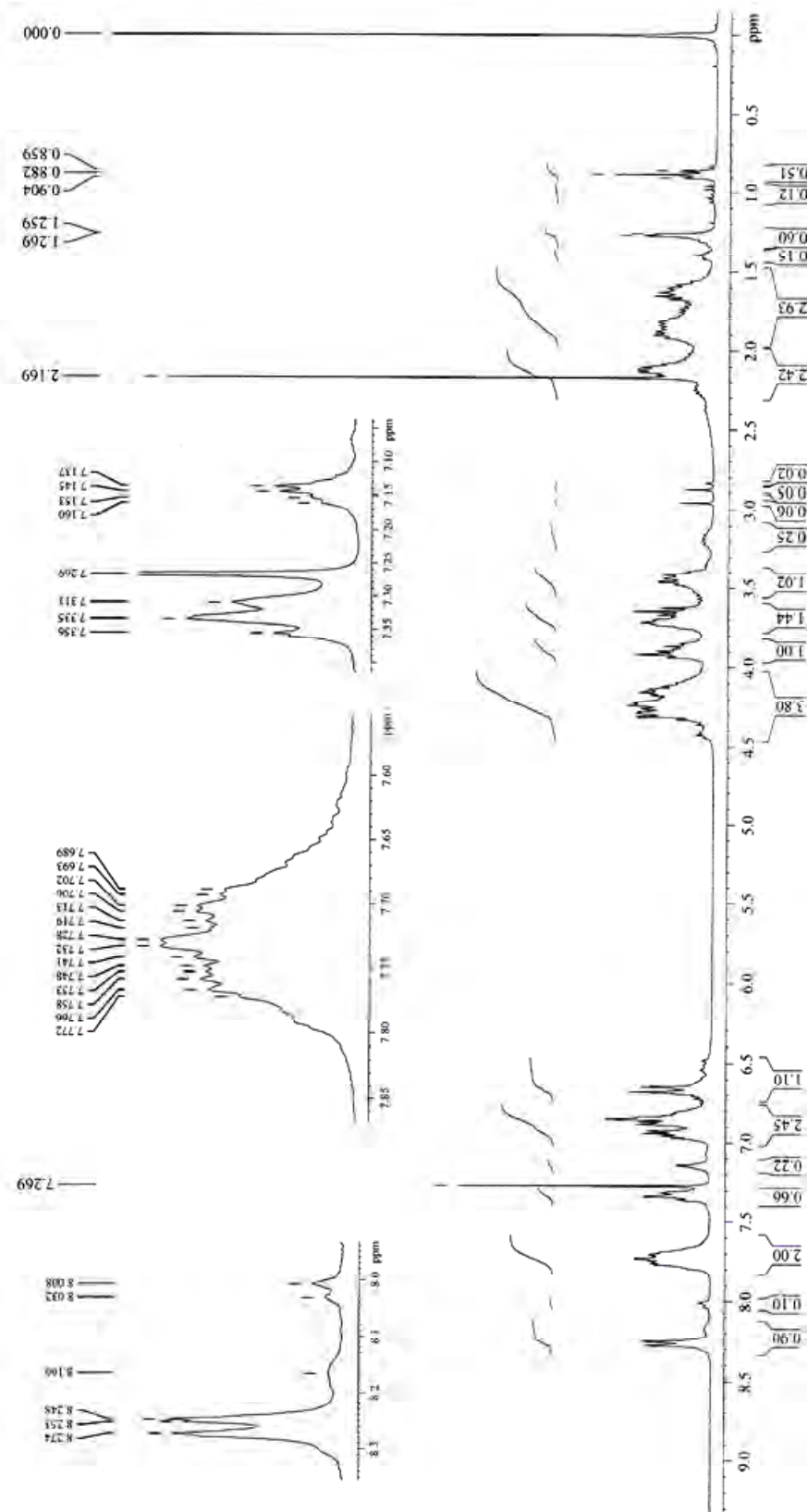
Adicionalmente, se obtuvieron películas delgadas de los polímeros de alta, media y baja a concentraciones al 10% y 30% en peso. Las películas elaboradas al 10% en peso se caracterizaron por perfilometría obteniendo espesores alrededor de 1.2 μm , en donde no se observó la formación de agregados tipo J debido a la falta de disolvente así como a la acción giratoria del spin-coating. Mientras que para las películas elaboradas al 30% se obtuvieron espesores alrededor de 3.5 μm , así también se obtuvo un valor de índice de refracción alrededor de 1.71 para el PDDBF.

Como resultado de la medición de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden (χ^3) se obtuvieron valores de $\chi^{(3)} = 3.3 \times 10^{-12}$ esu para el PDDBF-Alta sin Europio y de $\chi^{(3)} = 3.8 \times 10^{-12}$ esu con Europio lo que indica que la adición de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ no tiene influencia significativa en las propiedades ópticas no lineales sobre el polímero.

Finalmente con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas de este tipo de material se sugiere modificar el diseño molecular del polímero aumentando la conjugación en el mismo, además los colorantes derivados de fluoresceína tienen fuerte tendencia a la agregación por lo que su interacción con los disolventes es un factor importante a considerar. Además, este tipo de estructuras pueden tener potenciales respuestas relacionadas con el fenómeno de absorción de dos fotones.

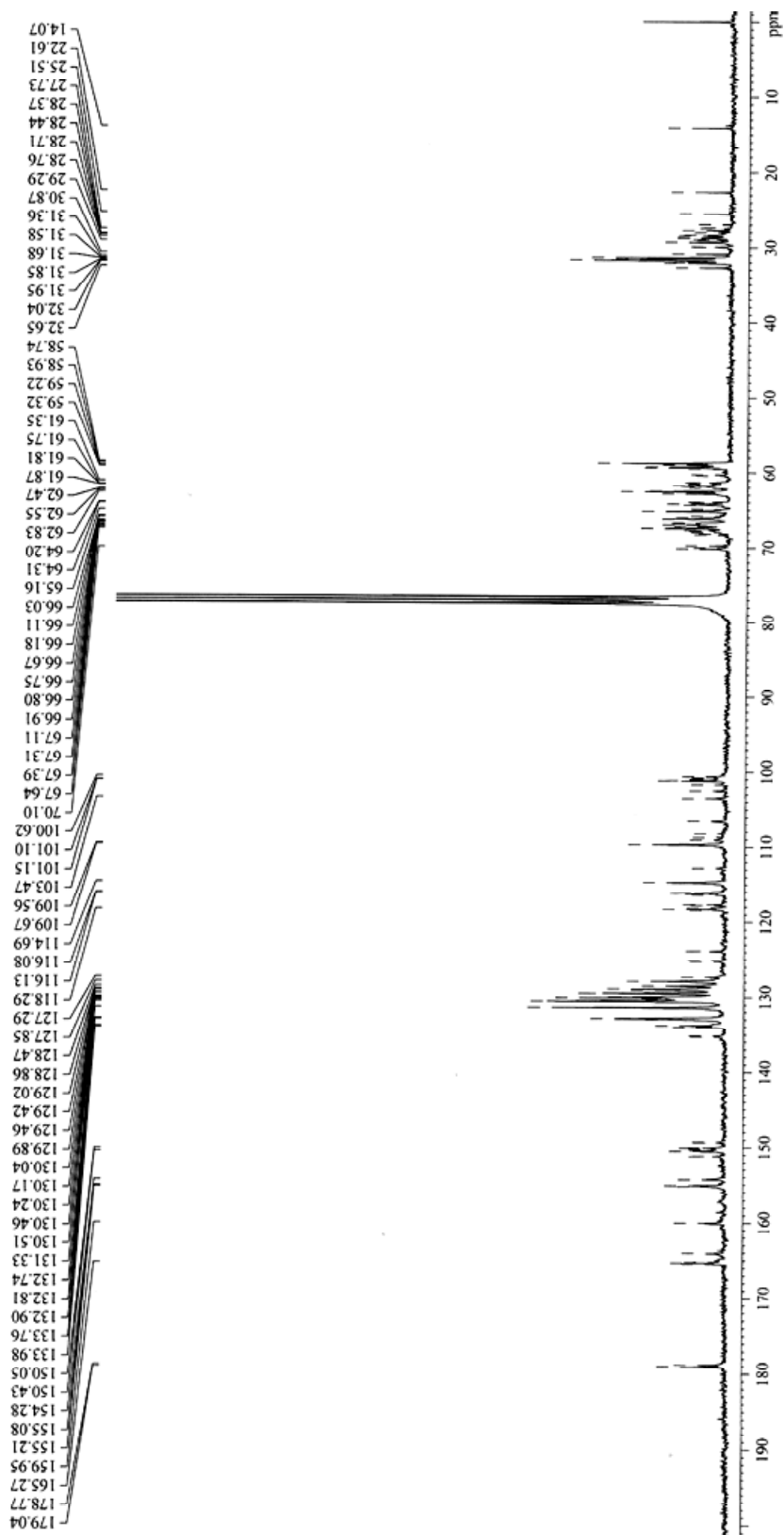
ANEXO A. Espectro de RMN-¹H del MDDBF

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM / E. Huerta
 Sec. Tec.
 Dr. T. Ogawa/ Jaquelin M.
 Clave: MDDBF
 Disolvente: CDCl₃
 Hidrogeno-1
 Bruker Avance 300 MHz (F)
 11-06-10
 No. de registro: STA-842

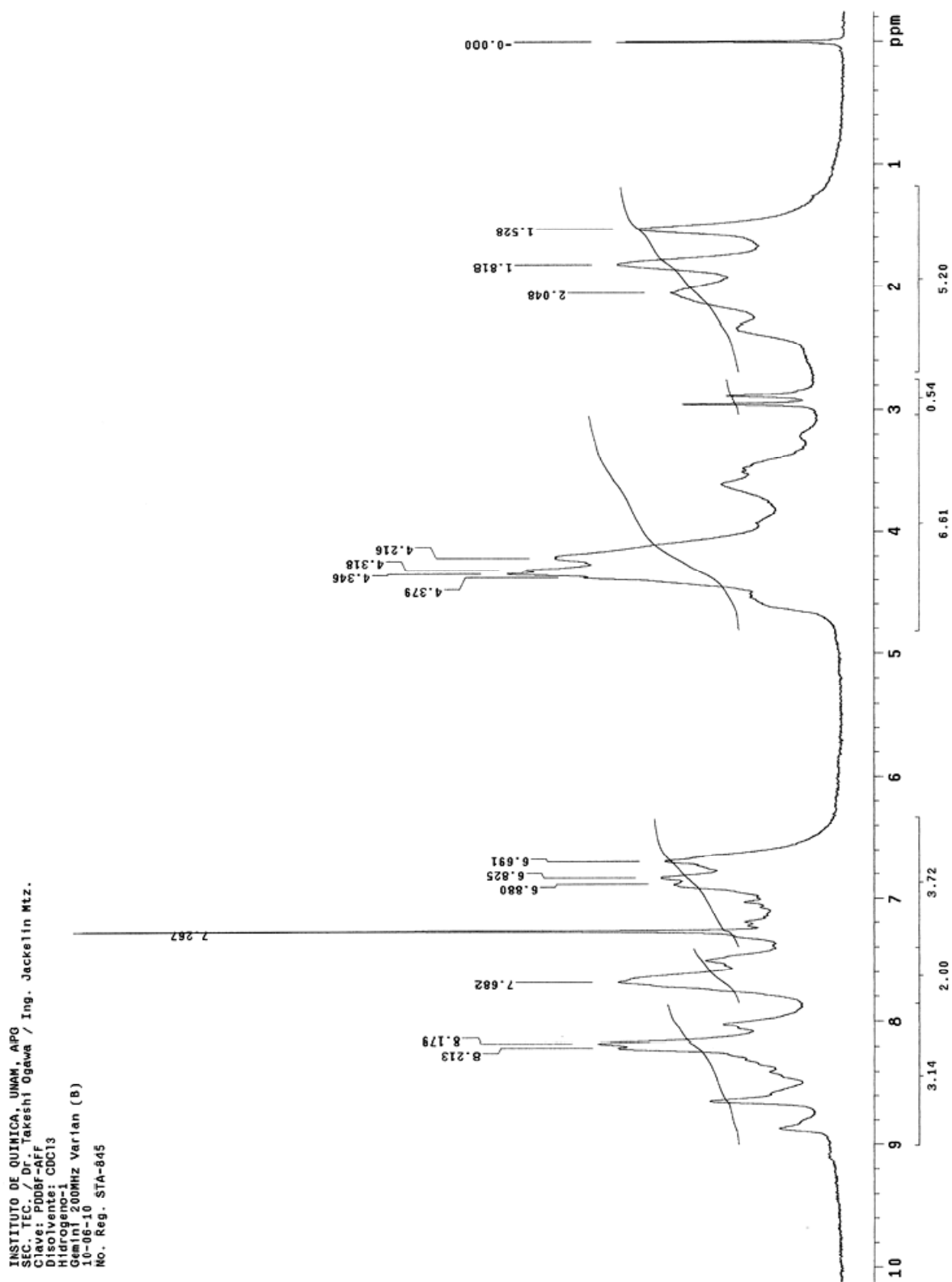


ANEXO B. Espectro de RMN-¹³C del MDDBF

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM / E. Huerta
 Sec. Tec.
 Dr. T. Ogawa/ Jaquelin M.
 Clave: MDDBF
 Disolvente: CDCl₃
 Carbono-13
 Bruker Avance 300 MHz (F)
 11-06-10
 No. de registro: STA-842



ANEXO C. Espectro de RMN-¹H del PDDBF-Alta



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nalwa H.S., Miyata S. “*Nonlinear optics of organic molecules and polymers*” Ed. CRC Press. USA. 1997.
2. Paras N. Prasad, “*Is there a role for organic materials chemistry in nonlinear optics and photonics?*” **Chem. Mater.** 1990,2,660-669.
3. Donald M. Burland “*Optical Nonlinearities in Chemistry*” **Chem. Rev.** 1994 94, 1-2.
4. De la Torre G., Sánchez L., Martín N., “*Compuestos Orgánicos con propiedades ópticas no lineales: hacia las nuevas tecnologías fotónica y fotoelectrónica*”, Anales de la Real Sociedad Española de Química, Octubre Diciembre 2002.
5. J.L.Brédas, C.Adant, P.Tackx, A. Persoons, “*Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects*”, **Chem. Rev.** 1994,94,243-278.
6. Ulrich Gubler “*Third-order nonlinear optical effects in organic materials*” Dissertation for the degree of Doctor of Natural Science, Zürich 2000.
7. S. Fomine, L. Fomina, H. Quiroz, J.M. Mendez, T. Ogawa, 1995, “*Novel p containing discrete conjugated units produced by the Heck reaction*”, **Polymer J.**, 27 (11), 1085-1093.
8. Fomine S., Pineda A., Ogawa T., Pérez R., Sotelo M., 1995, “*Novel Polymers containing fluorescein Moieties*”, **Polymer J.**, 27,7, 712-718.
9. M.A. Tlennopatchev, S. Fomine, E. Miranda, L. Fomina, T.Ogawa, 1995, “*Synthesis of polynorbornene containing fluorescein moiety*”, **Polymer J.** 27(12), 1173-1179.
10. T- Noh, T. Isoshima, S. Funase, T. Ogawa, T. Wada, H. Sasabe, 1999, “*Electroabsorption studies on fluorescein derivatives*”, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 327, 9-12.
11. L. Lin, W. Qian, C. F. Wang, Y. H. Zou, Q. Wang, H. Y. Chen, 1999, “*Investigation of third-order-nonlinearity of polybenzotriles by heterodyned femtosecond optical Kerr gate*”, **J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. (JNOPM)**, 8, 3, 419-429.
12. Wolfgang Schrof,*Stanislav Rozouvan, Edward Van Keuren, Dieter Horn, Johannes Schmitt, Gero Decher, 1998, “*Nonlinear optical properties of polyelectrolyte thin films containing gold nanoparticles investigated by wavelength dispersive femtosecond degenerate four-wave mixing (DFWM)*”, **Adv. Mater.**, 3, 4, 338-341.
13. Gerold U. Bublitz and Steven G. Boxer, 1997, “*Stark spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Materials Science*”, **Annu. Rev. Phys. Chem.**, 48, 213–242.
14. Christine Videlot-Ackermann, Takashi Isoshima, Abderrahim Yassar, 2006, “*Third-order nonlinear optical properties of oligothiophene-based thin films investigated by electroabsorption spectroscopy: Influence of conjugated chain length and electron-withdrawing substituents*”, **Synthetic Metals**, 156, 154–161.
15. M. Liess, S. Jeglinski, P. A. Lane, Z. V. Vardeny, 1997, “*A three essential states model for electroabsorption in nonluminescent π -conjugated polymers*”, **Synthetic Metals**, 84, 891-892.
16. S. Großmann, T. Weyrauch, S. Saal, W. Haase, 1998, “*Internal electrical field distribution in double layer as studied by electroabsorption*”, **Optical Materials**, 9, 236-239.
17. F. Rohlfig, D.D.C. Bradley, 1997, “*Optical non-linearity in β -carotene: new insight from electroabsorption spectroscopy*”, **Chemical Physics Letters**, 277, 406-416.
18. Ke Yang, Woohong Kim, Lian Li, Et. al., 1997, “*Dispersion of $\chi^{(3)}$ in polydiacetylene films from electroabsorption spectroscopy*”, **Optics Communications**, 144, 252-258.

19. L. Sebastian, G. Weiser, 1981, “*One-Dimensional wide energy bands in polydiacetylene revealed by electroreflectance*”, **Physical Review Letters**, 46, 47, 1156-1159.
20. Ke Yang, Dong-Wook Cheong, Sukant Tripathy, Jayant Kumar, 1997, “*Dispersions of electroabsorption susceptibilities: application to a polymeric Langmuir-Blodgett film*”, **Optics Communications**, 144, 259-264.
21. W. D. R. Joseph, N. R. Pradhan, Suneel Singh, D. Narayana Rao, “*Electroabsorption spectroscopy: A versatile tool to measure optical nonlinearities*”, **Current Science**, 86, 9, 1283-1287.
22. J.A. Coy, F.R. Steldt, I. Lahiri, *etal.*, 2000, “*Exciton electroabsorption moments and sum rules*”, **Optics Communications**, 176, 17–29.
23. S. Saal, W. Haase, 1997, “*Relaxation phenomena in polymeric guest-host systems studied by Stark spectroscopy (electroabsorption)*”, **Chemical Physics Letters**, 278 (1997) 127-132.
24. Erko Jalviste, Nobuhiro Ohta, 2007, “*Theoretical foundation of electroabsorption spectroscopy: Self-contained derivation of the basic equations with the direction cosine method and the Euler angle method*”, **J. Photochem. Photobiol. Photochem. Rev.**, 8, 30–46.
25. Christine Vidélot-Ackermann, Takashi Isoshima, Abderrahim Yassar, *et. al.*, 2006, “*Organic thin films based on a dicyanovinyl-quaterthiophene: Influence of electrode configuration on third-order nonlinear optical properties measured by electroabsorption spectroscopy*”, **Applied Surface Science**, 253, 1517–1521.
26. Bruce S. Brunshwig, Carol Creutz, Norman Sutin, 1998, “*Electroabsorption spectroscopy of charge transfer states of transition metal complexes*”, **Coordination Chemistry Reviews**, 177, 61-79.
27. Gómez Sosa, Gustavo, 2005, “*Propiedades ópticas no lineales de 2o orden de polímeros diacetilénicos con colorantes polares por espectroscopia de electroabsorción (EAS)*”, **Tesis Mtro. C. Ing. Mat.** UNAM. Inst. Inv. Mat. P.p. 13.
28. Jean-Marie André, Joseph Delhalle “*Quantum chemistry and molecular engineering of oligomeric and polymeric materials for optoelectronics*”, **Chem. Rev.** 1991, 91, 843 -865.
29. Guang S.He, Loon-Seng Tan, Qingdong Zheng and Paras N. Prasad, “*Multiphoton absorbing materials: Molecular designs, characterizations and applications*”, **Chem. Rev.** 2008, 108, 1245-1330.
30. Santanu Basu “*A review of nonlinear optical organic materials*” **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** 1984, 23, 183-186
31. Sangjoon Hahn, Dongho Kim, 1999 “*Nonlinear optical properties of the linear quadrupolar molecule: structure-function relationship based on a three-state model*”, **J. Phys. Chem. B**, 103, 8221-8229.
32. Robert L. Nelson, Robert W. Boyd, 1999, “*Enhanced third-order nonlinear optical response of photonic bandgap materials*”, **J. Mod. Opt.** 46, 7, 1061-1069.
33. San-Hui Chi, Joel M. Hales, Canek Fuentes-Hernandez, Shuo-Yen Tseng, Jian-Yang Cho, Susan A. Odom, Qing Zhang, Stephen Barlow, Richard R. Schrock, Seth R. Marder, Bernard Kippelen, Joseph W. Perry, 2008, “*Thick optical-quality films of substituted polyacetylenes with large, ultrafast third-order nonlinearities and application to image correlation*”, **Adv. Mater.**, 20, 3199-3203.

34. Thomas Bjornholm, Daniel R. Greve, Tommy Geisier, Jan C. Petersen, Manikandan Jayaraman, and Richard D. McCullough, 1996, "Third-Harmonic Generation from Regio-regular and Regio-irregular Poly(3 dodecylthiophenes). Dependence of $x^{(3)}$ on Conjugation Length", *Adv. Mater.* **8**, 11, 920-923.
35. Qusay Mohammed Ali Hassan, 2007, "Characterization and optical limiting effect of xanthenes dye-based side chain poly (methacrylate) films", *Mod. Phys. Lett. B*, **21**, 27, 1869-1877.
36. Periyayya Uthirakumar, Chang-Hee Hong, Eun-Kyung Suh, Youn-Sik Lee, 2007, "Yellow light-emitting polymer bearing fluorescein dye units: Photophysical property and application as luminescence converter of a hybrid LED" *React. Funct. Polym.*, **67**, 341-347.
37. Ji-Young Jin, Hyung-Gu Kim, Chang-Hee Hong, 2007, "White light emission from a blue LED, combined with a sodium salt of fluorescein dye", *Synthetic Metals*, **157**, 138-141.
38. Lingzhi Wang, Yaofeng Shao, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo, 2006, "Study on the fluorescence properties of fluorescein dye incorporated into SBA-15", *Optical Materials*, **28**, 1232-1234.
39. Rik R. Tykwinski, Ulrich Gubler, Rainer E. Martin, François Diederich, Christian Bosshard, Peter Gunter, 1998, "Structure-Property Relationships in Third-Order Nonlinear Optical Chromophores", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4451-4465.
40. U. Gubler, S. Concilio, Ch. Bosshard, I. Biaggio, P. Günter, R. E. Martin, M. J. Edelmann, J. A. Wytko, F. Diederich, 2002 "Third-order nonlinear optical properties of in-backbone substituted conjugated polymers" *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 13, 2322-2324.
41. A. S. Kutsenko, S.M. Maloletov, O. M. Burin, V.I. Volkov, A.A. Borshch M.S. Brodyn, 2001, "Third-Order nonlinear optical response of a new linear polymer with 4-Aminoazobenzene", *Nonlinear Opt. Phys. Mater. (JNOPM)*, **10**, 3, 311-327.
42. Hong Ma, Sen Liu, Jingdong Luo, S. Suresh, Lu Liu, Seok Ho Kang, Marnie Haller, Takafumi Sassa, Larry R. Dalton, Alex K.Y. Jen, 2002, "Highly efficient and thermally stable electro-optical dendrimers for photonics" *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 9, 565-574.
43. Sara Eisler, Aaron D. Slepko, Erin Elliott, Thanh Luu, Robert McDonald, Frank A. Hegmann, Rik R. Tykwinski, 2005, "Polynes as a Model for Carbyne: Synthesis, Physical Properties, and Nonlinear Optical Response", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8, 2666-2676.
44. Rachel L. Roberts, Torsten Schwich, T. Christopher Corkery, Marie P. Cifuentes, Katy A. Green, Julian D. Farmer, Paul J. Low, Todd B. Marder, Marek Samoc, Mark G. Humphrey, 2009, "Organometallic Complexes for Nonlinear Optics. Dispersion of the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Triphenylamine-Cored Alkynylruthenium Dendrimers", *Adv. Mater.*, **21**, 2318-2322.
45. Kazuya Ogawa, Tieqiao Zhang, Keitaro Yoshihara and Yoshiaki Kobuke, 2002 "Large Third-Order Optical Nonlinearity of Self-Assembled Porphyrin Oligomers", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1, 22-23.
46. Bweh Esembeson, Michelle L. Scimeca, Tsuyoshi Michinobu, François Diederich, Ivan Biaggio, 2008, "A High-Optical Quality Supramolecular Assembly for Third-Order Integrated Nonlinear Optics", *Adv. Mater.*, **20**, 4584-4587.
47. Dequan Xiao, Felipe A. Bulat, Weitao Yang, David N. Beratan, 2008, "A Donor-Nanotube Paradigm for Nonlinear Optical Materials", *Nano Lett.*, **8**, 9, 2814-2818.

48. Kentaro Okuma, Akiko Nojima, Nahoko Matsunaga, Kosei Shioji, 2009, "Reaction of Benzyne with Salicylaldehydes: General Synthesis of Xanthenes, Xanthonenes, and Xanthols", *Org. Lett.*, 11 (1), 169-171.
49. Douglas Magdel, Gail E. Rojas, Paul G. Seybold, 1999, "Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes", *Photochemistry and Photobiology*, 70(5), 737-744
50. Orndorff W. R., Hemmer A. J., 1927, "Fluorescein and some of its derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 49(5), 1272-1280.
51. Shi Jianmin, Zhang Xianping, Neckers Douglas C., 1992, "Xanthenes: Fluorone Derivatives", *J. Org. Chem.*, 57, 16, 4418-4421.
52. M.V. Encinas, A.M. Rufs, S.G. Bertolotti, C.M. Previtali, 2009, "Xanthene dyes/amine as photoinitiators of radical polymerization: A comparative and photochemical study in aqueous medium", *Polymer*, 50, 2762-2767.
53. Sandholzer M., Lex A., Trimmel G., Et. Al. 2007, "Xanthene dye functionalized norbornenes for the use in ring opening metathesis polymerization", *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 45, 7, 1336-1348.
54. Mchedlov-Petrossyan Nikolay O., Kukhtik Valentina I., Bezugliy Vasiliy D., 2003, "Dissociation, tautomerism and electroreduction of xanthene and sulfonephthalein dyes in N,N-dimethylformamide and other solvents", *J. Phys. Org. Chem.*, 16: 380-397.
55. Zhihong Liu, Shuyu Gao, Tianlu Chen, 2005, "Fluorescein-Formaldehyde Oligomeric pH indicator: facile synthesis, characterization and potential application", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 43, 3447-3453.
56. N.Kh.Ibrayev, D.Zh.Satybaldina, A.M. Zhunusbekov, 2001, "Migration of the electronic excitation energy in Langmuir-Blodgett films of xanthenes dyes", *I. J. Mod. Phys.B.*, 15, 28, 29, 30, 3948-3951.
57. Regien G. Stomphorst, Gert van derZwan, et al., 2001, "Spectroscopic Study of Erythrosin B in PVA Films", *J. Phys. Chem. A*, 105, 4235-4240.
58. I. López Arbeloa, 1982, "Fluorescence self-quenching of halofluorescein dyes", *J. Photochem.*, 18, 161-168.
59. M.A. Gerasimova, A.G. Sizykh, E.A. Slyusareva, 2009, "The role of energy transfer in bioluminescence quenching by xanthene dyes", *J. Photochem. Photobiol.B: Biol.*, 97, 3, 117-122.
60. Ding-Xi Cheng, Shao-Hua Wang, Wen-Jie Liu, 2006, "Studies on the spectra of 4,5-Dibromofluorescein with proteins and its analytical application", *J. Chin. Chem. Soc.* 53, 707-712.
61. *Pennsylvania Green Fluorophore: A Hybrid of Oregon Green and Tokyo Green for the Construction of Hydrophobic and pH-Insensitive Molecular Probes*", *Org. Lett.*, 8 (4), 581-584.
62. Franciszek Scigalski, Jerzy Pa, czkowski, 2005, "Photoinitiating Free-Radical Polymerization Electron-Transfer Pairs Applying Amino Acids and Sulfur-Containing Amino Acids as Electron Donors", *J. Appl. Polymer Sci.*, 97, 358-365.
63. Kim Dongkwan, Scranton Alec B., Stansbury Jeffrey W., 2009, "Analysis of Association Constant for Ground-State Dye-Electron Acceptor Complex of Photoinitiator Systems and

- the Association Constant Effect on the Kinetics of Visible-Light-Induced Polymerizations*”, **J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.** 47, 5, 1429-1439.
64. M. Talhavini, T.D.Z. Atvars, 1999, “*Photostability of xanthene molecules trapped in poly(vinyl alcohol) (PVA) matrices*”, **J. Photochem. Photobiol., A: Chem.**, 120,141-149.
65. Xiaolin Guan, Zhixing Su, 2008, “*Synthesis and characterization of fluorescent starch using fluorescein as fluorophore: potential polymeric temperature/pH indicators*” **Polym. Adv. Technol;** 19, 385–392
66. Roberts Kenny S., Sampson Nicole S., 2004, “*A Facile Synthetic Method to Prepare Fluorescently Labeled ROMP Polymers*”, **Org. Lett.**, 6 (19), 3253-3255.
67. Xiaolin Guan, Xinyu Liu, Zhixing Su, Peng Liu, 2006, “*The preparation and photophysical behaviors of temperature/pH-sensitive polymer materials bearing fluorescein*”, **React. Funct. Polym.** (66), 1227-1239
68. Tasuku Ueno, Yasuteru Urano, Ken-ichi Setsukinai, 2004, “*Rational Principles for Modulating Fluorescence Properties of Fluorescein*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 126 (43), 14079-14085.
69. William D. Horrocks, Jr., James P. Bolender, Wendy D. Smith, Ronald M. Supkowski, 1997, “*Photosensitized Near Infrared Luminescence of Ytterbium(III) in Proteins and Complexes Occurs via an Internal Redox Process*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 119, 5972-5973.
70. Hasegawa Yasuchika, Wada Yuji, Yanagida Shozo, 2004, “*Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications*”, **J. Photochem. Photobiol. C**, 5, 183-202.
71. R. Shyni, S. Biju, M. L. P. Reddy, Et. Al., 2007, “*Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Homodinuclear Lanthanide Xanthene-9-carboxylates*”, **Inorg. Chem.**, 46, 11025-11030.
72. Binnemans Koen, 2009, “*Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials*”, **Chem. Rev.**, 109, 4283–4374
73. Martinus H.V. Wefts, Johannes W. Hofstraat , Et. Al., 1997, “*Fluorescein and eosin as sensitizing chromophores in near-infrared luminescent ytterbium(III), neodymium(III) erbium(III) chelates*”, **Chem. Phys. Lett.**, 276, 196-201.
74. S. Lis, M. Elbanowski*, B. M. akowska, Z. Hnatejko, 2002, “*Energy transfer in solution of lanthanide complexes*”, **J. Photochem. Photobiol. A**, 150, 233-247.
75. P. Escribano, B. Julián-López, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, B. Viana, C. Sanchez, 2008, “*Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic–inorganic materials*”, **Journal of Materials Chemistry** , 18, 23–40.
76. S. Lis, M. Elbanowski, B. M. akowska, Z. Hnatejko, 2002, “*Energy transfer in solution of lanthanide complexes*”, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 150, 233–247.
77. Selvin Paul R., Et. Al., 1997, “*Luminescent lanthanide chelates and methods of use*, **USA. Pat.** 5,622,821.
78. Cruz Carlos A., Emslie David J. H., Harrington Laura E., Britten James F., 2008, “*Single and Double Alkyl Abstraction from a Bis(anilido)xanthenes Thorium(IV) Dibenzyl Complex: Isolation of an Organothorium Cation and a Thorium Dication*”, **Organometallics Comm.**, 27, 15–17.
79. Brittain Harry G., 1987, “*Submicrogram Determination of Lanthanides through Quenching of Calcein Blue Fluorescence*”, **Anal. Chem.**, 59, 1122-1125.

80. Kido Junji, Okamoto Yoshi, 2002, “*Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials*”, **Chem. Rev.**, 102, 2357-2368.
81. Xiaojun Gua, Dongfeng Xue, Henryk Ratajczak, 2008, “*Crystal engineering of lanthanide–transition-metal coordination polymers*”, **J. Macrom. Struct.**, 887, 56-66.
82. Ben-Sheng Li, Jing Zhang Shi-Bi Fang, 1994, “*Fluorescence Properties of Polyacrylic Acid Derivative-Eu Ion-Low Molecular Ligand Complexes*”, **Polymer Adv. Tech.**, 7, 108-111.
83. Martinus H. V. Werts, Marcel A. Duin, Et.Al., 1999, “*Bathochromicity of Michler’s ketone upon coordination with lanthanide(iii) β -diketonates enables efficient sensitisation of Eu³⁺ for luminescence under visible light excitation*”, **Chem. Commun.**, 799–800.
84. Montgomery, Craig P., Murray, Benjamin S., New, Elizabeth J., Et.Al. 2009, “*Cell-Penetrating Metal Complex Optical Probes: Targeted and Responsive Systems Based on Lanthanide Luminescence*”, **Accounts of Chemical Research**, 42, 7, 925-937.
85. Galaup Chantal, Carrie Marie-Christine, Et. Al., 1998, “*Eu(III) Complex of a Macrocyclic Ligand derived from 2,2'-Bipyridine and Iminodiacetic Acid: Synthesis, Luminescence and Phosphate Diester Transesterification Properties*”, **Tetrahedron Letters**, 39, 1573-1576.
86. O.L. Malta, 1997, “*Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach*”, **Journal of Luminescence**, 71, 229-236.
87. Martinus H. V. Werts, Jan W. Verhoeven, Johannes W. Hofstraat, 2000, “*Efficient visible light sensitisation of water-soluble near-infrared luminescent lanthanide complexes*”, **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, 433–439.
88. Ben-sheng Li, Jing Zhang, Shi-bi Fang, 1996, “*Fluorescence properties of Eu³⁺ polyacrylic acid derivative and its bimetallic complexes*”, **J. Photochem. Photobiol. A**, 99, 121-125.
89. Hong-Guo Liu, Xu-Sheng Fenc, Kiwan Jang, 2007, “*Influences of compositions and ligands on photoluminescent properties of Eu(III) ions in composite europium complex/PMMA systems*”, **Journal of Luminescence**, 127, 307–315.
90. Chenxia Dua , Yan Xu, Lin Ma, Wenlian Li, 1998, “*Synthesis and fluorescent properties of europium–polymer complexes containing naphthoate ligand*”, **J. Alloys Comp.**, 265, 81-86
91. S. Moynihan a, R. Van Deun b, K. Binnemans b, G. Redmond, 2007, “*Optical properties of planar polymer waveguides doped with organo-lanthanide complexes*”, **Optical Materials**, 29, 1821–1830.
92. R. Sosa F., M. Flores H., R. Rodriguez T. , A. Muñoz F., 2003, “*Optical properties and Judd-Ofelt intensity parameters of Eu³⁺ in PMMA: PAAc copolymer samples*”, **Rev.Mex. Fís.**, 49 (6), 519-524.
93. Terashima Kentaro, Tamura Suguru, Et. Al., 1997, “*Structure and Nonlinear Optical Properties of Lanthanide Borate Glasses*”, **J. Am. Ceram. Soc.**, 80 (11), 2903–909.
94. Bidault Sébastien, Viau Lydie, Maury Olivier, Brasselet Sophie, Et. al., 2006, “*Optically Tunable Nonlinearities in Polymers Based on Photoisomerizable Metal-Based Coordination Complexes*”, **Adv. Funct. Mater.**, 16, 2252–2262.
95. Wostyn Kurt, Binnemans Koen, Clays Koen, Persoons André, 2001, “*Molecular First Hyperpolarizability Data for Lanthanate Complexes Containing the Hemicyanine Chromophore*”, **J. Phys. Chem. B**, 105, 5169-5173

96. Wang, K.Z., Jiang W. Huang, C.H. et. Al., 1994, “*Second Harmonic Generation from monolayers of rare earth complexes $Et_2NC_6H_4CH=CHC_5H_4NC_{16}H_{33}Ln(TTA)_4$* ”, **Chem. Lett.**, 1994, 1761-1764.
97. Migalska-Zalas, J. Luc, B. Sahraoui, I.V. Kityk, 2006, “*Kinetics of third-order nonlinear optical susceptibilities in alkynyl ruthenium complexes*”, **Optical Materials**, 28, 1147–1151.
98. K.P. Unnikrishnan, Jayan Thomas¹, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, 2002, “*Third order nonlinear optical studies in europium naphthalocyanine using degenerate four wave mixing and Z-scan*”. **Optics Communications**, 204 385–390
99. Nicolas Tancrez, Christophe Feuvrie, Isabelle Ledoux, Et. Al., 2005, “*Lanthanide Complexes for Second Order Nonlinear Optics: Evidence for the Direct Contribution of f Electrons to the Quadratic Hyperpolarizability*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 127, 13474-13475.
100. Henry G. Giesber, John Ballato, William T. Pennington, Joseph W. Kolis, 2003, “*Synthesis and characterization of optically nonlinear and light emitting lanthanide borates*”, **Information Sciences**, 149, 61–68.
101. L. H. Gao, K. Z. Wang, C. H. Huang, Et. Al., 1995, “*Second-Order Nonlinear Optical Langmuir-Blodgett Films Based on a Series of Azo Rare-Earth Coordination Compounds*”, **Chem. Mater.**, 7, 6, 1047-1049.
102. G. S. Maciel, K.-S. Kim, S.-J. Chung, J. Swiatkiewicz, G. S. He, P. N. Prasad, 2001, “*Linear and Nonlinear Optical Properties of an Erbium Two-Photon Dye Salt*”, **J. Phys. Chem. B**, 105, 3155-3157.
103. Wang Ying, Xie Xinbing, Goodson Theodore, 2005, “*Enhanced Third-Order Nonlinear Optical Properties in Dendrimer Metal Nanocomposites*”, **Nano Lett.**, 5 (12), 2379-2384.
104. Jing Lv, Li Jiang, Cuihong Li, Et. Al., 2008, “*Large Third-Order Optical Nonlinear Effects of Gold Nanoparticles with Unusual Fluorescence Enhancement*”, **Langmuir**, 24, 8297-8302.
105. M. Talhavini, W. Corradini, T.D.Z. Atvars, 2001, “*The role of the triplet state on the photobleaching processes of xanthenes dyes in a poly(vinyl alcohol) matrix*”, **J. Photochem. Photobiol. A**, 139, 187–197
106. Driesen Kris, Van Deun Rik, Goorller-Walrand Christiane, Binnemans Koen, 2004, “*Near-Infrared Luminescence of Lanthanide Calcein and Lanthanide Dipicolinate Complexes Doped into a Silica-PEG Hybrid Material*”, **Chem. Mater.**, 16, 1531-1535.
107. M.A. Gerasimova, A.G. Sizykh, E.A. Slyusareva, “*The role of energy transfer in bioluminescence quenching by xanthene dyes*”, **J. Photochem. Photobiol. B**, **Accepted Manuscript**.
108. R. McNeill, D.E. Weiss, 1959, “*A xanthene polymer with semiconducting properties*” *manuscrito*, **Division of physical chemistry**.
109. Lakowicz, Joseph R., 2006, “*Principles of fluorescence spectroscopy*”, 3a. Ed., Singapore, **Springer**, Cap.1-3.
110. Amaresh Mishra, Rajani K. Behera, Pradipta K. Behera, Et.Al. 2000, “*Cyanines during the 1990s: A Review*”, **Chem. Rev.**, 100, 1973-2011.
111. Moebius, 1989, “*Sheibe aggregates*”, *Encyclopedia of Non-Linear Sciences*, 1.
112. V I Yuzhakov, 1992, “*Aggregation of dye molecules and its influence on the spectral luminescent properties of solutions*”, **Russian Chemical Reviews**, 61, 6.

113. M. Kasha, H.R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *The exciton model in molecular spectroscopy*, 1965, Institute of Molecular Biophysics and Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, Florida
114. Alexander Eisfeld, John S. Briggs, 2002, "The J-band of organic dyes: lineshape and coherence length", *Chemical Physics*, 281, 61–70.
115. F. Meinardi, M. Cerminara, A. Sassella, R. Bonifacio, R. Tubino, 2003, "Superradiance in Molecular H Aggregates", *Physical Review Letters*, 91,24, 247401(1-4).
116. A. Eisfeld, J.S. Briggs, 2006 "The J- and H-bands of organic dye aggregates", *Chemical Physics*, 324, 376–384.
117. Swati De, Susmita Das, Agnishwar Girigoswami, 2005, "Environmental effects on the aggregation of some xanthene dyes used in lasers", *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 1821–1833
118. W. West and Sandra Pearce, 1965, "The Dimeric State of Cyanine Dyes", *J. Physical Chemistry*, 6, 69, 1894-1903.
119. Antonina D. Grishina, Larisa Ya. Pereshivko, Aleksey R. Tameev, 2004, "Fast photorefractive polymer composites based on nanocrystalline J-aggregates of the cyanine dyes", *Synthetic Metals*, 144, 113–120
120. Hiroshi Yao, Kaori Domoto, Takeshi Isohashi, Keisaku Kimura, 2005, "In Situ Detection of Birefringent Mesoscopic H and J Aggregates of Thiocarbocyanine Dye in Solution", *Langmuir*, 21, 1067-1073
121. Lyong Sun Pu, 2002, "Femtosecond optical switches by squarylium dye J-aggregates films", *Optical Materials*, 21, 489–493.
122. Arri Priimagi, Stefano Cattaneo, Robin H. A. Ras, et.al., 2005, "Polymer-Dye Complexes: A Facile Method for High Doping Level and Aggregation Control of Dye Molecules", *Chem. Mater*, 17, 5798-5802.
123. Periyayya Uthirakumara, Eun-Kyung Suhb, Chang-Hee Hongb, Youn-Sik Lee, 2005, "Synthesis and characterization of polyesters containing fluorescein dye units", *Polymer*, 46, 4640–4646.
124. Billmeyer, F.W. "Ciencia de los polímeros" **Reverté**, Barcelona 1975.