

00582

12



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

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

***SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y
POLÍMEROS, PARA APLICACIÓN EN FOTÓNICA***

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ

TUTOR: Dr. Takeshi Ogawa Murata

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



**Ciencias
Químicas**

México, D.F. 2003

1



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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTE TRABAJO SE REALIZO BAJO LA ASESORIA DEL Dr. TAKESHI
OGAWA MURATA, EN EL LABORATORIO DE SÍNTESIS Y
CARACTERIZACION DE POLIMEROS, DEL INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM), UNAM.

AGRADECIMIENTOS

Los siguientes agradecimientos están dirigidos hacia las instituciones que apoyaron con recursos materiales y económicos a la realización del presente trabajo; así como al personal científico, académico y técnico que contribuyeron al mismo:

- ✓ Al Dr. **Takeshi Ogawa Murata**, por la dirección, apoyo y confianza para la realización de este trabajo de Tesis.
- ✓ A los Doctores Seyzo Miyata y Toshiyuki Watanabe, de la Universidad de Agricultura y Tecnología de Tokio, Japón, por su tiempo dedicado y enseñanza en las mediciones de propiedades ópticas no lineales de nuestros polímeros.
- ✓ A **CONACYT**, por la beca concedida durante mis estudios de posgrado y por los recursos brindados al proyecto No. 25259A "Desarrollo de Nuevos materiales orgánicos para aplicaciones en Fotónica" 1998-2001, a partir del cual se elaboró este trabajo de tesis.
- ✓ A la **DGAPA** por el apoyo brindado al proyecto No. IN102401 "Nuevos Polímeros orgánicos para Fotónica" 2001-2003, el cual también contribuyó a una parte del presente trabajo. A **DGEP**, por la beca complementaria otorgada para finalizar mis estudios de doctorado.
- ✓ A la Coordinación del programa de Posgrado de la Facultad de Química, por el apoyo económico brindado para la realización de una estancia de tres meses (sep./2000-dic./2000) en la Universidad de Agricultura y Tecnología de Tokio, Japón.
- ✓ Al I.Q. Gerardo Cedillo (IIM) y Alejandrina Acosta (IQ) por su apoyo en la técnica de RMN.
- ✓ A la Q. Carmen Vázquez Ramos (IIM) e I.Q. Miguel A. Canseco (IIM), por el apoyo en las técnicas de caracterización de DSC y TGA.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIAS:

- ☼ Primeramente a mi familia: mis padres, Arturo y Maricela; mis hermanos, Arturo, Daniel y Roberto; mis cuñadas, Jacqueline y Cristina, y mis adorables sobrinas, Jacky y Susi; por la confianza, apoyo, comprensión y paciencia incondicionales en el largo camino que recorrimos separados en distancia, pero juntos en el corazón. Los quiero a todos y gracias por creer en mi.

- ☼ A mis amigos mas cercanos e inolvidables con los que pasé los momentos más importantes de mi vida lejos de mi familia, y que fueron fundamentales en el tiempo que duró mi estancia en la UNAM: A Miriam, Paty P, Paty G., Brenda, Emilio, Gerardo C., Gustavo y Alejandro: seguiremos juntos en las buenas y en las no tan buenas.

- ☼ A mis amigos de la Universidad de Agricultura y Tecnología de Tokio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS PUBLICADOS DEL TRABAJO

De este trabajo de Tesis, se publicaron los tres primeros artículos de los cinco que a continuación se enumeran, mientras que los dos últimos fueron aceptados para publicación en revistas internacionales. También, se obtuvo una patente en el país de Japón.

1. Hernández, Susana; Ogawa, Takeshi. "Diacetylene-containing polymers. XI. Synthesis and characterization of poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydibenzoate) and poly(octa-3,5-diynylene-1,8-dicarboxylate) containing *p*-nitroaniline groups". *Polymer Bulletin*. 2001. 47, 127-134.
2. Hernández, Susana; Beristain, F. Miriam; Ogawa, Takeshi. "Diacetylene-Containing Polymers X. "Synthesis and Characterization of Dye-Containing Poly(hexa-2,4-butadiynylenoxydibenzoates)". *Designed Monomers and Polymers*. 2002. 5(1), 25.
3. Hernández, Susana; Ogawa Takeshi; Watanabe, Toshiyuki and Miyata, Seizo. "Novel Diacetylene- and Chromophore-Containing Polymers and their second order Nonlinear Optical Properties" *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 2002. 374, 503-512.
4. Hernández, Susana; Miura, Hirohiko; Beristain, Miriam F.; Ogawa, Takeshi; Watanabe, Toshiyuki and Miyata, Seizo. "Novel Diacetylene-Containing polymers for second-order NLO applications: Effects of Main Chains and Structure property relationships". Aceptado para publicación en la revista *Macromolecular Symposia*.
5. Hernández, Susana and Takeshi Ogawa. "Diacetylene-Containing Polymers XIV. Synthesis and Characterization of Dye-Containing Poly(octa-3,5-diynylene-1,8-dicarboxylates)". Aceptado para publicación en la revista *Polymer Journal*.
- i. Takeshi Ogawa, Susana Hernández y Loudmila Fomina. "Materiales Orgánicos que contienen colorantes y su método de síntesis, para Optica No Lineal". *Patente Japonesa* con N° de solicitud 12267701 y fecha del 3 de Diciembre de 2000.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE GENERAL

INDICE DE DIAGRAMAS, FIGURAS, ESQUEMAS, TABLAS, GRAFICOS Y ECUACIONES	i
INDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	vi
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
CAPITULO 1.	
Optica no lineal y Fotónica	7
1.1. Optica no lineal (ONL)	7
1.2. Interacción luz-materia	10
1.3. Optica no lineal de segundo orden y generación del segundo armónico	14
1.4. Fotónica	17
CAPITULO 2.	
Materiales para óptica no lineal de segundo orden	19
2.1. Requisitos electrónicos y de estructura	19
2.2. Materiales inorgánicos	26
2.3. Cristales orgánicos	27
CAPITULO 3.	
Polímeros con propiedades ópticas no lineales de segundo orden	30
CAPITULO 4	
Medición de coeficientes no lineales de segundo orden	40
4.1. Método de Huellas de Maker	43
CAPITULO 5.	
Polímeros que contienen grupos diacetilenos	46

CAPITULO 6.	
Resultados y discusión.	51
6.1. Planteamiento de la síntesis	51
6.2. Desarrollo del trabajo	54
6.3. Primera parte	56
I. Síntesis y caracterización de los segmentos de acetileno	56
I.1. Cloruro del ácido δ -pentinoico	56
I.2. Acidos m- y p-propargiloxibenzoicos	56
II. Síntesis de cromóforos	62
II.1. 4-N,N-bis-(2-hidroxiethyl)-amino-nitrobencono	62
II.2. Síntesis de los cromóforos tipo azobenceno	63
II.3. Síntesis de los cromóforos tipo di-azobenceno	64
II.4. Caracterización de los cromóforos	65
II.5. Propiedades ópticas no lineales de los cromóforos	68
III. Síntesis de los monómeros	69
III.1. Caracterización de los monómeros	71
IV. Síntesis de polímeros	74
IV.1. Caracterización estructural de los polímeros	77
IV.2. Propiedades térmicas de los polímeros	83
IV.3. Propiedades de absorción de los polímeros	85
IV.4. Procesamiento a películas delgadas	88
IV.5. Pruebas cualitativas de reticulación fotoquímica	89
6.4. Segunda parte	
I. Propiedades ópticas no lineales de los polímeros	92
I.1. Elaboración de películas	94
I.2. Experimentos <i>in situ</i>	95
I.3. Orientación de las películas	98
I.4. Medición de coeficientes de segundo orden: Método de	
Huellas de Maker	100
CAPITULO 7. Conclusiones	109
CAPITULO 8. Desarrollo experimental	113
APENDICE A. Sistemas de unidades y conversiones, en ONL.	142
BIBLIOGRAFIA	145

INDICE DE DIAGRAMAS, FIGURAS, ESQUEMAS, TABLAS, GRAFICOS Y ECUACIONES

DIAGRAMAS:

- DIAGRAMA 1. Efectos ópticos no lineales más importantes explotados por la tecnología Fotónica. 8
- DIAGRAMA 2. Descripción del nivel de energía para un proceso elemental de generación del segundo armónico, dentro del régimen de la teoría cuántica de la radiación. 16

FIGURAS:

- FIGURA 1. Naturaleza química de los 5 derivados aromáticos, elegidos como cromóforos ópticos **NL**: **B**, **A_{NO2}**, **A_{CN}**, **DA_{NO2}** y **DA_{CN}**. 4
- FIGURA 2. Estructuras de los segmentos de acetileno. 5
- FIGURA 3. Bloques orgánicos que constituyen a los monómeros bifuncionales. 6
- FIGURA 4. Representación de los procesos ópticos lineal y no lineal de segundo orden. 12
- FIGURA 5. Interconexión entre estructura electrónica y geometría para rendir propiedades **NL**. 14
- FIGURA 6. Grupos donadores y aceptores de electrones, así como algunas porciones de los sistemas π -conjugados más estudiados y utilizados en la síntesis de moléculas **NL**. 21
- FIGURA 7. Representación de un acomodo de cromóforos con centro y sin centro de simetría, y su relación con los coeficientes micro- y macroscópicos **NL** de segundo orden. 22
- FIGURA 8. Arriba: Tendencia de valores d de algunos sistemas orgánicos e inorgánicos **NL** industrialmente importantes. DCV/PMMA = cromóforo dicianovinilazo en polimetacrilato de metilo. GaAs y InSb, se refieren a semiconductores de arsenuro de galio y antimonio de indio, respectivamente, y muestran las no linealidades más grandes. 28
- FIGURA 9. Alineación de un conjunto de moléculas **NL**, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, a la T_g del polímero anfitrión. 31
- FIGURA 10. Esquemas de generación de un campo eléctrico por a) electrodos y b) por descarga corona. 32

FIGURA 11. Representación de los diseños más utilizados en la preparación de polímeros orientados, con propiedades NL de segundo orden.	34
FIGURA 12. Algunos materiales PONL de segundo orden.	36
FIGURA 13. Eje uniaxial inducido a una película de polímero, por orientación de sus cromóforos bajo la acción de un campo eléctrico externo.	41
FIGURA 14. Relación de los sistemas de coordenadas molecular y macroscópico para una geometría ∞ mm de un polímero orientado.	42
FIGURA 15. Gráfico distintivo de una respuesta de segundo armónico proveniente de una película polimérica orientada y obtenido por el método de Huellas de Maker.	43
FIGURA 16. Geometría utilizada en el método de Huellas de Maker para películas orientadas (normal a su superficie) y montadas perpendicular al haz incidente.	44
FIGURA 17. Películas depositadas sobre sustratos de vidrio, representativas de cada bloque de polímeros (mismo cromóforo).	95
FIGURA 18. Proceso de formación de películas para realizar los experimentos <i>in situ</i> .	95
FIGURA 19. Representación esquemática del montaje requerido para los experimentos <i>in situ</i> .	96
FIGURA 20. Representación esquemática (arriba) y real (abajo) del equipo de descarga corona utilizado para la orientación de películas.	99
FIGURA 21. Diagrama del equipo laser y aditamentos utilizado para el estudio de Huellas de Maker.	101
FIGURA 22. Estructuras simuladas que representan a los confórmers más estables de las unidades monoméricas de los polímeros isómero a) P-pA_{NO_2} y b) P-mA_{NO_2} .	108

ESQUEMAS:

ESQUEMA 1. Reacción de entrecruzamiento entre cadenas de polímeros que constan de unidades reticulables de diacetileno.	48
ESQUEMA 2. Retrosíntesis formulada para la obtención de polímeros P-DA's , con grupos cromóforos.	52
ESQUEMA 3. Reacción de obtención del cloruro de δ -pentinoilo.	56

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESQUEMA 4. Rutas de síntesis alternas para obtener el ácido-p-propargiloxibenzoico, pBz .	58
ESQUEMA 5. Rutas de obtención del cromóforo 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-aminonitrobenzoceno, B .	62
ESQUEMA 6. Síntesis general de los cromóforos de tipo azo benzoceno: 4-N,N-bis-(2-hidroxietil) amino-4'-nitroazobenceno, A_{NO2} y 4-N,N-bis-(2-hidroxietil) amino-4'-cianoazobenceno, A_{CN} .	63
ESQUEMA 7. Síntesis general de los compuestos di-azobenceno: 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino- 3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno, DA_{NO2} y 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-cianofenil-azo)-azobenceno, DA_{CN} .	64
ESQUEMA 8. Reacción general de esterificación para obtener los monómeros.	70
ESQUEMA 9. Reacción general de polimerización por acoplamiento oxidativo.	75

TABLAS:

TABLA I. Propiedades no lineales y de absorción para algunos de los cromóforos más estudiados; en donde se ejemplifica la dependencia constitución química-propiedades ópticas, y la relación de β con la máxima longitud de onda.	25
TABLA II. Propiedades NL de algunos cristales inorgánicos.	26
TABLA III. Características más sobresalientes de los sistemas PONL utilizados en el desarrollo de materiales con propiedades NL de segundo orden.	35
TABLA IV. Algunas propiedades físicas de los cromóforos.	67
TABLA V. Cálculos teóricos del momento dipolo e hiperpolarizabilidad de segundo orden.	69
TABLA VI. Algunas propiedades físicas de los monómeros.	72
TABLA VII. Propiedades térmicas de polímeros y % en peso de los cromóforos NL .	84
TABLA VIII. Propiedades de absorción de los polímeros.	86
TABLA IX. Propiedades ONL de segundo orden.	105

GRAFICOS:

GRAFICO 1. Espectros IR del ácido δ -pentinoico y de su cloruro de ácido.	56
GRAFICO 2. Señales IR principales de los ácidos- <i>m</i> -, <i>p</i> -propargiloxibenzoicos.	59

GRAFICO 3a. Espectros de RMN de protón (400 MHz) para los segmentos de acetileno isómeros ácido- <i>p</i> -propargiloxibenzoico, p-Bz (arriba) y b) ácido- <i>m</i> -propargiloxibenzoico, mBz (abajo).	60
GRAFICO 3b. Espectros de RMN de carbono ¹³ (100 MHz) para los segmentos de acetileno isómeros: ácido- <i>p</i> -propargiloxibenzoico, p-Bz (arriba) y b) ácido- <i>m</i> -propargiloxibenzoico, mBz (abajo).	61
GRAFICO 4. Señales IR más características de los cromóforos.	66
GRAFICO 5. Espectros UV/vis de los cromóforos.	67
GRAFICO 6. Espectros Uv/vis del bloque de monómeros M-A_{NO2} , y el colorante A_{NO2} .	74
GRAFICO 7. Espectros IR del monómero M-PB y su polímero P-PB .	78
GRAFICO 8a. Comparación de espectros de RMN de protón (300 MHz) del monómero M-PB (arriba) y su respectivo polímero P-PB (abajo).	79
GRAFICO 8b. Comparación de espectros de RMN de ¹³ C (75 MHz) del monómero M-PB (arriba) y su respectivo polímero P-PB (abajo).	80
GRAFICO 9a. Comparación de los espectros de ¹ H RMN (400 MHz) del monómero M-mA_{NO2} (arriba) y su respectivo polímero P-mA_{NO2} (abajo).	81
GRAFICO 9b. Comparación de los espectros de ¹³ C RMN (100 MHz) del monómero M-mA_{NO2} (arriba) y su respectivo polímero P-mA_{NO2} (abajo).	82
GRAFICO 10. Espectros UV/vis del bloque de polímeros que contiene al cromóforo A_{NO2} .	87
GRAFICO 11. Espectros UV/vis del bloque de polímeros que contiene al cromóforo DA_{NO2} .	87
GRAFICO 12. Película de polímero P-pA_{NO2} antes y después de irradiarse con luz Uv, a una temperatura de 106°C, por 15 min.	91
GRAFICO 13. Película de polímero P-pDA_{NO2} antes y después de irradiarse con luz Uv, a una temperatura de 122°C, por 15 min.	91
GRAFICO 14. Espectros IR que muestran la desaparición de las señales del grupo diacetileno, por efecto de reticulación fotoquímica (a los 20 min).	92
GRAFICO 15. Ejemplos de la determinación <i>in situ</i> de la temperatura óptima durante el proceso de orientación, mientras se monitorea la intensidad de 2ω de los polímeros (con el mismo cromóforo) P-PB (gráfica superior) y P-pB (gráfica inferior).	97

GRAFICO 16a. Empalme de tres gráficas típicas de un experimento de Huellas de Maker para el polímero P-pDA_{CN} y la referencia (cristal de cuarzo),	102
GRAFICO 16b. Empalme de tres gráficas típicas de un experimento de Huellas de Maker para el polímero P-pDA_{NO2} y la referencia (cristal de cuarzo),	103
ECUACIONES:	
Ecuación (1). Ecuación de polarización lineal p , a nivel microscópico	12
Ecuación (2). Ecuación de polarización en términos no lineales p y a nivel microscópico.	12
Ecuación (3). Polarización no lineal general P₁ , a nivel macroscópico	13
Ecuación (4). Ecuación de polarización no lineal de segundo orden P⁽²⁾($\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$)	
Ecuación (5). Ecuación de polarización del evento de GSA, P⁽²⁾(2ω)	15
Ecuación (6). Ecuación de polarización no lineal promedio de segundo orden P²	15
Ecuación (7). Ecuación general de polarización a resolver en el experimento de Huellas de Maker, I^{2ω}	21
Ecuación (8). Ecuación general del coeficiente eficiente d_{eff} , de una PONL orientada.	44
Ecuación (9). Ecuación del coeficiente NL d₃₃ , en términos de promedios de orientación.	44
Ecuación (10). Ecuación del coeficiente NL d₃₁ , en términos de promedios de orientación.	44
Ecuación (11). Ecuación resuelta para el coeficiente NL d₃₃ .	44
Ecuación (12). Ecuación resuelta para el coeficiente NL d₃₁ .	45
Ecuación (13). Ecuación del parámetro de orden, S .	45
Ecuación (14). Estructuras acetileno y butatrieno de los polidiacetileno, PDA's .	45
Ecuación (15). Ecuación de obtención de P-DA's por reacciones de condensación o adición.	49
Ecuación (16). Ecuación de obtención de P-DA's mediante reacción de acoplamiento oxidativo.	49
Ecuación (17). Ecuación de la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser	49
Ecuación (18a y 18b). Ecuaciones del mecanismo de reacción de la reacción de acoplamiento oxidativo.	50
Ecuación (19). Ecuación de la reacción de acoplamiento oxidativo de Eglinton.	50

INDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

SIMBOLOGIA GENERAL

- ν . Frecuencia
- ω . Frecuencia angular
- 2ω . Segundo armónico
- 3ω . Tercer armónico
- μ . Momento dipolo
- μ_{ind} . Momento dipolo inducido
- p . Polarización molecular
- P . Polarización macromolecular o en masa
- E . Campo eléctrico
- $i, j, k...$ Indices Cartesianos (= x, y, z).
- z . Eje molecular, considerado como la dirección del momento dipolo.
- Z . Eje macroscópico, asignado a la dirección de orientación de los cromóforos dentro de la película polimérica.
- α . Angulo entre los ejes Z y z
- θ . Angulo de incidencia en un experimento de Huellas de Maker
- 3 . Subíndice numérico que equivale al eje z
- η . Indice de refracción.
- α . Polarizabilidad molecular lineal
- β . Primera hiperpolarizabilidad o polarizabilidad de segundo orden
- β_0 . Primera hiperpolarizabilidad en ausencia de campo eléctrico
- γ . Segunda hiperpolarizabilidad o polarizabilidad de tercer orden
- $\chi^{(n)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no lineal de orden $n+1$
- $\chi^{(1)}$. Tensor de susceptibilidad lineal
- $\chi^{(2)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden
- $\chi^{(3)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden
- d . Coeficiente de segundo orden
- d_{33} . Coeficiente de segundo orden con componentes en dirección (z, z, z)
- d_{31} . Coeficiente de segundo orden con componentes en dirección (z, x, x)
- S . Parámetro de orden

- λ . Longitud de onda
- λ_{ini} . Longitud de onda a la que inicia la máxima absorción
- $\lambda_{máx}$. Longitud de onda máxima
- λ_{fin} . Longitud de onda a la que termina la máxima absorción
- T_g . Temperatura de transición vítrea
- T_5 . Temperatura de descomposición a la que el polímero pierde el 5% de su peso original
- T_{ret} . Temperatura de entrecruzamiento o reticulación
- T_{i-ret} . Temperatura a la que inicia el proceso de reticulación
- h . Constante de Planck
- π . Sistema pi conjugado
- δ . Desplazamiento químico

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN:

⇒ Nombres de compuestos y grupos funcionales

- DA. Diacetileno o grupo diacetileno
- DA's. Diacetilenos o grupos diacetilenos
- PDA's. Polidiacetilenos
- P-DA's. Polímeros que contienen grupos diacetilenos en su cadena principal
- C. Cromóforo
- M. Monómero
- P. Polímero
- B. Cromóforo aromático 4-sustituido más pequeño
- P. Se utiliza para designar al grupo o porción pentinoilo o pentinoico
- m. Se utiliza para asignar al grupo o porción isómero *m*-propargiloxibenzoilo o *m*-propargiloxibenzoico
- p. Se utiliza para asignar al grupo o porción isómero *p*-propargiloxibenzoilo o *p*-propargiloxibenzoico
- A. Grupo aceptor de electrones
- D. Grupo donador de electrones
- A. Cromóforo de tipo azobenceno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- **A_{NO2}**. Cromóforo azobenceno que incluye al grupo nitro.
- **A_{CN}**. Cromóforo azobenceno que contiene al grupo nitrilo
- **DA**. Cromóforo de tipo di-azobenceno
- **DA_{NO2}**. Cromóforo di-azobenceno que incluye al grupo nitro
- **DA_{CN}**. Cromóforo di-azobenceno que contiene al grupo nitrilo
- **M-** o **P-** *m-*, *p-*, o **P- B**, **A_{NO2}**, **A_{CN}**, **DA_{NO2}**, o **DA_{CN}**. Orden de identificación de monómeros o polímeros, que se distinguen por las letras **M** o **P**, respectivamente; posteriormente se señala la porción de acetileno con letras itálicas (*meta-*, *para-* *propargilbenzoilo* o *pentinoilo*, respectivamente). En seguida se asigna el tipo de cromóforo que constituye al monómero o polímero con las letras mayúsculas **A** y **DA**, indicado con subíndices el correspondiente grupo aceptor de electrones.

⇒ **Optica lineal y no lineal:**

- **Laser**: Acrónimo de "Light amplification by stimulated emission radiation"
- **Nd-YAG**. Granate de Neodimio
- **ONL**. Óptica no lineal
- **NLO**. Nonlinear Optic
- **NL**. No lineal
- **GSF**. Generación de suma de frecuencias
- **SFG**. Sum Frequency Generation
- **GDF**. Generación de diferencia de frecuencias
- **DFG**. Difference Frequency Generation
- **GSA**. Generación del segundo armónico
- **SHG**. Second Harmonic Generation
- **PONL**. Polímeros con actividad óptica no lineal
- **NLOP**. Nonlinear Optic Polymer
- **GTA**. Generación del tercer armónico
- **THG**. Third Harmonic Generation

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

⇒ **Técnicas de caracterización y desarrollo experimental**

- **RMN.** Resonancia magnética nuclear
- **Uv.** Ultravioleta
- **Ir.** Infrarrojo
- **DSC.** Calorimetría de barrido diferencial
- **TGA.** Termogravimetría
- **GPC.** Cromatografía de permeación en gel
- **ccf.** Cromatografía de capa fina
- **TA.** Temperatura ambiente
- **P.f.** Punto de fusión
- **DMF.** N,N-dimetilformamida
- **DMF-d.** N,N-dimetilformamida deuterada
- **NMP.** N-metilpirrolidona
- **SN_A.** Sustitución nucleofílica aromática
- **NMP-d.** N-metilpirrolidona deuterada
- **THF.** Tetrahidrofurano
- **DMS.** Dimetilsulfóxido
- **DMS-d.** Dimetilsulfóxido deuterado
- **TMEDA.** N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina
- **Py.** Piridina
- **NEt₃.** Trietilamina
- **CHCl₃.** Cloroformo
- **CDCl₃.** Cloroformo deuterado
- **TMS.** Tetrametilsilano
- **IIM.** Instituto de Investigaciones en Materiales
- **TUAT.** Tokyo University of Agriculture and Technology
- **IQ.** Instituto de Química

TFSE CON
FALLA DE ORIGEN

⇒ Unidades de medición:

- **esu.** Electrostatic unit
- **ues.** Unidades electrostáticas
- **D.** Debye
- **V.** Voltio
- **pm.** Picómetro
- **stC.** statCoulomb
- **erg.** Ergio
- **nm.** Nanómetro
- **μm.** Micrómetro
- **fms.** Femtosegundo
- **s.** Segundo(s)
- **min.** Minuto(s)
- **hs.** Horas
- **mL.** Mililitro
- **dL.** Decilitro
- **Hz.** Hertz
- **MHz.** Megahertz
- **ppm.** Partes por millón
- **rpm.** Revoluciones por minuto
- **W.** Watt

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

La **óptica no lineal (ONL)**, es un área multidisciplinaria que solicita un entendimiento básico de la física de interacciones ópticas no lineales entre materia y luz intensa, de ingeniería molecular y de síntesis química de estructuras orgánicas nuevas con propiedades ópticas no lineales (**NL**) mejoradas. La óptica no lineal de **segundo orden**, es uno de los fenómenos más estudiados y explotados por algunos procesos basados en tecnología Fotónica tales como en la conversión de luz laser de la región cercana al infrarrojo, a luz azul; así como en el incremento de la capacidad de almacenar y procesar información óptica en tiempos del orden de fms (10^{-14} s).

Las respuestas ópticas **NL** de segundo orden, son absolutamente dependientes del arreglo geométrico del conjunto de moléculas ópticamente activas (cromóforos) que conforman al medio condensado con el que interactúa una fuente de luz laser; por lo que el diseño y obtención de nuevos materiales con esta propiedad, consta principalmente de dos etapas. La primera radica en optimizar las propiedades ópticas **NL** a nivel molecular, para lo cual los métodos computacionales han sido de gran ayuda. La segunda, reside en transformar o proyectar esas propiedades a un nivel colectivo (en masa) o macromolecular. Desde hace 15 años, el enfoque hacia la construcción de dispositivos basados en sistemas **polímeros amorfos/cromóforos orientados** con propiedades ópticas **NL** de segundo orden, ha crecido enormemente gracias a que ostentan algunas ventajas potenciales, en relación a los materiales cristalinos orgánicos e inorgánicos ya conocidos. Tales ventajas se fundamentan en una mayor versatilidad de obtención química, mayor estabilidad mecánica y algunas veces térmica. Otros beneficios asociados con estos sistemas es que pueden procesarse en fibras o películas delgadas, pudiéndose lograr respuestas ópticas **NL** de magnitud semejante a la de los cristales antes mencionados; no obstante, la optimización "simultánea" de todas ellas para obtener sistemas poliméricos con propiedades ópticas no lineales (**PONL**) eficientes, no ha sido fácil. A la fecha, se han desarrollado progresivamente varios compuestos **PONL** que abarcan a los sistemas huésped-anfitrión, a los polímeros funcionalizados en la cadena principal con moléculas cromóforo, a materiales con una T_g alta, y a los sistemas poliméricos entrecruzados. Todos ellos han estado encaminados, primordialmente, a tratar de maximizar la concentración de moléculas ópticamente **NL** dentro la matriz polimérica, mientras se logra y conserva indefinidamente su orden o alineamiento polar.

Con base en las demandas estructurales mencionadas, para este proyecto se diseñaron una serie de compuestos poliméricos con la finalidad de contrarrestar, corregir y/o eliminar los inconvenientes a nivel macromolecular de los sistemas **PONL** de segundo orden publicados hasta la fecha, y con miras de que un futuro no muy lejano, puedan tener aplicaciones prácticas como dispositivos en el área de Fotónica.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron **15 polímeros** con propiedades ópticas no lineales de segundo orden, constituidos por **grupos diacetileno**s en la cadena principal, y por compuestos **cromóforo** colgantes, como cadenas laterales. Los polímeros se obtuvieron por reacción de **acoplamiento oxidativo** de monómeros bifuncionales conformados por sistemas- π derivados de *4-nitrobenzono*, *azo-* y *diazo-benzono* (con grupos aceptores nitro y ciano) y por segmentos que contenían a las unidades polimerizables de acetileno terminal: uno de naturaleza alifática (*ácido- δ -pentinoico*), y dos isómeros derivados de benzono (*ácido-*m*-propargiloxi-benzoico* y *ácido-*p*-propargiloxi-benzoico*). Todos y cada uno de estos componentes y polímeros sintetizados, se caracterizaron por espectroscopia IR, ^1H y ^{13}C RMN, y se determinaron propiedades de interés tales como punto de fusión, pureza, solubilidad, propiedades de absorción, propiedades térmicas, entre otras. Algunos polímeros, una vez procesados a películas delgadas (espesor $\leq 2\mu\text{m}$) de excelente calidad óptica, fueron orientados por el método clásico de aplicación de un campo eléctrico (descarga corona (+)), y sus coeficientes no lineales de segundo orden fueron evaluados por el método de Huellas de Maker. De las conclusiones más importantes concebidas del análisis de propiedades-constitución química fueron que, adicional a la prevista contribución del tipo de cromóforo y grupo aceptor de electrones a las propiedades ópticas **NL** de los polímeros, éstas se vieron grandemente influenciadas por la **naturaleza de la cadena principal**, especificada por el segmento acetilénico. Los polímeros derivados del segmento ***p*-propargiloxibenzoico**, además de rendir los coeficientes **NL** y parámetros de orden más grandes, también manifestaron poseer un cierto grado de orientación inherente, en ausencia de campos externos y bajo las condiciones naturales de procesamiento. Este hecho se explica, no con base en que tal segmento contribuya a la actividad óptica, sino a que genera una cadena polimérica "extendida" muy conveniente, que favorece una orientación preferencial de los cromóforos a lo largo de todo el polímero; a diferencia de los constituidos por los otros dos segmentos los cuales, pese a tener el mismo cromóforo (en el mismo porcentaje), sus propiedades **NL** fueron muy pobres.

ABSTRACT

Nonlinear optics (**NLO**) has become a very important sub-field of optics since its inception 30 years ago. Until the advent of laser pulse sequences with controlled shapes and phases, power levels were too low for nonlinear effects in induced polarization, and optical susceptibility to be of importance, but clearly all that has changed. A variety of nonlinear effects have been observed and documented **NLO** materials, both inorganic and organic in the form of single crystals and thin films, are important for operational characteristics of **NLO** devices. Potential applications of second order **NLO** materials are in new lasers, displays, optical disks, optical telecommunication devices, printers and laser processing equipments and optical telecommunication systems. Harmonic generation is the simplest application, where a **SHG** material can convert at 1064 nm Nd-YAG laser beam into 532 nm intense green laser beam.

Polymers are an important class of nonlinear optical materials as they combine the nonlinear optical properties of conjugated π -electron systems (named chromophores). The incorporation of nonlinear optical molecules in polymers (NLOP) can be done in different ways. The simplest one is mixing of the active molecules in an amorphous and transparent polymer matrix forming a guest-host system. Alternatives are the covalent linking of the chromophores to a polymer backbone and the best consists in cross-linking both of them. To show a second-order nonlinearity, a material (crystals or polymers) has to be noncentrosymmetric. In a polymer the molecules are randomly oriented leading to a centrosymmetric structure. Aligning the molecules in the direction of an applied strong electric field can break the symmetry. However, the local free volume surrounding the chromophore and changes with the time and temperature destroys the noncentrosymmetry, which affects the **SHG** intensity. The orientation of optical molecules and their further randomization (relaxation) depend on the nature of main chains, glass transition temperature, applied voltage, predominantly. It is well known that relaxation could be considerably slowed if polymers have high glass transition temperature or if they are cross-linked. The rapid development of the subject and the demand of new and improved materials have created motivation for developing this study.

For these work we have synthesized by oxidative coupling reaction and characterized fifteen polymers which contained diacetylene groups in their main chains and benzene, azo- and diazobenzene as chromophores pending of main chains. Chemical nature of acetylene segments was different: One of them was purely aliphatic (δ *pentynoic*) and two last ones were aromatic in nature but substituted in different positions (*m*- and *p*-propargyloxybenzoic acids). The idea of introduce diacetylene groups in the main chain was based in cross-linked them. However, the temperatures at which the cross-linking started were rather too high for maintaining the orientation at poling conditions. An alternative solution was photocross-link them at glass transition temperature that was successfully carried out by irradiating some films with a mercury lamp at poling temperature. Uv/vis spectra of polymers tested detected a photobleaching effect that could be controlled by exposition-radiation time.

Polymers showed a maximal T_g around 100°C (average), they rendered inherent viscosities of 0.4-0.8 dL/g in dimethylformamide and all of them had a chromophore density higher than 41% (w/w). They gave films with excellent optical quality by spin coating or casting due to their amorphous nature. These were orientated by discharge corona poling at T_g and finally second order coefficients were evaluated by Maker Fringe method. The **SHG** measurements showed that main chains had very important role to determine the second order nonlinear properties. Polymers constituted by the aliphatic main chain showed **SHG** activity and second order coefficients lower than those possessing *p*-propargyloxybenzoic-acetylene segment. All polymers containing this last segment possessed order parameters and coefficients extremely high ($S = 0.4-0.6$ and two of the highest $d_{33} = 224$ and 350 pm/V) moreover, all of them manifested an inherent favorable orientation only by spin-coating them, without presence of electric field poling and at room temperature. We attributed those facts to the appropriated "extended" main chain produced by only *p*-propargyloxybenzoic-acetylene segment, permitting a favorable orientation and a unique direction of pending at natural conditions of processing. Polymers having nitro group as an electron acceptor had very high NLO coefficients, while polymers possessing cyano group were inferior. The useless polymers for SHG were those containing the nitrobenzene derivate as chromophore.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCIÓN

Y

OBJETIVOS

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Con la invención del laser⁽¹⁾, el diseño, síntesis y caracterización de ensambles moleculares, macromoleculares y polímeros con propiedades **ópticas no lineales (ONL)** representan, desde hace más de dos décadas, un campo muy activo de investigación para la química, física, ingeniería y ciencia de materiales. Los **fenómenos ópticos NL** (no lineales), que precisan en alterar las propiedades de la luz laser tales como su frecuencia, amplitud, fase y características de transmisión cuando interactúa con ciertos materiales, son la base de los procesos que rigen a la tecnología Fotónica⁽²⁾ y, por tanto, juegan un papel importante en el procesamiento ultrarrápido de información, en aplicaciones de almacenamiento óptico de datos, señales o imágenes y en la alteración de frecuencia o color de la luz. Actualmente, la gran mayoría de los **dispositivos orgánicos NL** útiles para el área fotónica son de **segundo orden**. Estos materiales tienen la capacidad, entre otras, de generar un segundo armónico (**GSA**), que no es más que la duplicación de la frecuencia de un haz intenso de luz de frecuencia ω , que interacciona con ellos.

A grandes rasgos, la estructura de materiales orgánicos con propiedades ópticas NL de segundo orden, consta de moléculas que imparten la actividad óptica NL (**cromóforos**) y de un arreglo tal que todo el sistema **carece de centro de simetría**. Los compuestos cromóforo se caracterizan por poseer una distribución asimétrica de la densidad electrónica (lo que implica buenos grupos donadores y aceptores, conectados por un sistema π conjugado); por presentar una deslocalización electrónica- π grande y una facilidad de perturbación de la misma, por interacción con luz. La combinación de moléculas ópticas NL con determinados **polímeros**, y su **orientación** en una misma dirección por aplicar un campo eléctrico externo para crear un orden que carezca de **centro de simetría**, ha originado un nuevo tipo de materiales que sugieren algunas ventajas con relación a los materiales cristalinos inorgánicos y orgánicos, que se limitan a aquellos que cristalizan en grupos espaciales sin centro de simetría. No obstante, el alineamiento forzado impartido a los cromóforos tiende a desaparecer gradualmente en función del tiempo y la temperatura y, por consecuencia, también la respuesta o actividad óptica NL. Esta reorientación se debe, en gran parte, a la movilidad de las cadenas poliméricas, al volumen libre local presente en la vecindad de los cromóforos y al tamaño de éste. En un principio, se pensó que el principal indicador de la estabilidad óptica en sistemas de polímeros con propiedades no lineales (**PONL**) de segundo orden, era la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

temperatura de transición vítrea; de aquí que se desarrollaran sistemas polímero-cromóforo **entrecruzados** y matrices poliméricas con temperaturas de transición vítrea muy grandes ($> 250^{\circ}\text{C}$), tales como las polímidas. El entrecruzamiento térmico de estructuras poliméricas, produce un decremento del volumen libre que puede ser controlado por la temperatura y la duración del curado. Estos sistemas son los que ofrecen mejores resultados en cuanto a reducir (pero no evitar) el efecto de relajación polar de los cromóforos. Recientemente, también se ha recurrido al diseño y construcción de estructuras con **PONL** inherentemente orientadas, más avanzadas, que consisten en la formación de películas por mecanismos de auto ensamble supramolecular de capas^(3,17) y por la técnica de Langmuir-Blodgett^(4,16). El problema crucial a resolver en el área de **polímeros NL** de segundo orden, continua enfocándose a maximizar la **concentración** de unidades de cromóforos **NL**, mientras se adquiere y retiene el alineamiento de los mismos.

Los derivados de **compuestos azobenceno**, **R-N=N-R'** (también llamados colorantes), poseen propiedades ópticas **NL** inherentes de segundo orden⁽⁵⁾ comparables o mayores al análogo clásico 4-amino-4'-nitro estilbena. Ambos fueron de los primeros compuestos en estudiarse y utilizarse como cromóforos en el área de la óptica **NL** de segundo orden, lográndose los primeros diseños y síntesis de sistemas de polímeros huésped-anfitrión y de polímeros funcionalizados en la cadena principal y en las cadenas laterales. Pese a que varios grupos de investigación han logrado crear otras moléculas con valores **NL** increíblemente grandes, todavía hoy en día, los derivados de azobenceno y estilbena son muy recurridos entre otras cosas, por su facilidad de acceso u obtención⁽⁶⁾ y por proporcionar materiales con buenas propiedades.

Por otro lado, los **polímeros** que contienen **diacetilenos** en sus cadenas principales (**P-DAs**), han sido muy estudiados debido a que presentan propiedades ópticas **NL** de tercer orden⁽⁷⁾. Estos polímeros generalmente son solubles y permiten su procesamiento en la forma requerida. Los grupos diacetileno (**DA**) pueden funcionar como agentes **reticulantes** (por acción del calor o la luz) para crear matrices poliméricas con una conjugación electrónica grande, foto resistentes e insolubles, con una mayor fuerza térmica y mecánica que los polímeros no reticulados⁽⁸⁾.

A la fecha de planeación del proyecto (1998), solo se tenía conocimiento de una referencia acerca de un sistema **NL** en el que se utilizara la combinación de un polímero que tuviera grupos diacetilenos en su cadena principal y cromóforos como cadenas laterales y que, en un arreglo sin centro de simetría, ofrecía buenas propiedades ópticas **NL** de segundo orden⁽⁹⁾. Con esta referencia, aunado a la experiencia adquirida de trabajar con P-DA's, de conocer sus comportamientos y su facilidad de obtención; pero sobre todo, pensando en la propiedad que presentan de reticular térmicamente, se previó factible que pudiera llevarse a cabo, simultáneamente al proceso de orientación, el entrecruzamiento térmico de las cadenas principales a través de esas unidades, contribuyendo a una disminución de fenómeno de relajación o decaimiento de la orientación inducida a los cromóforos y por consecuencia, aumentando el tiempo de vida media de la actividad óptica **NL** de los mismos. De aquí se idearon varios de los objetivos expuestos a continuación.

OBJETIVOS GENERALES

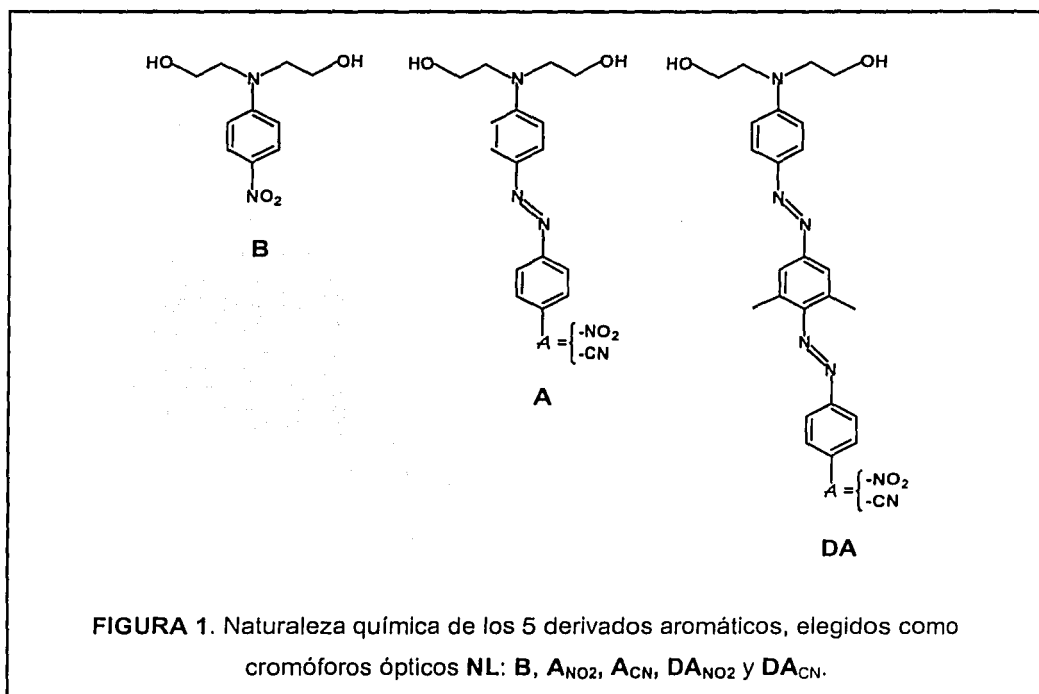
Después de haber comprendido los aspectos más importantes relacionados con los materiales ópticos **NL** de segundo orden, para este trabajo se planearon y propusieron los siguientes objetivos generales:

- ✓ Sintetizar y caracterizar polímeros que contienen grupos diacetilenos en su cadena principal (**P-DAs**), mediante reacción de **acoplamiento oxidativo** de monómeros bifuncionales que incluyeran, como parte de su estructura, a grupos *acetilenos terminales* (como las funcionalidades polimerizables) y a una molécula *ópticamente no lineal*.
- ✓ Inducir propiedades ópticas no lineales de segundo orden a películas concebidas de los polidiacetilenos, mediante la estrategia clásica de **orientación** de los cromóforos en la dirección de un campo eléctrico externo, creado por una diferencia de potencial, a una temperatura próxima a la de transición vítrea correspondiente del polímero.
- ✓ Reticular las películas de polidiacetilenos, simultáneamente al proceso de orientación, para generar matrices térmica y ópticamente estables al efecto de relajación.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

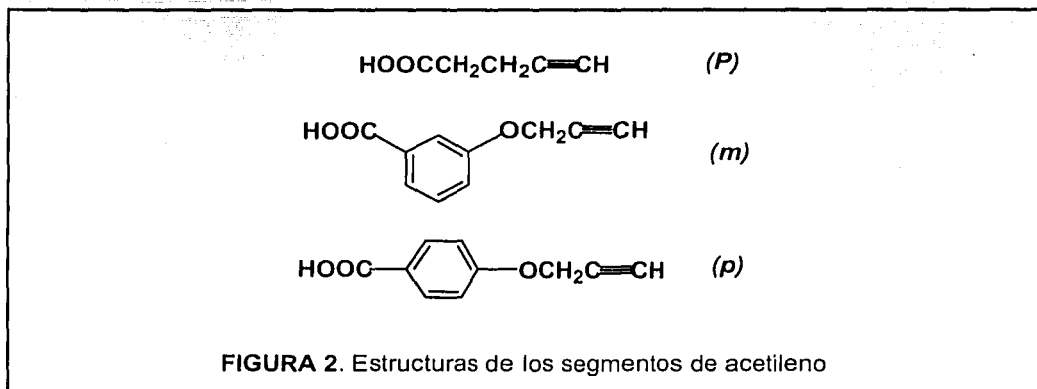
Con base en los planteamientos anteriores, los siguientes objetivos se hacen más específicos, puntualizando más los aspectos estructurales de las partes constitutivas de los polímeros: cromóforos y segmentos de acetileno.

✓ Sintetizar y caracterizar cinco cromóforos dihidroxílicos. Cuatro de ellos conformados por un grupo *amino* como grupo donador de electrones, y por grupos *nitro* y *ciano* (nitrilo), como grupos aceptores de electrones, incluidos en los extremos de compuestos *azobenceno* (**A**) y *diazobenceno* (**DA**) (figura 1). Al quinto lo constituiría el compuesto nitrobenceno sustituido en la posición 4 por mismo grupo amino donador.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

✓ Obtener y caracterizar tres **segmentos acetilénicos** (grupos espaciadores) de diferente naturaleza. 1) Uno de ellos consistiría de una estructura de carácter alifático, *ácido- δ -pentinoico* (**P**) y los otros dos contendrían un anillo aromático de benceno, con sustituciones en diferentes posiciones: 2) *ácido m-propargiloxibenzoico* (**m**) y 3) *ácido p-propargiloxibenzoico* (**p**) (figura 2).



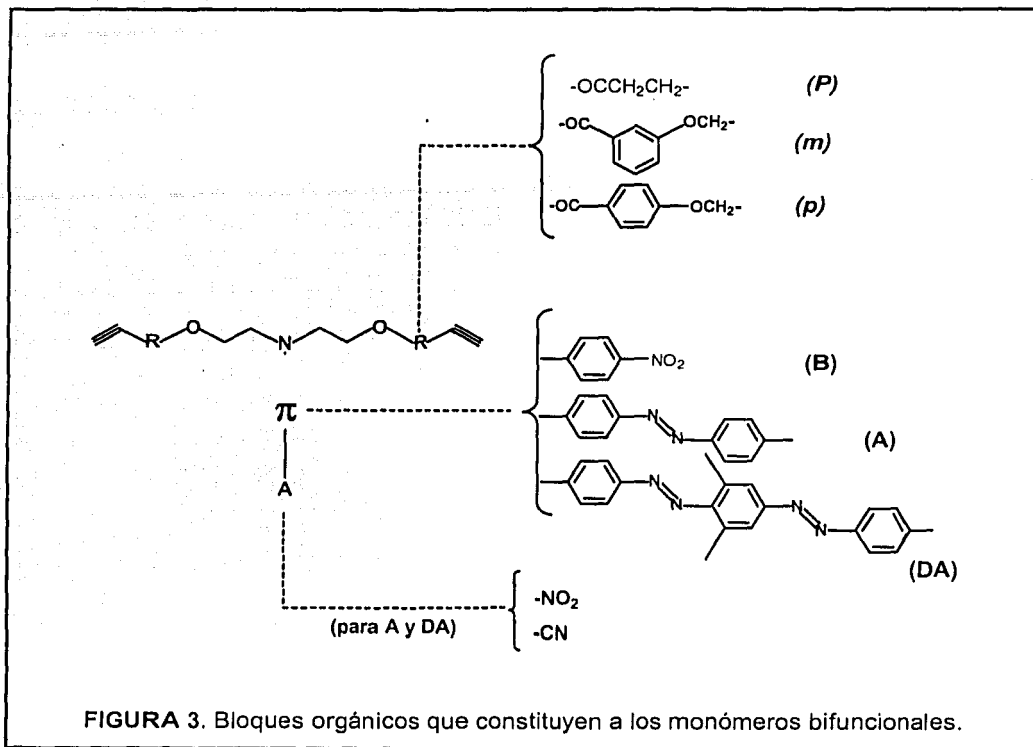
✓ Generar y caracterizar tres familias de monómeros acorde al segmento de acetileno (**P**, **m** o **p**), con 5 elementos cada una, dependiendo del cromóforo y grupo aceptor de electrones (**B**, **A_{NO2}**, **A_{CN}**, **DA_{NO2}** o **DA_{CN}**) (ver figura 3).

✓ Obtener y caracterizar los correspondientes 15 polímeros, mediante la reacción antes mencionada de acoplamiento oxidativo.

✓ Analizar y evaluar el efecto de los diferentes componentes estructurales de los polímeros (tamaño del cromóforo, naturaleza del segmento de acetileno y del grupo aceptor) en todas sus propiedades: físicas (síntesis, solubilidad, procesabilidad, etc.), térmicas y ópticas no lineales de segundo orden.

✓ Realizar un balance de todos los resultados con base en lo planteado, lo esperado y lo obtenido y finalmente concluir.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 1

OPTICA NO LINEAL

Y

FOTONICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 1.

OPTICA NO LINEAL Y FOTONICA

En este capítulo se define el concepto de **no linealidad** en el área de la óptica, se describe específica y detalladamente el **fenómeno óptico no lineal de segundo orden** (generación del segundo armónico), que es la base de los objetivos y estudios logrados en este trabajo. También se menciona brevemente la vinculación de la óptica no lineal general y de segundo orden, con la tecnología **Fotónica**.

1.1. OPTICA NO LINEAL.

La **Optica**^(10,11) en general, trata del estudio de la *generación* (por emisión de cuerpos luminosos y mecanismos de absorción), *propagación* (a través de cuerpos transparentes) y *detección* de luz; y los fenómenos relacionados a ella tales como reflexión, refracción, interferencia, etc. y, finalmente, con sus aplicaciones.

La luz generada de fuentes comunes (no polarizada, incoherente y de baja intensidad) se propaga de un **modo lineal** a través de medios homogéneos y transparentes tales como el aire, agua y vidrio, de manera que ni las propiedades ópticas del material ni las propiedades de la luz (frecuencia e intensidad) son afectadas. Sin embargo, con el desarrollo del **laser**^(1,10,11,20) (1960) y gracias a sus propiedades inherentes de extremada fluencia de fotones y de generación de luz de alta intensidad, coherencia, monocromaticidad y direccionalidad, emergieron "nuevos" fenómenos ópticos como resultado de la **modificación de las propiedades ópticas** de un sistema material, por interacción simultánea con una o varias de esas **radiaciones intensas**. Dichos fenómenos se manifestaron como **alteraciones** de las propiedades de la luz tales como su *frecuencia* (longitud de onda), *amplitud y/o fase*, e *índice de refracción*. De aquí que la **óptica no lineal (ONL)**⁽⁴⁾ nace como una extensión revolucionaria de la óptica lineal o cotidiana, y su origen se vincula estrechamente a la invención del laser. La óptica **NL** se clasifica en dos grupos, dependiendo del tipo de respuesta del medio material a luz intensa: **1) de segundo orden** y **2) de tercer orden**. Ambos, a su vez, se subdividen acorde a la propiedad de la luz que se modifica o altera (diagrama 1):

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

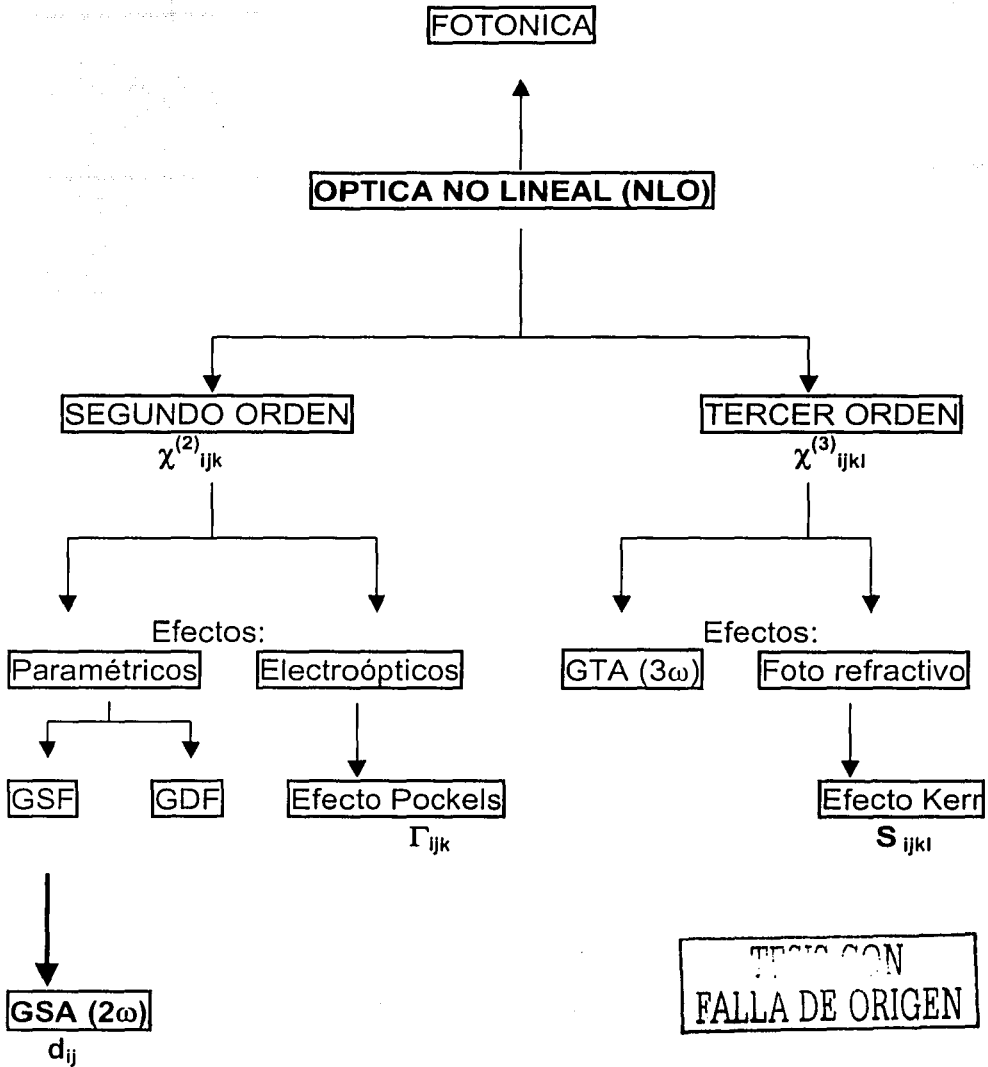


DIAGRAMA 1. Efectos ópticos no lineales más importantes explotados por la tecnología Fotónica.

La **óptica NL** tiene ya 40 años y el descubrimiento de la generación del segundo armónico (1961) se reconoce como la primera piedra angular de esa área^(14a). Poco después se demostraron sucesivamente otros efectos ópticos generados por combinación de frecuencias⁽¹²⁾: generación de suma de frecuencias (**GSF**)^(14b) (1962), generación del tercer armónico (**GTA**)^(14c) (1962), rectificación óptica (1962), generación de diferencia de frecuencias (**GSF**)^(14d) (1963), y la oscilación y amplificación paramétrica^(14e) (1965). Estas demostraciones experimentales no únicamente verificaron la validez de las teorías de polarización no lineal, sino que también proporcionaron una aproximación alterna para generar radiación óptica coherente.

Durante el mismo periodo, otro importante evento fue el descubrimiento de la dispersión estimulada Raman⁽¹⁵⁾ (1962), el cual se anunció como la segunda piedra angular de la óptica no lineal. El significado de este hallazgo fue, que por primera vez, se reveló la naturaleza "estimulada" de la dispersión de la luz, excitada por un haz intenso de luz laser. Otro evento importante de la **ONL** está relacionado al cambio en el índice de refracción inducido por un haz intenso de luz laser y el cambio mismo de este haz. Los años 70's fueron la segunda década de crecimiento de la óptica no lineal durante la cual se publicaron otras clases de fenómenos **NL**.

En resumen, casi toda la física básica se desarrolló durante los años 60's y principios de los 70's para así establecer los fundamentos⁽¹³⁾ teóricos/experimentales físicos, químicos y matemáticos, que ahora describen a los fenómenos ópticos **NL**. Esos principios se basan en el entendimiento de la interacción materia/radiación electromagnética y naturaleza de la materia y de la luz. Ahora, el gran interés por la óptica **NL** se debe parcialmente al potencial tecnológico que ciertos efectos no lineales han proporcionado a las tecnologías basadas en fotónica. No fue hasta los años 80's que se tomó ventaja de esos fenómenos en aplicaciones específicas y en el desarrollo de nuevas técnicas espectroscópicas no lineales. A partir de ello, el enfoque principal de la **ONL** apunta hacia el diseño, síntesis y procesamiento en formas convenientes de nuevos materiales para uso práctico.

Existen dos aproximaciones teóricas que pueden emplearse para explicar los fenómenos ópticos **NL**:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Teoría semiclásica: Describe a un medio compuesto de moléculas o átomos, por la teoría de mecánica cuántica; mientras la radiación de luz la describe por la teoría clásica de Maxwell^(12,13,16). Se emplea exitosamente para explicar todos aquellos fenómenos ópticos **NL** que están relacionados a las respuestas de polarización electrónica de un medio. De esta teoría semiclásica se derivan expresiones de *polarizaciones eléctricas* macroscópicas para medios ópticos **NL**, que incluyen a las susceptibilidades eléctricas. Sin embargo, sus principales limitaciones radican en que no puede distinguir entre los procesos de radiación simultánea y espontánea y en que no es suficiente para explicar fenómenos tales como los de tercer orden.

2. Teoría cuántica de radiación^(16,17,18,19). Esta aproximación trata al medio y al campo óptico como un sistema combinado y cuantizado; en el que los cambios de estado del sistema combinado están relacionados a la transición del sistema molecular desde su estado inicial al estado final y los cambios simultáneos del número de fotones. Es una aproximación teórica más rigurosa que puede ser perfectamente usada para explicar o describir cualquier clase de efectos y fenómenos relacionados a la interacción de campos de radiación con la material, de maneras cualitativa y cuantitativa.

El tratamiento matemático completo y profundo de la teoría electromagnética y óptica no lineal queda fuera del campo de estudio de este trabajo. En vez de ello, se presenta una aproximación descriptiva y los detalles matemáticos mínimos donde sea necesario ilustrar puntos clave. La primera de las teorías mencionadas se mostrará parcial y simultáneamente con la descripción de óptica no lineal general; y la segunda teoría se figurará solo para la propiedad óptica **NL** de segundo orden de interés: la **generación del segundo armónico (GSA)**, que es un caso muy especial del efecto de generación de suma de frecuencias, en el que, como su nombre lo indica, se altera la frecuencia de un haz de luz cuando interactúa con un medio material de ciertas características.

1.2. PROPAGACIÓN DE LUZ A TRAVES DE UN MEDIO NO LINEAL

La interacción de una onda electromagnética con un sistema molecular (materia) se debe a que éste posee cargas eléctricas; de manera que el campo eléctrico asociado a la luz, ejerce una fuerza sobre ellas y sobre los dipolos de átomos, moléculas y sólidos,

causando que vibren o se aceleren. La respuesta consecuente a esa acción, es la emisión de luz con características que obedecen al mecanismo que opera durante el evento:

i. Si la frecuencia (energía) del campo eléctrico interactuante es igual a una frecuencia de transición entre dos niveles de energía o estados cuánticos de los átomos o moléculas, se establecerá una **interacción resonante** luz/materia que se caracteriza por un mecanismo de intercambio de energía y/o momento de fotones, durante el cual la radiación es absorbida (o el fotón aniquilado) por el material y el resultado es la emisión de luz.

ii. Si la frecuencia del campo electromagnético esta lejos de la frecuencia de resonancia de las moléculas, entonces sólo se producirá una **perturbación** (desplazamiento) de la distribución normal de las cargas eléctricas presentes en el medio, que se traduce en una **polarización inducida** cuyo tiempo de respuesta es instantáneo (10^{-15} - 10^{-16} s). Este segundo mecanismo es el *origen* de los **efectos ópticos no lineales** de segundo y tercer orden, y se caracteriza por no haber intercambio o pérdida de energía entre la radiación electromagnética y el medio^(12,19).

La perturbación electrónica originada de este último mecanismo de interacción, da como resultado dipolos oscilantes que actúan como nuevas fuentes de dispersión. El conjunto de moléculas (el material) producirá una **respuesta lineal**^(17a) si la radiación que reemite tiene el mismo valor de frecuencia (ω) que el de la radiación incidente; pero si la emisión del haz de luz corresponde al **doble** (2ω), o al **triple** (3ω) de la frecuencia del haz incidente, la manifestación se cataloga como **no lineal** y se especifica como de **segundo** o de **tercer orden**, respectivamente. Más concretamente, por tratarse de la alteración de la frecuencia por duplicación o triplicación, esas respuestas no lineales se denominan **generación del segundo y tercer armónico**, respectivamente (figura 4).

Como ya se había puntualizado, el umbral entre una polarización (respuesta) lineal y no lineal lo definen, en parte, la intensidad y frecuencia de la radiación incidente. Campos eléctricos **E** pequeños ^(11,17), producen una separación de carga (momento dipolo inducido, μ_{ind}) proporcional a su fuerza impresa, conduciendo a la relación (1), donde α se define como la polarizabilidad lineal de la molécula.

$$\mathbf{p} \text{ (polarización)} = \mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (1)$$

A campos eléctricos intensos, la polarización de la densidad electrónica ya no es lineal o proporcional al campo interactuante, y se hace necesario incluir en la ecuación de polarización (1) términos no lineales, los cuales se expresan como series de potencias para los campos ópticos interactuantes, en función de sus frecuencias (ecuación 2).

$$\mu_{\text{ind}} = \mathbf{p} = \alpha(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_1) + \beta(\omega_1, \omega_2)\mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2) + \gamma(\omega_1, \omega_2, \omega_3)\mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2)\mathbf{E}(\omega_3) + \dots \quad (2)$$

donde \mathbf{p} ($=\mu_{\text{ind}}$) y $\mathbf{E}\omega$ son la polarización inducida y campo eléctrico a las frecuencias indicadas, respectivamente. β es la primera polarizabilidad no lineal, conocida como polarizabilidad no lineal de segundo orden o, más comúnmente, como primera "hiperpolarizabilidad" y γ es la segunda "hiperpolarizabilidad". Ambas describen a los procesos de segundo y tercer orden, respectivamente, a nivel molecular. El segundo término de la ecuación (2), que incluye a β , es el de interés para detallar más adelante los efectos no lineales de *generación de segundo armónico (GSA)*.

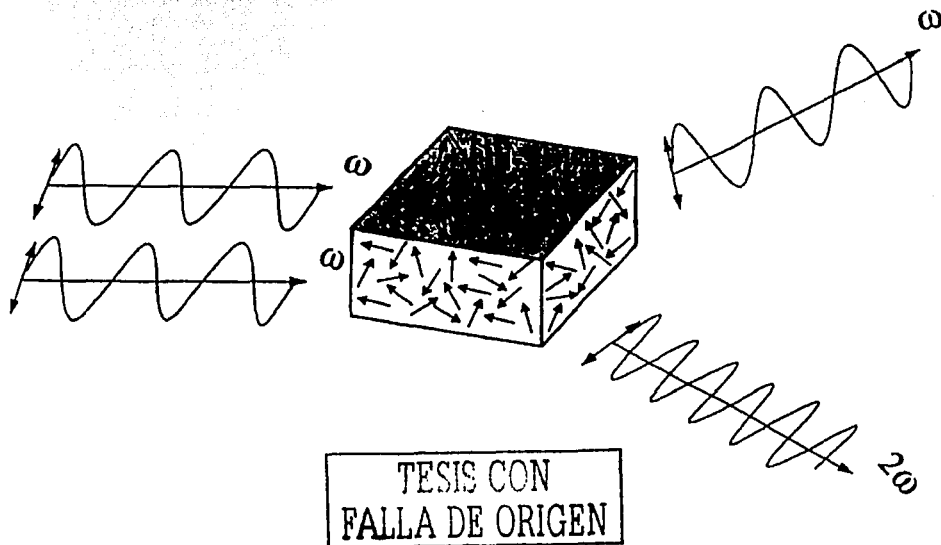


FIGURA 4. Representación de los procesos ópticos lineal y no lineal de segundo orden.

Los campos eléctricos utilizados para advertir efectos no lineales, ordinariamente son del orden de 10^3 - 10^6 V/cm, que son menores a los campos eléctricos interatómicos (10^9 V/cm)⁽¹²⁾, pero que sólo los producen los dispositivos laser. Las frecuencias requeridas para el mismo propósito fluctúan entre 10^{15} - 10^{18} Hz y corresponden a las frecuencias de radiación ultravioleta y visible (frecuencias ópticas). Frecuencias menores dan lugar a mecanismos de polarización diferentes al electrónico (polarización molecular o polarización por orientación)^(12,17), que no contribuyen a los efectos ópticos **NL** de generación del segundo armónico.

Cualquiera de los fenómenos ópticos, lineales y no lineales, son una propiedad del medio a través del cual la luz se propaga, más que una propiedad de la luz misma. Los comportamientos no lineales no se manifiestan si la luz viaja en espacio libre de materia; más aún, están estrechamente relacionados con las propiedades químicas, atómicas y cristalográficas de los materiales involucrados. Desde el punto de vista químico, este punto es uno de los más interesantes e importantes de la óptica **NL**, por lo que resulta fundamental comprenderlo para planear y obtener materiales optimizados, con respuestas **NL** eficientes.

La ecuación de polarización general de carácter molecular (microscópico) (ecuación 2), se puede extrapolar a un nivel macromolecular por una expresión similar de polarización colectiva **P** para un material (ecuación 3). Esta vez conviene introducir y utilizar el lenguaje vectorial durante la explicación de polarización, causada por vectores de campo eléctrico, a frecuencias específicas:

$$P_i = \sum_j \chi^{(1)}_{ij}(\omega_1) E_j(\omega_1) + \sum_{j,k} \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \sum_{j,k,l} \chi^{(3)}_{ijkl}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots \quad (3)$$

E_j, E_k, E_l , denotan los componentes del campo aplicado e i, j, k, l ($= x, y, z$), son los índices cartesianos establecidos para el sistema molecular. $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad óptica lineal, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son las correspondientes susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden. $\chi^{(n)}_{ijkl}$ son *tensores* de orden $n+1$ y constantes de proporcionalidad de un conjunto de moléculas que evalúan la actividad óptica **NL** de los materiales: Todas ellas relacionan a las componentes cartesianas de los vectores de campo eléctrico, con los

vectores de polarización y dependen de las frecuencias ω_1 , ω_2 , etc. de las ondas de luz interactuantes.

Las susceptibilidades macroscópicas $\chi^{(n)}_{ij\dots}$ están relacionadas a los correspondientes términos moleculares $\alpha_{ij}(\omega_1)$, $\beta_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$ o $\gamma_{ijkl}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$, por asumir que las moléculas son polarizadas independientemente por la luz, en ausencia de acoplamientos intermoleculares⁽¹⁶⁾. Dentro de esta aproximación, la magnitud de cada una de las susceptibilidades $\chi^{(n)}_{ij\dots}$ está entonces determinada por la suma de todas las polarizaciones individuales y por el número de moléculas participantes. Nuevamente, el segundo término de la ecuación, que contiene a la susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$, es al que nos enfocaremos más detalladamente.

1.3. OPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN: Generación de segundo armónico, GSA.

Aunque ya se había definido al fenómeno de generación de segundo armónico como un proceso óptico NL de segundo orden durante el cual se creaba una onda electromagnética con dos veces la frecuencia de la onda original incidente, es trascendente profundizar un poco más el carácter vectorial del mismo puesto que, como se mostrará en los capítulos 2 y 4, la triple relación espacial "campo óptico-molécula-respuesta NL del material" es muy específica y de relevante importancia para poder advertir esa manifestación óptica. Vale la pena puntualizar que, aún y cuando el origen sea electrónico (molecular), es una propiedad meramente macroscópica que únicamente lo manifiesta un conjunto de moléculas con características individuales y colectivas concretas (figura 5).

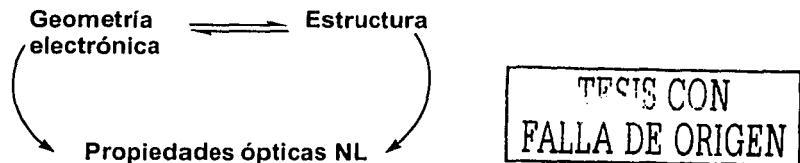


FIGURA 5. Interconexión entre estructura electrónica y geometría para rendir propiedades NL

Regresando a la ecuación (3), la susceptibilidad $\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1, \omega_2)$ es entonces un tensor de tercer rango que decae en un medio con inversión de simetría^(12,17,20). Describe el acoplamiento de tres ondas electromagnéticas, una de las cuales (ω_3) es el resultado de la interacción simultánea de dos incidentes (ω_1 y ω_2) con el material **NL**, y cuyas características depende de que tipo de proceso óptico no lineal de segundo orden se esté llevando a cabo entre ellos. Con el objetivo de mostrar cuales son estos procesos, de la ecuación de polarización general (3) se abstraerá exclusivamente la expresión para la polarización **NL** de segundo orden, $\mathbf{P}^{(2)}$ (ecuación (4)):

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2) = \sum_{jk} \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1, \omega_2) \mathbf{E}_j(\omega_1) \mathbf{E}_k(\omega_2) \quad (i, j, k = x, y, z) \quad (4)$$

El significado físico de esta igualdad es que la nueva frecuencia ω_3 se genera como resultado de :

- a. La suma de las frecuencias incidentes (**GSF**), expresado como $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, o
- b. Por diferencia de las mismas frecuencias (**GDF**): $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$.

Un caso muy especial del primer proceso, **GSF**, es aquel en el que las ondas interactuantes poseen la misma frecuencia ($\omega_1 = \omega_2$) y ordinariamente provienen de la misma fuente laser. El resultado de esta combinación no es mas que la generación de un haz de luz con el **doble de la frecuencia** que la del incidente (si sólo una fuente de luz se usa): $2\omega (= \omega_3) = \omega + \omega (= \omega_1 = \omega_2)$. Este es el fenómeno particular **NL** de segundo orden que se conoce como **generación del segundo armónico (GSA)**, y es la manifestación que se esperaba que mostraran nuestros polímeros.

Finalmente, la expresión (5) representa la ecuación particular que describe al proceso de generación del segundo armónico. Este se evalúa numéricamente con la susceptibilidad **NL** de segundo orden $\chi^{(2)}_{ijk}$, específico y característico para cada material y que depende, adicional al número de moléculas **NL** y a la magnitud de sus β 's, de las propiedades de simetría global del material.

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \sum_{jk} \chi^{(2)}_{ijk}(\omega, \omega) \mathbf{E}_j(\omega) \mathbf{E}_k(\omega) \quad (i, j, k = x, y, z) \quad (5)$$

Desde el punto de vista de la **teoría cuántica** de radiaciones, cualquier interacción entre un campo óptico y un medio material bajo el mecanismo de absorción, siempre es acompañada por: i) una transición cuántica de moléculas del medio entre sus diferentes estados propios y ii) un cambio de la distribución de fotones entre sus diferentes modos. En un **estado intermedio** las moléculas no están localizadas en algún estado excitado específico, pero todo el sistema está correlacionado con todos los estados excitados posibles, con una cierta probabilidad de distribución. En este caso, fue conveniente introducir un **estado virtual** en el diagrama de nivel de energía para representar este estado intermedio, en el que las moléculas permanecen un tiempo infinitamente corto.

La óptica **NL** en sistemas orgánicos se origina precisamente de estas excitaciones electrónicas **virtuales** de las moléculas individuales o unidades monoméricas de un polímero. Bajo este esquema, el proceso elemental de **GSA** esta estructurado por dos pasos⁽¹²⁾: En el primero, una molécula deja su estado inicial y pasa a un estado intermedio durante el cual ocurre la aniquilación de dos fotones de la onda fundamental. En el segundo paso, mientras la molécula está retornando a su estado fundamental, hay la emisión de un fotón a una frecuencia de segundo armónico (diagrama 2).

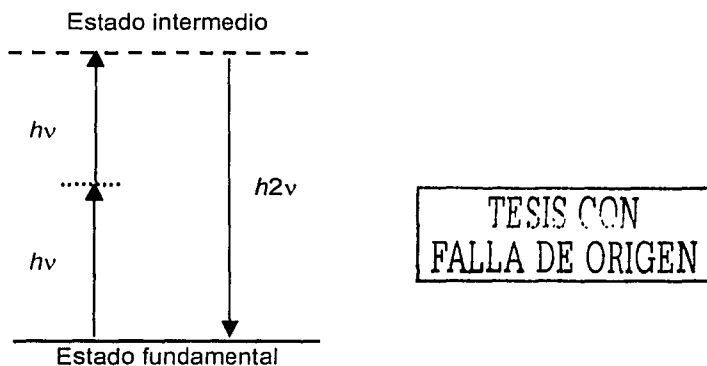


DIAGRAMA 2. Descripción del nivel de energía para un proceso elemental de generación del segundo armónico, dentro del régimen de la teoría cuántica de la radiación.

Dado que el tiempo de transición de moléculas en el estado intermedio es extremadamente corto, los dos pasos ocurren instantánea y simultáneamente. Si fuera

posible, observaríamos que los estados cuánticos de las moléculas no cambian durante el inicio y final de este proceso elemental; por tanto, la conservación de energía y momento se mantiene constante únicamente entre los fotones aniquilados y el fotón creado: $h\nu_2 = h2\nu_1$, sin pérdida ni intercambio con el material.

En general, todos los procesos ópticos NL no resonantes se describen y explican con base en estados excitados intermedios o virtuales, de la misma manera que se acaba de presentar para el caso NL de duplicación de frecuencia.

1.4. IMPORTANCIA DE LOS EFECTOS NO LINEALES EN FOTONICA

Las nuevas demandas señaladas por áreas tales como telecomunicaciones, computación, medicina, procesamiento de imágenes, entre otras, son^(22,31):

- ⇒ La necesidad de incrementar la velocidad en la adquisición (régimen de fms o 10^{-14} s), procesamiento, transmisión, grabado y contenido de información.
- ⇒ Asumir un control deliberando de energía óptica en formas específicas.
- ⇒ Trasladar información contenida en haces de luz, entre canales de fibra óptica.
- ⇒ Procesar de diferentes maneras el contenido de información, de datos o imágenes, etc.

La **Fotónica**^(12,17,21), que está emergiendo como una nueva frontera multidisciplinaria entre la ciencia y la tecnología y que ha capturado la imaginación de científicos e ingenieros del mundo, tiene la capacidad de satisfacer las necesidades anteriormente señaladas. Se define como un área análoga a la electrónica, en la que los electrones son reemplazados por luz en procesos tradicionalmente llevados a cabo por ellos, tales como adquisición, almacenamiento, transmisión y procesamiento de información o señales. También, ha proporcionado nuevos, mejores y más confiables medios (por implementación de dispositivos y diseños de sistemas) que ejecutan una variedad de funciones de una manera superior a los utilizados por la electrónica convencional; como por ejemplo, la pérdida de propagación para una onda de luz guiada en una fibra óptica, es menor que para una señal eléctrica que viaja por un conductor de cobre; las ondas de luz son relativamente inmunes a interferencias (ruido) o de cruzamiento de líneas entre canales adyacentes, así como a desviaciones causada por

presencias electromagnéticas externas cercanas. El diámetro y peso reducidos de una fibra óptica facilita su instalación; constan de una excelente flexibilidad, de un ancho de banda mucho mayor, lo que implica una elevada capacidad de transmisión; al no conducir electricidad no existe riesgo de incendios por arcos eléctricos; entre otras. Precisamente, los materiales ópticos no lineales de segundo y de tercer orden han demostrado ser los medios propicios para tales funciones. Sus propiedades de generar nuevas frecuencias ópticas, de modular y refractar haces de luz, de transmitir luz acorde al índice de refracción del material, entre otras, los convierten en la parte central o medular de los dispositivos fotónicos.

Los sistemas de **almacenamiento óptico** usan un haz de luz laser para leer y escribir datos. El diodo laser cotidiano de luz roja/In (790 nm), permite una densidad de almacenamiento máxima de alrededor de 10^9 bits/cm². Diodos laser verdes y azules, con longitudes de onda más cortas, permiten densidades mayores de almacenamiento; de manera que el impulso hacia la producción de materiales que **duplican la frecuencia** de diodos láseres de longitudes de onda corta, es realmente grande. Otras aplicaciones potenciales del efecto de duplicación de frecuencia, serían precisamente en la generación de luz coherente en regiones espectrales donde los dispositivos laser no pueden operar (regiones UV y azul, principalmente) y en el enrutamiento de información óptica (a través de fibra óptica) a velocidades muy grandes.

Los materiales **NL** debe cubrir con ciertas características de "calidad", para que se aprueben como tecnológicamente útiles. No existe un valor numérico delimitado para cada una de ellas, más bien se permite un margen amplio siempre y cuando reúnan todas o la mayoría simultáneamente, y están sujetas al uso al que el material se haya asignado, y a las condiciones de operación a las que éste se tenga que someter. Algunas de las características que más se condicionan son: transparencia (claridad óptica), región de absorción, procesabilidad a fibras o películas, solubilidad, compatibilidad con diferentes sustratos, estabilidad térmica y fotoquímica, magnitud del parámetro que evalúa a la respuesta no lineal, tiempo de vida media de la misma y bajo costo de fabricación. El control de esas especificaciones en diferentes medios materiales, es lo que continua promoviendo y aumentando el crecimiento de las investigaciones, referentes a óptica no lineal, en todo el mundo; a la vez que se hace valer de diferentes áreas afines para lograrlo.

CAPITULO 2

MATERIALES PARA OPTICA NO LINEAL

DE SEGUNDO ORDEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 2

MATERIALES PARA OPTICA NO LINEAL DE SEGUNDO ORDEN.

Básicamente, todos los materiales pueden exhibir fenómenos ópticos no lineales siempre y cuando se cubran los requisitos menores de estructura. Esto incluye a todas las formas de la materia (gas, líquido y sólido); sin embargo, desde el punto de vista de dispositivos, se prefieren los formatos sólidos. Dentro de este contexto, se han podido discriminar dos tipos de materiales con propiedades **NL** de segundo orden: **1)** aquellos con propiedades intrínsecas y **2)** aquellos con posibilidad de fabricarse. Al primer grupo pertenecen los cristales orgánicos e inorgánicos; mientras que el segundo está tipificado por polímeros. Con base en la naturaleza química, también existe otra clasificación de los mismos: **a)** materiales inorgánicos, exclusivamente dado a los cristales inorgánicos, y **b)** materiales orgánicos, que incluyen a los cristales orgánicos y a los polímeros.

Debido a que el interés está enfocado a los materiales orgánicos y, específicamente a polímeros, la siguiente sección se dedicará únicamente a describir los aspectos primordiales que deben tomarse en cuenta para diseñar y producir materiales orgánicos que manifiesten propiedades **NL** de segundo orden. Posteriormente, se comentarán las diferencias, similitudes y características relevantes de los materiales más estudiados en este campo, inorgánicos y orgánicos. Al final, se procurarán algunos ejemplos.

2.1. REQUISITOS ELECTRÓNICOS Y DE ESTRUCTURA PARA MATERIALES NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN.

Para que un material genere respuestas **NL** de segundo orden, deben considerarse dos criterios importantes: **i)** a escala microscópica, en el que se especifican las características electrónicas particulares de las moléculas, y **ii)** un nivel macroscópico en el que se puntualiza el arreglo geométrico adecuado del conjunto de moléculas **NL**, necesario para proyectar las propiedades **NL** individuales a una respuesta de generación de segundo armónico, por ejemplo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.1. ASPECTO ELECTRÓNICO^(16,17,18): Desde el punto de vista microscópico, la no linealidad de segundo orden es una propiedad anisotrópica que únicamente se origina de una polarización **asimétrica** inducida a la densidad electrónica que, a su vez, solamente puede producirse en moléculas orgánicas que posean dos características particulares:

2.1.1a. Una **distribución asimétrica inherente** de su densidad electrónica (en su estado fundamental) y,

2.1.1b. Una facilidad de perturbación de la misma ante la presencia de campos eléctricos intensos. Este es el efecto que se conoce como "**hiperpolarización**" o de inducción de "más polarización", con relación a su estado fundamental sin perturbar.

Las moléculas orgánicas más efectivas que cubren ambos requisitos electrónicos (llamadas **cromóforos**) se han correlacionado, mediante estudios teóricos y experimentales, a estructuras orgánicas constituidas por un grupo **donador** y otro **aceptor de electrones** colocados o unidos en las terminales opuestas de un sistema π -altamente conjugado (figura 6). Los grupos donador y aceptor de electrones proporcionan el ambiente electrónico asimétrico ineludible en una molécula; en tanto que, el sistema π -conjugado, es el medio a través del cual se lleva a cabo la redistribución de la densidad electrónica desde el grupo donador hasta el aceptor de electrones y viceversa. El parámetro que numéricamente evalúa la densidad electrónica asimétrica inherente de las moléculas, es el **momento dipolo** (μ_0); mientras aquel que valora la "hiperpolarización" de las mismas, es la ya conocida primera hiperpolarizabilidad β , que tiene unidades de 10^{-30} ues^{*} o 10^{-30} cm⁵/ues[†].

2.1.2. NIVEL EN MASA^(16,17,18): La propiedad óptica anisotrópica las moléculas **NL** de segundo orden, debe transmitirse a un nivel macroscópico definido por el conjunto de cromóforos. La manera de adquirir esta característica, es logrando que las orientaciones o distribuciones de los dipolos asociados a ellos no sean aleatorias.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

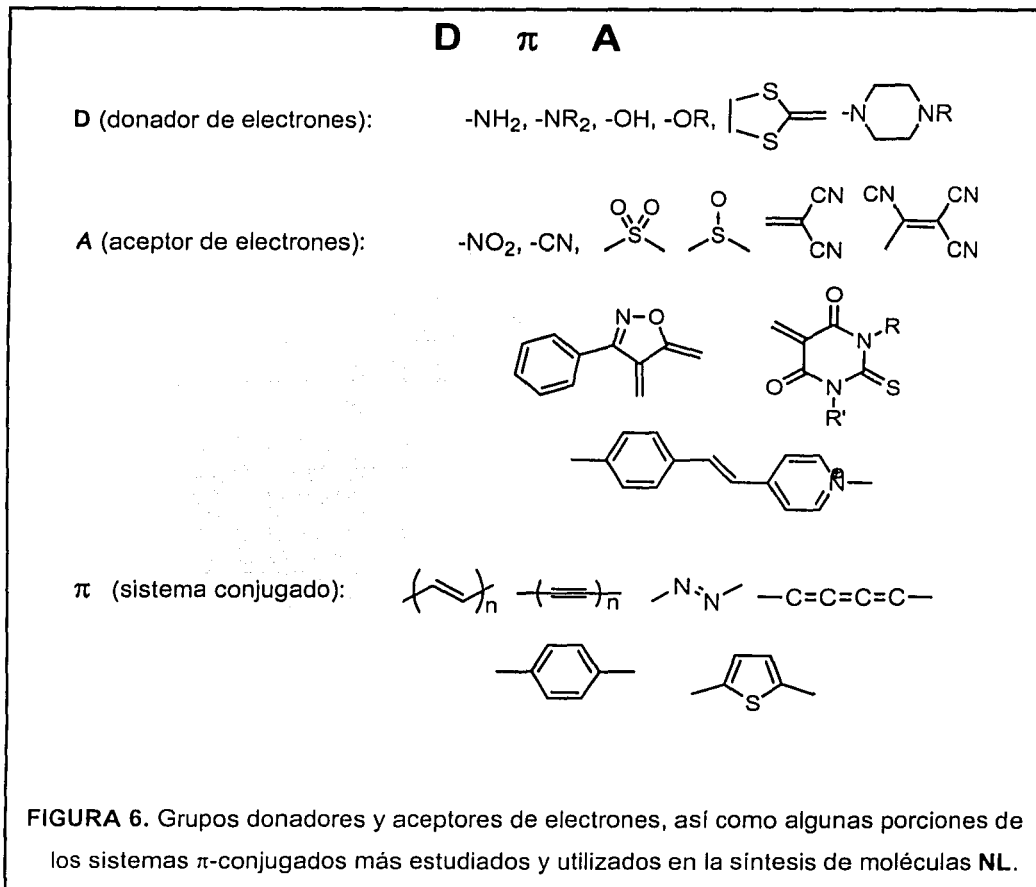
* β en unidades electrostáticas (ues) = statC³cm³/erg² o cm⁵/ues

† cm⁵/ues = cm⁵/statC

Debido a que el momento dipolo y el campo eléctrico óptico son cantidades vectoriales que poseen una magnitud y dirección, la **polarización NL** para un material de segundo orden (ecuación (6)) depende entonces de sus propiedades de simetría o, en su defecto, de promedios estadísticos en la distribución de un número de moléculas anisotrópicas no lineales⁽¹²⁾, con respecto a la orientación de los campos ópticos que interactúan.

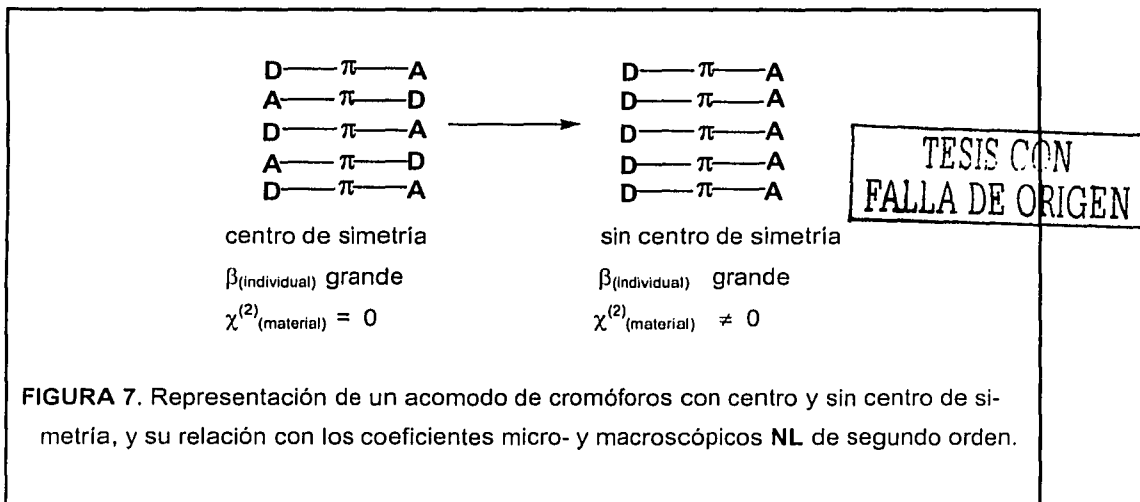
$$P^2 = \sum_{i=1}^N \langle \mu_i \rangle \quad (6)$$

P, es la polarización total del material y el símbolo $\langle \rangle$ denota promedios de orientación.



En un medio isotrópico o aleatorio, la suma de los vectores de polarización **NL** inducidos individualmente a cada molécula es prácticamente nula; de manera que se vuelve imprescindible que su arreglo espacial **no** posea un **centro de inversión** ya sea **real** (cristales)^(20,23) o procedente de un **promedio de orientaciones** (polímeros orientados). Esta condición es la única que evita que la polarización total del material se anule y, como consecuencia, no se manifieste la generación del segundo armónico y ningún otro tipo de respuesta **NL** de segundo orden.

En la figura 7 se muestra esquemáticamente, la relación entre la estructura y simetría de un conjunto de cromóforos con las susceptibilidades ópticas **NL** correspondientes.



Lo que se concluye de la figura 7 es que, pese a que el material esté conformado de moléculas cromóforo que posean buenas propiedades **NL** propias (valores de hiperpolarizabilidad grandes, $>10 \times 10^{-30}$ ues), la única opción de manifestar respuestas de segundo orden (incluyendo generación de segundo armónico) es eludiendo la propiedad de centro de simetría. El valor de la susceptibilidad de segundo orden del material, $\chi^{(2)}_{ijk}$, dependerá del valor de la hiperpolarizabilidad molecular, de la cantidad de unidades ópticamente activas y de las operaciones de simetría permitidas por el arreglo macroscópico de los cromóforos. Adicional a la susceptibilidad $\chi^{(2)}_{ijk}$, coexiste otro

parámetro conocido como **coeficiente de segundo orden** d_{ij} que, como se explicará en el capítulo 4, es una notación simplificada de la susceptibilidad de manera que contiene la misma información y es de la misma naturaleza (tensorial). La magnitud del coeficiente de segundo orden, es el que se mide experimentalmente y el que se referencia cotidianamente en las publicaciones. Ambas cantidades se pueden interconvertir por la relación $d_{ij} = \frac{1}{2} \chi^{(2)}_{ijk}$ y las unidades en que expresan son del orden de 10^{-9} ues^{*} o, equivalentemente, en pm/V[†].

Consiguiente al conocimiento de los requerimientos mínimos de estructura, se pueden deducir por lo menos dos etapas o pasos para concebir materiales NL eficientes. La primera radicaría en optimizar las propiedades NL de los cromóforos; mientras que la segunda se enfocaría a inducir el arreglo geométrico global sin centro de inversión.

Existe mucha investigación alusiva a la optimización individual de las propiedades NL en moléculas^(24a,25,26). El criterio que ha servido de referencia para discriminar cuales son las más efectivas y qué composiciones electrónicas y estructurales las hacen ser, es la polarizabilidad de segundo orden, β . Con ayuda de varios modelos semiempíricos⁽²⁷⁻²⁹⁾ y mediante estudios experimentales sistemáticos⁽³⁰⁾, se han consumado, certificado y validado universalmente varios principios que, a la fecha, se siguen aplicando tanto para diseñar cromóforos con altos valores de β por combinación adecuada de grupos donador, aceptor y sistema conjugado; así como para predecir el comportamiento NL de una estructura química dada.

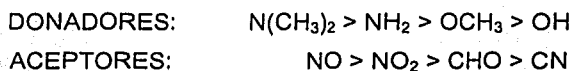
Como ya se había referenciado, la clase más efectiva de compuestos orgánicos para segundo orden consiste de **aromáticos** sustituidos por grupos donadores y aceptores que, poco a poco, se han extendido a derivados de *estilbenos*^(27,32), *azobencenos*^(18c,33,34), *diarilacetilenos*, *diacetilenos* y *biarilos*. La longitud del sistema molecular conjugado tiene un efecto pronunciado sobre la magnitud de β , debido a que la característica de mayor deslocalización hace más deformable la distribución de la densidad electrónica π ^(18a,32,35). La propiedad de deslocalización resalta la importancia de la planaridad de las moléculas, especialmente para aquellas que incluyen dos o más anillos⁽³⁶⁾. Este detalle puede influir en el tamaño del sistema electrónico π y en la

* $\chi^{(2)}$ o d, en unidades electrostáticas (ues) = cm²/statC o statC³/erg

† $\chi^{(2)}$ o d, en unidades del sistema MKS = pm/V

movilidad de la densidad electrónica; la presencia de torsiones puede reducir considerablemente la transferencia de carga y, por consecuencia, la no linealidad.

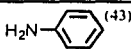
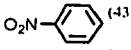
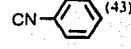
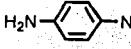
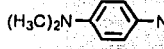
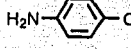
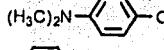
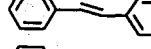
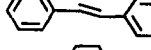
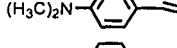
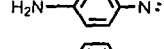
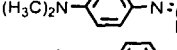
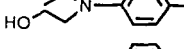
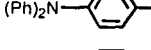
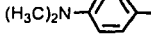
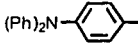
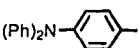
El par de sustituyentes donador/aceptor colocados en posiciones opuestas al sistema conjugado, también contribuye al valor de hiperpolarizabilidad^(24a,37,38). Existe la tendencia de que entre mayor efectividad donadora y aceptora, hay un incremento de la no linealidad. El grado de efectividad de los grupos más comunes utilizados para ese propósito es:



Otras porciones **aceptores**^(17d,39-43), diferentes a las mostradas, también se han estudiado y utilizado en diferentes combinaciones con los sistemas π mencionados; entre ellas se dispone de una variedad de sales, especialmente de *iones piridinio*; *fulvenos*, grupos *diciano-* o *tricianovinilo*, *sulfonas*, *enonas* e *iminas*. Similarmente otros **donadores**⁽³⁸⁾ diferentes al sencillo, pero efectivo *grupo amino* (y *dimetilamino*), son los derivados de *oxazol*, *ditiofulveno*, y *dihidropirazol*.

Generalmente los cromóforos también se nombran como **colorantes**, puesto que la mayoría de ellos absorbe en alguna zona de la región del espectro visible. La sustitución de sistemas aromáticos por grupos donadores de electrones, cambia el espectro de absorción considerablemente con relación al que se observaría del mismo compuesto sin sustituir^(39a,33,44). La banda de absorción se desplaza usualmente hacia la región visible y se vincula a la transferencia de densidad electrónica del grupo donador al resto del cromógeno. La polaridad y, por consecuencia, la longitud de onda de absorción, pueden incrementarse por introducir en posición *orto* o *para* al donador, grupos electroattractores (tabla 1). El desplazamiento batocrómico mayor se ha observado para el grupo *p*-NO₂, y el menor para los átomos de halógeno. Asimismo se ha logrado relacionar a la hiperpolarizabilidad con las propiedades de absorción, específicamente con la longitud máxima, la cual guarda una dependencia lineal tanto con β como con la susceptibilidad macroscópica $\chi^{(2)}$. Muchas veces este desplazamiento hacia el rojo no es muy conveniente, puesto que limita la región de frecuencias ópticas que pudieran emplearse para generar el segundo armónico.

TABLA I. Propiedades no lineales y de absorción para algunos de los cromóforos más estudiados; en donde se ejemplifica la dependencia *constitución química-propiedades ópticas*, y la relación de β con la máxima longitud de onda.

MOLECULA	λ_{\max} (nm)	μ (D)	$\beta(\times 10^{-30}$ esu)
 (43)		1.5	0.55
 (43)		4.0	1.9
 (43)		3.9	0.36
 (28)	365	6.2	13
 (28)	376	7.1	21
 (30a)	270	5.0	3.1
 (30a)	290	5.6	5.0
 (30a)	300	0.0	0.0
 (28)	345	4.7	9.1
 (28)	424	7.2	105
 (28)		7.5	103
 (28)	-	6.6	77
 (28)	494	8.7	125
 (28)	486	5.87	105
 (28)	526	6.74	149
 (28)	581	-	131
 (28)	549	-	138

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La próxima sección trata precisamente de como es que existen o se puede inducir a que los materiales posean el acomodo adecuado de los cromóforos previamente seleccionados. Esto aplica únicamente a compuestos orgánicos; sin embargo, desde el punto de vista comparativo, es conveniente conocer los cristales inorgánicos utilizados desde hace tiempo en dispositivos fotónicos.

2.2. Materiales inorgánicos^(20,23,39,40,45). A diferencia de los orgánicos, la polarización de los compuestos inorgánicos se origina de la separación de cargas propiciada por el movimiento de iones que generan los campos eléctricos de la luz. Los materiales inorgánicos están más avanzados hacia la comercialización y encabezan los trabajos cotidianos de la óptica NL. Para conversiones armónicas y conversiones paramétricas ópticas, los lasers de alto poder que usan monocristales inorgánicos, parecen ser los mejores hasta ahora y difícilmente serán desplazados, a menos que sean desarrollados nuevos y mejores dispositivos. Algunos ejemplos comerciales de cristales inorgánicos utilizados en diferentes operaciones tecnológicas son: fosfato dihidrógeno de potasio (KH_2PO_4), titanil fosfato de potasio, KTP (KTiPO_4), Niobato de litio (LiNbO_3) (ver tabla III). Aunque estos materiales tienen buenas propiedades mecánicas y térmicas, han sido superados por los orgánicos en el aspecto de que estos sobrepasan a sus coeficientes NL de segundo orden, así como a los tiempos de respuesta.

TABLA II. Propiedades NL de algunos cristales inorgánicos

CRISTAL	COEFICIENTES d
CUARZO	$d_{11} = 0.4 \text{ pm/V} = 0.81 \times 10^{-10} \text{ ues}$
UREA	$d_{11} = 8.0 \text{ pm/V} = 3 \times 10^{-9} \text{ ues}$
LiNbO_3	$d_{15} = 5.9 \text{ pm/V} = 13 \times 10^{-9} \text{ ues}$ $d_{33} = 34 \text{ pm/V} = 81 \times 10^{-9} \text{ ues}$
KH_2PO_4 (KDP)	$d_{36} = 0.39 \text{ pm/V} = 1.1 \times 10^{-9} \text{ ues}$
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)	$d_{11} = 1.9 \text{ pm/V} = 4.1 \times 10^{-9} \text{ ues}$
KTiPO_4 (KTP)	$d_{31} = 2.72 \text{ pm/V} = 6.5 \times 10^{-9} \text{ ues}$ $d_{33} = 5.73 \text{ pm/V} = 13.7 \times 10^{-9} \text{ ues}$

^{*} 1 pm/V = 2.387×10^{-9} ues.

2.3. Materiales Orgánicos^(17b). Comparada con la tradicional historia de materiales inorgánicos ópticamente **NL**, la de los orgánicos es reciente. La generación del segundo armónico fue advertido por primera vez, por Franken y colaboradores⁽⁴⁶⁾ en 1961, en cristales de *cuarzo*. Los cristales duplicaron la frecuencia de entrada de un haz de un láser de rubí (694.3 nm) al ultravioleta (374.15 nm) con una eficiencia de conversión de únicamente alrededor de 10⁻⁴% en sus mejores experimentos. La primera observación de **GSA** en un material orgánico la lograron Rentzepis y Poa⁽⁴⁷⁾ (1964) en *benzopireno*. La **GSA** en monocristales de *hexametilén tetraamina* fue examinado por Heilmair en el mismo año⁽⁴⁸⁾.

Si bien la mayoría de los materiales **GSA** están referenciados al cuarzo, la urea también es un estándar poderoso. La *urea* tiene un valor de β molecular de 0.5×10^{-30} ues y el poder de la intensidad es casi 400 veces la del valor del cuarzo. Como cristaliza en un sistema que carece de centro de simetría, el valor de su coeficiente de segundo orden es $d = 1.4$ pm/V. La urea es un material útil por su alta transparencia óptica (a 200 nm); sin embargo, es difícil de crecer y es mecánicamente suave e higroscópico.

Los materiales cristalinos están limitados para aquellos que cristalizan en grupos espaciales que carecen de centro de simetría^(12,20,23). Desafortunadamente, solo una pequeña fracción de los cromóforos **NL** disponibles forman cristales convenientes con la orientación necesaria; no obstante, son varias las estrategias que se emplean para dirigir a las moléculas hacia ése arreglo; entre éstas se encuentran la del uso de *auxiliares quirales*⁽⁴⁹⁾, que permiten romper los centros de simetría⁽⁵⁰⁾; la de enlaces de hidrógeno⁽⁵¹⁾, impedimento estérico, el uso de cromóforos iónicos, entre otras.

Cromóforos prototipo tales como la *p-nitroanilina* (**PNA**) y el *4-amino-4'-nitro estilbena* (**ANS**), producen cristales que poseen centro de simetría y, por consecuencia, no es posible observar el fenómeno de generación del segundo armónico. El *3-metil-4-metoxi-4'-nitroestilbena* (**MMONS**, I. Ver figura 8)^{16,45} tiene el valor de poder de **GSA** más alto publicado (1250 veces el de la urea) de entre los derivados más simples de estilbena; su valor de β es relativamente modesto, 18 a 26×10^{-30} ues (dependiendo de la longitud de onda de medición) y sus coeficientes de segundo orden son $d_{33} = 140$ pm/V y $d_{11} = 67$ pm/V. *2-N-ciclooctilamino-5-nitropiridina* (**COANP**, II), genera cristales ortorrómbicos amarillos y transparentes a longitudes de onda mayores a 470 nm; Además, posee

coeficientes NL de $d_{32} = 27 \text{ pm/V}$ y $d_{33} = 14 \text{ pm/V}$. Un derivado de estilbazolio, el *metil sulfato de trans-4'-dimetilamino-N-metil-4-estilbazolio (DMSM, III)*, tiene un enorme coeficiente del orden de 5×10^{-6} ues. El ejemplo más exitoso del uso de quiralidad en el diseño y preparación de cristales, es el *N-(4-nitrofenil)-L prolinol (NPP, IV)*, cuyo coeficiente de segundo armónico es de $d_{21} = 200 \times 10^{-9}$ ues. *(-)-2-(α -metilbencilamino)-5-nitropiridina (MBA-NP, V)* es también una molécula quiral que cristaliza en forma monoclinica; es color pardo y es transparente de 430 hasta 1800 nm, pero su coeficiente de segundo orden es relativamente pequeño ($d_{22} = 28 \text{ pm/V}$).

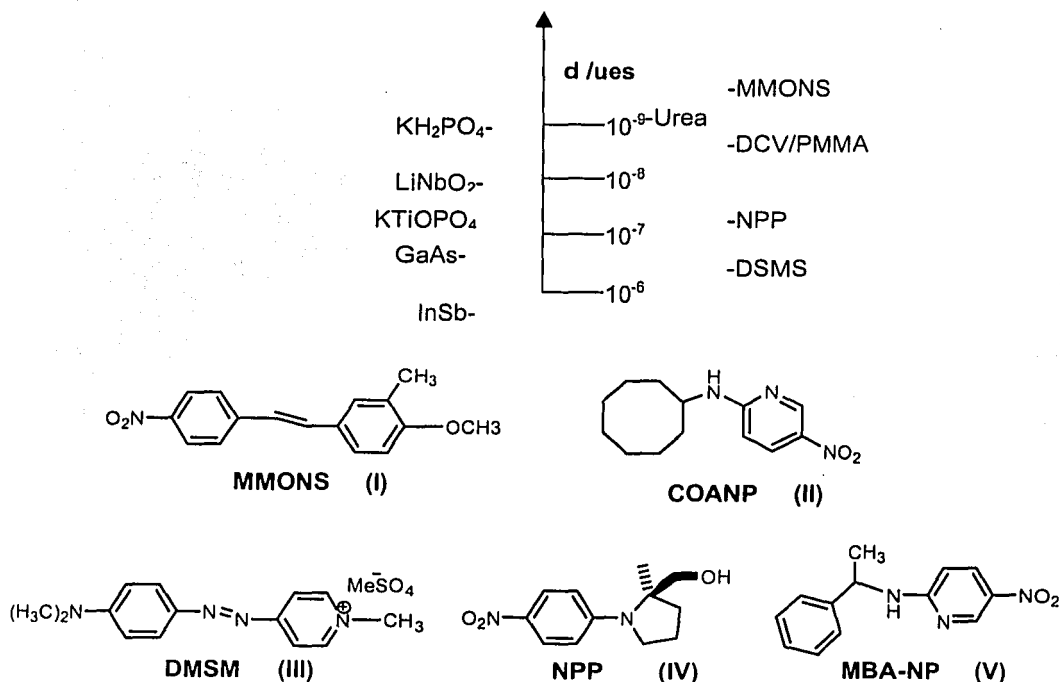


FIGURA 8. Arriba: Tendencia de valores d de algunos sistemas orgánicos e inorgánicos NL industrialmente importantes. DCV/PMMA = cromóforo dicianovinilazo en polimetacrilato de metilo. GaAs y InSb, se refieren a semiconductores de arsenuro de galio y antimonio de indio, respectivamente, y muestran las no linealidades mayores.

Las ventajas de los **crisales orgánicos** recaen en los arreglos altamente específicos de las moléculas y en la densidad de empacamiento de las mismas. La primera ventaja tiene su mérito al proporcionar valores muy grandes de no linealidad en masa. La alta densidad de empaquetamiento también contribuye a la magnitud de la susceptibilidad dado que es proporcional al número de unidades de cromóforos presentes o participantes; además, los crisales tienen el potencial de cortarse y pulirse. Por otro lado, tienden a ser frágiles, difíciles de crecer en tamaños grandes, son susceptibles a sufrir degradación por luz, son caros en cuanto costo, métodos y tiempo de fabricación, y existe muy poca predicción de sus propiedades por modificación de sus estructuras. Cambios menores en la estructura molecular casi siempre conducen a resultados imprevisibles y no deseados, lo que hace poco probable establecer un proceso de optimización estructural sistemático.

Recapitando en los inconvenientes que enfrentan los materiales cristalinos, Merdith contempló que la combinación de **polímeros** con cromóforos hiperpolarizables altamente no lineales, con una distribución espacial sin centro de inversión, podría no solo contrarrestar, sino mejorar y optimizar propiedades tanto no lineales como térmicas, químicas, fotoquímicas, etc.

Debido a los puntos que se requieren abarcar, y a la importancia del tema de polímeros con propiedades **NL** de segundo orden para este trabajo, se convino tratarlo en un capítulo aparte.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 3

POLIMEROS CON PROPIEDADES NLO

DE SEGUNDO ORDEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 3

POLIMERO CON PROPIEDADES NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN

Las películas delgadas polímero/cromóforo **NL (PONL)**, son una de las aproximaciones más prometedoras en el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones en óptica **NL** de segundo orden, gracias a que brindan la posibilidad de combinar la naturaleza molecular con la versatilidad de la química sintética para alterar, optimizar y/o maximizar las respuestas **ONL** y otras propiedades de una manera relativamente sencilla; además, ofrecen la característica única de procesarse en forma de fibras o películas delgadas sobre una variedad de sustratos, incluyendo componentes electrónicos. Por lo tanto, pueden diseñarse para una aplicación específica si se eligen adecuadamente la estructura molecular, conformación, orden y morfología

Típicamente, sistemas de **PONL** se crean por la incorporación de moléculas cromóforo a polímeros vítreos mediante a) dispersión, formando sistemas huésped-anfitrión o, b) por unión covalente de los cromóforos a la cadena del polímero o, c) por posterior entrecruzamiento de cualquiera de los anteriores. El principal problema de las películas preparadas de cualquiera de ellos ya sea, por evaporación del disolvente o cualquier otro método de formación de películas, es que tienden a ser isotrópicas como resultado de las tensiones de campo desarrolladas en el procedimiento de preparación. Como consecuencia, las películas poseen centro de simetría y no exhiben propiedades ópticas no lineales de segundo orden. Una solución a este problema fue el método desarrollado y presentado por Meredith y colaboradores⁽⁵⁵⁾, en 1982. El método (denominado *poling*, en inglés) consiste en aplicar un campo eléctrico a películas delgadas del polímero que contienen al aditivo no lineal, en un estado de suavidad (alrededor de la T_g) con el objetivo de alinear los dipolos asociados con los cromóforos en la dirección del campo y romper la propiedad de centro de inversión. Durante la aplicación del campo eléctrico el material es enfriado lentamente hasta la temperatura ambiente, en donde se supone que el movimiento molecular queda estrictamente restringido y, en consecuencia, el alineamiento es "congelado" o fijado indefinidamente (figura 9).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

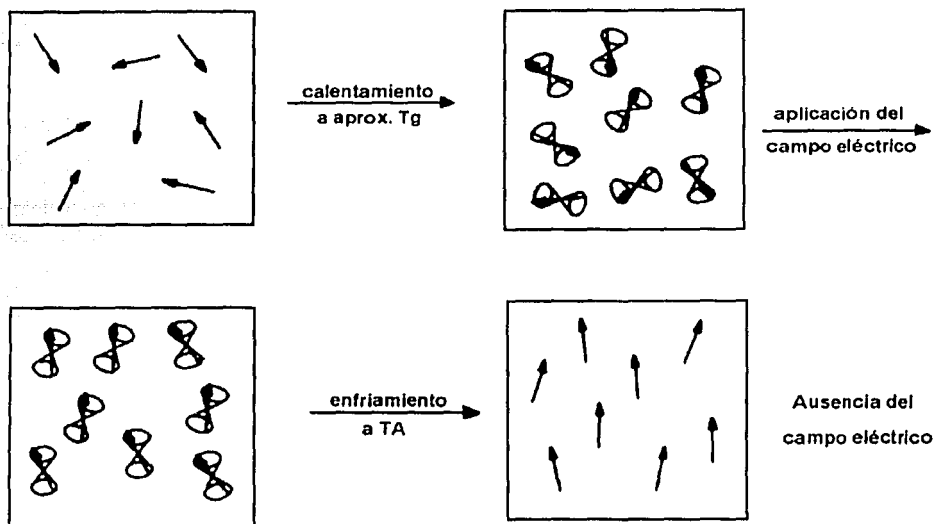


FIGURA 9. Alineación de un conjunto de moléculas NL, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, a la T_g del polímero anfitrión.

El campo eléctrico orientador se produce de una diferencia de voltaje que se aplica a través de la película usando, ya sea **electrodos**^(11,39,40,43) o una estación de **descarga corona**^(11,39,40,43) (figura 10). Inicialmente la orientación se llevó a cabo con electrodos colocados por arriba y debajo la película depositada sobre un sustrato. Presenta la ventaja de tener un mejor control de la fuerza del campo, y el proceso resulta conveniente siempre y cuando la película carezca de defectos e impurezas, las cuales evitan campos homogéneos e intensos o eficientes. La orientación por descarga corona es una alternativa favorable, debido a que permite campos más altos sin causar daño por rompimiento dieléctrico, aún y en presencia de imperfecciones^{17g,54,55}. En un experimento por *descarga corona*, una aguja o alambre colocados a unos cuantos centímetros de la película, se cargan con varios kilovoltios hasta que se genere un rompimiento dieléctrico de aire. Las moléculas ionizadas de la atmósfera ambiental ((+) o (-)) son aceleradas y depositadas sobre la superficie de la película, creando un gradiente interno de campo a través de ésta y hasta el un electrodo "tierra" que, usualmente, se coloca detrás del sustrato donde se encuentra la película. Los campos producidos son intensos y permiten

orientar un gran número de cromóforos en un período muy corto de tiempo y a temperaturas menores que los campos obtenidos por electrodos.

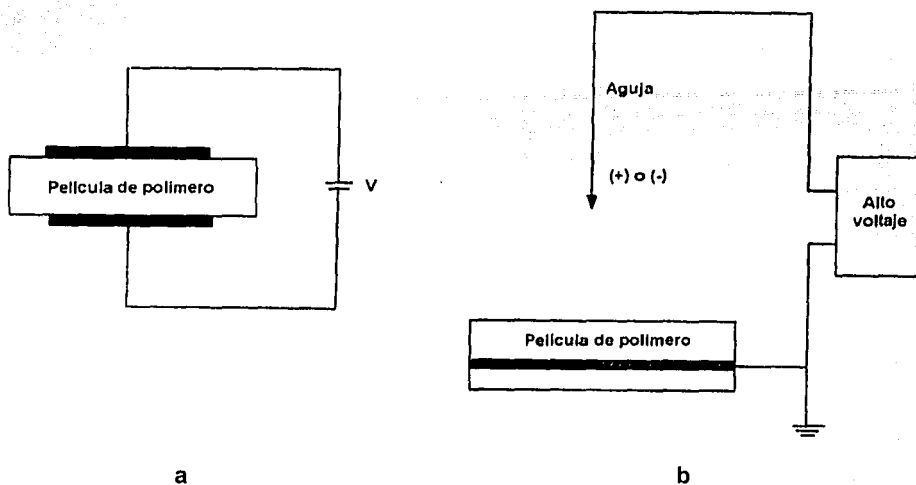


FIGURA 10. Esquemas de generación de un campo eléctrico por a) electrodos y b) por descarga corona.

A pesar de que en cualquier sistema NL basado en polímeros es posible utilizar casi cualquier cromóforo, presentan desventajas que los han limitado en aplicaciones prácticas. La principal de ellas, es que la mayoría de los polímeros sufren una **relajación gradual** de la orientación o alineamiento inducido a los cromóforos en función del tiempo y, drásticamente, en función de la temperatura. Como derivación de este fenómeno, hay pérdida del arreglo sin centro de simetría y de la eficiencia óptica de GSA. Esta *reorientación* se atribuye, acorde a varios estudios realizados por Hampsch y colaboradores^(54,55), a la movilidad de las cadenas poliméricas, al volumen libre local disponible en la vecindad de los cromóforos y al tamaño del cromóforo con relación a ese volumen⁽⁵⁶⁾. Ellos imputan ese comportamiento a un conjunto de movimientos simultáneos tales como los provenientes colectivamente de pequeños segmentos de las cadenas poliméricas; a la movilidad, rotación y/o difusión de los cromóforos, y a las rotaciones alrededor de enlaces C-C sobre la cadena de polímero o del cromóforo, que acontecen debajo de la T_g y aumentan cerca de ésta. El decaimiento es más rápido en regiones donde existe suficiente volumen libre y, por consecuencia mayor grado de libertad para

rotaciones y movimientos. La cantidad de volumen libre presente en una muestra depende de la historia de enfriamiento de la muestra (tiempo-temperatura); por esto, las películas deben ser enfriadas o "envejecidas" lentamente con el campo eléctrico presente^(24b,11).

El principal indicador (relativo) de la estabilidad óptica en sistemas **PONL** se considera que es la temperatura de **transición vítrea**, a causa de que la velocidad de redistribución de los cromóforos se sujeta, principalmente, a la diferencia entre las temperaturas de uso, de operaciones de manufactura y la T_g ^(11,12). En los años 90's se le concedió mucha importancia al tema y se comenzaron a desarrollar materiales con valores de T_g extremadamente altos (mayores a 250°C)^(59,60), consiguiendo ciertamente que la eficiencia de generación del segundo armónico fuera de vida media mayor que la correspondiente a los sistemas poliméricos con T_g 's bajas. Desde el punto de vista químico, esa estabilidad térmica en el alineamiento se ha logrado mediante el reemplazo de grupos alifáticos por *aromáticos* que, adecuadamente colocados, no solo mejoran la estabilidad térmica de los materiales, sino también pueden incrementar el valor de hiperpolarizabilidad del cromóforo⁽⁶¹⁻⁶³⁾. Algunos investigadores enfocaron su atención a las poliimidas^(3,17,60) gracias a su estabilidad térmica, y ha que se ha publicado un 100% de retención de la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ a 150°C, por 1000 hs. La preparación de éstos está limitada a cromóforos que pueden soportar tales temperaturas, necesarias para el proceso de alineamiento.

Los desarrollos claves en el área de polímeros **NL** orientados^(18,39,40,62,64), incluyen el perfeccionamiento de los sistemas **a) PONL anfitrión-huésped**^(54,55,60) (figura 11), considerados como soluciones sólidas en los que moléculas **NL** se disuelven en matrices poliméricas vítreas de alto peso molecular y, posteriormente, son alineados de acuerdo al método (*poling*) descrito anteriormente; **b) polímeros** a los que se incorporan covalentemente⁽⁶⁵⁻⁷⁰⁾ los cromóforos ya sean como grupos colgantes, o como parte integral de la cadena principal, y **c) compuestos PONL entrecruzados**^(17h,72-79), cuyo evento de entrecruzamiento puede ocurrir durante o justo después del alineamiento. Estos materiales también rinden propiedades térmicas superiores (con T_g 's muy altas) debido a la inmovilización del cromóforo y a la disminución de volumen libre alrededor de éste, ambos propiciados por el proceso entrecruzamiento (figura 11). Los primeros dispositivos (moduladores de luz, por ejemplo), se han fabricado con polímeros entrecruzados y su

funcionamiento está encauzado a competir con materiales inorgánicos. En la tabla III se sintetizan los aspectos más relevantes de cada sistema **PONL**.

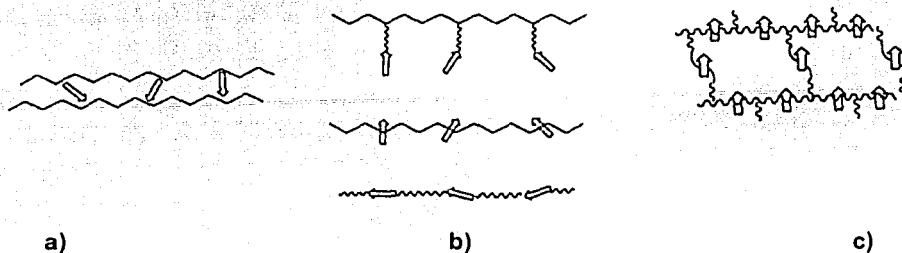


FIGURA 11. Representación de los diseños más utilizados en la preparación de polímeros orientados, con propiedades **NL** de segundo orden: **a)** Sistema anfitrión-huésped, **b)** polímeros unidos covalentemente a cromóforos y **c)** compuestos poliméricos reticulados (el cromóforo puede funcionar como el agente reticulante).

En las investigaciones iniciales se utilizaron polímeros comunes tales como metacrilatos y poliestireno; posteriormente se estudió la copolimerización, vía radicales libres, de metacrilato de metilo con cromóforos funcionalizados con terminales de metacrilato. Estas primeras generaciones de polímeros **NL** fueron fácil de procesarse a películas delgadas con excelente transparencia, con una T_g de alrededor de 120-140°C y, hasta de 205°C, para algunos otros polímeros acrílicos. Las propiedades máximas de $\chi^{(2)}$ se obtuvieron con concentraciones de cromóforo de entre 30 y 50% solamente.

Todavía, desde la década de los 80's, continúan los intentos de muchas compañías alrededor de todo el mundo para preparar materiales **NL** de segundo orden a partir de sistemas **PONL**. Los mayores esfuerzos están encauzados a introducir una alta concentración de cromóforos, a mejorar la preparación de películas delgadas en aspectos que incumben con el grado de orientación, uniformidad óptica de la película y calidad (transparencia) pero, el reto más significativo, es proporcionar una estabilidad indefinida del alineamiento y de la actividad **NL**⁽⁷⁷⁻⁸⁴⁾. Entre las compañías más interesadas destacan IBM, Hercules, Ciba-Geigy, France Telecom; Hoechst-Celanese, AT&T, DuPont, Kodak, entre otras.

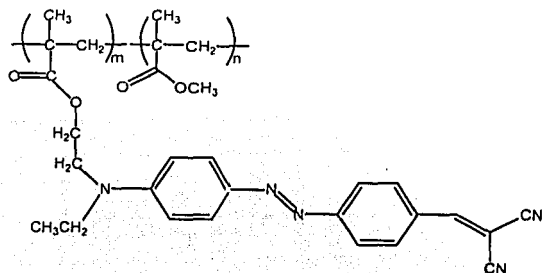
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TABLA III. Características más sobresalientes de los sistemas **PONL** utilizados en el desarrollo de materiales con propiedades **NL** de segundo orden.

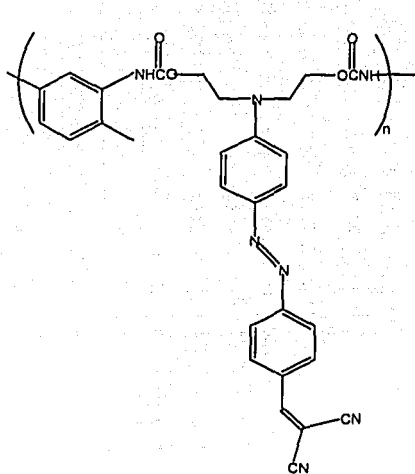
SISTEMA PNLO ORIENTADO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<p>Huésped-anfitrión (GH)</p> <p>Los polímeros huéspedes más utilizados son: polimetacrilato de metilo, poliestireno, policarbonatos, y poliimidas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Selección no limitada de huéspedes ONL ni de polímeros anfitriones • Procesamiento fácil en películas delgadas • Producción en masa no cara. 	<ul style="list-style-type: none"> • Decaimiento rápido de la actividad NLO debido a relajación orientacional (horas) • Baja actividad NLO debido a la limitada solubilidad de cromóforos • Dispersión de luz debido a inhomogeneidades • Sublimación de las moléculas NLO a altas temperaturas
<p>Cadena-lateral (SC)</p> <p>Poliestireno funcionalizado, copolímero metacrilato de metilo-cromóforo bifuncional con unidades polimerizables de metacrilato (y derivados).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Alta concentración de moléculas NL (>40%). • Control de propiedades NLO vía modificaciones químicas • Incremento de la estabilidad orientacional • Baja pérdida de luz por dispersión 	<ul style="list-style-type: none"> • Decaimiento de la actividad NLO en cuestión de días-meses
<p>Cadena principal (MC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Alta concentración de moléculas NLO • Manejo de propiedades NLO vía modificaciones químicas • Incremento de la estabilidad orientacional • Baja pérdida por dispersión 	<ul style="list-style-type: none"> • Moléculas difíciles de orientar ante campos eléctricos externos. • Pueden disminuir su solubilidad
<p>Entrecruzados</p> <p>Los polímeros más comunes de este tipo son las poliimidas, poliuretanos y cinamatos^{84b}.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Manejo de propiedades NLO vía modificaciones químicas • Alta estabilidad orientacional 	<ul style="list-style-type: none"> • Incremento de pérdida de luz incidente, por dispersión. • Solubilidad y procesabilidad pobres.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

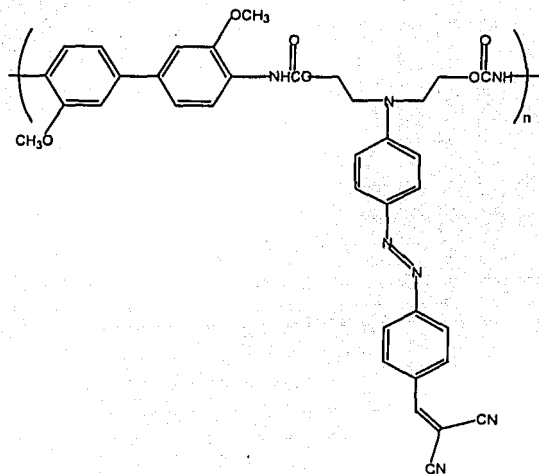
FIGURA 12. Algunos sistemas PONL de segundo orden



Sistema⁽⁷⁶⁾: Copolímero MMA-DCV:
 $m = 0.33$, $n = 0.66$, $T_g = 127^\circ\text{C}$
 $d_{33}(1580 \text{ nm}) = 71 \times 10^{-9} \text{ esu}$
 $d_{31} = 17 \times 10^{-9} \text{ esu}$



PU1-DCN



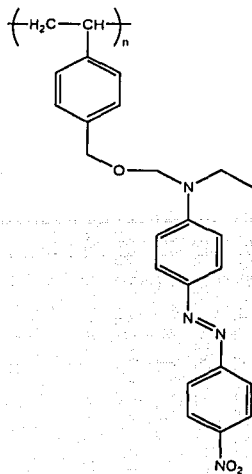
PU2-DCN

$T_g = 159^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max.}} = 488.5 \text{ nm}$
 espesor $0.39 \mu\text{m}$, 67.10% en peso
 $\chi^{(2)}(1064 \text{ nm}) = 5.6 \times 10^{-7} \text{ ues (136 pm/V)}$

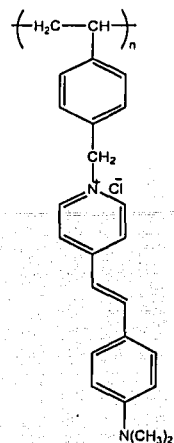
$T_g = 158^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max.}} = 495.5 \text{ nm}$
 espesor $0.34 \mu\text{m}$, 54.64% 3en peso
 $\chi^{(2)}(1064 \text{ nm}) = 2.9 \times 10^{-7} \text{ ues (120 pm/V)}$

Sistema: Poliuretanos con cromóforos como cadenas laterales⁽⁷⁷⁾:

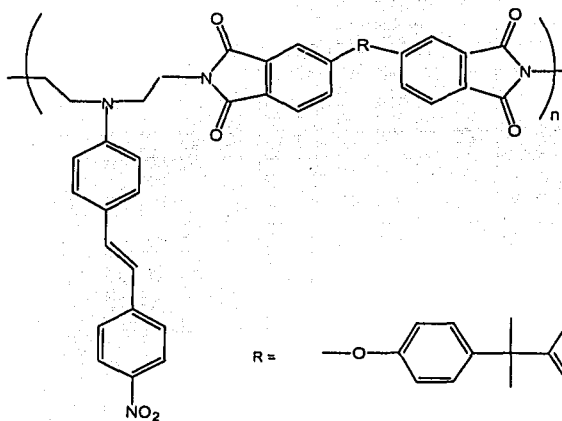
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

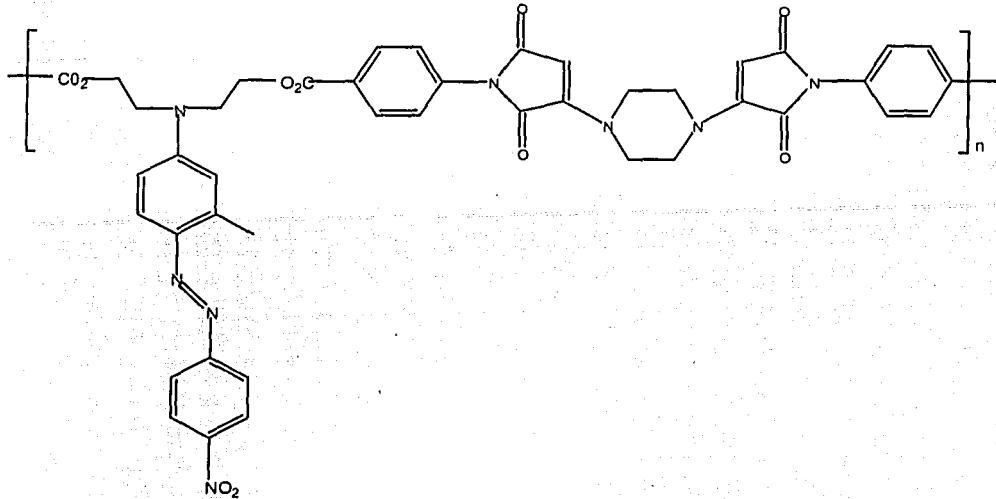
(PS)CH₂-RD1

% de anillos de benceno: 12.5%

 $d_{33} = 2.7 \times 10^{-9}$ ues**Sistemas:** Poliestireno funcionalizados en las cadenas laterales⁽³⁾.(PS)CH₂-DASP

% de anillos de benceno: 4.5%

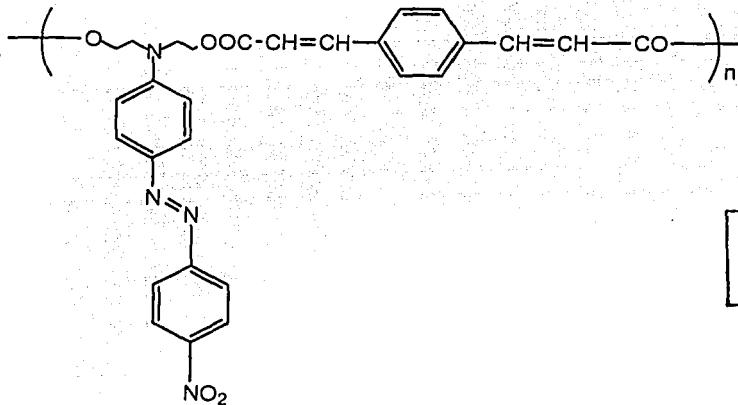
 $d_{33} = 0.12 \times 10^{-9}$ uesTECIS CON
FALLA DE ORIGEN**Sistema:** Polietirimida PEI-DANS⁽⁷⁵⁾. $\lambda_{\max} = 441$ nm, $M_n = 10,700$, $M_w = 17,600$, $T_g = 157^\circ\text{C}$ $\chi_{333}^{(2)} = 73$ pm/V



Sistema: Poliimida-RDM⁽³⁾

$$T_g = 180^\circ\text{C}$$

$$d_{33(1064\text{ nm})} = 7.5 \times 10^{-9} \text{ ues}$$



Sistema: Polidifenildiacrilato-RD19⁽⁹⁾

$$[\eta] = 0.17 \text{ dL/g}$$

$$d_{33} = 250 \text{ pm/V}$$

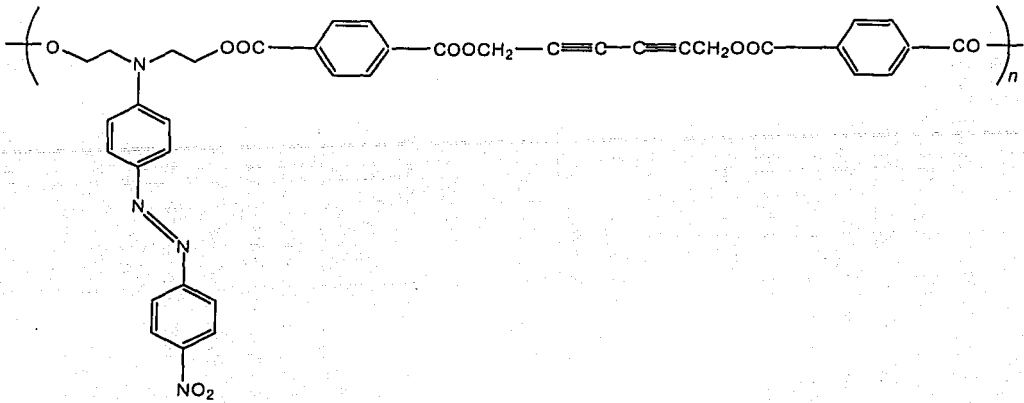
$$T_g = 120^\circ\text{C}, T_m = 190^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{cromóf.}} = 68\%$$

$$\lambda_{\text{máx.}} = 470 \text{ nm}$$

$$\text{Espesor} = 0.05 \mu\text{m}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Sistema: Polidiacetileno-RD19⁽⁹⁾

$[\eta] = 0.27 \text{ dL/g}$

$T_g = 122^\circ\text{C}$

$\lambda_{\text{máx.}} = 455 \text{ nm}$

$d_{33} = 119 \text{ pm/V}$

$\rho_{\text{cromóf.}} = 47\%$

Espesor = $0.22 \mu\text{m}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 4

MEDICION DE COEFICIENTES

NL DE SEGUNDO ORDEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 4

MEDICION DE COEFICIENTES NL DE SEGUNDO ORDEN EN POLIMEROS ORIENTADOS.

Uno de los métodos más útiles para determinar el coeficiente de segundo armónico, es el método de las Huellas de Maker (Maker, 1962)⁽⁸⁵⁾. Es un método relativo que consiste en obtener los coeficientes **NL** a partir de la potencia del segundo armónico, generada de una muestra y de una referencia de un cristal de susceptibilidad conocida. Antes de profundizar la descripción del método de Maker, es importante resaltar cuantos y cuales coeficientes **NL** serán los evaluados para cualquier polímero orientado.

De las propiedades básicas de tensores y de sus propiedades de transformación en un sistema de coordenadas Cartesianas, para todos los cristales con inversión de simetría y medios isotrópicos, (gases, líquidos y sólidos amorfos), todos los elementos tensoriales de orden par ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, etc.) son cero. Ahora bien, para un medio dado que no posea centro de inversión, las susceptibilidades no deberían de cambiar de acuerdo a las *operaciones de simetría permitidas* por el medio; lo que reduce el número de elementos tensoriales independientes y diferentes de cero. Para el caso específico de segundo orden, recordemos que la susceptibilidad óptica se expresa como: $\chi^{(2)}_{ijk}$, ($-\omega_3$; ω_2 , ω_1) e indica que cada componente cartesiana i,j,k de los campos interactuantes está asociada con una componente de frecuencia (donde $\omega_3 = \omega_2 \pm \omega_1$). La susceptibilidad de segundo orden es un tensor de *tercer rango*, compuesto de 27 elementos tensoriales (cada uno de los cuales consta 8 términos), que transforma la acción de los dos vectores de campo eléctrico en uno de polarización. Para el caso especial de generación de segundo armónico donde $\omega_1 = \omega_2$, y $\omega = 2\omega$, los 27 elementos tensoriales del tensor $\chi^{(2)}_{ijk}$, se reducen a 18.

Los componentes de susceptibilidad independientes y diferentes de cero para los diferentes grupos puntuales de cristales sin centro de inversión, se pueden encontrar en un número de textos y revisiones^(12,20,23) sobre **ONL**. Para polímeros orientados, esos 18 elementos finalmente se simplifican a 2^(12,16,25).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El proceso de orientación de moléculas NL en un polímero, por presencia de un campo eléctrico, da como resultado una película polimérica orientada perpendicular al plano de la película y con simetría de grupo puntual ∞mm ; es decir, con un eje uniaxial "Z" (paralelo a la dirección de orientación) de rotación infinita y número infinito de planos especulares, alrededor del cual las moléculas se encuentran distribuidas cilíndricamente, formando un ángulo α con él (figura 13). Como se puede deducir, no existe un alineamiento perfectamente paralelo en la dirección del campo de orientación (lo que sería ideal); sino que se generan fluctuaciones en el ángulo que forma el vector de cada dipolo molecular (establecido como eje z dentro del sistema molecular) con el eje Z. El ángulo varía de molécula a molécula, pero aún y cuando el campo de orientación sea débil y la distribución de α sea extremadamente amplio, cada molécula exhibe una ligera tendencia de apuntar en dirección al eje Z, en comparación con el estado no orientado.

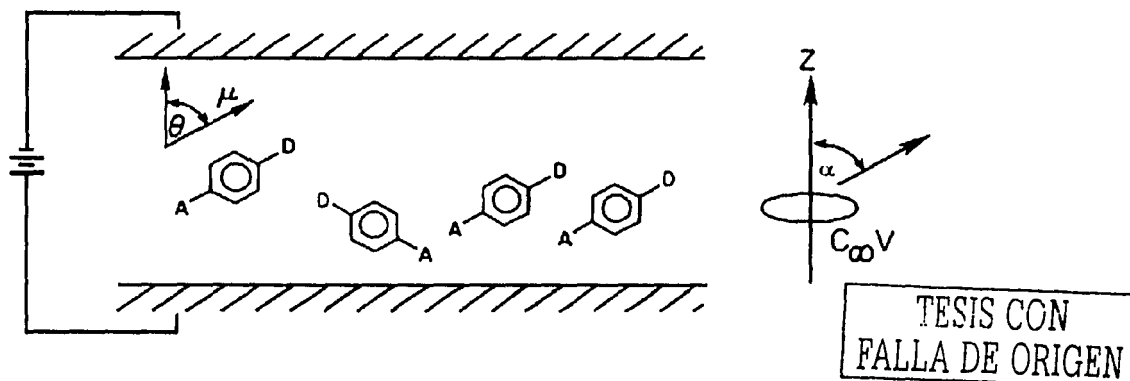


FIGURA 13. Eje uniaxial inducido a una película de polímero, por orientación de sus cromóforos bajo la acción de un campo eléctrico externo.

Para un sistema con simetría cilíndrica polar ∞mm , y acorde a las operaciones de simetría permitidas por él¹, a las operaciones intrínsecas de permutación⁽¹²⁾ de tensoresⁱⁱ, y

¹ Las operaciones de simetría permiten el intercambio de los dos últimos argumentos de frecuencia, sin alteran el valor numérico de la susceptibilidad. En otras palabras, la contribución de $E_j(\omega)$ a la polarización $P_j^{(2\omega)}$, es indistinguible de la contribución de $E_k(\omega)$ en el proceso de GSA, de manera que $\chi_{jk}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \chi_{kj}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_2, \omega_1)$

ⁱⁱ Admite la permutación de los dos últimos índices cartesianos, nuevamente sin alterar los valores de polarización. Dentro de esta definición, para $\chi_{ij}^{(2)}$ los índices permutables son:

jk: 11 22 33 23,32 31,13 12,21

asumiendo simetría de Kleinmanⁱⁱⁱ⁽⁸⁸⁾, los 18 elementos tensoriales anteriormente mencionados para el coeficiente del segundo armónico, se reducen a 2: $3d_{31} = d_{33}$. En la siguiente figura (14) se modela la relación entre el momento dipolo molecular μ_z , la componente del tensor hiperopolarizabilidad β_z , y las coordenadas moleculares con el sistema coordinado macroscópico de referencia caracterizado por los ejes Z, dirección paralela al campo externo orientador, y X o dirección perpendicular a éste.

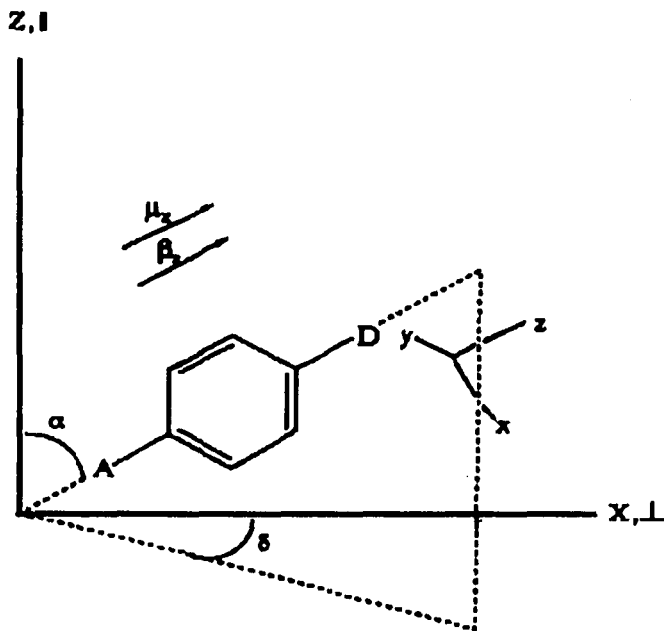


FIGURA 14. Relación de los sistemas de coordenadas molecular y macroscópico para una geometría ∞mm de un polímero orientado.

Uno de los dos coeficientes no lineales, d_{33} , tienen una correspondencia "paralela" con el eje Z; mientras que el otro, d_{31} posee una relación perpendicular con relación al

de aquí que también se introdujera la notación simplificada y más utilizada del tensor de susceptibilidad $\chi^{(2)}_{ijk}$, el coeficiente d_{ij} , manteniendo la siguiente relación: $d_{ij} = \frac{1}{2} \chi^{(2)}_{ijk}$

ⁱⁱⁱ Kleinman (1962), demostró que en cualquier proceso no lineal donde todas las frecuencias interactuantes están distantes de la frecuencia de resonancia del medio, la energía es simplemente intercambiada entre los campos ópticos, sin disipación al medio. Esto conduce a otra simplificación en la que los índices pueden ser libremente permutados sin alterar el valor del coeficiente.

mismo eje (o paralela al eje X). Es en esta correlación "coeficientes-geometría macromolecular" en la que se apoya el método de Maker^(85,86,87) para poder obtener los valores numéricos de los coeficientes. El método de las **Huellas de Maker**⁽⁸⁶⁾ consiste en registrar la variación (huellas) de la intensidad de una señal p-polarizada del segundo armónico, la cual se genera por rotar una película polimérica orientada, depositada sobre un sustrato y montada verticalmente a la dirección del laser incidente p-, o s- polarizado (paralelo o perpendicular al eje de rotación Z de la película, respectivamente). Las huellas (gráficos de intensidad de **GSA** (2ω) vs. ángulo de incidencia, (figura 15)) se comparan con las de un cristal de referencia, generalmente cuarzo ($d_{11} = 1.1 \times 10^{-9}$ esu, o 0.4 pm/V) y se resuelve la ecuación de polarización de segundo armónico (ecuación 7)^{iv} para obtener los coeficientes NL: d_{31} puede medirse directamente del experimento en el que se hace incidir luz s-polarizada, y d_{33} puede medirse de luz fundamental p-polarizada (polarización en el plano de incidencia). Figura 16.

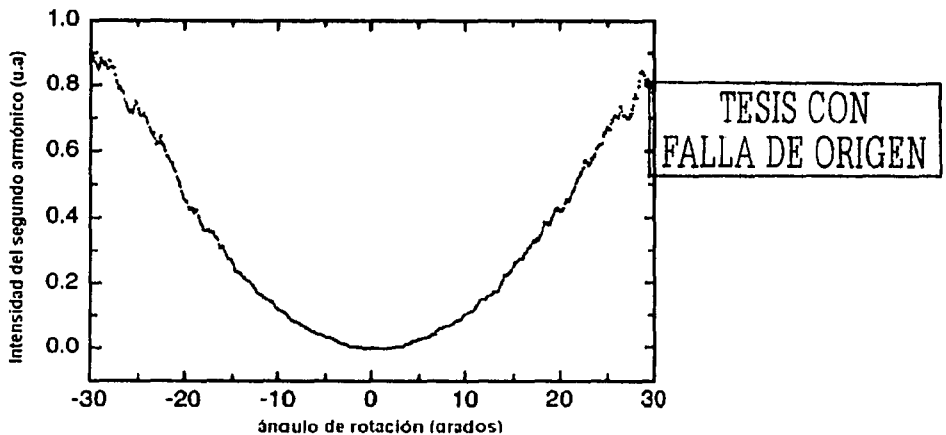


FIGURA 15. Gráfico distintivo de una respuesta de segundo armónico proveniente de una película polimérica orientada y obtenido por el método de Huellas de Maker.

La intensidad del segundo armónico será cero para $\theta = 0$ y 90° y alcanzará un máximo alrededor de 50° ⁽¹⁶⁾.

^{iv} Ecuación de Jerphagnon y Kurtz.

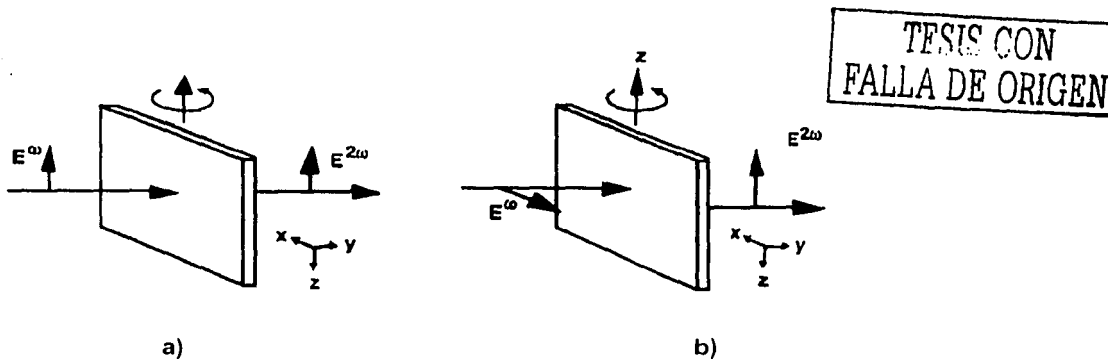


FIGURA 16. Geometría utilizada en el método de Huellas de Maker para películas orientadas (normal a su superficie) y montadas perpendicular al haz incidente: a) $P^{2\omega}_{(p\text{-polarizado})} = d_{33} E(\omega)_{(p\text{-polarizado})}$ b) $P^{2\omega}_{(p\text{-polarizado})} = d_{13} E(\omega)_{(s\text{-polarizada})}$

$$I^{2\omega} \propto d_{\text{eff}} L^2 I(\omega)^2 \quad (7)$$

La constante de proporcionalidad abarca un conjunto de parámetros que dependen del índice de refracción a las longitudes de onda incidente y de segundo armónico^v. $I(\omega)$ corresponde a la intensidad del haz incidente, L^2 representa el espesor de la película de polímero y d_{eff} es el coeficiente "eficiente" de la película de polímero que varía conforme el ángulo de incidencia θ cambia, y contiene a los coeficientes de interés (ecuación 8):

$$d_{\text{eff}} = 3 d_{13} \cos^2 \theta + d_{33} \sin^2 \theta \quad (8)$$

donde θ es el ángulo de incidencia. A su vez, cada coeficiente depende del número de moléculas ópticamente activas, de la hiperpolarizabilidad molecular β y del promedio de orientación de los cromóforos en la película (ecuaciones 9 y 10):

$$d_{33} = \frac{1}{2} N F \beta_z \cos^3 \alpha \quad (9)$$

^v La constante de proporcionalidad es $= [128\pi^5 (t_w)^4 t_{2\omega} t_o p^2] / [4\sin^2 \theta / (\eta_w + \eta_{2\omega})]$

Donde t_w , t_o , son factores de transmitancia a las frecuencias indicadas, t_o es el factor de transmitancia del sustrato y todas dependen del índice los índices de refracción y el ángulo de incidencia θ . p es el factor que proyecta el tensor de susceptibilidad NL de un sistema dado y es definido por la dirección de propagación del campo eléctrico incidente.

$$d_{31} = NF\beta_z \cdot 1/2 \cos \alpha \sin^2 \alpha \quad (10)$$

La constante de proporcionalidad F, contiene a los factores locales de campo que implican interacciones intramoleculares de los dipolos inducidos. N, es el número de moléculas cromóforo por volumen de material, y los promedios de orientación para cada coeficiente están dictaminados por las funciones de Langevine en función de promedios térmicos de Boltzman, que no se van a detallar en este trabajo. El resultado de todo un tratamiento matemático finalmente rinde las siguientes ecuaciones (11 y 12) para cada uno de los coeficientes NL:

$$d_{33} = NF\mu_z E\beta_z/5kT \quad (11)$$

$$d_{31} = NF\mu_z E\beta_z/15kT \quad (12)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde **E** representa al campo eléctrico de orientación (diferencia de voltaje), **k** es la constante de Boltzman y **T** es la temperatura de orientación (°K); β_z es el elemento tensorial calculado en la dirección del eje z que, con frecuencia, es reemplazado por el término que más contribuye a su magnitud: β_{zzz} .

Para obtener los valores numéricos finales de los coeficientes de segundo orden, sólo se introducen al programa de computadora todos los parámetros calculados y medidos experimentales (índices de refracción, espesor, etc.) necesarios para resolver la ecuación de polarización de generación de segundo armónico (7)

Similar a todo ese procedimiento, el **parámetro de orden S⁽¹⁷⁾**, que es un indicativo de que tan paralelos están orientados los cromóforos con respecto al eje Z, también pueden obtenerse siempre y cuando se cumpla la relación $3 \geq d_{33}/d_{31}$. La ecuación a resolver para este caso es (13):

$$S = 3 \frac{\cos^2 \alpha - 1}{2} \quad (13)$$

Igualmente, el parámetro es puramente dependiente de los promedios de orientación. Para una muestra isotrópica, **S** = 0 y para una alineación perfecta de los cromóforos en la dirección Z, **S** = 1. Los parámetros de orden más grandes que se han publicado para sistemas **PONL** de segundo orden, son del orden de 0.3.

CAPITULO 5

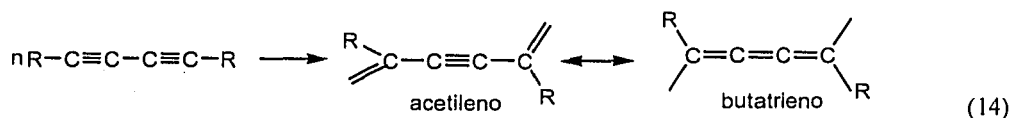
POLIDIACETILENOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 5

POLIMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS DIACETILENOS EN SU CADENA PRINCIPAL

Los polidiacetilenos (**PDA's**) son una clase de cristales poliméricos casi libres de defectos, que han estado bajo investigación desde hace más de 35 años^(7, 89-91). El interés por este tipo de compuestos orgánicos radica en que se obtienen por un proceso de **polimerización topoquímica** en estado sólido^(92,94). Algunos monocristales diacetilénicos al exponerse a la radiación (uv o gamma) o al calor, dan lugar a cristales de **PDA's** casi libre de defectos y con una conjugación electrónica extensa, gracias a la presencia de enlaces alternantes, simples y múltiples, en sus cadenas principales (extendidas y planas) (ecuación 14). Las cadenas de **PDA's** puede tener las estructuras alternativas **acetileno** (ineno) o **butatrieno**, siendo la primera la que domina para la gran mayoría de los **PDA's**; mientras que la segunda solo se ha observado en oligómeros de **DA**^(91,92):



Este tipo no común de polimerización lo propuso Wegner (1969)⁽⁹²⁾ al observar un cambio drástico de color que sufrían algunos **DA's** cristalinos por almacenamiento prolongado a condiciones ambientales; más no así en solución. Wegner interpretó este fenómeno como el resultado de un proceso de polimerización en el que, los átomos de carbono C1 y C4 de unidades de **DA** adyacentes, arreglados en forma de escalera, se adicionan con un mínimo de movimientos rotacionales (y no traslacionales ni de difusión) de manera que se forman cadenas elongadas que conservan casi completamente la estructura de la fase cristalina del monómero⁽⁹⁴⁾.

El color, por consecuencia, se origina de la transición electrónica más baja de la cadena conjugada, que tiene su máximo cerca de 600 nm. Absorción y solubilidad, son dos parámetros que pueden utilizarse para monitorear el grado de conversión en función del tiempo de reacción.

5. POLIMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS DIACETILENOS...

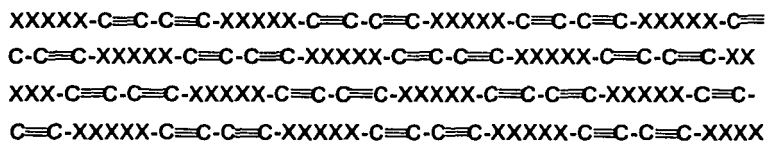
Hay revisiones exhaustivas sobre las consecuencias que la naturaleza y tamaño del o los sustituyentes **R** sobre el grupo **DA**, tienen en la polimerización topoquímica de **PDA's** diferentes. De estos estudios se ha establecido que el tamaño del grupo **R**, no así la naturaleza química del mismo, es determinante en el arreglo apropiado de las unidades reactivas dentro del cristal monomérico para que suceda o no la polimerización⁽⁹⁹⁾.

Por las cualidades anteriormente mencionadas, los polidiacetilenos no tardaron en reconocerse como candidatos perfectos para aplicaciones en óptica no lineal, pues también han mostrado tener excelentes propiedades **ONL** de tercer orden. Sin embargo, los polímeros generados de cristales monoméricos habitualmente son muy insolubles y presentan poca factibilidad de procesamiento. De aquí que se haya derivado una estrategia para generar películas transparentes de **PDA's**, ordinariamente solubles, con resultados más que satisfactorios. Consiste en sintetizar **polímeros que contienen grupos DA's** en su cadena principal (**P-DA's**)^(8,95,96). Los bloques -xxxx- señalados en las estructuras del esquema 1, se denominan grupos espaciadores de las unidades de diacetileno. Puede corresponder a algún grupo funcional (amida, uretano, éter, éster, carbonato, etc.), a una cadena alifática, a una especie o molécula aromática de tamaño pequeño o grande, etc. Puede ser el mismo bloque el que se repita a lo largo de todo el polímero, o pueden ser dos o más diferentes para formar copolímeros. Generalmente, son los que conceden las propiedades físicas, térmicas, de solubilidad, de procesamiento, etc. a los polímeros y, mediante su adecuada selección se pueden impartir, cambiar o variar esas propiedades a conveniencia. Debido a su buena solubilidad, permiten su procesamiento en la forma requerida (fibras o películas); además, los grupos **DA's** pueden funcionar como agentes entrecruzantes (por acción del calor a la luz) bajo el mismo esquema de adición, para generar materiales coloridos y densamente reticulados, foto resistentes e insolubles, con una mayor fuerza térmica y mecánica que los polímeros previos, manteniendo su forma original de procesamiento. Debe considerarse que las unidades de diacetileno también requieren el mismo requisito de distancia mínima para que puedan reaccionar. Polímeros cristalinos (o semicristalinos), reaccionan fotoquímicamente a través del mismo mecanismo topoquímico indicado en el caso de los polidiacetilenos, formando estructuras similares a éstos. Los **P-DA's** amorfos no son fotosensibles; sin embargo, se pueden originar polímeros amorfos entrecruzados a partir de ellos, si se exponen a temperaturas adecuadas que permitan movimiento de las

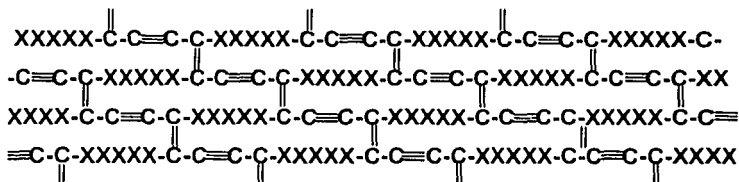
5. POLIMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS DIACETILENOS...

cadenas poliméricas y, por consecuencia, acercamiento entre unidades adyacentes de diacetileno tal que puedan reaccionar entre ellos⁽⁹⁸⁾..

Para incrementar la sensibilidad a la luz, se recomienda el empleo de grupos largos. En copoliuretanos flexibles, copoliésteres, copoliureas o copoliamidas, la presencia de politetra-metilenglicol brindó el empaquetamiento favorable para que las unidades de **DA** reaccionaran⁽⁹⁷⁾. Los polímeros obtenidos tuvieron pesos moleculares moderados y, como se esperaba, resultaron altamente sensibles a la luz.



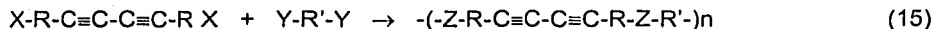
calor, o
luz-uv
↓



ESQUEMA 1. Reacción de entrecruzamiento entre cadenas de polímeros que constan de unidades reticulables de diacetileno.

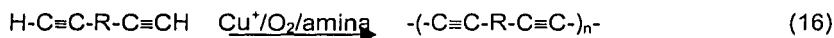
Hay dos métodos para obtener polímeros que contengan DA's en sus cadenas principales:

5.1). **Reacción directa de monómeros bifuncionales**, que usualmente son reacciones de policondensación o poliadición de dos grupos funcionales:



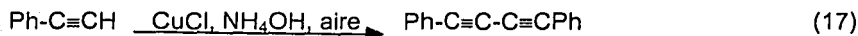
Donde X e Y, son los grupos reactivos tal como carboxilo, amino, isocianato, hidroxilo, entre otros; R y R', son grupos espaciadores. No obstante, algunos DA's resultan ser inestables al calor y es conveniente que este tipo de polimerización se lleve a cabo bajo condiciones moderadas de reacción, como lo sería una policondensación en solución a temperatura ambiente, o una policondensación interfacial.

5.2). Reacción de Poliacoplamiento oxidativo, de monómeros bis-acetilénicos terminales.



La reacción de acoplamiento oxidativo de alquinos terminales, es uno de los métodos más sencillo y utilizados para la formación de grupos DA's, y juega uno de los papeles más importantes en el desarrollo de la química de polidiacetilenos. Fue originalmente descrita por Glaser⁽¹⁰⁰⁾ y subsecuentemente modificada por otros investigadores.

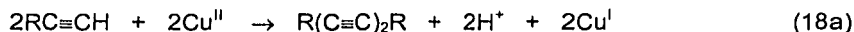
El informe original de Glaser describe la oxidación de fenilacetiluro de cobre para dar difenilbutadiino, en presencia de cloruro cuproso (CuCl), aire e hidróxido de amonio:



En general, la reacción procede en un amplio intervalo de pH (3-7) por adición de amoniaco, aminas o pequeñas cantidades de HCl, y se puede adaptar según la sensibilidad de los grupos presentes en la molécula. Los rendimientos son buenos y están limitados, principalmente, por la inestabilidad de los diacetilenos formados. La reacción se ha usado no solo en la síntesis de DA's, sino también en la síntesis de productos naturales como vitaminas, aminoácidos, azúcares, ácidos grasos, entre otros⁽⁸⁹⁾.

El Cu^{II} es la especie oxidante en estas reacciones, el oxígeno sirve simplemente para oxidar al ion Cu^I ^(102, 103):

5. POLIMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS DIACETILENOS...



En la modificación de Eglinton⁽¹⁰¹⁾, el acoplamiento se realiza sin necesidad de aire u oxígeno, simplemente por un exceso de acetato de cobre (II) en piridina:



Debido a que el cobre(II) es un oxidante suave, el acoplamiento es satisfactorio con alquinos terminales que contienen casi cualquier otro tipo de grupo funcional. El procedimiento consiste en calentar a los derivados acetilénicos en una solución de piridina anhidra, a una temperatura entre 60-70°C y en presencia de acetato cúprico. El tiempo de reacción es generalmente menos de 1 h.

El acoplamiento de Eglinton-Galbraith⁽¹⁰⁵⁾ es muy valioso para la obtención de macrociclos poliacetilénicos (C₁₂-C₅₀) a partir de w-diinos, bajo condiciones de alta dilución. También, ha sido utilizada para obtener una gran variedad de compuestos de compuestos cíclicos que incluyen hidrocarburos saturados y no saturados, lactonas y éteres.

La piridina, es un buen disolvente y agente buffer, por lo que es la amina más usada; sin embargo, pueden utilizarse morfolina o N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina (TMEDA).

Hay⁽¹⁰⁴⁾ utilizó el complejo de CuCl con TMEDA como catalizador, y obtuvo resultados globales superiores. La reacción no está limitada a monoalquinos, también se ha usado para convertir diinos a tetrainos y triinos a hexainos; de hecho, Hay fue de los primeros en utilizar exitosamente la reacción de acoplamiento oxidativo para sintetizar los primeros polímeros que contienen DA's aromáticos en sus cadenas principales. La elección de disolvente y temperatura adecuadas de polimerización, pueden propiciar polímeros de alto peso molecular (>50, 000)^(8,95,96).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 6.

RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

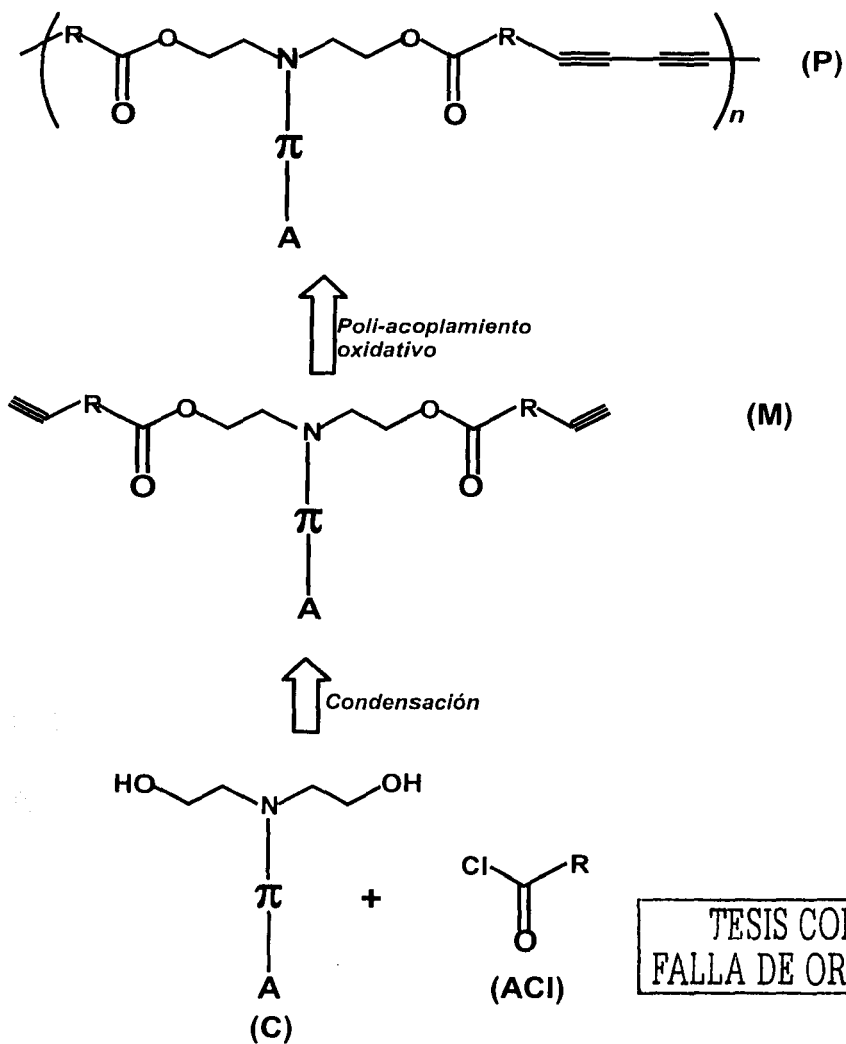
6.1. PLANTEAMIENTO GENERAL DE LA SINTESIS

La selección del tipo y condiciones adecuadas de reacción para obtener cada estructura componente de los polímeros, se derivaron acorde a las exigencias de la reacción de acoplamiento oxidativo, que se contempló como la ruta más viable para generar a los polímeros.

La reacción de **acoplamiento oxidativo** de alquinos terminales en presencia de cloruro de cobre (I), una amina (amoníaco, piridina, morfolina, etc.) y oxígeno o aire, es uno de los métodos más sencillos y utilizados para la formación de grupos diacetilenos (DA's). Es una reacción muy versátil que permite prácticamente ajustar las condiciones a las características de las (la) especies reaccionantes y/o productos; los rendimientos son buenos y están limitados, principalmente, por la inestabilidad de los diacetilenos formados. Concretamente, la reacción de acoplamiento oxidativo que hace uso de las condiciones propuestas por *Hay*, ha sido la más utilizada en la preparación de polidiacetilenos desde hace por lo menos tres décadas. Las condiciones incluyen cloruro de cobre (I) (**CuCl**) y, específicamente, N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina (**TMEDA**), como catalizadores. El disolvente y temperatura de reacción se ajustan a las propiedades de solubilidad tanto del polímero como de los reactivos.

Lo que es imperativo en cualquier variante de la reacción de acoplamiento, es la presencia de **alquinos terminales**^(105,106,109,110) como sustratos principales. Para el caso de una polimerización en la que se haga uso de esta reacción, por lo menos se requiere de monómeros bifuncionales que posean en su estructura al menos dos de las unidades referidas.

En el esquema de **retrosíntesis 2**, está representado lo que correspondería a la unidad monomérica repetitiva de una cadena de polímero (**P**). Esta **unidad monomérica** posee una molécula de cromóforo, una funcionalidad éster y un grupo **R** que forma parte de los segmentos de acetileno anteriormente descritos y, finalmente, una unidad de diacetileno.



ESQUEMA 2. Retrosíntesis formulada para la obtención de polímeros P-DA's, con grupos cromóforos.

El **monómero bifuncional**, figurado por la estructura general *M* (mismo esquema 2), ya está provista de todos los componentes descritos para la unidad monomérica a excepción de las unidades de diacetileno. En lugar de éstas, contiene a las unidades alquínicas (acetilénicas) terminales esenciales, colocadas en los extremos de las cadenas laterales que forman parte del grupo donador de electrones del cromóforo.

La síntesis de los monómeros se ideó para unir una molécula cromóforo con los segmentos **R** (previamente descritos) los cuales poseerían ya a las unidades terminales de acetileno. Lo más sencillo para hacer esa unión implicó una reacción de condensación entre los grupos hidroxílicos de las cadenas laterales del cromóforo (**C**), con un cloruro de ácido derivado del segmento de acetileno (**ACI**). El resultado de esta unión dio lugar a la funcionalidad éster.

Las reacciones para la obtención de todos los cromóforos y segmentos de acetileno, fueron ya más específicas; por lo que se discutirán detalladamente en la sección de desarrollo experimental.

Para efectos de facilidad de análisis de resultados, los 15 polímeros (**P**-) se dividieron en **tres familias** (con cinco componentes cada una) o en **cinco bloques** (con tres elementos cada uno). La combinación de un segmento de acetileno con los cinco cromóforos está vinculada a una familia; mientras que la composición de un cromóforo con los diferentes segmentos acetileno forma un bloque.

La nomenclatura para designar a cada combinación "cromóforo-unidad de acetileno", se estableció refiriendo una letra mayúscula "**M**-" y "**P**-" para identificar respectivamente a un monómero y a un polímero; enseguida y separada por un guión, se hace alusión al segmento de acetileno por utilizar las letras cursivas "*P*" para la unidad δ -pentinoico, "*m*" para el isomero *m*-propargiloxibenzoico y "*p*" para el segmento *p*-propargiloxibenzoico. Finalmente, se indica el cromóforo con la nomenclatura ya señalada en la figura 1, en el que las letras mayúsculas **B**, **A** y **DA** identifican el tipo general de cromóforo (4-nitrobenzoceno, azobenzoceno y diazobenzoceno, respectivamente) y los subíndices para el caso de cromóforos azo- y diazobenzoceno, se utilizan para especificar el grupo aceptor de electrones nitro (NO₂) o ciano (CN).

6.2 DESARROLLO DEL TRABAJO

Una vez planeado el seguimiento de los objetivos y de meditar los recursos necesarios para conseguirlos, se acordó que era conveniente dividir el trabajo en dos partes experimentales: la primera comprendería la síntesis y caracterización química-espectroscópica y física de todos y cada una de las estructuras requeridas para llegar a los polímeros, incluyendo a estos. La segunda parte se enfocaría exclusivamente a la caracterización óptica no lineal de polímeros. La manera en que se desarrolló el trabajo y en la que se irá presentando en el transcurso del capítulo, es la siguiente:

6.3. PRIMERA PARTE:

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE:

I. Porciones acetilénicas (IR, UV/VIS, ^1H , ^{13}C -RMN).

I.1. Cloruro del ácido δ -pentinoico

I.2. Acido *p*-propargiloxibenzoico y el cloruro de ácido correspondiente

I.3. Acido *m*-propargiloxibenzoico y el cloruro de ácido correspondiente

II. Cromóforos (IR, UV/VIS, ^1H , ^{13}C -RMN).

II.1. Cromóforos aromáticos de benceno.

II.2. Cromóforos azobenceno

II.3. Cromóforos di-azobenceno

III. Monómeros (IR, UV/VIS, ^1H , ^{13}C -RMN, propiedades NL)

III.1. Monómeros derivados aromáticos de benceno.

III.2. Monómeros azobenceno

III.3. Monómeros diazobenceno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV. Polímeros-DA's (IR, UV/VIS, ^1H , ^{13}C -RMN, GPC, DSC, TGA, solubilidad, procesado a películas delgadas).

6.4. SEGUNDA PARTE:

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEADES NLO DE SEGUNDO ORDEN

I. Procesamiento de los polímeros a películas delgadas.

II. Caracterización de las películas poliméricas (espesor, índice de refracción, propiedades de absorción)

III. Obtención de los parámetros óptimos de tiempo y temperatura para la orientación de las películas poliméricas, mediante experimentos *in situ*.

IV. Orientación de las películas por descarga corona (+)

IV. Medición de los coeficientes NL de segundo orden, por el método de Huellas de Maker.

6.5 TERCERA PARTE:

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES DEL TRABAJO

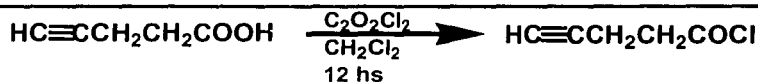
Adicional al aspecto experimental, durante este capítulo se destacan las discusiones más importantes que se derivan del análisis de la síntesis y caracterización de todos los compuestos y que finalmente dan lugar a las conclusiones del trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

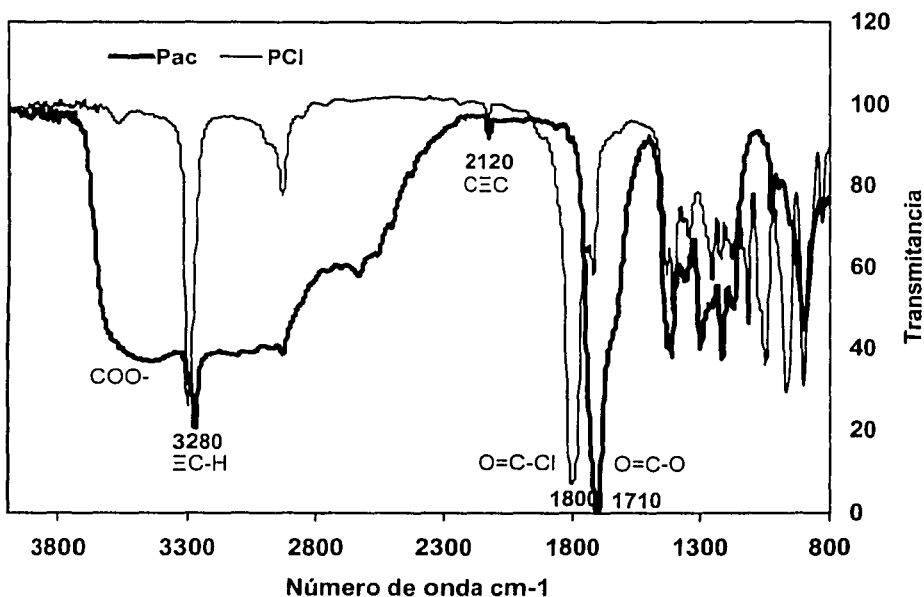
6.2. PRIMERA PARTE

I) SINTESIS DE LOS SEGMENTOS DE ACETILENO

I.1. Cloruro del ácido δ -pentinoico. Para la obtención de éste, se realizó una reacción de cloración al compuesto comercial ácido δ -pentinoico, utilizando como reactivo al cloruro de oxalilo (esquema 3). La reacción se monitoreo por espectroscopia IR y se consideró concluida una vez que desaparecieron las señales correspondientes a la funcionalidad ácido carboxílico (gráfico 1): $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ (COO-H) y 1710 cm^{-1} ($-\text{OC}=\text{O}$), a la vez que se formaba y crecía la señal del cloruro de ácido: 1780 cm^{-1} ($\text{O}=\text{C}-\text{Cl}$).



P

ESQUEMA 3. Reacción de obtención del cloruro de δ -pentinoiloGRAFICO 1. Espectros IR del ácido δ -pentinoico y de su cloruro de ácido.

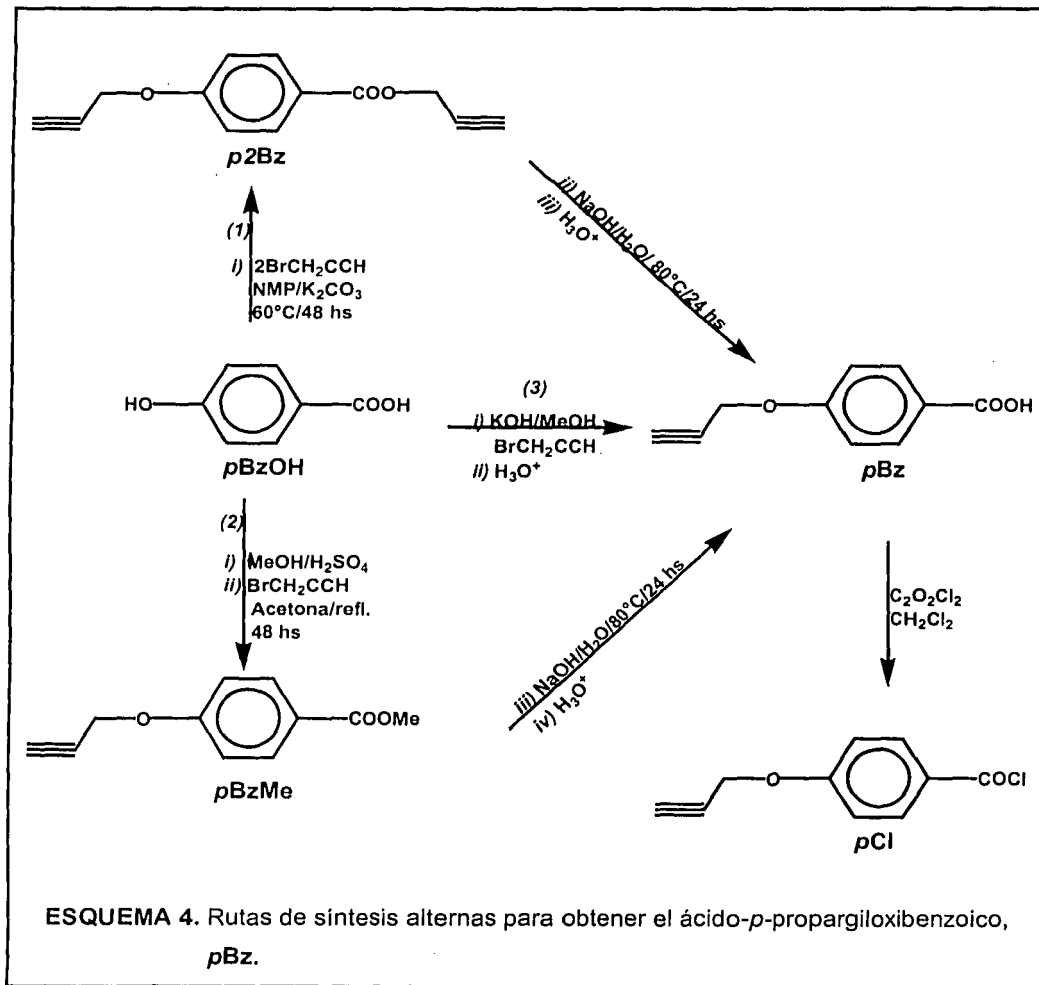
1.2. Cloruros derivados de los ácidos *m*- y *p*-propargiloxibenzoicos.

Para disponer del ácido *p*-propargiloxibenzoico, se experimentaron tres rutas de las cuales, la última fue la que generó el producto con mayores pureza y rendimiento global en tan solo dos pasos de reacción.

La primer ruta ((1), Esquema 4) consistió en hacer reaccionar ácido *p*-hidroxibenzoico (**pBzOH**) con dos equivalentes molares de bromuro de propargilo, en NMP como disolvente y exceso de carbonato de potasio, a una temperatura de 60°C, para obtener el intermediario éster doblemente sustituido *p*-propargiloxibenzoato de propargilo, **p2Bz**. Este compuesto, muy soluble y difícil de purificar, se sometió a una reacción de hidrólisis en un sistema alcalino de H₂O/NaOH caliente. Por posterior acidificación de la solución con ácido clorhídrico, se regeneró la función ácido carboxílico y se obtuvo el producto deseado, el ácido *p*-propargiloxibenzoico **pBz** (rendimiento global 58%)

En la segunda ruta de síntesis ((2), esquema 4) inicialmente se protegió la función carboxílica por medio de una reacción de esterificación, catalizada por ácido sulfúrico, a reflujo de metanol. El éster se hizo reaccionar con un equivalente molar de bromuro de propargilo y exceso de carbonato de potasio, a reflujo de acetona. De esta manera se obtuvo el intermediario éster *p*-propargiloxibenzoato de metilo **pBzMe**, que se sometió a una reacción de desprotección utilizando primero un medio básico de NaOH/H₂O caliente y, posteriormente, una acidificación con ácido clorhídrico para precipitar el producto final **pBz** (rendimiento total 70.3%).

La tercera ruta alternativa ((3), esquema 4) que resultó la más accesible, con el rendimiento más alto (87%) e igualmente efectiva para la obtención del ácido isómero *m*-propargiloxibenzoico, residió en una reacción de propargilación que sucede solo en la función fenólica si se agrega un equivalente molar de bromuro de propargilo a una solución metanólica del ácido-*m*- o *p*-hidroxibenzoico, a temperatura ambiente y en presencia de hidróxido de potasio. Para recuperar la función ácida del intermediario carboxilato de potasio y generar el compuesto **pBz (mBz)**, el intermediario se trató con una solución acuosa ácida, hasta que todo el compuesto hubo precipitado (**mBz**, 88%).



ESQUEMA 4. Rutas de síntesis alternas para obtener el ácido-*p*-propargiloxibenzoico, *p*Bz.

Ambos ácidos carboxílicos finalmente se hicieron reaccionar, por separado, con cloruro de oxalilo para obtener los cloruros de ácido correspondientes *m*-, *p*-Cl. Esta reacción se monitoreo de la misma manera que para el caso del cloruro- δ -pentinoico: la desaparición de las bandas IR $3200\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ (COO-H) y 1670 cm^{-1} (C=O) y la formación de la respectiva a la de cloruro de ácido $\text{O}=\text{C}-\text{Cl}$ a 1765 cm^{-1} .

1.2b. Caracterización de los ácidos *m*- y *p*-propargiloxibenzoicos:

La principal información que se pudo obtener de los espectros de IR y de RMN, con relación a la estructura de los segmentos de acetileno sintetizados, fue la proporcionada por los grupos funcionales acetileno terminal y carboxílicos.

Las bandas IR consideradas como las más representativas de los ácidos carboxílicos isómeros corresponden a (gráfico 2):

- a) Acetilenos terminales: 3270 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$); 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{CH}$)
 b) Acidos carboxílicos: $3200\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ (COO-H), 1670 cm^{-1} (C=O)

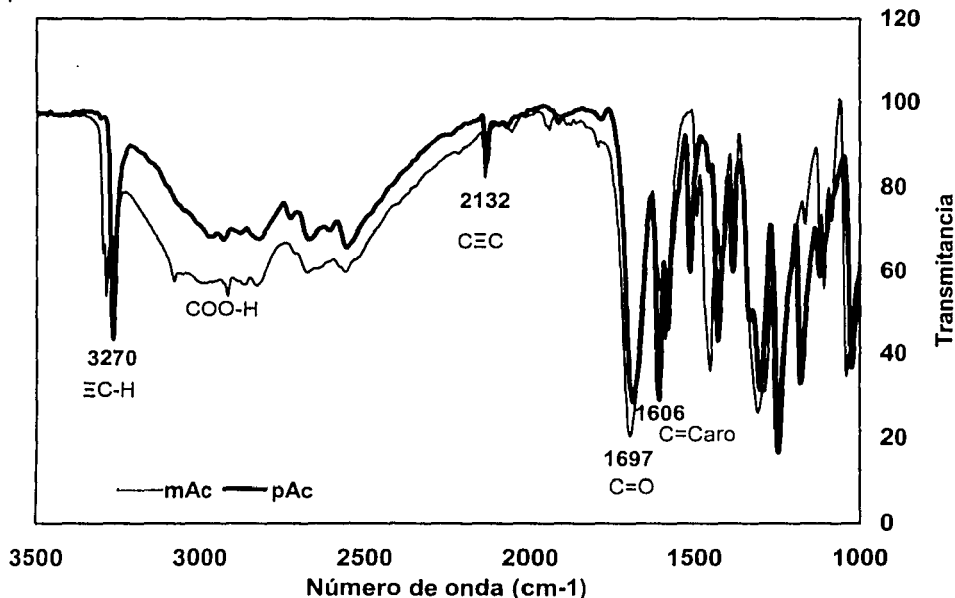
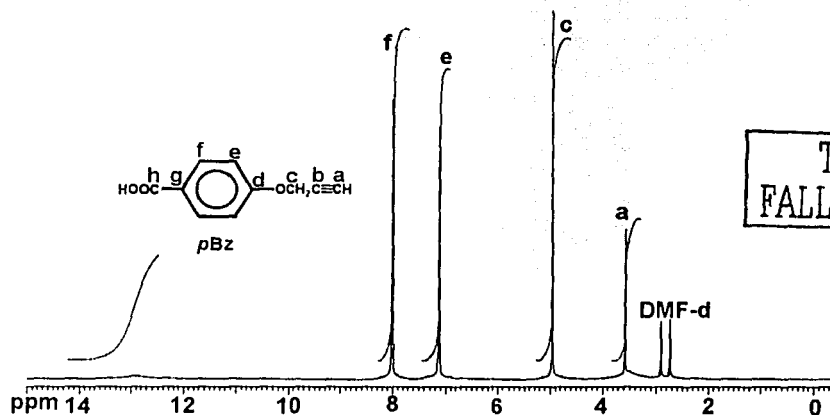
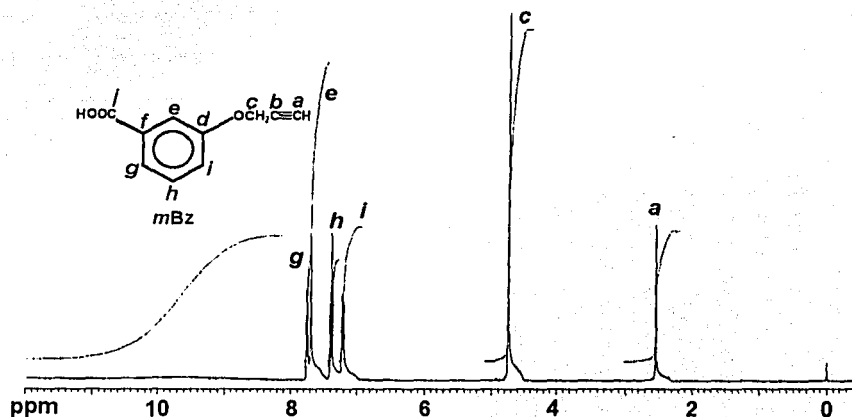


GRAFICO 2. Señales IR principales de los ácidos-*m*-, *p*-propargiloxibenzoicos

De igual manera, las señales más importantes en RMN de protón y carbono¹³ son: acetilenos terminales: ¹H RMN: 3.5 ppm o 2.5 ppm, para el protón de acetileno terminal ($\equiv\text{CH}$). ¹³C RMN: 78 o 76 ppm, para el carbono protonado de acetileno terminal ($\text{C}\equiv\text{CH}$) y 77 o 79 ppm para el carbono acetilénico sustituido ($\text{C}\equiv\text{CH}$). Esta discrepancia en los

desplazamientos indicados para un mismo tipo de núcleo, es producto de los diferentes disolventes deuterados utilizados. Para un mismo compuesto, las señales del grupo acetileno terminal, tanto de protón como de carbono, fueron observables a campos más altos cuando se utilizó CDCl_3 , que cuando se usaron disolventes más polares tales como DMF-d, DMSO-d e incluso acetona-d. Estos últimos produjeron desplazamientos de las mismas señales a campos ligeramente más bajos.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

GRAFICO 3a. Espectros de RMN de protón (400 MHz) para los segmentos de acetileno isómeros ácido-*p*-propargiloxibenzoico, *p*-Bz (arriba) y *m*-propargiloxibenzoico, *m*Bz (abajo)

Obviamente, el contraste entre los espectros de RMN de ambos segmentos isómeros de acetileno, se hizo evidente en la región de los protones aromáticos en donde solo se observan dos señales para el isómero ácido-*p*-propargiloxibenzoico (e y f, ver gráfico 3a, arriba) y cuatro para el anillo aromático constituyente del isómero *meta* (e, g, h, i, gráfico 3b, abajo). En los espectros de carbono 13 se observaron 10 desplazamientos para el ácido *meta* (a-j, gráfico 3b, arriba) y 8 para el ácido *para* (a-h, gráfico 3b, abajo).

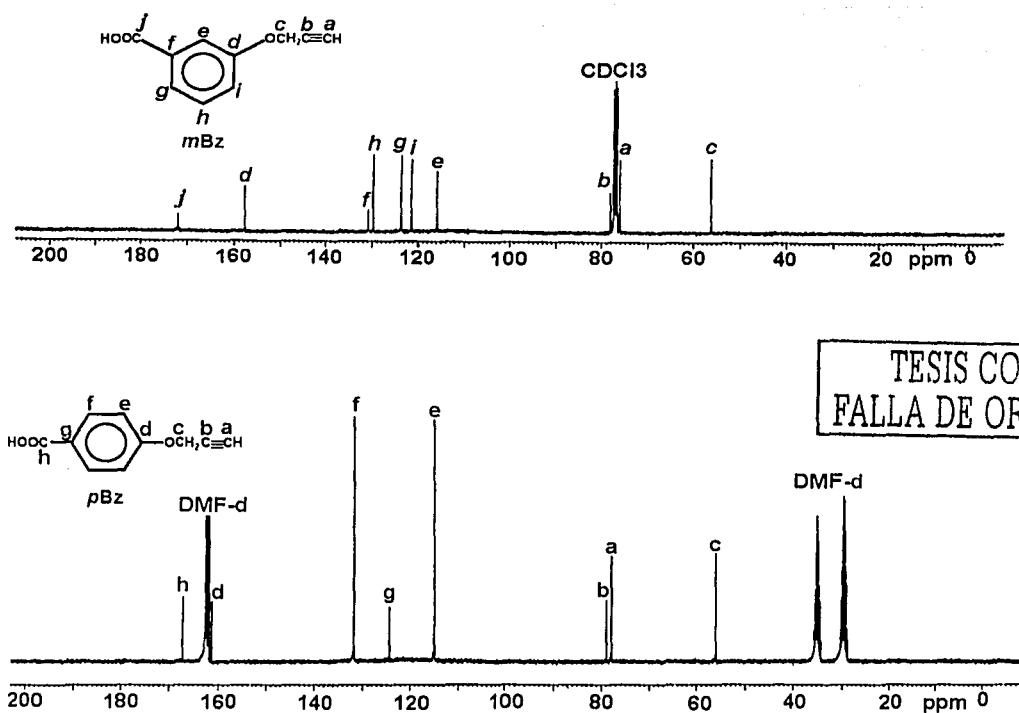
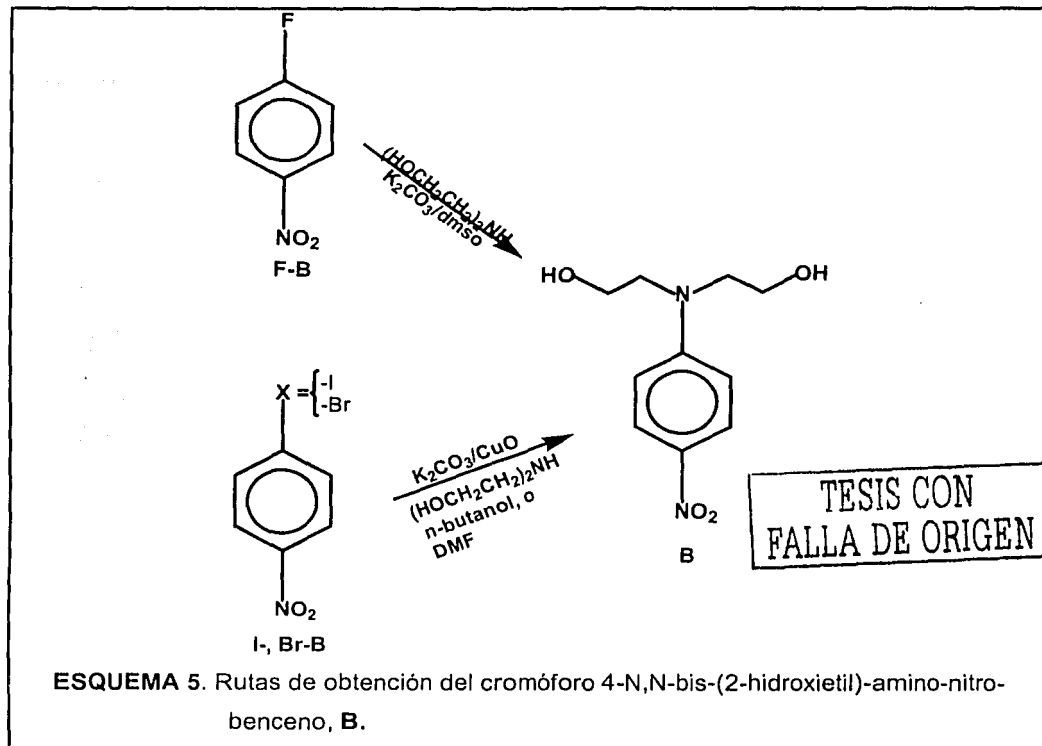


GRAFICO 3b. Espectros de RMN de carbono 13 (100 MHz) para los segmentos de acetileno isómeros ácido-*p*-propargiloxibenzoico, *p*-Bz (arriba) y b) ácido-*m*-propargiloxibenzoico, *m*Bz (abajo)

II. SINTESIS DE LOS CROMOFOROS

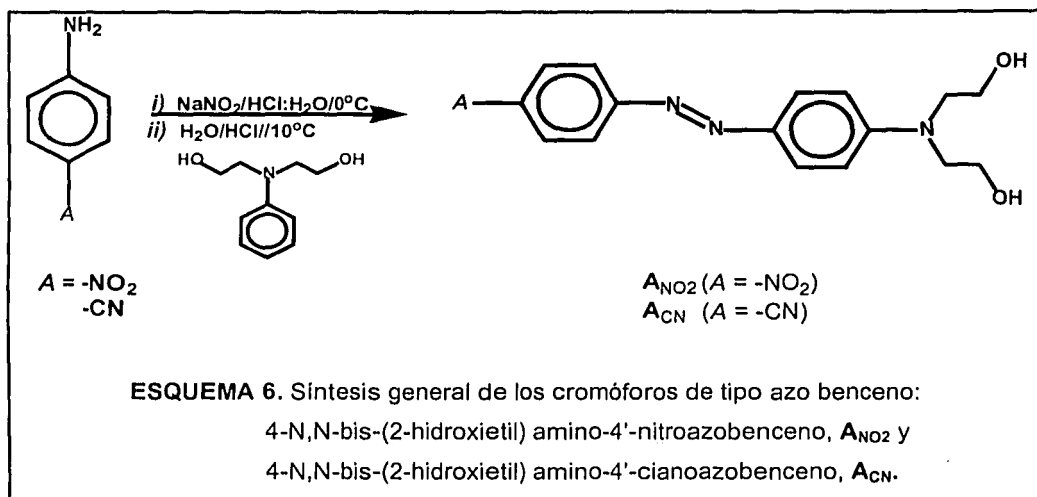
II.1. Síntesis del cromóforo 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino-nitrobenzeno, B.



El cromóforo B se produjo alternativamente por dos vías. Una de ellas fue mediante una $\text{S}_{\text{N}}\text{A}$ simple^(108,111,112) ((1), esquema 5) a partir de 4-fluoro-nitrobenzeno, dietanol amina y carbonato de potasio. Esta reacción se llevó a cabo relativamente rápido (6 hs) y con buen rendimiento, 90% (14.4 g). La segunda ruta consistió en la N-arilación de 4-nitro-bromo(yodo) benzeno bajo condición de condensación de Ullman^(108,112,114); ((2), esquema 5), en la que se requiere de un catalizador de cobre (óxido cuproso), temperaturas elevadas (reflujo de n-butanol) y tiempos prolongados reacción (más de 8 hs). Esta reacción disminuyó los rendimientos de producción del cromóforo B, X = Br, 83.4%; cuando X = I, 87%. Sin embargo, estos resultados fueron los esperados de acuerdo a lo publicado en los estudios de reacciones de N-arilaciones realizados por

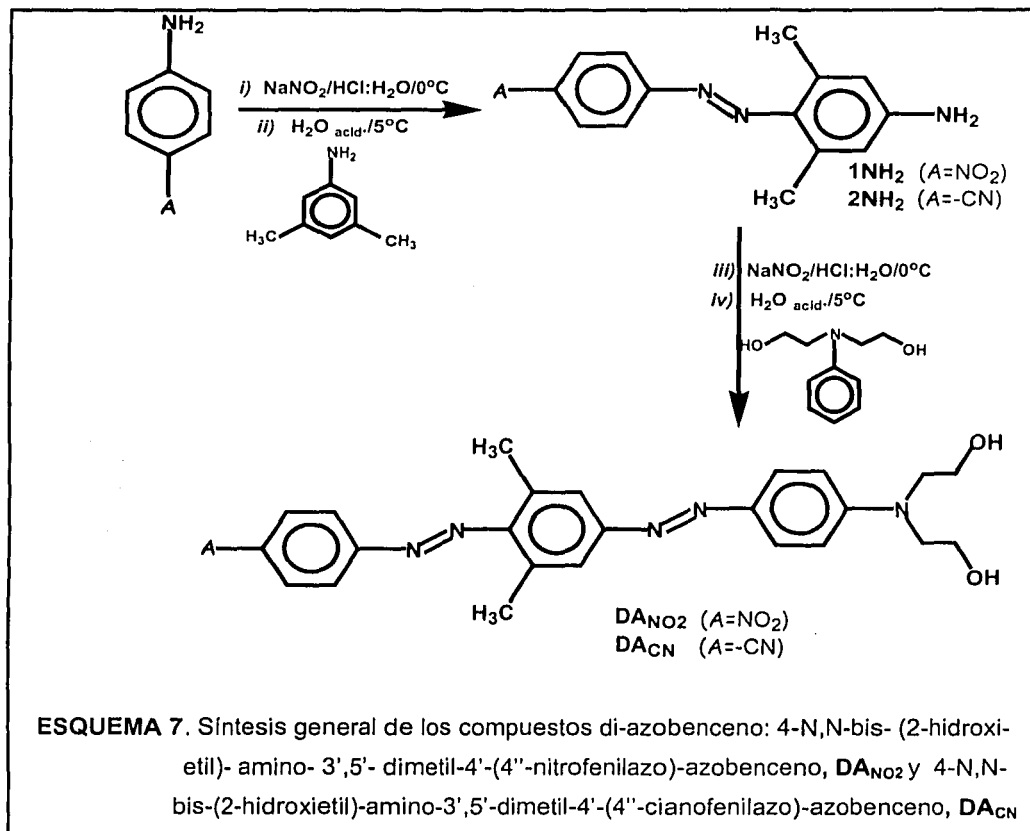
varios investigadores^(112, 114). No obstante, como poseíamos los tres reactivos aromáticos nitro halogenados, sugerimos realizar las reacciones y mostrar los resultados.

II.2. Síntesis de los cromóforos tipo Azobenceno



Los cromóforos de tipo azobenceno se obtuvieron, con buenos resultados, por la reacción clásica de acoplamiento de sales de diazonio^(106,107,115,117) (esquema 6). El procedimiento general consistió en la preparación de la sal de diazonio, a partir de hacer reaccionar una anilina sustituida en posición 4, con cualquiera de los grupos aceptores nitro o ciano; con nitrito de sodio, en un medio acuoso acidificado con ácido clorhídrico y a una temperatura de 0°C. En un segundo paso, esta sal se acopló con N,N-bis-(2-hidroxietyl) fenil amina, disuelta en agua acidificada y a temperatura de 10°C. La formación de los respectivos colorantes derivados de azobenceno se observó físicamente por la instantánea coloración intensa que produce el contacto de la sal de diazonio con la solución de N,N-bis-(2-hidroxietyl) fenil amina. Como el colorante permanece disuelto en la mezcla de reacción ácida, es necesario neutralizar con hidróxido de amonio o, en su defecto, con una solución saturada de bicarbonato de sodio o potasio, hasta precipitación completa del colorante. De esta manera, los productos se filtraron y finalmente se recrystalaron para obtener cristales de A_{NO_2} intensamente rojos (83%), y cristales color anaranjado de A_{CN} (76.6%).

II.3. Síntesis de los cromóforos tipo di-azobenceno



Los cromóforos diazobenceno, se sintetizaron mediante dos reacciones consecutivas de acoplamiento de sales de diazonio con la amina adecuada para cada paso: En una primera reacción, la sal de diazonio entre cualquiera de las anilinas utilizadas en la preparación antes descrita para los azocromóforos, y bajo el mismo procedimiento referido en esa sección, se acopló con 3,5-dimetilanilina suspendida en agua. De esta primera reacción de acoplamiento se obtuvo un intermediario ($1NH_2$ o $2NH_2$, esquema 7) que contenía un grupo amino aromático capaz de generar otra sal de diazonio bajo las mismas condiciones. La segunda reacción de acoplamiento de la sal de diazonio derivada de los intermediarios, se realizó con N,N-dietanol-N-fenilamina para

producir, de esta manera, los respectivos colorantes diazobenceno que igualmente fueron precipitados de la mezcla ácida de reacción, filtrados y recristalizados. Los rendimientos de reacción para estos compuestos disminuyeron con relación a sus análogos azobenceno: DA_{NO_2} , 72% de rendimiento total, y DA_{CN} , 62%. Las anilinas intermediarias fueron muy poco solubles (en medios ácidos diluidos o concentrados) y el principal problema que acarreó esta propiedad, es que no se llevó a cabo en un 100% la formación de la sal de diazonio. Lo que se recuperó de estas reacciones, aunque en pequeñas cantidades, fue precisamente intermediario sin reaccionar.

II.4. Caracterización de los cromóforos.

En lo referente a su caracterización estructural, en los espectros de IR (gráfico 4) se pueden destacar las bandas más características de absorción de todos ellos: entre 3520 y 3240 cm^{-1} la correspondiente al enlace O-H de las funciones di-hidroxilicas; 2950 y 2900 cm^{-1} las respectivas de los grupos metileno ($-CH_2-$) situados en el grupo hidroxietil del grupo amino, y metilo ($-CH_3$), para el caso de los cromóforos di-azobenceno. Las bandas finas y largas a 2220 cm^{-1} corresponden al grupo nitrilo ($-CN$) y sólo son evidentes en los espectros de los colorantes que lo contienen, A_{CN} y DA_{CN} . Las señales alrededor de 1600 cm^{-1} son respectivas de la vibración $C=C_{aromático}$ para todos los cromóforos.

En RMN de protón, solo se distinguen las señales de los etilenos que tienen, a lo mucho, una ppm de diferencia en su desplazamiento: 3.0 ppm para $-NCH_2-$ y 4.0 ppm para $-CH_2O-$. Los desplazamientos de los hidrógenos aromáticos aparecen en un intervalo de entre 6.9-8.2 ppm. En el espectro de ^{13}C , adicional a las señales de carbonos alifáticos y aromáticos, la señal de nitrilo se detectó en 118-120 ppm (pequeña) para el caso de los colorantes que lo contienen: A_{CN} y DA_{CN} .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

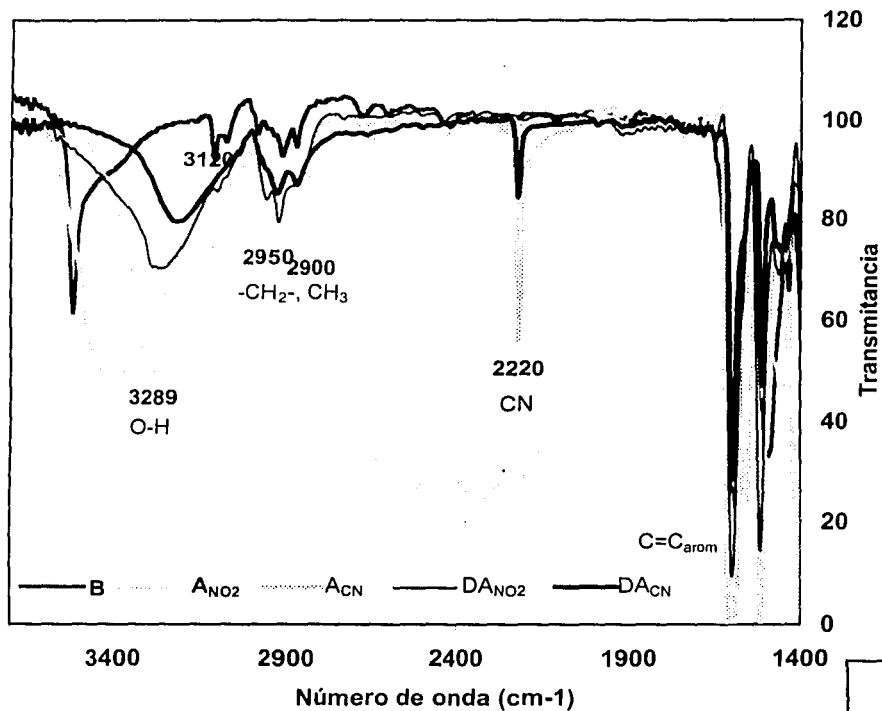


GRAFICO 4. Señales IR más características de los cromóforos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los desplazamientos de las señales de cromóforos y segmentos de acetileno prácticamente se mantienen iguales cuando forman parte de las nuevas estructuras (monómeros y polímeros) a excepción del grupo que, por reacción para obtener otros derivados, sea modificado o formado. Por esta razón, no se muestran los espectros correspondientes de RMN de los cromóforos en esta sección, pero en la parte de caracterización de monómeros y polímeros, sus asignaciones y estructuras se expondrán más detalladamente.

En la tabla IV se muestran dos propiedades físicas importantes que poseen los cromóforos. Las propiedades de absorción son las que hay que tener presentes, puesto que son la parte estructural que van a contribuir en un gran porcentaje a las propiedades de absorción de los polímeros. Hay que recordar que es conveniente que el material

compuesto de **PONL** no absorba a las longitudes de onda de las radiaciones incidente y de generación del segundo armónico.

TABLEA IV. Algunas propiedades físicas de los cromóforos

CROMOFORO	Punto de fusión (°C)	λ_{\max} (CHCl ₃) (nm)
B Et ₂ N-Ø-NO ₂	99-100	390
A _{NO₂} Et ₂ N-Ø-N=N-Ø-NO ₂	201-203	464
A _{CN} Et ₂ N-Ø-N=N-Ø-CN	167-168	442
DA _{NO₂} Et ₂ N-Ø-N=N-Ø-N=N-Ø-NO ₂	215-217	378
DA _{CN} Et ₂ N-Ø-N=N-Ø-N=N-Ø-CN	203-205	454

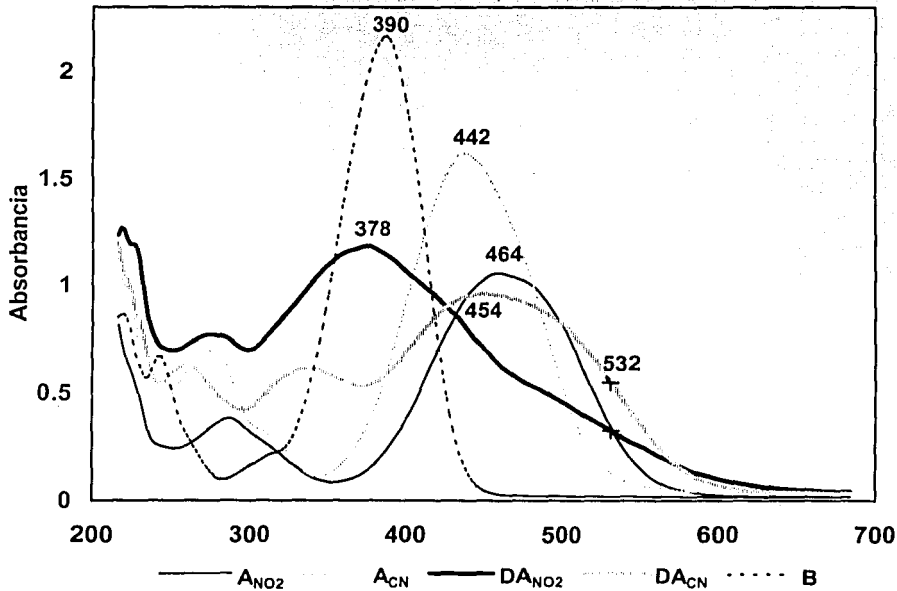


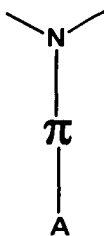
GRAFICO 5. Espectros UV/Vis de los cromóforos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se puede observar del gráfico 5, en donde se exhiben los espectros de UV/vis. de todos los cromóforos, aquellos colorantes derivados de azo y di-azobenceno muestran una pequeña absorción a 532 nm al final de su ventana de absorción; por lo que en caso de presentarse también en los polímeros, hay que tomarla en cuenta al momento de hacer las mediciones de los coeficientes **NL** de segundo orden.

II.5. Propiedades ópticas **NL** de los cromóforos.

Los valores de momento dipolo μ y de la hiperpolarizabilidad β (a $\omega = 0$ y $\omega = 1064$ nm) de cada uno de los cromóforos, se calcularon de acuerdo al método semiempírico PM3-MOPAC. Para economizar tiempo de cálculo, se consideraron las siguientes estructuras como modelos representativos de los cromóforos ópticamente activos:



Simplemente se sustituyeron los dos grupos 2-hidroxietil del grupo amino, por dos metilos. Se usará la misma nomenclatura de los cromóforos para nombrar o identificar a los cromóforo modelo.

De los valores tabulados (tabla V), se puede apreciar que no hay una relación lineal entre el momento dipolo y la hiperpolarizabilidad. Aquel compuesto que tiene el mayor momento dipolo (A_{NO_2}) no posee el valor más altos de la hiperpolarizabilidad (DA_{NO_2}); por lo que el resultado del producto $\mu\beta$ es un promedio del comportamiento no lineal relativo de los colorantes, independientemente del polímero y la manera en que se encuentren unidos; hasta el momento. Lo que pudimos deducir entonces, es que los cromóforos que contienen al grupo **nitro** (A_{NO_2} y DA_{NO_2}), impartirían al polímero orientado un coeficiente no lineal de segundo orden d_{ij} mayor que aquellos que contienen al grupo aceptor ciano (A_{CN} y DA_{CN}). A su vez, el cromóforo DA_{NO_2} debía otorgar el mejor valor de d_{ij} a los polímeros orientados que lo impliquen. Con esos valores fue imposible inferir el

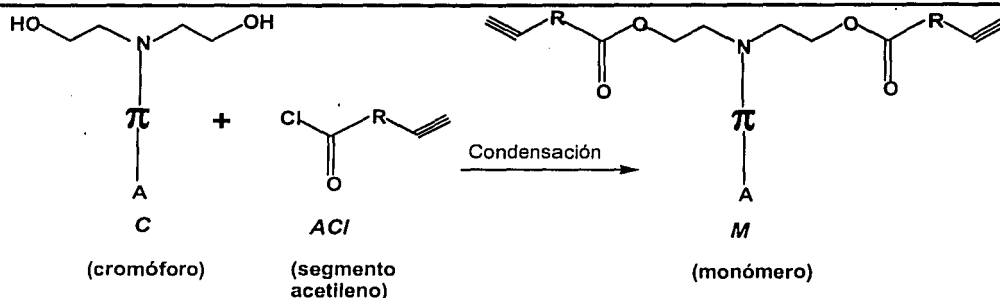
efecto de las cadenas principales en las propiedades ópticas NL, no obstante, resultaron de gran ayuda para realizar una comparación semicuantitativa del comportamiento de los cromóforos como unidades activas entre ellos sin ser definitiva, puesto que a nivel macroscópico entran en juego otros aspectos también determinantes en las propiedades ópticas NL tales como grado de orientación, cantidad de unidades de cromóforo, propiedades térmicas, entre otras.

TABLA V. Cálculos teóricos del momento dipolo e hiperpolarizabilidad de segundo orden:

CROMOFOROS MODELO	Momento dipolo (D)	Hiperpolarizabi- lidad, β_w ($w = 0$, 10^{-30} ues)	Hiperpolarizabili- dad β_w ($w = 1064$ nm, 10^{-30} ues)	$\mu\beta$ (10^{-48} ues)
B: $\text{Me}_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$	7.01	8.32	27.0	224.6
A_{NO_2} : $\text{Me}_2\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$	8.11	26.9	98.3	2644.3
A_{CN} : $\text{Me}_2\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{CN}$	5.65	22.8	87.0	1983.6
DA_{NO_2} : $\text{Me}_2\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$	7.75	41.0	184.0	7544.0
DA_{CN} : $\text{Me}_2\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{CN}$	4.88	14.4	77.2	1111.7

III. SINTESIS DE LOS MONOMEROS

La síntesis de los monómeros consistió en la condensación de las funciones terminales di-hidroxlílicas de los cromóforos, con la porción carboxilica de los segmentos que contienen al grupo acetileno (esquema 8). Esta reacción de esterificación proporcionó monómeros bifuncionales con dos grupos acetilenos terminales, requeridos para realizar una reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo.



ESQUEMA 8. Reacción general de esterificación para obtener los monómeros:

M-PB: N,N-bis-[(2-(δ -pentinoiloxi)-etil)-amino]-4-nitrobencono

M-mB: N,N-bis-[(2-(*m*-propargiloxi)-benzoiloxi)-etil)-amino]-4-nitrobencono

M-pB: N,N-bis-[(2-(*p*-propargiloxi)-benzoiloxi)-etil)-amino]-4-nitrobencono

M-PA_{NO2}: 4-N,N-bis[(2-(δ -pentinoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno

M-mA_{NO2}: 4-N,N-bis[(2-(*m*-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno

M-pA_{NO2}: 4-N,N-bis[(2-(*p*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno

M-PA_{CN}: 4-N,N-bis-[(2-(δ -pentinoiloxi)-etil)-amino]-4'-benzonitrilo

M-mA_{CN}: 4-N,N-bis[(2-(*m*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-cianoazobenceno

M-pA_{CN}: 4-N,N-bis[(2-(*p*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-ciano azobenceno

M-PDA_{NO2}: 4-N,N-bis-[(2-(δ -pentinoiloxi)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenil azo)-azobenceno,

M-mDA_{NO2}: 4-N,N-bis[(2-(*m*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno

M-pDA_{NO2}: 4-N,N-bis[(2-(*p*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno

M-PDA_{CN}: 4-N,N-bis-[(2-(δ -pentinoiloxi)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'-(4-ciano fenil azo)-azo-benceno

M-mDA_{CN}: 4-N,N-bis [(2-(*m*-propargil oxibenzoil oxi)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'-(4''-cianofenilazo)-azobenceno

M-pDA_{CN}: 4-N,N- bis[(2- (*p*- propargiloxi-benzoil oxi)-etil)-amino]- 3',5'-di-metil-4'-(4''-cianofenilazo)-azobenceno.

La metodología de esterificación fue prácticamente la misma para todos los monómeros. Los parámetros que se variaron fueron las cantidades molares de reactivos utilizados para cada reacción en particular, y el(los) disolvente(s) utilizados en la recrystalización de cada monómero. En general, el procedimiento radicó en hacer reaccionar, a temperatura ambiente, una cantidad de cromóforo puro y seco, un exceso (10%) de 2 equivalentes molares de cloruro de ácido, en diclorometano. Enseguida se agregó, gota a gota, un exceso de trietilamina. La reacción se monitoreo por ccf e IR. Mediante ccf (utilizando el o los disolventes adecuados, generalmente tolueno o acetato de etilo), fue posible distinguir perfectamente las trayectorias de a) cromóforo, a pocos milímetros de la base; b) del monómero monosustituido, a poco más de la mitad del recorrido del disolvente y c) del monómero di-esterificado, que corrió a la par del disolvente. Por espectroscopia de IR, fue posible detectar la señal correspondiente al carbonilo de la función éster en formación ($O=C-OR$) alrededor de 1720 cm^{-1} ; así como la desaparición de la señal del carbonilo respectiva del cloruro de ácido ($1760-1780\text{ cm}^{-1}$). El tiempo de reacción fue 4 y 8 hs.

Después de concluida la reacción, se eliminaron por rotaevaporación, el diclorometano y trietilamina en exceso, hasta sequedad. El crudo se agregó en agua y el monómero se extrajo con acetato de etilo o cloroformo. La fracción orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y, nuevamente, el disolvente fue eliminado totalmente para así purificar cada monómero por recrystalización (algunos requirieron previa purificación por cromatografía en columna).

III.1. Caracterización de los monómeros.

Una vez asegurado por espectroscopia IR y cromatografía de capa fina la evolución y término de la reacción de esterificación, la caracterización espectroscópica de RMN de los monómeros consistió en verificar las señales de cada bloque constituyente (colorante y segmento acetileno) y en la identificación de la correspondiente al carbono del grupo éster originado, que sólo se hizo evidente en los espectros de ^{13}C a 170 ppm para los ésteres derivados de los segmentos δ -pentinoico, y a 161 ppm para los isómeros *m*- y *p*-propargiloxibenzoicos.

En la tabla VI se muestran, el rendimiento global de obtención de cada monómero; así como algunas de sus propiedades físicas. Los compuestos están acomodados en bloques (mismo cromóforo con diferente segmento acetileno) con la intención de apreciar más fácilmente el efecto que produce el unir un mismo cromóforo a segmentos laterales de diferente naturaleza.

En general, las reacciones de esterificación entre los cromóforos dihidroxílicos y el cloruro de ácido de las porciones acetilénicas dieron rendimientos de reacción mayores al 82%, a pesar de la necesidad de repetir la operación de recristalización más de una vez. La dificultad de purificación por cristalización aumentó entre mas grande fue el cromóforo, debido a la mayor solubilidad en una cantidad de disolventes, a la poca tendencia de cristalizar y el tiempo que este progreso requirió; de aquí que fue necesario utilizar mezcla de disolventes en algunos casos.

TABLA VI. Algunas propiedades físicas de los monómeros:

MONOMEROS	Rendimiento Global (%)	Punto de Fusión (°C)	λ_{\max} (CHCl ₃) (nm)
M-PB	83.7	66-67	380
M-mB	81.2	113-114	380
M-pB	85.5	137-138	382
M-PA _{NO2}	67.7	87-88	452
M-mA _{NO2}	73.2	60-61	454
M-pA _{NO2}	68.1	172-173	458
M-PA _{CN}	68.4	86-87	432
M-mA _{CN}	67.2	94-95	430
M-pA _{CN}	66.0	95-96	432
M-PDA _{NO2}	54.4	77-78	454
M-mDA _{NO2}	57.6	140-141	456
M-pDA _{NO2}	52.7	152-153	454
M-PDA _{CN}	51.8	79-80	444
M-mDA _{CN}	53.8	94-95	444
M-pDA _{CN}	54.0	102-103	448

Se sabe que la pureza de los monómeros es relevante para los procesos de polimerización. La reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo, es una reacción muy versátil que permite condiciones de humedad, pH ácido o básico, presencia de disolventes próticos polares, entre otros, que serían muy dañinos para las reacciones de condensación comúnmente usadas, aún en cantidades despreciables. Para la reacción en particular de acoplamiento oxidativo, se debe tener especial cuidado con la presencia de compuestos (ya sean materia prima o subproductos) monoacetilenos (monofuncionales) que actuarían como terminadores de la reacción y producirían un peso molecular bajo. En nuestro caso, la ccf y la RMN fungieron a la vez como rectificadores de la pureza de los monómeros, al no mostrar traza de compuestos monoacetilados.

La diferencia primordial que se observó entre monómeros del mismo bloque, resultó en el punto de fusión, sobre todo entre los monómeros isómeros **M-m** y **M-p** con el mismo cromóforo. Esto nos indicó de alguna manera, la importancia e influencia de la naturaleza de estos segmentos acetilénicos sobre las propiedades térmicas y ópticas **NL** que pudieran impartir a los polímeros subsecuentes. Lo que esperábamos, acorde a estas observaciones, era que las familias de polímeros derivados del segmento isómero *p*-propargiloxibenzoico tendrían la T_g más alta, que es uno de los parámetros más importantes para la estabilidad óptica **NL**. Para las otras dos familias de polímeros, proponíamos propiedades térmicas menores a la ya mencionada, pero similares entre sí puesto que hasta el momento, los segmentos δ -pentinoico y *m*-propargiloxibenzoico, impartían propiedades muy similares a los monómeros precursores.

Las propiedades de absorción de los monómeros fueron afectadas grandemente por las propiedades de absorción de los cromóforos: Se observó un valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ de entre 8-10 nm menor al del cromóforo componente, y entre los monómeros del mismo bloque esa misma longitud no se alteró más de 2 nm, lo que fundamenta el punto anterior. En el gráfico 6, se presenta sólo un ejemplo de este comportamiento con el bloque de monómeros constituidos por el cromóforo **A_{NO2}**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

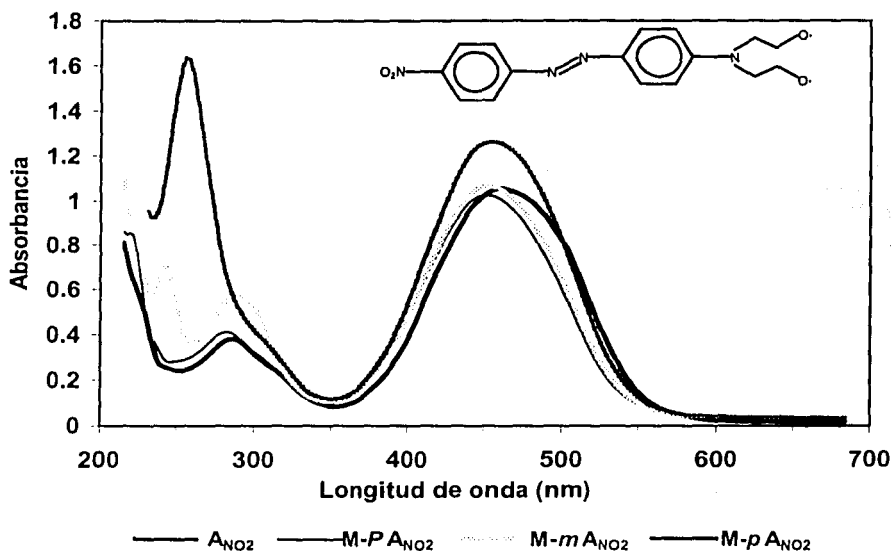


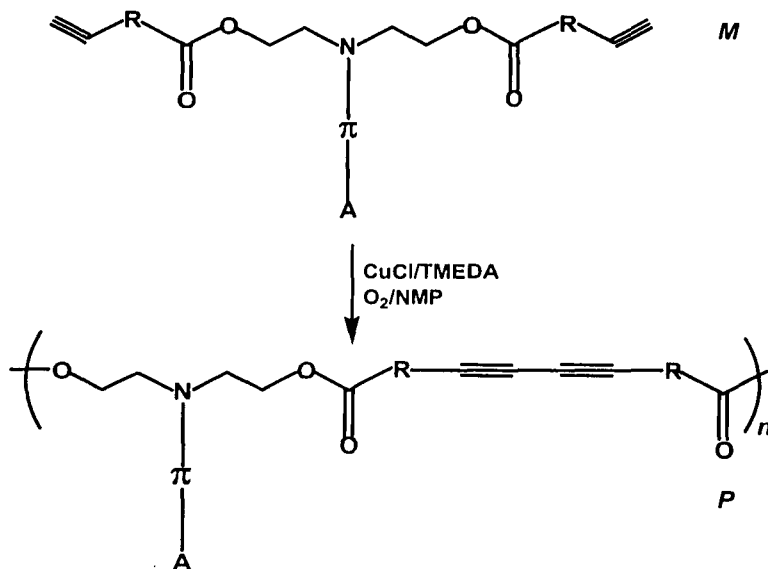
GRAFICO 6. Espectros Uv/vis del bloque de monómeros $M-A_{NO_2}$ y el colorante A_{NO_2}

IV. SINTESIS DE POLIMEROS

El procedimiento y condiciones generales de polimerización para los monómeros bifuncionales con grupos acetileno terminales (esquema 9), fueron las mismas para todos y se mencionan a continuación:

- **NMP**, como disolvente (la mínima cantidad)
- **CuCl** y **TMEDA**, como sistema catalizador de la reacción. Se adicionan 0.05 equivalentes molares de cada uno
- **O₂ gas**, que se burbujea durante la reacción de polimerización.
- **4-12 hs** de tiempo de reacción (hasta que la precipitación de una muestra en metanol, sea de consistencia fibrosa o de hebra y no de consistencia granular).
- Temperatura de reacción, 35-40°C.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



ESQUEMA 9. Reacción general de polimerización por acoplamiento oxidativo:

M-PB: Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de- 4-(N,N-bis-etil)-amino-nitroanilina}.

P-mB: Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-nitroanilina]}.

P-pB: Poli-{*p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-nitroanilina]}.

P-PA_{NO2}: Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis-etil)-amino-4'-nitroazo benceno]}.

P-mA_{NO2}: Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazo benceno]}.

P-pA_{NO2}: Poli-{*p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazo benceno]}.

P-PA_{CN}: Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis-etil)-amino-4'-ciano-azobenceno]}.

P-mA_{CN}: Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cianoazo benceno]}.

P-pA_{CN}: Poli-{*p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cianoazo benceno]}.

P-PDA_{NO2}: Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dime-til-4'-(4"-nitro fenilazo)-azobenceno]}.

P-mDA_{NO2}: Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dime-

til-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno}}.

P-*p*DA_{NO2}: Poli-{*p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno]}

P-*p*DA_{CN}: Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-ciano fenilazo)-azobenceno]}

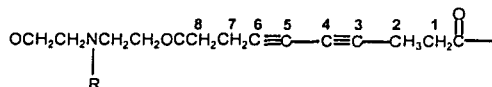
P-*m*DA_{CN}: Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-cianofenilazo)-azobenceno]}

P-*p*DA_{CN}: Poli-{*p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno]}

Cada polímero se precipitó de la reacción de acoplamiento oxidativo, vertiendo la solución, gota a gota, en metanol ligeramente acidificado con ácido clorhídrico (1-2 gotas). Una vez finalizada la precipitación, el polímero se filtró, se lavó con metanol y se secó a vacío. Finalmente, el polímero se disolvió en una mínima cantidad de cloroformo, se filtraron los residuos insolubles y el polímero se precipitó otra vez en metanol, pero ya sin acidificar. Se repitió la operación de filtrado, lavado y secado total, y de esta manera se obtuvieron los polímeros listos para la subsecuente caracterización y procesamiento.

Los polímeros no se nombraron anteponiendo la palabra "poli" al nombre de cada monómero (que sería válido); es decir, no se denominaron como derivados de los colorantes, los cuales son la parte medular de la estructura monomérica, en tanto que el resto de éstas, se supusieron como "ramificaciones". Para los polímeros se empleó una nomenclatura diferente, en la cual se hizo alusión a la unidad de "diacetileno" como la parte medular de la unidad repetitiva y, obviamente, como parte de la cadena más larga de carbonos continuos que incluye hasta antes del carbonilo. El resto de la molécula (colorante) se nombró como derivado de carboxilatos, de la siguiente manera:

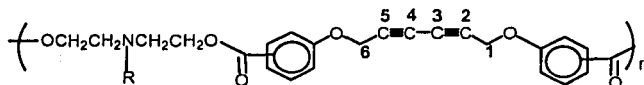
Para los polímeros derivados del segmento δ -pentinoico, la cadena más larga es:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de manera que los nombres se derivan de: **Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-4-(N,N-bis-etil)-amino-4'-nitrozobenceno}**, por ejemplo. La parte que se modifica es la subrayada y que corresponde al resto del cromóforo constituyente (R).

Para el caso de los polímeros con unidades *m*- o *p*-propargiloxibenzoicos, la cadena más larga es:



y los polímeros se nombran como: **Poli-{*m*- o *p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitrozobenceno}**, por ejemplo. De igual manera que en el ejemplo anterior, la parte que varía es la del colorante.

IV.1. Caracterización estructural de los polímeros.

La principal información que se logró obtener de los espectros de **IR** y **RMN** con relación a la estructura de los polímeros, fue la relacionada a la modificación que presentaron las señales del grupo acetileno terminal, presente en los monómeros, al transformarse en grupo diacetileno por el proceso de polimerización. En los espectros de **infrarrojo**, esta transformación se hizo presente por la desaparición de las señales *i*) a 3250 cm^{-1} , proveniente del enlace del protón terminal unido al carbono del triple enlace ($\equiv\text{C-H}$), y a *ii*) 2100 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace triple carbono-carbono de acetileno terminal ($\text{C}\equiv\text{CH}$). En el espectro de los polímeros se pudo percibir una señal muy débil alrededor de 2220 cm^{-1} , típica de la unida de diacetileno o acetileno disustituido ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$). En el gráfico 7 se ejemplifica esta evolución con el monómero **M-PB** y su polímero **P-PB**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

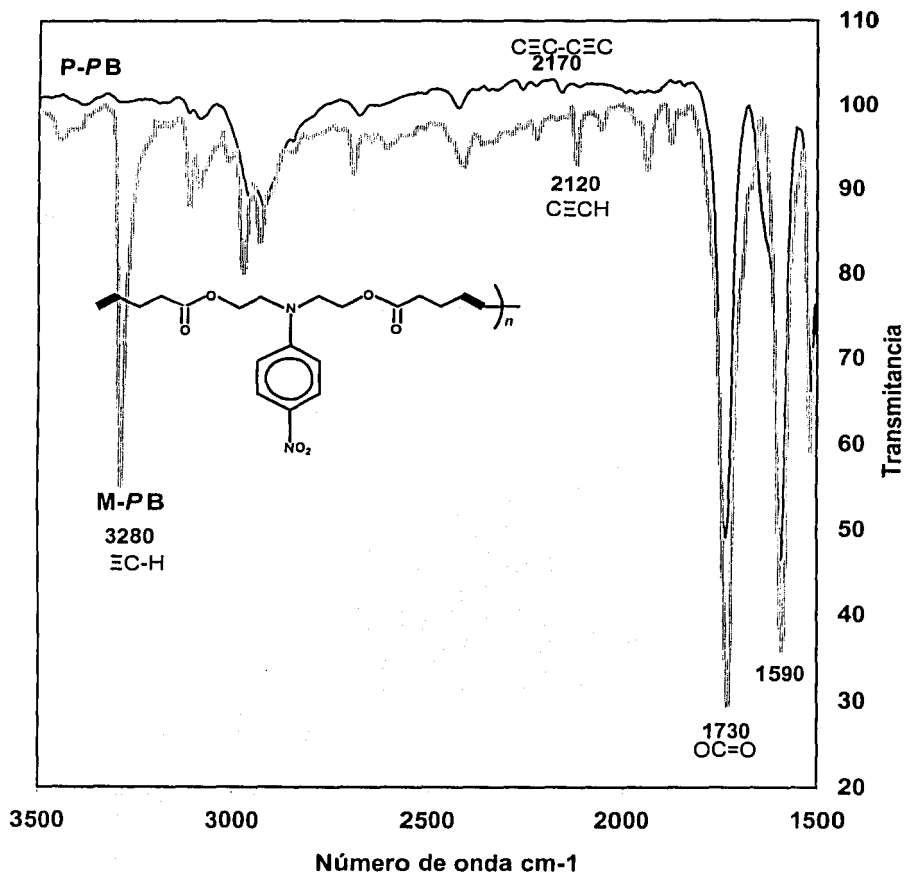


GRAFICO 7. Espectros IR del monómero **M-PB** y su polímero **P-PB**.

En RMN de protón y carbono 13, todas las señales propias de los monómeros, a excepción de las correspondientes a la unidad de acetileno, permanecieron con el mismo desplazamiento para los polímeros. El cambio más evidente fue que la señal del protón de acetileno terminal ($\equiv\text{CH}$) que se situaba en 2.0 ó 3.0 ppm (dependiendo del disolvente deuterado) se desvaneció y no se manifestó en el espectro de los correspondientes polímeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

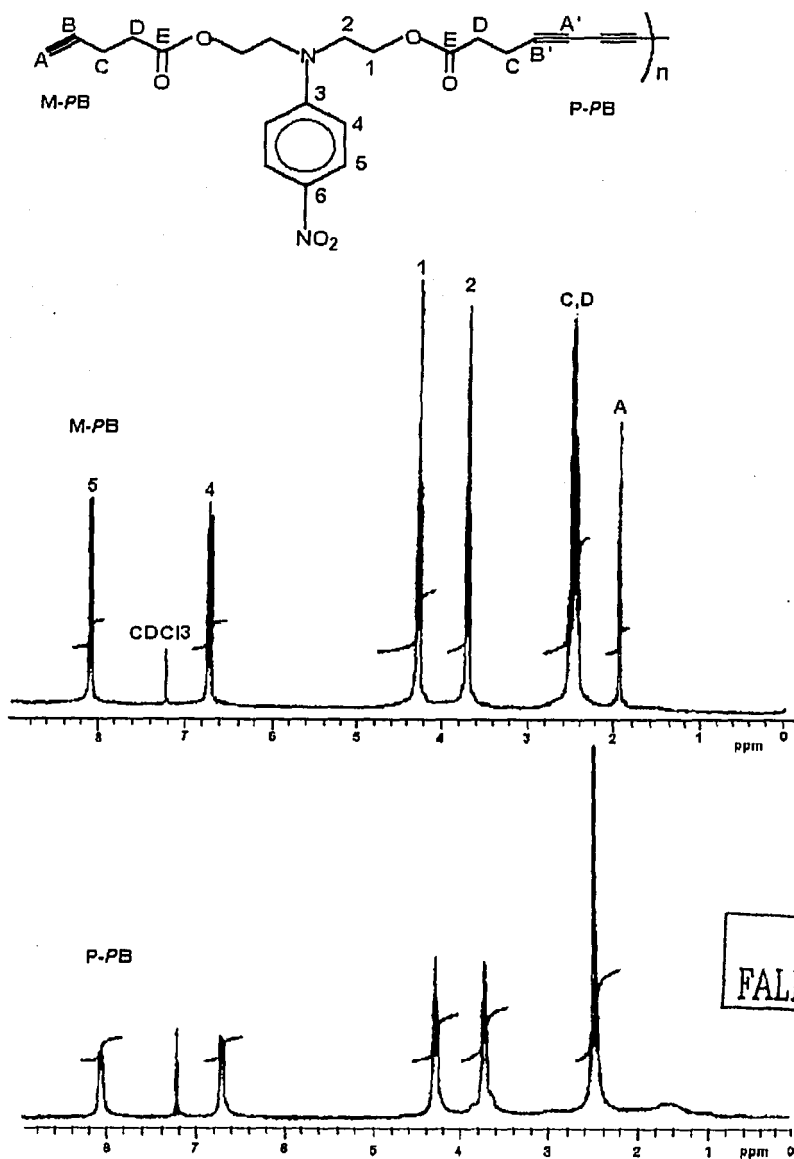
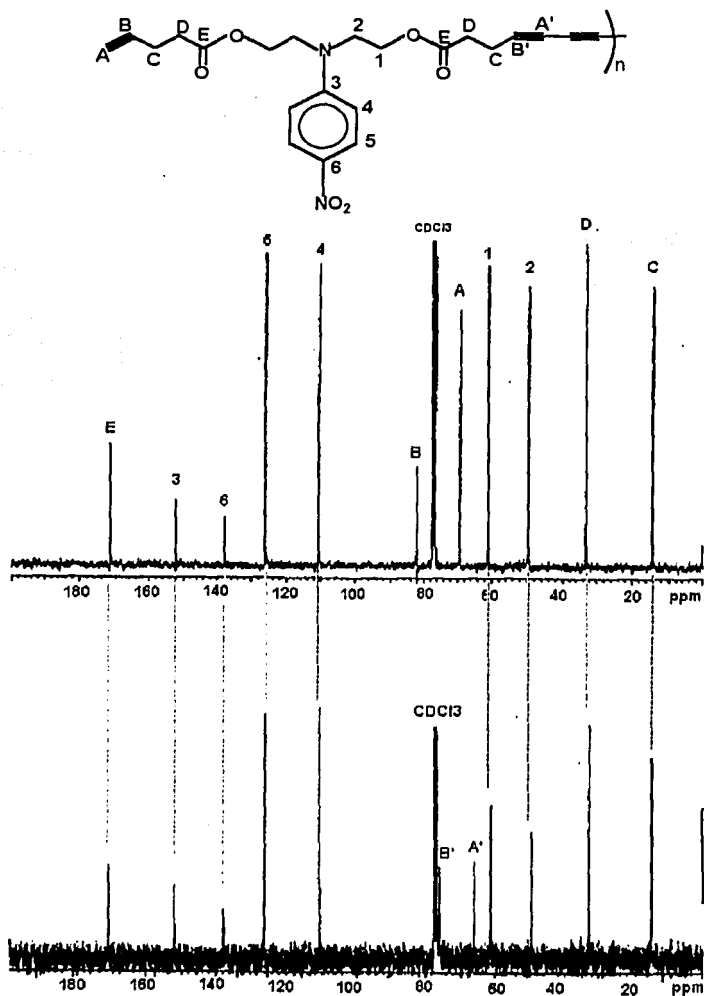


GRAFICO 8a. Comparación de espectros de RMN de protón (300 MHz) del monómero *M-PB* (arriba) y su respectivo polímero *P-PB* (abajo).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

GRAFICO 8b. Comparación de espectros de RMN de ^{13}C (75 MHz) del monómero *M-PB* (arriba) y su respectivo polímero *P-PB* (abajo).

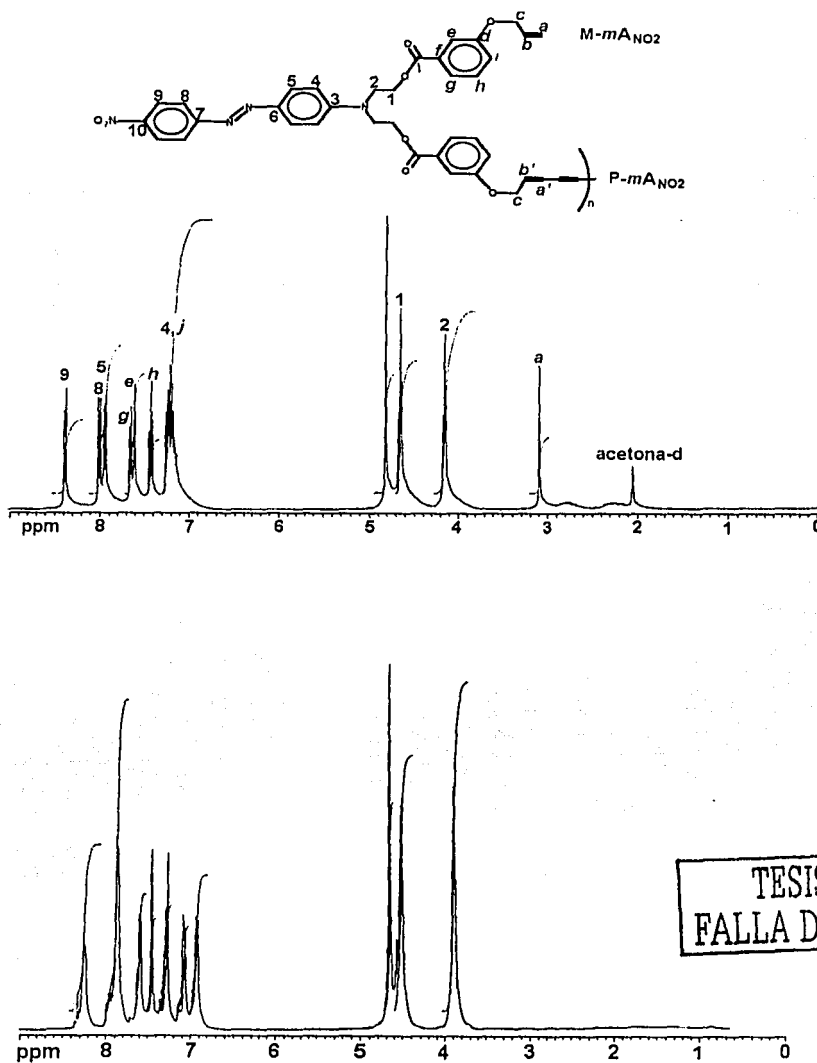


GRAFICO 9a. Comparación de los espectros de ^1H RMN (400 MHz) del monómero $M\text{-}m\text{A}_{\text{NO}_2}$ (arriba) y su respectivo polímero $P\text{-}m\text{A}_{\text{NO}_2}$ (abajo).

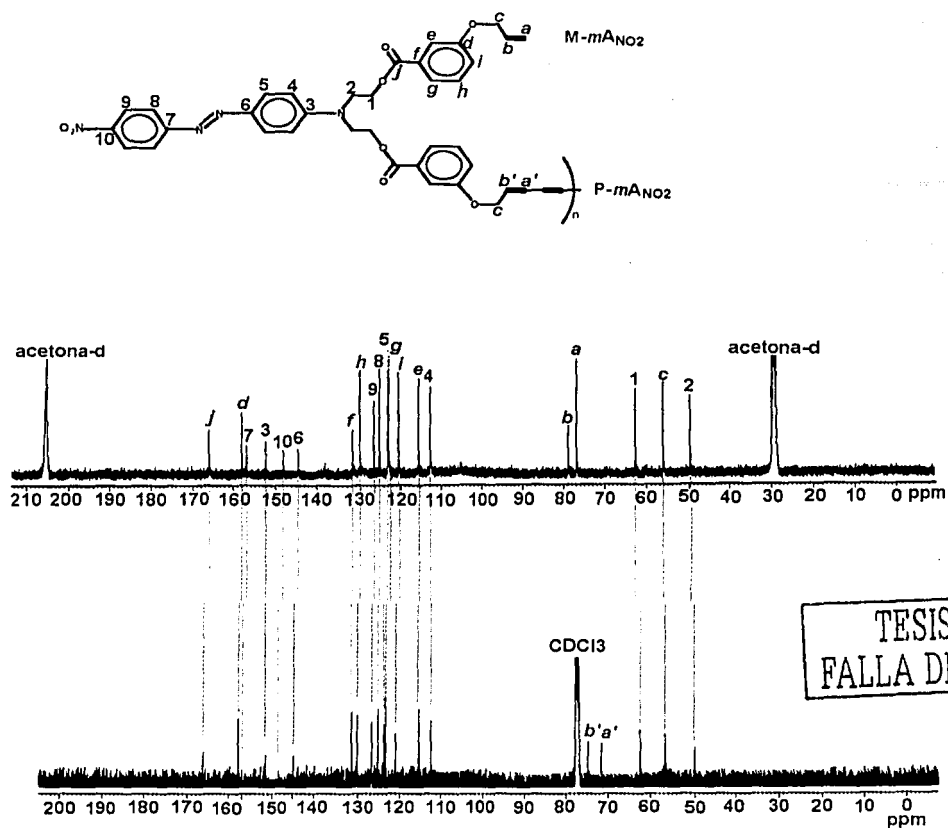


GRAFICO 9b. Comparación de los espectros de ^{13}C RMN (100 MHz) del monómero M-mANO_2 (arriba) y su respectivo polímero P-mANO_2 (abajo).

De los espectros de ^{13}C RMN de polímeros, también fue posible discernir el desplazamiento de los carbonos **diacetilénicos** hacia campos más altos, en relación con aquellos del grupo acetileno terminal de los monómeros: Para todos los monómeros M-P , las señales de los **carbonos acetilénicos** se observaron a 69 ppm ($\text{RC}\equiv\text{C}^{\text{A}}\text{H}$) y 82 ppm ($\text{RC}^{\text{B}}\equiv\text{CH}$). En los correspondientes polímeros, esas señales se hicieron evidentes a 66 ppm ($\text{R-C}\equiv\text{C}^{\text{A}'}\text{-C}\equiv\text{C-R}$) y 76 ppm ($\text{R-C}^{\text{B}'}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-R}$) (gráfico 9b).

En los monómeros isómeros **M-m** y **M-p**, las mismas señales aparecen en 77 y 79 ppm; mientras que en los polímeros, aparecen desplazadas a 71 y 76 ppm. En los gráficos 8 y 9, se comparan los espectros de RMN de los monómeros **M-PB** y **M-mA_{No2}** con respecto a los de sus respectivos polímeros.

IV.2. Propiedades térmicas de los polímeros.

En lo que se refiere a las **propiedades térmicas**, observamos (Tabla VII) que la T_g se advirtió grandemente influida por la naturaleza de la porción acetilénica que forma la cadena principal. Parte de ese comportamiento lo advertimos anteriormente, al analizar la propiedad de fusión de los monómeros. Esperábamos que el segmento que aportara a los polímeros las propiedades térmicas más altas, fuera el isómero *p*-propargiloxibenzoico (que así fue), seguido de manera similar por los polímeros derivados de los otros dos segmentos; sin embargo, aunque la primera observación resultó acertada, la segunda no. En general, la familia de polímeros derivados del segmento **P-P**, manifestaron valores de T_g mayores a lo esperado, de hecho, muy cercanos a los de la familia de polímeros **P-p**. Este hecho lo podemos explicar con base en que, aún y cuando el segmento δ -pentinoico es flexible, con alto grado de libertad para rotar, las cadenas poliméricas se encuentren más estrechamente empacadas en comparación a las cadenas construidas por el segmento *m*-propargiloxibenzoico el cual, además de poco simétrico, es muy voluminoso. Ese empaquetamiento, que seguramente es similar al de las cadenas formadas por el bloque *p*-propargiloxibenzoico, se traduce en una mayor energía para mover segmentos y cadenas completas de polímeros, que se refleja en una mayor T_g . Otra evidencia valiosa de esta revelación, fue que los polímeros formados de ése segmento flexible pero estrechamente empaquetado, resultaron fotosensibles a la luz del día, lo que no fueron las otras dos familias. Dicha confirmación se reflejó en una pérdida parcial de la solubilidad del polímero en cloroformo en cuestión de horas, hasta la insolubilidad total en NMP y DMF, en cuestión de días.

Un requisito importante para que unidades de diacetileno foto reticulen en estado sólido, es la distancia límite que debe existir entre ellas (4 Å). Estudios anteriores, realizados por Ogawa y Fomine, afirman que pocos polidiacetilenos con anillos aromáticos en la cadena principal logran cubrir el requisito (más bien, son susceptibles de

reticular en estado fundido); mientras que aquellos constituidos por cadenas alifáticas son, en mayor o menor grado, propensos a esa reacción.

TABLA VII. Propiedades térmicas de polímeros y % en peso de los cromóforo NL

POLIMERO	T_g (°C) ¹	T_{i-ret} (°C) ²	T_{ret} (°C) ³	T_5 (°C) ⁴	% en peso de cromóforo ⁵
P-PB	30.0	130.0	183.4	238	58.34
P-mB	87.0	175.0	220.0	300	41.48
P-pB	103.5	170.0	221.0	277	41.48
P-PA _{NO2}	103.5	-	-	279	67.21
P-mA _{NO2}	85.0	162.0	187.0	262	50.93
P-pA _{NO2}	106.0	160.0	204.0	269	50.93
P-PA _{CN}	110.0	177.0	186.0	265	65.81
P-mA _{CN}	50.0	162.0	180.3	253	49.36
P-pA _{CN}	110.0	170.0	189.0	246	49.36
P-PDA _{NO2}	113.0	150.0	207.8	262	74.19
P-mDA _{NO2}	104.0	160.0	197.5	265	59.28
P-pDA _{NO2}	122.0	152.0	181.0	262	59.28
P-PDA _{CN}	84.5	155.0	181.0	270	73.83
P-mDA _{CN}	63.0	170.0	236.0	270	58.60
P-pDA _{CN}	120.0	150.0	180.0	266	58.60

¹ T_g = Temperatura de transición vítrea (DSC: 10°C/min, N₂)

² T_{i-ret} = Temperatura a la que inicia el entrecruzamiento térmico de las unidades de diacetileno

³ T_{ret} = Temperatura máxima de la exoterma de entrecruzamiento

⁴ T_5 = Temperatura la que el polímero pierde el 5% de su peso y comienza a degradarse

⁵ Determinado por un cálculo algebraico que consistió en dividir el peso molecular del cromóforo, por el peso molecular de la unidad de acetileno.

En cuanto al tema de reticulación, quedó plenamente descartada la posibilidad de entrecruzar y orientar simultáneamente nuestras películas poliméricas, La razón fue la advertencia de que la temperatura a la que iniciaba el proceso de entrecruzamiento, se mostró muy por arriba de la T_g de cada polímero y, más arriba todavía, la máxima exoterma de entrecruzamiento. En un inicio, esta imposibilidad puso en duda al proyecto; no obstante, se acordó continuar y, como se comentará detalladamente en la sección de

propiedades **NL**, los resultados que se obtuvieron fueron bastante buenos aunque se augura que pueden ser mucho mejores si se logra la reticulación fotoquímica; aspecto que se estudió cualitativamente y se describirá más adelante.

Es muy importante mencionar que los polímeros tuvieron entre 40 y 74% en peso de unidades de cromóforo **NL**, lo que es muy importante desde dos puntos de vista: Primero, porque no ha sido tan común y fácil, de acuerdo a lo publicado, obtener polímeros con más de 50% de unidades cromofóricas, debido a que suelen presentarse problemas de cristalización, insolubilidad y dificultad de procesamiento a películas de buena calidad óptica. Estos inconvenientes suelen solucionarse por copolimerización⁽⁸⁴⁾, proceso en el que se diluye o disminuye el número de cromóforos y, como consecuencia, la actividad óptica no lineal. Segundo, porque hay que tener en mente que la cantidad de moléculas ópticamente activas contribuye grandemente a las propiedades ópticas **NL**.

En nuestro caso, los polímeros de tipo *pentinoico* poseyeron un porcentaje mayor de masa de cromóforos que los de tipo *m-*, y *p*-propargiloxibenzoicos. Esto, si bien es cierto el comentario anterior y junto con las propiedades **NL** discutidas de los cromóforos, nos llevó a argumentar que la familia de polímeros compuesta por el segmento δ -pentinoico, tendrían, bajo las mismas condiciones de orientación que las otras dos, los mayores valores del coeficiente de segundo orden; soportado también por sus buenas propiedades térmicas.

IV.3 Propiedades de absorción de los polímeros.

Las longitudes máximas de absorción de los polímeros se exponen en la Tabla VIII. Tanto la intensidad, como la posición de la banda de absorción máxima, se apreciaron mayormente contribuidas por la unidad del cromóforo constituyente. La banda de absorción máxima es un parámetro útil que establece la longitud de onda con la que el compuesto debe ser irradiado para generar una respuesta a 2ω . Ni el haz de entrada, ni el haz del segundo armónico, deben caer en la región de absorción del polímero, puesto que este la absorberá y, dependiendo del grado, puede no haber respuesta óptica **NL** o, en su defecto, la intensidad se verá enormemente menguada, además de que el material polimérico se calentará y terminará por degradarse.

Los polímeros con unidades di-azobenceno mostraron una ventana de absorción muy extensa, que abarcaría un amplio rango del espectro visible (hasta 700 nm) y también del ultravioleta (<380 nm) dejando libre solamente una zona pequeña, entre 384 y 394 nm. (gráfico 10). Para el caso de los compuestos poliméricos con cromóforos azobenceno, la ventana de absorción no resultó tan amplia, pero también ocuparía una zona apreciable de la región visible (hasta 600 nm), quedando libre la región entre 370-402 nm (gráfico 11). El único bloque que no presentó inconveniente a 532 nm (longitud de onda del segundo armónico), es el que incluye al cromóforo 4-nitrobenzoceno.

TABLA VIII. Propiedades de absorción¹ de los polímeros

POLIMERO	λ_{ini}^2 (nm)	$\lambda_{máx}^3$ (nm)	λ_{fin}^4 (nm)
P-PB	328	394	484
P-mB	328	394	494
P-pB	328	394	502
P-PA _{NO2} ⁵	360	454	620
P-mA _{NO2}	374	468	638
P-pA _{NO2}	370	470	634
P-PA _{CN}	350	440	588
P-mA _{CN}	350	444	584
P-pA _{CN}	348	444	584
P-PDA _{NO2}	398	482	706
P-mDA _{NO2}	396	482	716
P-pDA _{NO2}	422	484	760
P-PDA _{CN}	388	466	672
P-mDA _{CN}	384	466	670
P-pDA _{CN}	384	468	672

¹ Para estas mediciones los polímeros se procesaron a películas delgadas sobre placas de cuarzo, utilizando el método de deposición por giro de soluciones poliméricas en cloroformo.

² λ_{ini} = Longitud de onda a la que inicia la máxima absorción

³ $\lambda_{máx}$ = Longitud de onda máxima

⁴ λ_{fin} = Longitud de onda a la que termina la longitud de onda máxima

⁵ Este polímero genera películas opacas, de manera que sus propiedades se midieron en solución de cloroformo.

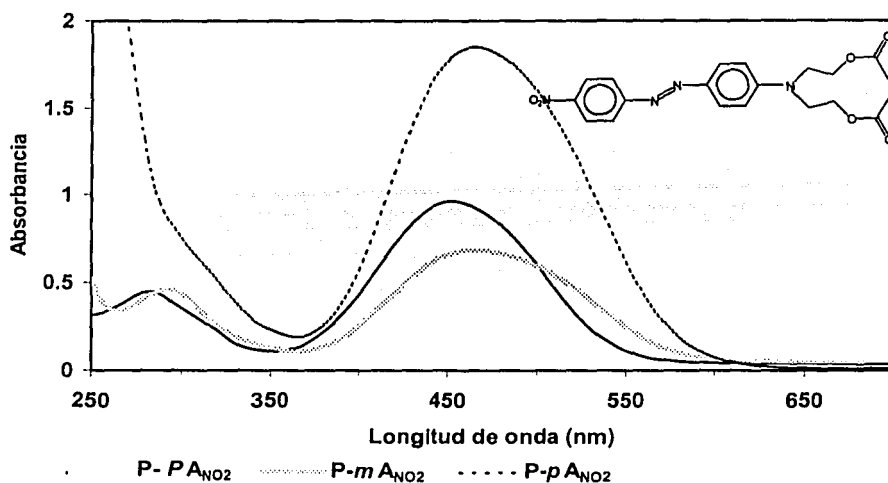


GRAFICO 10. Espectros UV/vis del bloque de polímeros que contiene al cromóforo A_{NO_2} .

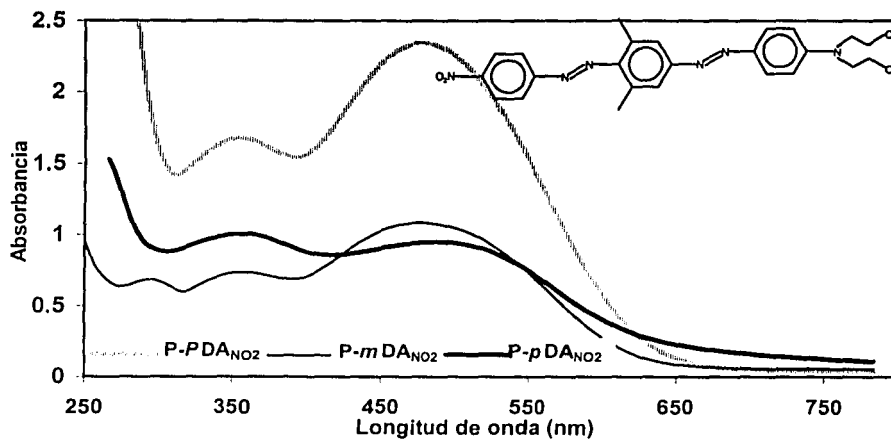


GRAFICO 11. Espectros UV/vis del bloque de polímeros que contiene al cromóforo DA_{NO_2} .

IV.4. Propiedades de procesamiento a películas delgadas.

El peso molecular de los polímeros, inicialmente los comenzamos a determinar por GPC utilizando polipropileno como estándar; sin embargo, los resultados no fueron coherentes por el hecho de que arrojaban valores de peso molecular de oligómeros y, en el caso de polímeros compuestos por los cromóforos di-azobenceno, el peso molecular obtenido fue menor al peso molecular de la unidad monomérica. Debido a esto, preferimos medir sus **viscosidades inherentes**, que también es una alternativa muy utilizada en este tipo y otros tipos de polímeros que no pueden compararse con los estándares.

Las viscosidades se determinaron en DMF a 25°C y utilizando un viscosímetro de Ubbelohde . Los resultados rindieron valores entre 0.85 y 0.4 dL/g. El valor más alto lo presentaron los polímeros tipo **P-B**, seguidos de los polímeros constituidos por los derivados de azobenceno (alrededor de 0.4 dL/g) y, finalmente, algunos de los que contienen a las unidades de di-azobenceno presentaron los más bajos. Quizá el peso molecular no sea tan grande (no más de 10,000); sin embargo, fue suficiente para generar películas delgadas (del orden de nm a 2 μ m) translúcidas y homogéneas.

En general, los polímeros presentaron buenas características de solubilidad en varios disolventes conocidos tales como DMF, NMP, THF, pero la atención se fijó en el cloroformo el cual, gracias a su propiedad de volatilidad, permitió la generación de películas de polímeros por la técnica de deposición por giro sin menor problema, aunque fue necesario en algunos casos, procesar los polímeros en soluciones de DMF.

Como la evaluación de las propiedades de absorción requería de películas extremadamente delgadas; las concentraciones preparadas de polímero en cloroformo fueron muy bajas (del orden de 5 mg/mL); pero para las mediciones ópticas **NL**, se lograron concentraciones de hasta 50 mg/mL en cloroformo y hasta de 80 mg/mL en DMF y películas con espesores del orden de micrómetros. La homogeneidad de éstas se comprobó al medir sus espesores en diferentes zonas y también por el uso de un microscopio de contraste, con el cual se confirmaba tanto la ausencia de imperfecciones como la uniformidad de la película.

Conforme se aumentaba el espesor ($>1 \mu\text{m}$), el bloque de polímeros con unidades de di-azobenceno iban perdiendo su transparencia, lo que se atribuyó al peso molecular más bajo de los polímeros con esos cromóforos. Afortunadamente, no sucedió lo mismo con el resto de los polímeros, los cuales mantuvieron su buena calidad hasta con espesores del orden de $2 \mu\text{m}$.

IV.5. Pruebas cualitativas de reticulación fotoquímica.

Como se comentó anteriormente, la intención de reticular térmicamente las cadenas principales simultáneamente al proceso de orientación, quedó descartada desde el momento en que la temperatura de reticulación resultó, por mucho, mayor que las T_g 's de los polímeros; no obstante, pensando en una continuación futura del trabajo, se estudió la premisa de que los polímeros pudieran ser fotoreticulados y al mismo tiempo orientados.

Debido al ya de por sí complejo método y equipo requerido para realizar las mediciones de generación del segundo armónico, adicionar todavía una lámpara de UV ya fuera al equipo de descarga corona o al montaje requerido para las evaluaciones *in situ*, simplemente no fue posible en ese momento. Por lo que en nuestro laboratorio, con la ayuda de una plancha de calentamiento, un termómetro de contacto y una lámpara mercurio que irradia luz UV, se experimentó esa posibilidad en solo algunas películas poliméricas de tipo azobenceno. Vale la pena mencionar que estos estudios se propusieron después de hacer las mediciones de óptica no lineal, por lo que para efectuarlo, elegimos deliberadamente a los polímeros con los coeficientes de segundo orden más altos: **P-pA_{NO2}** y **P-pDA_{NO2}**.

Las películas (sin determinar más allá de sus propiedades de absorción) depositadas sobre sustratos de cuarzo, se calentaron sobre la plancha de calentamiento, hasta alcanzar su T_g . En ese momento se colocó, en la parte superior, una lámpara de mercurio (a 15 cm de la plancha) para irradiarlas durante 15 min. (tiempo promedio de orientación). Posteriormente, las películas se retiraron de la plancha y de la fuente de radiación uv para evaluar nuevamente las propiedades de absorción y atender algún cambio. La reacción de reticulación simplemente se comprobó por tratar de solubilizar las películas en cloroformo y DMF. Como se esperaba, las películas irradiadas, sumergidas

por tiempos prolongados en esos disolvente y a temperaturas de 50°C, fueron totalmente insolubles; además de que conservaron su transparencia original.

Pese a que los espectros de Uv/vis de los mismos mostraron un ligero decremento en la densidad óptica (porcentaje de absorbancia) con relación a la de las películas sin irradiar (gráficos 12 y 13); no se denunció desplazamiento hipsocrómico de la banda de absorción máxima, típico de la foto isomerización *trans*→*cis* de compuestos azo- y di-azobenceno. Esto último indicó que, por efecto de la temperatura a la que se irradió, prácticamente no hubo proceso de isomerización fotoquímica, sino que prevalecerían las estructuras *trans* ópticamente **NL** durante el evento. Según estudios exhaustivos realizados por otros investigadores exclusivamente a sistemas polímeros-compuestos de tipo azoaromáticos, en los cuales han logrado experimentos de foto reticulación para el mismo fin, conciertan en que el fenómeno de pérdida óptica se debe a un proceso de "foto blanqueado" o fotólisis de las unidades de cromóforo.

En el gráfico 14 se presenta una ampliación en la zona del espectro de IR de 2240-2060 cm^{-1} , en la que se hacen presentes las señales del grupo diacetileno y cuya desaparición como consecuencia de la reacción de entrecruzamiento vía térmica del polímero **P-PA_{NO2}**, fue posible monitorear. La reacción culminó después de 20 min. de exposición de una película a la temperatura de 170°C (de inicio del entrecruzamiento), y no mostró cambios en su espectro de uv/vis.

Estas observaciones nos indican que el polímero es más estable térmicamente que fotoquímicamente a las temperaturas de orientación; sin embargo, el tiempo que toma reticular completamente al polímero es mayor por el medio térmico que por el fotoquímico. Esto también sería un problema, en el caso hipotético de que se pudiera orientar y termo reticular simultáneamente, debido a que no todos los polímeros soportarían tanto tiempo bajo la acción del campo externo de orientación; sufrirían daño dieléctrico antes de reticular completamente. Esta es otra razón por la que consideramos que la vía fotoquímica pudiera resultar más conveniente para proveer compuestos ópticamente **NL** ideales, desde el punto de vista de estabilidad térmica y temporal de la orientación, si se estudian y se establecen sistemáticamente las condiciones adecuadas de tiempo y dosis de irradiación, para disminuir los efectos secundarios indeseables.

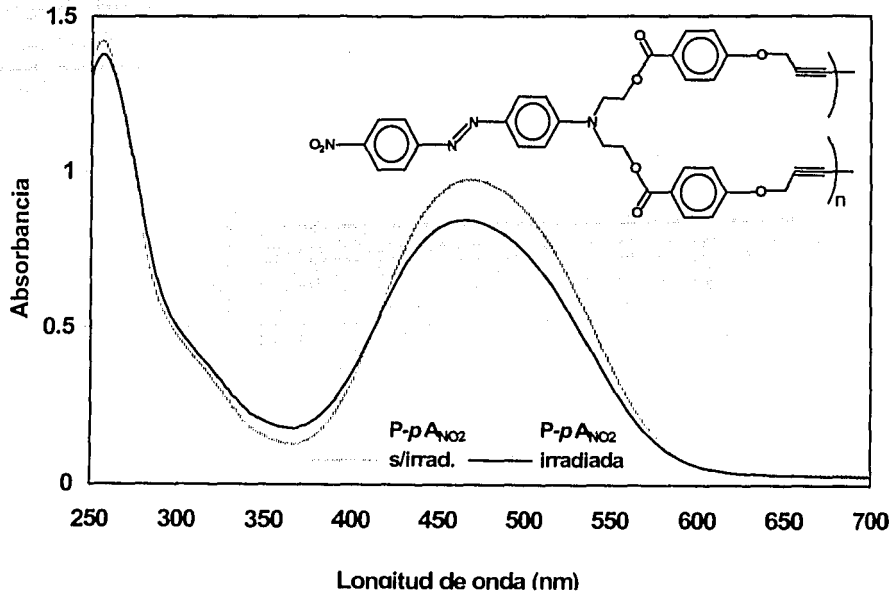


GRAFICO 12. Película de polímero P-pA_{NO₂} antes y después de irradiarse con luz UV, a una temperatura de 106°C, por 15 min.

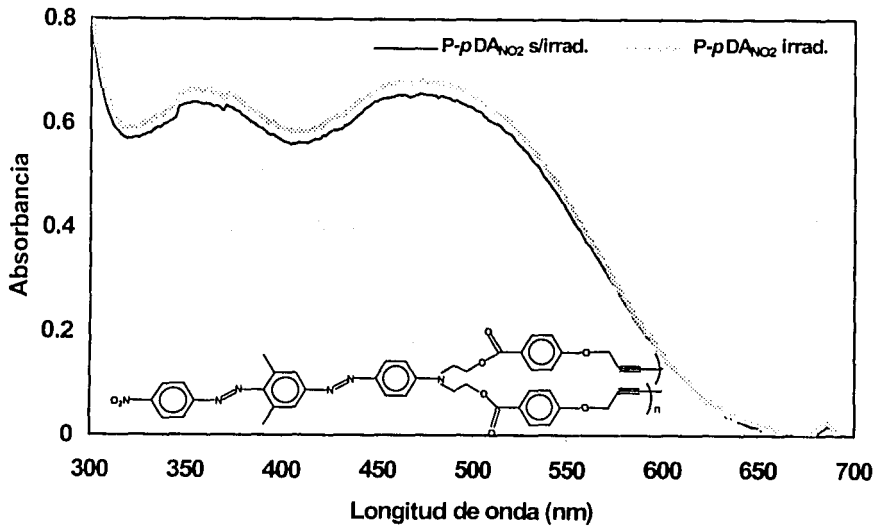


GRAFICO 13. Película de polímero P-pDA_{NO₂} antes y después de irradiarse con luz UV, a una temperatura de 122°C, por 15 min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

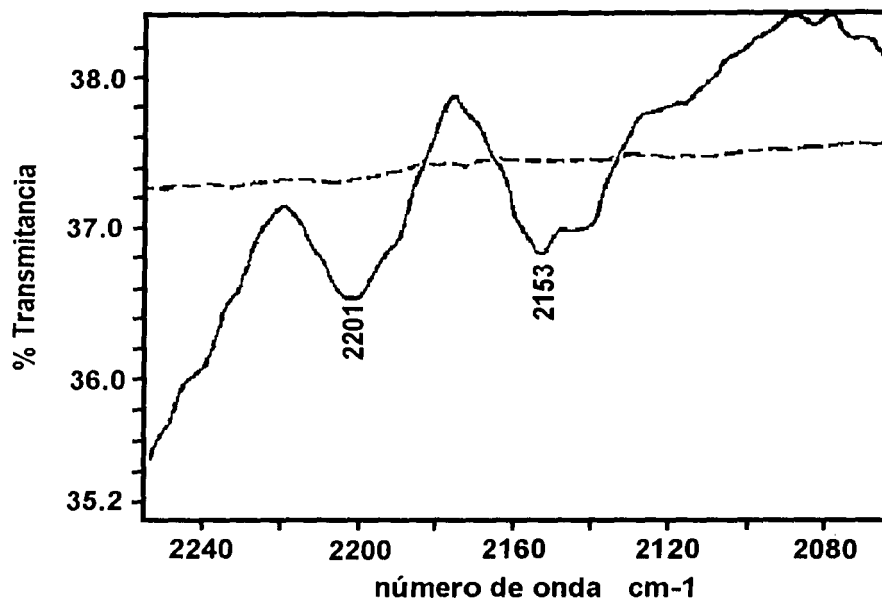


GRAFICO 14. Espectros IR que muestran la desaparición de las señales del grupo diacetileno, por efecto de reticulación térmica (a los 20 min.)

6.4. SEGUNDA PARTE

PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES DE LOS POLIMEROS

La medición del coeficiente no lineal de segundo orden de polímeros orientados, requirió de toda una metodología compleja en cuanto número de etapas, experimentos y equipos especiales para ese propósito. Fue éste el motivo que propició la división y discusión del trabajo experimental en dos partes. La primera, (diseño, síntesis y caracterización de polímeros) prácticamente se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales; en tanto que la segunda parte (evaluación de propiedades NL de segundo orden) habría que desarrollarla en una institución que estuviera provista con lo necesario. No mejor oportunidad se presentó en la Universidad de Agricultura y Tecnología de Tokio, Japón, que cuenta con tecnología de punta y con investigadores líderes en el área que por años estuvieron dedicados a la investigación de materiales con propiedades ópticas de segundo y tercer orden. Para ese momento, no se contaban con todos los polímeros

referidos; pero juzgamos necesario y urgente efectuar las primeras evaluaciones a los entonces disponibles, con el anhelo de aprender a realizarlas y comenzar a hacer, tanto un balance de lo planteado originalmente con lo esperado y obtenido, como un cotejo de las probabilidades de éxito que nuestros polímeros pudieran tener como materiales de segundo orden. El resto los enviaríamos para que, como acuerdo de ambas partes, nos evaluaran y comunicaran los resultados tan pronto se obtuvieran.

I. Evaluación de las propiedades de segundo orden.

Como se acaba de puntualizar, las mediciones de los coeficientes **NL** demandaron varias etapas. La primera, previamente discutida, destacó por el diseño, síntesis y caracterización de los polímeros. En la segunda, se procedió a la elaboración de películas delgadas de los polímeros y a una caracterización más específica, acorde al método de evaluación de propiedades **NL**. El método de Huellas de Maker demanda las mediciones de **a)** absorción, **b)** espesor, **c)** contenido de cromóforos, **e)** índice de refracción a 532 nm (o cercanas si el polímero absorbe a esa longitud de onda y a 1064 nm, **f)** valor de la hiperpolarizabilidad a 1064 nm, (obtenido teóricamente o experimentalmente), **g)** potencia a la salida del laser y al contacto con la película, **h)** voltaje, tiempo y temperatura exactos del proceso de orientación.

Para cubrir los puntos de **a)** hasta **g)**, estuvieron a nuestra disposición equipos especiales que, bajo la adecuada manipulación, permitieron realizar las mediciones de manera directa. La obtención de los parámetros descritos en el último inciso, no resultó tan directa. La única manera de lograrlo fue mediante los llamados experimentos *in situ*, que consistieron en monitorear la señal de segundo armónico mientras simultáneamente se calentaba y orientaba la película, a un voltaje conocido y previamente establecido.

Antes de detallar más la descripción de los experimentos *in situ*, se comenzará por abundar más el procedimiento de elaboración de las películas y los subsecuentes tratamientos a lo que tuvieron que someterse, adicionales a las caracterizaciones mencionadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II. Elaboración de películas por deposición giratoria (spin coating).

En principio, se elaboraron y caracterizaron al menos 6 películas de cada polímero y, para ello, se comenzó con la preparación de soluciones "saturadas" de polímeros cuyas concentraciones límite dependieron del disolvente utilizado y del polímero. Se eligieron al cloroformo y a la N,N-dimetilformamida (DMF) por ser los mejores disolventes para estos polímeros y por la posibilidad de eliminarlos de las películas generadas a presión reducida. A excepción de los polímeros con unidades de diazobenceno, todos los demás rindieron soluciones de 40-60 mg/mL en cloroformo (30-35 mg/mL para los polímeros P-DA) y de 80-100 mg/mL en DMF sin excepciones.

Una vez que el sustrato de vidrio fue cortado al tamaño deseado (4.0 x 2.5 cm), limpiado y secado (ver sección experimental), se protegieron, con cinta "masking tape", 0.5 cm de dos costados opuestos de la superficie sobre la que se depositaría la película. Enseguida, con una jeringa se dispuso de la solución polimérica, la cual se vertió sobre el sustrato conforme se filtraba a través un microfiltro de fibra de vidrio añadido a la salida de la jeringa. Se tuvo la precaución de que la solución cubriera toda la superficie disponible del sustrato, previamente colocado en el "spin coater", en donde se preestablecieron las condiciones de deposición. De manera general, las soluciones de cloroformo requirieron de altas velocidades de giro, 2500 a 2700 rpm por un tiempo de 60 s; mientras que las soluciones de DMF necesitaron velocidades menores de 700-900 rpm pero por un tiempo de 10 minutos. Después de repetir el procedimiento para cada polímero, se separó la cinta y se limpió con acetona la superficie con la que estuvo en contacto, con cuidado de no tocar la película ya depositada. Las películas se situaron en un desecador y se mantuvieron por 4 hs a presión reducida, para eliminar el probable disolvente residual. Al final, se seleccionaron las mejores 6 películas de cada polímero, considerando los aspectos de espesor (los mayores), transparencia y homogeneidad (figura 17). Películas que cubrieron favorablemente las dos últimas características, se lograron a partir de soluciones de DMF; sin embargo, las películas con el espesor deseado se obtuvieron de las soluciones de cloroformo.

El siguiente paso consistió en que tres de las seis películas se apartarían para los experimentos *in situ* y las tres mejores restantes para la medición de los coeficientes no lineales de segundo orden (d_{33} y d_{31}); de manera que éstas tuvieron que someterse a

todos los procedimientos de caracterización necesarios para obtener los datos requeridos, arriba mencionados.

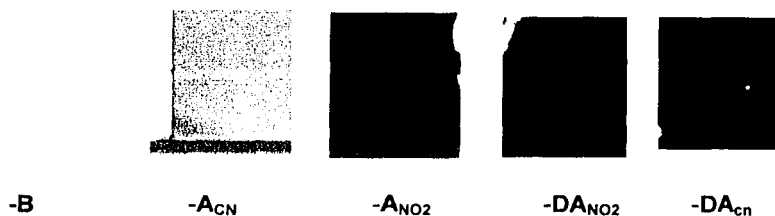


FIGURA 17. Películas depositadas sobre sustratos de vidrio, representativas de cada bloque de polímeros (mismo cromóforo). Se indica solo el cromóforo componente de cada bloque.

III. Experimentos *in situ*.

Las películas destinadas a los experimentos *in situ*, se sometieron a un proceso de recubrimiento de su cara posterior u opuesta a la de la película, con una capa delgada de óxido de aluminio que actuaría como electrodo "tierra" (figura 18). Esta capa de óxido (1-2 μm) se depositó por evaporación de aluminio a altas presiones protegiendo, con el mismo módulo de deposición, la película de polímero. Seguido al recubrimiento, se unió a un extremo del sustrato y por la cara de la capa de óxido, una lámina delgada hecha a base de papel aluminio, utilizando una pasta de plata conductora como pegamento. Esta laminilla fue simplemente una extensión del electrodo a la que se conectaría una salida de la fuente de voltaje (-), necesaria para el proceso de orientación de los cromóforos. Se empleó el método de descarga corona (+) como fuente generadora de un campo eléctrico, con una aguja de tungsteno ubicada a 1 cm de la película.

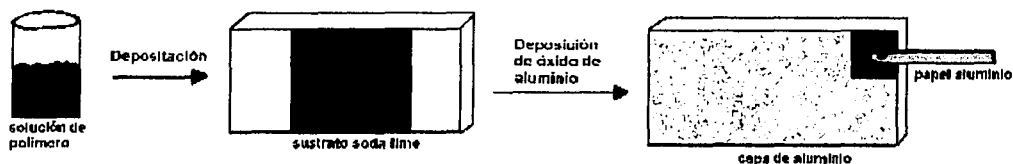


FIGURA 18. Proceso de formación de películas para realizar los experimentos *in situ*.

La consecuente etapa consistió en obtener los valores óptimos de temperatura y tiempo de orientación de cada polímero, aplicando una diferencia de voltaje, que elegimos fuera de 5 KV. El experimento se realizó en el equipo laser diseñado, montado y mecanizado para este propósito. Como si fuera a efectuarse un experimento de huellas de Maker, la película se montó perpendicular y verticalmente al haz laser incidente, y a un ángulo fijo de 45° con respecto a lo que sería el eje de rotación de la película (figura 19) en un experimento de Maker. Una vez montada la película y conectada a la fuente de voltaje y al sistema de detección de señales ópticas (2ω), la película se cubrió con una chaqueta de calentamiento provista de dos orificios que permitían la entrada y salida de luz. En este momento se comenzó el calentamiento, controlado y la aplicación de la diferencia de voltaje, al tiempo que se monitoreaba y graficaba la intensidad de la señal de generación de segundo armónico a 532 nm con respecto a la temperatura (gráfico 15).

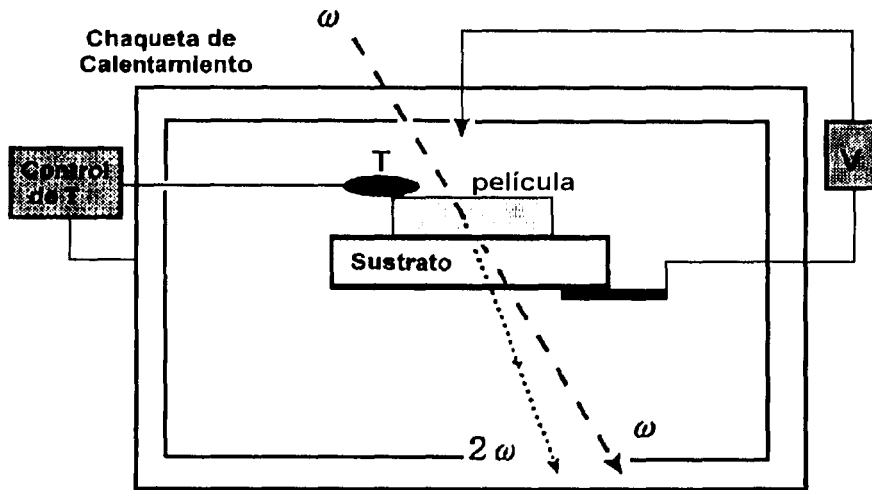


FIGURA 19. Representación esquemática del montaje requerido para los experimentos *in situ*

El objetivo del experimento, consistió en averiguar la temperatura (límite u óptima) a la que se detectaría la máxima intensidad de la señal a 532 nm en presencia del campo eléctrico. Generalmente, esta temperatura optima es unos cuantos grados mayor a la T_g

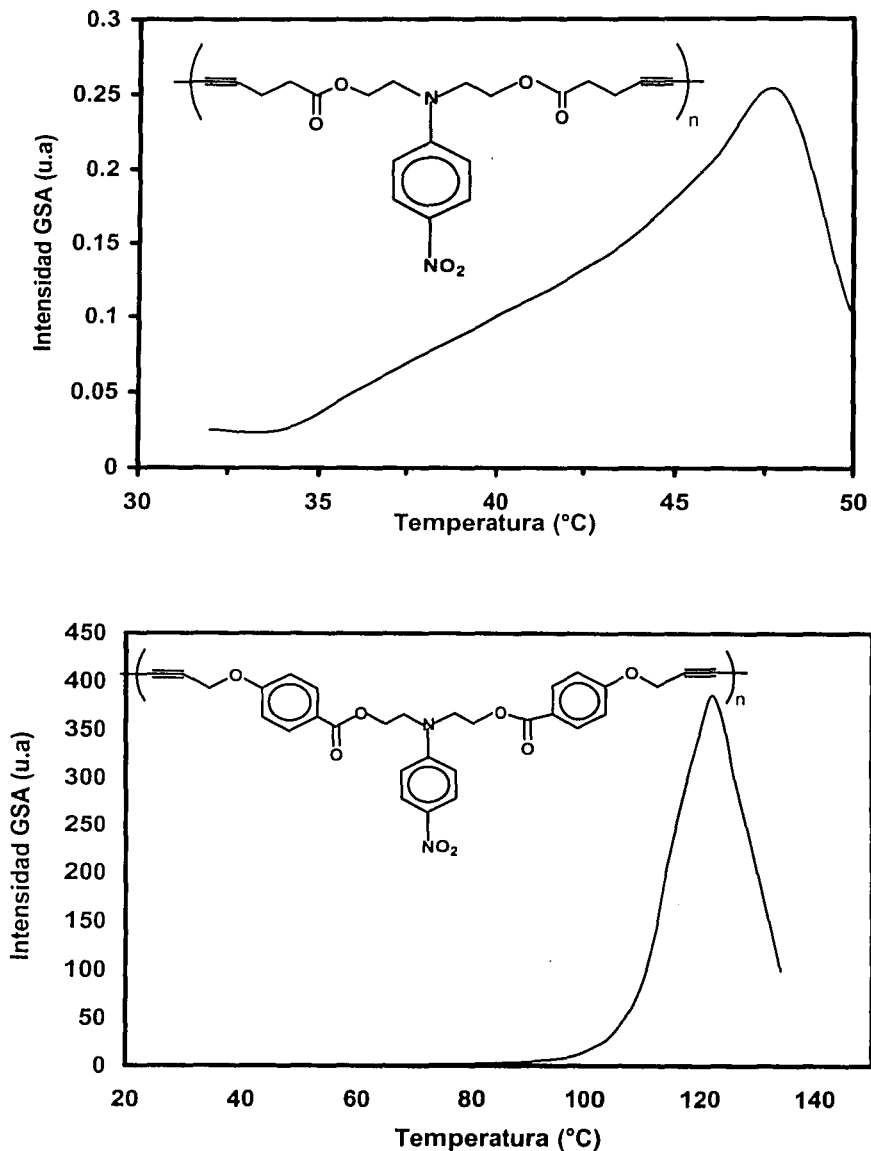


GRAFICO 15. Ejemplos de la determinación *in situ* de la temperatura óptima durante el proceso de orientación, mientras se monitorea la intensidad 2ω de los polímeros (con el mismo cromóforo) **P-PB** (gráfica superior) y **P-pB** (gráfica inferior).

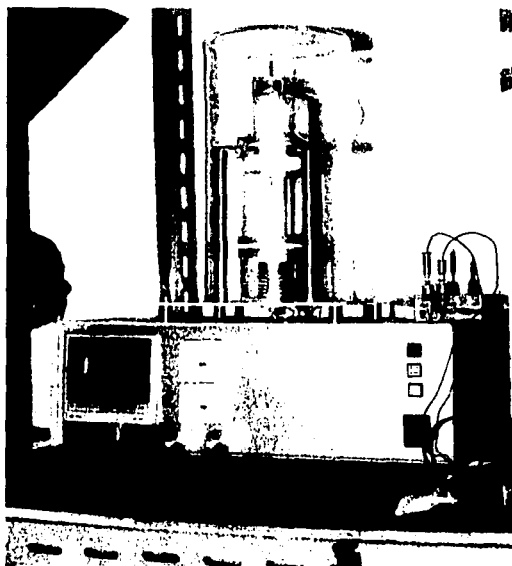
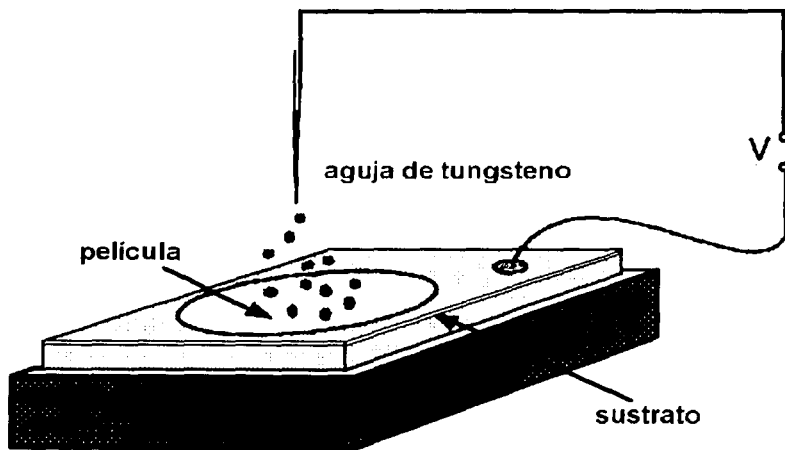
medida por DSC; pero una vez rebasada, la intensidad de la señal de segundo armónico comienza a decaer rápidamente, debido a que el campo ya no resulta lo suficientemente fuerte para vencer el efecto térmico y mantener a los cromóforos orientados. Esta temperatura fue específica para cada polímero y los resultados se muestran en la tabla IX.

El siguiente experimento, estribó en determinar el tiempo que la película podría soportar esa temperatura y la presencia del campo eléctrico, antes de que sufriera daño "dieléctrico" y la señal de máxima intensidad de generación del segundo armónico comenzara a desvanecerse. Para este propósito, se acopló de la manera ya descrita, otra película del mismo polímero, se administró la diferencia de voltaje y se comenzó el calentamiento hasta alcanzar la temperatura "óptima". En este punto la temperatura se mantuvo constante y, con el campo eléctrico presente, comenzó la cuenta del tiempo que le llevó a la máxima intensidad de la señal a 532 nm, que se monitoreaba desde el inicio, permanecer constante antes de que comenzara a decaer por el motivo mencionado. Los resultados se exhiben en la tabla IX.

IV. Orientación de las películas.

Una vez especificados el tiempo y temperatura óptimos de generación de segundo armónico, el siguiente paso residió precisamente en consumir el proceso de orientación de las películas poliméricas, utilizando los mismo parámetros obtenidos y utilizados en los experimentos *in situ*, en el equipo adecuado de descarga corona (figura 20). Los componentes más importantes de éste fueron el electrodo "tierra"(-), que no era más que una placa conductora y a la vez de calentamiento controlado sobre la cual se adhería el sustrato que contenía a la película (con la pasta conductora de plata). La posición de la aguja de tungsteno (+) era normal a la superficie de la placa y se podía manipular para ajustarse a una distancia específica de la película. Un cilindro de vidrio asumía la función de aislante, puesto que encerraba todos los componentes mencionados; en tanto que los controladores de temperatura y voltaje estaban expuestos (externos) para su manejo.

Continuando con la metodología de orientación, una de las tres películas vírgenes, previamente caracterizada, se adhirió entonces al electrodo (-); la aguja se ajustó a una distancia de 1 cm de la superficie de la película y, acto seguido, se colocaría el cilindro aislante. Se comenzaban el programa de calentamiento y la generación del campo eléctri-



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 20. Representación esquemática (arriba) y real (abajo) del equipo de descarga corona utilizado para la orientación de películas.

co de 5 KV. El calentamiento gradual se dispuso para alcanzar y mantener la temperatura "óptima" por el tiempo "óptimo", acorde a cada polímero. Una vez logradas estas condiciones, se comenzaba con el programa de enfriamiento hasta temperatura ambiente, con el campo eléctrico aún presente. Este último proceso consumía entre 4-8 hs, puesto que mucho dependía de la temperatura máxima (óptima) y de las condiciones ambientales, que en ese entonces no eran nada favorables.

Inmediato al proceso de orientación, el equipo laser ensamblado para los experimentos de huellas de Maker, debería estar listo para las evaluaciones de los coeficientes NL de segundo orden.

V. Medición de los coeficiente NL de segundo orden de películas orientadas.

METODO DE HUELLAS DE MAKER

A grandes rasgos, el método de Huellas de Maker consiste en registrar la variación (huellas) de la intensidad de la señal p-polarizada del segundo armónico que se genera por rotar una película polimérica orientada, depositada sobre un sustrato y montada verticalmente a la dirección del laser incidente p-, s- polarizado (paralelo o perpendicular al eje de rotación z de la película, respectivamente). El efecto de girar la película alrededor de un eje produce una variación del ángulo de incidencia entre la película y el haz incidente y por consecuencia, una variación de la intensidad GSA. La luz incidente es generada de un laser de una longitud de onda fundamental de **1064 nm**. A salir de la película, el haz pasa a través de un filtro IR tal que únicamente luz a 532 nm (2ω) continúa al sistema de detección. El haz se hace pasar a través de un segundo polarizador-p y la luz de generación del segundo armónico emergente continúa hacia un monocromador y, posteriormente, hacia un fotomultiplicador. Las huellas (gráfico de intensidad de 2ω vs. ángulo de incidencia θ , gráficos 16a y 16b) se comparan con las de un cristal de referencia, generalmente cuarzo ($d_{11} = 1.1 \times 10^{-9}$ ues o 0.4 pm/V) bajo las mismas condiciones de medición y cuya luz 2ω es igualmente polarizada, filtrada y analizada. Finalmente, todos los datos necesarios (índices de refracción, espesor, condiciones de orientación, etc.) se computan para obtener los coeficientes NL para cada polímero.

El equipo láser (y sus especificaciones), proporcionado para tal propósito fue:

- **Nd-YAG, Q-switched,**
- Amplitud de pulso de **8 ps,**
- Velocidad de repetición de **10 Hz,**
- **2J** como máxima energía por pulso
- Una longitud de onda fundamental de **1064 nm** (infrarrojo),

La generación del segundo armónico se detectó a **532 nm** (verde). Las partes elementales para poder realizar la medición de intensidad de 2ω , adicionales a la fuente laser son: filtros de luz a 1064 y 532 nm, un prisma para dirigir la dirección del haz, polarizadores p- o s-, lupas para concentrar la luz a un diámetro de **500 μm** , portamuestras con mecanismo de rotación, un detector, un fotomultiplicador (Máximo 7 KV), un boxcar promediador y graficador de la señal a 532 nm (figura 21).

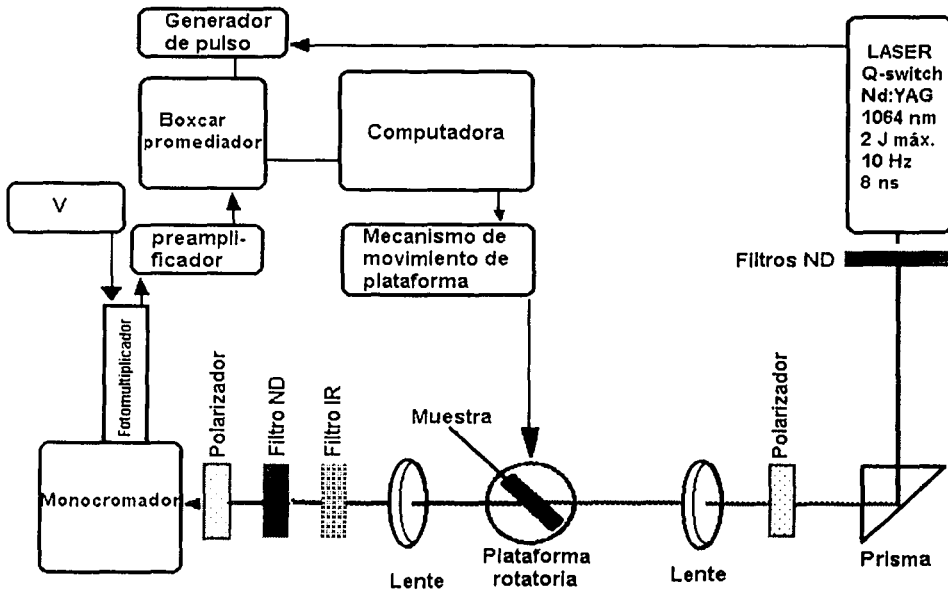


FIGURA 21. Diagrama del equipo láser y aditamentos utilizado para el estudio de Huellas de Maker

En experimentos separados para la misma película, el haz láser incidente se polarizó en una de sus componentes, **p** o **s**, y lo que se detectaba era luz verde (532 nm) **p**-polarizada. El análisis de las huellas de cada uno de estos diseños experimentales, dieron lugar a los parámetros d_{33} y d_{31} , (tabla IX), respectivamente.

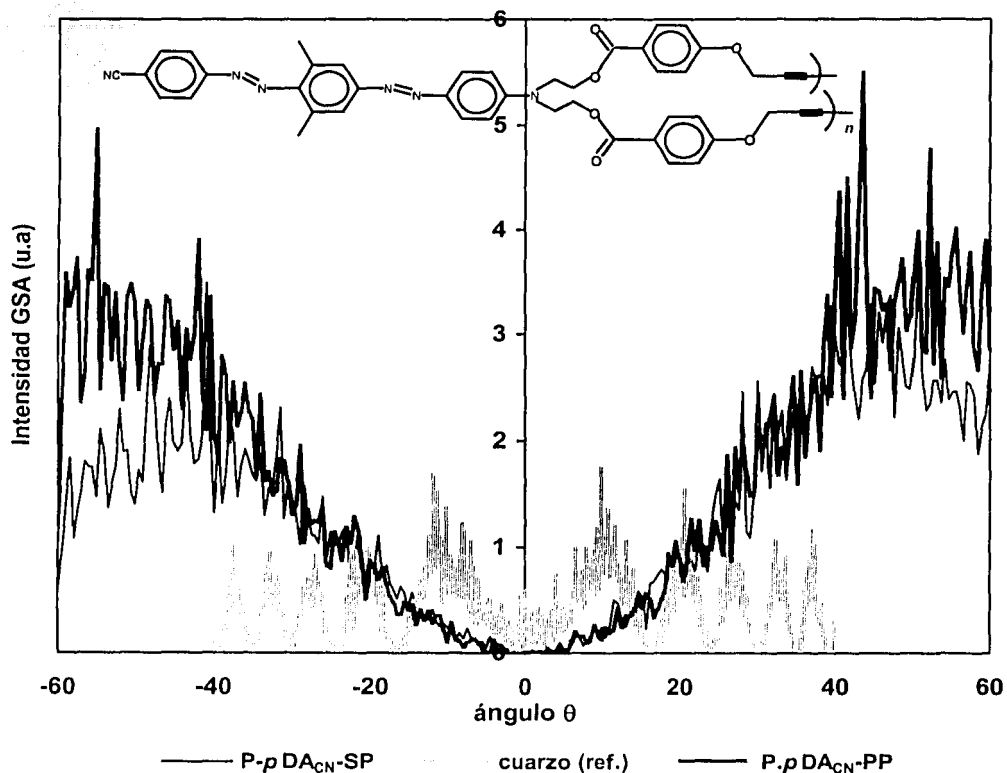


GRAFICO 16a. Empalme de tres gráficas típicas de un experimento de Huellas de Maker para el polímero **P-*p*DA_{CN}** y la referencia (cristal de cuarzo) La abreviación **PP** posterior a la del polímero, se refieren al experimento en el que la luz incidente y la luz detectada (GSA) fueron **p**-polarizadas; así mismo **SP** hacen alusión al experimento en el que la luz incidente fue **s**-polarizada y la luz 2ω detectada **p**-polarizada. El diseño experimental para la referencia de cuarzo para todo los polímeros fue **SS** (luz incidente y luz GSA detectada, ambas **s**-polarizadas).

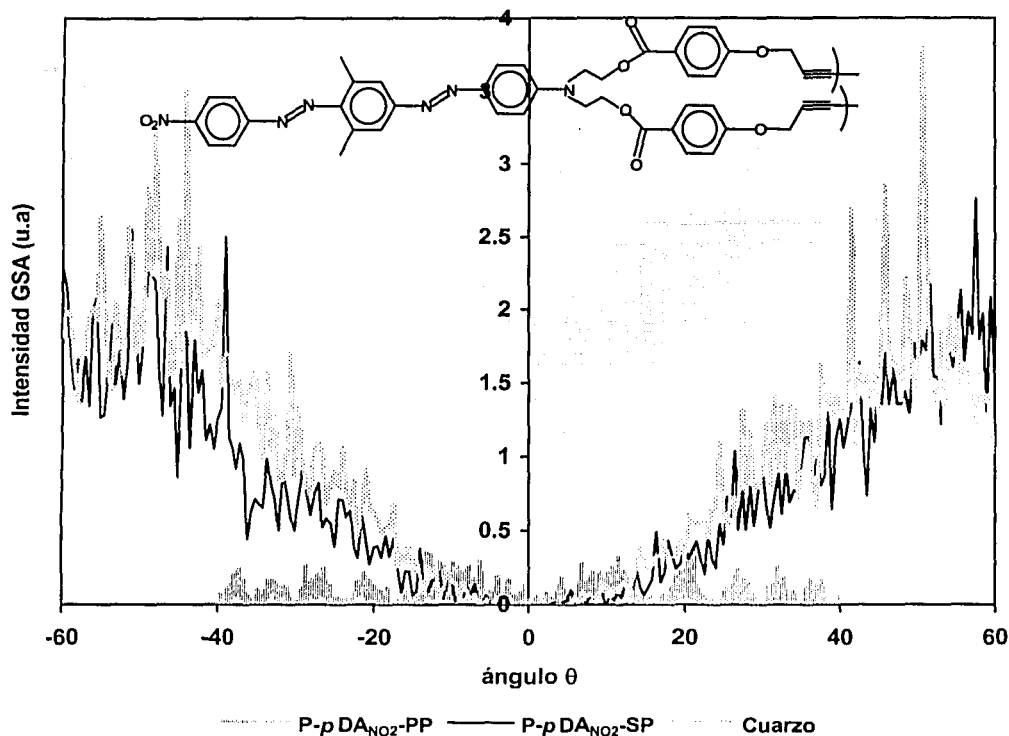


GRAFICO 16b. Empalme de tres gráficas típicas de un experimento de Huellas de Maker para el polímero $P\text{-}p\text{DA}_{\text{NO}_2}$ y la referencia (cristal de cuarzo). La abreviación **PP** posterior a la del polímero, se refieren al experimento en el que la luz incidente y la luz detectada (GSA) fueron **p**-polarizadas; así mismo **SP** hacen alusión al experimento en el que la luz incidente fue **s**-polarizada y la luz 2ω detectada **p**-polarizada. El diseño experimental para la referencia de cuarzo para todo los polímeros fue **SS** (luz incidente y luz GSA detectada, ambas **s**-polarizadas).

El parámetro d_{33} siempre es mayor que el d_{31} ($d_{33} = 3 d_{31}$). En los casos en que se cumplió esa relación de coeficientes, también se calculó el parámetro de orden **S**, que es un parámetro importante puesto que relaciona que tan paralelamente están orientados los cromóforos con respecto al campo externo aplicado. Entre más paralela sea la orientación, mayor actividad de GSA se observa. Un valor de **S** = 0 significa que no hay orientación alguna de los cromóforos en una misma dirección; mientras que un valor de **S**

= 1, significa que los cromóforos están perfectamente alineados con el campo eléctrico. El hecho de que se obtenga una relación de $d_{33}/d_{31} < 1/3$ se atribuye a que alguno de los datos computados no es adecuado (índice de refracción, espesor o el coeficiente de extinción). Generalmente cuando las películas son demasiado delgadas (décimas de micrómetros) el porcentaje de error en las caracterizaciones es mayor que para películas del orden de 2-5 μm .

Los índices de refracción de los polímeros, mostrados en la tabla IX, son de magnitudes mayores al índice de refracción del sustrato (vidrio) cuyo valor, a 532 nm, es de 1.5254. Esto era deseable puesto que, como posibles componentes de fibras ópticas, por ejemplo, se requiere que el centro o corazón de la fibra, a través del cual viaja la información, posea un índice de refracción mayor al de la capa próxima superior o externa, generalmente a base de silicio. Los índices de refracción de cada familia de polímeros, se evaluaron a una longitud de onda mayor a la delimitada por la ventana de absorción. Es decir, a una longitud de onda a la que el material no presentaría ninguna absorción de luz. Para los compuestos de la primera familia (derivada de 4-nitrobenzoceno) 532 nm fue la longitud de onda utilizada para evaluar sus índice de refracción; en tanto que, para la familias de los polímeros conformados con los compuestos azo(nitro y ciano)-y di-azo(nitro y ciano)-benzoceno, se usaron longitudes de onda a 633 y 780 nm, respectivamente.

V.I. Coeficientes NL de segundo orden:

Como puede advertirse en la tabla IX, no todos los polímeros pudieron ser evaluados, a pesar de que se enviaron a medición con tiempo más que suficiente para que nos consiguieran dar los resultados dentro de una fecha límite acordada. Desafortunadamente, esta situación quedó fuera de nuestro alcance y no pudimos seguir esperando más tiempo para incluirlos en este trabajo. No obstante, los valores tabulados de los coeficientes de segundo orden, fueron más que suficientes para generar un buen análisis de resultados que nos guió a deducciones y conclusiones interesantes y apropiadas del trabajo.

Los comentarios que se generaron de la tabla IX derivan de que algunos de los resultados preliminares acerca de los valores de los coeficientes d_{ij} , no fueron los

predichos inicialmente (discutidos en propiedades **NL** de los cromóforos y de propiedades de polímeros) y resultaron más bien inesperados: Según tales predicciones, los valores más altos de los coeficientes se los atribuíamos a los polímeros de tipo pentinoico **P-P** (por mayor porcentaje de unidades monoméricas y T_g 's relativamente altas); sin embargo, resultaron presentar los coeficientes más bajos. Los valores más altos fueron para la fami-

TABLA IX. Propiedades **ONL** de segundo orden

POLIMERO	Espesor de Películas (μm)	Indice de refracción ⁱ	$T_{\text{orientación}}$ '' ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\text{orientación}}$ ''' (min)	Coeficientes NLO^{iv} (pm/V)		d_{33}/d_{31}	S^{v}
					d_{31}	d_{33}		
P-PB	0.64	1.6865 ^a	48 (30)	10	-	-	-	-
P-mB								
P-pB	2.05	1.6594 ^a	122 (103)	40	7	18	2.6	-
P-PA _{NO2}								
P-mA _{NO2}								
P-pA _{NO2}	0.68	1.8058 ^b	113 (106)	20	32	224	7.0	0.61
P-PA _{CN}								
P-mA _{CN}	1.51	1.7328 ^b	69 (50)	30	11	39	3.5	0.46
P-pA _{CN}	0.78	1.7382 ^b	121 (110)	25	21	100	4.8	0.59
P-PDA _{NO2}								
P-mDA _{NO2}								
P-pDA _{NO2}	0.2	1.8837 ^c	138 (122)	18	118	350	2.9	-
P-PDA _{CN}	0.66	1.7391 ^c	85 (63)	30	0.7	2	2.9	-
P-mDA _{CN}								
P-pDA _{CN}	1.0	1.7224 ^c	127 (120)	30	2	12	6.0	0.54

ⁱ Determinados por la técnica de acoplamiento de prisma.

^a Determinado a 532 nm

^b Evaluado a 633 nm

^c Medido a 780 nm

ⁱⁱ Temperatura óptima, determinada durante los experimentos *in situ*. La temperatura entre paréntesis, es la T_g determinada por DSC.

ⁱⁱⁱ Tiempo de orientación, obtenido de los experimentos *in situ*.

^{iv} Evaluados inmediatamente al proceso de orientación en cual se aplicó un campo eléctrico de 5KV, generado por descarga corona.

^v Parámetro de orden estimado de la relación d_{33}/d_{31}

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

lia de polímeros de tipo *p*-propargiloxibenzoicos **P-p**; mientras que el del único polímero *m*-propargilbenzoico evaluado, **P-m2A**, mostró un valor muy bajo de sus coeficientes **NL**, comparados a los de su isómero **P-p2A**.

Esos resultados destacan la importancia que aporta la cadena principal a las respuestas no lineales: Cadenas flexibles, como la de tipo pentinoico, reflejaron su influencia en valores muy pobres de actividad de GSA y, por consecuencia, en valores bajos de los coeficientes. De hecho, los coeficientes del polímero **P-PB** ni siquiera pudieron medirse inmediatamente después de la orientación, por el simple hecho de que posee una T_g igual a la temperatura ambiente, ocasionando que, al momento de retirar el campo eléctrico orientador, los cromóforos instantáneamente se relajan y la película pierde su actividad óptica. Esto no se observó para su análogo, el polímero **P-pB**, cuyas propiedades térmicas y tipo de cadena principal, permitieron mantener orientados a los cromóforos. La actividad óptica de este polímero no fue muy alta, pero también es consecuencia de que el cromóforo no posea buenas propiedades intrínsecas no lineales.

Las cadenas de los polímeros isómeros *m*- y *p*-propargiloxibenzoicos, tienen el mismo grado de flexibilidad, puesto que constan de los mismos grupos funcionales; sin embargo, la porción *p*-propargiloxibenzoico es más lineal y menos voluminosa con respecto a la estructura de su isómero *m*-propargiloxibenzoico, lo que pudiera ser la clave para que los cromóforos adquieran una orientación mucho más favorecida en el primer caso que en el segundo, expresándose este hecho en los valores más altos de los coeficientes **NL** para la familia de polímeros **P-p**-propargiloxibenzoicos. Esto se pudo confirmar con el par de polímeros isómeros **P-mA_{CN}** y **P-pA_{CN}**, que contienen el mismo cromóforo pero muestran una gran diferencia entre sus respectivos coeficientes de segundo orden.

Otra medida que apoya el enunciado de que los cromóforos adquieren un grado de orientación mayor en los polímeros **P-p**, es precisamente el parámetro de orden, que, para el mismo par de polímeros mencionados arriba, el parámetro es mayor para el polímero **P-pA_{CN}** bajo exactamente las mismas condiciones de preparación, orientación, medición, mismo cromóforo y porcentaje, mismo grado de flexibilidad de la cadena principal; las 2 incompatibilidades más evidentes fueron la temperatura de orientación (diferentes T_g 's) y la linealidad (y volumen) de los segmentos propargiloxibenzoicos de la

cadena principal. Continuando con el tema del parámetro de orden, los valores que se exhiben son los más altos logrados en un polímero orientado. Los valores comúnmente publicados están en el rango de 0.1-0.3, entre tanto, los de nuestros polímeros son mayores a 0.45. Desafortunadamente los parámetros de orden obtenidos corresponden a los polímeros *p*-propargiloxibenzoicos y no contamos con los de otra familia, adicionales al del polímero **P-*p*A_{CN}**, como para realizar alguna conclusión definitiva acerca del desempeño de la cadena principal en el grado de orientación. Sin embargo, existe una evidencia que no se había mencionado con anterioridad: Al iniciar los experimentos *in situ*, nos percatamos de que, aún a temperatura ambiente y en ausencia de campo eléctrico, los polímeros *p*-propargiloxibenzoicos emitían una señal a 532 nm relativamente intensa, capaz de percibirse incluso físicamente. Por un momento se pensó en algún posible error cometido en el montaje, pero al repetir los experimentos nos dimos cuenta de que sólo sucedía con esa familia. Al comenzar el proceso de calentamiento y aplicación del campo eléctrico, la señal desaparecía gradualmente conforme aumentaba la temperatura, y comenzaba nuevamente a manifestarse a la T_g del polímero; obviamente la intensidad a las condiciones óptimas, fue mucho mayor que la detectada al inicio. Este evento solo puede concebirse si las películas poseyeran, inherentemente, un cierto grado de orientación de los cromóforos; lo que nos hace pensar que el grupo *p*-propargiloxibenzoico es ideal para lograr una cadena principal lineal a partir de la cual los cromóforos cuelgan apuntando preferentemente en sola dirección.

Con el propósito de dejar más claro lo anterior, se realizaron cálculos de mecánica molecular para modelar, de un fragmento modelo de los polímeros **P-*m*- y *p*-A_{NO₂}**, lo que sería el confórmero más estable (figura 22). Como puede apreciarse de estas estructuras, efectivamente los segmentos isómeros de acetileno, participan de manera muy diferente en lo referente a la "forma" de la cadena principal y a la distribución de los grupos colgantes. Se puede visualizar un segmento "extendido" de cadena principal para el bloque *p*-propargiloxibenzoico, cuyo patrón indudablemente se repite a lo largo de todo el polímero; mientras que para el segmento isómero-*meta*, se nota más una tendencia a formas "pliegues" o distorsiones azarosas que lo alejan de la linealidad en los puntos de más alto grado de libertad de rotación, que los etilenos del cromóforo. Esto ocasionaría que el acomodo de los cromóforos y, por consecuencia, el grado de orientación de los enlaces, estén supeditados a la dirección y grado de giro preferido de esos enlaces; así

¹ Moléculas modelo optimizadas a nivel HF/6-31G

como lo estén también a la relación espacial de las partes que se ven modificadas por tales movimientos. Obviamente no hay una dirección preferente de colocación de los cromóforos, ni una relación espacial adecuada entre ellos como para generar una respuesta óptica **NL** de segundo orden en ausencia de ayuda externa (campo eléctrico)

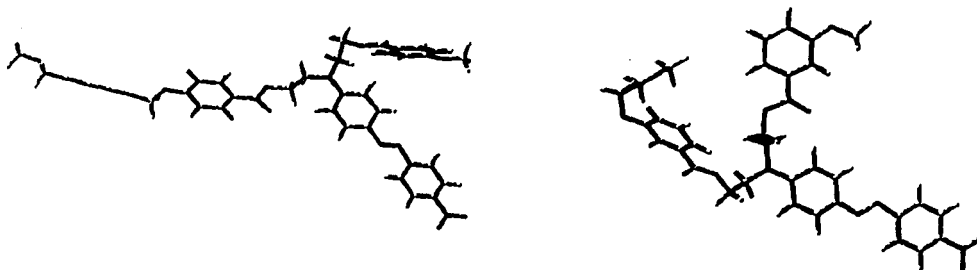


FIGURA 22. Estructuras simuladas que representan a los conformeros más estables de las unidades monoméricas de los polímeros isómero a) **P-pA_{NO2}** y b) **P-m-A_{NO2}**.

Esas elucidaciones también son válidas para esclarecer el por qué los polímeros **P-pA_{NO2}** y **P-pDA_{NO2}** tienen un coeficiente d_{33} considerablemente alto, en comparación con polímeros similares constituidos por los mismos cromóforos, estudiados y divulgados por otros investigadores. Muy pocos son los trabajos publicados en donde el coeficiente sea al menos de **200 pm/V**; cuando el ideal para posibles aplicaciones en o como dispositivos, es que sea precisamente igual o mayor a ese valor. Valores grandes solo se han logrado utilizando cromóforos con muy altas propiedades **NL** (con hiperpolarizabilidades del orden de $500-1000 \times 10^{-30}$ ues) y en cristales orgánicos.

A la fecha, se nos ha informado que esos polímeros (después de prácticamente 2 años de haber sido orientados), no han perdido su actividad óptica o, al menos, no considerablemente. En este aspecto, también hizo falta estudiar más a fondo el fenómeno de relajación y pérdida de la orientación de los cromóforos; sin embargo, nos queda la certeza de que las películas son muy estables a la temperatura ambiente (20-30°C) y, pese a que la relajación se esté presentando, la orientación inherente va a perdurar indefinidamente en condiciones ambientales, y permanentemente mostrarán actividad óptica **NL**.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

⇒ Se sintetizaron y caracterizaron **15 polímeros con grupos diacetilenos** en sus cadenas principales, y funcionalizados con cadenas laterales de derivados nitrobenzono, azo- y diazo- benzono. La reacción de **acoplamiento oxidativo** resultó muy productiva, puesto que permitió obtenerlos con rendimientos de polimerización mayores al 94%. Los monómeros bifuncionales y los bloques químicos para generarlos, también se sintetizaron utilizando reacciones conocidas y versátiles con rendimientos variables que dependieron del número de reacciones requeridas para llegar a ellos (52-84%).

⇒ La **caracterización** espectroscópica (IR y RMN de protón y carbono 13) fue trascendental en la confirmación de las estructuras químicas de los compuestos diseñados y, en algunos casos particulares, también fungió como herramienta para evaluar la pureza, especialmente de los monómeros.

⇒ Asimismo, se estudió la influencia de las **componentes estructurales** en cada una de las propiedades evaluadas a los polímeros: propiedades térmicas, de absorción, de procesabilidad y de óptica no lineal. Dichos componentes hacen referencia a: *i)* los tres diferentes segmentos de acetileno, que finalmente forman parte de la cadena principal: δ -pentinoico, *m*- y *p*-propargiloxibenzoico, *ii)* los cromóforos de diferente longitud: nitrobenzono y los derivados de azo- y di-azobenzono; estos últimos con diferente grupo aceptor: nitro o ciano

⇒ En cuanto a las **propiedades de absorción** de los polímeros, el parámetro de longitud de onda máxima de absorción en el visible, presentó características muy representativas del cromóforo constituyente; en tanto que las pequeñas absorciones en el ultravioleta, tuvieron influencia, primordialmente, de las partes aromáticas y acetilénicas individuales ubicadas en la cadena principal. De esto se resume que: *i)* los polímeros de un mismo bloque (independiente del segmento acetileno) muestran prácticamente las mismas propiedades de absorción en el visible; *ii)* los polímeros con absorciones a longitudes de onda mayores (mayores a 460 nm), están conformados por los compuestos di-azobenzono, el más largo de los cromóforos; *iii)* aquellos con absorciones de longitudes

de onda máxima en la región más cercana al ultravioleta (328 nm), contienen al grupo nitrobenzeno, considerado como el más corto de ellos. A su vez, un mismo grupo de cromóforos, específicamente para los de tipo azo- y di-azobenceno, manifestaron una diferencia en la longitud de onda máxima (alrededor de 12 nm) que dependió del grupo aceptor de electrones de su estructura: el grupo *nitro* produjo un mayor desplazamiento que el grupo *nitrilo* para el mismo tipo de cromóforo.

⇒ Las **propiedades térmicas** de los polímeros, contrario a las propiedades de absorción, se vieron fuertemente influidas por la cadena principal. El segmento δ -pentinoico, a pesar de ser flexible y con gran libertad de rotación, rindió polímeros con T_g 's más altas de lo esperadas ($> 90^\circ\text{C}$, de la misma magnitud que los polímeros constituidos por el segmento aromático *p*-propargiloxibenzoico). Este comportamiento se explicaría con base en un empaquetamiento más estrecho con relación a los segmentos aromáticos, hecho que se confirmaría al observar que esos polímeros poseían un alto grado de sensibilidad hacia la luz del día, generando polímeros reticulados en cuestión de horas. Los polímeros con el segmento *m*-propargiloxibenzoico, mostraron las T_g 's más bajas de todos debido al tipo de sustitución del anillo aromático, el cual originaría una estructura voluminosa y sin forma regular. Estas particularidades descritas para los bloques acetilénicos, también se reflejarían en las propiedades ópticas no lineales que a continuación se comentan.

⇒ A algunos de los polímeros se les indujo la **propiedad óptica no lineal de segundo orden**, utilizando la estrategia de orientación por un campo eléctrico externo, a una temperatura específica y cercana a las correspondientes temperaturas de transición vítrea. Los polímeros, una vez procesados a películas de espesores de entre 0.2 a 2 μm y sometidos a los experimentos *in situ* para conseguir las condiciones óptimas de orientación por descarga corona (+) (5 KV), se expusieron al experimento de Huellas de Maker con la finalidad de evaluar sus **coeficientes NL de segundo orden**. Para ello, se utilizó un dispositivo laser de Nd-YAG, de longitud de onda fundamental de 1064 nm (IR) con polarizaciones-*p* y -*s*, y un cristal de cuarzo como referencia ($d_{11} = 0.4 \text{ pm/V}$) de las intensidades de generación del segundo armónico, a 532 nm (verde).

⇒ Todos los polímeros poseyeron una **alta cantidad de cromóforo**, mayor al 40% en peso, inherente del diseño de síntesis: Por cada monómero se introdujo un cromóforo y, a pesar de que las viscosidades inherentes (0.4-0.8 dL/g) nos indicaron un peso molecular

medio, nuestros polímeros no solo mostraron buenas propiedades de procesamiento y solubilidad, sino que la calidad óptica de las películas fue excelente aún a espesores del orden de 1-2 μm .

⇒ El análisis de los resultados anteriores destaca que, adicional a la concentración y a las propiedades **NL** de los cromóforos, la **naturaleza de la cadena principal** fue preponderante en las propiedades ópticas **NL** de segundo orden, a un grado tal que, se considera el punto clave de la gran diferencia advertida entre los valores de los coeficientes **NL** de los polímeros de un bloque (mismo cromóforo con diferente segmento de acetileno). Las **propiedades no lineales** de segundo orden de los cromóforos individuales, que fueron calculadas teóricamente por el método semiempírico de dos niveles, resultarían de utilidad sólo para predecir que, los cromóforos azo- y diazobenceno con el grupo nitro como aceptor de electrones, brindarían una actividad óptica no lineal mayor que aquellos conformados por el grupo ciano; mientras que el compuesto nitrobenceno, resultaría prácticamente inútil como molécula ópticamente activa.

⇒ Todos los polímeros derivados del segmento acetilénico **p-propargiloxibenzoico**, no solo presentaron los mayores coeficientes de segundo orden, sino que también mostraron una cierta orientación inherente de los cromóforos sin influencia de campos eléctricos externos, hecho que se manifestaría por la emisión de luz verde al inicio de cada experimento *in situ*. Adjunto esta evidencia, también el parámetro de orden revelado de los polímeros llamó la atención, puesto que resultó de grandes magnitudes (>0.4) en comparación con los cotidianamente publicados (< 0.2). Apoyados en estos hechos, observables y medibles, así como en las simulaciones de los confórmeros más estables, se concluye que el segmento **p-propargiloxibenzoico** brinda una cadena polimérica "extendida" más que eficaz y adecuada para que los cromóforos gocen de un arreglo favorable, tal que permite a los polímeros generar respuestas **NL** de generación de segundo armónico de una manera muy eficiente.

⇒ Las cadenas poliméricas constituidas por el segmento isómero **m-propargiloxibenzoico**, voluminosas y propensas a formar pliegues o dobleces, no admitirían un arreglo favorable para las moléculas ópticamente activas; mientras que aquellos polímeros derivados del segmento **δ -pentinoico**, a pesar de presentar propiedades térmicas muy semejantes a las del grupo **p-propargiloxibenzoico**, rendirían los coeficientes

NL menores de todos y la explicación radica en que ese segmento es el más flexible, concediendo mayor grado de libertad de a la cadena principal y una distribución completamente aleatoria de los cromóforos.

⇒ Por otro lado, el hecho de que los polímeros hayan mostrado una diferencia de aproximadamente 20°C entre sus temperaturas de transición vítrea (T_g) y entrecruzamiento, no permitió que se llevara a cabo, simultáneo al proceso de orientación, la *reticulación térmica* de las unidades de diacetileno que se había previsto como un evento factible para generar películas orientadas y reticuladas más estables. No obstante, como una **posibilidad futura** para lograr ese propósito, se estudió cualitativamente la reacción fotoquímica de algunas películas, las cuales se sometieron a irradiación ultravioleta a la temperatura y tiempo de orientación apropiadas. La reacción de reticulación se comprobó por la insolubilidad de las películas irradiadas en disolventes en los que solían serlo y, aunque mantuvieron la calidad óptica, sus espectros UV/vis denunciaron un ligero efecto de "fotoblanqueado" como consecuencia de la foto descomposición de las unidades de cromóforo. Sin embargo, como **estudio a futuro** hemos establecido el obtener los parámetros óptimos de irradiación, antes de que sucedan eventos secundarios no deseables. Si fuera posible llevar a cabo el entrecruzamiento fotoquímico de las unidades de diacetileno de la cadena principal a la par con la orientación, se generarían polímeros con la estabilidad orientacional y térmica, deseables desde hace por lo menos dos décadas.

⇒ Los polímeros poli- $\{p\text{-}(\text{hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi})\text{-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}\}$, **P-pA_{NO2}** y Poli- $\{p\text{-}(\text{hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi})\text{-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dime-til-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno]}\}$, **P-pDA_{NO2}**, con coeficientes $d_{33} = 224$ y 350 pm/V, respectivamente, han captado la atención de algunas industrias japonesas dedicadas a la investigación fabricación y de dispositivos de óptica NL, no solo por los altos valores de sus coeficientes; sino también por la calidad de las películas que se obtienen de ellos. Han sido propuestos para estudiarse y definir en que tipo de aplicación tecnológica podrían ser útiles para finalmente probarse como o en dispositivos adecuados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 8

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CAPITULO 8**DESARROLLO EXPERIMENTAL****REACTIVOS, DISOLVENTES Y MATERIAL**

Varios de los reactivos y disolventes se utilizaron como se recibieron. Otros, se trataron según se requirió:

Cloruro de metileno. Utilizado en las reacciones condensación y cloración de ácidos carboxílicos, se destiló y conservó anhidro, en presencia de hidruro de calcio.

Trietilamina. Requerida en las reacciones de esterificación, fue secada y conservada de la misma manera que el cloruro de metileno.

Las especificaciones de las placas o sustratos de vidrio utilizadas para depositar las películas de polímero, son las siguientes: vidrio "soda lime" (portaobjetos) de 2 x 6 x 0.05 cm. Índice de refracción a 532 nm = 1.50

Estas placas fueron cortadas en tamaños de 2x3 cm; posteriormente se sometieron a un proceso de limpieza antes de su uso y para el cual se utilizaron equipos de ultrasonido con diferentes disolventes: primero agua destilada, después metanol y finalmente acetona, 15 min. por cada disolvente. Finalmente, se secaron a vacío dentro de un desecador, a temperatura ambiente por 3-4 hs.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TECNICAS Y EQUIPO DE CARACTERIZACION

Las técnicas que fueron de apoyo para caracterizar nuestros productos (cromóforos y películas poliméricas), son las siguientes:

- ① **Espectroscopia IR.** Se utilizó un espectrómetro FT-IR, Nicolet 510p. Las mediciones se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).
- ② **Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono-13.** Se emplearon dos espectro-metros Varian a 200 y 300 MHz y un Espectrómetro Bruker a 400 MHz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las mediciones se realizaron en el Instituto de Química y el Instituto de investigaciones en materiales, respectivamente.
- ③ **Espectroscopia Uv/vis:** Con la finalidad de conseguir las propiedades cualitativas de absorción de cromóforos, monómeros y polímeros, se utilizó un espectrómetro Uv/vis UNICAM UV 300. (IIM).
- ④ **Análisis elemental.** Pruebas realizadas a los monómeros por "Desert Analytics" en Tucson, Arizona.
- ⑤ **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).** Técnica utilizada para evaluar las propiedades térmicas (T_g y T de entrecruzamiento) de los polímeros, bajo condiciones experimentales de atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$ y en un intervalo de temperatura de $25 - 250^\circ\text{C}$. Los análisis se realizaron en el IIM, utilizando un módulo DSC-7, Perkin Elmer y un módulo DSC DuPont 2100.
- ⑥ **Análisis termogravimétrico (TGA).** Técnica empleada para medir la temperatura a la que los polímeros pierden el 5% de su peso y comienzan los procesos de descomposición térmica. Se usaron las mismas condiciones experimentales

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

establecidas para la técnica DSC, pero a un intervalo de temperatura de 25-600°C. Para ello se utilizó un módulo TGA Dupont 2100 (IIM).

- ⑦ **Métodos teóricos.** Los momentos dipolo e hiperpolarizabilidades de los cromóforos, se calcularon utilizando el método semiempírico PM3 del programa MOPAC. Estas evaluaciones las realizaron en la Universidad de Agricultura y Tecnologías de Tokio, Japón (TUAT).
- ⑧ **Spin-coating.** Técnica de apoyo en el procesamiento de los polímeros a películas delgadas sobre placas de vidrio; para lo cual se manipuló el equipo Spin-Coater H1-DX, Mikaza (TUAT).
- ⑨ **Índices de refracción:** Los índices de refracción a 532, 633 y 780 nm se realizaron por la técnica de "acoplamiento de prisma", utilizando el equipo "Prism coupler Metricon", modelo 2010. Con este equipo también fue posible medir un espesor de películas mayor a 0.5 μm . (TUAT).
- ⑩ **Mediciones del espesor de las películas:** Cuando el espesor de las películas fue menor de 0.5 μm , se utilizó un SLOAN DEKTAK II. (TUAT).
- ⑪ **Método de orientación de las películas poliméricas.** El alineamiento de las películas poliméricas se efectuó empleando una fuente de poder regulada de alto voltaje DC, modelo DHS 35K-3 (0.15-35 KV y 3mA), Kisui Electronics Corporation. La diferencia de voltaje aplicado para todas las películas fue de 5 KV y fue generada de una aguja de tungsteno de polaridad positiva (descarga corona) a una distancia de separación de las películas de 1 cm. La temperatura de orientación, específica para cada polímero, se realizó "adhiriendo" con una pasta electroconductora de plata, el sustrato de vidrio con la película de polímero, a la superficie de una plancha de calentamiento mediante, que a su vez funcionaba como electrodo tierra. (TUAT).

⑫ **Evaluación de los coeficientes no lineales de segundo orden.** Estas mediciones se perpetraron utilizando un equipo de luz laser SURELITE I 355/266, de Nd:YAG a 1064 nm de longitud de onda fundamental, que opera a ciclos de repetición de 10 Hz por duración de pulso de 8 ns y 2J como máxima energía por pulso. Las partes elementales para poder realizar la medición de intensidad de 2ω , adicionales a la fuente laser son: filtros de luz a 1064 y 532 nm, un prisma para dirigir la dirección del haz, polarizadores p- o s-, lupas para concentrar la luz a un diámetro de 500 μm , porta muestras con mecanismo de rotación, un detector, un fotomultiplicador (Máximo 7 KV), un boxcar promediador y graficador de la señal a 532 nm. (TUAT).

⑬ **Reticulación fotoquímica:** Para este estudio se utilizó una lámpara de mercurio de presión media de 450 W, distribuida por la compañía Ace Glass.

La nomenclatura empleada en la interpretación de señales en los espectros de RMN, es: δ , desplazamiento químico, en unidades de partes por millón (ppm). J, constante de acoplamiento, en unidades de Hertz (Hz). s, singulete. d, doblete. dd, doble de dobles. t, triplete. m, multiplete.

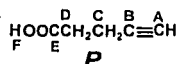
La simbología usada en la asignación de señales son para los fragmentos de acetileno:

- i. Letras mayúsculas para el fragmento δ -pentinoico
- ii. Letras minúsculas itálicas para el grupo *m*-propargiloxibenzoico
- iii. Letras minúsculas para el fragmento *p*-propargiloxibenzoico. Para los cromóforos se utiliza numeración cardinal. En el caso de los monómeros y polímeros, se respeta la misma simbología acorde a las partes constituyentes (fragmento de acetileno y cromóforo), y la estructura química, que se ajusta a una sola para cada pareja monómero/polímero, se desglosa en la sección de caracterización de polímeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I. SINTESIS DE LAS PORCIONES ACETILENICAS

I.1 Acido- δ -pentinoico, P: Este compuesto se adquirió comercialmente de ALDRICH, con una pureza del 98%. P.f. 56-58°C. IR (KBr): 3500-2400 (COO-H), 3280 (C-H), 2940 (-CH₂-), 2120 (C C), 1710 (C=O) cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHZ, CDCl₃): δ 2.0 (d, 1H, H^A), 2.1 (Samplo, 1H, H^F), 3.55 (m, 2H, H^C), 3.65 (m, 2H, H^D). ¹³C RMN: δ 14.06 (C^C), 33.21 (C^D), 69.27 (C^A), 82.07 (C^B), 178.32 (C^E) ppm.

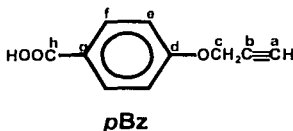


Para preparar el cloruro del ácido- δ -pentinoico, P-Cl, el reactivo comercial ácido- δ -pentinoico se hace reaccionar con 1.2 equivalentes molares de cloruro de oxalilo, en diclorometano como disolvente, durante 12 hs mínimo (reacción que se sigue por IR). Posteriormente se evapora el diclorometano y el cloruro de δ -pentinoico se destila a 80 C, obteniéndose como un líquido incoloro. Rendimiento: 83%. IR(CH₂Cl₂): 1790 (Cl-CO) cm⁻¹.

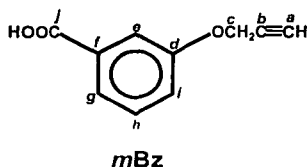
I.2. Acidos *m*- y *p*-propargiloxibenzoicos, mBz y pBz: 22.3 g (0.4 mol) de hidróxido de potasio se disuelven en 300 mL de metanol. Enseguida se adicionan, poco a poco y a temperatura ambiente (25-27°C), 25 g (0.181 mol) de ácido-*p*-hidroxibenzoico (o su isómero ácido-*m*-hidroxibenzoico) disueltos en un mínimo de metanol y posteriormente solo un equivalente molar (17.8 mL, 0.2 mol) de bromuro de propargilo. La reacción se deja en agitación durante 6 hs. El metanol se rotaevapora y el producto crudo sólido resultante, *p*(*m*)-propargiloxibenzoato de potasio, se disuelve en 500 mL de agua y se precipita acidificando con ácido clorhídrico, se lava varias veces con agua y se seca. El ácido *p*-propargiloxibenzoico se recristaliza de *n*-butanol para generar laminas brillantes color blanco, con un rendimiento global de 87%. P.f 212°C. IR (KBr): 3270 (C-H), 3200-2100 (COO-H), 2970 (-CH₂), 2120 (C C), 1690 (OC=O), 1600 (C=C_{arom}) cm⁻¹. ¹H RMN (400 MHz, DMF-d): δ 3.59 (t, J = 2.4 Hz, 1H, H^a), 4.97 (d, J = 2.4Hz, 2H, H^c), 7.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H^e), 8.01 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H^f) ppm. ¹³C RMN: δ 56.07 (C^c), 77.93 (C^a), 78.95 (C^b), 114.94 (C^e), 124.45 (C^g), 131.72 (C^f), 161.51 (C^d), 167.29 (C^h) ppm. Uv/vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{máx}}$ = 255 nm.

¹ Manual ALDRICH FTNMR de ¹³C y ¹H. Ed. I. 1993. 3c-525.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



El **ácido-*m*-propargiloxibenzoico** se recristaliza de tolueno para concebir agujas finas color blanco, con un *rendimiento global* de 88% y un **P.f.** de 140°C. **IR (KBr):** 3280 y 3274 (C-H), 3200-2200 (COO-H), 3080 (=C-H), 2670 (-CH₂), 2130 (C≡C), 1692 (OC=O), 1584 (C=C_{arom}). **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃):** δ 2.55 (t, J = 2.0 Hz, 1H, H^a), 4.76 (d, J = 2.0 Hz, 2H, H^c), 7.24 (dd, 1H, J = 2.4, 8.0 Hz, H^f), 7.41 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H^h), 7.71 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H^g), 7.77 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H^g) ppm. **¹³C RMN:** δ 56.22 (C^c), 76.20 (C^a), 78.22 (C^b), 115.91 (C^g), 121.45 (C^f), 123.77 (C^g), 129.85 (C^h), 130.88 (C^f), 157.76 (C^d), 172.10 (C^e) ppm. **Uv/vis (CHCl₃):** λ_{máx.} = 295 nm

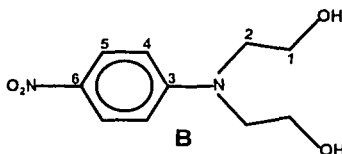


Finalmente, los ácidos isómeros *m*- y *p*-propargiloxibenzoicos se hacen reaccionar con 1.2 equivalentes molares de cloruro de oxalilo, en diclorometano seco, durante 24 hs. Después de rotaevaporar cuidadosamente hasta sequedad, se obtienen los **cloruros de ácido** correspondientes (***m*Cl** y ***p*Cl**) como sólidos de bajo punto de fusión (35-40°C), que se utilizan así para las reacciones de esterificación. **IR (CH₂Cl₂):** 1765 cm⁻¹.

II. SINTESIS DE LOS CROMÓFOROS

II.1. 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino-nitroanilina, B. 1). 10.0 g (0.071 mol) de 4-fluoro-nitrobenzoceno, 9.7 g (0.092 mol) de dietanolamina, 12.7 g (0.092 mol) de carbonato de potasio y utilizando 20 mL de dimetil sulfóxido como disolvente. La reacción se calienta a 60 C, por 12 hs (se sigue por ccf). El cromóforo se precipita en agua, se filtra, se seca y primero se recristaliza de agua; posteriormente de tolueno. *Rendimiento* 90% (14.4 g). **2)** 0.05 mol del compuesto 4-bromo- o 4-yodo-nitrobenzoceno se disuelven en *n*-butanol, se agregan 6.83 g (0.065 mol) de dietanolamina, 9.0 g (0.065 mol) de carbonato de potasio,

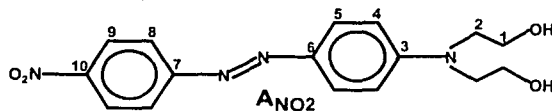
0.715 g (0.005 mol) de óxido cuproso y se calienta a reflujo por 12 hs. El *n*-butanol se evapora a presión reducida, el producto crudo se lava con agua varias veces, se filtra y se seca. El cromóforo **B** se recristaliza igualmente primero de agua y posteriormente de tolueno, para obtener agujas brillantes de color amarillo intenso. *Rendimiento*: cuando X = Br, 83.4% (9.4 g); cuando X = I, 87%.(9.8 g). *P.f.* 99-100 C. *IR (KBr)*: 3426 (O-H), 1604 (C=C_{arom.}), 1504 y 1336 (-NO₂) cm⁻¹. ¹H RMN (200 MHz, DMSO-d₆): δ 2.95 (s, 1H, H⁷), 4.0 (t, 1H, H²), 4.16 (t, 1H, H¹), 6.97 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁴), 8.18 (d, 1H, J = 9.3 Hz, H⁵) ppm. ¹³C RMN: δ 61.05 (C²), 70.01 (C¹), 114.53 (C⁴), 125.96 (C⁵), 141.71 (C⁶), 163.72 (C³) ppm. *Uv/Vis (CHCl₃)*: λ_{max} = 390 nm.



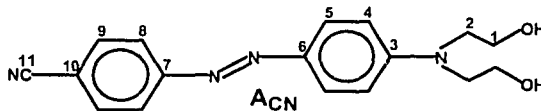
II.2. Síntesis de los cromóforos Azobenceno

II.2.a. 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenceno, A_{NO2}. *i) Preparación de sales de diazonio*: 6.2 g (0.045 mol) de 4-nitroanilina se mezclan con 50 mL de una solución acuosa que contiene 11.3 mL de HCl, a una temperatura de 0-5°C que se logra con un baño de hielo. Posteriormente se agregan lentamente 3.1 g (0.045 mol) de nitrito de sodio disuelto en un mínimo de agua, manteniendo la temperatura por debajo de 5°C. Una vez concluida la adición, se deja agitando 15 min., obteniendo de esta manera la sal de diazonio correspondiente. *ii) Obtención de colorantes*: La sal de diazonio se adiciona, en porciones de 0.5 mL e intervalos de 3 minutos a una solución acuosa, ligeramente ácida, que contiene 8.14 g (0.045 mol) de N,N-bis-2-hidroxietil fenilamina, dejando en agitación durante 8 hs después de dejar que la temperatura se eleve hasta alcanzar la temperatura ambiente (25-27°C). El producto se precipita por neutralización de la solución coloreada resultante, adicionando cuidadosamente hidróxido de amonio o, en su defecto, una solución acuosa saturada de carbonato o bicarbonato de sodio. Finalmente el precipitado color rojo-marrón se filtra, se lava varias veces con agua, se seca y se recristaliza de una mezcla butanol/tolueno (20:80% en volumen) o acetonitrilo para generar hojuelas brillantes color vino. *Rendimiento*, 83% (12.4 g). *P.f.* 201-203 C. *IR (KBr)*: 3271 (O-H), 2880 (-CH₂), 1600 (C=C_{arom.}). ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d): δ = 3.6 (s, 4H, H¹, H²), 6.9 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H⁴), 7.81 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁵), 7.92 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁶), 8.35 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁶) ppm. ¹³C-RMN: δ 53.35 (C²), 58.16 (C¹), 111.67 (C⁴), 122.43 (C⁵), 124.97

(C⁸), 126.03 (C⁹), 142.64 (C⁶), 146.73 (C¹⁰), 152.33 (C³), 156.27 (C⁷). **Uv/vis** (CHCl₃): λ_{max} = 464 nm.



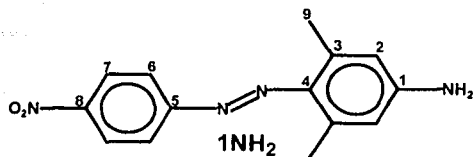
II.2.b. 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino-4'-cianoazobenceno A_{CN}: De manera similar al método descrito para la obtención del cromóforo A_{NO₂}, el cromóforo A_{CN} que contiene al ciano como grupo aceptor, se sintetiza a partir de 6g (0.05 mol) de 4-cianoanilina, 3.45 g (0.045 mol) de nitrito de sodio y 13 mL de HCl, en 60 mL de agua. El producto se recrystaliza de tolueno para dar agujas pequeñas de color anaranjado intenso. **Rendimiento**, 76.6% (11.9 g). **P.f.**: 167-168 C. **IR (KBr)**: 3420 (O-H), 2881 (CH₂), 2220 (C-N), 1595 (C=C_{arom.}) cm⁻¹. **¹H-RMN (300MHz, CDCl₃)**: δ 3.59 (s, 4H, H¹, H²), 6.88 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H⁴), 7.79 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁵), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H⁹), 7.95 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁸). **¹³C-NMR**: δ 53.29 (C²), 58.13 (C¹), 110.81 (C¹⁰), 111.55 (C⁴), 118.79 (C¹¹), 122.33 (C⁵), 125.74 (C⁸), 133.52 (C⁹), 142.42 (C⁶), 152.05 (C³), 154.89 (C⁷). **Uv/vis** (CHCl₃): λ_{max} = 442 nm.



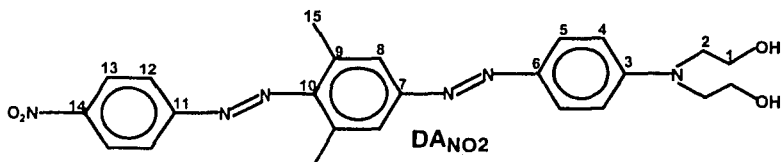
II.3. Síntesis de los cromóforos di-azobenceno

II.3.a. 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno, DA_{NO₂}: 6.9 g (0.05 mol) de 4-nitroanilina, se hacen reaccionar con 3.79 g (0.055 mol) de nitrito de sodio, en 12 mL de HCl y 50 mL de agua, a una temperatura de 0°C. Posteriormente, la sal de diazonio resultante se adiciona poco a poco a 6.06 g (0.05 mol) de 3,5-dimetilanilina disuelta en 200 mL de agua ligeramente acidificada con ácido clorhídrico, a una temperatura no mayor de 10°C. Después de terminada la adición, se deja reaccionar 12 hs más, permitiendo que la temperatura se eleve lentamente a la temperatura ambiente. La solución café-rojizo se neutraliza lentamente por adición de una solución saturada de carbonato de sodio o por adición de hidróxido de amonio. El precipitado café oscuro se filtra, se lava varias veces con agua, se seca a vacío y se recrystaliza de una mezcla tolueno/hexano (80:20% v/v). Se obtiene un **rendimiento** del compuesto 3,5-dimetil-4-amino-4'-nitro-azobenceno (**1NH₂**) de 87% (11.75 g). **P.f.** 143-

144°C. IR (KBr): 3430 y 3344 (N-H), 3232 (=C-H), 2963 y 2916 (-CH₃), 1605 (C=C_{arom}), 1511 y 1312 (-NO₂) cm⁻¹. ¹H RMN (300MHz, DMSO-d₆): δ 2.49 (s, 3H, H⁹), 6.32 (s, 1H, H¹⁰), 6.38 (s, 1H, H²), 7.83 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁶), 8.33 (d, J = 9.0 Hz; 1H, H⁷) ppm. ¹³C RMN: δ 21.58 (C⁹), 114.11 (C²), 121.88 (C⁶), 124.88 (C⁷), 138.63 (C³), 139.57 (C⁴), 146.27 (C¹), 152.92 (C⁸), 157.24 (C⁵) ppm.

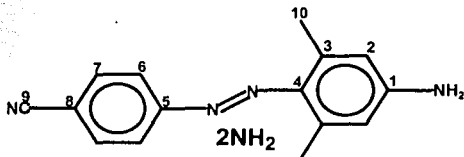


11.0 g (0.04 mol) del intermediario **1NH₂**, se hacen reaccionar con 3.03 g (0.044 mol) de nitrito de sodio, en 15 mL de ácido clorhídrico, 60 mL de agua, y a una temperatura de 0°C para generar la sal de diazonio correspondiente la cual, se adiciona poco a poco a una suspensión de 7.25 g (0.04 mol) de N,N-dietanol-N-fenilamina y 300 mL de agua. La temperatura se deja elevar gradualmente hasta temperatura ambiente, permitiendo reaccionar por 12 hs más después de concluida la adición de la sal de diazonio. La solución color púrpura se neutraliza y el cromóforo **DA_{NO2}** se filtra, se lava varias veces con agua, se seca a vacío y se recristaliza de isopropanol. Rendimiento de la reacción, 83% (15.6 g). Rendimiento global, 72%. Sólido color púrpura, con P.f. 215-217°C. IR (KBr): 3259 (H-O), 2940 y 2923 (-CH₂, -CH₃), 1597 (C=C_{arom}), 1460 (N=N), 1515 y 1340 (C-N) cm⁻¹. ¹H RMN (400 MHz, acetona-d₆): δ 2.58 (s, 3H, H¹⁵), 3.72 (t, 2H, H²), 3.84 (s_{amplio}, 2H, H¹), 6.93 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H⁴), 7.62 (s, 1H, H⁸), 7.85 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H⁵), 8.14 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H¹²), 8.47 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H¹³) ppm. ¹³C RMN: δ 19.24 (C¹⁵), 54.13 (C¹), 59.21 (C²), 110.80 (C⁴), 123.03 (C⁵), 123.16 (C⁸), 124.87 (C¹²), 125.23 (C¹³), 134.01 (C⁹), 143.0 (C⁶), 146.0 (C¹⁴), 150.0 (C³), 151.0 (C⁷), 155.0 (C¹⁰), 157.0 (C¹¹) ppm. Uv/vis (CHCl₃): λ_{max} = 378 nm.

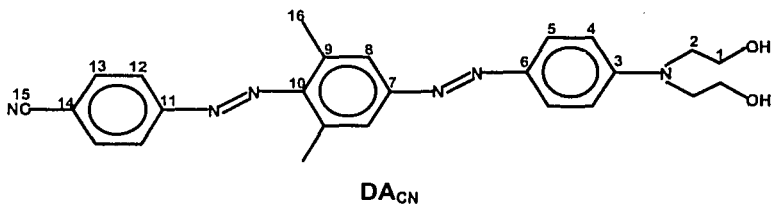


II.3.b. 4-N,N-bis(2-hidroxiel)amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-cianofenilazo)-azobenceno, **DA_{CN}**: 5.9 g (0.05 mol) de 4-cianoanilina, se convierten a la sal de diazonio utilizando 3.8 g

(0.055 mol) de nitrito de sodio, 12 mL de ácido clorhídrico concentrado y 60 mL de agua. La sal de diazonio resultante se acoplar con 6.06 g (0.05 mol) de 3,5-dimetilanilina para obtener la anilina **2NH₂**, que se aísla y se recristaliza de tolueno. *Rendimiento*, 85% (10.64 g). *Punto de fusión*, 141-142 C, cristales color marrón. *IR (KBr)*: 3459 y 3370 (N-H), 2958 y 2916 (-CH₃), 2221 (C≡N)1596 (C=C_{arom}), 1473 y 1396 (C-N) cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 2.53 (s, 3H, H¹⁰), 6.43 (s, 1H, H²), 7.76 (d, J = 5.4Hz, 1H, H⁷), 7.85 (d, J = 5.4Hz, 1H, H⁶) ppm. ¹³C RMN: δ 21.12 (C¹⁰), 112.02 (C⁸), 115.25 (C²), 118.89 (C⁹), 122.49 (C⁶), 133.03 (C⁷), 137.88 (C³), 142.09 (C⁴), 149.98 (C¹), 155.82 (C⁵) ppm.



10 g (0.04 mol) del compuesto **2NH₂**, se convirtieron nuevamente en sal de diazonio utilizando 3.03 g (0.044 mol) de nitrito de sodio, 15 mL de ácido clorhídrico y 200 mL de agua. La sal de diazonio resultante se hace reaccionar con 7.24 g (0.04 mol) de N,N-bis-(2-hidroxi) etil-fenil-amina, para obtener el colorante deseado **DA_{CN}**, que se filtra, se lava varias veces con agua, se seca y se recristaliza de acetato de etilo para producir cristales color rojo intenso, con un *rendimiento global* de 62% (12.9 g). *P.f.* 203-205°C. *IR (KBr)*: 3222 (O-H), 2928 (-CH₃, -CH₂), 2222 (C≡N), 1597 (C=C_{arom}) cm⁻¹. ¹H RMN (200 MHz, acetona-d): δ 2.55 (s, 3H, H¹⁶), 3.73 (t, 2H, H²), 3.82 (t, 2H, H¹), 6.93 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁴), 7.66 (s, 1H, H⁸), 7.85 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H¹³), 8.06 (d, J = 8.8Hz, 2H, H⁵, H¹²) ppm. ¹³C RMN: δ 20.07 (C¹⁶), 55.02 (C²), 60.12 (C¹), 112.60 (C⁴), 114.45 (C¹⁴), 119.70 (C¹⁵), 123.90 (C⁵, C¹²), 126.10 (C⁸), 134.47 (C¹³), 134.48 (C⁹), 144.23 (C⁶), 151.52 (C³), 152.15 (C⁷), 154.01 (C¹⁰), 156.02 (C¹¹) ppm. *Uv/vis (CHCl₃)*: λ_{max} = 454 nm.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. SINTESIS DE LOS MONOMEROS

En general, la reacción consiste en disolver una cantidad de cromóforo puro y seco, un exceso (10%) de 2 equivalentes molares de cloruro de ácido, en una cantidad apropiada de diclorometano seco. Enseguida se agrega, gota a gota, un exceso de trietilamina previamente destilada y seca, manteniendo una temperatura de no más de 25°C. La reacción se sigue por ccf e IR. En la cromatopla y con el o los disolventes adecuados (generalmente tolueno o acetato de etilo), se pueden distinguir perfectamente las trayectorias del cromóforo (a pocos milímetro de la base), del monómero monosustituido (poco más de la mitad del recorrido del disolvente) y del monómero disustituido (a la par con el recorrido del disolvente). En espectroscopia de IR, se puede detectar la señal correspondiente al carbonilo de la función éster en formación alrededor de 1720 cm^{-1} ; así como la desaparición de la señal del carbonilo respectiva del cloruro de ácido (1760-1780 cm^{-1}). La reacción dura entre 4 y 8 hs. Después de concluida la reacción, se rotaevaporan el diclorometano y trietilamina en exceso, hasta sequedad. El crudo se agrega en agua y el monómero se extrae con acetato de etilo o cloroformo. La fracción orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro y se rotaevapora el disolvente hasta sequedad. Finalmente el compuesto se purifica por recristalización (algunos requieren previa purificación por cromatografía en columna).

Para la asignación de las señales de los monómeros en los espectros de RMN, se usa la misma simbología letrada y numérica correspondiente a la de sus partes constituyentes: segmento de acetileno y cromóforo. Si se quieren observar las estructuras completas y las respectivas asignaciones, están disponibles en la parte de caracterización de polímeros.

III.1. Síntesis de los monómeros de tipo aromático:

III.1.a. **N,N-bis-[(2-(δ -pentinoiloxi)-etil)-amino]-4-nitro benceno, M-PB:** 4.0 g (0.017 mol) del cromóforo **B** se condensan con 4.53 g (0.042 mol) de cloruro del ácido 4-pentinoico, en diclorometano y posteriormente 5 mL de trietilamina, durante 4 hs. Inmediato a la evaporación del disolvente y exceso de trietilamina, el compuesto **M-PB** se extrae con acetato de etilo, el cual se retira por evaporación después de secar con sulfato de magnesio anhidro. Finalmente, el producto se recristaliza dos veces de hexano para proveer agujas finas de color amarillo pardo, con un *rendimiento de reacción* de 93%

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(6.3g) y *rendimiento global*: 83.7%. **P.f.** 66 C. **IR (KBr)**: 3283 (C-H), 3113 y 3087 (=C-H_{arom}), 2970 y 2927 (-CH₂), 2118 (C C), 1731 (OC=O), 1592 (C=C_{arom}) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)**: δ 1.95 (t, J = 2.5 Hz, 1H, H^A), 2.49 (m, 4H, H^C, H^D), 3.72 (t, 2H, H²), 4.3 (t, 2H, H¹), 6.72 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁴), 8.10 (d, 1H, J = 9.3 Hz, H⁵) ppm. **¹³C RMN**: δ 14.24 (C^C), 33.10 (C^D), 49.57 (C²), 61.0 (C¹), 69.28 (C^A), 82.10 (C^B), 110.69 (C⁴), 126.42 (C⁵), 137.96 (C⁶), 152.17 (C³), 171.54 (C^E) ppm. **Análisis elemental** para C₂₀H₂₂N₂O₆ (386.36): *Calcd. (%)*: C, 62.17; H, 5.74; N, 7.25. *Exper. (%)* C, 62.67; H, 5.66; N, 7.31. **Uv/Visible (CHCl₃)**: λ_{max} = 380 nm.

III.1.b. N,N-bis-[(2-(*m*-propargiloxi)-benzoiloxi)-etil]-amino]-4-nitrobenzoceno, M-mB. Siguiendo la misma metodología descrita para la reacción de esterificación, 3.0 g (0.013 mol) del cromóforo **B** se condensan con 6.2 g (0.038 mol) del cloruro del ácido *m*-propargiloxibenzoico, en diclorometano y 5 mL de trietilamina. Después de 4 hs. de reacción y de evaporar el disolvente y exceso de trietilamina, el crudo se agrega en agua y el monómero **M-mB** se extrae con acetato de etilo, que se evapora después de secar con sulfato de magnesio anhidro. El monómero se recristaliza dos veces de una mezcla tolueno/hexano (70:30% en volumen), para generar agujas finas y pequeñas de color amarillo, con *rendimiento de reacción* de 90.2 % (6.5 g). *Rendimiento global*: 81.2%. **P.f.** 113-114 C. **IR (KBr)**: 3287 (C-H), 3073 (=C-H_{arom}), 2926 (CH₂), 2119 (C C), 1722 (OC=O), 1597 (C=C_{arom}), 1517, 1486 (NO₂), 1298, 1109 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)**: δ 2.53 (t, J = 2 Hz, 1H, H^a), 3.92 (t, 2H, H²), 4.55 (t, 2H, H¹), 4.70 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H^c), 6.86 (d, J = 9.6 Hz, 1H, H⁴), 7.18 (dd, J = 2.0, 8.4 Hz, 1H, H¹), 7.35 (t, 1H, J = 8.0 Hz, H^b), 7.55 (s, 1H, H^a), 7.60 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H^g), 8.13 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H⁵) ppm. **¹³C RMN**: δ 49.71 (C²), 55.96 (C^c), 61.53 (C¹), 75.97 (C^a), 78.0 (C^b), 110.96 (C⁴), 115.48 (C^e), 120.53 (C^f), 122.83 (C^g), 126.29 (C⁵), 129.63 (C^h), 130.75 (C^f), 138.07 (C⁶), 152.37 (C³), 157.54 (C^d), 166.06 (Cⁱ) ppm. **Análisis elemental** para C₃₀H₂₆N₂O₈ (542.53): *Calcd. (%)*: C, 66.41; H, 4.83; N, 5.16. *Exper. (%)*: C, 66.42, H, 4.63; N, 5.21. **Uv/Visible (CHCl₃)**: λ_{max} = 380 nm.

III.1.c. N,N-bis-[(2-(*p*-propargiloxi)-benzoiloxi)-etil]-amino]-4-nitrobenzoceno M-pB. La preparación de éste monómero se efectúa utilizando las mismas cantidades de cromóforo y cloruro de ácido, pero ahora del isómero *p*-propargiloxibenzoico. El compuesto se extrae con cloroformo y se recristaliza dos veces de *n*-butanol. Se obtienen cristales color amarillo, con un *rendimiento de reacción* de 95% (6.8 g) y *rendimiento global* de 85.5%.

P.f. 137-138 C. IR (KBr): 3282 (C-H), 3113 y 3087 (=C-H_{arom}), 2955 (-CH₂), 2120 (C C), 1707 (OC=O), 1600 (C=C_{arom}), 1500 y 1300 (-NO₂) cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, DMF-d): δ 3.61 (t, 2.1 Hz, 1H, H^a), 4.15 (t, 2H, H²), 4.61 (t, 2H, H¹), 4.98 (d, J = 2.4 Hz, 2H, H^c), 7.20 (m, 3H, H^e, H⁴), 7.98 (dd, J = 2.4 Hz, 9.0 Hz, 2H, H^f), 8.12 (d, 1H, J = 9.6 Hz, H⁵) ppm. ¹³C RMN: δ 50.50 (C²), 56.98 (C¹), 62.95 (C^e), 78.85 (C^a), 79.66 (C^b), 112.64 (C⁴), 115.94 (C^e), 123.89 (C^g), 126.92 (C⁵), 132.53 (Cⁱ), 138.07 (C⁶), 154.55 (C³), 165.0 (C^d), 166.71 (C^h) ppm. Análisis elemental para C₃₀H₂₆N₂O₈ (542.53): Calcd (%): C, 66.41; H, 4.83; N, 5.16. Exper. (%): C, 66.33, H, 4.73; N, 5.41. Uv/Visible (CHCl₃): λ_{max} = 382 nm.

III.2. SINTESIS DE LOS MONOMEROS QUE CONTIENEN CROMOFOROS AZOBENCENO

III.2.1. Síntesis de los monómeros que contienen al cromóforo A_{NO2}.

III.2.1.a. 4-N,N-bis[(2-(δ-pentinoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitrozobenceno M-PA_{NO2}: 3.3g (0.01 mol) de cromóforo A_{NO2} se esterifican con 2.8 g (0.024 mol) de cloruro de δ-pentinoilo, en diclorometano y 7.0 mL de trietilamina, siguiendo la metodología descrita para la reacción de condensación. Después de extraer el compuesto con acetato de etilo, se recristaliza 3 veces de *n*-butanol para obtener agujas largas, color rojo intenso, con un rendimiento de 81.6% (4.0 g). Rendimiento total: 67.7%. P.f. 87-88 C. IR (KBr): 3290 (C-H), 3080 (=C-H_{arom}), 2960 (CH₂), 2119 (C C), 1735 (OC=O), 1599 (C=C_{arom}), 1585 y 1338 (-NO₂), 1138 (C-O) cm⁻¹. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.98 (t, J = 2.4 Hz, 1H, H^A), 2.54 (m, 4H, H^C, H^D), 3.77 (t, 2H, H²), 4.35 (t, 2H, H¹), 6.87 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H⁴), 7.92, (t, J = 9.2 Hz, 2H, H⁵, H⁶), 8.32 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H³) ppm. ¹³C RMN: δ 14.30 (C^C), 33.20 (C^D), 49.64 (C²), 61.37 (C¹), 69.27 (C^A), 82.21 (C^B), 111.76 (C⁴), 122.79 (C⁵), 124.67 (C⁶), 126.11 (C⁹), 144.39 (C⁸), 147.69 (C¹⁰), 150.92 (C³), 156.55 (C⁷), 171.61 (C^E) ppm. Análisis elemental para C₂₆H₂₆N₄O₆ (490.50): Calcd. (%) C, 63.66; H, 5.34; N, 11.42. Exper. (%) C, 63.88, H, 5.39, N, 10.88. Uv/Visible (CHCl₃): λ_{max} = 452 nm

III.2.1.b. 4-N,N- bis[(2- (*m*-propargiloxi benzoiloxi)- etil)-amino]- 4'-nitrozobenceno, M-mA_{NO2}: Se sintetiza por hacer reaccionar 3.3 g (0.01 mol) de cromóforo A_{NO2} con 4.67 g (0.024 mol) de cloruro-*m*-propargiloxibenzoilo, en diclorometano y 7.0 mL de trietilamina, Después de secar a vacío y de extraer el producto con acetato de etilo, se recristaliza 2 veces de una mezcla tolueno/hexano (80:20% en volumen) y se obtiene un sólido anaranjado intenso. Rendimiento de reacción, 88.2% (5.7 g). Rendimiento total: 73.2%.

P.f. 60-61 C. IR (KBr): 3278 (C-H), 3097 (=C-H_{arom}), 2922 (-CH₂), 2126 (C=C), 1717 (OC=O), 1599 (C=C_{arom}), 1271 y 1096 (C-O) cm⁻¹. ¹H RMN (400 MHz, acetona-d): δ 3.08 (t, J = 2.4 Hz, 1H, H^a), 4.14 (t, 2H, H²), 4.65 (t, 2H, H¹), 4.80 (d, J = 2.8 Hz, 2H, H^c), 7.21 (m, 2H, H^f, H⁴), 7.41 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H^b), 7.59 (s, 1H, H^g), 7.63 (dd, J = 1.2, 8.0 Hz, 1H, H⁹), 7.93 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H⁵), 7.99 (d, J = 9.6 Hz, 1H, H⁸), 8.36 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H⁶) ppm. ¹³C RMN: δ 49.79 (C²), 56.06 (C^c), 62.62 (C¹), 76.91 (C^a), 78.87 (C^b), 112.65 (C⁴), 115.65 (C⁹), 120.54 (C^f), 122.89 (C^g), 123.05 (C⁵), 125.06 (C⁸), 126.38 (C⁹), 130.05 (C^h), 131.77 (C^f), 144.44 (C⁶), 148.07 (C¹⁰), 152.39 (C³), 157.04 (C⁷), 158.15 (C^d), 166.05 (C^e) ppm. Análisis elemental para C₃₆H₃₀N₄O₈ (646.64): Calcd. (%): C, 66.86; H, 4.67; N, 8.66. Exper. (%): C, 67.15, H, 4.7, N, 8.52. Uv/Visible (CHCl₃): λ_{max} = 454 nm.

III.2.1.c. 4-N,N- bis-[(2- (p-propargiloxibenzoiloxi)- etil)- amino]- 4'-nitroazobenceno, M-pA_{NO2}: El monómero M-pA_{NO2}, se genera de igual manera que el monómero isómero M-mA_{NO2}, pero utilizando el cloruro-p-propargiloxibenzoilo. Después de secar a vacío, el producto se vierte en agua y se extrae con cloroformo, que se evapora después de secar con sulfato de magnesio anhidro. El monómero se recristaliza 2 veces de acetato de etilo para concebir cristales color marrón con un rendimiento de reacción de 82.0% (5.3 g) y un rendimiento total de 68.1%. P.f. 172-173 C. IR (KBr): 3272 (C-H), 3060 (=C-H_{arom}), 2922 (-CH₂), 2129 (C=C), 1688 (OC=O), 1604 (C=C_{arom}), 1250 y 1100 (C-O) cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆): δ 3.60 (s, 1H, H^a), 3.99 (t, 2H, H²), 4.49 (t, 2H, H¹), 4.87 (d, J = 2.1 Hz, 2H, H^c), 7.04 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H⁹), 7.12 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁴), 7.85 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁵), 7.89 (d, J = 9.0, 2H, H^f), 7.95 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁸), 8.36 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁶) ppm. ¹³C RMN: δ 49.03 (C²), 55.68 (C^c), 61.90 (C¹), 78.69 (C^a), 79.38 (C^b), 112.22 (C⁴), 114.77 (C⁹), 122.26 (C⁹), 122.61 (C⁵), 124.95 (C⁸), 125.84 (C⁹), 131.25 (C^f), 143.42 (C⁶), 147.04 (C¹⁰), 151.87 (C³), 156.07 (C⁷), 161.07 (C^d), 165.31 (C^h) ppm. Análisis elemental para C₃₆H₃₀N₄O₈ (646.13): Calcd. (%): C, 66.87; H, 4.64; N, 8.66. Exper. (%): C, 66.61, H, 4.66, N, 8.37. Uv/Visible (CHCl₃): λ_{max} = 458 nm.

III.2.2. Síntesis de los monómeros que contienen al cromóforo A_{CN}.

III.2.2.a. 4-N,N-bis-[(2-(δ-pentinoiloxi)-etil)-amino]-4'-benzonitrilo M-PA_{CN}: Se hacen reaccionar 3.01 g (0.01 mol) de cromóforo A_{CN}, 2.8 g (0.024 mol) de cloruro de pentinoilo y 7 mL de trietilamina, utilizando diclorometano como disolvente. Después de 4 hs de reacción y de extraer el producto con acetato de etilo, el monómero se recristaliza dos veces de isopropanol. Sólido color naranja. Rendimiento de reacción, 89.3% (4.2 g).

Rendimiento total: 68.4%. **P.f.** 86-87 C. **IR (KBr)**: 3289 (C-H), 3065 (=C-H_{arom}), 2921 (-CH₂), 2224 (C N), 2125 (C C), 1734 (OC=O), 1599 (C=C_{arom}) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃)**: δ 1.96 (s, 1H, H^A), 2.52 (m, 4H, H^C, H^D), 3.74 (t, 2H, H²), 4.33 (t, 2H, H¹), 6.83 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁴), 7.73 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H⁵), 7.87 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H⁸, H⁹) ppm. **¹³C RMN**: δ 14.28 (C^C), 33.17 (C^D), 49.6 (C²), 61.36 (C¹), 69.25 (C^A), 82.19 (C^B), 111.68 (C⁴), 112.28 (C¹⁰), 118.87 (C¹¹), 122.82 (C⁵), 125.91 (C⁸), 133.01 (C⁹), 144.20 (C⁶), 150.92 (C³), 155.20 (C⁷), 171.61 (C^E) ppm. **Análisis elemental** para C₂₇H₂₆N₄O₄ (470.52): *Calcd* (%): C, 68.92; H, 5.57; N, 11.90. *Exper.* (%): C, 69.0, H, 5.54, N, 11.76. **Uv/Visible (CHCl₃)**: λ_{max} = 432 nm.

III.2.2.b. 4-N,N-bis[(2-(*m*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-cianoazobenceno,

M-mA_{CN}: Se esterifican 3.1 g (0.01 mol) de cromóforo A_{CN} con 4.67 g (0.024 mol) de cloruro de *m*-propargiloxibenzoilo, en diclorometano y 7 mL de trietilamina. Después de secar a vacío, el producto se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo y se recristaliza dos veces de isopropanol para obtener cristales, color naranja con un *rendimiento*, 87.8% (5.5 g). *Rendimiento total*: 67.2%. **P.f.** 94-95 C. **IR (KBr)**: 3276 (C-H), 3069 (=C-H_{arom}), 2959 y 2890 (-CH₂), 2219 (C N), 2117 (C C), 1718 (OC=O), 1596 (C=C_{arom}), 1120 y 1200 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, acetona-d)**: δ 3.08 (t, J = 2.7 Hz, 1H, H^a), 4.15 (t, 2H, H²), 4.65 (t, 2H, H¹), 4.82 (s, 2H, H^c), 7.20 (d, J = 9.6 Hz, 1H, H⁴), 7.25 (dd, J = 0.9 y 2.7 Hz, 1H, H¹), 7.42 (t, J = 8.1 Hz, 1H, H^b), 7.62 (m, 2H, H^e, H⁹), 7.90 (m, 3H, H⁵, H⁸, H⁸) ppm. **¹³C RMN**: δ 50.40 (C²), 56.67 (C^c), 63.23 (C¹), 77.48 (C^a), 79.47 (C^b), 113.15 (C¹⁰), 113.23 (C⁴), 116.26 (C⁹), 119.39 (C¹¹), 121.15 (C¹), 123.48 (C⁹), 123.6 (C⁵), 126.75 (C⁸), 130.65 (C^b), 132.41 (C¹), 134.25 (C⁸), 144.92 (C⁶), 152.80 (C⁷), 156.35 (C⁷), 158.77 (C^d), 166.65 (C¹) ppm. **Análisis elemental** para C₃₇H₃₀N₄O₆ (626.67): *Calcd.* (%): C, 70.91; H, 4.82; N, 8.94. *Exper.* (%): C, 70.92, H, 4.83, N, 9.18. **Uv/Visible (CHCl₃)**: λ_{max}: 430 nm.

III.2.2.c. 4-N,N-bis[(2-(*p*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-ciano azobenceno,

M-pA_{CN}: Este monómero se sintetiza utilizando las mismas cantidades molares de cromóforo y del cloruro de ácido (*p*-propargilbenzoico). El producto se extrae con cloroformo y posteriormente se recristaliza 2 veces de *benceno*. *Rendimiento*, 86.3% (5.4 g) de cristales color naranja. *Rendimiento total*: 66.0%. **P.f.** 95-96 C. **IR (KBr)**: 3259 (C-H), 3064 (=C-H_{arom}), 2890 (-CH₂), 2225 (C N), 2117 (C C), 1687(OC=O), 1604 (C=C_{arom}), 1277 y 1115 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (200 MHz, CDCl₃)**: δ 2.54 (t, J = 2.4 Hz, 1H, H^a), 3.92 (t,

2H, H²), 4.55 (t, 2H, H¹), 4.74 (d, J = 2.4 Hz, 2H, H^c), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 3H, H^e, H^d), 7.75 (d, J = 9.9 Hz, 1H, H^g), 7.94 (m, 4H, H^f, H⁵, H⁸) ppm. ¹³C RMN: δ 49.93 (C²), 55.88 (C^c), 61.56 (C¹), 76.18 (C^a, C^b), 111.98 (C⁴), 114.66 (C^e), 114.7 (C¹⁰), 118.9 (C¹¹), 122.85 (C⁵), 126.0 (C⁸), 131.69 (C¹), 133.1 (C⁹), 144.32 (C⁶), 150.94 (C⁷), 155.31 (C⁷), 161.47 (C^d), 166.05 (C^h). **Análisis elemental** para C₃₇H₃₀N₄O₆ (626.67): *Calcd.* (%): C, 70.91; H, 4.82; N, 8.94. *Exper.* (%): C, 71.31, H, 4.74, N, 8.91. **Uv/Visible (CHCl₃):** λ_{max} = 432 nm.

III.3. SINTESIS DE LOS MONOMEROS QUE CONTIENEN A LOS CROMOFOROS DI-AZOBENCENO

III.3.1. Síntesis de los monómeros que contienen al cromóforo DA_{NO2}.

III.3.1.a. 4-N,N-bis- [(2-(δ-pentinoil oxi)-etil)-amino]-3',5'- dimetil-4'-(4''-nitro fenil azo)-azobenceno, M-PDA_{NO2}: 2.31 g (0.005 mol) de colorante **1DA**, se hacen reaccionar con 1.4 g (0.012 mol) de cloruro de pentinoilo, en 200 mL de cloruro de metileno seco. Se adicionan poco a poco, a temperatura ambiente, 3 mL de trietilamina y se deja reaccionar 4 hs. Se evaporan el cloruro de metileno y la trietilamina en exceso, hasta sequedad. La sal se extrae con agua y el producto con acetato de etilo, el cual se evapora después de secar con sulfato de magnesio anhidro. El monómero pentinoico **M-PDA_{NO2}**, se recristaliza tres veces de etanol para obtener cristales color púrpura, con rendimiento de reacción de 75.5% (2.5 g). *Rendimiento global:* 54.4%. **P.f.** 77-78 C. **IR (KBr):** 3295 (=C-H), 3060 (=C-H_{arom}), 2940 y 2922 (-CH₃ y -CH₂), 2110 (C≡C), 1734 (OC=O), 1598 (C=C_{arom}), 1514 y 1341 (-NO₂), 1151 (C-O) cm⁻¹. ¹H RMN (400 MHz, Acetona-d): δ 2.31 (m, 8H, H^A, H^B, H^C, H¹⁵), 3.71 (t, 2H, H²), 4.20 (t, 2H, H¹), 6.84 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H⁴), 7.45 (s, 1H, H⁸), 7.69 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H⁵), 7.92 (d, J = 9.2 Hz, 1H, H¹²), 8.25 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H¹³) ppm. ¹³C RMN: δ 15.11 (C^C), 20.60 (C¹⁵), 34.30 (C^D), 50.74 (C²), 62.71 (C¹), 70.87 (C^A), 83.81 (C^B), 113.16 (C⁴), 124.44 (C⁵, C⁸), 126.12 (C¹³), 126.54 (C¹²), 135.30 (C⁹), 145.35 (C⁶), 150.19 (C¹⁴), 151.56 (C³), 152.23 (C⁷), 154.20 (C¹⁰), 157.36 (C¹¹), 172.54 (C^E) ppm. **Análisis elemental** para C₃₄H₃₄N₆O₆ (622.67): *Calcd.*(%): C, 65.58, H, 5.0; N, 13.5. *Exper.* (%): C, 67.32 H, 4.96, N, 11.19. **Uv/visible (CHCl₃):** λ_{max}: 454 nm

III.3.1.b. 4-N,N-bis[(2-(m-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'(4''-nitro-fenilazo)-azobenceno, M-mDA_{NO2}: 4.6 g (0.01 mol) del cromóforo diazo **DA_{NO2}** se condensan con 5.0 g (0.026 mol) de cloruro de m-propargilbenzoilo, en 300 mL de cloruro de metileno seco, a temperatura ambiente y adicionando gota a gota 8 mL de trietilamina.

Después de 4-5 hs de reacción y de haber evaporado el diclorometano y trietilamina, el producto se extrae con acetato de etilo. El producto sólido se recrystaliza de una mezcla tolueno/hexano (65:35% en volumen), para conseguir cristales color púrpura, con un rendimiento de reacción de 80 % (6.2 g). *Rendimiento global*: 57.6%. **P.f.** 140-141°C. **IR (KBr)**: 3295 ($\equiv\text{C-H}$), 3075 ($=\text{C-H}_{\text{arom}}$), 2961 y 2923 ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$), 2131 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1722 ($\text{OC}=\text{O}$), 1596 ($\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1233 y 1155 (C-O) cm^{-1} . **$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)**: δ 2.52 (s, 1H, H^a), 2.56 (s, 3H, H^b), 3.94 (s, 2H, H^c), 4.58 (s, 2H, H^d), 4.70 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, H^e), 6.97 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H^f), 7.18 (dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, 1H, H^g), 7.35 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, H^h), 7.59 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, H^i), 7.65 (m, 2H, H^j, H^k), 7.92 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H^l), 7.99 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H^{12}), 8.38 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H^{13}) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$** : δ 20.06 (C^{15}), 49.80 (C^2), 55.99 (C^9), 62.01 (C^1), 75.94 (C^a), 78.08 (C^b), 111.93 (C^4), 115.29 (C^e), 120.64 (C^f), 122.94 (C^g), 123.08 (C^8), 123.43 (C^5), 124.80 (C^{12}), 125.55 (C^{13}), 129.62 (C^h), 131.0 (C^i), 134.06 (C^9), 144.63 (C^6), 150.24 (C^{14}), 150.80 (C^3), 153.0 (C^7), 156.50 (C^{10}), 157.56 ($\text{C}^d, \text{C}^{11}$), 166.16 (C^j) ppm. **Análisis elemental** para $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8$ (778.80): *Calcd* (%): C, 67.85; H, 4.92; N, 10.79. *Exper.* (%): C, 68.19, H, 4.94, N, 10.62. **Uv/Visible (CHCl_3)**: $\lambda_{\text{max}} = 456$ nm.

III.3.1.c. 4-N,N-bis[(2-(*p*-propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'(4''-nitrofenilazo)-azobenceno, M-*p*DA_{NO₂}: 4.6 g (0.01 mol) del cromóforo diazobenceno **DA_{NO₂}**, se hacen reaccionar con 5.0 g (0.026 mol) de cloruro de *p*-propargilbenzoilo. Posteriormente el producto se extrae con cloroformo y el sólido se recrystaliza dos veces de *n*-butanol. Se obtienen cristales color púrpura intenso de monómero **M-*p*DA_{NO₂}**, con un *rendimiento de reacción* de 73.26% (5.7 g) y un *rendimiento global* de 52.74%. **P.f.** 152-153 C. **IR (KBr)**: 3274 ($\equiv\text{C-H}$), 3060 ($=\text{C-H}_{\text{arom}}$), 2980 y 2915 ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$), 2130 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1708 ($\text{OC}=\text{O}$), 1604 ($\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1508 y 1330 ($-\text{NO}_2$) cm^{-1} . **$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMF-d)**: δ 2.60 (s, 3H, H^{15}), 3.6 (s, 1H, H^a), 4.14 (t, 2H, H^2), 4.63 (t, 2H, H^1), 4.96 (s, 2H, H^c), 7.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H^e), 7.28 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H^f), 7.71 (s, 1H, H^b), 7.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H^5) 8.02 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H^i), 8.18 (dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, 1H, H^{12}), 8.53 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H^{13}) ppm. **$^{13}\text{C RMN}$** : δ 20.33 (C^{15}), 50.40 (C^2), 56.83 (C^5), 63.05 (C^1), 78.96 (C^a), 79.51 (C^b), 113.28 (C^4), 115.79 (C^e), 122.47 (C^g), 124.08 (C^8), 124.29 (C^5), 126.05 ($\text{C}^{12}, \text{C}^{13}$), 132.40 (C^f), 135.04 (C^9), 144.94 (C^6), 149.88 (C^{14}), 151.29 (C^3), 152.37 (C^7), 153.90 (C^{11}), 157.04 (C^{10}), 163.83 (C^d), 166.62 (C^h) ppm. **Análisis elemental** para $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8$ (778.80): *Calcd.* (%) C, 67.85; H, 4.92; N, 10.79. *Exper.* (%) C, 68.3, H, 4.83, N, 9.71. **Uv/visible (CHCl_3)**: $\lambda_{\text{max}} = 454$ nm

III.3.2. Síntesis de los monómeros que contienen al cromóforo DA_{CN}.

III.3.2.a. 4-N,N-bis- [(2-(δ-pentinoil oxil)-etil)-amino]- 3',5'-dimetil-4'-(4-ciano fenil azo)-azobenceno, M-PDA_{CN}: 4.0 g (0.009 mol) de cromóforo DA_{CN} se esterifican con 2.5 gr (0.021 mol) de cloruro de pentinoilo y 8 mL de trietilamina. Después de eliminar el disolvente y trietilamina en exceso y de extraer el monómero con cloroformo, se recristaliza dos veces de isopropanol. Se obtiene un polvo rojo-café, con un *rendimiento de reacción* 83.5% (4.5g). *Rendimiento global:* 51.8%. **P.f.** 79-80 C. **IR (KBr):** 3289 (C-H), 3055 (=C-H_{arom}), 2957 y 2921 (-CH₃, -CH₂), 2224 (C≡N) 2120 (C=C), 1734 (OC=O), 1599 (C=C_{arom}), 1230 y 1154 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃):** δ 1.98 (t, J = 2.1 Hz, 1H, H^A), 2.52 (m, 7H, H^C, H^D, H¹⁶), 3.65 (t, 2H, H²), 4.37 (t, 2H, H¹), 6.84 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁴), 7.63 (s, 1H, H⁸), 7.81 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H¹³), 7.88 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁵), 7.95 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H¹²) ppm. **¹³C RMN:** δ 14.30 (C^C), 19.91 (C¹²), 33.19 (C^D), 49.62 (C²), 61.46 (C¹), 69.24 (C^A), 82.21 (C^B), 111.69 (C⁴), 115.80 (C¹⁴), 118.51 (C¹⁵), 123.03 (C⁵), 123.36 (C¹²), 125.41 (C⁸), 133.28 (C⁹), 133.3 (C¹³), 144.52 (C⁶), 150.03 (C³), 150.68 (C⁷), 152.78 (C¹⁰), 154.79 (C¹¹), 171.63 (C^E) ppm. **Análisis elemental** para C₃₅H₃₄N₆O₄ (602.68): *Calcd.* (%): C, 69.75; H, 5.68; N, 13.94. *Exper.* (%): C, 68.58, H, 5.81, N, 13.60. **Uv/Visible (CHCl₃):** λ_{max}: 444 nm.

III.3.2.b. 4-N,N-bis [(2-(m-propargil oxibenzoil oxil)-etil)-amino]-3',5'-dimetil-4'-(4'-cianofenilazo)-azobenceno, M-mDA_{CN}: 4.0 g (0.009 mol) de cromóforo DA_{CN} se condensan con 4.2 gr (0.021 mol) de cloruro de m-propargilbenzoilo y 5 mL de trietilamina. Después de extraer con acetato de etilo, el producto se recristaliza tres veces de isopropanol, para obtener un polvo color vino, con *rendimiento de reacción* 86.8% (4.6 g). *Rendimiento global:* 53.8%. **P.f.** 94-95 C. **IR (KBr):** 3248 (C-H), 3071 (=C-H_{arom}), 2970 y 2956 (-CH₃ y -CH₂), 2223 (C≡N) 2120 (C=C), 1715 (OC=O), 1600 (C=C_{arom}), 1273 y 1105 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (400 MHz, acetona-d):** δ 2.56 (s, 3H, H¹⁶), 3.08 (s, 1H, H⁸), 4.12 (t, 2H, H²), 4.64 (t, 2H, H¹), 4.80 (s, 2H, H⁹), 7.17 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H⁴), 7.24 (dd, J = 2.4, 8.4 Hz, 1H, H¹), 7.41 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H¹⁰), 7.6 (s, 1H, H⁸), 7.64 (m, 2H, H⁹, H¹⁰), 7.90 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H⁵), 8.0 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H¹³), 8.06 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H¹²) ppm. **¹³C NMR:** δ 19.56 (C¹⁶), 49.81 (C²), 56.05 (C⁹), 62.66 (C¹), 76.93 (C⁹), 78.97 (C⁶), 112.53 (C⁴), 114.41 (C¹⁴), 115.64 (C⁹), 118.51 (C¹⁵), 120.54 (C¹), 122.88 (C⁹), 123.43 (C⁸), 123.54 (C⁵), 125.68 (C¹²), 130.06 (C¹⁰), 131.80 (C¹), 133.94 (C⁹), 134.10 (C¹³), 144.53 (C⁶), 151.46 (C³), 153.21 (C⁷), 155.29 (C¹⁰), 158.15 (C^d, C¹¹), 166.06 (C¹) ppm. **Análisis elemental** para

$C_{45}H_{38}N_6O_6$ (758.819): *Calcd.* (%): C, 71.22; H, 5.05; N, 11.07. *Exper.* (%): C, 71.26, H, 4.94, N, 11.24. **Uv/Visible (CHCl₃):** λ_{max} = 444 nm

III.3.2.c. 4-N,N- bis[(2- (p- propargiloxi-benzoil oxo)-etil)-amino]- 3',5'-di-metil-4'-(4''-cianofenilazo)-azobenceno, pDA_{CN} : 4.0 g (0.009 mol) de cromóforo DA_{CN} se hacen reaccionar con 4.2 gr (0.021 mol) de cloruro de p-propargiloxibenzoil y 5 mL de trietilamina. El producto se extrae con acetato de etilo y se recrystaliza tres veces de una mezcla tolueno/hexano (70:30% en volumen). Se obtiene un polvo púrpura con *rendimiento de reacción* 87.1% (5.94 g). *Rendimiento global*: 54%. **P.f.** 102-103 C. **IR (KBr)**: 3272 (C-H), 3064 (=C-H_{arom}), 2940 y 2924 (-CH₃ y -CH₂), 2226 (C N) 2129 (C C), 1700 (OC=O), 1604 (C=C_{arom}), 1247 y 1100 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (200 MHz, CDCl₃)**: δ 2.54 (s, 4H, H^a, H¹⁶), 3.9 (t, 2H, H²), 4.5 (t, 2H, H¹), 4.98 (s, 2H, H^c), 6.9 (d, J = 8.9 Hz, 3H, H^e, H⁴), 7.6 (s, 1H, H^b), 7.8 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H¹³), 7.97 (m, 4H, H^f, H⁵, H¹⁹) ppm. **¹³C RMN**: δ 19.95 (C¹⁶), 49.94 (C²), 55.89 (C^c), 61.7 (C¹), 76.19 (C^a, C^b), 112.01 (C⁴), 113.95 (C¹⁴), 114.67 (C^e), 118.53 (C¹⁵), 122.94 (C⁹), 123.07 (C⁵), 123.39 (C¹²), 125.5 (C⁸), 131.7 (C^f), 133.31 (C¹³), 133.79 (C⁹), 144.0 (C⁶), 150.36 (C³), 151.86 (C⁷), 154.85 (C¹¹), 155.89 (C¹⁰), 161.46 (C^d), 166.09 (C^h) ppm. **Análisis elemental para C₄₅H₃₈N₆O₆ (758.819):** *Calcd.* (%): C, 71.22; H, 5.04; N, 11.07. *Exper.* (%): C, 70.72 H, 4.91, N, 10.4. **Uv/Visible (CHCl₃):** λ_{max} = 448 nm.

IV. SINTESIS DE LOS POLIMEROS

Las condiciones de polimerización general para los monómeros bifuncionales con grupos acetileno terminales, son las mismas para todos y se mencionan a continuación:

- **NMP**, como disolvente. Por cada gramo de monómero, se agregan de 5 mL-6 mL
- **CuCl** y **TMEDA**, como sistema catalizador de la reacción. Se adicionan 0.05 equivalentes molares de cada uno.
- **O₂ gas**, que se burbujea durante la reacción de polimerización.
- **4-12 hs** de tiempo de reacción (hasta que la precipitación de una muestra en metanol, sea de consistencia fibrosa o de hebra y no de consistencia granular).

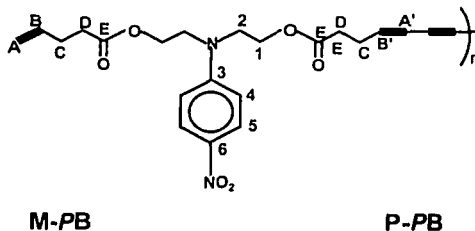
Cada polímero se precipita de la reacción de acoplamiento oxidativo, vertiendo la solución oscura y viscosa en 300-500 mL de metanol ligeramente acidificado con ácido

clorhídrico (1-2 gotas) y en porciones pequeñas. Entre cada adición se agita vigorosamente con ayuda de una espátula hasta que la fracción adicionada adquiera una consistencia sólida y su color cambie de uno muy oscuro al característico del monómero precedente. Una vez finalizada la precipitación, el polímero se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío. Finalmente, el polímero se disuelve en una mínima cantidad de cloroformo (aproximadamente 10 mL), se filtran los residuos insolubles (si los hay) y el polímero se vuelve a precipitar en la misma cantidad de metanol, ya sin acidificar. Se repite la operación de filtrado, lavado y secado total, y de esta manera se obtienen los polímeros listos para caracterización y procesamiento.

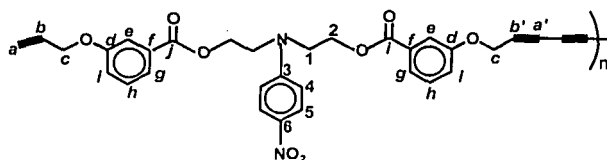
IV.1. Polímeros que contienen al cromóforo B

IV.1 a. Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de- 4-(N,N-bis-etil)-amino-nitroanilina,

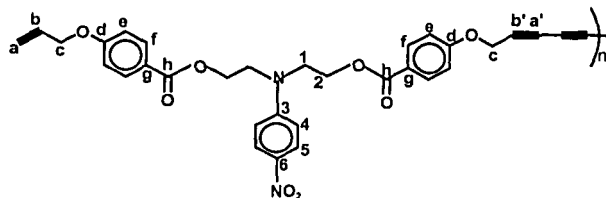
P-PB: Después de hacer reaccionar 5 g de monómero bajo las condiciones anteriormente descritas, se obtiene 4.5 g de polímero. Fibras amarillas, que posteriormente se van tornando a color verde. (Fotosensible). *Rendimiento de polimerización*, 90%. *Rendimiento global*, 75.3%. **IR (KBr):** 3085 (=C-H_{arom}), 2953 y 2917 (-CH₂), 2258 y 2221 (C-C C), 1735 (OC=O), 1596 (C=C_{arom}), 1514 y 1316 (-NO₂), 1162 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃):** δ 2.50 (s, 4H, H^C, H^D), 3.73 (s, 2H, H²), 4.30 (s, 2H, H¹), 6.72 (d, 1H, J = 9.0 Hz, H⁴), 8.07 (d, 1H, J = 8.1 Hz, H⁵) ppm. **¹³C RMN:** δ 15.0 (C^C), 32.74 (C^D), 49.51 (C²), 61.25 (C¹), 695.88 (C^A), 75.73 (C^B), 110.77 (C⁴), 126.24 (C⁵), 137.80 (C⁶), 152.31 (C³), 171.30 (C^E) ppm. **UV/vis (CHCl₃):** λ_{max}: 380 nm. T_g = 44.4°C. T_{rel} = 183.4°C. T₅ = 218.30°C. **Propiedades ONL:** d₃₃ y d₃₁, no pudieron determinarse a temperatura ambiente (27°C). η_{532nm} = 1.6865, t_{orientación} = 10 min, T_{orientación} = 48°C. **Propiedades ONL:** d₃₃ y d₃₁, no pudieron ser evaluados a temperatura ambiente. η_{532nm} = 1.6865, t_{orientación} = 10 min, T_{orientación} = 48°C.



IV.1.b. Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-nitroanilina]}, P-*mB*: 4.0 g de monómero son los que se hacen reaccionar bajo condiciones de polimerización. Se obtienen fibras amarillas, con un rendimiento de polimerización de 92.5% (3.7 g). *Rendimiento global de (a)*: 83.25%. **IR (KBr)**: 3078 (=C-H_{arom}), 2958 y 2918 (-CH₂), 2257 y 2217 (C C-C C), 1719 (OC=O), 1595 (C=C_{arom}), 1487 y 1320 (-NO₂), 1270 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)**: δ 3.89 (s, 2H, H²), 4.51 (s, 2H, H¹), 4.71 (s, 2H, H^c), 6.80 (d, 1H, J = 7.2 Hz, H⁴), 7.10 (s, 1H, H^f), 7.31 (s, 1H, H^h), 7.45 (s, 1H, H^g), 7.56 (d, J = 6.4 Hz, 1H, H^g), 8.05 (s, 1H, H¹⁵) ppm. **¹³C RMN**: δ 49.62 (C²), 56.29 (C^c), 61.68 (C¹), 71.20 (C^a), 74.50 (C^b), 110.97 (C⁴), 115.22 (C^g), 120.42 (C^f), 123.07 (C^g), 126.25 (C⁵), 129.75 (C^h), 130.84 (C^f), 138.0 (C⁵), 152.5 (C³), 157.3 (C^d), 166.0 (C^l) ppm. **Uv/vis (CHCl₃)**: λ_{max}: 384 nm. T_g = 87°C. T_{ret} = 225°C. T₅ = 300°C.

M-*mB*P-*mB*

IV.1.c. Poli-{*p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-nitroanilina]}, P-*pB*: Se pusieron a reaccionar 5 gr de monómero, para obtener un polímero fibroso amarillo, con rendimiento de reacción de 97% (4.85 gr). *Rendimiento global*, 85.5%. **IR (KBr)**: 3074 (=C-H_{arom}), 2955 y 2909 (-CH₂), 2259 y 2221 (C C-C C), 1713 (OC=O), 1604 (C=C_{arom}), 1508 y 1324 (-NO₂), 1211 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, DMF-d)**: δ 4.13 (t, 2H, H²), 4.59 (t, 2H, H¹), 5.14 (s, 2H, H^c), 7.15 (m, 3H, H⁵, H⁴), 7.96 (d, J

P-*pB*

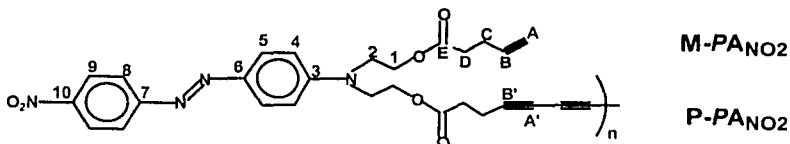
= 8.7 Hz, 2H, H^f), 8.09 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H⁵) ppm. **¹³C RMN**: δ 50.44 (C²), 57.25 (C^c), 62.98 (C¹), 71.29 (C^a), 76.54 (C^b), 112.61 (C⁴), 115.90 (C^g), 124.17 (C^g), 126.91 (C⁵), 132.60 (C^f), 138.05 (C⁶), 154.52 (C³), 162.40 (C^d), 166.63 (C^h) ppm. **Uv/vis (CHCl₃)**: λ_{max} =

382 nm. $T_g = 103.5^\circ\text{C}$. $T_{ret} = 220.9^\circ\text{C}$. $T_5 = 277^\circ\text{C}$. **Propiedades ONL:** $d_{33} = 18$ y $d_{31} = 7$, ambos coeficientes determinados con los siguientes parámetros: $\eta_{532\text{nm}} = 1.6594$, $t_{orientación} = 40$ min, $T_{orientación} = 122^\circ\text{C}$, **espesor de la película** = $2.05\mu\text{m}$.

IV.2. POLIMEROS QUE CONTIENEN A LOS CROMÓFOROS AZOBENCENO

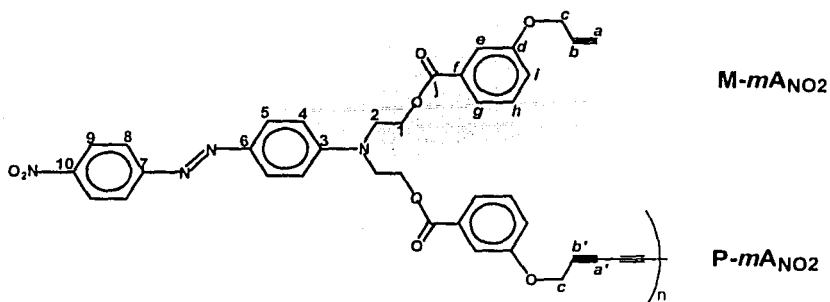
IV.2.1. Cromóforo A_{NO_2} :

IV.2.1a. Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis-etil)-amino-4'-nitro azobenceno]}, P- PA_{NO_2} : Después de someter a reacción de poliacooplamiento oxidativo 5 g de monómero **M- PA_{NO_2}** y de precipitar en metanol acidificado, se obtienen 4.8 g del polímero correspondiente, en forma de fibras largas color anaranjado intenso. *Rendimiento de polimerización*, 96%. *Rendimiento total:* 63.7%. **IR (KBr):** 3100 ($=C-H_{arom}$), 2919 ($-CH_2$), 2200 y 2256 (C C-C C), 1735 (OC=O), 1600 ($C=C_{arom}$), 1514 y 1337 ($-NO_2$) cm^{-1} . **1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$):** δ 2.53 (s, 4H, H^C , H^D), 3.76 (t, 2H, H^2), 4.35 (m, 2H, H^1), 6.86 (m, 1H, H^4), 7.92, (m, 2H, H^5 , H^8), 8.33 (m, 1H, H^9) ppm. **^{13}C RMN ($CDCl_3$):** δ 14.28 (C^C), 33.17 (C^D), 49.57 (C^2), 61.41 (C^1), 69.27 (C^A), 75.67 (C^B), 111.74 (C^4), 122.78 (C^5), 124.67 (C^8), 126.10 (C^9), 144.34 (C^6), 147.65 (C^{10}), 150.89 (C^3), 156.51 (C^7), 171.29 (C^E) ppm. **Uv/vis ($CHCl_3$):** $\lambda_{max} = 454$ nm. $T_g = 103.5^\circ\text{C}$. $T_{ret} =$ No se observa. $T_5 = 279^\circ\text{C}$.

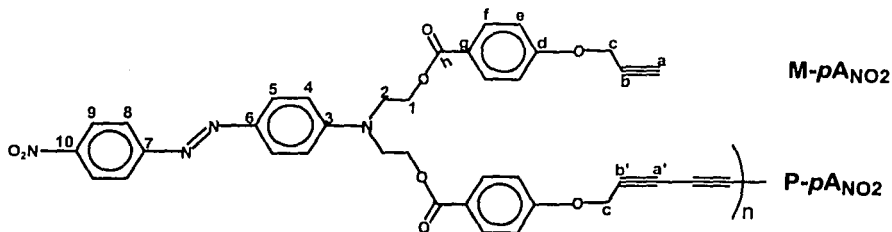


IV.2.1b. Poli-{m-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}, P- mA_{NO_2} : Se realizó la polimerización con 4.0 gr del monómero, para obtener un polímero en forma de fibras, color anaranjado intenso. *Rendimiento de polimerización*, 95% (4.8 gr). *Rendimiento total:* 66.7%. **IR (KBr):** 3077 ($=C-H_{arom}$), 2953 y 2918 ($-CH_2$), 2256 y 2202 (C C-C C), 1719 (OC=O), 1599 ($C=C_{arom}$), 1514 y 1339 ($-NO_2$), 1270 y 1139 (C-O) cm^{-1} . **1H RMN(400 MHz, $CDCl_3$):** δ 3.89 (s, 2H, H^2), 4.51 (s, 2H, H^1), 4.65 (s, 2H, H^C), 6.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H^4), 7.07 (d, $J = 7.2$ Hz, H^4), 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H^h), 7.44 (s, 1H, H^8), 7.58 (d, $J = 7.2$, 1H, H^9), 7.86 (d, $1J = 7.6$ Hz, 2H, H^5 , H^8), 8.24 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H^9) ppm. **^{13}C RMN:** δ 49.97 (C^2), 56.70 (C^C), 62.40 (C^1), 71.58 (C^A), 74.78 (C^B), 112.35 (C^5), 115.43 (C^8), 120.87 (C^4), 123.18 (C^9), 123.52 (C^5),

125.03 (C⁸), 126.54 (C⁹), 127.0 (C^h), 130.11 (C^f), 144.70 (C⁶), 148.0 (C¹⁰), 151.5 (C³), 157.71 (C^d, C⁷), 166.35 (Cⁱ) ppm. **Uv/vis (CHCl₃):** λ_{max} : 456 nm. **T_g** = 85°C. **T_{rel}** = 187°C. **T₅** = 262°C.

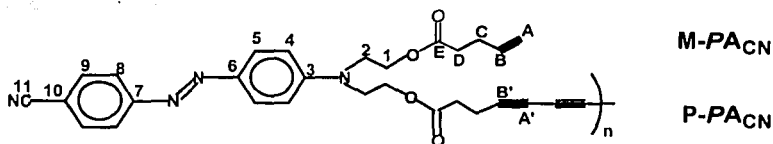


IV.2.1c. Poli-{p-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}, P-pANO₂: Se realizó la polimerización con 5.0 gr del monómero, para obtener un polímero fibroso de color anaranjado intenso. **Rendimiento de polimerización**, 96% (4.8 gr). **Rendimiento total**: 65.5%. **IR (KBr)**: 3073 (=C-H_{arom}), 2954 y 2917 (-CH₂), 2252 y 2198 (C-C C), 1713 (OC=O), 1602 (C=C_{arom}), 1508 y 1338 (-NO₂), 1266 y 1101 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆)**: δ 3.95 (s, 2H, H²), 4.46 (s, 2H, H¹), 5.0 (s, 2H, H^c), 7.05 (s, 3H, H⁵, H⁴), 7.85 (s, 4H, H^f, H⁵, H⁸), 8.31 (s, 1H, H⁹) ppm. **¹³C RMN**: δ 48.95 (C²), 55.91 (C^c), 61.87 (C¹), 70.13 (C^a), 75.49 (C^b), 112.19 (C⁴), 114.67 (C^e), 122.51 (C⁹, C⁵), 124.84 (C⁸), 125.74 (C⁹), 131.23 (Cⁱ), 143.22 (C⁶), 146.98 (C¹⁰), 151.80 (C³), 156.01 (C⁷), 160.71 (C^d), 165.18 (C^h) ppm. **Uv/vis (CHCl₃):** λ_{max} = 460 nm. **T_g** = 106.8°C. **T_{rel}** = 204.4°C. **T₅** = 269°C. **Propiedades ONL**: d_{33} = 224 y d_{31} = 32, ambos coeficientes determinados con los siguientes parámetros: η_{633nm} = 1.8058, $t_{orientación}$ = 20 min, **T_{orientación}** = 113°C, **espesor de la película** = 0.68 μ m, **S** = 0.61

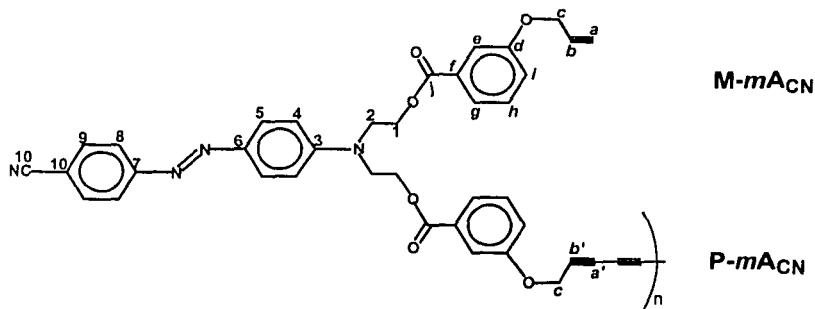


IV.2.2. Cromóforo A_{CN} :

IV.2.2a. Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis-etil)-amino-4'-cianoazobenceno]}, $P-PA_{CN}$: Se hicieron reaccionar 5 g del monómero $M-PA_{CN}$, para obtener 4.8 g del correspondiente polímero, en forma de fibras anaranjadas. *Rendimiento de polimerización*, 96%. *Rendimiento total*: 65.1%. IR (KBr): 3065 (=C-H_{arom}), 2954 (-CH₂), 2222 (C N y C C-C C), 1734 (OC=O), 1598 (C=C_{arom}), 1134 (C-O) cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d): δ 2.50 (m, 4H, H^A, H^D), 3.74 (s, 2H, H²), 4.24 (s, 2H, H¹), 6.94 (s, 1H, J = 9.0 Hz, H⁴), 7.86 y 7.94 (m, 3H, H⁵, H⁸, H⁹) ppm. ¹³C RMN: δ 14.28 (C^C), 32.17 (C^D), 48.86 (C²), 61.41 (C¹), 65.28 (C^A), 76.82 (C^B), 111.58 (C⁴), 112.3 (C¹⁰) 118.70 (C¹¹), 122.45 (C⁵), 125.58 (C⁸), 133.52 (C⁹), 143 (C¹⁴), 151.28 (C³), 154.67 (C⁷), 171.01(C^E) ppm. Uv/vis (CHCl₃): λ_{max} = 434 nm. T_g = 110°C. T_{ret} = 186°C. T_s = 265°C.



IV.2.2b. Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cianoazobenceno]}, $P-mA_{CN}$: Se sometieron a polimerización 4 g de monómero, para obtener 3.8 g (95%) de fibras color anaranjado. *Rendimiento total*: 63.8%. IR (KBr): 3276 (≡C-H), 3070 (=C-H_{arom}), 2952 (-CH₂), 2223 (C N y C C-C C), 1717 (OC=O), 1596 (C=C_{arom}), 1255 y 1055 (C-O) cm⁻¹. ¹H RMN (300 MHz, DMF): δ 4.15 (s, 2H, H²), 4.63 (s, 2H, H¹), 5.05 (s, 2H, H^c), 7.26 (m, 2H, Hⁱ, H⁴), 7.45 (m, 1H, H^h), 7.63 (m, 2H, H^e, H⁹), 7.96 (m, 3H, H⁵, H⁸, H⁹) ppm. ¹³C RMN: δ 50.32 (C²), 57.27 (C^c), 63.66 (C¹), 71.29 (C^a), 76.70

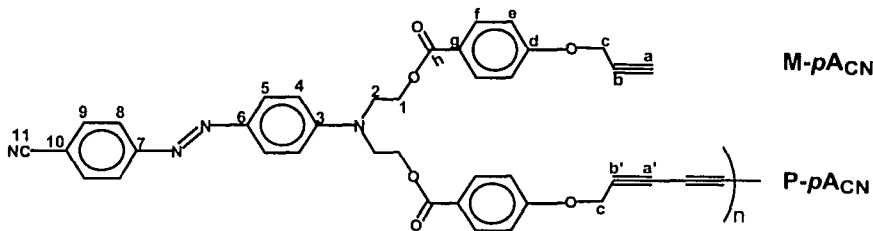


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(C^b), 113.13 (C⁴), 113.45 (C¹⁰), 116.31 (C⁹), 119.90 (C¹¹), 121.27 (Cⁱ), 123.81 (C⁹, C⁵), 126.92 (C⁸), 131.09 (C^h), 132.45 (Cⁱ), 134.68 (C⁹), 144.84 (C⁶), 153.05 (C³), 156.37 (C⁷),

158.60 (C^d), 166.79 (C^f) ppm. **Uv/vis** ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 436$ nm. $T_g = 45^\circ C$. $T_{ret} = 180.3^\circ C$. $T_5 = 253^\circ C$. **Propiedades ONL**: $d_{33} = 39$ y $d_{31} = 11$, ambos coeficientes determinados con los siguientes parámetros: $\eta_{633nm} = 1.7328$, $t_{orientación} = 30$ min, $T_{orientación} = 69^\circ C$, **espesor de la película** = $1.51 \mu m$. **S** = 0.46

IV.2.2c. Poli- $\{p$ -(hexa-2,4-diilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cianoazobenceno]}, P- pA_{CN} : Se hicieron polimerizar 5 g de monómero **M- pA_{CN}** , bajo las condiciones estándar antes descritas. Se obtuvo un polímero fibroso de color anaranjado, con un *rendimiento de polimerización* de 96% (4.8 g). *Rendimiento total*: 63.55%. **IR** (KBr): 3064 (=C-H_{arom}), 2890 (-CH₂), 2223 (C N, C C-C C), 1712 (OC=O), 1602 (C=C_{arom}), 1270 y 1100 (C-O) cm^{-1} . **1H RMN** (200 MHz, $CDCl_3$): δ 3.90 (s, 2H, H²), 4.52 (s, 2H, H¹), 4.74 (s, 2H, H^e), 6.92 (m, 3H, H^e, H^d), 7.75 (s, 1H, H^g). 7.90 (m, 4H, H^f, H^h, H⁸) ppm. **^{13}C RMN** ($CDCl_3$): δ 49.93 (C^2), 55.88 (C^e), 61.56 (C^1), 71.0 (C^a), 74.0 (C^b), 112



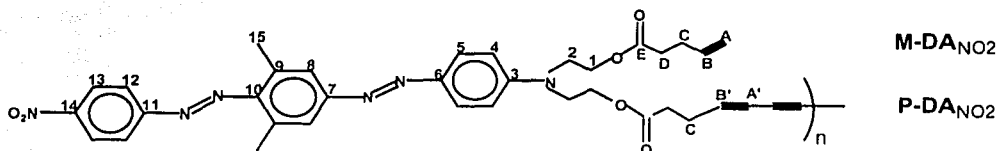
(C^d), 114.55 (C^e), 114.19 (C^{10}), 119.2 (C^{11}), 122.81 (C^4), 125.97 (C^8), 131.73 (C^f), 133.08 (C^9), 144.0 (C^6), 151.0 (C^3), 155.0 (C^7), 161.0 (C^d), 165.0 (C^h) ppm. **Uv/vis** ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 436$ nm. $T_g = 110.6^\circ C$. $T_{ret} = 186^\circ C$. $T_5 = 246^\circ C$. **Propiedades ONL**: $d_{33} = 100$ y $d_{31} = 21$, ambos coeficientes determinados con los siguientes parámetros: $\eta_{633nm} = 1.7382$, $t_{orientación} = 25$ min, $T_{orientación} = 121^\circ C$, **espesor de la película** = $0.78 \mu m$, **S** = 0.59

IV.3. Polímeros que contienen a los cromóforos di-azobenceno.

IV.3.1. Cromóforo DA_{NO_2} .

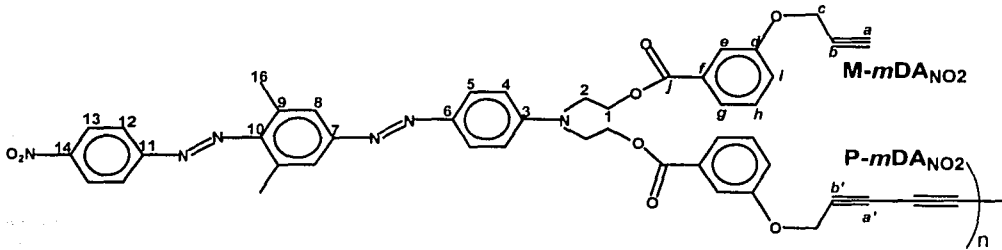
IV.3.1a. Poli- $\{octa$ -3,5-diilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno]}, P- PDA_{NO_2} : Se obtienen 4.7 g de polímero (fibras ligeras de color púrpura) después de hacer reaccionar y precipitar en metanol 5 g del monómero **M- PDA_{NO_2}** . *Rendimiento de polimerización*, 94%. *Rendimiento global*: 51.1%.

IR (KBr): 3072 (=C-H_{arom}), 2955 y 2918 (-CH₃ y -CH₂), 2258 y 2209(C C-C C), 1735 (OC=O), 1597 (C=C_{arom}), 1511 y 1340 (-NO₂), 1151 y 1103 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃):** δ 2.56 (m, 7H, H³, H⁴, H¹⁹), 3.71 (s, 2H, H⁶), 4.35 (s, 2H, H⁵), 6.81 (s, 1H, H⁸), 7.55 (m, 1H, H¹²), 7.92 (m, 2H, H⁹, H¹⁶), 8.34 (s, 1H, H¹⁷) ppm. **¹³C RMN:** δ 15.46(C^C), 20.51 (C¹⁵), 33.22 (C^D), 50.0 (C²), 62.0 (C¹), 66.36 (C^A), 76.15 (C^B), 112.01 (C⁴), 123.48 (C⁸), 123.79 (C⁵), 118.70 (C¹¹), 125.18 (C¹²), 125.89 (C¹³), 134.55(C⁹), 144.0 (C⁶), 150.0 (C¹⁴), 151.0 (C³), 153.0 (C⁷), 154.0 (C¹⁰), 157.0 (C¹¹), 172.0 (C^E) ppm. **Uv/vis (CHCl₃):** λ_{max} = 458 nm. **T_g** = 113°C. **T_{ret}** = 207.8°C. **T₅** = 262°C

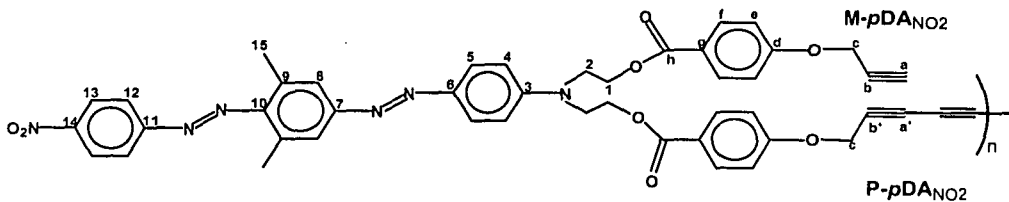


IV.3.1b. Poli-{*m*-(hexa-2,4-diilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-3',5'-dime-til-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno]}, P-*m*DA_{NO₂}. 4 g de monómero M-*m*DA_{NO₂} se sometieron a reacción de poliactoplamiento oxidativo, para obtener un polímero muy fibroso, color café intenso al precipitarlo en metanol. *Rendimiento de reacción* 96% (4.8 g). *Rendimiento global:* 55.3%. **IR (KBr): 3079 (=C-H_{arom}), 2958 2922 (CH₃ y -CH₂), 2198 y 2150 (C C-C C), 1719 (OC=O), 1597 (C=C_{arom}), 1512 y 1341 (-NO₂), 1269 y 1103 (C-O) cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ 2.52 (s, 3H, H²⁴), 3.94 (s, 2H, H¹¹), 4.58 (s, 2H, H¹⁰), 4.69 (s, 2H, H³), 6.97 (d, J= 9.0 Hz, 1H, H¹³), 7.18 (d, J= 8.4 Hz, 1H, H⁹), 7.35 (t, J= 8.4 Hz, 1H, H⁸), 7.59 (s, 1H, H¹⁷), 7.64 (s, 2H, H⁵, H⁷), 7.92 (s, 1H, H¹⁴), 7.99 (s, 1H, H²¹), 8.38 (s, 1H, H²²) ppm. **¹³C NMR:** δ 20.06 (C²⁴), 49.80 (C¹¹), 55.99 (C³), 62.01 (C¹⁰), 75.94 (C¹), 78.08 (C²), 111.93 (C¹³), 115.29 (C⁵), 120.63 (C⁹), 122.94 (C⁷), 123.08 (C¹⁷), 123.43 (C¹⁴), 124.80 (C²¹), 125.55 (C²²), 129.62 (C⁸), 131.00 (C⁶), 134.06 (C¹⁸), 144.63 (C¹⁵), 150.24 (C²³), 150.8 (C¹²), 153.0 (C¹⁸), 156.5 (C¹⁹), 157.55 (C⁴, C²⁰), 166.15 (C²⁵) ppm. **Uv/vis (CHCl₃):** λ_{max} = 458 nm. **T_g** = 104°C. **T_{ret}** = 200°C. **T₅** = 265°C.**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



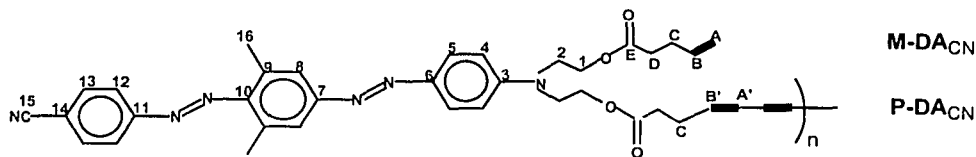
IV.3.1c. Poli-{*p*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-nitrofenilazo)-azobenceno]}, *P-pDA*_{NO2}. 4 g de monómero *M-pDA*_{NO2} se sometieron a la reacción de acoplamiento oxidativo, para obtener un polímero fibroso, color púrpura. *Rendimiento de reacción* 96% (4.8 g). *Rendimiento global*: 50.64%. **IR (KBr)**: 3060 (=C-H_{arom}), 2957 y 2923 (-CH₃ y -CH₂), 2205 y 2255 (C≡C), 1713 (OC=O), 1600 (C=C_{arom}), 1520 y 1320 (-NO₂), 1230 y 1100 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (300 MHz, DMF-d)**: δ 2.56 (s, 3H, H¹⁵), 4.07 (s, 2H, H²), 4.57 (s, 2H, H¹), 5.06 (s, 2H, H^c), 7.07 (s, 2H, H⁹), 7.19 (s, 1H, H⁴), 7.66 (s, 1H, H⁸), 7.95 (s, 3H, H⁵, H^f), 8.11 (s, 1H, H¹²), 8.46 (s, 1H, H¹³) ppm. **¹³C RMN**: δ 20.58 (C¹⁵), 50.53 (C²), 57.26 (C^c), 63.23 (C¹), 71.36 (C^a), 76.54 (C^b), 113.43 (C⁴), 115.91 (C⁹), 123.0 (C⁹), 124.27 (C⁵), 124.3 (C⁸), 126.17 (C¹²), 126.45 (C¹³), 132.63 (C¹), 135.26 (C⁹), 145.11 (C⁶), 149.98 (C¹⁴), 151.37 (C³), 152.51 (C⁷), 154.04 (C¹⁰), 157.17 (C¹¹), 162.38 (C^d), 166.70 (C^h) ppm. **Uv/vis (CHCl₃)**: λ_{max} = 456 nm. **T_g** = 122°C. **T_{ret}** = 181°C. **T₅** = 262°C. **Propiedades ONL**: d₃₃ = 350 y d₃₁ = 118, ambos coeficientes determinados con los siguientes parámetros: η_{633nm} = 1.8837, t_{orientación} = 18 min, T_{orientación} = 138°C, **espesor de la película** = 0.2 μm, **S** = no determinado.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.3.2. Cromóforo DA_{CN}.

IV.3.2a. Poli-{octa-3,5-diinilén-1,8-dicarboxilato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-cianofenilazo)-azobenceno]}, P-PDA_{CN}: Se obtienen 3.2 g del polímero, después de hacer reaccionar 3.5 g de monómero. Este polímero no formó fibras, sino un precipitado denso, color casi rojo intenso. *Rendimiento de reacción*, 91.4 %. *Rendimiento global*: 47.3%. **IR (KBr)**: 3020 (=C-H_{arom}), 2958 y 2922 (-CH₂, CH₃), 2226 (C N, C C-C C) 1735 (OC=O), 1597 (C=C_{arom}), 1154 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (300 Mz, CDCl₃)**: δ 2.49 (s, 7H, H^C, H^D, H¹⁶), 3.68 (s, 2H, H²), 4.28 (s, 2H, H¹), 6.78 (d, J=8.7 Hz, H⁴), 7.59 (s, 1H, H⁸), 7.82 (m, 3H, H⁵, H¹², H¹³) ppm. **¹³C RMN**: δ 14.98 (C^C), 19.89 (C¹⁶), 32.73 (C^D), 49.46 (C²), 61.48 (C¹), 65.86 (C^A), 75.66 (C^B), 111.59 (C⁴), 113.81 (C¹⁴), 118.43 (C¹⁵), 122.95 (C⁵), 123.27 (C¹²), 125.32 (C⁸), 133.19 (C¹³), 133.3 (C⁹), 144.34 (C⁶), 149.92 (C³), 150.53 (C⁷), 152.63 (C¹⁰), 154.65 (C¹¹), 171.25 (C^E) ppm. **Uv/vis (CHCl₃)**: λ_{max} = 446 nm. T_g = 84.5°C. T_{ret} = 151.3°C. T₅ = 270°C. **Propiedades ONL**: d₃₃ = 2.0 y d₃₁ = 0.7, ambos coeficientes determinados con los siguientes parámetros: η_{633nm} = 1.7391, t_{orientación} = 30 min, T_{orientación} = 85°C, **espesor de la película** = 0.66 μm, S = no determinado.



IV.3.2b. Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-3',5'-dimetil-4'-(4''-cianofenilazo)-azobenceno]}, P-*m*DA_{CN}. Se someten a reacción de acoplamiento oxidativo 3.5 g del correspondiente monómero, obteniéndose 3.3 g (94%) de polímero en forma de fibras color vino. *Rendimiento global*: 50.5%. **IR (KBr)**: 3071 (=C-H_{arom}), 2957 y 2922 (-CH₃ y -CH₂), 2226 (C N y C C-C C), 1718 (OC=O), 1597 (C=C_{arom}), 1511 y 1350 (-NO₂), 1270 y 1105 (C-O) cm⁻¹. **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃)**: δ 2.46 (s, 3H, H¹⁶), 3.87 (s, 2H, H²), 4.52 (s, 2H, H¹), 4.67 (s, 2H, H^C), 6.91 (d, J= 8.4 Hz, 1H, H¹), 7.07 (d, J= 7.2 Hz, 1H, H⁴), 7.28 (t, J= 7.6 Hz, 1H, H^h), 7.47 (s, 1H, H⁸), 7.60 (s, 2H, H^e, H⁹), 7.78 (s, 1H, H⁵), 7.88 (m, 2H, H¹², H¹³) ppm. **¹³C RMN**: δ 20.36 (C¹⁶), 50.07 (C²), 56.72 (C^e), 62.49 (C¹), 71.63 (C^a), 74.79 (C^b), 112.33 (C⁴), 114.29 (C¹⁴), 115.47 (C⁹), 117.0 (C¹⁵), 120.84 (C¹), 1223.41 (C⁹), 123.52 (C⁸), 123.78 (C⁵), 125.88 (C¹²), 130.1 (C^h), 131.45

APÉNDICE A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APENDICE A.

SISTEMA DE UNIDADES EN OPTICA NO LINEAL

Existen diferentes sistemas de unidades que son comúnmente usados en Optica No Lineal. En este apéndice se describe los diferentes sistemas y se muestra como convertirlos entre ellos.

En el sistema **gausiano** de unidades, la polarización y el campo eléctrico (ecuación A.1) están dados en las mismas unidades:

$$P(t) = \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)}(t) + .. \quad (A.1)$$

$$[P] = [E] = \frac{\text{statvolt}}{\text{cm}} = \frac{\text{statcoulomb}}{\text{cm}^2} = \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2} \quad (A.2)$$

Consecuentemente, las dimensiones de las susceptibilidades son:

$$\chi^{(1)} \text{ es adimensional} \quad (A.3a)$$

$$\chi^{(2)} = \left[\frac{1}{E} \right] = \frac{\text{cm}}{\text{statvolt}} = \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right)^{-1/2} \quad (A.3b)$$

$$\chi^{(3)} = \left[\frac{1}{E^2} \right] = \frac{\text{cm}^2}{\text{statvolt}^2} = \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right)^{-1} \quad (A.3c)$$

Estas unidades de las susceptibilidades, usualmente no están explícitamente en el sistema gausiano de unidades, uno simplemente asume que el valor está dado en unidades electrostáticas (**esu**).

Hay dos diferentes convenciones para las los parámetros anteriores, dentro sistema **MKS**; para ello, la ecuación A.1 se sustituye por la ecuación A.4:

$$P(t) = \epsilon_0[\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)}(t)] \quad (A.4)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío y tiene un valor de $8.85 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$

$$[P] = \frac{C}{m^2} \tag{A.5}$$

$$[E] = \frac{V}{m} \tag{A.6}$$

debido a que un farad es igual a un coulomb por voltio, ($F = C/V$), las unidades de las susceptibilidades son las siguientes:

$$\chi^{(1)} \text{ es adimensional} \tag{A.7a}$$

$$\chi^{(2)} = \left[\frac{1}{E} \right] = \frac{m}{V} \tag{A.7b}$$

$$\chi^{(3)} = \left[\frac{1}{E^2} \right] = \frac{m^2}{V^2} \tag{A.7c}$$

La otra convención del sistema de unidades **MKS**, es reemplazando a la ecuación A.4 por la ecuación A.8:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)}(t) \tag{A.8}$$

Las unidades de **P**, **E** y ϵ_0 , permanecen con las unidades respectiva descritas en la primera convención del sistema de unidades MKS; sin embargo, las dimensiones de las susceptibilidades son las siguientes:

$$\chi^{(1)} \text{ es adimensional} \tag{A.9a}$$

$$\chi^{(2)} = \frac{C}{V^2} \tag{A.9b}$$

$$\chi^{(3)} = \frac{Cm}{V^3} \tag{A.9c}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A.1. Conversión de unidades del sistemas ESU (CGS) al MKS

Cantidad	esu (CGS)	MKS (I)	MKS (II)
V	1 statvoltio	$2.9979 \times 10^2 V$	$2.9979 \times 10^2 V$
E	1 statvoltio/cm	$2.9979 \times 10^4 V/m$	$2.9979 \times 10^4 V/m$
P	1 statvoltio/cm	$3.3356 \times 10^{-6} C/m^2$	$3.3356 \times 10^{-6} C/m^2$
$\chi^{(1)}$	1	1.2566×10^1	$1.1127 \times 10^{-10} C^2/mJ$
$\chi^{(2)}$	1 cm/statvoltio	$4.1888 \times 10^{-4} m/V$	$3.7088 \times 10^{-15} C^3/J^2$
$\chi^{(3)}$	1 cm ² /statvoltio ²	$1.3963 \times 10^{-8} m^2/V^2$	$1.2380 \times 10^{-19} C^4/mJ^3$
μ	1 cm ² /statvoltio	$3.3356 \times 10^{-12} Cm$	$3.3356 \times 10^{-12} Cm$
α	1 cm ³	$1.2566 \times 10^{-5} m^3$	$1.1127 \times 10^{-16} C^2m^2/J$
β	1 cm ⁴ /statvoltio	$4.1888 \times 10^{-10} m^4/V$	$3.7088 \times 10^{-25} C^4m^4/J^3$
γ	1 cm ⁵ /statvoltio ²	$1.3963 \times 10^{-14} m^5/V^2$	$1.2380 \times 10^{-25} C^4m^4/J^3$

En la siguiente tabla, las unidades para las anteriores cantidades están tabuladas en el sistema internacional (SI) y el cgs o electrostático (esu). Las unidad más comúnmente usada para las susceptibilidades NL se basa en el sistema MKS, que tiene dimensiones de $(pm/V)^{n-1}$, donde n es el orden de la no linealidad. La definición del factor de conversión Q , está localizado en la columna apropiada encabezada por N , que es la cantidad física de interés.

Cantidad	MKS	SI	esu	$N_{SI}Q = N_{esu}Q$	$N_{MKS}Q = N_{esu}Q$
α		C^2m^2/J	cm^3	8.988×10^{15}	
β		C^3m^3/J^2	$cm^5/statC^*$	2.693×10^{20}	
γ		C^4m^4/J^3	$cm^7/statC^2$	8.068×10^{24}	
$\chi^{(1)}$		C^2/Jm	1	8.988×10^9	7.960×10^{-2}
$\chi^{(2)}$	pm/V	C^3/J^2	$cm^2/statC$	2.963×10^{14}	2.387×10^{-9}
$\chi^{(3)}$	pm^2/V^2	C^4m/J^3	$cm^4/statC^2$	8.068×10^{18}	7.112×10^{-17}

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

* statC (statcoulomb) es generalmente referido como "esu".

BIBLIOGRAFIA

- (1) HECHT, Jeff. 1992. Laser "Pioneers". 163 pp.
- (2) HUNSPERGER, Robert G. 1994. Photonic devices and Systems. Marcel Dekker Inc., N.Y, USA. 230 pp.
- (3) MARKS, T.J.; Ratner, M.A. "Design, Synthesis and properties of Molecule-Based Assemblies with large Second-order Optical Nonlinearities". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. 34, 155-173.
- (4) BOSSHARD, C.; Kupter, M.; Gunter, P. *Appl. Phys. Lett.* 1990. 56(13), 1204-1206.
- (5) XIE, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. "Recent developments in aromatic azo Polymers Research". *Chem. Mater.* 1993. 5, 403-411.
- (6) PATTERSON, David. 1967. Pigments, an introduction to their Physical Chemistry. Elsevier Publisher, Co. 210 p.
- (7) CANTOW, H.J. 1984. Advances in Polymer Science. Springer-Verlag. 149p.
- (8) OGAWA, T. "Diacetylenes in Polymeric Systems". *Prog. Polym. Sci.* 1995. 20, 943-985.
- (9) CHEN, M.; Yu, L.; Dalton, L.R. "New polymers with large and stables Second-Order Nonlinear Optical Effects". *Macromolecule.* 1991. 24, 5421-5428.
- (10) (a) THOMAS, D. Rossing. Christopher J. Chaverina. 1999. Light Science. Physics and the Visual Arts. Springer-Verlag, New York, Inc. 630 pp. (b) LANDSBERG, G.S. OPTICS. 1984. Ed. Moscú. V. 1 and 2. 512 p.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- (11) MIYATA, Seizo; Sasabe, Hiroyuki. **2000**. Light wave manipulation using organic Nonlinear Optical Materials. Gordon and Breach Science Publishers. Printed in Singapore. 244 p.
- (12) HE, Guang S.; Liu, S.H. **1999**. Physics of Nonlinear Optics. World Scientific Publishing Co. Singapoure. P. 1-60.
- (13) BUTCHER, P.N; Cotter, D. **1991**. The elements of Nonlinear Optics. Cambridge Studies in Modern Optics: 9. Cambridge University Press. 344 p.
- (14) (a) FRANKEN, P.A.; Hill, A.E.; Peters, C.W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**. 7, 118. (b) BASS, M.; Franken, P.A.; Hill, A.E.; Peters, C.W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 18. (c) TERHUNE, R.W.; Make, P.D.; Savage, C.M. *Phys. Rev. Lett.* **1962**. 8, 404. (d) BASS, M.; Franken, P.A.; Ward, J.F.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1962**. 9, 446. (e) NEIHUR, K.E. *Appl. Phys. Lett.* **1963**. 2, 136. (f) SMITH, A.W.; Braslou, N. *J. Appl. Phys.* **1963**. 34, 2105.
- (15) ECKHARDT, G.; Hellwardth, R.W.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **1962**.9, 455.
- (16) PRASAD, P.N.; Williams, D.J. **1991**. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers". John Wiley and Sons, Inc. USA. 307 pp.
- (17) MARDER, R. Seth; Sohn E. John; Stucky D. Galen. **1991**. Materials for Nonlinear Optics. Chemical Perspectives.. ACS Symposium Series 455. Washington, D.C. (a). Stucky, G.D.; Marder, S.R.; Sohn, J.E. "Linear and Nonlinear Polarizability". 2-30. (b). Williams, D.J. "Second-Order Nonlinear Optical Processes in Molecules and Solids". 31-49. (c). Eaton, D.F. "Nonlinear Optical Materials". 128-141. (d). Tam, W.; et al. "Donor- and Acceptor-Substituted Organics and Organometallic Compounds". 158-169. (e). Bjorklund, G.C.; et al. "Applications of Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials". 216-225. (f). Dai, D.-R.; et al. "Chromophore-Polymer Assemblies for Nonlinear Optical Materials". 226-249. (g). Katz, H.E.; Schilling, M.L.; Holland, W.R.; Fang, T. "Molecular Design for Enhanced Electric Field Orientation of Second-Order Nonlinear Optical Chromophores". 267-278. (h).

- Robello, D.R.; et al. "Nonlinear Optical Chromophores in Photocrosslinked Matrices". 279-293.
- (18) LINDSAY, G.A.; Singer, K.D. **1995**. Polymers for Second-order nonlinear Optics. ACS Symposium Series 601. American Chemical Society, Washintong, D.C. **(a)**. Lindsay, G.A. "Second-Order Nonlinear Optical Polymers". 1-19. **(b)**. Nunzi, J.M.; et al. "All-Optical Poling of Polymers for Phase-Matched Frequency Doubling". 240-254. **(c)**. Sekkat, Z.; Aust, E.F.; Knoll, W. "Photo-Induced Poling of Polar Azo Dyes in Polymeric Films". 253-274.
- (19) BLOEMBERGEN, N. "Conservation laws in nonlinear optics". *J. Opt. Chem Soc. Am.* **1980**. 70(12), 1429-1436.
- (20) WOOD, RogerM. **1993**. Optical Materials. Edited by Institute of Materials. 131 pp.
- (21) AKKARA, J.A.; Aranda, F.A. Rao, D.V.G.L.N., John, V.T. **2000**. Nonlinear Optical Properties of Bioengineered Materials. p. 453-465.
- (22) KHOO, lam-Choon; Simoni, F.; Umeton, C. **1997**. Novel Optical Materials and Applications. John Wiley and Sons, Inc. 337 pp.
- (23) CHEMLA, S.D. Zyss J. **1987**. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. V. 1. Academic Press, Inc. 193-296, 385-435. WEST, R
- (24) ASHWELL, G.J.; Bloor, D. **1993**. Organic Materials for Non-linear Optics III. Special Publication No. 137. Royal Society of Chemistry. Great Britain. **(a)**. Spangler, C.S.; Kelleher, P.; Liu, -K.; Cheng, L.-T.; Tang, N.; Hellwarth, R. "Substitute Effects in the Design of New Organic Non-linear Optic Materials". **(b)**. Jakob, E.; Weyrauch, T.; Hanemann, T.; Haase, W. "Relaxation Studies on a Polymethacrylate with a Nitrostilbene Side Chain for Non-linear Optics". 163-168.
- (25) BOSSHARD, Ch.; Suter, K.; Pretre, Ph.; Hullinger, J.; Flörsheimer, M.; Kaatz, P.; Günter, P. **1995**. Organic Nonlinear Optical Materials. Advanced in nonlinear Optics. V.1. Gordon and Breach Science Publishers. 243 pp.

- (26) AHLHEIM, M.; et al. "Chromophores with strong heterocyclic acceptors: A poled polymer with large electro-optic coefficient". *Science*.1996. 271, 335-337.
- (27) OUDAR, J.L.; Chemla, D.S. "Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivates and highly polar aromatic compounds" *J. Chem. Phys.* 1977. 62(2), 446-457.
- (28) SINGER, K.D.; Sohn, J.E.; King, I.A.; Gordon, H.M.; Katz, H.E.; Dirk, C.W. "Second-Order nonlinear optical properties of donor- and acceptor substituted aromatic compounds". *J. Opt. Soc. Am. B.* 1989. 1339-1350. (cromóforos)
- (29) MARDER, S.R.; Beratan, D.N.; Cheng, L-T. "Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules". *Science*.1991. 103-107.
- (30) (a) CHENG, L-T.; Tam, W.; Meredith, G.R. "Nonresonant EFISH and THG Studies of Nonlinear Optical property and molecular structure relations of benzene, stilbene and other arene derivates". *SPIE.* 1989. Nonlinear optical Properties of Organic Materials II. 61-72. (b) PALEY. *JOC.* 1989. 54, 3774. (c) BOSSHARD, J. *Appl. Phys. Lett.* 1992. 71(4), 1594.
- (31) WISE, Donald L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J.; Cooper, T.M.; Gresser, J.D. 1998. Electrical and Optical Polymer systems. Fundamentals, Methods and Applications, Marcel Dekker, Inc. N.Y, USA. 1239 pp.
- (32) LEE, J-Y.; Kim, M-J. "Synthesis of poliurethanes containing dioxynitrostilbene as a NLO-chromophore and their properties". *Polym Bull.* 2000. 43, 491-495.
- (33) KUMAR, S.G. 1992. Azo Functional Polymers. Functional Group Approach in Macromolecular Design. Hyderlabad, India. Lancaster, Basel. 157 p.
- (34) DAVEY, M.H. Lee V.Y.; Miller, R.D.; Marks, T.J. "Synthesis of aril nitroso derivates by *tert*-butyl hypochlorite oxidation in homogeneous media. Intermediates for the

- preparation of high-hyperpolarizability chromophore skeletons". *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4976-4979.
- (35) PARAS N. Prasad and Donald R. Ulrich. **1988**. *Nonlinear and electroactive polymers*. Plenum Press, N.Y. (a). Ulrich, D.R. "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers: an Overview", 1-11. (b). De Martino, R.N.; et al. "Development of Polymeric Nonlinear Optical Materials", 169-203. (c). Li, D.; et al. "Molecular Engineering Approaches to molecular and Macromolecular Nonlinear Optical Materials", 217-228.
- (36) ALBERT, I.D.L.; Marks, T.J.; Ratner, M.A. "Remarkable NLO response and Infrared Absorption in simple twisted molecular π -chromophores". *JACS*. **1998**, 120(43), 11175-11181.
- (37) ALBERT, I.D.L.; Marks, T.J.; Ratner, M.A. "Large molecular hyperpolarizabilities Quantitative analysis of aromaticity and auxiliary donor-acceptor effects". *JACS*. **1997**, 119, 6575-6582.
- (38) WHITAKER, C.M.; Patterson, E.V.; Kott, K.L.; McMahan, R.J. "Nitrogen and Oxygen Donors in Nonlinear Optical Materials: effect of alkyl vs phenyl substitution on the molecular hyperpolarizability. *JACS*. **1996**, 118, 9966-9973.
- (39) NALWA, A.S. (ed). **1997**. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. V.4. John Wiley and Sons, Chichester. Cap.6 (261-356).
- (40) SKOTHEIM, J.A.; Eisenbauer, R.L., Reynolds, J.R. (eds). **1998**. *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd ed. Marcel Dekker, N.Y. Cap. 26 727-741.
- (41) WANG, F.A.; Harper, A.W.; Lee, M.S.; Dalton, L.R. " Progress toward device-quality Second-order NLO materials: 3. Electrooptic activity of polymers containing *E,E,E*-[4-(*N,N*-dialkylamino)-phenyl]pentadienylidene-3-phenyl-5-isoxazolone chromophores". *Chem. Mater.* **1999**, 11(9), 2285-2288.

- (42) LEE, Kwang-Sup; Moon, Ki-Jeong; Shim, Hong-Ku. "Synthesis, characterization and Second-order Optical Nonlinearity of a Poliurethane structure functionalized with a hemicyanine side. *Macromolecules*. 1996. 29.No.3. 863-867.
- (43) LONG, N.J. *Angew. Chem. Int. Ed.Engl.* 1995. 34, 21-38 (cromóforos)
- (44) ZOLLINGER, H. 1991. *Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 2nd ed. 496 p.
- (45) EATON, David F. "Nonlinear Optical Materials". *Science*. 1991. 251. 281-286.
- (46) FRANKEN, P.A.; Hill, A.E.; Peters, C.W.; Weinrich, G. *Phys. Rev. Lett.* 1961, 7, 118.
- (47) RENTZEPIS, P.M.; Poa, Y.H. *Appl. Phys. Lett.* 1964. 5, 156.
- (48) HEILMEIR. *Appl. Phys. Lett.* 1964, 5, 156.
- (49) KAURANEN, M.; Verbiest, T.; Persoons, A. "Chiral materials in second-order nonlinear optics". *J. Nonlinear Opt. Phys. & Materials*. 1999. 8(2), 171-189.
- (50) BIERLEIN, J.D.; Cheng, L.-K.; Wang, Y.; Tam, W. *Appl. Phys. Letts.* 1990, 56, 423.
- (51) ZHANG, Cheng; Ren, A.S.; Wang, F.; Zhu, J.; Dalton, L.R. "Synthesis and characterization of sterically stabilized Second-Order Nonlinear Optical chromophores". *Chem. Mater*. 1999. 11, 1966-1968.
- (52) MEREDITH, R. Gerald; VanDusen G. John; Williams J. David. "Optical and Nonlinear Optical Characterization of Molecularly doped thermotropic liquid crystalline Polymers". *Macromolecules*. 1982. 15, 1385-1389.
- (53) HALL, Nina 2000. *The new Chemistry*. Cambridge University Press..493pp.

- (54) HAMPSCH, H.L.; Yang, J.; Wong, G.K.; Torkelson, J.M. "Second harmonic generation in doped glassy polymer films as a functional of physical ageing and doped size". *Polym. Comm.* **1989**. 30, 40-43.
- (55) HAMPSCH, H.L.; Yang, J.; Wong, G.K.; Torkelson, J.M. "Doped Orientation dynamics in doped second-order nonlinear optical amorphous polymers. Effects of temperature above and below T_g in corona-poled polymers". *Macromolecules*, **1990**. 23, 3640-3647. (c) *bidid*, 3648-3654.
- (56) STRUIK, L.C. **1978**. *Physical Aging in Amorphous Polymers an other Materials*. Elsevier, Amsterdam.
- (57) TAKEMOTO, Kiichi; Ottenbrite, R.M.; Kamachi, M. **1997**. *Functional Monomers and Polymers*. 2nd Edition. Pp 309-385.
- (58) MESSIER, J.; Kajzar, F.; Prasad, P.; Ulrich, D. *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*. **1989**. NATO ASI Series. Series E. V. 162. Kluwer, Academic Publishers. 396 p.
- (59) MAO, S.S.H.; Ra, Y.; Guo, L.; Zhang, Ch.; Dalton, L.R. "Progress toward device-quality Second-order Nonlinear Optical Materials. 1. Influence of composition and processing conditions on Nonlinearity, temporal stability, and Optical loss. *Chem. Mater.* **1998**. 10, 146-155.
- (60) DAVEY, M.H.; Lee, V.Y.; Wu, L.M.; Moylan, C.R.; Volksen, W.; Knoesen, A.; Miller, R.D.; Marks, T.J. "Ultrahigh-temperature polymers for second-order nonlinear optics. Synthesis and properties of robust, processable, chromophore- embedded Polyimides". *Chem. Mater.* **2000**. 12, 1679-1693.
- (61) PARK, S-H.; Ogino, K.; Sato, H. "Synthesis and characterization of photorefractive polymers with triphenylamine unit and NLO chromophore unit on side chain". *Polymers for advanced technology*. **2000**. 11, 349-358.

- (62) MARDER, S.R.; Kippelen, B.; Jen, A.; Peyghambarian, N. "Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature*. 1997. 388(28), 845-851. (diseño de cromo)
- (63) YOKOYAMA, S.; Nakahama, T.; Otomo, A.; Mashiko, S. "Intermolecular coupling enhancement of the molecular hyperpolarizability in multichromophoric dipolar dendrons". *JACS*. 2000. 122, 3174-3181.
- (64) BURLAND, D.M.; Miller, R.D.; Walsh, C.A. "Second-Order nonlinearity in Poled-Polymer Systems". *Chem Rev*. 1994. 94, 31-75.
- (65) WALSH, C.A. ; Burland, D.M.; Lee, V.Y.; Miller, R.D.; Smith, B.A. ; Twieg, R.J.; Volksen, W. "Orientational relaxation in electric field poled Guest-host and side-chain Polymers below Tg". *Macromolecules*. 1993. 26, 3720-3722.
- (66) YE, C. Marks J.T., Yang J. and Wong K.G. "Synthesis of molecular arrays with nonlinear optics properties. Second harmonic generation by covalently functionalized glassy polymers". *Macromolecules*. 1987. 20, 2322-2324.
- (67) KATZ, H.E.; Schilling, M.L.; Fang, T.; Holland, W.R.; King, L.; Gordon, H. "Head-to-tail dipolar chromophore assemblies: Synthesis and enhanced electric field induced orientation of oligomers larger than dimers". *Macromolecules*. 1991. 24, 1201-1204.
- (68) LINDSAY, G.A.; Stenger-Smith, J.D.; Henry, R.A.; Hoover, J.M.; Nissan, R.A. "Main chain accordion polymers for Nonlinear Optics". *Macromolecules*. 1992. 25, 6075-6077.
- (69) WRIGHT, M.E.; Mullick, S. "Organic NLO polymers.2. A study of main-chain and guest-host $\chi^{(2)}$ NLO polymers: NLO-phore structure versus poling". *Macromolecules*. 1994. 27, 3009-3015.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- (70) TSUTSUMI, N.; Matsumoto, O.; Sakai, W.; Kiyotsukuri, T. "Nonlinear optical polymers. 2. Novel NLO linear polyurethane with dipole moment aligned transverse to the main backbone". *Macromolecules*. **1996**. 29, 592-597.
- (71) SATTIGERI, J.A.; Shiau, C-W.; Hsu, C.C.; Ye, F-F.; et al. "Remarkable Enhancement of second-order nonlinear optical properties of polynorbornenes having pendant chromophores". *JACS*. **1999**. 121, 1607-1608.
- (72) LEE, K-S.; Choi, S-W.; Woo, H.Y.; Moon, K-J.; Shim, H-K.; Jeong, M-Y.; Lim, T.K. "Second-order nonlinear optical properties and relaxation dynamics of aligned cross-linked polyurethanes with hemicyanine-type chromophores". *J. Opt. Soc. Am. B*. **1998**. 15(1), 1-8.
- (73) FRANCIS, C.V.; Liu, J.; White, K.M. "Isocyanate cross-linked Polymers for Nonlinear Optics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**. 38, 2-7.
- (74) LEE, Kwang-Sup; Choi, Sun-Woong. "Second-order nonlinear optical properties and relaxation dynamics of aligned cross-linked poliurethanes with hemicyanine-type chromophores". *Opt. Soc. Am. B*. **1998**. 15(1), 1-8.
- (75) LEE, Kwang-Sup; Moon, Ki-Jeong; Woo Han Young; y Shim, Hong-Ku. "An alternative synthetic route to soluble Polyetherimide derivates with high Second-Order Optical Nonlinearity. *Adv. Mater.* **1997**. 9(12), 978-981.
- (76) SINGER, K.D. Sohn, J.E.; Lalama S.J. *Appl. Phys. Lett.* **1986**.49 (5), 248-250.
- (77) LEE, Kwang-Sup; Moon, Ki-Jeong; Shim, Hong-Ku. "Synthesis and optical properties of poliurethanes containing a highly NLO active chromophore." *Macromol. Chem Phys.* **1998**. 29.No.3. 86-90.
- (78) THAYUMANAVAN, S.; Mendez, J.; Marder, S.R. "Synthesis of functionalized organic Second-Order Nonlinear Optical Chromophores for Electrooptic applications". *JOC*. **1999**. 64, 4289-4297.

- (79) DALTON, L.R.; Harper, W.; Ghosn, R.; et al. "Synthesis and processing of improved organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics". *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1060-1081.
- (80) SUKWATTANASINITT, M.; Lee, D.C.; Kim, M.; Wang, X. "New processable, functionalizable polydiacetylenes". *Macromolecules.* **1999**, 32, 7361-7369.
- (81) HERNÁNDEZ, Susana; Ogawa, Takeshi. Diacetylene-containing polymers. XI. Synthesis and characterization of poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydibenzoate) and poly(octa-3,5-diynylene-1,8-dicarboxylate) containing *p*-nitroaniline groups". *Polymer Bulletin.* **2001**, 47, 127-134.
- (82) HERNÁNDEZ, S.; Beristain, F. M.; Ogawa, T. "Diacetylene-Containing Polymers XXI. "Synthesis and Characterization of Dye-Containing Poly(hexa-2,4-butadiynylenoxydibenzoatos)". *Designed Monomers and Polymers.* **2002**, 5 (1), 25.
- (83) HERNÁNDEZ, S.; Ogawa, T.; Watanabe, T.; Miyata, S. "Novel Diacetylene- and Chromophore-Containing Polymers and their Second Order Nonlinear Optical Properties" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, 374, 503-512.
- (84) (a) HERNÁNDEZ, Susana; Miura, Hirohiko; Beristain, Miriam F.; Ogawa, Takeshi; Watanabe, Toshiyuki and Miyata, Seizo. "Novel Diacetylene-Containing polymers for second-order NLO applications: Effects of Main Chains and Structure property relationships". Aceptado para publicación en la revista *Macromolecular Symposia*". (b) MIURA, H. and Ogawa, T. "Diacetylene-containing Polymers XIII. Poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy-dicinnamates)-containing an azodye, disperse red 19". *Polym. Bull.* **2002**, 49, 103-110.
- (85) JERPHAGNON, J.; Kurtz, K. "Maker Fringes: A detailed comparison of Theory and Experiment for isotropic and uniaxial crystals". *J. Appl. Phys.* **1970**, 41(4), 1667-1681.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- (86) SINGER, K.D.; Sohn, J.E.; Lalama, S.J. "Second Harmonic Generation in poled Polymer films". *Appl. Phys. Lett.* 1986. 49(5), 248-250.
- (87) HERMAN, Warren N.; Hayden, L.M. "Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials". *J. Opt. Soc. Am. B.* 1995. 12(3), 416-427.
- (88) KLEINMAN, D.A. *Physics Rev.* 1962. 128, 1761.
- (89) VIEHE. 1969. *Chemistry of Acetylenes*. Ed. Dekker. N.Y. pp 597-617.
- (90) BASLER, H.; Enkelmann, Sixl H. 1984. *Polydiacetylenes*. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg, N.Y.
- (91) BLOOR, D.L. and Chance, R.R. 1985. *Polydiacetylenes*. NATO ASI Series. No. 102. Martinus Nijhoff Publishers. 409 p.
- (92) (a) WEGNER, G.Z. *Naturforsch.* 1969. 24B, 824. (b) WEGNER, G. Z "Topochemical reactions of Monomers with conjugated triple bonds. III. Solid-state reactivity of derivates of diphenylacetylene. *Polymer Lett.* 1971. 9, 133. (c) WEGNER, G.Z. "Solid state polymerization mechanism" *Pure and Appl. Chem.* 1977. 49, 443.
- (93) (a) SCHMIDT, G.M. 1967. *Reactivity of Photoexcited organic Molecule*. N.Y. pp 227-235. (b) SCHMIDT, G.M. *J. Polym. Sci. Part A.* 1964. 2, 2181. (c) SCHMIDT, G.M. and Cohen, M.D. *J. Chem Soc.* 1964. 383, 1996.
- (94) WEST, Anthony. *Solid State Chemistry and its applications*. 1989. Wiley and Sons. p.666-671.
- (95) OGAWA, T.; Fomine, S. "Diacetylene-containing Polymer Films". *Trends in Polym. Sci.* 1994. 2(9). 308-313.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- (96) FOMINE, S.; Ogawa, T. "Diacetylene containing Polymers III: Novel materials for preparation of transparent polydiacetylene containing films". *Polymer J.* **1994.** 26(1), 95-99.
- (97) LIANG, R.; Reiser, A. *J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed.* **1987.** 25, 451. LIANG, R.; Lai, W.; Reiser, A. *Macromolecules.* **1986.** 19, 1685.
- (98) KWOCK, E.W.; Baird, T.; Jr. and Miller, T.M. *Macromolecules.* **1993.** 26, 2935.
- (99) (a) BAUGHMAN, R.H. *J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974.** 12, 1511-1535. (b) CHANCE, R.R.; Patel, G.N. *J. Polym Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978.** 16, 859-881.
- (100) GLASER, G. *Chem. Ber.* **1869.** 2, 442.; (b) *Ann. Chem.* **1870.** 124, 159.
- (101) EGLINTON, G. and Galbraith, R. *J. Chem Soc.* **1959.** 889.
- (102) KOTEN, G.V.; ten Hoedt, W.M. Noltes, J.C. "The role of mixed organocopper cluster compounds $R_nR'_mCu_{n+m}$ in selective C-C coupling reactions of 2- and 4-(Dimethylamino)phenylcopper with copper arylacetylides". *J. Org. Chem.* **1977.** 42(16), 2705-2711.
- (103) MACKIE, R.K.; Smith, D.M.; Aitken, R.A. **1991.** *Guidebook to Organic Synthesis.* 2nd ed. John Wiley and Sons. Inc. 381 p.
- (104) HAY. *J. Org. Chem.* **1962.** 27, 3320.
- (105) PATAI, Saul. **1984.** *The Chemistry of Triple Bond functional groups.* Vol. I. pp 2-509 y II pp 645-708.
- (106) FIESER and Fieser. **1967.** *Reagents for Organic Synthesis.* V.I. 1387 pg.
- (107) SANDLER, S.R.; Kara, W. **1983.** *Organic Functional Groups Preparations.* 2nd ed. Academic press, INC. 82-95.

- (108) MARCH, J.; Smith, M.B. **2001**. Advanced Organic Chemistry. 5th ed. Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons. 2063 pp.
- (109) VOGEL. **1987**. Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. John Wiley and Sons. Inc. N.Y. 381 p.
- (110) SMIDTH, V.G. and Michael B. **1988**. Compedium of Organic Synthetic Methods. Jonh Wiley and Sons. pp 102-127.
- (111) CAREY, F.A.; Sundber, R.J. **1990**. Advanced Organic Chemistry. 3th. Ed. Parts A and B. Plenum press, N.Y.
- (112) LINDLEY, James. "Copper assisted nucleophilic substitution of aryl halogen". *Tetrahedron*. **1984**. 40(9), 1433-1456.
- (113) GAUTHIER, S.; Fréchet, J.M.J. *Chem Comm*. **1987**. 383-385.
- (114) HARTWIG, J.F. "Transition metal catalyzed synthesis of arilamines and aryl ethers from aryl halides and triflates". *Angew. Chem. Int. Ed*. **1998**. 37, 2046-2067.
- (115) ZOLLINGER, H. "Reactivity and stability of Arenediazonium ions". *Acc. Chem Res*. **1973**. 6, 335-341.
- (116) SCHMIT, C.C.; Moritz, C.A.; Pizzolati, M.G.; Yunes, R.A. *Bull. Chem Soc. Jpn*. **1989**. 62, 3687-3690.
- (117) PATAI, S. **1975**. The Chemistry of the hidrazo, azo and azoxy Groups. Part I and II. N.Y. Wiley.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN