

58  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE POLIMEROS QUE CONTIENEN  
GRUPO AZOMETINO.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**ALBERTO GARCIA CONCHA**



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

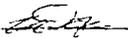
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

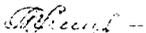
Jurado asignado según el tema:

Presidente :	Prof. Jaime Medina Oropeza
Vocal :	Prof. Victor Manuel Castaño Meneses
Secretario :	Prof. Takeshi Ogawa Murata
1er. Suplente :	Prof. Modesto Javier Cruz Gomez
2do. Suplente :	Prof. Gustavo Guevara Soto

Sitio donde se desarrolló el tema

Instituto de Investigaciones en Materiales U. N. A. M

  
-----  
Dr. Takeshi Ogawa Murata  
Asesor del Tema

  
-----  
Dra. Lioudmila Fomina  
Supervisor Tecnico

  
-----  
Alberto Garcia Concha  
Sustentante

## DEDICATORIAS

A la vida

**A mi madre:** Nora Rocío Concha Mendoza, por el cariño brindado durante toda mi vida, así como la motivación para realizar mi tesis.

**A mi padre:** Alberto García Gómez, por el apoyo y sostén en todo momento y en cualquier circunstancia.

**A mis hermanos:** Nora Rocío García Concha, Oscar García Concha, por el apoyo brindado.

**A mi familia:** Porque sigamos unidos. Abuelita, tíos, primos.

**A mis amigos:** Guero, Carlo, Mario, Juan, Camilo, Jaime.

**y a todos mis compañeros de la Facultad de Química**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser la institución más noble en la formación de profesionistas.

Al Instituto de Investigaciones en materiales por el uso de sus instalaciones de primer nivel.

Al Dr. Takeshi Ogawa por su invaluable aportación de conocimientos, así como la dirección de la tesis.

Dra. Liudmila Fomina por su apoyo y paciencia en el desarrollo experimental de este trabajo.

Dr. Sergei Fomine por sus valiosas observaciones y conocimientos brindados en el desarrollo de este trabajo.

Q. Miguel Angel Canseco Martínez por la asistencia técnica y colaboración en las técnicas de ultravioleta/visible, Análisis Termogravimétrico y Calorimetría diferencial de Barrido.

Dr. Mikhail Tienkopachev por su apoyo en la discusión de resultados.

Ing. Alfredo Maciel Cerda por facilitar el uso de su sistema de computo para la elaboración de la tesis.

Tec. Luis Fernando Pérez por su asistencia técnica en la digitalización de imágenes.

C. Roberto Pérez Cisneros por su colaboración en el diseño del trabajo de tesis.

A las personas que colaboraron en la realización del trabajo de tesis:

Roberto Olea Pérez, Ricardo Espinoza Márquez, Vero y Paty.

Agradezco A DGAPA por la beca de tesis de licenciatura otorgada con el proyecto de investigación IN-102295.

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. ÓPTICA NO LINEAL (NLO)</b>	<b>3</b>
TEORÍA DE LA ÓPTICA NO LINEAL	4
TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN ÓPTICA NO LINEAL	8
<b>CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS Y COPOLIMERIZACIÓN</b>	<b>11</b>
POLÍMEROS	11
CRISTALINIDAD	14
COPOLIMERIZACIÓN	14
<b>CAPÍTULO 3. POLÍMEROS CONJUGADOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE TERCER ORDEN</b>	<b>16</b>
FACTORES QUE AFECTAN LA SUSCEPTIBILIDAD ÓPTICA NO LINEAL DE TERCER ORDEN	17
COMPARACIÓN DE POLÍMEROS CONJUGADOS CON OTROS MATERIALES ORGÁNICOS	17
<b>CAPÍTULO 4. REACCIONES UTILIZADAS EN LA SÍNTESIS</b>	<b>18</b>
REACCIÓN DE HECK VIA ETINILTRIMETILSILANO	18
SÍNTESIS DE DIACETILENOS VIA ACOPLAMIENTO OXIDATIVO	19
PROTECCIÓN DEL GRUPO CARBONILO	20
SÍNTESIS DE TIOFENOS	21
POLICONDENSACIÓN Y NITROGENO COMO NUCLEÓFILO EN LA FORMACIÓN DEL ENLACE AZOMETINO	22

<b><i>CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS</i></b>	<b>24</b>
SOLUBILIDAD	24
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	24
ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	25
RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO (RSE)	26
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA(Uv)/VISIBLE	26
CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)	27
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	27
<b><i>CAPÍTULO 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL</i></b>	<b>28</b>
<b><i>CAPITULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i></b>	<b>43</b>
CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS	43
CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	45
ESPECTROS Y TÉRMOGRAMAS	48
<b><i>CONCLUSIONES</i></b>	<b>97</b>
<b><i>BIBLIOGRAFIA</i></b>	<b>98</b>

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha puesto mucho interés en la síntesis de nuevos materiales orgánicos poliméricos para aplicación en óptica no lineal. Ya que el fenómeno de óptica no lineal tiene gran importancia en el desarrollo en equipos optoelectrónicos y fotónicos<sup>(1)</sup>.

Tales equipos han sido utilizados en el procesamiento de información, la alta velocidad en el procesamiento de información es esencial en numerosas tecnologías tales como los sistemas de computación y telecomunicaciones; con lo que respecta a telecomunicaciones se predice que en el futuro la función de respuesta fotónica operarán 10.000 canales produciendo una combinación bit-rapidez de 1 terabit/s o  $10^{12}$  bit/s. En contraste con la respuesta electrónica, la cual maneja combinaciones bit-rapidez menor que  $15 \times 10^9$  bit/s.

Las propiedades ópticas no lineales son una prueba sensitiva de la estructura electrónica y estado sólido de los polímeros orgánicos, y como consecuencia encontrando varias aplicaciones que ya han sido mencionadas con anterioridad. Los polímeros aromáticos presentan una fuerte deslocalización en su sistema electrónico  $\pi$ , presentando grandes efectos en óptica no lineal. Con frecuencia considerablemente más grandes que los materiales dieléctricos y semiconductores inorgánicos más comunes (fosfato deuterado de potasio, Niobato de litio Titanato de bario). Permitiendo así, la fabricación de películas delgadas, las cuales tienen enormes ventajas tanto funcionales como en cuestión de costos en la producción de circuitos electrónicos integrados.

La óptica no lineal se relaciona con las interacciones de campos electromagnéticos en varios medios para producir nuevos campos alterados en fase, frecuencia, amplitud u otras características de propagación de los campos incidentes. El medio en el cual estos efectos ocurren son propios del material en estudio, así como de sus propiedades adjuntas (estabilidad, fácil preparación, compatibilidad con métodos de procesamiento microelectrónico, adhesión, propiedades mecánicas, etc.), y sus propiedades ópticas no lineales las cuales determinarán finalmente su utilidad tecnológica<sup>(2)</sup>.

Por otra parte, los polímeros con electrones  $\pi$  altamente conjugados son materiales con interesantes propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Sin embargo, el problema de muchos de estos polímeros es que son muy rígidos o cristalinos, por lo que son muy poco solubles y tienen altos puntos de fusión; dificultando el procesamiento de películas delgadas con alta calidad óptica, así como de la caracterización del mismo.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo será sintetizar nuevos poliazometinos aromáticos con electrones  $\pi$  altamente conjugados, que presenten propiedades ópticas no lineales de tercer orden. Ya que se ha reportado una gran variedad de polímeros conjugados en la que se incluyen poliacetilenos, polidiacetilenos, politiofenos, poliazometinos y polifenilvinileno; los cuales presentan una alta susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden.

Con respecto al problema de rigidez o cristalinidad, se sintetizarán nuevos polímeros conjugados amorfos lo cual permitirá el fácil procesamiento de películas delgadas con alta calidad óptica. Esto se logrará con la introducción del grupo trifenilmétilo el cual aumenta la solubilidad de los polímeros conjugados, ya que tal grupo inhibe la cristalización. Logrando así la caracterización de los polímeros (UV/visible,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, IR, TGA, DSC).

## CAPÍTULO 1

### ÓPTICA NO LINEAL (NLO)

El descubrimiento y desarrollo de la óptica no lineal fueron posible hasta la invención del laser. La óptica se encarga de la interacción de la luz con la materia, en la naturaleza esta interacción se da a intensidades de luz relativamente bajas; y por lo tanto las propiedades ópticas de los materiales son muy independientes de la intensidad de la iluminación

Ahora, si las ondas de luz son capaces de penetrar y pasar a través del material esto ocurre sin ninguna interacción entre las ondas. Estas propiedades ópticas de la materia son familiares a través de nuestro sentido de la vista. Sin embargo, si la iluminación es suficientemente intensa, las propiedades ópticas comienzan a depender de la intensidad y otras características de la luz

El campo electromagnético de luz al pasar a través del material interactúa con las cargas inherentes del mismo ocasionando que el haz original sufra una alteración en fase, frecuencia, amplitud o polarización. El estudio de tales interacciones es el campo de la óptica no lineal y describe las desviaciones del comportamiento lineal definidas por las leyes de la óptica clásica<sup>(1)</sup>

Las intensidades necesarias para observar estos efectos pueden ser obtenidas por una fuente de luz coherente de un laser. Estos efectos son utilizados en equipos y técnicas los cuales tienen aplicaciones en varias ramas de la ciencia y tecnología<sup>(4)</sup>

## TEORÍA DE LA ÓPTICA NO LINEAL<sup>(4)</sup>

La interacción de un campo electromagnético con la materia induce una polarización en esta materia. En óptica lineal, hay un desplazamiento instantáneo de la densidad del electrón de un átomo debido al campo eléctrico  $E$  de la onda de luz

El desplazamiento de la densidad del electrón provoca un alejamiento del núcleo, resultado de una separación de carga (dipolo inducido), momento dipolar  $\mu$ . A pequeños campos, la intensidad del campo aplicado es proporcional al desplazamiento de la carga de la posición en equilibrio, obteniendo la siguiente ecuación (a):

$$\text{Polarización} = \mu = \alpha E \quad \dots (a)$$

en la cual  $\alpha$  es la polarización lineal de la molécula o átomo. Si el campo oscila con una frecuencia, entonces la polarización inducida tendrá la misma frecuencia y fase, si la respuesta es instantánea. La mayoría de aplicaciones experimentales con NLO son llevadas a cabo en materiales macroscópicamente y en este caso, la polarización es mostrada por la ecuación (b)

$$P = \chi E \quad \dots (b)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad lineal de una colección de moléculas ( en las cuales los parámetros de la constante dieléctrica e índice refractivo están relacionados)

Cuando una molécula está sujeta a un laser (muy alta intensidad del campo eléctrico), la polarizabilidad de la molécula puede cambiar e ir mas allá del régimen lineal. Por consiguiente, la polarización no lineal de la molécula  $P^{(n)}$  (la cual es una función del campo aplicado y conduce a efectos no lineales), pueden ser expresados por la ecuación (c)

$$P^{(n)} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 \quad (c)$$

donde  $\beta$  primera hiperpolarizabilidad molecular (efectos de segundo orden) y  $\gamma$  segunda hiperpolarizabilidad molecular (efectos de tercer orden). Con el incremento en la intensidad de campo, los efectos no lineales llegan a ser más importantes debido a las altas potencias del campo E.  $\alpha$  es mucho más grande que  $\beta$  y  $\gamma$ , efectos no lineales los cuales no fueron comúnmente observados antes de la introducción del laser, y está asociado a los grandes campos electricos

La polarización de un material está dada por una expresión analoga (d)

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 \quad (d)$$

donde  $P_0$  es el dipolo estático de la muestra y  $\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad de orden n y es análoga a los coeficientes moleculares en la ecuación (c) (excepto que con los términos  $\chi$ , los efectos locales del campo los cuales son consecuencia del medio circundante, son tomados en cuenta)

Es importante recalcar que  $\beta$  (o  $\chi^{(2)}$ ) para que no sea cero, las moléculas (o el material) no deben ser centrosimétricas. Esto puede ser explicado por el hecho de que si el campo aplicado a una molécula es  $+E$ , entonces de la ecuación (c), el primer término no lineal inducirá una polarización de  $+\beta E^2$ .

Si un campo  $-E$  es aplicado, la polarización predicha sería  $+\beta E^2$ , pero esta podría ser  $-\beta E^2$  si las moléculas fueran centrosimétricas. Esta contradicción puede ser solo racionalizada si  $\beta$  es cero en un medio centrosimétrico. Así tenemos, que  $\gamma$  es el primer termino no lineal que no es cero en un medio centrosimétrico y en realidad en cualquier medio, tal que  $+E$  da  $+\gamma E^3$  mientras que  $-E$  produce  $-\gamma E^3$ .

Aunque  $\gamma$  tiene las propiedades de una cantidad escalar,  $\beta$  no puede darse por hecho que sea una cantidad escalar ya que se comporta como un vector. Esto es importante en los puntos donde es aplicado el campo a lo largo de un eje molecular, y por lo tanto, la hiperpolarizabilidad en esta dirección será el componente dominante

El principio del segundo generador armónico (SHG) es que si un haz de luz intensa pasa a través de un material con NLO de segundo orden, entonces la luz producida será dos veces la frecuencia de entrada. Esto puede ser mostrado matemáticamente expresando el campo eléctrico de una onda de luz en un plano obteniendo:

$$E = E_0 \cos(\omega t)$$

e introduciéndola en la ecuación (d) tenemos:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) \dots (f)$$

para la polarización tenemos que:

$$\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$$

y sustituyendo en la ecuación (f) obtenemos la ecuación (g):

$$P = \dots + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) \dots (g)$$

Así, la polarización consiste de un nuevo componente de doble frecuencia,  $2\omega$ . Esto es llamado un proceso "mezclando tres ondas" en la que dos fotones con frecuencia  $\omega$  se han combinado para generar un solo fotón con frecuencia  $2\omega$ . Este análisis puede ser extendido para términos de tercer y n orden, así que, para procesos de tercer orden involucran "mezcla de cuatro ondas".

Generalmente, los efectos de NLO de segundo orden involucran la interacción de dos distintas ondas de campos eléctricos  $E_1$  y  $E_2$  con los electrones del material con propiedades en NLO. Por lo tanto, con dos haces de luz de diferentes frecuencias, el término de segundo orden de la ecuación (g):

$$\chi^{(2)} E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2) t] + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2) t] \dots (h)$$

Esto indica que cuando dos haces de luz de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  interactúan con un material NLO, en la polarización ocurre la suma y diferencia de frecuencias. El SGH es el caso donde las dos frecuencias son iguales. Términos que son la suma o diferencia de dos frecuencias de entrada o dos veces la frecuencia de entrada de radiación son generados por la susceptibilidad no lineal de segundo orden.

La no linealidad óptica de tercer orden resultan de la introducción del cuarto término. Retomando la ecuación (g) y considerando la polarización de una molécula ecuación (c) (y asumiendo que los otros términos son cero por ejemplo molécula centrosimétrica) obtenemos la ecuación (i) y a partir de relaciones trigonométricas:

$$\left(\frac{\chi^{(3)}}{4}\right)E_0^3 \cos^3(\omega t) = \left(\frac{\chi^{(3)}}{4}\right)E_0^3 \left[ \frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{3}{4} \cos(3\omega t) \right]$$

$$\mu = \mu_0 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \left(\frac{\chi^{(3)}}{4}\right)E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots(i)$$

esto conduce a la ecuación (j):

$$= \mu_0 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \left(\frac{\chi^{(3)}}{4}\right)E_0^3 \cos^3(\omega t) + \left(\frac{\chi^{(3)}}{4}\right)E_0^3 \cos(3\omega t) + \dots(j)$$

Por lo tanto, la interacción de un intenso haz de luz con un material NLO de tercer orden crea un componente de polarización, el tercer generador armónico. Similarmente, el tercer generador armónico es representado por  $\chi^{(3)}$ , que es la susceptibilidad del material. Se podrá notar que valores positivos y negativos de  $\beta$  dan un mismo potencial y efectos físicos, por otra parte, un valor positivo de  $\gamma$  conduce a un potencial diferente que un valor negativo de  $\gamma$ .

La aplicación de un voltaje intenso a un material con NLO de tercer orden inducirá un cambio en el índice de refracción del material, y la señal de  $\gamma$  determina si la contribución de tercer orden en el índice refractivo es positivo o negativo.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN ÓPTICA NO LINEAL<sup>(2,4)</sup>

Un crucial aspecto en el estudio de NLO ha sido el desarrollo de técnicas experimentales para la investigación y medida de la actividad NLO en materiales. Varios métodos han sido ampliamente empleados y serán brevemente discutidos aquí:

### 1) Técnica de polvos de Kurtz.

Esta técnica fué usada primero en el estudio de materiales organometálicos. Un laser es dirigido sobre la muestra pulverizada y, se asume que el material es activo a SHG (segundo generador armónico), la luz emitida a la frecuencia del segundo armónico es colectada y comparada con una muestra de referencia, tal como cuarzo o urea, para obtener una medida de la eficiencia del SHG. Este es un excelente método para probar los grandes números en materiales pulverizados, es semicuantitativo, y menores variaciones en eficiencias relativas son probablemente no significantes.

Los resultados son dependientes del tamaño de partícula, y la recristalización en diferentes solventes pueden conducir a diferentes eficiencias de SHG.

### 2) Campo Inductor del Segundo Generador Armónico (EFISHG).

El experimento de EFISHG permite la comprensión estructura-propiedad y da una proyección del vector  $\beta$  y consigo la dirección del dipolo de la molécula. Con una fuerte corriente directa se genera un campo eléctrico el cual es aplicado a un gas, líquido o solución de interés, a fin de remover la orientación causada por el alineamiento estadístico de los dipolos moleculares en el medio.

Los materiales son disueltos en un solvente apropiado, y los métodos han sido desarrollados para distinguir las contribuciones del solvente y el soluto. La interpretación de los resultados de EFISHG pueden ser difíciles si la molécula tiene una transferencia de carga despejada a lo largo del eje en dirección del dipolo.

El experimento genera un campo armónico de tres ondas, y así la polarización no lineal inducida, proveniente de los procesos de tercer orden. Además obteniendo la segunda hiperpolarizabilidad molecular  $\chi^{(2)}$ . Sin embargo,  $\chi^{(2)}$  es normalmente determinada de los experimentos del tercer generador armónico y de lo obtenido en EFISHG para determinar  $\beta$ .

### 3) Hiperdispersión de Rayleigh (HSR).

Esta nueva técnica desarrollada para la determinación de la primera hiperpolarizabilidad molecular  $\beta$  (polarización NLO de segundo orden) de moléculas con NLO. Los valores de  $\beta$  pueden ser obtenidos independientemente de la determinación del momento dipolar  $\mu$  y la segunda hiperpolarizabilidad  $\chi^{(2)}$ . Este método tiene una ventaja sobre la técnica de EFISHG.

Una pequeña fracción del haz de luz incidente es dirigido a un fotodiodo de respuesta rápida para monitorear la forma y estabilidad del pulso y la intensidad de la luz incidente. La luz dispersada es colectada por un eficiente sistema condensador e integradores de compuerta que son usados para recuperar los valores actuales para las intensidades de los pulsos de luz dispersada de segundo orden.

HSR es solo un método disponible para la determinación de valores de  $\beta$  de sales en solución (como EFISHG no puede ser aplicada para soluciones conductoras).

### 4) Tercer Generador Armónico (THG).

Esto describe el proceso en el cual el laser genera un campo de frecuencia  $\omega$ , a través de una polarización no lineal en el material, un campo óptico coherente a  $3\omega$ . Esto permite determinar puramente la no linealidad electrónica de tercer orden de las moléculas, sin las complicaciones debidas a contribuciones orientacionales o de movimiento; y así reconocerlo como un método rápido y confiable para la determinación de  $\chi^{(3)}$  para moléculas en líquidos y soluciones.

Sin embargo, esto nos podría hacer pensar que muchos materiales con NLO de tercer orden absorben en la región del visible y el infrarrojo cercano, así que esto impediría apreciar sus hiperpolarizabilidades electrónicas.

#### 5) Mezcla de Cuatro Ondas Degeneradas (DFWM).

Esta es una de las técnicas más comúnmente utilizadas al estudio de materiales de NLO de tercer orden. En esta técnica, tres haces de láser de la misma frecuencia interactúan en un material. La interacción no lineal produce un cuarto haz, la intensidad de este haz es proporcional al producto de las intensidades de entrada y al cuadrado de la susceptibilidad  $\chi^{(3)}$ .

Si es requerida la segunda hiperpolarizabilidad molecular  $\gamma$ , puede ser obtenida de la relación, donde  $N$  es la densidad de las moléculas y  $L$  es el factor de campo local. La capacidad para obtener medidas con pulsos ultra cortos es crucial en la separación de la contribución de varias señales de DFWM.

Los mecanismos vibracionales y orientacionales pueden contribuir a la no linealidad observada, y esto crea un problema cuando desarrolla las relaciones estructura-propiedad de la parte puramente electrónica de  $\gamma$ .

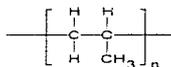
## CAPÍTULO 2

### INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS Y COPOLIMERIZACIÓN

#### POLÍMEROS

La palabra polímero se origina del griego "polimeros" y significa muchos miembros. La ciencia de los polímeros se refiere a las moléculas que se encuentran unidas por enlaces covalentes y compuesta de pequeñas unidades, las cuales son repetidas varias veces formando moléculas muy grandes.

Por ejemplo, un polímero sintético común como el polipropileno o más correctamente polipropeno, tiene la siguiente estructura:

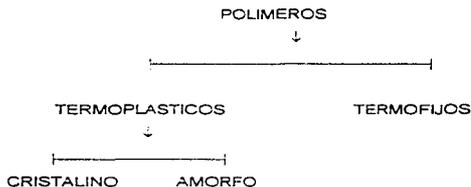


La unidad repetitiva es llamada "mero" de la cual el polímero es formado. El valor de n es variable, pero usualmente tiene un valor promedio que es menor de 1000 en polímeros comerciales. Este valor es importante ya que determina las propiedades del polímero.

Considerando la variedad de estructuras poliméricas podemos realizar una distinción en los diferentes tipos de polímeros, esta distinción puede ser hecha de observaciones en las propiedades térmicas: así tenemos los términos, Termoplástico y Termofijo.

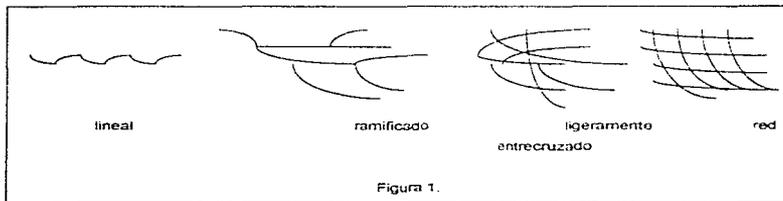
Los termoplásticos se ablandan y fluyen cuando son calentados, pero se endurecen al ser enfriados. Este proceso puede ser repetido por un largo número de veces. Por otra parte, los termofijos no pueden ser ablandados hasta el punto en que lleguen a fluir.

Los termofijos son amorfos (no cristalinos), mientras que los termoplásticos son parcialmente cristalinos:<sup>(9)</sup>



En todos los casos la estructura molecular de un polímero afecta sus propiedades mecánicas, físicas, químicas y de procesamiento. Las operaciones de procesamiento podrían afectar la estructura molecular y microestructura de un material polimérico. Así, que hay una compleja interrelación entre la estructura molecular procesamiento y propiedades.

Los polímeros también pueden ser clasificados por su estructura molecular, en la que encontramos 4 diferentes variaciones estructurales: lineal, ramificado, ligeramente entrecruzado y en red. (fig. 1)



1. Polímeros lineales: Estos son producidos por una polimerización difuncional de monómeros, que solo reaccionan en dos posiciones. El propileno es el monómero que forma el polipropileno cuando se polimeriza:



Otros ejemplos de polímeros lineales son: Polietileno, polimetilmetacrilato, poliestireno.

2. Polímeros ramificados: Muchos aparentemente polímeros lineales son en realidad ramificados como un resultado de reacciones subsidiarias que ocurren durante la polimerización. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad es bastante ramificado mientras que el de alta densidad es esencialmente lineal.

La ramificación puede ser un problema en muchos polímeros y esto podrá ocurrir durante la polimerización conduciendo a inaceptables cadenas masivas y a materiales inprocesables.

3. Polímeros entrecruzados: Estos polímeros incluyen la mayoría de cauchos (gomas). Los cauchos son entrecruzados o curados durante la etapa final de su procesamiento y operaciones de formación. El sulfuro es empleado comúnmente como un entrecruzador químico.

En este punto el caucho pasa de ser una goma termoplástica a un termofijo elástico. Como resultado los cauchos son flexibles y elásticos. Los plásticos podrían ser también entrecruzados para modificar sus propiedades. Por ejemplo, el polietileno y PVC algunas veces son entrecruzados usando un haz de electrones o radiación gama.

4. Polímeros en red: Esta categoría incluye verdaderamente a los polímeros en red tal como el fenol formaldehído (base de la bakelita), donde la red puede ser formada durante los procesos de polimerización.

Sin embargo, en la práctica es preparada formando una etapa intermedia de la resina y la estructura en red es completada durante la fabricación, en la cual el material es totalmente termofijo.

Algunos de estos materiales pueden ser curados a temperatura ambiente y son muy útiles como materiales para matriz en la manufactura de composites y laminados. Este grupo de polímeros son duros y rígidos, y retienen sus propiedades a altas temperaturas; además son muy usados en la manufactura de aparatos eléctricos.

### CRISTALINIDAD<sup>5)</sup>

Algunos polímeros cristalizan bajo condiciones favorables. Sin embargo, en este caso la cristalinidad no es más grande que el 98%; y es por esto que se dice que los polímeros son parcialmente cristalinos.

Los metales son normalmente 100% cristalinos por que contienen una más baja proporción de defectos que los polímeros cristalinos. Los polímeros no cristalinos (amorfos) son transparentes en el estado puro, mientras que los polímeros cristalinos son opacos o translúcidos.

Esto se debe a que contienen cristales alrededor del material amorfo. Los cristales densos tienen un alto índice refractivo y así la luz es dispersada en vez de pasar a través del polímero. Los polímeros cristalinos son resistentes a solventes y, debido a que las regiones cristalinas son relativamente rígidas; el endurecimiento del polímero se incrementa con la cantidad de cristalinidad.

### COPOLIMERIZACIÓN

Se define como copolimerización, al proceso de unión química de dos partes poliméricas de diferente composición, A y B. Cualquier método de síntesis copolimérica se basa en crear sobre una molécula lugares reactivos, en donde posteriormente se van a fijar los segmentos copoliméricos del segundo polímero.<sup>5,8)</sup>

Si las partes repetitivas, A y B, son copolimerizadas conjuntamente, se pueden obtener cuatro posibles arreglos de los copolímeros.

1. Copolímero alternado: En este tipo de copolímero, las unidades estructurales A y B, se alternan entre sí de modo lineal.

- A B A B A B A B A B A -

2. Copolímero aleatorio: La distribución de las unidades en este arreglo, es aleatorio.

- A B B A A A B A A B A B -

3. Copolímero en bloque: Está compuesto de secuencias relativamente grandes de diferentes segmentos poliméricos, químicamente enlazados para formar una macromolécula lineal.

- A A A B B B A A A B B B -

4. Copolímero de injerto: Es un tipo de arreglo en bloque, pero no de manera lineal. Se compone de un polímero lineal denominado "tronco" (- A A A A A -), que contiene grandes ramificaciones de otra especie polimérica llamada injerto (- B B B B -).

```

- A A A A A A A A A A A A A -
      B   B   B
      B   B   B B B
      B-  B   B B-
          B B B-
  
```

### CAPÍTULO 3

#### POLÍMEROS CONJUGADOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE TERCER ORDEN

Los polímeros con sus electrones  $\pi$  conjugados, especialmente aquellos que presentan una buena resistencia mecánica y una una resistencia al ambiente, han provocado un gran interés durante los últimos 5 años; esto debido a su gran potencial de aplicación (optoelectrónica)<sup>(7)</sup>. Debido a sus propiedades ópticas y eléctricas.

En particular, estos polímeros han sido reconocidos como materiales potenciales para efectos en óptica no lineal de tercer orden. Asimismo, se ha encontrado que una fuerte conjugación de electrones  $\pi$  en estos sistemas van acompañados por altos valores de la susceptibilidad no lineal de tercer orden. (Tabla 1)<sup>(8,9,10)</sup>

TABLA 1. POLÍMEROS CONJUGADOS CON PROPIEDADES ÓPTICAS  
NO LINEALES DE TERCER ORDEN

POLIMERO	$\chi^{(3)}$ , $10^{-10}$ esu*	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	TECNICA
POLIACETILENC	5.00	1.06	THG
POLIANILINA	8.00	0.620	DFWM
PCLIPIRROL	0.02	0.602	DFWM
POLIAZOMETINO	0.024	0.602	DFWM
POLIQUINOLINA	0.022	2.38	THG
POLIAZINA	0.080	1.5	THG
POLIQUINOXALINA	45.0	0.532	DFWM

\* esu: Unidades electrostaticas

## FACTORES QUE AFECTAN LA SUSCEPTIBILIDAD ÓPTICA NO LINEAL DE TERCER ORDEN $\chi^{(3)}$

La magnitud de la no linealidad óptica de tercer orden está gobernada por varios factores, los más importantes son aquellos que aumentan este fenómeno, algunos de ellos son:<sup>(11,12)</sup>

- Longitud de la deslocalización  $\pi$
- Grupos funcionales donador - aceptador
- Densidad y orientación de la cadena.
- Conformación de la molécula
- Dimensionalidad

## COMPARACIÓN DE POLÍMEROS CONJUGADOS CON OTROS MATERIALES ORGÁNICOS<sup>(13)</sup>

La figura 2 muestra la escala de  $\chi^{(3)}$  de varios tipos de materiales orgánicos. En ella podemos apreciar que el intervalo de  $\chi^{(3)}$  en los materiales orgánicos es de 8 ordenes de magnitud, esto es desde  $10^5$  hasta  $10^{13}$  esu, valores que corresponden a las regiones de resonancia y antiresonancia respectivamente

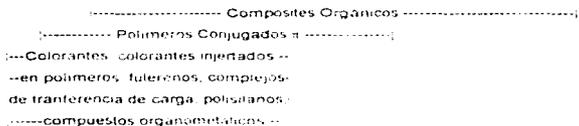
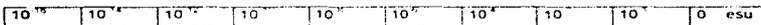


Figura 2  
Escala de  $\chi^{(3)}$  para varias clases de materiales orgánicos.

## CAPÍTULO 4

### REACCIONES UTILIZADAS EN LA SÍNTESIS

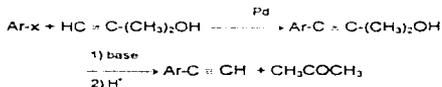
#### REACCIÓN DE HECK VÍA ETINILTRIMETILSILANO<sup>(14)</sup>

Los métodos clásicos de síntesis de anilacetilenos terminales, en general, involucran la manipulación de cadenas preparadas con dos carbonos, a través de reacciones de halogenación-deshidrohalogenación de compuestos aromáticos vinílicos; y la deshidrohalogenación de  $\beta$ - $\beta$ -dihalo olefinas, principalmente.

Una innovación en la síntesis de compuestos anilacetilénicos ha sido el uso de grupos protectores. El acetileno, protegido de un lado, puede ser introducido en un núcleo aromático vía acoplamiento del carbono terminal libre. La subsecuente pérdida del grupo protector genera un anilacetileno terminal.

Ejemplo de una reacción de este tipo, se lleva a cabo mediante la ruptura de alcoholes terciarios que contengan el grupo acetileno. En este tipo de reacciones participan bromuros o yoduros de anilo con 2-metil-3-butin-2-ol, usando un catalizador de paladio produciéndose altos rendimientos.

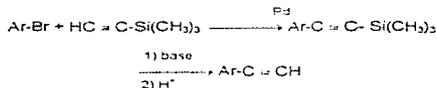
Posteriormente, el grupo protector del acetileno se rompe en una reacción con tolueno a reflujo y la adición de una base (NaOH generalmente), en cantidades cuantitativas, para liberar así al grupo acetileno.



Aunque esta ruta tiene un uso significante, ocurren reacciones laterales indeseables cuando los compuestos son inestables a la temperatura de reflujo del tolueno, o cuando contienen grupos sensibles a las bases.

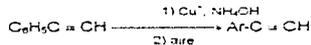
Una variación del método anterior, que ha sido ampliamente aceptado y utilizado para introducir un sustituyente acetilénico en un núcleo aromático, involucra el uso de etiniltrimetilsilano<sup>(18)</sup>.

Aunque mas cara, esta modificación permite la conversión de bromuros de arilo a los correspondientes acetilenos sin problema, debido a la condiciones mas suaves que requiere para llevar a cabo la desprotección del grupo acetileno. En general, la reacción de acoplamiento entre halogenuros de arilo y etiniltrimetilsilano, catalizada por paladio, da intermediarios trimetilsiletilinados que producen compuestos aromáticos etinilados después de eliminar el grupo trimetilsilil con carbonato de potasio en metanol, a temperatura ambiente:



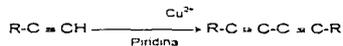
### SÍNTESIS DE DIACETILENOS VÍA ACOPLAMIENTO OXIDATIVO

Uno de los métodos mas importantes de preparación de diacetilenos, consiste en el acoplamiento de acetilenos terminales con algunos de sus derivados. En 1869, Glaser<sup>(19)</sup> observó el acoplamiento oxidativo de fenilacetileno:

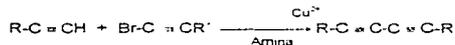


Los factores de la reacción ya están establecidos y se han aplicado a la síntesis de un gran número de polidiacetilenos, generalmente simétricos.

La oxidación de acetilenos utilizando sales cúpricas en piridina, fue propuesta por Eglinton y Galbraith<sup>(17)</sup> en 1956:

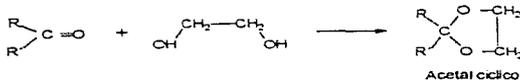


En 1957 fue propuesto un nuevo método llamado acoplamiento "Cadiot-Chodkiewicz"<sup>(17,18)</sup>. Consiste en hacer reaccionar haloacetilenos con acetilenos terminales en presencia de sales cuprosas y aminas. La ventaja de este método es que permite obtener diacetilenos asimétricos con buenos resultados:



### PROTECCIÓN DEL GRUPO CARBONILO

Durante una secuencia de síntesis el grupo carbonilo podría ser protegido contra el ataque de varios reactivos tales como nucleófilos fuertes o moderadamente fuertes, incluyendo reactivos organometálicos; compuestos ácidos, básicos, catalíticos y algunos oxidantes. Uno de los grupos protectores más útiles son los acetales<sup>(19)</sup> cíclicos:

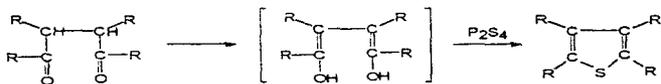


El grupo protector es introducido<sup>(20,21)</sup> tratando al compuesto carbonílico en presencia de ácido con un alcohol, diol. Los acetales cíclicos son estables a bases acuosas y no acuosas, a nucleófilos incluyendo reactivos organometálicos y a reducción de hidruros.

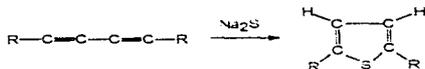
### SÍNTESIS DE TIOFENOS

Entre los principales métodos para la formación de tiofenos encontramos, la síntesis de Hinsberg a partir de  $\alpha$ -dicetonas y compuestos con metilenos activados.

La reacción de Paal<sup>(22)</sup> de  $\gamma$ -dicetonas y  $P_2S_4$ :



asimismo, a través de diacetilenos con  $Na_2S^{(22)}$ :



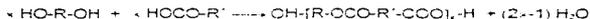
Por otra parte, tenemos la adición nucleofílica a olefinas activadas o acetilenos, transformación de dienos vía complejos de rodio con sulfuro, y acción de bis-reactivos de Witing conteniendo sulfuro.

Los procesos de vacío Socony, los cuales usan butanos y sulfuro a altas temperaturas; y los procesos sintéticos de Croda, los cuales emplean hidrocarburos funcionalizados y disulfuro de carbono, ambos son altamente útiles en los procesos industriales.

## POLICONDENSACIÓN Y NITRÓGENO COMO NUCLEÓFILO EN LA FORMACIÓN DEL ENLACE AZOMETINO

### POLICONDENSACIÓN

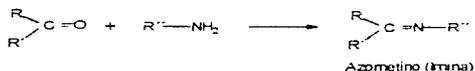
En 1929 W.H. Carothers sugirió una clasificación de los polímeros en dos grupos, polímeros de condensación y de adición. Los polímeros de condensación son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva de la cadena del polímero carece de algunos átomos presentes en el monómero del que está formado. Por ejemplo, un poliéster se forma por reacciones típicas de condensación entre monómeros bifuncionales con la eliminación de agua<sup>(24)</sup>:



Los polímeros de condensación se forman usualmente por la condensación intermolecular escalonada en etapas de los grupos reactivos. El peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción, los tiempos de reacción largos son esenciales para obtener pesos moleculares elevados; en cualquier momento todas las especies moleculares están presentes, y tienen una distribución calculable.

### NITRÓGENO COMO NUCLEÓFILO

Un gran número de compuestos de diversas estructuras y a menudo de importancia biológica contienen un átomo de nitrógeno nucleófilo, en general en forma de amina. Muchos de estos compuestos son capaces de reaccionar con un carbonilo, la adición de una amina primaria a un aldehído o una cetona se parece mucho a la reacción aldólica, en el sentido de que el producto de la reacción es el resultante de sustituir el oxígeno carbonílico por el nitrógeno de la amina<sup>(25)</sup>:



Las aminas primarias reaccionan con los aldehidos y las cetonas formando productos denominados iminas (bases de Schiff). Las iminas son con frecuencia poco estables, aunque pueden ser importantes intermedios en algunas reacciones.

## CAPÍTULO 5

### CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

#### SOLUBILIDAD<sup>(23, 24)</sup>

La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en dos fases. Primero, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Esto puede ser todo lo que ocurra si, por ejemplo, las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son grandes debidas a enlaces reticulados, cristalinidad, o enlaces fuertes de hidrogeno.

Pero si estas fuerzas pueden superarse por la introducción de interacciones intensas polímero-disolvente, puede tener lugar la segunda fase de la disolución. En ella el gel se desintegra gradualmente en una verdadera disolución. Solamente esta fase puede acelerarse intensamente por agitación. Incluso así el proceso de disolución puede ser bastante lento (días o semanas) para materiales de muy alto peso molecular.

El grado de hinchamiento de un polímero ligeramente reticulado puede medirse y relacionarse con las propiedades termodinámicas del sistema, pero este fenómeno no tiene en el momento presente un uso muy extendido.

#### ESPECTROSCOPIA INFRARROJA<sup>(25, 26)</sup>

Los átomos de una molécula vibran de forma diversa, pero siempre según niveles de energía cuantizados y específicos. Las energías de las vibraciones de tensión de las moléculas orgánicas corresponden a una radiación infrarroja con números de onda comprendidos entre 1200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Esta parte del espectro infrarrojo es de particular utilidad para detectar la presencia de grupos funcionales en los compuestos orgánicos. De hecho, a menudo se le denomina la región de los grupos funcionales, ya que la mayoría de grupos funcionales de interés para los químicos orgánicos presentan absorciones características y relativamente invariantes a dichas longitudes de onda.

En los polímeros, el espectro de absorción infrarrojo es con frecuencia asombrosamente simple, teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. Esta simplicidad de los resultados se obtiene, en primer lugar, por el hecho de que muchas de las vibraciones normales tienen la mayor parte de las veces la misma frecuencia y, como consecuencia, aparecen en el espectro como una única banda de absorción; y en segundo lugar, por la rigurosidad de las reglas de absorción.

### ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)<sup>(24, 25)</sup>

La espectroscopia de RMN es una de las técnicas de elucidación estructural más útiles de que dispone el químico orgánico. La técnica proporciona información sobre la estructura molecular a base de explorar las propiedades magnéticas de átomos específicos de las moléculas. La capacidad de mirar los núcleos de hidrógeno (protones) ha sido de particular interés.

Hoy en día son asequibles a la mayoría de químicos instrumentos capaces de llevar a cabo espectros de protón ( $^1\text{H}$ ) rutinarios. Los espectros de RMN de algunos otros núcleos también son factibles.

Los recientes avances en la tecnología de la instrumentación han tenido como consecuencia una disponibilidad mayor de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . La combinación de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  constituye una herramienta poderosa para investigar los principales átomos que forman las moléculas orgánicas.

## RESONANCIA DE SPIN ELECTRÓNICO (RSE)<sup>(24)</sup>

El empleo más importante de la espectroscopia de RSE tiene lugar en la detección de radicales libres. Dichas especies se caracterizan únicamente por sus momentos magnéticos, originados por la presencia de un electrón desapareado.

La medida de una propiedad magnética de un material que contiene radicales libres, tal como la susceptibilidad magnética, permite conocer la concentración de radicales libres, pero el método carece de sensibilidad y no puede revelar la estructura de los radicales.

## ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA(UV)/VISIBLE<sup>(27)</sup>

Las características estructurales de las moléculas que dan origen a la absorción de radiación a varias longitudes de onda y, por consecuencia, conducen a la formación de diferentes colores, se debe a la excitación de electrones que posea una molécula.

La absorción y emisión de radiación en las regiones del ultravioleta cercano y visible del espectro electromagnético, están asociados con las transiciones electrónicas que involucran a sistemas electrónicos  $\pi$  y vibraciones de las moléculas. Los polímeros que contienen grupos aromáticos y heteroaromáticos absorben en la región del ultravioleta lejano (310-210 nm).

Los polímeros con cromóforos que presentan transiciones  $n\pi^*$  y  $\pi\pi^*$ , absorben en la región del ultravioleta cercano/visible. Las longitudes de onda de radiación UV/visible que absorbe una muestra en particular, se muestran en un espectro que representa la intensidad de absorción contra la longitud de onda y las principales características de una banda de absorción contra la longitud de onda; y las principales características de una banda de absorción son su posición e intensidad.

## CALORIMETRIA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)<sup>(27)</sup>

El DSC, es un tipo de análisis térmico que permite la medición de la cantidad de energía aplicada a una muestra o referencia para mantenerlas ambas a la misma temperatura, contra la temperatura o tiempo.

Debido a que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o emanada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de transición.

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

La mayor ventaja del DSC es que las áreas de los picos de los termogramas están relacionadas directamente con los cambios de entalpía en la muestra, por lo que puede ser usado para mediciones de calores de transición como la fusión, cristalización, deshidratación, oxidación, etc.

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)<sup>(27)</sup>

La técnica (TGA) mide la cantidad y tasa de cambio en el peso de un material como una función del tiempo o de la temperatura en una atmósfera controlada.

Esta técnica permite caracterizar materiales que exhiben pérdida de peso o ganancia, debido a su descomposición por oxidación o deshidratación; y se utiliza principalmente para la caracterización de materiales poliméricos, para materiales orgánicos tales como lubricantes, aceites comestibles y una amplia gama de cerámicas y metales. Nos proporciona información para la selección de materiales, debida a su estabilidad oxidativa, térmica, tiempo de vida estimado.

## CAPITULO 6

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El principal objetivo del presente trabajo de investigación fue sintetizar nuevos poliazometinos para aplicación en óptica no lineal.

El desarrollo experimental está dividido en tres partes:

- 1.- Síntesis y caracterización de los monómeros y polímeros, y
- 2.- Polimerización de los monómeros (policondensación).
- 3.- Formación de películas delgadas para la medición de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden.

El desarrollo de cada reacción se siguió por espectroscopia de IR y técnicas cromatográficas. La caracterización de los productos obtenidos durante la síntesis se llevó a cabo por espectroscopia de IR, RMN protónica ( $^1\text{H}$ ) y de ( $^{13}\text{C}$ ).

Los aparatos instrumentales empleados en la caracterización de los compuestos obtenidos son los siguientes:

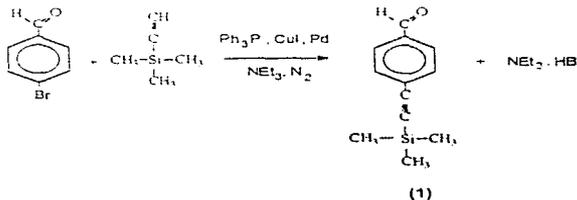
- Un espectrometro de IR, Nicolet 510 FT-IR.
- Un espectrometro de UV/visible Shimadzu 260.
- Un módulo de análisis termogravimétrico TGA DuPont 2950.
- Un módulo de análisis térmico diferencial DSC DuPont 2910.
- Un espectrometro de RMN de 300 MHz modelo Gemini 200, con sondas para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (el disolvente utilizado para los compuestos fue cloroformo deuterado)

La formación de los poliazometinos (PAM) se realizó de la siguiente forma:

#### Síntesis del monómero 1:

##### Paso I

Se formó una solución que contiene 4-Bromobenzaldehído ( 26.05 g,  $2.55 \times 10^{-1}$  mol ), trietilamina (250 ml), Trifenilfosfina ( TPP ) ( 1.92 g ), CuI ( 0.58 g ), Etinitrimetilsilano ( 16.5 g,  $3.06 \times 10^{-1}$  mol ), PdCl<sub>2</sub> ( TPP<sub>2</sub> ) ( 0.77 g ). Se calienta un poco para dar inicio a la reacción (reacción exotérmica), y se mantiene bajo un flujo de nitrógeno a reflujo durante 3 horas. El precipitado obtenido es filtrado con vacío y lavado con benceno, el solvente de la solución residual es evaporado, el producto es disuelto en hexano ( 200 ml ) para ser recrystalizado en nitrógeno líquido. Los cristales obtenidos son filtrados y secados a vacío. Conversión 98 %.



#### Características del producto

Estado físico: Sólido

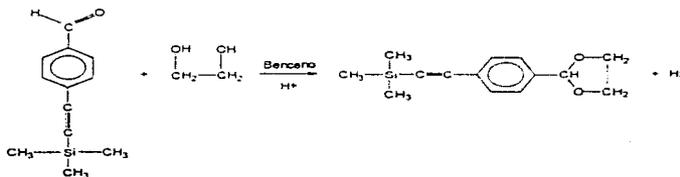
Color: Amarillo

Temperatura de fusión: 66-69 °C

Solubilidad: Soluble en solventes comunes (Cloroformo, clorobenceno, etc.).

## Paso II

Se procedió a formar una solución 4-((trimetilsilil) etinil) benzaldehído (1) ( 23.55 g,  $1.16 \times 10^{-1}$  mol ), etilenglicol ( 15 ml ), Ácido p-Toluenosulfónico ( 0.6 g ), benceno (250 ml ). La solución se destila a 70°C durante 4 horas. La solución es mezclada con otra solución la cual contiene  $K_2CO_3$  ( 5 g ), agua ( 100 ml ), y lavada con agua; después es secada con  $MgSO_4$ . Posteriormente es filtrada con papel Watman # 1, el producto es cromatografiado en  $SiO_2$  ( benceno ). Conversión 88.2 %.



(2)

## Características del producto

Estado físico: Sólido

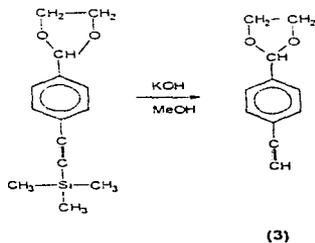
Color: Amarillo claro

Temperatura de fusión: 40-42 °C

Solubilidad: Soluble en solventes comunes (Cloroformo, acetona, etc.).

### Paso III

Se preparó una solución que contiene 2 - ( 4 - ( trimetilsilil etnil ) fenil ) 1,3 - dioxolano (2) ( 24.7 g, 0.1 mol ), metanol absoluto ( 250 ml ), KOH ( 1 g ). La reacción se mantiene a temperatura ambiente y en agitación durante 2 horas. Conversión 80 %.



### Características del producto

Estado físico: Sólido

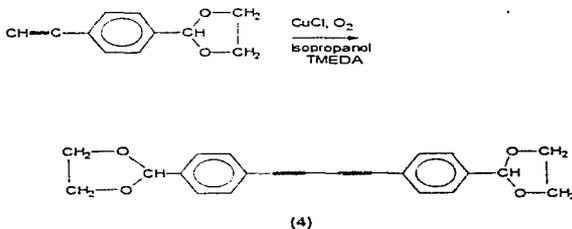
Color: Café

Temperatura de fusión: 44-46 °C

Solubilidad: Soluble en solventes comunes (Cloroformo, acetona, etc.).

#### Paso IV

Se preparó una solución que contiene 2 - ( 4 - ( etinil ) fenil ) 1,3 dioxolano (3) ( 2 g,  $1.14 \times 10^{-2}$  mol ), isopropanol ( 10 ml ), CuCl (0.3 g ) , N,N,N,N Tetrametiletilendiamina ( TMEDA ) ( 0.5 ml ) . se mantiene bajo un flujo de oxígeno a temperatura ambiente durante 3 horas. el producto se precipita en una solución amoniacal que contiene  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( 20 ml ), agua ( 300 ml ) ; después es filtrado secado a vacío. posteriormente se prepara una solución con el producto en butanol calentando y agitando. Ya disuelto el producto se procede a filtrar con papel filtro en caliente; la solución residual es enfriada para recrystallizar el producto. Conversión 50 %.



#### Características del producto

Estado físico: Sólido en forma de agujas.

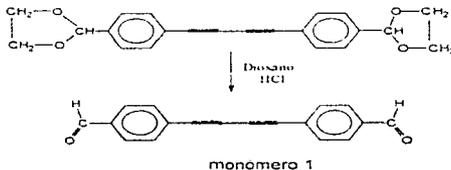
Color: blanco

Temperatura de fusión: 180-181 °C

Solubilidad: Parcialmente soluble en acetona y 1,4-dioxano.

### Paso V

Se formó una solución que contiene Difenilbutadieno-4,4'-bis-(2-(1,3-dioxolano) (4) ( 2 g,  $5.7 \times 10^{-3}$  mol ), 1,4-dioxano ( 200 ml ), HCl ( 20 ml ). La reacción se mantiene en calentamiento y agitación agregando lentamente el HCl, durante 2 horas. El Producto es filtrado y secado a vacío. Conversión 87 % .



### Características del producto

Estado físico: Sólido.

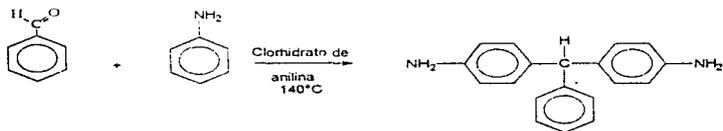
Color: blanco

Temperatura de fusión: 248 °C.

Solubilidad: Poco soluble en m-Cresol.

## Síntesis del Monómero 2

Se preparó una solución que contiene anilina ( 80 ml, 0.88 mol ), benzaldehído ( 12 ml, 0.12 mol ), clorhidrato de anilina ( 2 g,  $1.5 \times 10^{-2}$  mol ), la reacción se mantiene en calentamiento a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$  en un baño de aceite burbujeando nitrógeno durante 6 horas. Se obtiene un precipitado el cual es filtrado y secado a vacío, el producto se disuelve en caliente en etanol ( 100 ml ) y se enfría para recristalizar el mismo y finalmente se filtra y se seca a vacío.



### Características del producto

Estado físico: Sólido.

Color: blanco

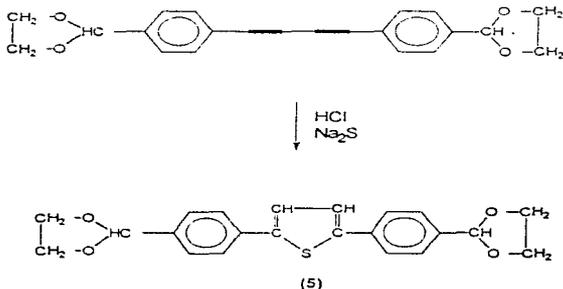
Temperatura de fusión:  $130\text{-}132^\circ\text{C}$ .

Solubilidad: Soluble en m-Cresol, cloroformo, etc.

### Síntesis del monomero 3

#### Paso 1

En un matraz de 250 ml se formó una solución con Difenilbutadieno-4,4'-bis(2-(1,3-dioxolano) (4) ( 2 g,  $5.78 \times 10^{-3}$  mol ), 1,4-dioxano (100 ml), sulfuro de sodio (2g) y unas gotas de ácido clorhídrico diluido, manteniendo un pH entre 7 y 8. La reacción se lleva a temperatura ambiente en agitación durante 48 h formandose una solución de color café. El producto es precipitado en 700 ml de agua dando una coloración amarilla, el producto es filtrado y secado vacío. Es recrystalizado en 300 ml de una mezcla de benceno-etanol y filtrado y secado a vacío.



#### Características del producto

Estado físico: Sólido.

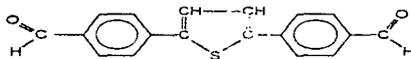
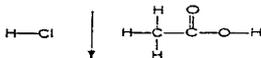
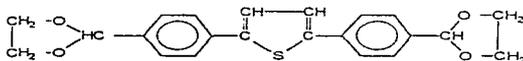
Color: naranja

Temperatura de fusión: 110-112 °C

Solubilidad: Soluble en solventes orgánicos comunes (Cloroformo, acetona).

## Paso II

Se formó una solución que contiene 2,5-Difeniltiofeno-4',4''-bis-(2-(1,3-dioxolano)) (5) (6 g, 0.015 mol ), ácido acético (200 ml), y unas gotas de ácido clorhídrico. Se mantiene la reacción en agitación con un poco de calentamiento durante 2 h. El producto es precipitado en agua teniendo una coloración café, es filtrado y secado a vacío.



monomero

### Características del producto

Estado físico: Sólido

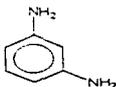
Color: naranja

Temperatura de fusión: 162-163 °C.

Solubilidad: Soluble en solventes orgánicos comunes (cloroformo, acetona).

#### Purificación del monómero 4

Este monómero (1,3-fenilendiamina) fue obtenida de Aldrich y se purificó por destilación a alto vacío, calentando hasta ebullición. La solución inicial tiene un color negro que al ser destilada adquiere una coloración blanca obteniendo 1 g de monómero.



monómero 4

#### Características del producto

Estado físico: Sólido.

Color: blanco

Temperatura de fusión: 62-63 °C.

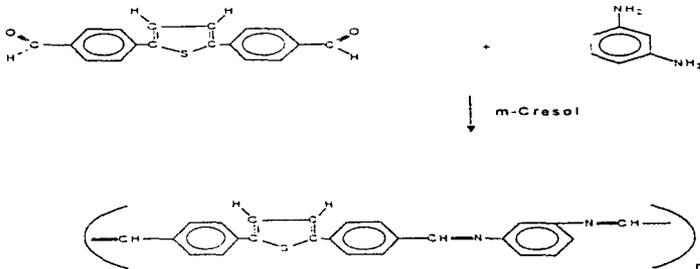
Solubilidad: Soluble en solventes orgánicos comunes (m-Cresol, etc.)

## Polimerización

La polimerización de los monómeros se realizó mediante policondensación en m-Cresol, dicha policondensación se llevó a cabo mediante dos métodos. El método 1 consistió en llevar la reacción a temperatura ambiente y en agitación; mientras que el método 2 se llevó a cabo a 60 °C en agitación a presión reducida.

### Síntesis de PAM 1 (Método 1)

Se realiza la policondensación formando una solución que contiene monómero 3 ( 0.4 g,  $1.8 \times 10^{-3}$  mol ), monómero 4 ( 0.15 g,  $1.38 \times 10^{-3}$  mol ), m-cresol ( 5.5 ml ). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 48 horas y en agitación. El producto es precipitado en metanol, filtrado y secado a vacío.



### Características del producto

Estado físico: Sólido.

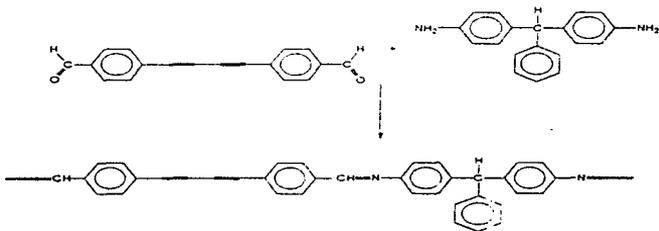
Color: naranja.

Temperatura de fusión: no funde.

Solubilidad: No soluble en solventes orgánicos comunes.

### Síntesis de PAM 2 (Método 1)

Se realizó la policondensación formando una solución que contiene monómero 2 ( 0.5 g,  $1.8 \times 10^{-3}$  mol ), monómero 1 ( 0.5 g,  $1.9 \times 10^{-3}$  mol ), m-cresol ( 10 ml ). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 48 horas y en agitación. El producto es precipitado en metanol, filtrado y secado a vacío.



### Características del producto

Estado físico: Sólido.

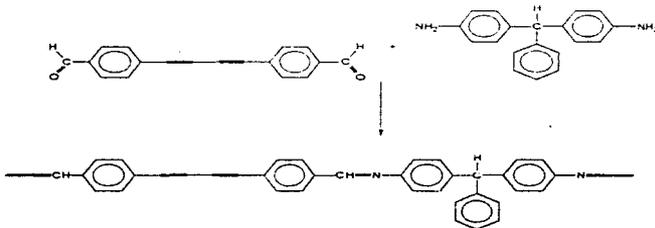
Color: amarillo

Temperatura de fusión: no funde.

Solubilidad: Soluble en solventes orgánicos comunes (Cloroformo, clorobenceno).

### Síntesis de PAM 3 (Método 2)

Se realizó la policondensación formando una solución que contiene monómero 2 ( 0.411 g,  $1.8 \times 10^{-3}$  mol ), monómero 1 ( 0.4 g,  $1.9 \times 10^{-3}$  mol ), m-cresol ( 5 ml ). La reacción se realizó a presión reducida, a una temperatura de 60°C durante 48 horas y en agitación. El producto es precipitado en metanol, filtrado y secado a vacío.



### Características del producto

Estado físico: Sólido.

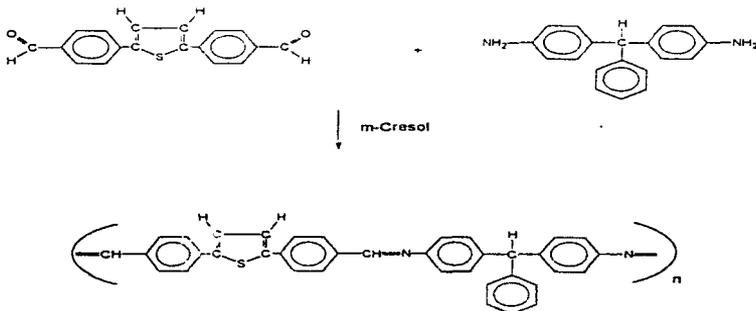
Color: amarillo

Temperatura de fusión: no funde.

Solubilidad: Soluble en solventes orgánicos comunes (cloroformo, clorobenceno).

### Síntesis de PAM 4 (Método 1)

Se realizó la policondensación formando una solución que contiene monómero 2 ( 0.375 g,  $1.8 \times 10^{-3}$  mol ), monómero 3 ( 0.4 g,  $1.9 \times 10^{-3}$  mol ), m-cresol ( 5 ml ). La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 48 horas y en agitación. El producto es precipitado en metanol, filtrado y secado a vacío.



### Características del producto

Estado físico: Sólido.

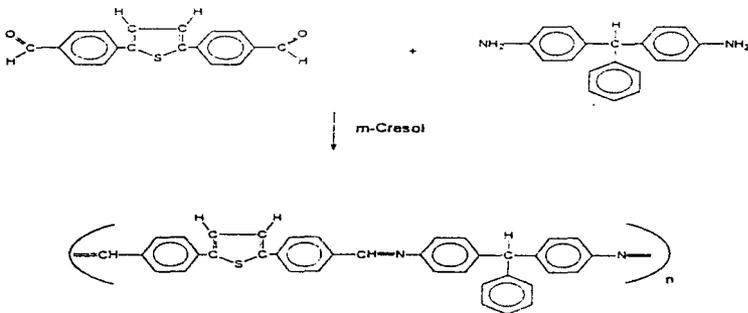
Color: amarillo

Temperatura de fusión: no funde.

Solubilidad: Soluble en caliente en solventes orgánicos comunes (cloroformo, *m*-Cresol).

### Síntesis de PAM 5 (Método 2)

Se realizó la policondensación formando una solución que contiene monómero 2 ( 0.375 g,  $1.8 \times 10^{-3}$  mol ), monómero 3 ( 0.4 g,  $1.9 \times 10^{-3}$  mol ), m-cresol ( 5 ml ). La reacción se realizó a presión reducida, a una temperatura de 60 °C durante 48 horas y en agitación. El producto es precipitado en metanol, filtrado y secado a vacío.



### Características del producto

Estado físico: Sólido.

Color: amarillo

Temperatura de fusión: no funde.

Solubilidad: Soluble en caliente en solventes orgánicos comunes (cloroformo, m-Cresol).

## CAPÍTULO 7

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentarán los resultados de la caracterización de los compuestos obtenidos, así como de los monómeros y polímeros sintetizados.

#### Caracterización de monómeros

##### Monómero 1

###### Paso I

4-Trimetilsilietilfenilbenzaldehido (1): IR (Fig. 3) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2960 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2825, 2720 ( $\text{HC}=\text{O}$ ), 2145 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1245, 840 ( $\text{SiC}$ ),  $^1\text{H}$ -RMN (Fig. 3.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 9.99 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{O}$ ), 7.82 (d, 2H, orto a  $\text{C}=\text{C}$ ), 7.61 (d, 2H, meta a  $\text{C}=\text{C}$ ), 0.26 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $^{13}\text{C}$ -RMN (Fig. 3.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 192 ( $\text{HC}=\text{O}$ ), 136 ( $\text{C}=\text{C}-\text{HC}=\text{O}$ ), 133.2, 129 ( $\text{C}_m-\text{H}$ ), 104 ( $\text{C}=\text{C}-\text{Si}$ ), 98 ( $\text{C}=\text{C}-\text{Si}$ ), 0.0 ( $\text{CH}_3$ ).

###### Paso II

2-(4-Trimetilsilietilfenil)-1,3-dioxolano (2): IR (Fig. 4) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2960 ( $\text{SiCH}_3$ ), 2145 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1245, 840 ( $\text{SiC}$ ),  $^1\text{H}$ -RMN (Fig. 4.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 7.42 (d, 2H, meta a  $\text{C}=\text{C}$ ), 7.38 (d, 2H, orto a  $\text{C}=\text{C}$ ), 5.79 (s, 1H, CH alifático), 4.10-3.95 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 0.21 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ),  $^{13}\text{C}$ -RMN (Fig. 4.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 138.1 ( $>\text{CH}-\text{C}_m$ ), 132.1, 126.5 ( $\text{C}_m-\text{H}$ ), 104.9 ( $\text{C}=\text{C}-\text{Si}$ ), 103.7 (CH alifático), 94.5 ( $\text{C}=\text{C}-\text{Si}$ ), 65.7 ( $\text{CH}_2$ ), 0.0 ( $\text{CH}_3$ ).

### Paso III

2-(4-Etilnilfenil)-1,3-dioxolano (3): IR (Fig. 5) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3320 ( $\text{=CH}$ ), 3000 ( $\text{CH}_w$ ), 2845 ( $\text{CH}$  alifático), 2100 ( $\text{C}=\text{CH}$ ),  $^1\text{H-RMN}$  (Fig. 5.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 7.42 (d,2H, meta a  $\text{C}=\text{C}$ ), 7.32 (d,2H, orto a  $\text{C}=\text{C}$ ), 4.00-3.85 (m,4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 2.99 (s,1H,  $\text{=CH}$ ).  $^{13}\text{C-RMN}$  (Fig. 5.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 138.5 ( $>\text{CH}-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 132.2, 126.4 ( $\text{CH}_w$ ), 123.1 ( $-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}=\text{C}-$ ), 103.7 ( $\text{CH}$  alifático), 83.8 ( $-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{CH}$ ), 78.0 ( $-\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 65.7 ( $\text{CH}_2$ ).

### Paso IV

Difenilbutadieno-4,4'-bis-[2-(1,3-dioxolano)] (4): IR (Fig. 6) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2850 ( $\text{CH}$  alifático), 2145 ( $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ ),  $^1\text{H-RMN}$  (Fig. 6.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 7.43 (d,4H, meta a  $\text{C}=\text{C}$ ), 7.34 (d,4H, orto a  $\text{C}=\text{C}$ ), 5.68 (s,2H,  $\text{CH}$  alifático), 4.00-3.85 (m,8H,  $(\text{CH}_2)_2$ ).  $^{13}\text{C-RMN}$  (Fig. 6.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 138.3 ( $>\text{CH}-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 132.1, 126.7 ( $\text{CH}_w$ ), 103.7 ( $\text{CH}$  alifático), 82.5 ( $\text{Ph}-\text{C}_w$ ), 76.2 ( $\text{=C}-\text{C}_w$ ), 65.5 ( $\text{CH}_2$ ).

Difenilbutadieno-4,4'-dialdehído (monómero 1): Debido a su insolubilidad solamente fue caracterizado con IR (Fig. 7) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2210, 2145 ( $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ ), 1693 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

### Monómero 2

4,4'-diaminotrifenílmetano (monómero 2): IR (Fig. 8) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3320 ( $\text{CH}_w$ ), 2850 ( $\text{CH}$  alifático), 1260 ( $\text{Ph-NH}_2$ ),  $^1\text{H-RMN}$  (Fig. 8.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 7.22 (t,2H, meta a  $\text{CH}$ ), 7.10 (m,1H, para a  $\text{CH}$ ), 6.84 (d,2H, orto a  $\text{CH}$ ), 6.71-6.58 (m,4H, meta a  $\text{Ph-NH}_2$ ), 6.52 (d,4H, orto a  $\text{Ph-NH}_2$ ), 5.30 (d,1H,  $\text{CH}$  alifático), 3.40 (s,4H,  $\text{Ph-NH}_2$ ).

### Monómero 3

#### Paso I

2,5-Difeniltiofeno-4,4'-bis-[2-(1,3-dioxolano)] (5): IR (Fig. 9) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2850 ( $\text{CH}$  alifático),  $^1\text{H-RMN}$  (Fig. 9.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 7.61 (d,4H, orto a  $\text{CH}=\text{O}_2$ ), 7.47 (d,4H, meta a  $\text{CH}=\text{O}_2$ ), 7.27 (s,2H, del tiofeno), 5.81 ( $\text{CH}$  alifático), 4.00-3.85 (m,8H,  $(\text{CH}_2)_2$ ),  $^{13}\text{C-RMN}$  (Fig. 9.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 143.9 ( $\text{C}_w-$

S), 137.5 ( $>\text{C}-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 135.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  para a  $\text{O}_2>\text{CH}$ ), 126.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  orto a  $\text{O}_2>\text{CH}$ ), 125.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  meta a  $\text{O}_2>\text{CH}$ ), 124.3 (CH de tiofeno), 103.5 ( $\text{O}_2>\text{CH}$ ), 65.8 ( $(\text{CH}_2)_2$ ).

**2,5-Difeniltiofeno-4',4''-dialdehido (monómero 3):** IR (Fig. 10) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2825, 2720 (HC=O), 1700 (C=O),  $^1\text{H}$ -RMN (Fig. 10.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 10.0 (s,2H, HC=O), 7.91 (d,4H, orto a HC=O), 7.83 (d,4H, meta a HC=O), 7.51 (s,2H, del tiofeno),  $^{13}\text{C}$ -RMN (Fig. 10.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 191.5 (HC=O), 143.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{S}$ ), 139.2, 135.8 ( $\text{O}=\text{C}-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ,  $\text{C}_{\text{ar}}$  para a  $\text{O}=\text{C}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  orto a  $\text{O}=\text{C}$ ), 126.1 (CH de tiofeno), 125.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  meta a  $\text{O}=\text{C}$ ). El espectro de UV/vis (Fig. 10.3) presenta un máximo de absorción en 363 nm.

## Caracterización de Polímeros

### Método 1

**PAM 1:** IR (Fig. 11) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1700 (C=O terminal), 1620 (C=N), observando su TGA (Fig. 11.1) este polímero muestra una buena termoestabilidad presentando un 10% en pérdida de peso a 490 °C. Por lo que respecta al DSC (Fig. 11.2) no presenta ningún pico.

**PAM 2:** IR (Fig. 12) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2825 (CH=O), 2150 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 1700 (C=O), 1610 (C=N),  $^1\text{H}$ -RMN (Fig. 12.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 10.00 (s,1H, HC=O), 8.42 (s,1H, HC=N), 7.83 (d,4H, orto a HC=N), 7.58 (d,4H, meta a HC=N), 5.6 (s,1H, CH alifático),  $^{13}\text{C}$ -RMN (Fig. 12.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 192 (HC=O), 158.8 (HC=N), 150 ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}=\text{C}$ ), 137.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}-\text{CH}=\text{N}$ ), 133.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  meta a  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  orto a  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 126.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 82.3 (Ph-C\*), 76.1 ( $=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}=$ ), 56.1 (CH alifático). El espectro de UV/vis (Fig. 12.3) presenta un máximo de absorción en 368 nm. El TGA (Fig. 12.4) nos muestra una buena termoestabilidad presentando un 10 % de pérdida en peso a 510 °C. El DSC (Fig. 12.5) nos muestra una exoterma a 260 °C debida a un entrecruzamiento térmico del grupo diacetilénico.

**PAM 4:** IR (Fig. 13) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2850 (CH alifático), 1700 (C=O), 1610 (C=N),  $^1\text{H}$ -RMN (Fig. 13.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 10.0 (s,1H, CH=O), 8.43 (s,1H, CH=N), 7.90 (d,4H, orto a CH=N), 7.72 (d,4H, meta a CH=N), 7.42 (s,2H, CH de tiofeno), 5.60 (CH alifático),  $^{13}\text{C}$ -RMN (Fig. 13.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 159.2 (CH=O), 150.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}-\text{N}=\text{C}$ ), 144.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{S}$ ), 133.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}-\text{CH}=\text{N}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  orto a  $-\text{CH}=\text{N}$ ), 125.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  meta a  $-\text{CH}=\text{N}$ ), 124.6 (C'-1 de tiofeno), 56.2 (CH alifático). El espectro de UV/vis (Fig. 13.3) presenta un máximo de absorción a 386 nm. Este polímero también presenta una buena estabilidad térmica ya que se

observa una pérdida del 10% a una temperatura de 490 ° C en el TGA (Fig. 13.4). El DSC (Fig. 13.5) no presenta ningún pico.

#### Método 2

**PAM 3:** IR (Fig. 14) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2825 (CH=C), 2150 (-C=C-C=C-), 1700 (C=O), 1610 (C=N),  $^1\text{H-RMN}$  (Fig. 14.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 10.00 (s,1H, HC=O), 8.42 (s,1H, HC=N), 7.83 (d,4H, orto a HC=N), 7.58 (d,4H, meta a HC=N), 5.6 (s,1H, CH alifático),  $^{13}\text{C-RMN}$  (Fig. 14.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 192 (HC=O), 158.8 (HC=N), 150 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N=}$ ), 137.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=N}$ ), 133.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  meta a  $\text{C}_{\text{ar}}\text{C}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  orto a  $\text{C}_{\text{ar}}\text{C}$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 82.3 (Ph- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 76.1 ( $\text{H-C-C}_{\text{ar}}$ ), 56.1 (CH alifático). El espectro de UV/vis (Fig. 14.3) presenta un máximo de absorción en 370 nm. El TGA (Fig. 14.4) nos muestra una buena termoestabilidad presentando un 10 % de pérdida en peso a 510 C. El DSC (Fig. 14.5) nos muestra una exoterma a 260 °C debida a un entrecruzamiento térmico del grupo diacetilénico.

**PAM 5:** IR (Fig. 15) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2850 (CH alifático), 1700 (C=O), 1610 (C=N),  $^1\text{H-RMN}$  (Fig. 15.1) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 10.0 (s,1H,CH=O), 8.43 (s,1H, CH=N), 7.90 (d,4H, orto a CH=N), 7.72 (d,4H, meta a CH=N), 7.42 (s,2H, CH de tiofeno), 5.60 (CH alifático),  $^{13}\text{C-RMN}$  (Fig. 15.2) ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 159.2 (CH=N), 150.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N=CH}$ ), 144.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-S}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH=}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  orto a -CH=), 125.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$  meta a -CH=), 124.6 (CH de tiofeno), 58.2 (CH alifático). El espectro de UV/vis (Fig. 15.3) presenta un máximo de absorción a 387 nm. Este polímero también presenta una buena estabilidad térmica ya que se observa una pérdida del 10% a una temperatura de 490 °C en el TGA (Fig. 15.4). El DSC (Fig. 15.5) no presenta ningún pico.

Los pesos moleculares de los polímeros solubles fueron determinados por espectroscopia de  $^1\text{H-RMN}$ , usando las señales del grupo azometino (8.45 ppm) y el grupo carbonilo terminal (10.0 ppm); El peso molecular del polímero insoluble fue estimado del espectro de IR, usando las bandas del C=O a  $1700\text{ cm}^{-1}$  del grupo aldehído terminal y azometino a  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, los datos de IR y  $^1\text{H-RMN}$  de los polímeros solubles.

Los pesos moleculares de PAM 2 y PAM 4 sintetizados por el método 1 se determinaron por  $^1\text{H-RMN}$  encontrando valores de 1470 y 1050 respectivamente, correspondiendo a grados de polimerización de 6 y 4. Cuando el agua fue removida de la mezcla de reacción el peso molecular de los polímeros incremento.

El peso molecular de PAM 3 y PAM 5 sintetizados por el método 2 fue de 3000 y 3160 correspondiendo a grados de polimerización de 12 y 11 respectivamente. El peso molecular de PAM 1 fue difícil de calcular debido a la insolubilidad del mismo, sin embargo es posible hacer una estimación usando los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  e IR de PAM 4 y PAM 5 y el espectro de IR de PAM 1.

Primeramente encontrando la relación  $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{O}$  de PAM 4 y PAM 5 graficadas contra el peso molecular obtenido del espectro de  $^1\text{H-RMN}$ . Ahora usando la calibración obtenida, el grado de polimerización estimado para PAM 1 a partir de su relación  $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{O}$  fue de 4 correspondiéndole un peso molecular de 730.

A pesar de los pesos moleculares bajos de los polímeros obtenidos, se lograron obtener películas con una buena calidad óptica, estas películas fueron formadas por evaporación de disolvente (cloroformo). Esta buena calidad óptica se deba al alto amorfismo de nuestros polímeros debida al grupo trifenilmetano.

Las propiedades ópticas no lineales de tercer orden se midieron por el método DFWM con un laser Nd:YAG a 532 nm. Obteniendo valores preliminares de  $10^{-11}$  esu. Tomando en cuenta la excelente calidad óptica de las películas formadas, estos polímeros son candidatos para la óptica no lineal.

En las gráficas de TGA de los polímeros sintetizados se observa una pérdida en % peso a una temperatura de 100 °C aproximadamente, debida a la presencia de agua; ya que dichos polímeros no fueron lo suficientemente secados.

Al observar los espectros de UV de PAM 4 y PAM 5 se presenta un corrimiento hacia el rojo comparados con el espectro del monómero 3, lo cual es probablemente debido a un pequeño expandimiento del sistema conjugado del polímero. Comparando los espectros de UV de PAM 2 y PAM 3 contra PAM 4 y PAM 5, se observa un corrimiento hacia el azul esto podría ser relacionado a la conjugación entre dobles y triples enlaces que entre dobles enlaces.

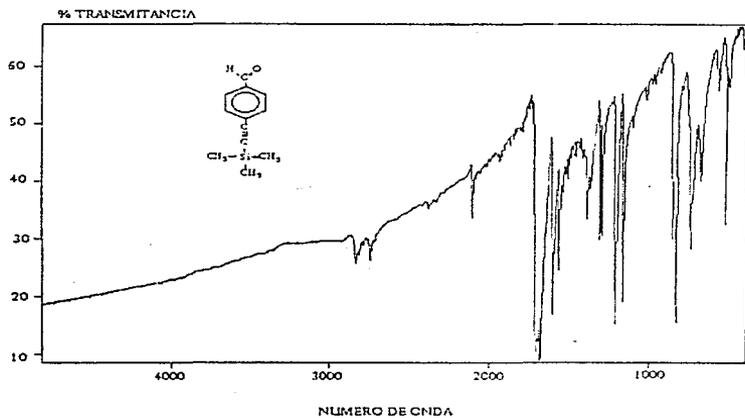


FIGURA 3

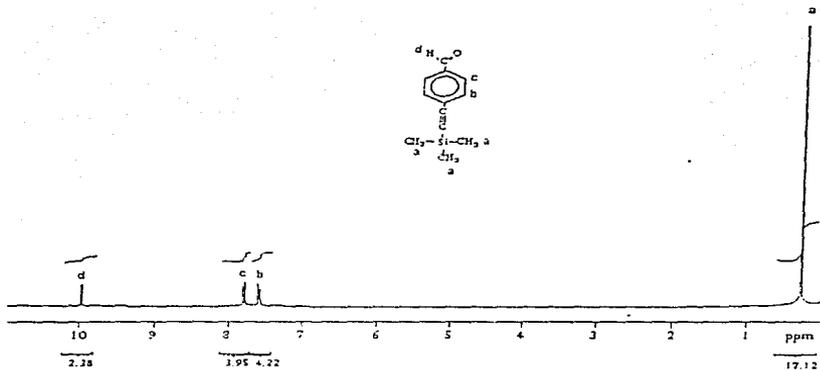


FIGURA 3.1

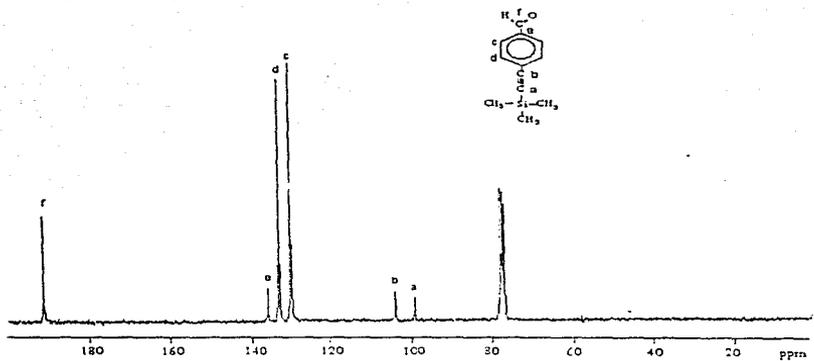


FIGURA 3.2

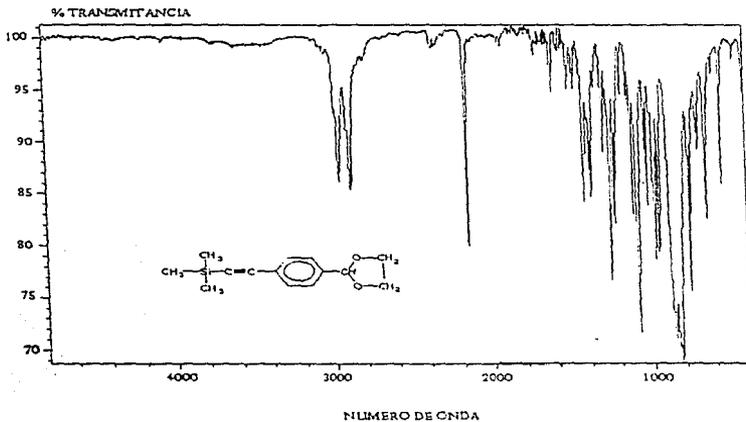


FIGURA 4

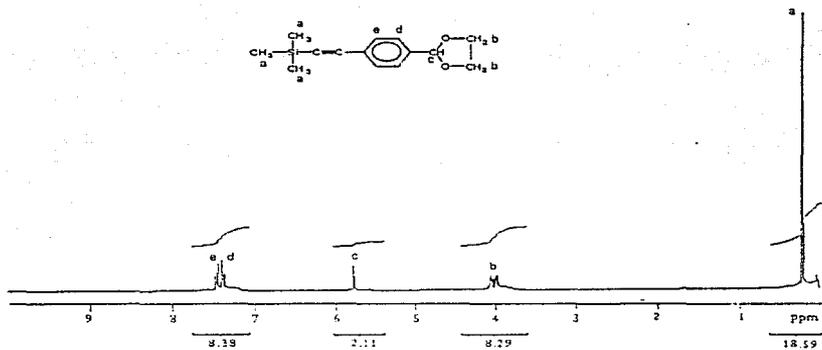


FIGURA 4.1

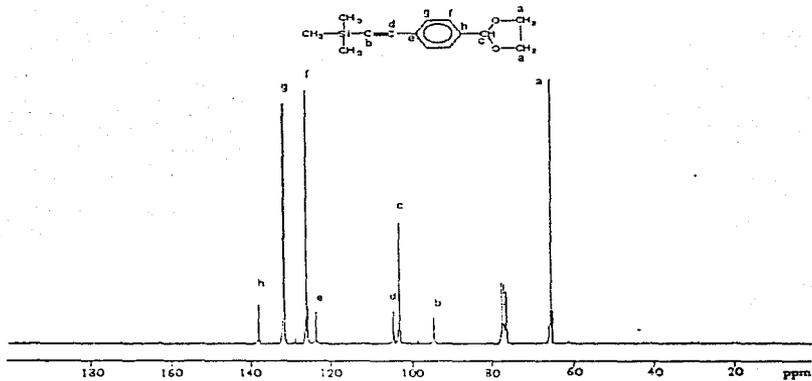


FIGURA 4.2

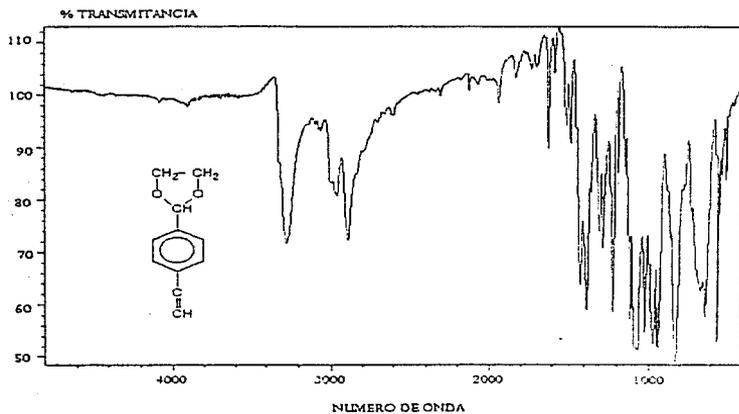


FIGURA 5

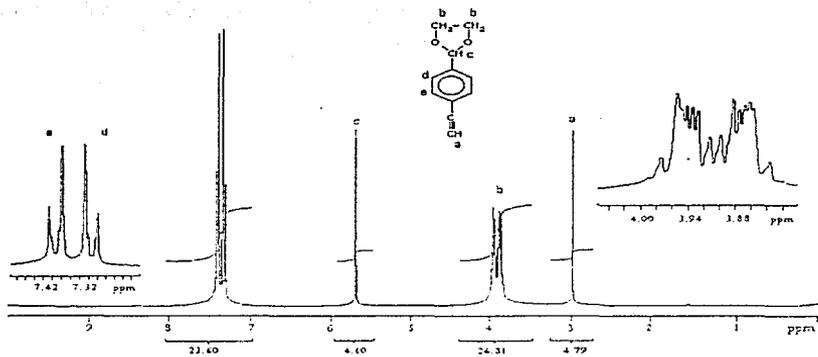


FIGURA 5.1

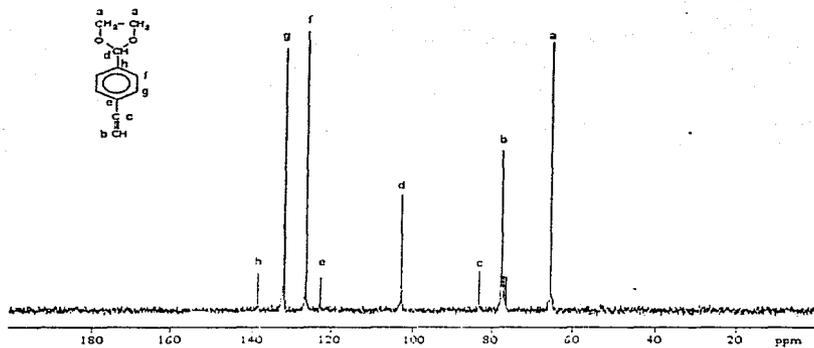


FIGURA 5.2

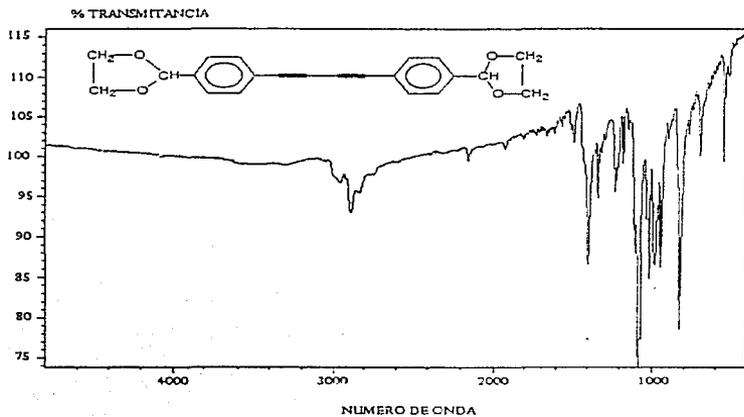


FIGURA 6

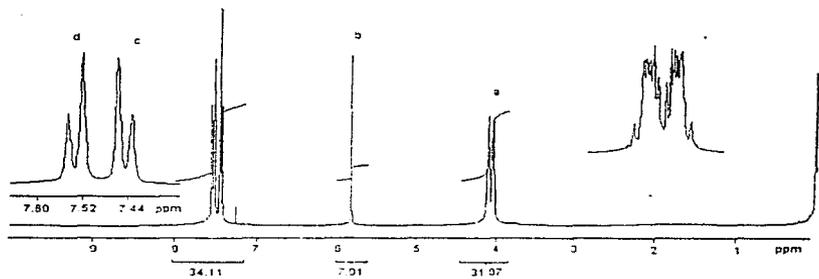


FIGURA 6.1

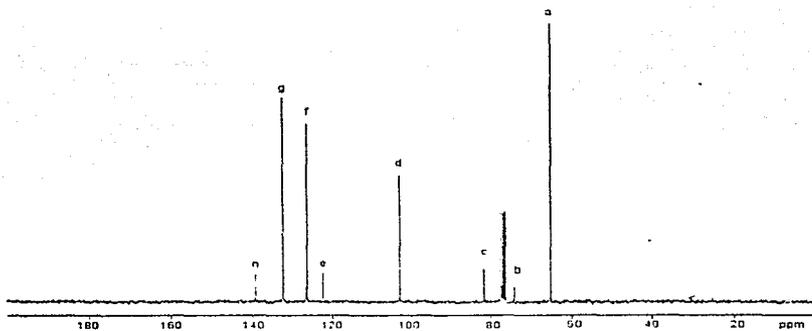


FIGURA 6.2

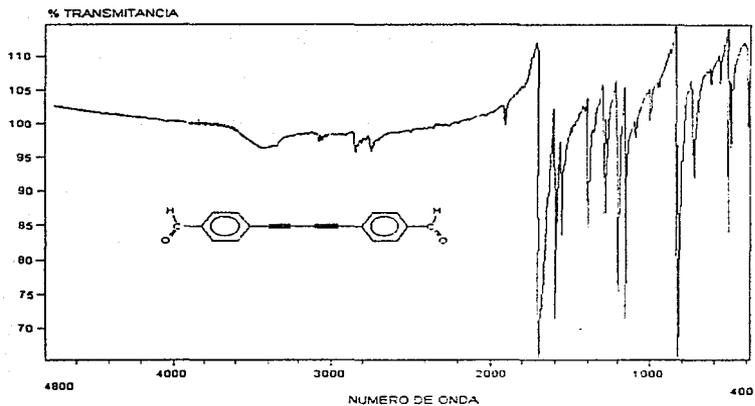


FIGURA 7

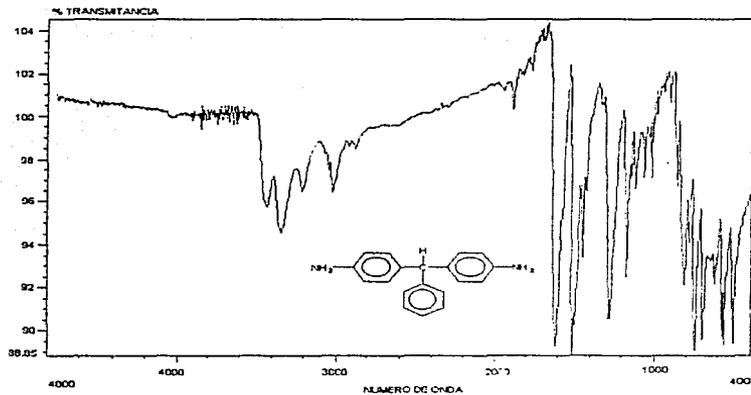


FIGURA 8

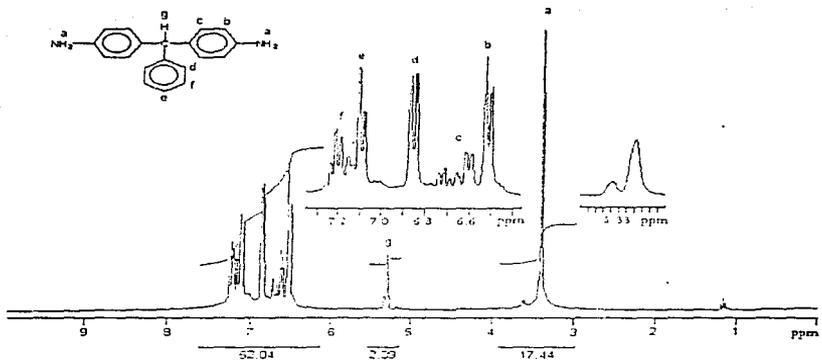


FIGURA 8.1

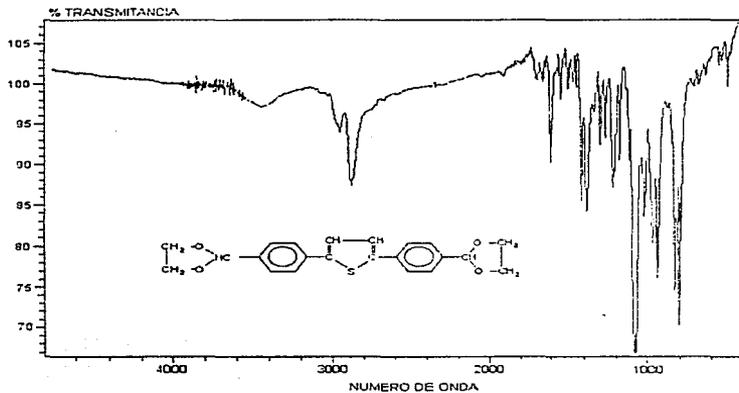


FIGURA 9

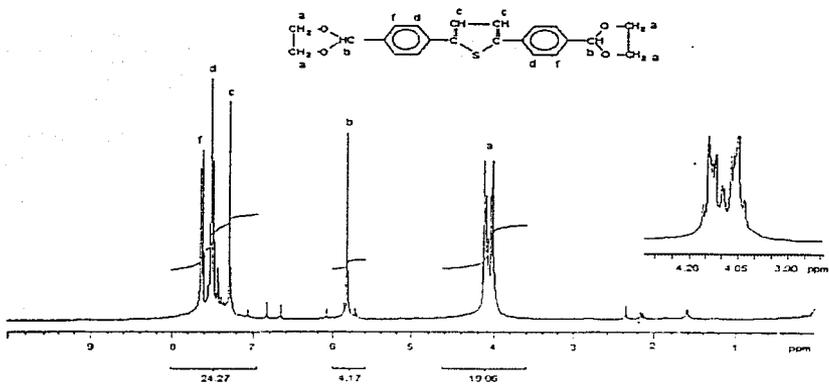


FIGURA 9.1

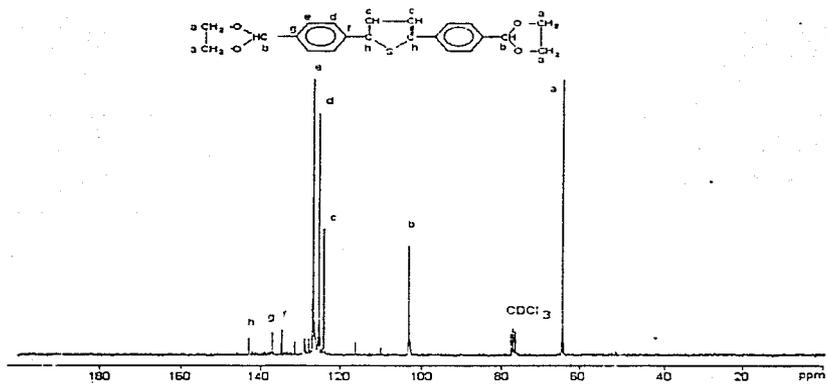


FIGURA 9.2

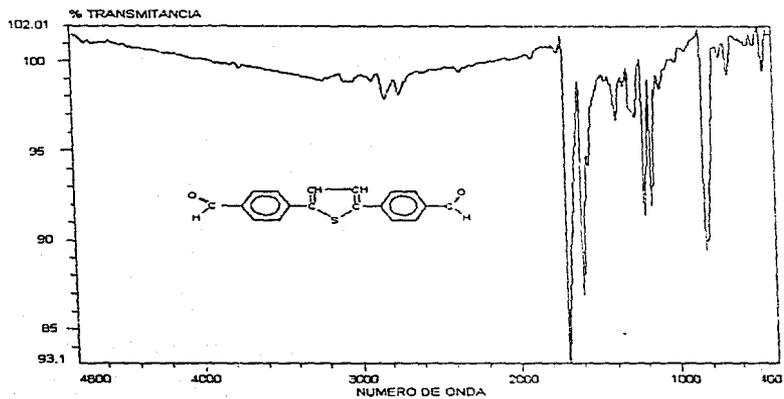


FIGURA 10

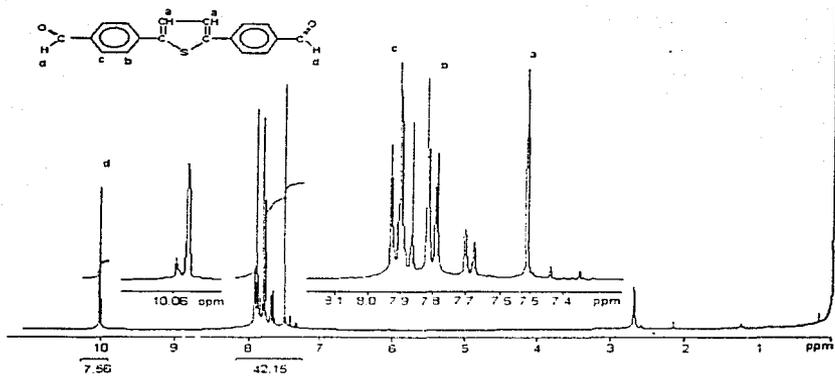


FIGURA 10.1

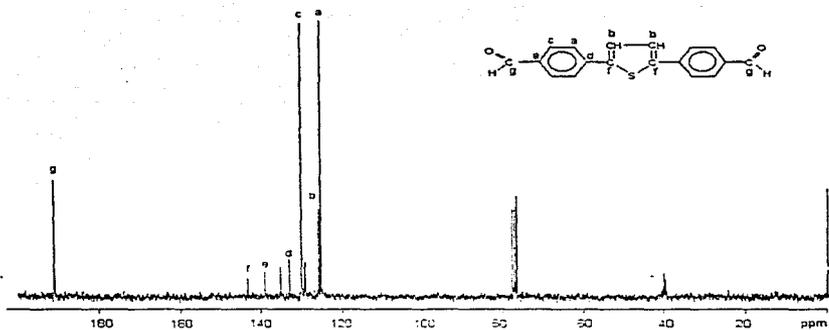


FIGURA 10.2

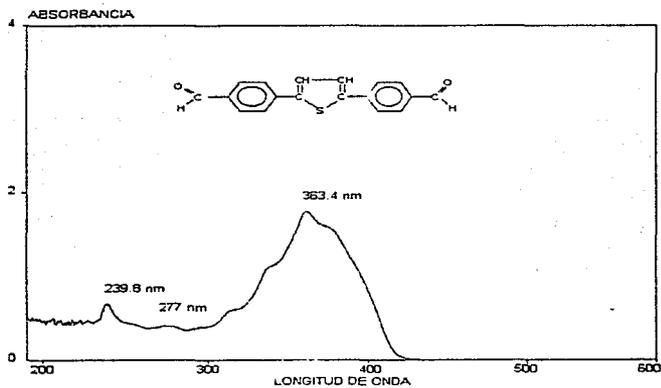


FIGURA 10.3

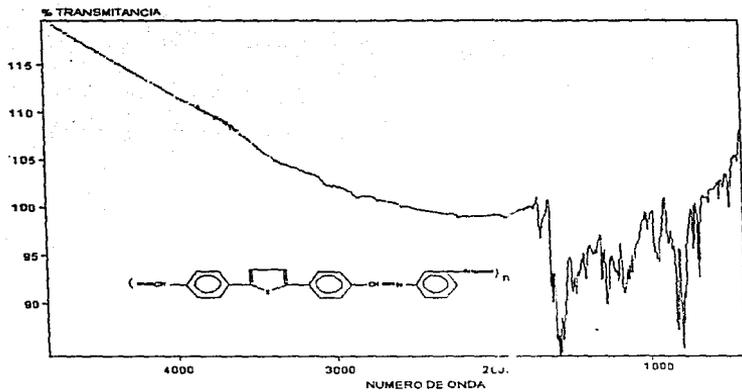


FIGURA 11

PESO: 2.705  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 1

# TGA

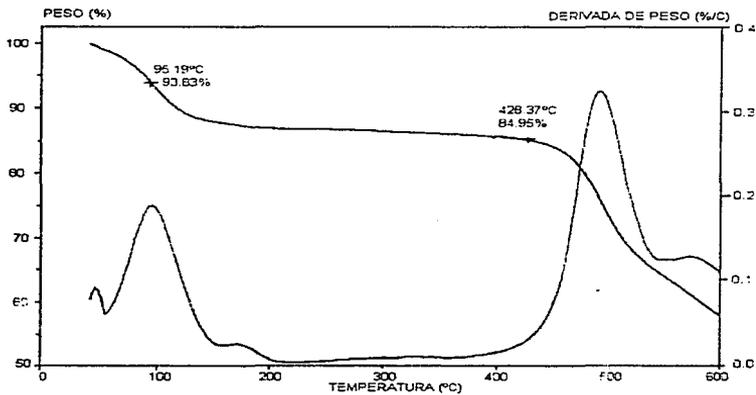


FIGURA 11.1

PESO: 1.800 mg  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 1

DSC

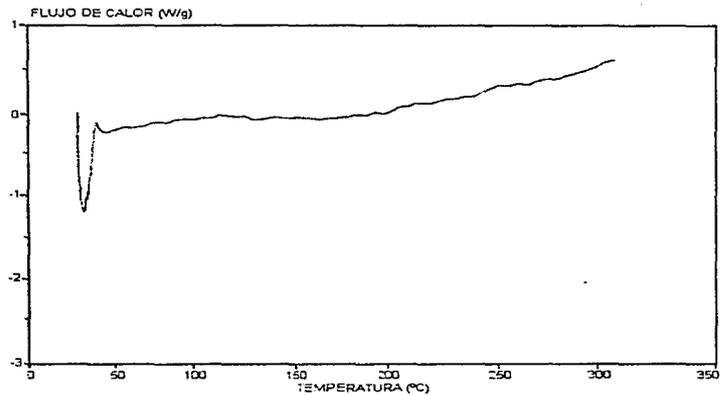


FIGURA 11.2

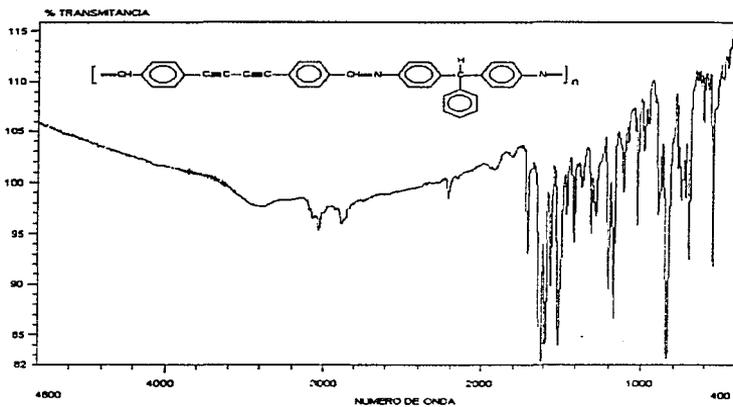


FIGURA 12

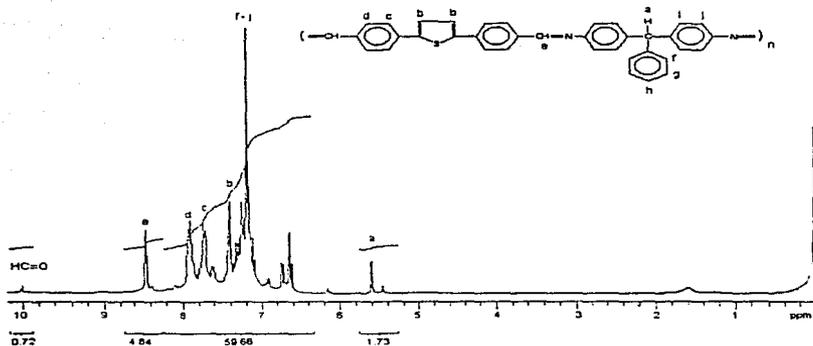


FIGURA 12.1

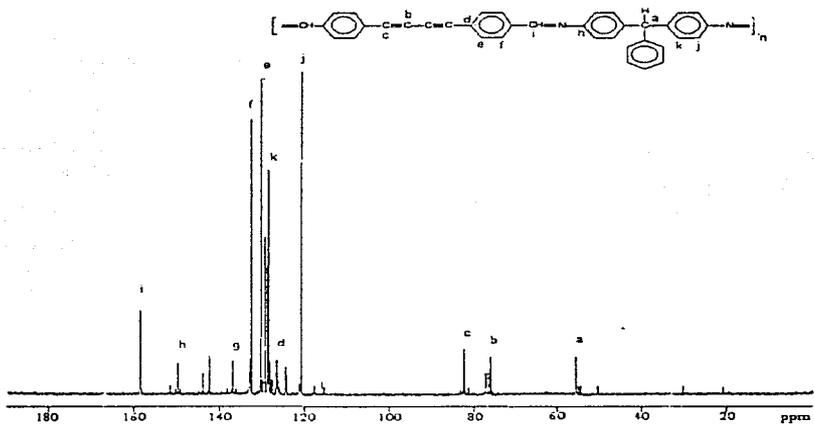


FIGURA 12.2

PESO: 10,63 mg  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10 °C/min  
MUESTRA: PAM 2

TGA

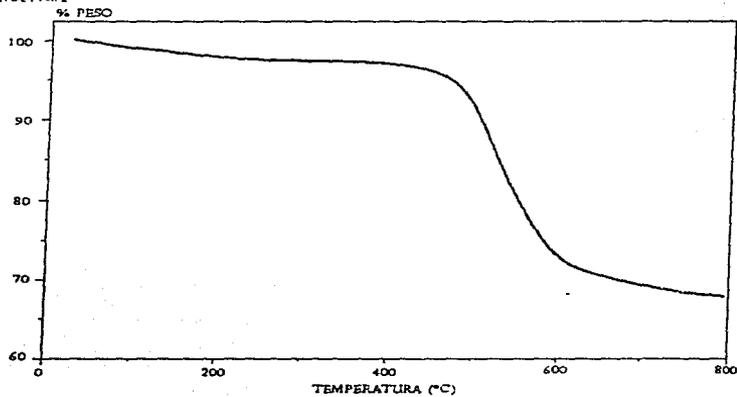


FIGURA 12.3

PESO: 2.10 mg  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 2

DSC

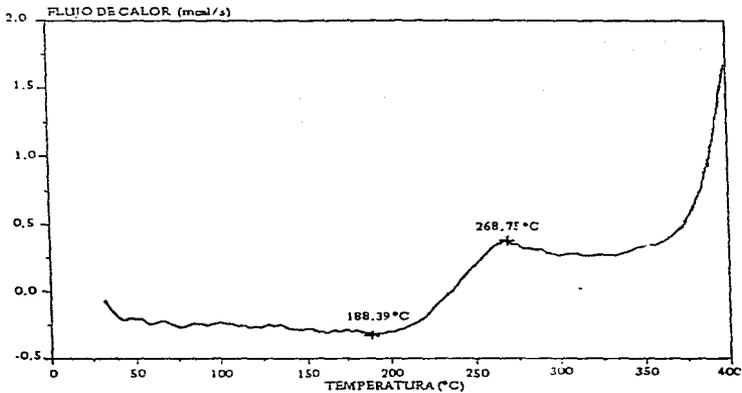


FIGURA 12.4

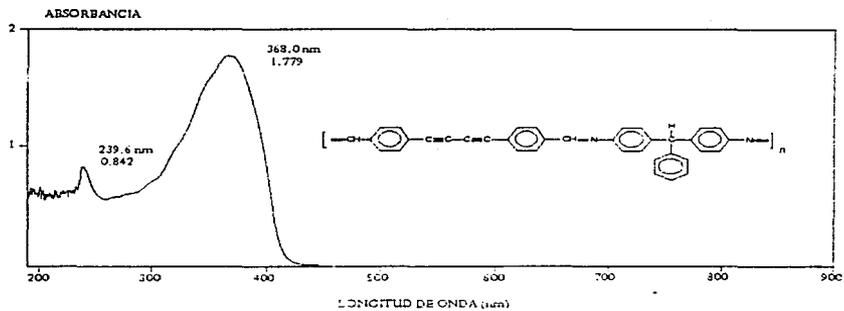


FIGURA 12.5

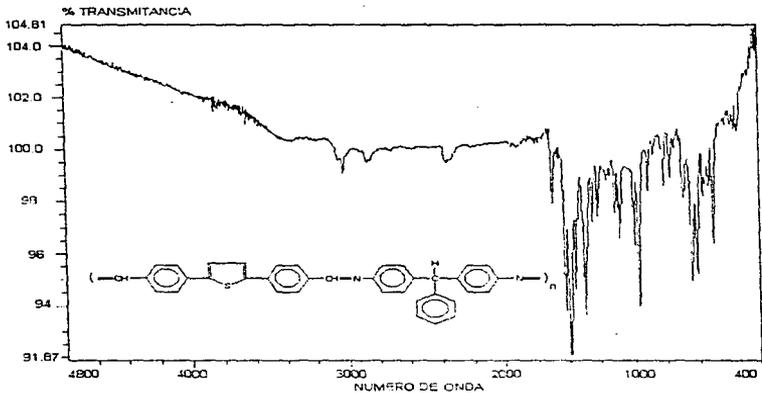


FIGURA 13

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

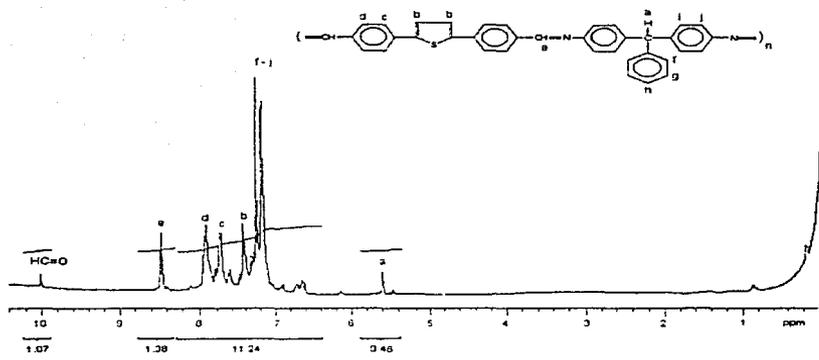


FIGURA 13.1

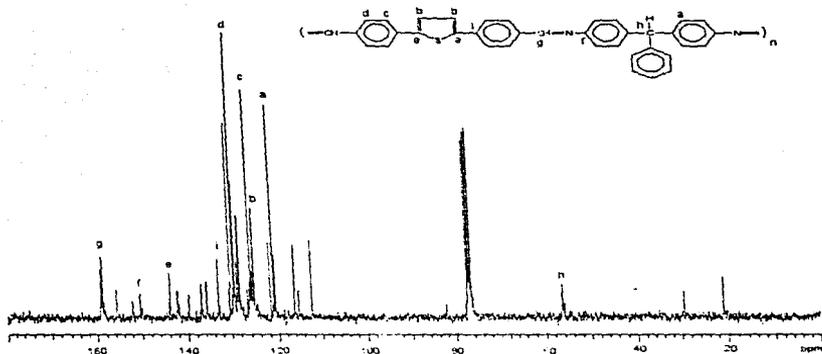


FIGURA 13.2

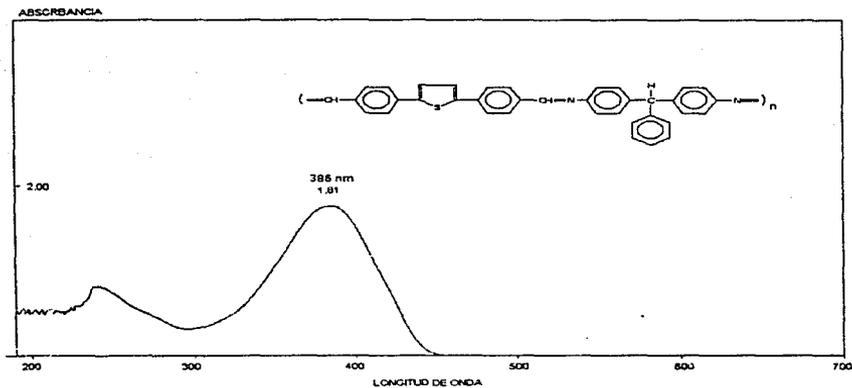


FIGURA 13.3

PESO: 7.307 mg  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 4

# TGA

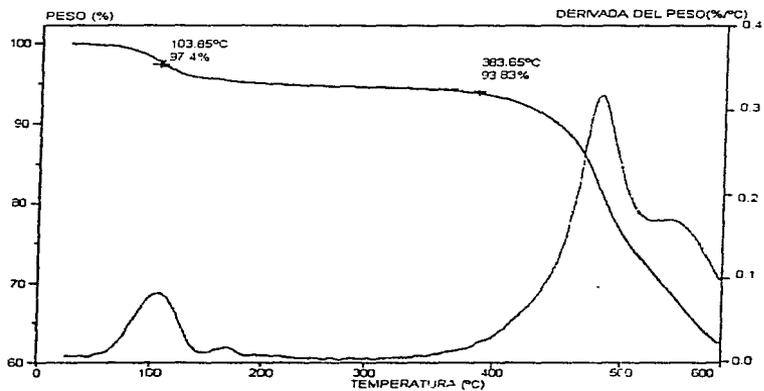


FIGURA 13.4

PESO: 2.200 mg  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 4

DSC

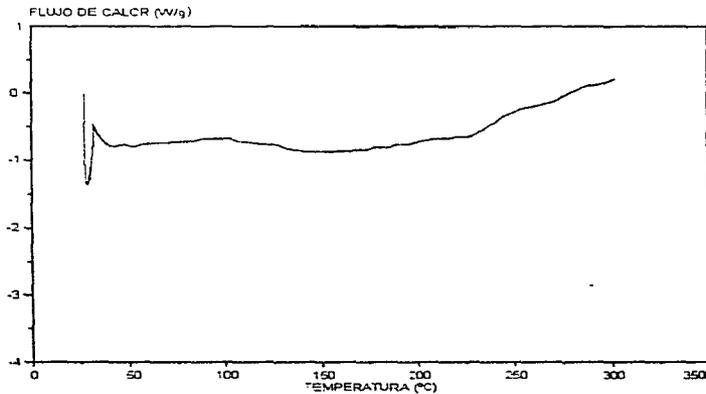


FIGURA 13.5

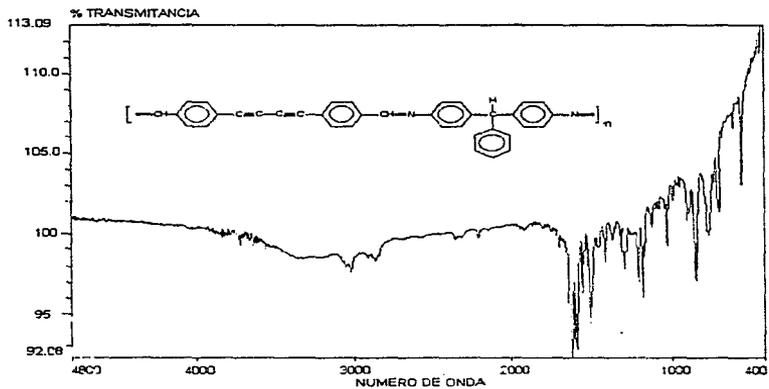


FIGURA 14

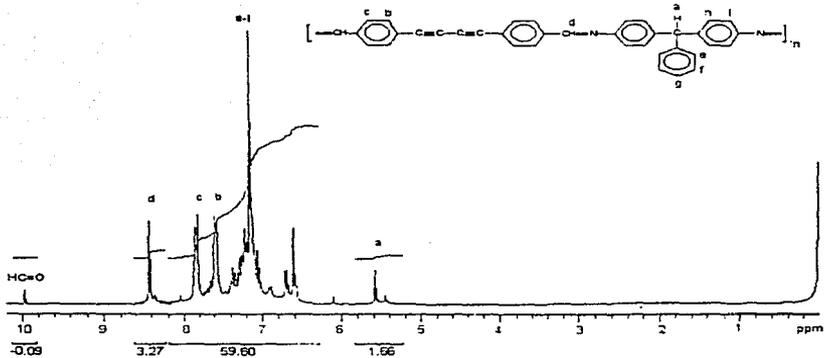


FIGURA 14.1

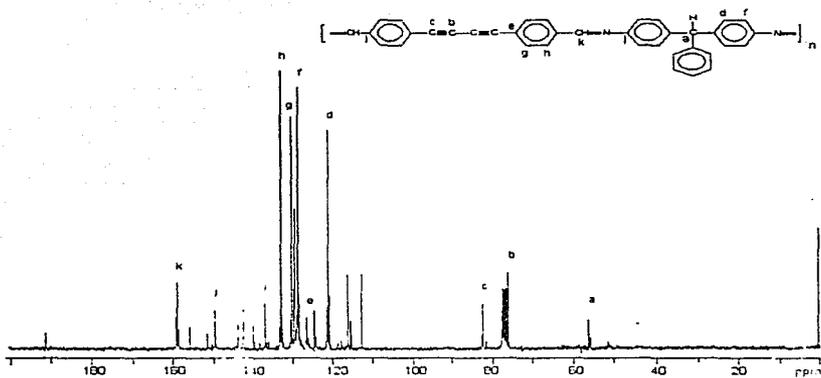


FIGURA 14.2

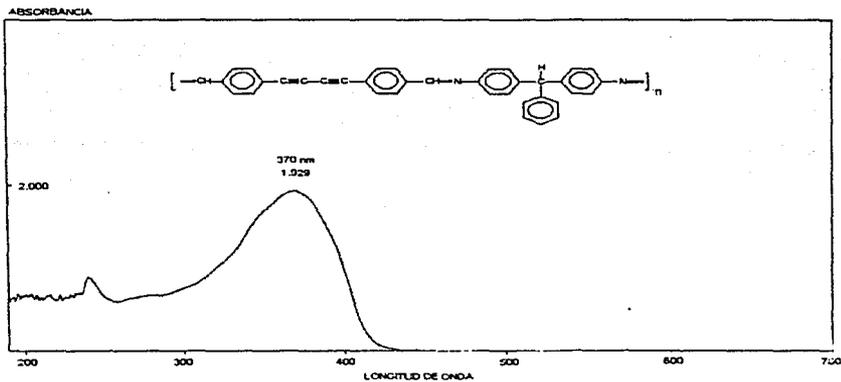


FIGURA 14.3

PESO: 6.47 mg  
CONDICIONES: ATM. DE N2 A 10 °C/min  
MUESTRA: PAM 3

TGA

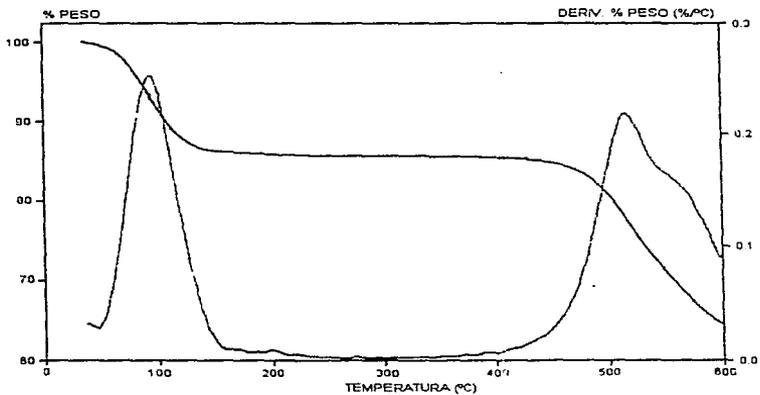


FIGURA 14.4

PESO: 1.803  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 3

DSC

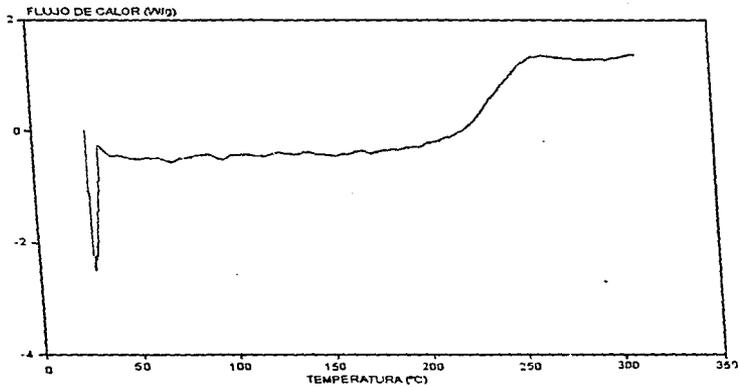


FIGURA 14.5

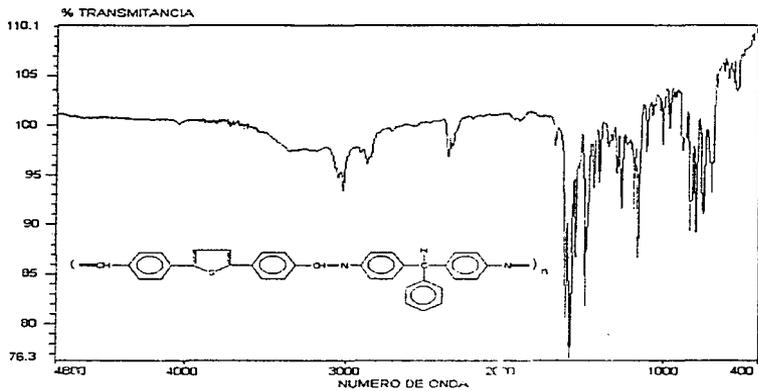


FIGURA 15

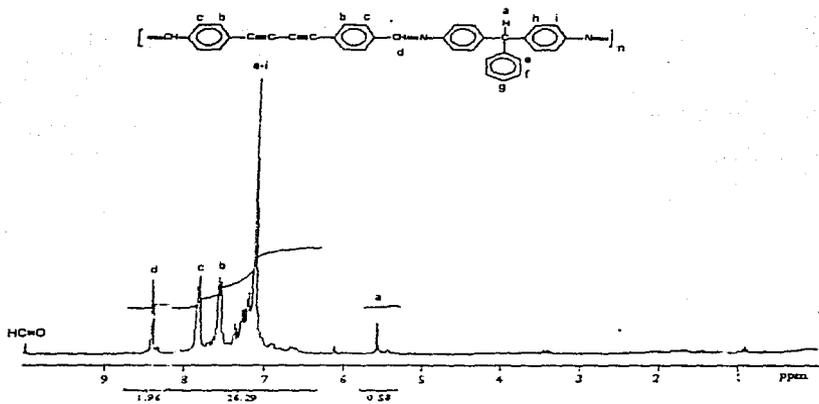


FIGURA 15.1

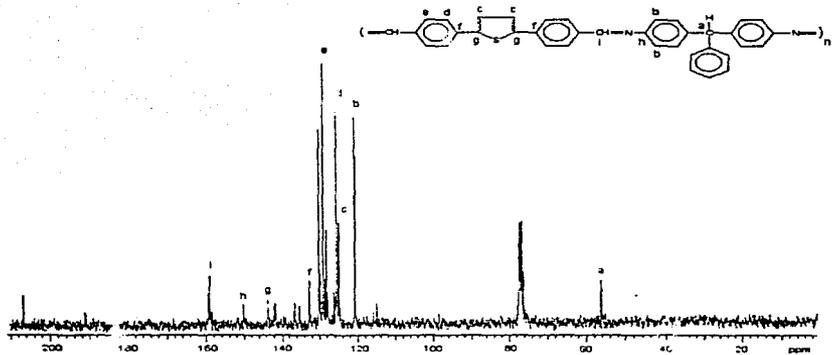


FIGURE 15.2

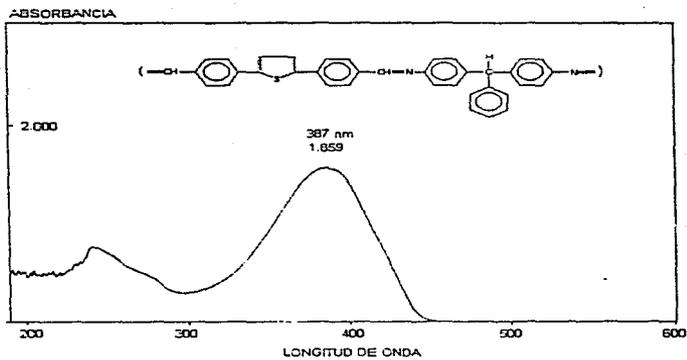


FIGURA 15.3

# TGA

PESO: 10.479 mg  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 5

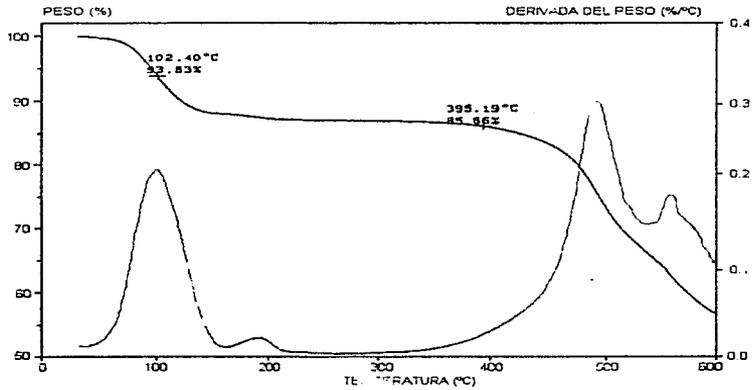


FIGURA 15.4

PESO: 1.800 mg  
CONDICIONES: ATM DE N2 A 10°C/min  
MUESTRA: PAM 5

DSC

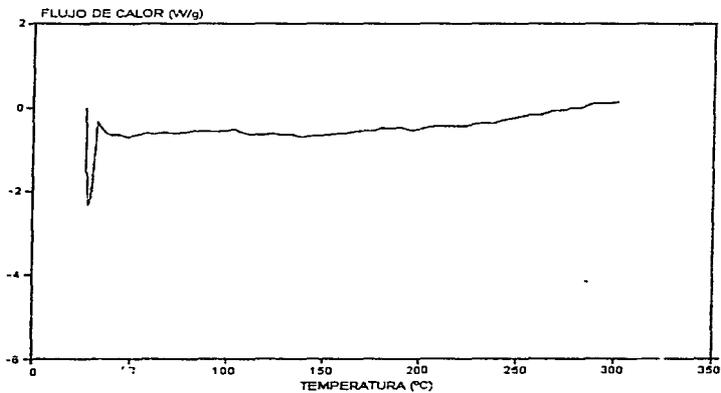


FIGURA 15.5

## CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de nuevos poliazometinos aromáticos con electrones  $\pi$  conjugados amorfos.
- La inclusión del grupo trifenilmetano en la cadena de los polímeros favoreció la solubilidad de los mismos permitiendo su procesabilidad y caracterización.
- La solubilidad de los polímeros permitió la formación de películas delgadas con una alta transparencia por evaporación de disolvente.
- La alta transparencia permitió la medición de las propiedades ópticas no lineales de dichos polímeros.
- Los polímeros obtenidos son posibles candidatos para óptica no lineal de tercer orden, ya que se obtuvieron valores preliminares de  $10^{11}$  esu, cabe mencionar que son valores intrínsecos debido a que la longitud de onda que se utilizó para la medición de dichas propiedades (532 nm) los polímeros no presentan absorción.
- Se obtuvieron polímeros con una buena estabilidad térmica presentando pérdidas de un 10% en peso alrededor de los 500 °C.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Prasad N. *Third order nonlinear optical effects in molecular and polymeric materials*. ACS Symp. series 455. Washington (1991).
2. Bredas J.L., Adant C.. *Chem. Rev.* **94**, 243-278, (1984).
3. Butcher P.N., Cotter D.. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge studies in modern optics. (1991).
4. Heeren G.S., Dermaeg L.. *Makromol. Chem.* **69**, 193-203, (1993).
5. Fomine S., Pineda A.. *Polymer J.* **27**, 712-718, (1995).
6. Clegg D.W., Collier A.A.. *The structure and properties of polymeric materials*. Institute of materials, (1993).
7. Hoffman, Bacskai R.. *Copolymerization*. 335-405. (1977).
8. Kwang-Sup Lee, Marek Samoc. *Polymer Communications*. **32**, 12, (1991).
9. Hari Singh Natwa. *Adv. Mater.* **5**, 5, (1993).
10. Heinz Bässler. *Optical Techniques to characterize polymer systems*. Elsevier. Studies in polymer science **5**. (1989).
11. Dyson R. W. *Specialty Polymers*. Blackie. (1987).
12. David J. Williams. *Angew. chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 690-703, (1989).
13. Bredas J.L., *Third order non linear optical response in organic material*. Wiley. 243-278, (1994).
14. West R.. *Organic solid state chemistry*. Wiley. 666-671, (1989).
15. Austin B., Norman B.. *J. Org. Chem.* **46**, 11, (1981).
16. Fomine S., Fomina L.. *Polymer J.* **27**, 11, (1995).

17. Glaser G. *Chem Ber.* **2**, 442, (1869), *Ann. Chem.* **154**, 159 (1870).
18. Eglinton G.. *Advances in organic chemistry, methods and results*. Interscience Publisher. Nueva York. (1963).
19. Viehe. *Chemistry of acetylenes*. Dekker. Nueva York.
20. Theodora W.. *Protective groups in organic synthesis*. Wiley and sons. (1991).
21. Kiely J.S.. *J. Org. Chem.* **42**, 2626, (1977).
22. Kiely J.S.. *J. Org. Chem.* **42**, 1480, (1977).
23. Louis F. Fieser. *Química Orgánica*. Grijalbo. (1968).
24. George R. Newkome. *Contemporary Heterocyclic Chemistry*. Wiley Interscience. (1982).
25. Vishnevaya N.A. *Polymer Science.* **35**, 9, (1993).
26. Kwan-Sup Lee. *Makromol Chem.* **190**,1547-1552, (1989).
27. Chenggang Wang. *Macromolecules.* **29**, 3147-3156, (1996).