

00583 /
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

SINTESIS, CARACTERIZACION Y PROPIEDADES
OPTICAS DE NUEVOS SOLIDOS MOLECULARES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN QUIMICA
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A :
CAROLINA CHAVARIN RIVERA

ASESOR DE TESIS: DR. OCTAVIO MANERO BRITO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2736-9
1999



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

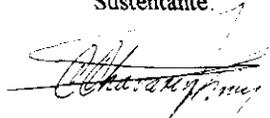
Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Norberto Farfán García
Primer vocal:	Dr. Victor Manuel Chapela Castañares
Segundo vocal:	Dr. Manuel Jiménez Estrada
Tercer vocal:	Dra. Judith Percino Zacarias
Secretario:	Dr. Joaquin Palacios Alquisira
Primer suplente:	Dr. José Manuel Hernández Alcántara
Segundo suplente:	Dr. Sylvain Bernès Flouriot

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Polímeros
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México

Sustentante:



M. en C. Carolina Chavarin Rivera

Asesor del tema:



Dr. Octavio Manero Brito

Agradecimientos

Al Dr. Octavio Manero Brito porque conserva su naturaleza despierta y dispuesta al bien. Sin sus consejos y experiencia académica este trabajo estaría incompleto.

A los miembros del jurado que con sus valiosos comentarios y sugerencias enriquecieron el trabajo.

Al los Profesores, Dr. Manuel Jiménez Estrada, M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado y M. en C. Carlos Guzmán de las Casas, por su buena disposición al brindar un lugar en sus laboratorios. Gracias a ellos fue posible realizar el trabajo experimental.

Al personal de los talleres, bibliotecarios y administrativos del IIM por su colaboración.

A la Facultad de Química de la UNAM y a la comunidad universitaria que me brindo diversidad de ideas y pensamientos, y en donde he pasado los mejores años de mí vida.

Resumen

La búsqueda de nuevos materiales con propiedades ópticas no lineales (NLO) hace necesario explorar la relación que existe entre estructura y propiedades en la presencia de un campo electromagnético. Un ejemplo es el caso de moléculas que presentan transferencia de carga intermolecular entre un grupo donador y uno aceptor de electrones lo cual introduce no centrosimetría a escala nanométrica. El trabajo que aquí se presenta comprende la síntesis, la caracterización estructural (incluyendo estudios de difracción de rayos-X de monocristales) y las propiedades ópticas en estado sólido de nuevos sólidos moleculares. Se prepararon dos series de compuestos: una de piracina y picolinas y otra de derivados acetilénicos. Los tres nuevos derivados de picolinas son: 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (1), 5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobenceno (2), 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobenceno (3) y el de piracina es: 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina (4). Los derivados acetilénicos comprende: octiluretanoacetilénico y 3,5-Octadiinilenodictiuretano. A partir de una piracina tetrasustituida ha sido posible preparar el compuesto: 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina, su espectro de difracción de rayos X de polvo demostró que se trata de un material amorfo. Los cuatro derivados se obtuvieron con rendimientos moderados por reacciones de condensación y variando las condiciones de separación. Es posible usar una variedad de anhídridos como catalizador, incluyendo anhídrido acético o butírico. Los mejores rendimientos se obtuvieron con anhídrido benzoico. La atmósfera inerte es esencial para inhibir reacciones laterales. En relación a su potencial para presentar propiedades ópticas no lineales (NLO) sorprendentemente el compuesto (2) y (3) cristalizaron en un grupo espacial centrosimétrico $P1$ y $Pcab$, mientras que el compuesto (1) cristaliza en el grupo no centrosimétrico $P2_1$. La introducción del grupo nitro podría incrementar la polarizabilidad molecular, pero los cristales no son buenos candidatos para aplicaciones en óptica no lineal. Por otro lado, el compuesto (3) posee un centro quiral, $C7$, el carácter céntrico del grupo espacial indica que cristalizó una mezcla racémica.

Respecto a los derivados acetilénicos se realizaron dos reacciones: una de acoplamiento oxidativo de Glaser y otra de adición. Se obtuvieron en forma de polvo fino policristalino; blanco para el octiluretanoacetilénico y lila para el 3,5-Octadiinilenodictiuretano (3,5-ODD). A partir del polvo lila se hizo crecer el monocristal de una solución de diclorometano (CH_2Cl_2). El polvo lila de 3,5-ODD se adicionó a una solución de desmodur-75 (mezcla de toluendiisocianatos) y se obtuvieron películas transparentes. Sobre las películas se realizaron los experimentos de z-scan y se determinó el coeficiente de absorción no lineal (β), valor obtenido: $\beta = -0.83 \times 10^{-4} \text{ m/W}$.

Abstract

The search for new materials with non-linear optical properties (NLO) requires the knowledge of relationship between structure and properties in the presence of an electromagnetic field. For example, in the case of molecules presenting intermolecular charge transfer between donor and acceptor groups, which possess noncentrosymmetry at a nanometric scale.

This thesis is concerned with the synthesis, structural characterization (including X ray single crystal) studies on optical properties of new molecular solid in the solid state. Two series of compounds were prepared: piracine, picolines and acetilenic derivatives. Derivatives of picoline are: 5-Ethyl-2-pyridylvinylbenzene (1), 5-Ethyl-2-pyridylvinyl-14-nitrobenzene (2), 5-Ethyl-2-pyridylvinyl-10-ethanol-14-nitrobenzene (3) and 2,3,5,6-Tetravinylbenzenepyrazine (4). The acetilenic derivatives include: octylurethaneacetilenic and 3,5-Octadiinilenedioctylidiurethane. Starting from a tetra-substituted pyrazine, we were able to prepare compound (3) as an amorphous material, as shown by its power diffraction spectrum. Three amine derivatives were obtained in moderate yields by condensation reactions starting from 5-Ethyl-2-methylpyridine and two aldehydes, varying the conditions of separation. It is possible to use a variety of anhydrides as catalysts, including acetic or butyric anhydrides. However, better yields are obtained with benzoic anhydride. Inert atmosphere is essential to inhibit lateral reactions. In relation with potential NLO properties, it should be mentioned that unexpectedly, (2) and (3) crystallized in centrosymmetric space groups, $P1$ y $Pcab$, while (1) crystallizes in the non-centrosymmetric space group $P2_1$. The introduction of the nitro group may increase the molecular polarizability, but crystals are not good candidates for NLO applications. On the other hand, in the case of (3) which possess a chiral center, $C7$, the centric character of the space group indicates that a racemic mixture was crystallized.

The acetilenic derivatives were obtained from addition and coupled oxidative of Glaser reactions. They were obtained as polycrystalline powders, white to octylurethaneacetilenic and lilac to 3,5-Octadiinilenedioctylidiurethane (3,5-ODD). Starting from lilac powder a single crystal was grown. 3,5-ODD and a desmodur solution-75 (mixture of toluenediisocyanate) were combined and z-scan experiments on film samples were carried out to determine the non-linear absorption coefficient (β). The value obtained was: $\beta = -0.83 \times 10^{-4} \text{ m/W}$

Indice

	Páginas
Capítulo I.	
1.1. Introducción	1
1.2. Antecedentes	5
1.3. Materiales orgánicos con propiedades electroópticas	7
1.3.1. Efectos electroópticos de segundo orden	8
1.3.2. Efectos electroópticos de tercer orden	11
1.3.3. Características de un sistema electroóptico	14
1.4. Películas de Langmuir-Blodgett (LB)	15
1.5. Polímeros con grupos electroactivos en la cadena principal	16
1.6. Síntesis de cristales moleculares	17
1.7. Objetivos	19
1.8. Hipótesis	20
Capítulo II	
Parte Experimental	
2.1. Síntesis	22
2.1.1. Derivados de aminas	22
2.1.2. Derivado de piracina	24
2.1.3. Derivado de 3,5-octadiinilenodictildióretano (3,5-ODD)	25
2.2. Caracterización de materiales	54
2.2.1. Infra-rojo	54
2.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)	54
2.2.3. Espectrometría de masas	56
2.2.4. Análisis elemental y punto de fusión	57
2.2.5. Caracterización cristalográfica	57
2.2.6. Caracterización óptica	61

Capítulo III

Resultados y discusión

3.1. Sólido derivado de piracina	65
3.2. Sólidos moleculares derivados de aminas	69
3.2.1. Descripción química y espectroscópica de los tres derivados de: 5-Etil-2-metilpiridina	69
3.2.2. Mecanismo de reacción 1	71
3.2.3. Descripción cristalográfica de 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB) y 5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobenceno (5E2PV14NB)	78
3.2.4. Descripción cristalográfica de 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobenceno (5E2P10O114NB)	84
3.2.5. Aplicación de las operaciones de simetría al sólido molecular: 5E2P10O114NB	86
3.3. Monómero derivado de uretano acetilénico	87
3.3.1. Descripción química, espectroscópica y de difracción de rayos X de: 3,5-Octadiinilenodiocildiuretano (3,5-ODD)	88
3.3.2. Descripción cristalográfica de 3,5-Octadiinilenodiocildiuretano (3,5-ODD)	93
3.3.3. Determinación del coeficiente de absorción no lineal (β) de 3,5-ODD/DES-75	96
3.3.4. Barrido en z de: 3,5-octadiinilenodiocildiuretano	98
Conclusiones	102
Referencias	104

Introducción

Los materiales que presentan respuesta lineal y no lineal elevada se han convertido en objetos de ardua investigación debido a que ambos tienen aplicaciones tanto en el ámbito universitario como industrial. Durante la década de 1983 a 1993 las publicaciones sobre el tema aumentaron de 124 a 736 artículos, seis veces más en solo una década (ref. 1). El interés que ha despertado el hecho de que un material presente efectos electroópticos (EO) es debido a lo prometedor que resultan sus aplicaciones en el área de las telecomunicaciones. La comunicación a través de pulsos ópticos se caracteriza por tres cualidades: transmitir datos a elevadas velocidades sin interferencia eléctrica; procesamiento dinámico de imágenes (conjugación de fase, patrones de reconocimiento etc.) y computación óptica. En las tres áreas es donde se espera que la tecnología óptica sustituya gradualmente a la tecnología eléctrica. Actualmente los dispositivos electroópticos se fabrican de materiales inorgánicos ferroeléctricos, como por ejemplo niobato de litio (LiNbO_3), fosfato de potasio deuterado (KD_2PO_4), diácido de bario $\text{Ba}(\text{COOH})_2$ o arseniuro de galio (GaAs) etc. (ref. 2)

Los materiales que podrían integrarse para formar un dispositivo electroóptico se clasifican en cuatro: semiconductores, cristales moleculares, cristales líquidos, polímeros con actividad electroóptica en la cadena principal y biopolímeros. Los cuatro materiales muestran tanto ventajas como deficiencias. El creciente interés en los sistemas orgánicos surge de diversos factores. Primero, comparativamente son más baratos y fáciles de procesar. Además, es relativamente sencillo optimizar un material modificando la estructura molecular y/o creando una nueva. Finalmente, algunos compuestos orgánicos han demostrado una elevada respuesta electroóptica en un intervalo bastante amplio de frecuencias, los tiempos de respuesta del material orgánico sometido a un campo eléctrico elevado son ultrarápidos (femtosegundos) y además han presentado un elevado margen (del orden de GW/cm^2) al deterioro óptico frente a un haz de elevada intensidad (láser) (ref. 3).

Así como la actividad óptica está relacionada a la rotación del plano de polarización de la luz polarizada, en los efectos electroópticos (EO) el índice de refracción o el coeficiente de

de absorción a una frecuencia dada depende de la corriente directa (dc). Cuando la frecuencia óptica depende de los campos eléctricos o de las polarizaciones de la red, también se habla de efectos electroóptico

Origen del comportamiento electroóptico de las moléculas orgánicas.

En años recientes los cristales moleculares así como los sólidos poliméricos (ref. 4) han generado gran interés por su elevado potencial de aplicación en óptica no lineal. Un prerrequisito indispensable para que los materiales orgánicos presenten respuesta óptica no lineal (NLO) es la presencia de una estructura con un esqueleto conjugado que normalmente posee un sistema de electrones pi (π). Dichos compuestos generalmente forman estructuras con centro de simetría, como por ejemplo el benceno.

Existe una correlación entre la respuesta óptica no lineal y la movilidad de electrones en las sustancias. Si consideramos que las sustancias orgánicas están formadas básicamente de átomos de carbón, entonces, la movilidad de los electrones aumenta conforme aumenta el orden de enlace (doble o triple en alifáticos) y más aún en aromáticos. La figura 1 muestra como la polarizabilidad se incrementa al aumentar el orden del enlace químico. Las estructuras con anillos aromáticos tienen polarizabilidad elevada cuando son coplanares (anillos planos) y disminuye cuando los anillos no son coplanares o perpendiculares entre sí.

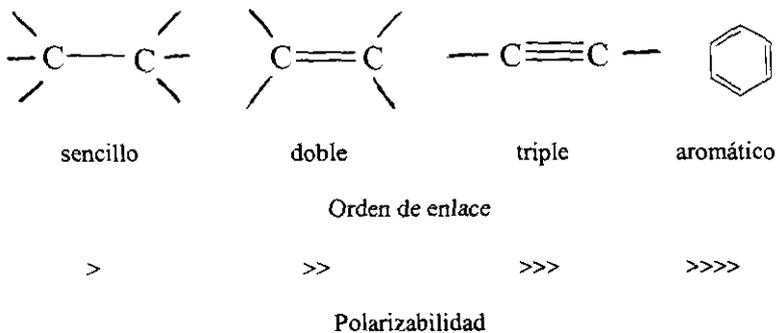


Figura 1. Aumento de polarizabilidad conforme aumenta el orden de enlace

El origen de los efectos electroópticos (EO) recae en la polarizabilidad (P), que es inducida en una molécula por un campo eléctrico local (debido a la radiación electromagnética). La polarizabilidad representa la facilidad con que la distribución electrónica de la molécula puede modificarse por la acción del campo eléctrico aplicado. Si el campo aplicado es muy intenso, el momento dipolar inducido se define como:

$$[\mu_{\text{ind}}] = \alpha E + \beta E E + \gamma E E E$$

donde,

Alfa (α) = coeficiente de proporcionalidad llamado polarizabilidad de la molécula

Beta (β) y gamma (γ) son las hiperpolarizabilidades de segundo y tercer orden respectivamente.

E = campo interno

Como se observa el control sobre el valor de los coeficientes α , β y γ es determinante para poder establecer una hipótesis sobre cuales son los factores que regulan el origen del comportamiento óptico no lineal de las moléculas orgánicas (ref. 5). La determinación de cualquiera de estos coeficientes es un parámetro que sirve de guía en el diseño y síntesis de moléculas orgánicas. Al aumentar la polarizabilidad la consecuencia es un incremento en las hiperpolarizabilidades β y γ , lo cual equivale a que también χ^2 y χ^3 (susceptibilidad óptica no lineal de segundo y tercer orden respectivamente) se incrementen. Para que los valores de β sean diferentes de cero, lo que se ha hecho experimentalmente es distorsionar la nube de electrones pi (π) al reemplazar alguno de los átomos de hidrógeno sobre el anillo bencénico con grupos químicos que actúen como donadores o aceptores de electrones con el fin de eliminar la simetría. Dependiendo de los grupos polares que se introducen se formará un complejo de transferencia de carga. Algo similar ocurre cuando se dopan los semiconductores inorgánicos formando los de tipo "p" y "n".

De lo anterior se concluye que del conjunto de características que presentan los compuestos orgánicos es conveniente elegir los asimétricos si se desea monitorear el parámetro beta (β),

empero para controlar el parámetro y no es necesario considerar la simetría de la molécula. Como se mencionó, es posible modificar fácilmente la estructura molecular de los compuestos orgánicos para maximizar la respuesta electroóptica. Sin embargo ésta misma versatilidad suscita problemas en cuanto a tiempo y costo, experimentalmente es complejo preparar y probar todos los compuestos interesantes. Con el fin de acotar los compuestos orgánicos que presenten probabilidad de exhibir efectos electroópticos se ha recurrido a métodos químico cuánticos, que han permitido definir cuales son las características de las estructuras monoméricas para que exhiban efectos EO (ref. 6)

El propósito de la presente investigación es el estudio de las condiciones necesarias de síntesis para obtener estructuras orgánicas que presenten efectos electroópticos. Caracterizar las mismas por métodos fisicoquímicos y determinar su estabilidad térmica por termogravimetría. Estudiar las propiedades electroópticas de los cristales moleculares diseñados del tipo estilbeno y acetilénico.

El trabajo se desarrolló de la siguiente manera:

1°. La síntesis de los cristales moleculares se hizo a partir de piridinas y eligiendo cuidadosamente el benzaldehído sustituido. En el caso del monocristal diacetilénico se realizó la síntesis del octiluretanoacetilénico (materia prima).

2°. Se realizó la caracterización de los sólidos moleculares por las siguientes técnicas:

2.1 Espectroscopías: resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , espectrometría de masas, infra-rojo y ultravioleta.

2.2 Cromatografía de capa fina, cromatografía en columna.

2.3 Análisis elemental.

2.5 Termogravimetría.

2.4 Difractometría de rayos X de cuatro círculos.

3°. Determinar las propiedades electroópticas de los materiales sintetizados por la técnica conocida como z-scan.

Antecedentes

Al considerar los cuatro siglos de desarrollo que tiene la ciencia moderna, es posible pensar que nos encontramos en el umbral del conocimiento sobre los fenómenos físicos más simples. Por lo tanto es natural que los primeros avances tecnológicos en el área de los transistores electrónicos tuvieran como base a los metales (Cu) y después a los semiconductores (Si). Al considerar el aumento en complejidad que existe cuando se estudia una estructura simple como el silicio (Si), a un compuesto orgánico como el 7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano (TCNQ) o a sistemas biológicos como la bacteria roja "Rhodospseudomonas viridis" (ref. 7), es factible pensar que el dominio sobre el conocimiento de la estructura de los mismos, daría la pauta para proponer la síntesis de materiales más complejos.

Resulta particularmente curioso que la química a pesar de ser una ciencia arraigada, antigua y vasta, no se ha explorado en su totalidad para ser aplicada en el desarrollo de dispositivos electrónicos, a pesar de que hace más de un siglo ya se conocían algunas sales y polímeros que presentaban conductividad eléctrica. Por ejemplo, en 1842 W. Knop preparó una sal que tenía el color y brillo del oro. En 1910 ya se habían sintetizado polímeros de azufre y nitrógeno que presentaban conductividad eléctrica (ref. 8). Para lograr la optimización de las características necesarias que deben poseer los sistemas orgánicos para ser utilizados en el campo electroóptico, es necesario analizar su microestructura, y realizar un minucioso análisis cuántico que ayude a determinar los estados en la brecha energética del mismo. Actualmente se busca modelar a escala molecular estructuras orgánicas que conserven propiedades electroópticas al tratar de procesarlas para obtener un material de aplicación industrial (ref. 9).

El diseño y síntesis de sistemas orgánicos con efectos electroópticos (EO) es de interés contemporáneo (ref. 10). Entre las ventajas que presentan los materiales inorgánicos con respecto a los orgánicos con altos índices electroópticos, se encuentra por ejemplo, una alta resistencia al deterioro óptico. Esta desventaja de los sólidos orgánicos se ve compensada por su versatilidad, transparencia y velocidad de respuesta de los mismos. Hoy en día las propiedades mencionadas se han estudiado en los semiconductores inorgánicos al controlar la composición y la concentración de impurezas. Esto implicó la utilización de métodos

físicos sofisticados como son la implantación de iones -considerados como huéspedes en la red cristalina- o el crecimiento epitaxial (ref. 11), con el fin de introducir asimetría a escala micrométrica.

Por otro lado, los métodos químicos que se utilizan para manipular la estructura a nivel molecular se han desarrollado prácticamente a nivel industrial –principalmente en el área de Ingeniería de Cristales y de Catalizadores Quirales– con base en principios de síntesis química. Los métodos químicos han demostrado ser más flexibles y sencillos de controlar con respecto a los métodos -inyección de dopantes o cambio de composición- utilizados en los semiconductores inorgánicos (ref. 12)

Para lograr el desarrollo de dispositivos electroópticos es necesario optimizar la organización de las moléculas en el interior de los conglomerados macromoleculares y al mismo tiempo buscar las condiciones de simetría y configuración necesarias para lograr las propiedades físicas y de proceso deseadas. Es importante considerar que las moléculas se deben agrupar de una manera coherente y ese control debe ser fino. El campo no se ha desarrollado plenamente y es posible aprovechar los resultados de experimentos diseñados que permitan sintetizar nuevos materiales orgánicos (metales orgánicos, transductores etc.) (ref. 13).

Por razones históricas un gran número de dispositivos electrónicos, como los transistores, que utilizan el transporte de carga eléctrica, se desarrollaron independientemente de los dispositivos fotónicos que utilizan la absorción, emisión y modulación de la luz. En principio ambos son paralelos, pero por lo mismo se complementan y están íntimamente ligados. De hecho uno de los objetivos de la tecnología informática es el estudio de la fuerza electrodinámica, la cual permite tener cierto control sobre el estado de los electrones (fuente y detector del campo electromagnético) y el de los fotones (vector -pointing- del campo electromagnético). Dicha tecnología se encuentra limitada únicamente por la mecánica cuántica. El estudio de las simetrías generadas por las interacciones entre el campo eléctrico y la corriente electromagnética son de gran utilidad. De tal manera que el mejor dispositivo electroóptico deberá fundir ambos conceptos a nivel microscópico y en el sentido de aplicación tecnológica. Por ejemplo, en determinados semiconductores el dopante por impurezas introduce asimetría a escala micrométrica a la cual se deben todas

sus funciones, lo que le permite ser utilizado como diodo (ref. 14). Existe una clase de moléculas conjugadas que son muy populares por sus aplicaciones como amplificadores ópticos. Estas moléculas presentan transferencia de carga intramolecular, entre un donador y un aceptor de electrones introduciendo asimetría a escala nanométrica. Dentro del contexto es necesario escudriñar los efectos electroópticos de las moléculas que se obtengan, ya sean monómeros o polímeros; cristalinos o amorfos (ref. 15).

Materiales orgánicos con propiedades electroópticas.

Tanto electrones como fotones pueden ser vehiculos transportadores de información. Por consiguiente los términos “electrónico” y “fotónico” por separado indican que los transportadores de las unidades de información son electrones y fotones, respectivamente. Los resultados de estudios realizados sobre los efectos electroópticos en materiales, se reportaron hace más de 100 años. Por ejemplo, el efecto electroóptico lineal o efecto Pockels (Pockels, 1906); efecto electroóptico cuadrático o efecto Kerr (Kerr, 1875); doble refracción eléctrica y efectos Voight y Faraday (ref. 16). De origen reciente -sobre todo la última década- es el estudio de las propiedades electroópticas de los materiales orgánicos (ref. 17). Por ejemplo, los compuestos orgánicos con alta conjugación como los reportados por Marder *et al.* despertaron gran inquietud debido a que induce elevados valores de hiperpolarizabilidad (β) y se estableció la manera de lograr una estrategia lógica entre el control de la geometría molecular y la estructura electrónica. Este trabajo es considerado el puente entre los campos de la óptica no lineal y la conductividad eléctrica en el caso de compuestos orgánicos con conjugación pi (π) (ref. 18).

El fosfato de potasio deuterado (D_2KPO_4), en forma de monocristal inorgánico, es uno de los primeros materiales al que se le determinaron efectos electroópticos de segundo orden, y además se aplicó tecnológicamente como modulador por poseer generación del segundo armónico. Por otro lado, el primer compuesto orgánico al que se le encontraron efectos electroópticos semejantes a los presentados por los dieléctricos y semiconductores inorgánicos es la urea [$CO(NH_2)_2$]. Los coeficientes electroópticos de la urea son del orden

de 7×10^{-14} m/V considerado un valor elevado para un compuesto orgánico. La urea posee una particularidad importante: su transparencia. Cubre un intervalo de 0.2 a 100 μm a 800 $\langle\lambda\rangle$ 200 nm. por lo que es posible observar la presencia de birrefringencia en la región de 200 a 700 nm (UV) (ref. 19).

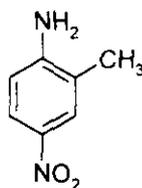
Efectos electroópticos de segundo orden.

En la medida en que sea posible comprender los mecanismos físicos que regulan los procesos de segundo orden uno puede utilizarlos para optimizar los efectos deseados. Son tres los parámetros claves que determinan el valor de (β): la transición de energía, las diferencias del momento dipolar y el momento de transición entre el estado base y el primer estado excitado de electrones pi (π). Para aumentar β se tiene que disminuir la energía de transición y aumentar el parámetro correspondiente a los dos momentos (dipolar y el de transición) (ref. 20). El camino que se ha seguido para lograrlo es aumentar la intensidad de la fuerza creada al introducir grupos donadores y aceptores de electrones como sustituyentes de los hidrógenos en los anillos bencénicos y aumentar la longitud de la conjugación del puente pi (π) que va desde el donador hasta el aceptor de electrones. Para lograr que el material en volumen tenga una respuesta electroóptica de segundo orden (macroscópica) es necesario que el constituyente molecular posea una elevada hiperpolarizabilidad β de segundo orden (microscópica), y además que el ensamble molecular a nivel macroscópico sea no centrosimétrico de tal manera que el tensor individual de β se adicione constructivamente. Una técnica muy popular para evitar la presencia de centros de simetría, es la alineación de polímeros (poled polymer). El método consiste en disolver el cromóforo dipolar que presenta efectos electroópticos en polímeros que forman películas amorfas vítreas y al aplicar un campo eléctrico intenso (por arriba de la temperatura de transición vítrea del polímero), la interacción del dipolo con el campo provoca que la especie dipolar se oriente en la dirección del campo aplicado. Pero si la T_g del polímero desciende hasta la temperatura ambiente se pierde la alineación sin centros de simetría. Es posible reducir la relajación térmica intrínseca que puede destruir la alineación

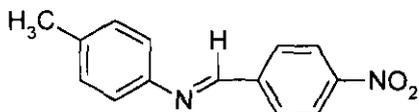
sin centros de simetría al utilizar sistemas poliméricos que posean temperaturas de transición vítrea elevadas, como por ejemplo las poliimidas que tienen $T_g > 300-400$ °C (ref. 21). La figura 2 muestra la estructura de algunos compuestos orgánicos que han presentado coeficientes electroópticos de segundo orden.



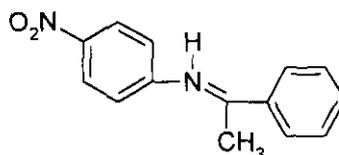
Para-nitroanilina (PNA)



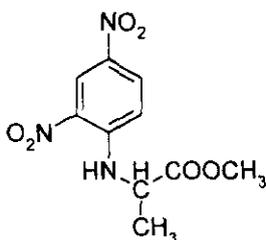
Orto-metil-para-nitroanilina (MNA)



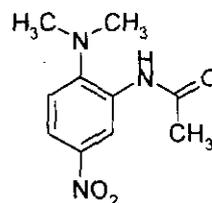
4-nitro-4'-metil(dibencenoimina) (NMBI)



4-nitro(dibencenometilimina) (NBMI)



2,4-dinitrobenzo(-L-metilalanina)
(BMA)



N-dimetilamino-2-acetamido-4-nitrobenzo
(DNA)

Figura 2. Algunas moléculas típicas que han presentado respuesta óptica no lineal de segundo orden (χ^2). Especialmente se observan grupos metilo, nitro, y carbonos asimétricos.

Efectos electroópticos de tercer orden.

Se han realizado diversos estudios experimentales y teóricos sobre las interacciones que se dan a través de dipolos entre los sitios moleculares y el medio (generalmente entre los disolventes) de los sistemas orgánicos (conjugados y no conjugados). Los resultados teóricos han sido consistentes con los experimentales y confirman que las propiedades relacionadas con la respuesta óptica no lineal de estos sistemas recae en especial en la correlación que existe entre los estados electrónicos y la alta densidad de carga (ref. 22). Los procesos ópticos no lineales de tercer orden dan lugar a una amplia variedad de fenómenos que proporcionan información fundamental sobre la estructura y dinámica de moléculas orgánicas y polímeros. La generación del tercer armónico es un ejemplo específico del fenómeno general de mezcla de frecuencias. Las interacciones de tercer orden también dan lugar a que la intensidad dependa del índice de refracción, este hecho proporciona las bases para todos los procesos de información óptica. Además de la aplicación tecnológica los fenómenos a que da lugar son: autoacción (autoenfoco y autodesenfoco), mezcla de cuatro ondas, biestabilidad óptica y el efecto óptico Kerr. La respuesta NLO de tercer orden se encuentra acoplada con resonancias electrónicas y vibracionales lo que da lugar a fenómenos tales como absorción de dos fotones y efecto coherente Raman. Los procesos de tercer orden pueden dividirse para su estudio en dos categorías: mezcla de frecuencias o dependencia de la intensidad del haz láser del índice de refracción. Aunque en algunos procesos ésta distinción no es clara. Dada la naturaleza del estudio que se realizó en este trabajo, se describe brevemente el fenómeno conocido como autoacción.

Autoacción.

El efecto conocido como autoacción describe un caso especial derivado de la dependencia de la intensidad con el índice de refracción, en el cual la polarización no lineal se induce en el medio a la misma frecuencia que el haz incidente (ref. 23). La polarización no lineal

formada por un haz incidente afecta la propagación u otras propiedades del mismo haz a través de la dependencia de la intensidad con el índice de refracción. Algunos ejemplos de este tipo de efectos son: autoenfoque, autodesenfoque y modulación de la autofase.

El autoenfoque es el resultado de la combinación del índice de refracción no lineal positivo n_2 y una variación espacial de la intensidad del láser cuyo haz es más intenso en el centro que en el borde. Durante el proceso, el medio actúa como una lente positiva de enfoque del haz. El autodesenfoque resulta cuando n_2 es negativa. En este caso la variación espacial de la intensidad del láser forma una lente negativa que da como resultado un desenfoque del haz (ref. 24). Algunas estructura poliméricas que tienen probabilidad de exhibir elevados coeficientes electroópticos de tercer orden se muestran en la figura 3.

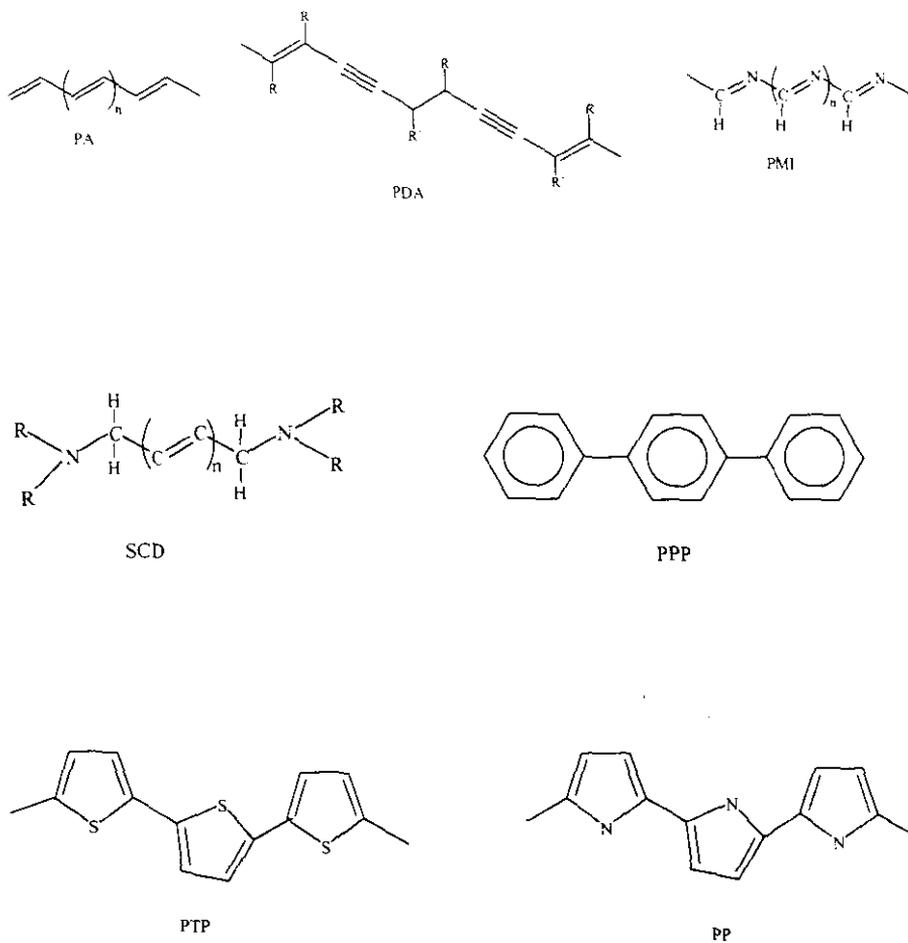


Figura 3. Algunos sistemas poliméricos que tienen potencial para ser utilizados como materiales en óptica no lineal (NLO) de tercer orden: Poliacetileno (PA). Polidiacetileno (PDA). Polimetineimina (PMT). Cianina Simétrica de Color (SCD). Poliparafenileno (PPP). Polítiofeno (PTh). Polipirrol (PP).

Características de un sistema electroóptico

Los investigadores Ducuing y col (ref. 25) iniciaron hace aproximadamente 20 años los estudios sobre la respuesta óptica lineal y no lineal de compuestos orgánicos. En ese tiempo ya existía una gran demanda de materiales orgánicos de óptima calidad para ser utilizados en la fabricación de dispositivos electroópticos, los cuales eran solicitados a gran escala en todos los sistemas de comunicación óptica. Además de exhibir elevados coeficientes de polarizabilidad molecular, las características que debe cubrir un dispositivo electroóptico orgánico de excelente calidad son: organización a nivel molecular con posibles restricciones sobre su simetría, estabilidad química y regiones de transparencia apropiadas. La concepción de una molécula inédita con actividad electroóptica es un reto a la imaginación, no solo porque existe gran apremio sobre los posibles sistemas que podrían ser considerados buenos prospectos, sino porque posiblemente se encuentren simultáneamente las condiciones necesarias para lograrlo y el material buscado. Es importante mencionar que los nuevos materiales orgánicos que presentan actividad óptica lineal conservan su importancia e interés y son tan valiosos como los que presentan actividad óptica no lineal.

Para determinar cuáles son las características básicas moleculares que dan lugar a efectos electroópticos se han escudriñado un gran número de estructuras orgánicas (ref. 26 a, b, c), y se ha propuesto que deben cumplir los siguientes requisitos, a saber:

- 1) La presencia de sistemas altamente conjugados y electrónicamente polarizables, ya sean lineales o cíclicos o una combinación de ambos.
- 2) La existencia de transferencia de carga intra e intermolecular. Este fenómeno es posible modularlo haciendo una elección adecuada de sustituyentes (un donador y un aceptor de electrones). De la misma manera es posible ir ajustando la transparencia óptica del material.

Se debe aclarar que si una molécula cubre los requisitos antes mencionados, no necesariamente implica la obtención de materiales con valores de polarizabilidad elevados. Esto se debe, por ejemplo, a que la mayoría de los compuestos orgánicos que cristalizan lo

hacen en grupos que presentan centro de simetría (no quirales); en este caso los momentos dipolares moleculares se cancelan mutuamente y dan como resultado un efecto macroscópico de cero para la susceptibilidad de segundo orden (χ^2).

Los materiales orgánicos con propiedades electroópticas se han obtenido en tres formas diferentes: formación de películas por la técnica Langmuir-Blodgett (LB); síntesis de polímeros con electroactividad en la cadena principal, y síntesis de cristales moleculares

Películas de Langmuir-Blodgett (LB)

Estas se forman alternando capas moleculares formadas por moléculas polares y no polares de tal manera que al incluir moléculas polares entre cada capa resulte en una estructura totalmente polar. Una característica importante que debe ser considerada, para la obtención de polímeros con una respuesta electroóptica óptima en forma de películas delgadas, es que éstas tengan un espesor del orden de 10 nm. Por la técnica desarrollada (LB) sobre deposición para formar películas es posible obtener éste orden de espesor. Sin embargo la gran desventaja es el costo, el cual resulta demasiado elevado debido a que se invierte demasiado tiempo en su preparación. A pesar de esto se han preparado películas polares de Langmuir-Blodgett que han sido aplicadas en detectores de infrarrojo (ref. 27).

Polímeros con grupos electroactivos en la cadena principal.

Los polímeros con electroactividad en la cadena principal son aquellos donde las moléculas activas (electroactivas, optoactivas etc.) son injertadas al esqueleto del polímero. Dichos polímeros tienen la posibilidad de tener elevadas concentraciones de grupos electroactivos enlazados químicamente dentro del esqueleto con gran probabilidad de presentar conjugación. Intuitivamente es de esperar que a mayor número de electrones pi (π) mayor sea la polarizabilidad. Sin embargo las estructuras conjugadas no siempre guardan linealidad con el número de electrones pi (π) que poseen. La síntesis y estabilidad de

polimeros con electroactividad en la cadena principal se encuentra relacionada directamente con las características intrínsecas de las unidades que se repiten en el sistema conjugado, así como por la alternación y longitud de dicha conjugación. Lo que se busca es incrementar la densidad y orientación de las especies con actividad electroóptica y al mismo tiempo mejorar la estabilidad con respecto al tiempo y a la temperatura de las estructuras que se obtienen (ref. 28). Para lograrlo se recomienda de acuerdo a la literatura revisada :

- 1) Enfocar la atención hacia la organización molecular (orden, empaquetamiento *etc.*).
- 2) Atender a la estabilidad del material resultante; o combinar ambas opciones. Para lograrlo debe existir un equilibrio entre el deseo de tener unidades de repetición muy efectivas (es decir, unidades altamente polarizables), y el aumento de coloración como consecuencia de una gran deslocalización; lo cual da lugar a una depresión en la brecha energética.

Esta característica limitante se encuentra constantemente en conflicto con la transparencia que requieren los dispositivos electroópticos para su aplicación; y con otras propiedades como la estabilidad química, la dispersión de luz, *etc* (ref. 29)

Otra opción es la copolimerización de segmentos oligoméricos conjugados. La combinación de grupos activos y no activos tiene varias ventajas: 1) Control de la longitud de conjugación. 2) Control sobre las características ópticas de las unidades que se repiten y que presentan actividad óptica no lineal. 3) Aumento de la procesabilidad, control de la composición química y capacidad de formar películas.

La magnitud de los coeficientes electroópticos en los sistemas orgánicos conjugados, depende directamente de la naturaleza química de la deslocalización en las redes. Esto implica que también dependan de la estructura configuracional y conformacional en volumen.

Con base en la revisión anterior se dedujo que el control de la arquitectura molecular y el aumento de densidad de las especies activas son parte importante del diseño molecular de nuevos materiales orgánicos que presenten efectos electroópticos elevados.

Síntesis de cristales moleculares

Desde el punto de vista de la síntesis y explotación de materiales orgánicos monocristalinos –disciplina conocida como Ingeniería de Cristales– deben tomarse en consideración los siguientes factores:

- 1) Síntesis accesibles y económicas
- 2) Propiedades fisicoquímicas, como su resistencia termoquímica y a la radiación que podrían afectar los métodos de crecimiento de cristales.

En estos casos se buscan métodos adecuados para hacer crecer los cristalitas. Una vez obtenido el monocristal se prueban sus propiedades mecánicas. Actualmente las operaciones de procesamiento de los monocristales orgánicos que se obtienen y que presentan efectos electroópticos, cuentan con tecnologías como el “cutting” (corte) y el “polishing” (pulido) de monocristales. Los especialistas en el área de crecimiento de cristales han logrado obtener materiales orgánicos monocristalinos de excelente calidad óptica, que se han utilizado como generadores del segundo armónico y como amplificadores paramétricos logrando así su comercialización (ref. 31)

El análisis estructural de los cristales moleculares que se obtengan debe ser escrupuloso, lo cual implica cubrir las características geométricas (quiralidad molecular) y su relación con la actividad electroóptica. Dichos estudios se han desarrollado lentamente a partir de los primeros trabajos de Pasteur, quien es considerado el pionero en ésta área (ref. 32). A partir de 1965 Rieckhoff y Peticolas (ref. 33) retomaron el tema y reconocieron que determinados amino ácidos y carbohidratos, así como otras sustancias presentes en la naturaleza como son los esteroides (colesterol) y terpenoides (mentol), exhibían quiralidad. Es seguro que en aquel tiempo no se consideró si las moléculas que presentaban conjugación o algún grupo funcional polar podrían dar lugar a la presencia de actividad electroóptica. El hecho de haber detectado que las moléculas que tuvieran un centro quiral tenía relación con la actividad óptica es una gran aportación y su desarrollo implicó desde los primeros trabajos de Pasteur seguidos por los descubrimientos de Ziegler-Natta (ref. 34) sobre polimerización estereoregular, hasta los desarrollados actualmente por Wülff (ref. 35) sobre

actividad óptica en polímeros vinílicos. Actualmente el estudio de la quiralidad aplicada a polímeros vinílicos que presenten efectos electroópticos es una área que aporta información relevante sobre la estructura molecular de los mismos.

Es un hecho que las propiedades de los polímeros cambian por la introducción de quiralidad. Por ejemplo, en los cristales líquidos poliméricos la fase nemática se transforma a colestérica y la fase esméctica a esméctica quiral, la cual presenta nuevas y útiles propiedades electroópticas (ref. 36). Debido a ello, al realizar el estudio estructural de moléculas que son factibles de presentar actividad electroóptica, es importante considerar sus características geométricas.

Dentro del contexto se realizó el diseño de sólidos moleculares y se escudriñaron los efectos electroópticos que podrían presentar. Al desarrollar el tema se pretendió cubrir una gama de disciplinas que se encuentran débilmente relacionadas: química, electroóptica, cristalografía, matemáticas aplicadas y sistemas biológicos. Se trata de un área multidisciplinaria y así es tratada porque es intrínseca al tema.

Objetivos.

El trabajo de investigación de ésta tesis tuvo como objetivos:

1. La síntesis química de sólidos moleculares al utilizar como clave reacciones de condensación clásicas -Wittig y Knoevenagel- (ref. 37) con el fin de formar un doble enlace carbono-carbono ($C=C$). Para ello es necesario contar con una variedad de polienos aldehídicos. Por otro lado, en la obtención del monómero diacetilénico, la síntesis consistió en preparar la materia prima (octiluretanoacetilénico) y aplicar la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser (Ref. 38).

2. Caracterizar plenamente la estructura química de las mismas a través de:

a) Técnicas químicas: análisis elemental y pruebas por cromatografía en papel.

b) Técnicas espectroscópicas: resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono-13; espectrometría de masas; infrarrojo (cualitativo); ultravioleta y rotación óptica.

3. Caracterizar cristalográficamente los sólidos moleculares sintetizados por la técnica de difracción de rayos X de cristal único.

4. Determinar el coeficiente de absorción no-lineal (β) para el monómero: 3,5-Octadiinilenodictildiuretano (3,5-ODD) por la técnica de z-scan.

Dos de los tres tipos de compuestos preparados representan a los sólidos moleculares. Las piracinas se prepararon por primera vez en 1905 (ref. 39). El químico Koelsch reportó en 1958 que la luz ultravioleta ejercía cierta acción sobre los compuestos poliméricos derivados de piracinas, de tal manera que era posible obtener polímeros incoloros (ref. 40). Actualmente existe una amplia variedad de compuestos relacionados con estructuras de 2,5-distiril piracina (2,5-DSP). De los mismos se han investigado propiedades muy diversas como: estructura molecular, solubilidad, comportamiento hidrodinámico (flujo no-Newtoniano) de las soluciones diluidas y el curso de su cristalización (ref. 41).

Hipótesis.

Con base en los estudios descritos, en ésta tesis se plantea la factibilidad de preparar los siguientes derivados: a) piracinas b) aminas y c) diacetilenos diuretánicos. Bajo la suposición de que el o los compuestos que se obtengan serán amorfos o cristalinos. Se estudiarán sus propiedades espectroscópicas, espectrométricas, rayos X y físicas. Entre las propiedades físicas, los fenómenos ópticos de los sistemas moleculares depositados en materiales flexibles que se obtengan.

Se preparará un derivado de piracina como representante de un sistema de electrones π bidimensional así como, derivados de diacetilenos diuretánicos como representante de un sistema de electrones π unidimensional.

De acuerdo con los datos encontrados para poli-(fenilenvinileno) cuyo sistema resonante se presenta en la figura 4:

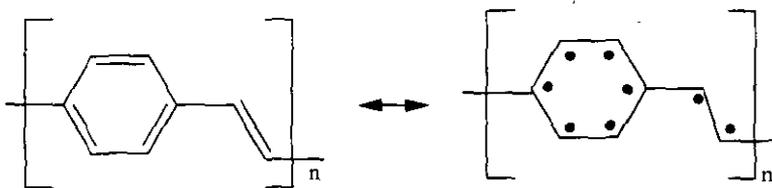


Figura 4. Sistema resonante de poli-(fenilenvinileno)

se muestra un estudio similar para el compuesto de piracina que se pretende preparar y cuyo sistema resonante se presenta en la figura 5:

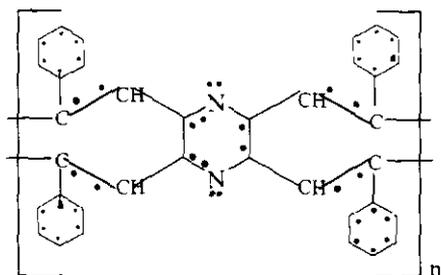


Figura 5. Sistema resonante de 2,3,4,5-tetravinilbencenopiracina

Para el poli-fenilenovinileno cada unidad que se repite posee 8 electrones π (π), el nivel π (π) se divide en 8 sub-niveles, y el número (par) de electrones por nivel son 2. Para el derivado de piracina se observa que por cada unidad que se repite se tendrían 42 electrones, el nivel π (π) se sub-divide en 42 sub-niveles y el número par de electrones π (π) por nivel sería 2. La topología bidimensional del sistema hace pensar que presentará propiedades físicas “poco comunes” entendiendo como poco comunes aquellas que son capaces de generar fenómenos ópticos no lineales. Dado que el tipo de interacción electrónica entre las moléculas y el electrón son las que determinan las propiedades físicas mencionadas. Por ejemplo, si la interacción es electrón-electrón (correlación electrón) ésta influye sobre el orden de los estados excitados de los sistemas de baja planaridad; si se trata de una interacción del tipo “acoplamiento red-electrón” existirá una intensa correlación entre la estructura electrónica y la estructura geométrica.

Capítulo II

Parte Experimental.

2.1 Síntesis.

2.1.1 Derivados de aminas

5-Etil-2-píndilvinilbenceno (5E2PVB) 1.

Se pesaron 33.0 ml. (0.407 mol) de 5-Etil-2-picolina, se colocaron en un matraz bola de 250 ml. se adicionaron 97.0 ml. (1.409 mol) de benzaldehído recién destilado en presencia de 319.4 g (1.41 mol) de anhídrido benzoico, como agente deshidratante. Se mantuvo, con agitación magnética y a reflujo durante 17 horas a temperatura ambiente. Se monitoreó la reacción por cromatografía de placa fina y se observó que la picolina se consumió a medida que transcurrió el tiempo.

El producto de la reacción (sólido negro) se trató de la siguiente manera para purificarlo: primero se adicionó a una solución de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) al 30%, hasta que desaparecieron totalmente las burbujas, de esta manera se formaron dos fases (oleosa y acuosa) y se separaron por decantación. La fase oleosa (38.0 ml) se pasó por columna cromatográfica de alúmina alfa y se eluyó con hexano (100 %). El sólido amarillo (39.0 g) de $R_f = 0.5$ se recristalizó de hexano-acetato de etilo 9.5:0.5 v/v. Rendimiento de reacción: 45 %.

Cristales incoloros laminares, punto de fusión: 55-56°C. IR (CHCl_3): $\nu_{\text{máx.}}$ (cm^{-1}): 3030 (CH arom.), 2967 (CH alcano), 1650 (C=N), 1327 (CN am. ter.), 976 (alqueno disustituido): espectro no. 1a. En RMN ^1H (D_2O): δ 1.21 (3H, t, CH_3), 2.60 (2H, c, CH_2), 7.23 (1H, d, ar), 7.33 (1H, d, ar), 7.45-7.50 (2H, dd, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.50 (5H, m, ar), 8.40 (1H, d, ar): espectro no. 1. El termograma demostró que la descomposición del producto inició a 115.56°: termograma no. 1b.

Análisis elemental para $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$. Calculado: C, 84.81. H, 7.05. N, 6.41. Encontrado: C, 84.89. H, 7.01. N, 6.50.

5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobencono (SE2PV14NB) 2.

En un vaso de precipitados de 50 ml se depositaron 9.0 g (0.059 mol) de 4-nitrobenzaldehído y se disolvieron en dimetil formamida (DMF) (al no disolverse totalmente se adicionó 20 ml de tetrahidrofurano THF); en otro vaso se disolvió el anhídrido benzoico en 20 ml de THF. Las dos soluciones se vertieron en un matraz de tres bocas se mezclaron y se adicionó 5.0 ml (0.057 mol) de 5-Etil-2-picolina. Agitando la solución se calentó gradualmente de 20° a 180°C a reflujo. La preparación de reactivos y la mezcla de los mismos se realizó en una bolsa anaeróbica con atmósfera de nitrógeno (N₂).

El producto de la reacción, un sólido aceitoso de color negro se trató con una solución al 30% de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), con el fin de inducir la formación de la sal del ácido para-nitrobenzoico y del benzoato de sodio. El producto se pasó por una columna de cromatografía empacada con sílice, al considerar que los derivados nitrados son más estables en medio ácido. Se obtuvieron 80 fracciones y por evaporación lenta (veinticinco días) de la fracción 31 a la 47 se obtuvo un producto sólido (8.0 g), que se separó usando una mezcla de eluyentes: hexano-acetato de etilo 7.5:2.5 v/v, y se obtuvo un sólido cristalino amarillo (5.0 g, 30%). R_f= 0.78.

Cristales amarillos laminares, punto de fusión: 119-120°C. IR (CHCl₃) v_{max}. (cm⁻¹): 3020 (C-H, aromático), 2971 (C-H alcano), 1596 (C=N), 1343 (N-C amina ter.), 1110 (N=O), 972 (CH=CH, alqueno disustituido trans): espectro no. 2a. En RMN ¹H (D₂O): δ 1.28 (3H, t, CH₃), 2.67 (2H, c, CH₂), 7.30 (2H, t, ar), 7.49-7.53 (2H, dd, CH=CH), 7.66 (4H, m, ar.), 8.21 (2H, d, NO₂), 8.32 (1H, s, N). J^α = 8.1 Hz.: espectro no. 2. Análisis termogravimétrico (TGA): 180.80°: termograma no. 2b.

Análisis elemental para C₁₅H₁₄O₂N₂ Calculado: C, 70.38; H, 5.32; N, 10.68. Encontrado: C, 70.48; H, 5.42; N, 10.78.

5-Etil-2-piridilvinil-10-etanol-14-nitrobenzoceno (5E2P10O114NB) 3.

Se siguió el mismo procedimiento que para el compuesto (2), pero debido a que los alcoholes son más estables en medio ambiente básico, se separó el producto por cromatografía de columna (empacada con alúmina alfa).

De ésta manera se obtuvo un sólido blanco (1.0 g, rendimiento de 6.4%). Se depositaron (200 mg) en una placa preparativa y se corrió 10 veces en hexano (se realizaron siete ensayos). Finalmente se obtuvo un sólido incoloro por recristalización de hexano. $R_f = 0.46$. Cristales incoloros irregulares, punto de fusión: 145-146°C. IR (CHCl_3) ν_{max} (cm^{-1}): 3411 (C-O alcohol), 3017 (C-H, aromático), 2923 (C-H, alcano), 1715 (N=C), 1450 y 1217 (O-H, flexión), 1373 (N-H, amina terciaria), 1071 (N=O): espectro no. 3b. RMN ^1H (D_2O): δ 1.26 (3H, t, CH_3), 2.64 (2H, c, CH_2 alqueno), 3.09 (2H, m, CH_2 vin), 5.24 (1H, c, C-H), 6.22 (1H, banda, OH), 7.02 (2H, d, aro. NO_2), 7.60 (2H, dd, aro.de am.), 8.21 (2H, d, NO_2), 8.38 (1H, s, N am.): espectro no. 3a. El compuesto sin agua deuterada exhibe una señal en 6.45 ppm correspondiente al protón del OH: espectro no. 3. EM: P.M. [M^+] $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_3 = 272$; P.M. [M^+/e] $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2 = 271$; P.M. [M^+/e] $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 = 121$; P.M. [M^+/e] $\text{C}_7\text{H}_8\text{N} = 106$: espectro no. 3c. $[\alpha]_{365} = -8^\circ$.

2.1.2 Derivado de piracina

2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina (2,3,5,6-TVBP) 4.

En un matraz (tres bocas) de 250 ml se depositaron 10.0 g (0.073 mol) de 2,3,5,6-tetrametilpiracina (TMP) y se adicionaron 7.0 ml (0.074 mol) de benzaldehído en presencia de anhídrido benzoico (5.0 g, 0.047 mol), como catalizador. Se mantuvo con agitación magnética en atmósfera inerte durante 12 horas. Después de 10 minutos de iniciada la reacción, ésta adquiere un color amarillo-naranja que perdura hasta que desaparece totalmente la tetrametilpiracina. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina (cpf). El producto sólido de color café se disolvió en dicloro metano (CH_2Cl_2). A ésta disolución se agregó una solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), con el fin de formar la sal del ácido benzoico remanente. La sal se disolvió en agua y se eliminó

utilizando un embudo de separación. Libre de sales el producto se pasó por una columna cromatográfica empacada con alfa alúmina. De las primeras diez fracciones se obtuvo un sólido amarillo (25.0 g, 70 % de rendimiento del derivado de TMP). 200 mg del mismo se disolvieron en CH_2Cl_2 , se purificaron por cromatografía en placa preparativa y se corrió diez veces con una mezcla equimolar de hexano:acetato de etilo:acetona como eluyente. Se obtuvo un sólido amorfo puro que al transferirlo del matraz con una espátula presentó propiedades electrostática. $R_f = 0.65$

Sólido amorfo (escamas) punto de fusión 298-290°C. P.M._{calc} 488 g/mol [$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2$]. IR (CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3017 (C-H arom.), 2923, 2400(alqueno), 1715, 1639 (C=N-C), 968 (C=C). RMN ^1H (CDCl_3): δ 7.47 (8H, dd, vin.), 7.35 (20H, m, Ar.): espectro no. 4. El espectro no. **4a** corresponde a la materia prima: tetrametilpiracina (TMP). EM (EI): P.M. [M^+] $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2 = 488$; 385 [$\text{M}^+ -103$, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_2$]; 282 [$\text{M}^+ -206$ $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$]; 179 [$\text{M}^+ -309$, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2$]; 76 ($\text{M}^+ -412$, C_4N_2): espectro no. **4b**.

2.1.3 Derivado de 3,5-Octadiinilenodictildiuretano

Uretanoacetilénico (UA) 5.

A 6.0 ml (3.42×10^{-2} mol) de 3-Butin-1-ol en benceno se le adicionaron 8.0 ml (4.34×10^{-2} mol) de octiliosocianato recién destilado, se mantuvo el sistema con agitación magnética en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. Se eliminó el disolvente. El producto sólido obtenido se recrystalizó de hexano:metanol (9:1). Se filtró en caliente y se evaporó de manera lenta. Se obtuvo un sólido blanco cristalino (agujas) (6.57 g, 90 % de rendimiento del producto octiluretanoacetilénico).

Sólido blanco policristalino, punto de fusión 25-26°C. [$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$]: IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3330 (C \equiv CH), 2941 (C-H, alcano), 2100 (C-H, acetilénico), 1689 (COO), 1342 (NH): espectro no. **5a**. RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.26 (3H, t, CH_3), 1.50 (10 H, t, $(\text{CH}_2)_{10}$), 1.62 (2H, t, CH_2CH_3), 1.97 (1H, t, C \equiv CH), 2.53 (2H, td, CH_2NH), 3.19 (2H, dd, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.18 (2H, t, CH_2O), 4.79 (1H, s, CH_2NH): espectro no. **5**.

3,5-Octadiinilenodiodiuretano (3,5-ODD) 6.

A 2.0 g (8.6×10^2 mol) de octiluretanoacetilénico se le adicionaron 0.030 mol de cloruro de cobre (I) en 30 ml de piridina. Al mismo tiempo se burbujeo oxígeno y se mantuvo el sistema con agitación magnética durante 24 horas. Se observó la formación de un precipitado negro que se disolvió en una solución de HCl:H₂O (1:1), hasta lograr la disolución completa de las sales de cloruro de cobre Cu (I). Se obtuvo un precipitado blanco que se filtró en cuarto oscuro. En solución el precipitado es estable, pero a la menor incidencia de luz adquiere un color rosa tenue. Se secó en vacío.

El precipitado se disolvió en una mezcla de acetona:metanol (1:1) y se mantuvo con agitación magnética durante 24 horas, con el fin de extraer la parte soluble. Se filtró y por evaporación lenta se obtuvo un producto en forma de polvo fino policristalino de color lila-azul.

Sólido policristalino lila-azul, punto de fusión 150-151°C. IR (KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 2928 (CH), 2130 (-C≡C-), 1516 (NH): espectro 6c. RMN ¹H (CDCl₃): δ 0.87 (6H, t, CH₃), 1.27 (19H, s, CH₂CH₂), 1.48 (4H, t, CH₂CH₂), 2.57 (4H, t, CH₂NH), 3.16 (4H, c, CH₂C≡C), 4.13 (4H, t, CH₂O), 4.72 (1H, s, NH): espectro no. 6. RMN ¹H (D₂O): espectro no. 6a. RMN ¹³C (CDCl₃): δ -5.0 (CH₃), 19.6 (CH₂C≡C), 61.2 (CH₂O), 65.8 (CH₂C≡C), 73.5 (CH₂C≡C), 155.6 (CO): espectro no. 6b. TGA: termograma no. 6d.

Análisis elemental para: C₂₆H₄₄O₄N₂. Calculado: C, 69.64; H, 9.82; N, 6.25. Encontrado: C, 69.86; H, 9.75; N, 6.22.

Cocrystalización de 3,5-Octadiinilenodiodiuretano (3,5-ODD) **6a**.

Se pesaron 0.30 mg de polvo policristalino de 3,5-ODD y se molió finamente en un mortero de ágata. Aparte, se molieron 0.30 mg de 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (compuesto **1**), debido a sus características físicas (transparencia). El compuesto se utilizó como semilla o sustrato para hacer crecer los cristalitas de 3,5-ODD. El polvo policristalino se mezcló en estado sólido y después se disolvió en 5.0 ml. de diclorometano (CH_2Cl_2). El disolvente se evaporó a una temperatura de -5°C . Se observó que a los 10 días inició la cristalización de 3,5-ODD sobre el monocristal de 5-Etil-2-piridilvinilbenceno. Los monocristales color púrpura de 3,5-ODD se separaron manualmente del sustrato.

El compuesto **6a** corresponde al monocristal de 3,5-Octadiinilenodiodiuretano (3,5-ODD) (compuesto **6**) y se caracterizó por la técnica de difracción de rayos X de cristal único.

Desmodur-75 (DES-75) **7**.

Desmodur-75 es un producto comercial fabricado por Bayer AG. Se trata de un líquido viscoso (70 % de sólidos), transparente. Se caracterizó por IR y RMN ^1H . El compuesto corresponde a una mezcla de diisocianatos de tolueno (2,4 y 2,6-tolileno, dimerizado). Debido a su transparencia y facilidad para formar películas, se utilizó como soporte del compuesto **6** (3,5-Octadiinilenodiodiuretano).

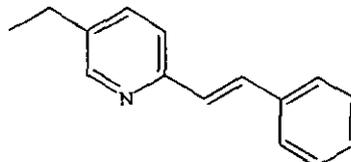
Es un líquido viscoso transparente, punto de ebullición de 226°C . IR (líquido) ν_{max} (cm^{-1}): 4400 ($-\text{NCO}$), 5610 ($-\text{C}=\text{O}$, uretediona), 6200 ($\text{C}=\text{C}$, elongación del anillo de benceno), 7250 ($\text{C}-\text{CH}_3$, deformación simétrica): espectro no. **7a**. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.12 (9H, t, CH_3), 1.56, 1.82 (78 H, m, CH_2-CH_2), 2.22 (1H, s, CH), 2.49 (4H, d, CH_2CH_3), 4.24 (4H, t, CH_2CH), 7.10, 7.22 (4H, m, NCO), 7.58 (2H, s, aromáticos): espectro no. **7**. DRX: pico ancho a una distancia interplanar de 4.25, espectro no. **7b**

Preparación de las soluciones de 3,5-Octadiinilenodictildiuiretano y Desmodur-75
(3,5-ODD/DES-75) 8.

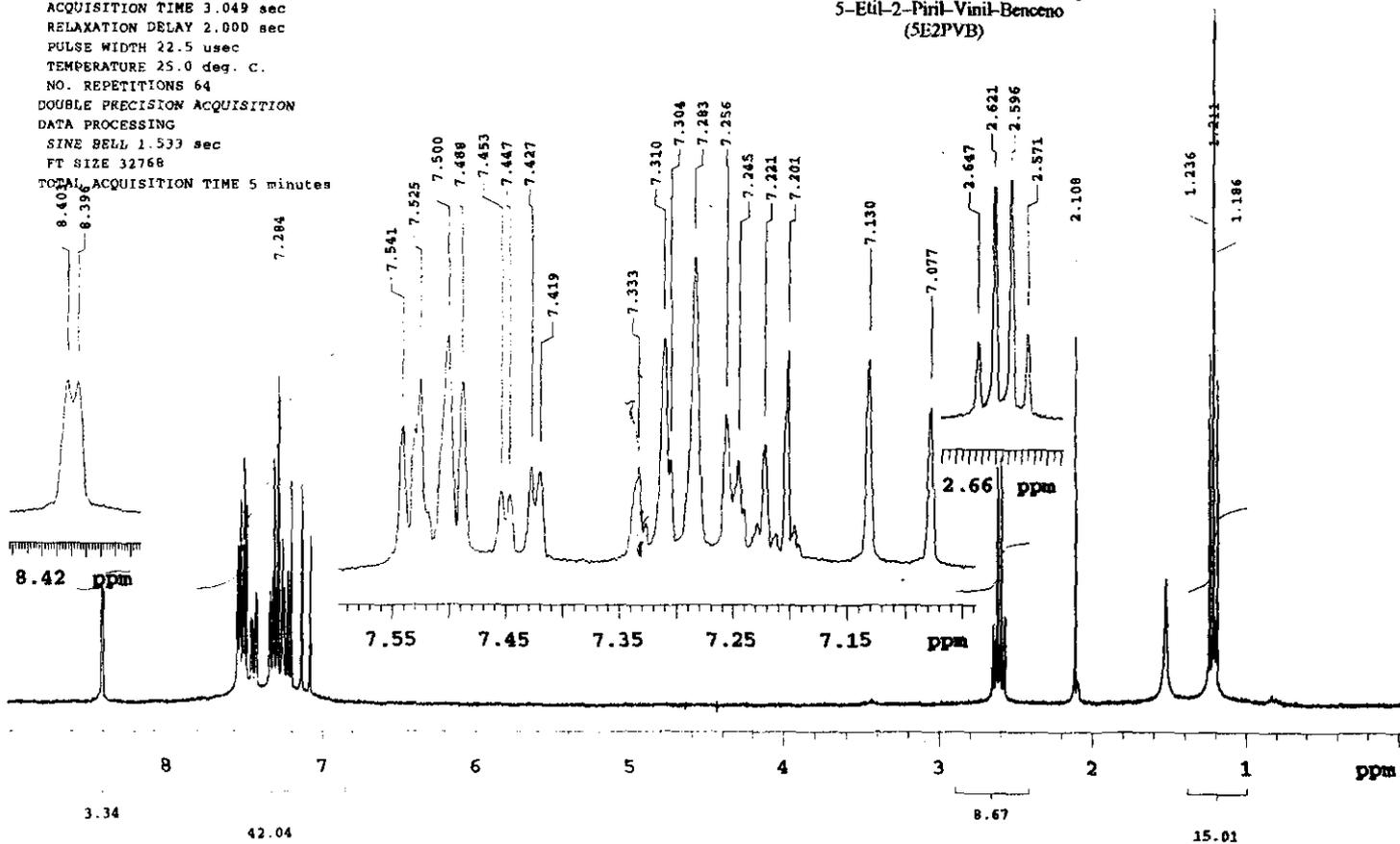
Se molió finamente el polvo policristalino de 3,5-ODD y se mezcló mecánicamente con desmodur-75. Se prepararon 7 concentraciones diferentes (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 1.0 y 1.5 mg/ml), y se depositaron en un evaporador durante 35 días, al término de los cuales se obtienen siete películas. Se midió el espesor de las películas con un micrómetro de carátula (que proporciona centésima de mm) y se encontró un espesor promedio de 0.33 mm. Se eligió la película de concentración igual a 0.3 mg/ml con base en los espectros de absorción que se estudiaron. Con ésta película (0.3 mg/ml) se realizaron los experimentos ópticos de "barrido" en z.

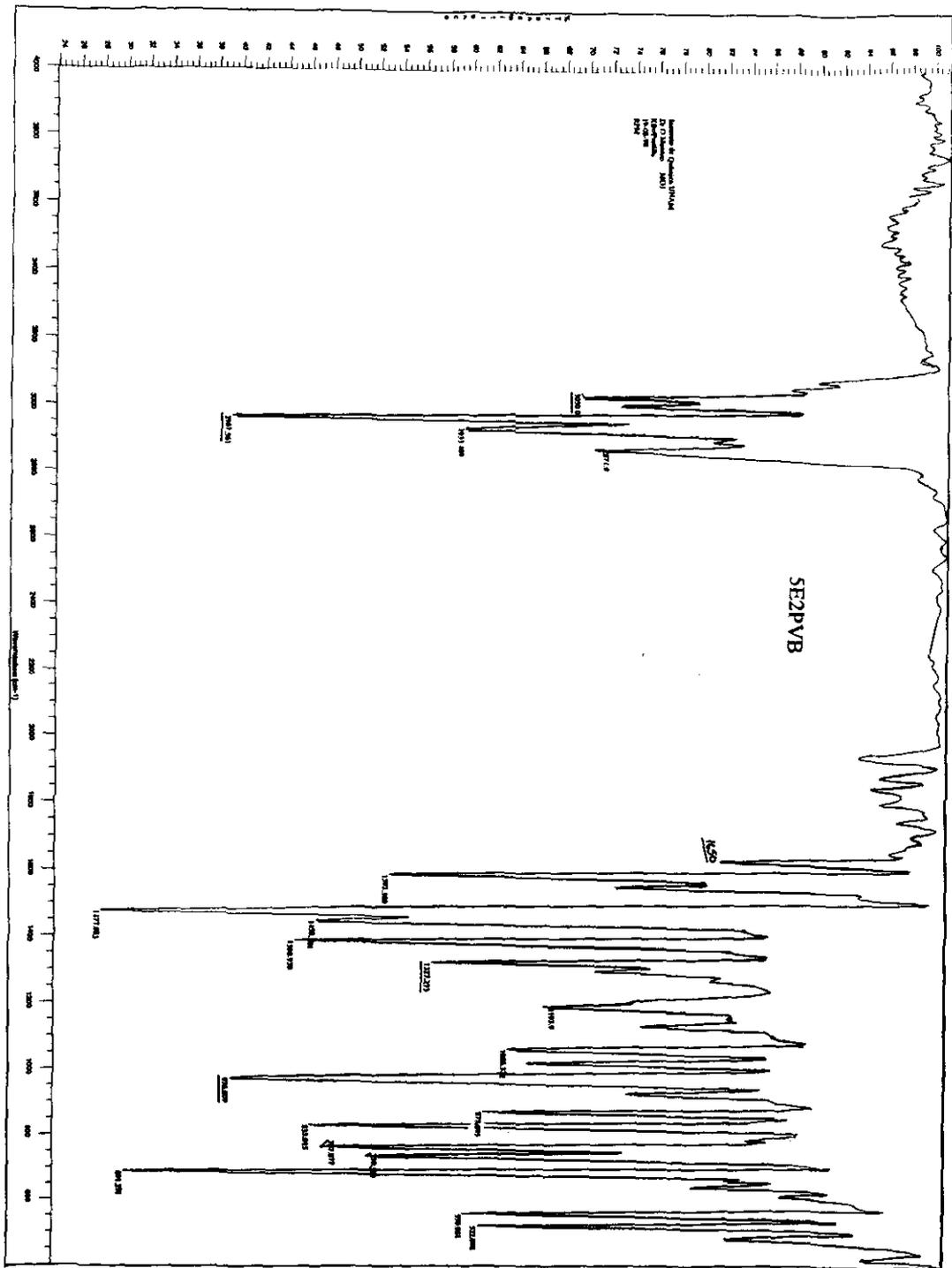
El espectro no. 8 de difracción de rayos X en polvo demostró la existencia de dos fases: una amorfa (desmodur-75) y otra cristalina (3,5-ODD). La fase amorfa (desmodur-75) se identificó por la presencia de un pico ancho en una posición angular de 20.5° a la cual corresponde una distancia interplanar de 4.25 Å. La fase totalmente cristalina de 3,5-ODD (espectro 8a) se caracterizó con tres picos principales en una posición angular de 3.5° , 7.0° y 13.2° a los cuales corresponde una distancia interplanar de 25.59, 13.14 y 6.66 Å, respectivamente.

MCP Dr. O. Manero RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.948 MHz
 SPECTRAL WIDTH 2844.3 Hz
 ACQUISITION TIME 3.049 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 22.5 usec
 TEMPERATURE 25.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 SINE BELL 1.533 sec
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



5-Etil-2-Piril-Vinil-Benceno
(5E2PVB)

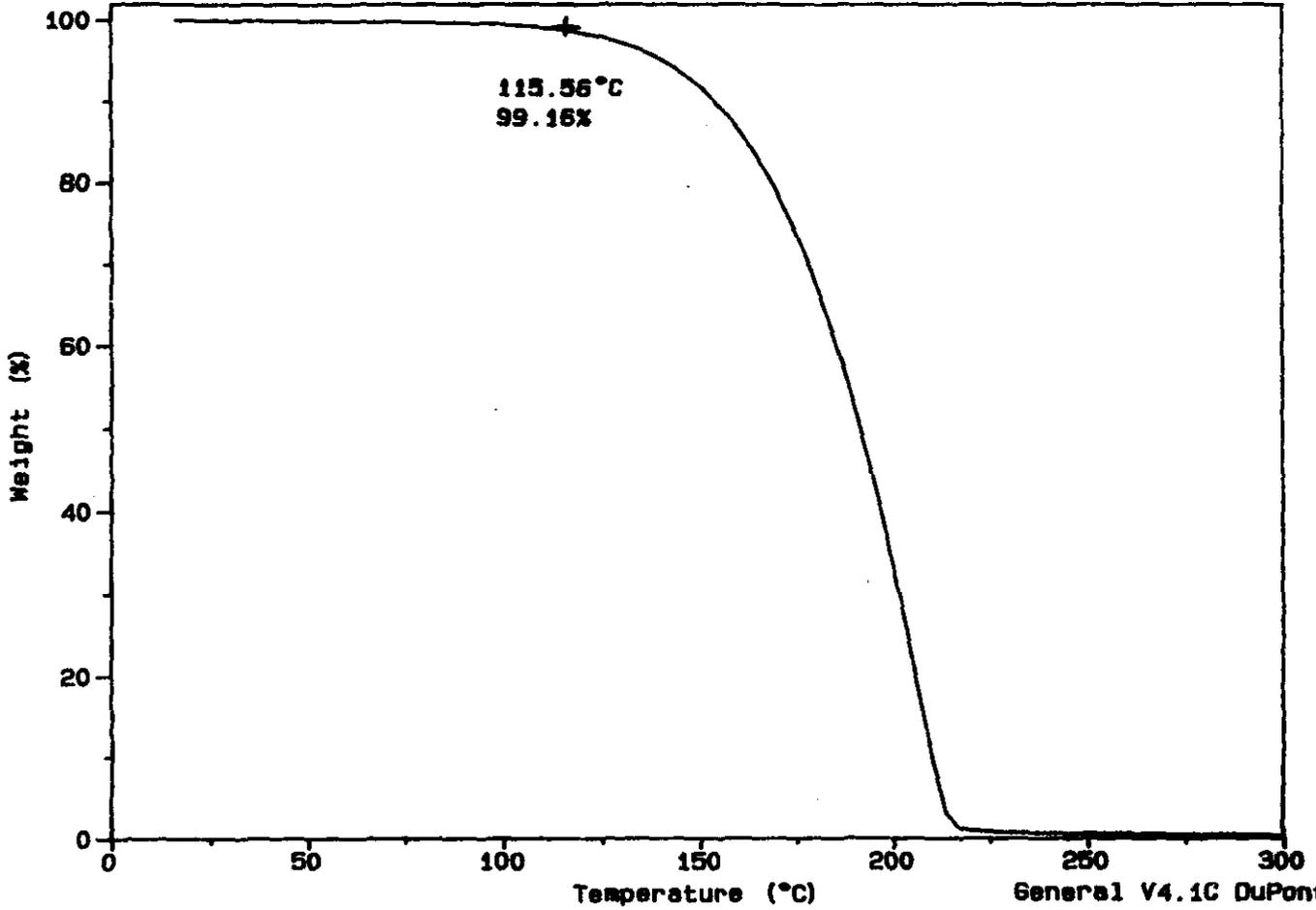




Sample: MO1 5/XI/97
Size: 4.0520 mg
Method: O.MANERO
Comment: ATM DE N2 20°C/MIN.

TGA

File: C:OMBCCHTGA.077
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 10-Nov-97 16:28

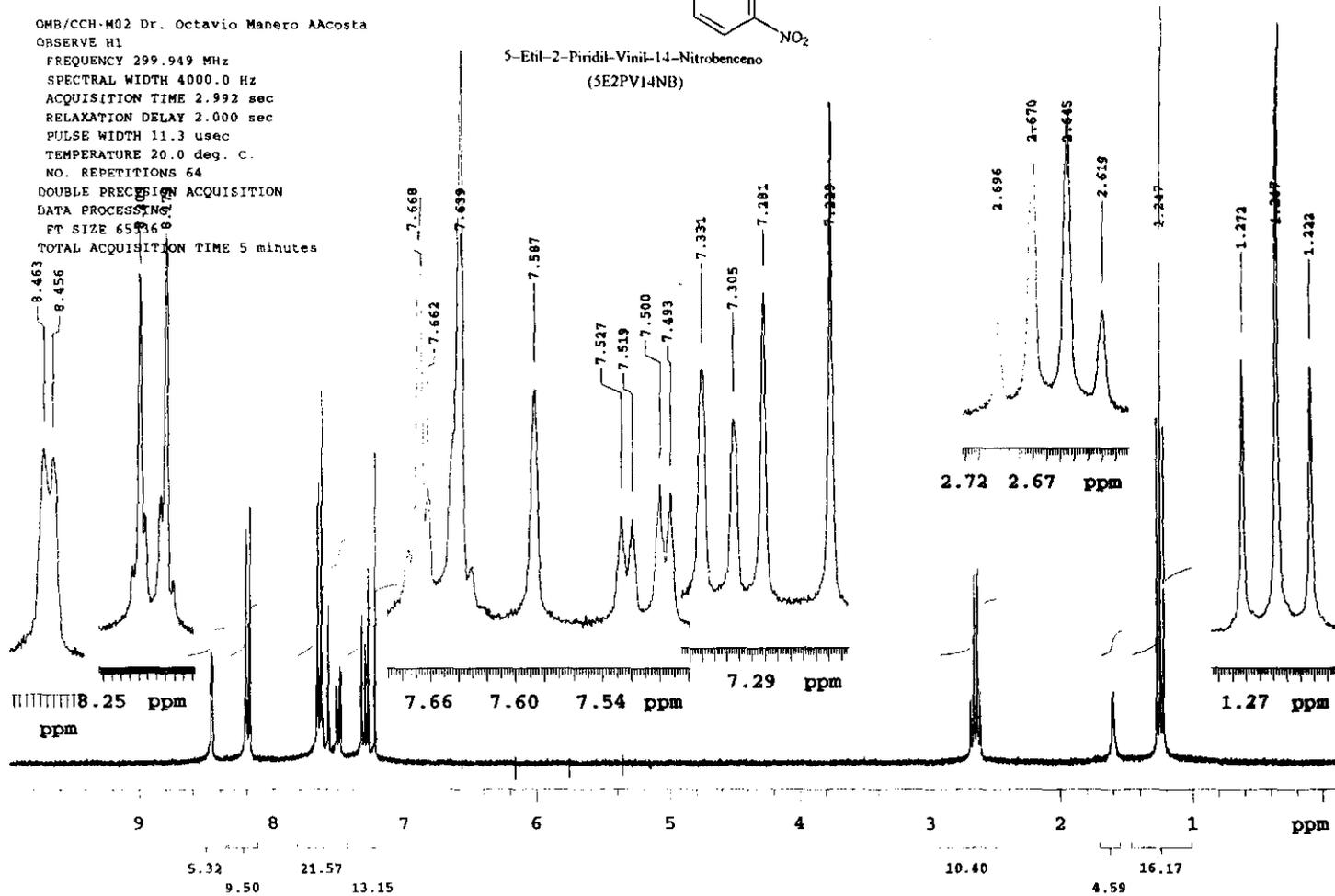
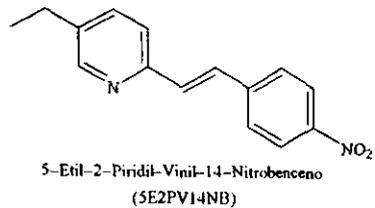


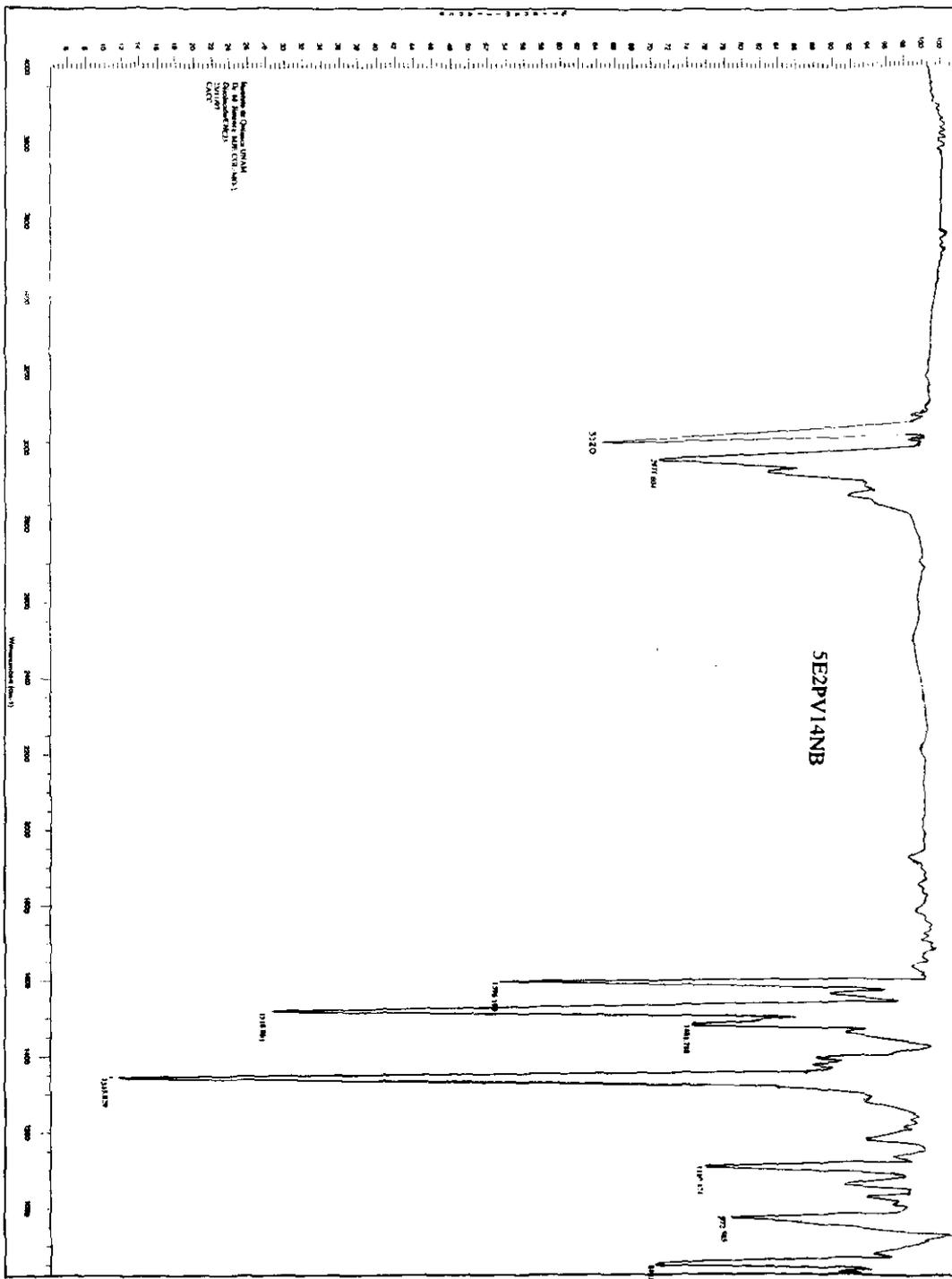
OMB/CCH-M02 Dr. Octavio Manero AACosta
OBSERVE H1

FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.992 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 20.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 64

DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 65536

TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

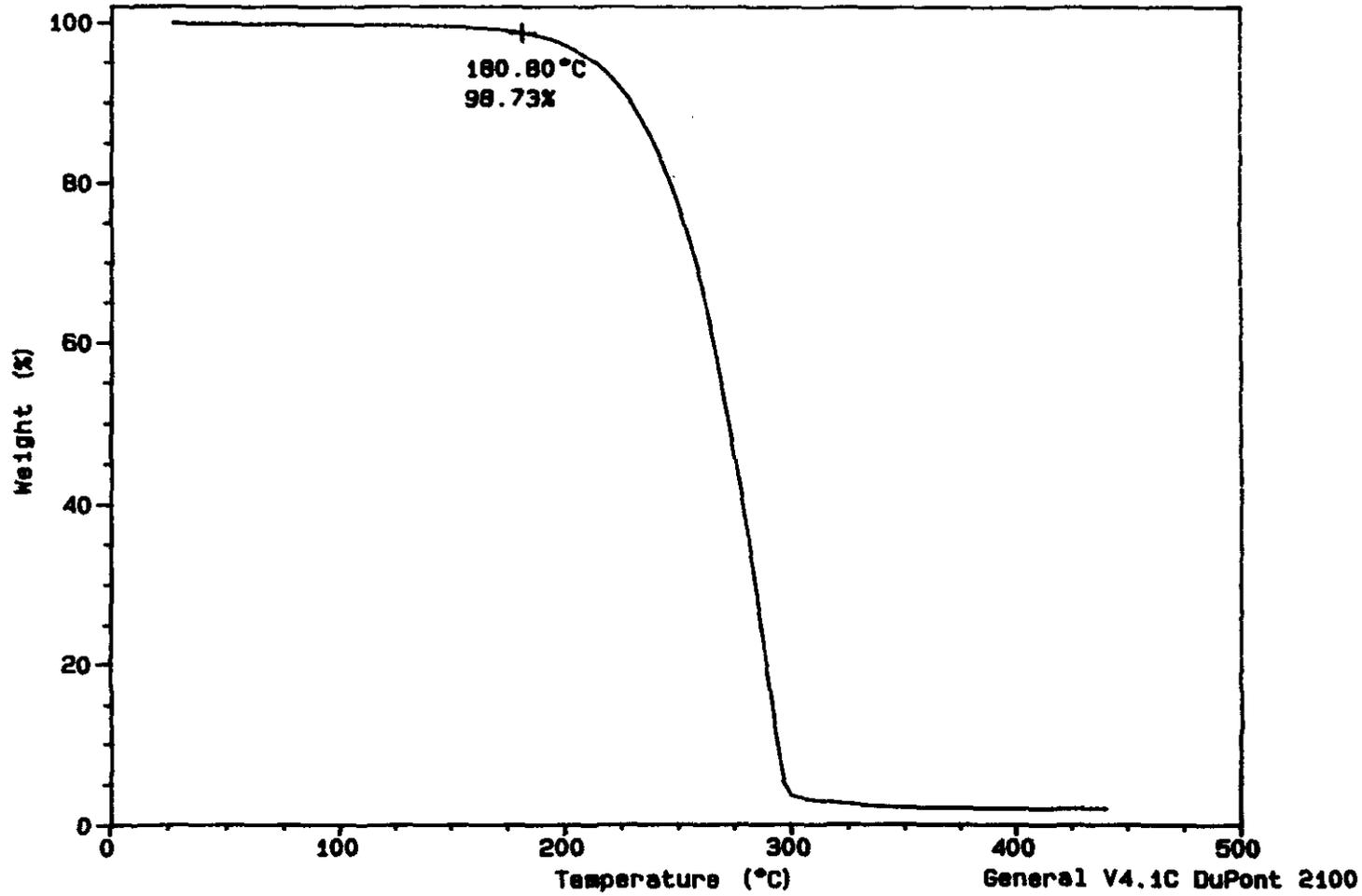




Sample: MO 2
Size: 7.7400 mg
Method: O.MANERO
Comment: ATM DE N2 20°C/MIN.

TGA

File: C:\OMCCHATGA.082
Operator: M. A. CANSECO
Run Date: 12-Nov-97 16: 57

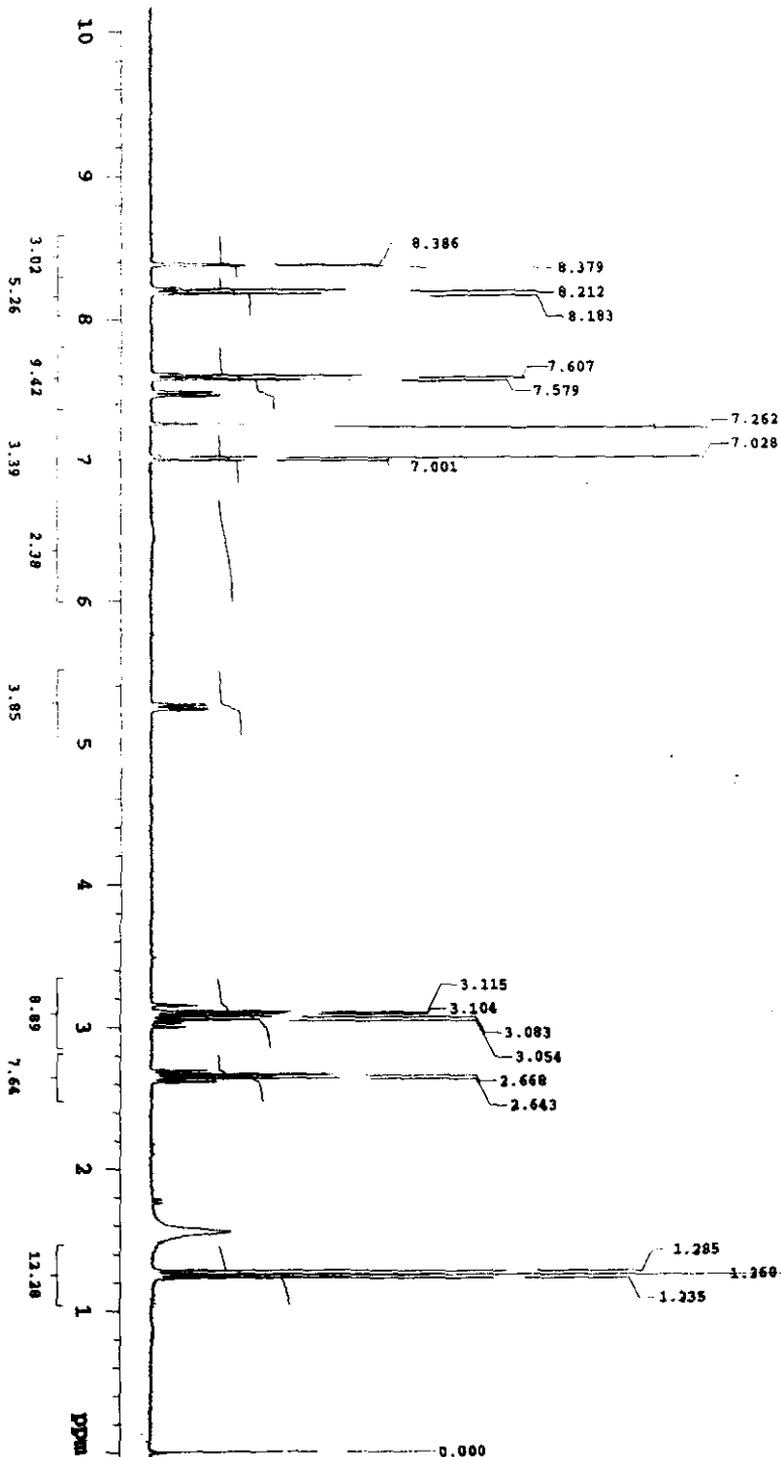
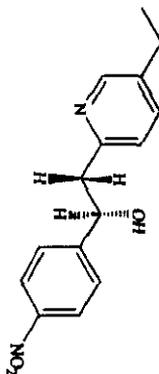


Oscarvio Manero Brito

mq2pb* / Instituto de Química

U.N.A.B./Milber Marcus Medina/

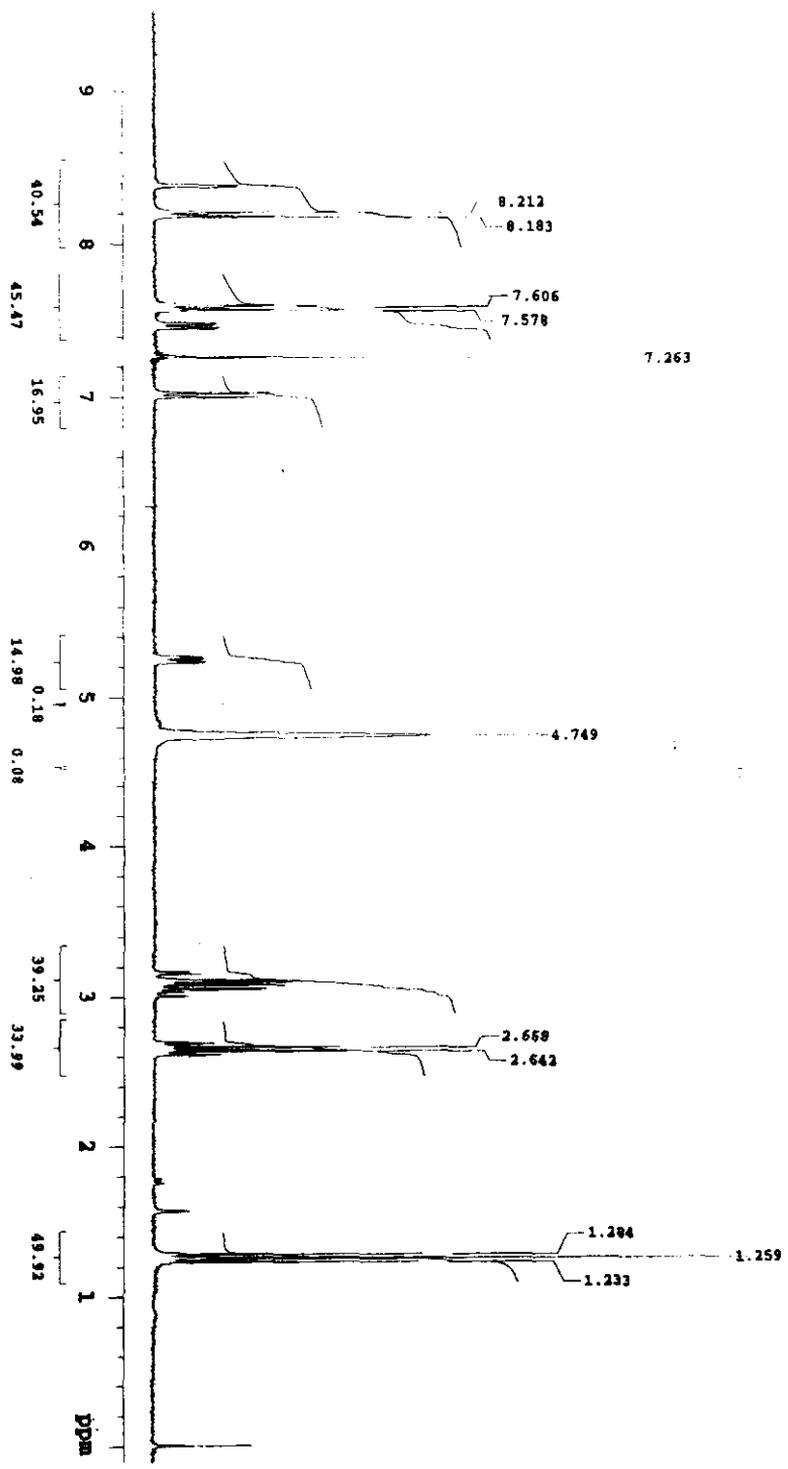
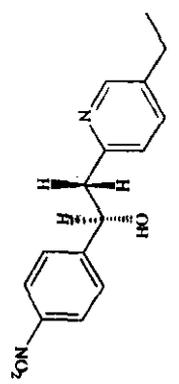
5-Etil-2-Piridil-10-OH-14-Nitrobenzeno
(SE2P10OH14NB)



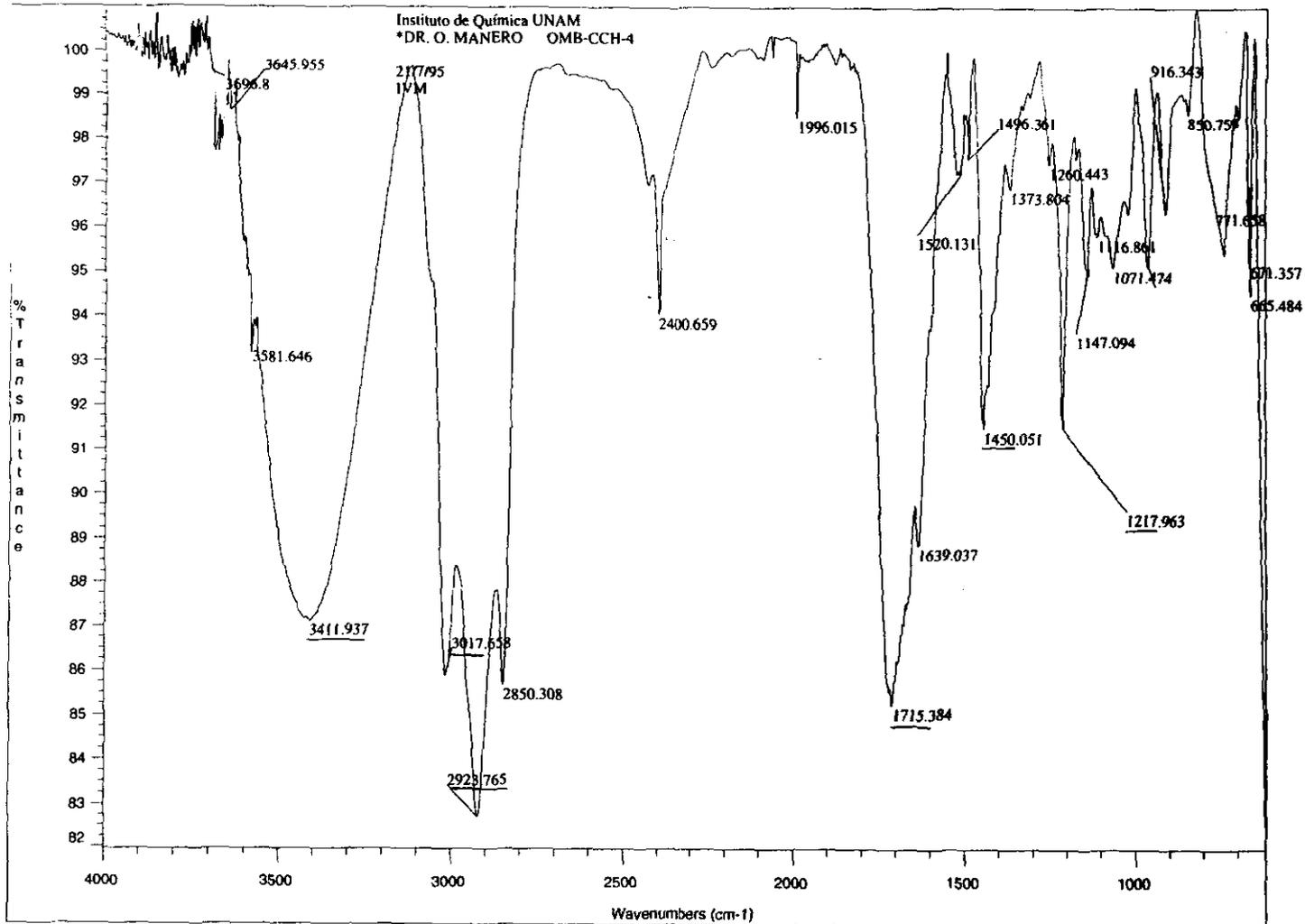
Octavio Manero Brito
+ dzo

MO2P*/ Instituto de Química U.N.A.M./Milber Marus Medina/

5-Etil-2-Piridil-10-OI-14-Nitrobenzeno
(SE2P10O14NB)



5E2P100I14NB



[Mass Spectrum]

Data : D--Manero-0088

Date : 14-Feb-98 01:11

Sample: M02-B

Note : -

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)

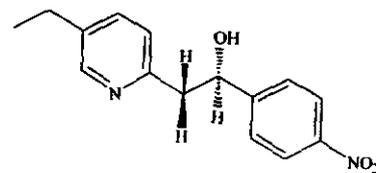
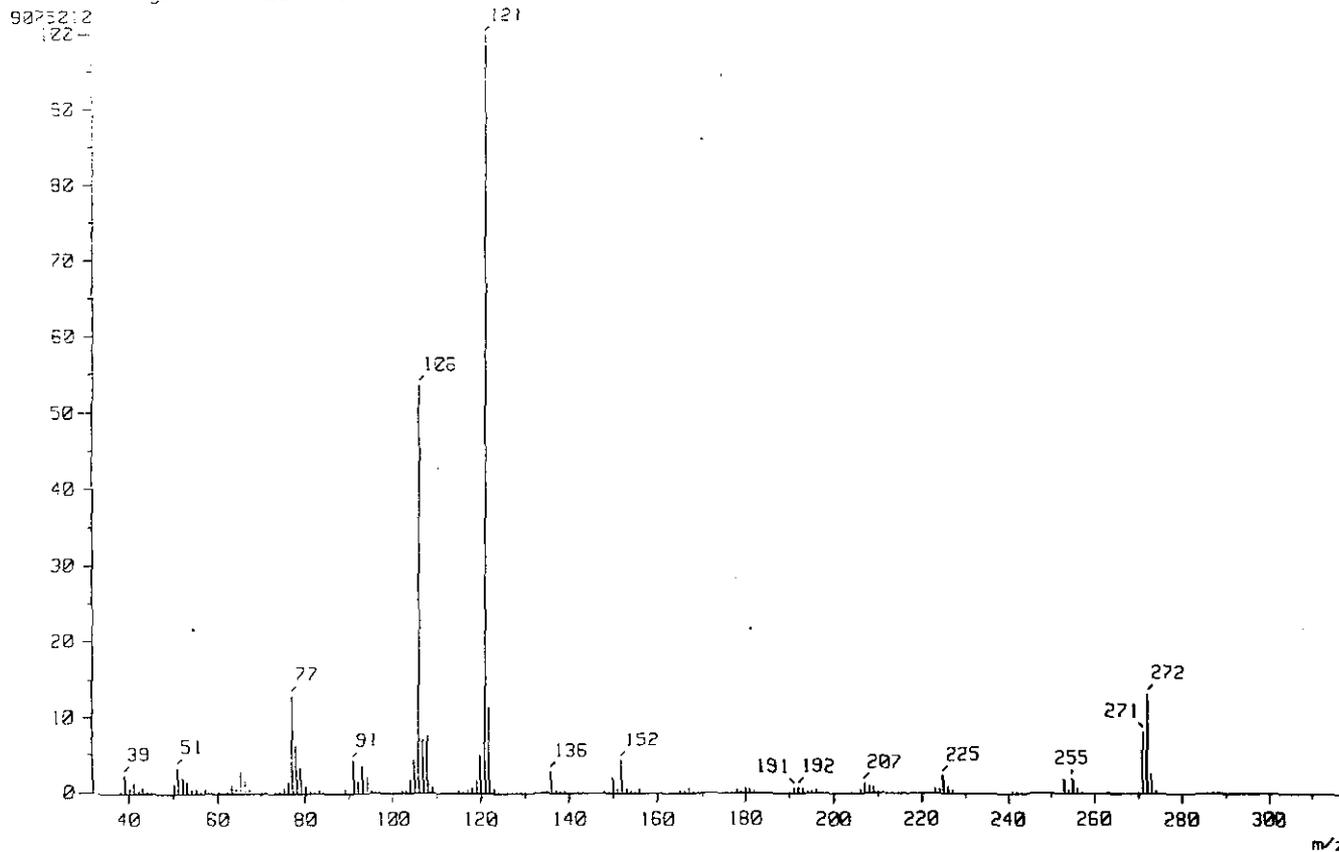
RT : 2.99 min Scan# : (26,57)

Temp : 92.5 deg.C

BP : m/z 121.0222 Int. : 865.46

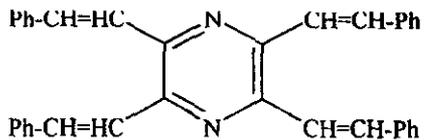
Output m/z range : 33.2220 to 317.4355

Cut Level : 0.03 %

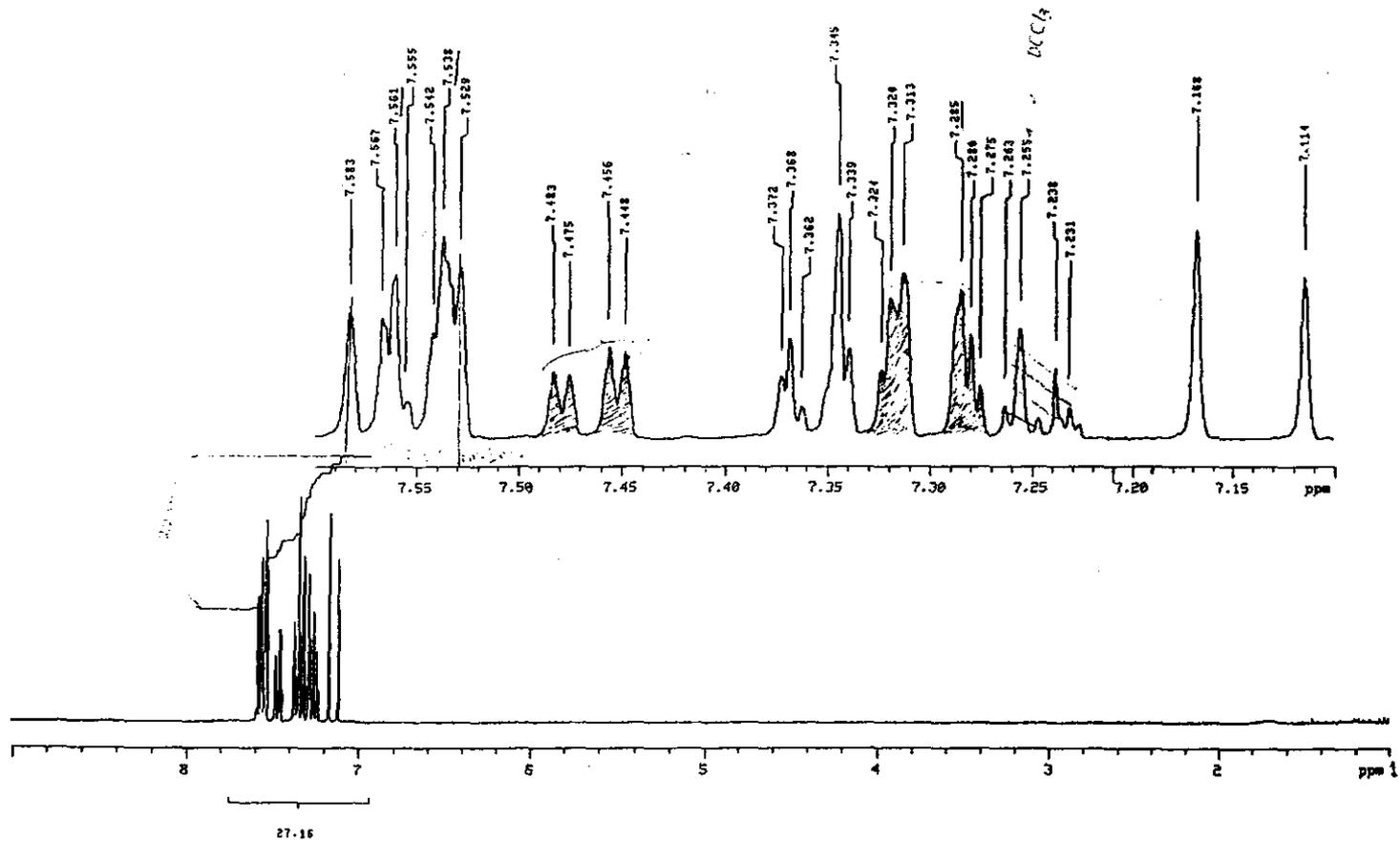


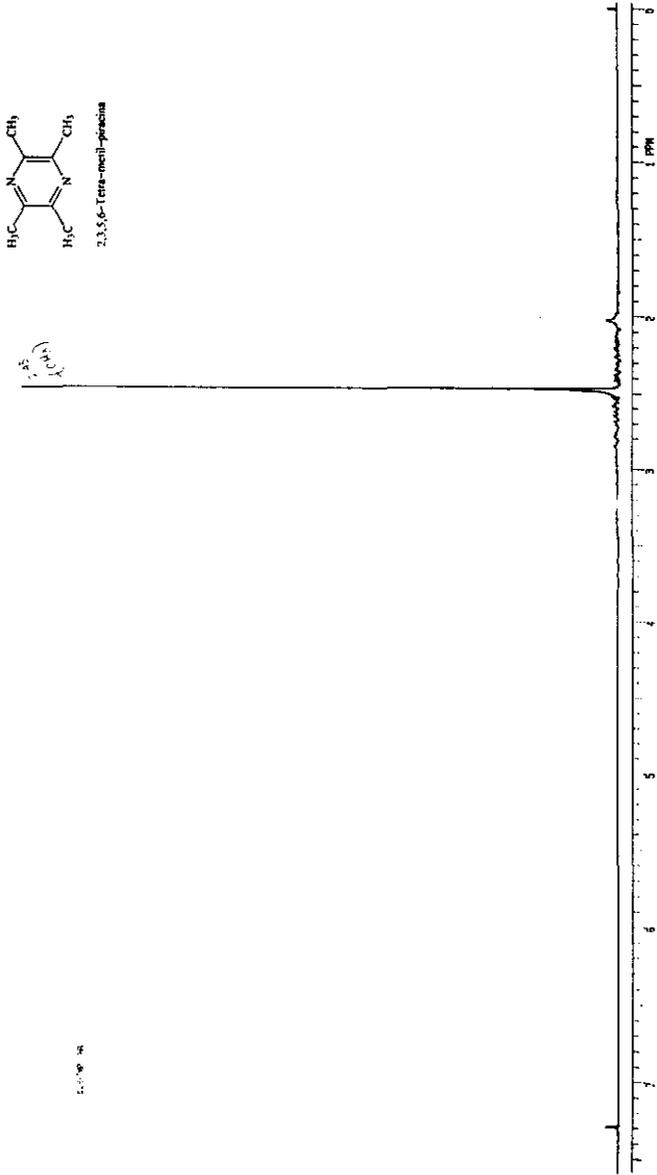
5-Ethyl-2-Pyridyl-10-OI-14-Nitrobenzene
(SE2P100I14NB)

C. Chavarin TVBP-Monomero hr
 Disolvente: CDCl₃
 300 MHz
 Observe: H1

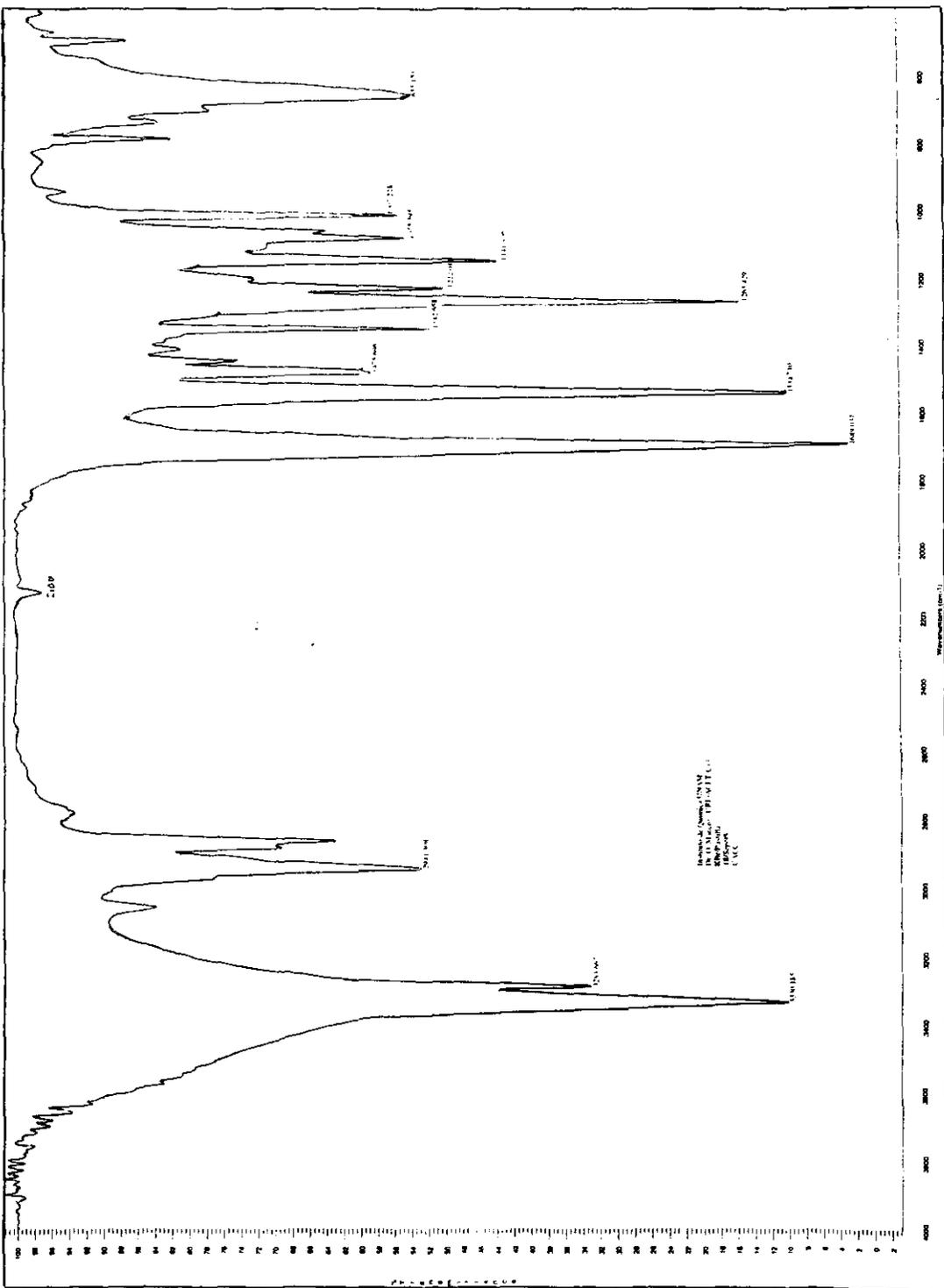


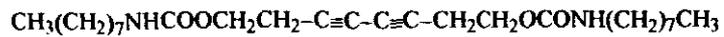
2,3,5,6-Tetravinilbencilpiracina
 (2,3,5,6-TVBP)





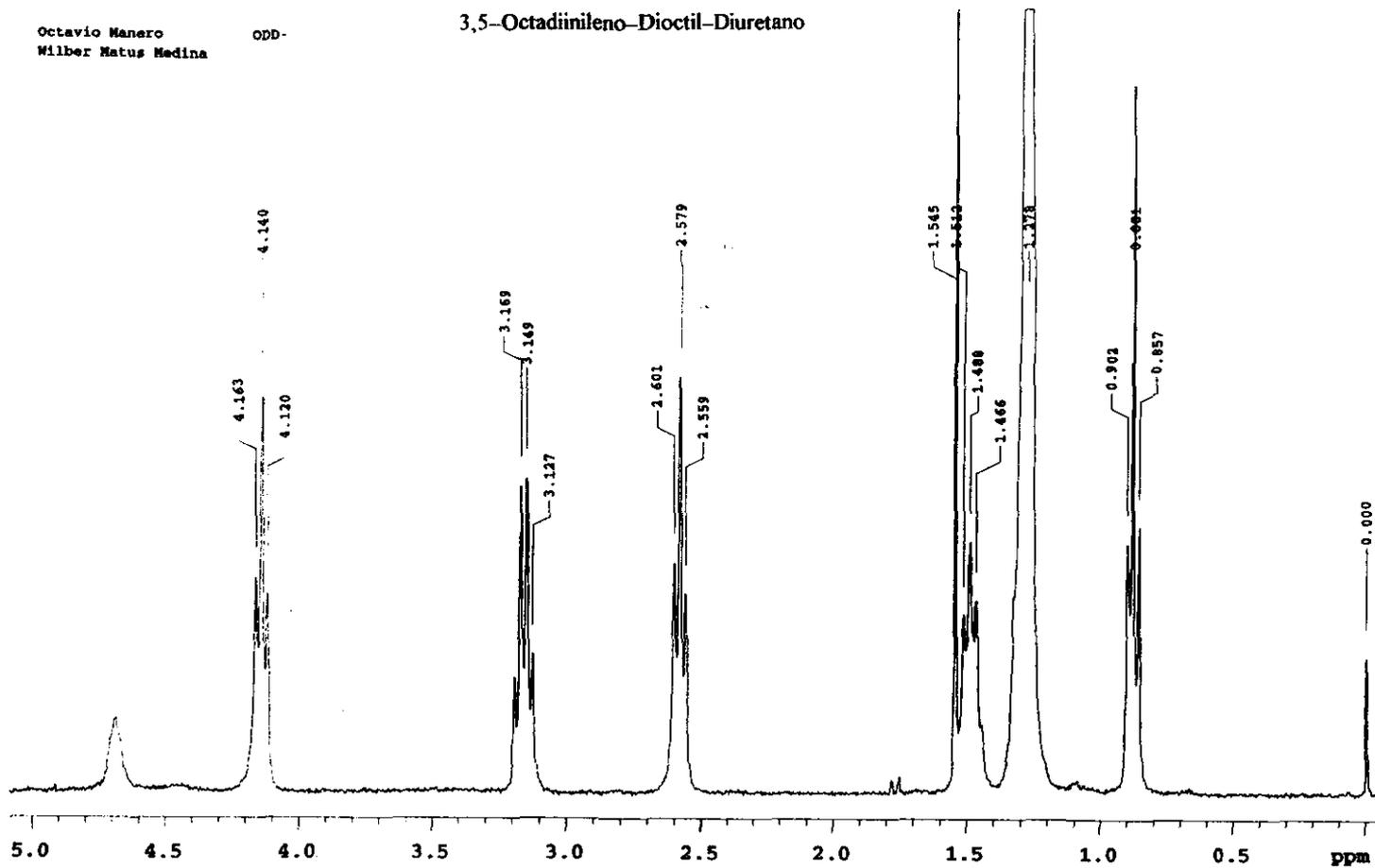
Octil-uretano-acetilénico (OUA)



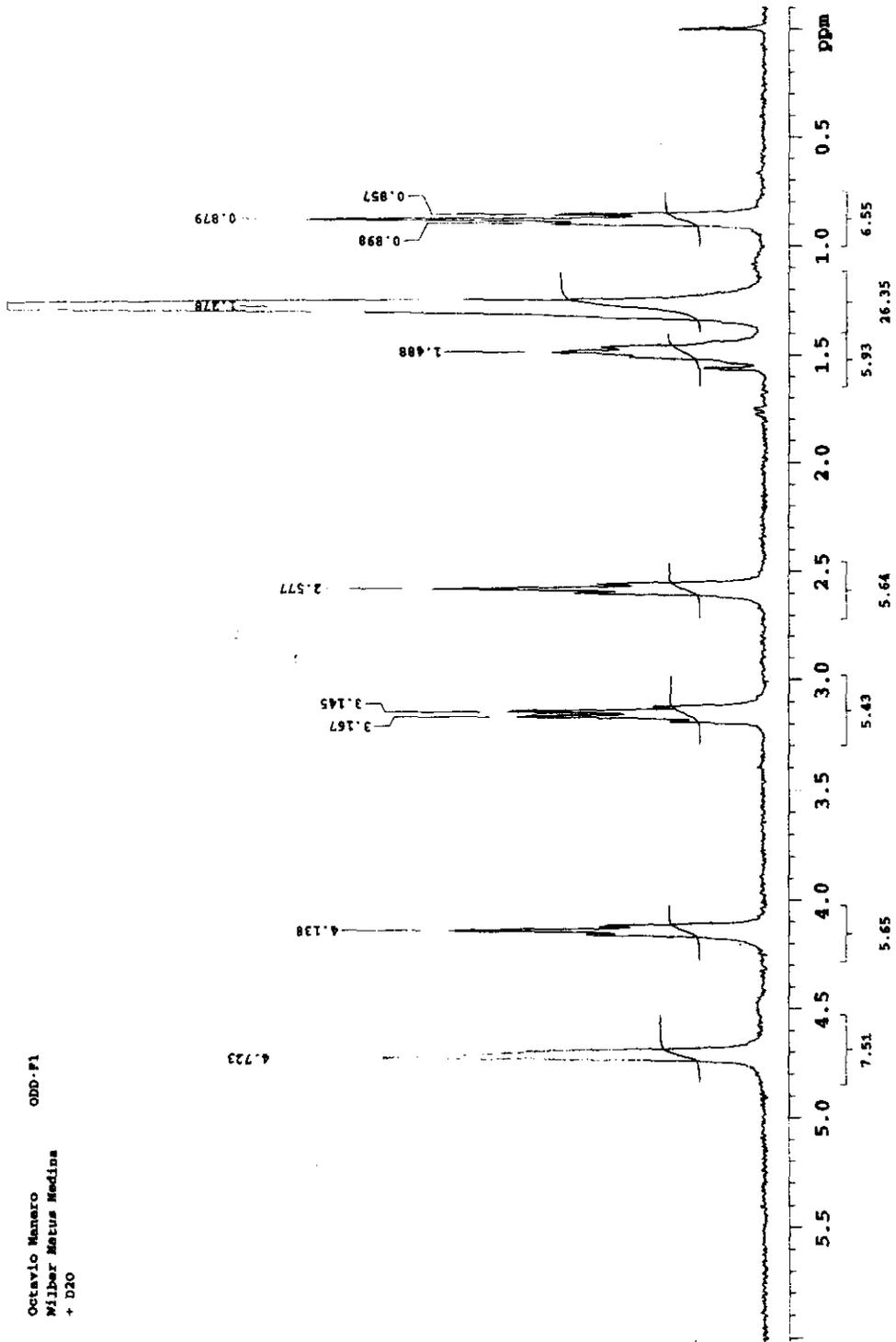
Octavio Manero
Wilber Matus Medina

ODD-

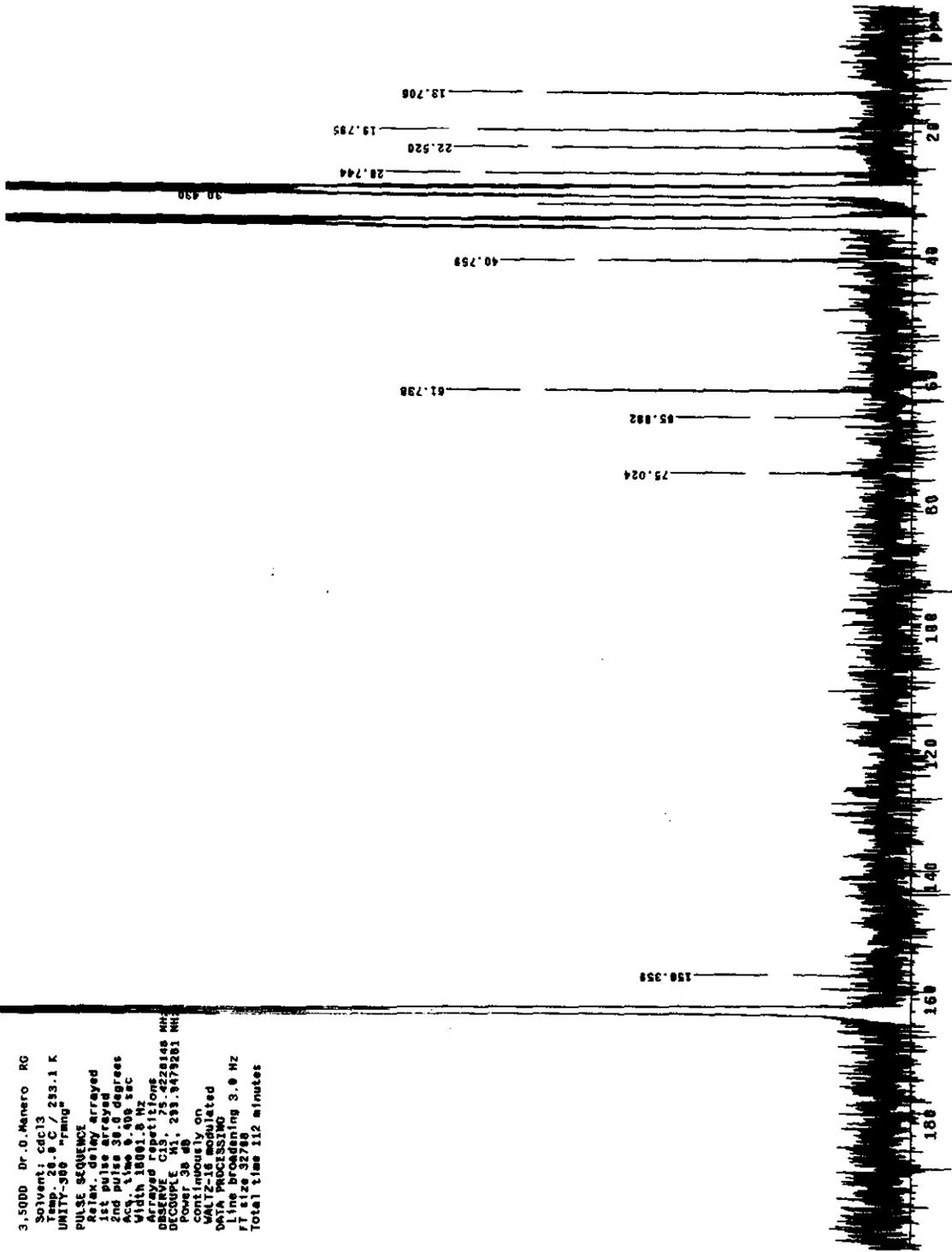
3,5-Octadiinileno-Dioctil-Diuretano

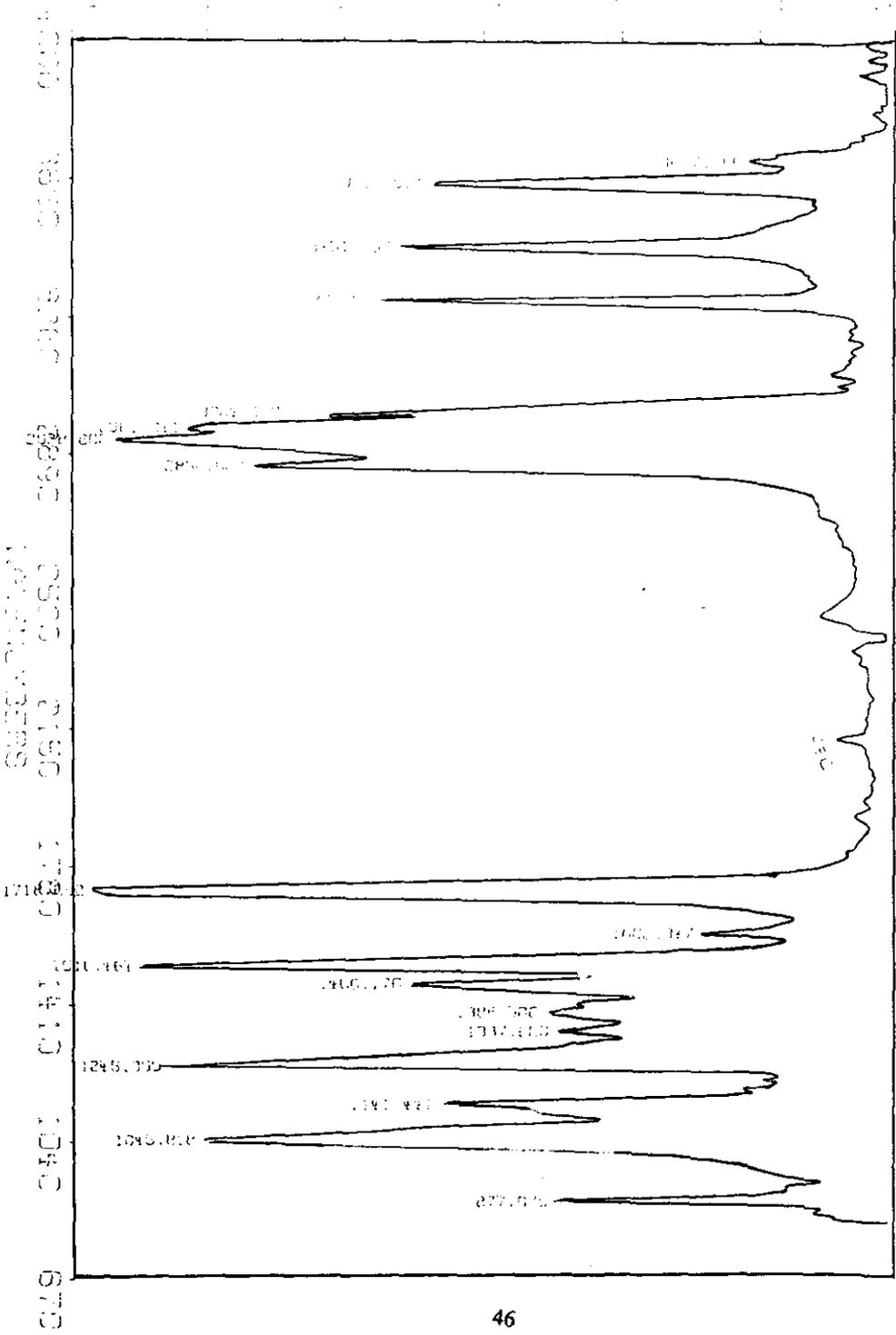


Octavio Manero ODD-P1
Wilber Matius Medina
+ D2O



3.50DD Dr. G. Manero RG
 Solvent: cdcl3
 Temp: 26.5 C / 283.1 K
 UNITY-300 "Fmg"
 PULSE SEQUENCE
 Relax delay arrayed
 1st pulse arrayed
 2nd pulse 39.0 degrees
 Acq. time 9.400 sec
 Width 18901.6 Hz
 Arrayed repetitions
 1000
 DECOUPLE ON, 293.147265 MHz
 Power 38 dB
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line processing 3.0 Hz
 Total time 327.14
 Total time 112 minutes



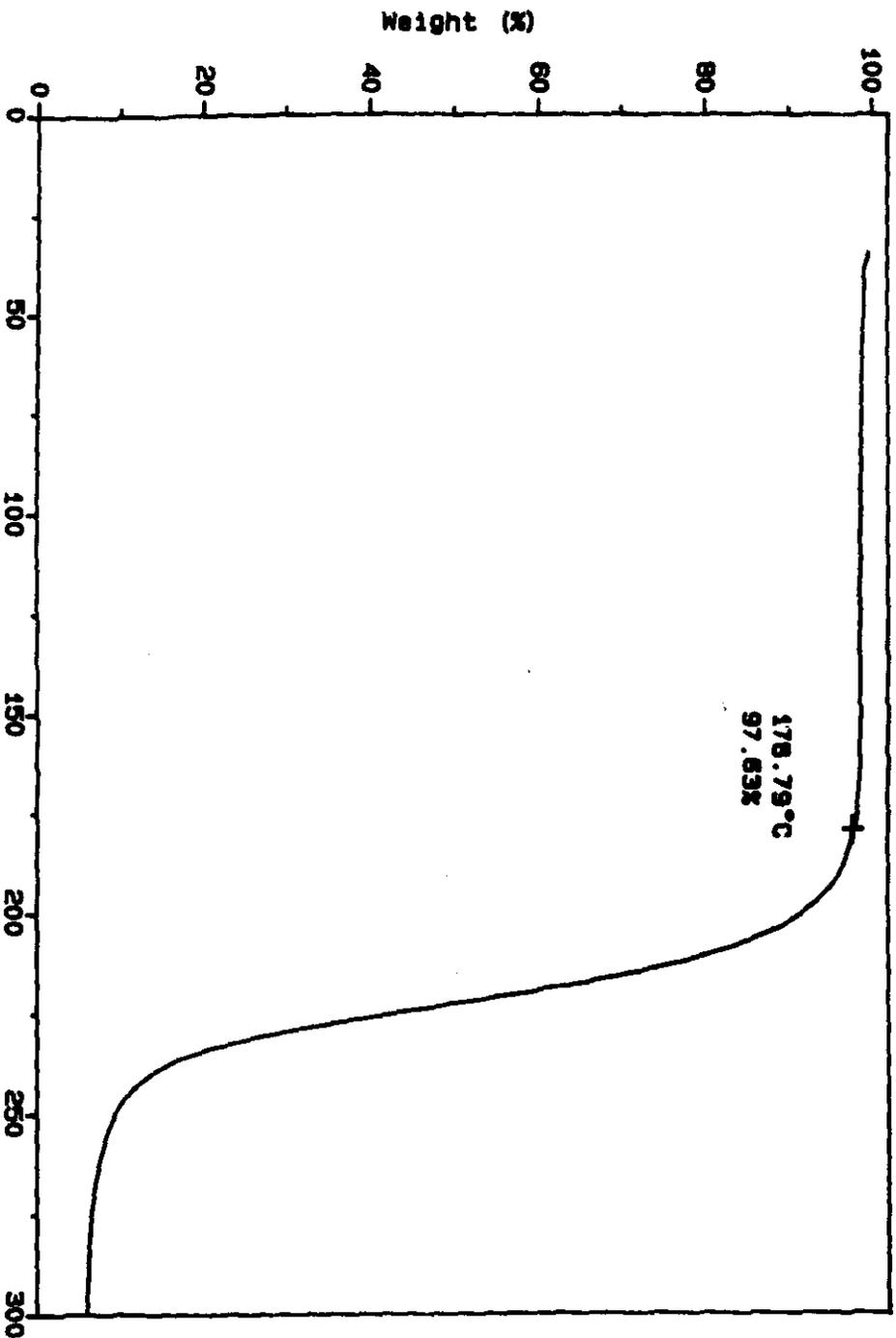


COMPANION-UP-8 SOL. CHCL3 11/03/98 211

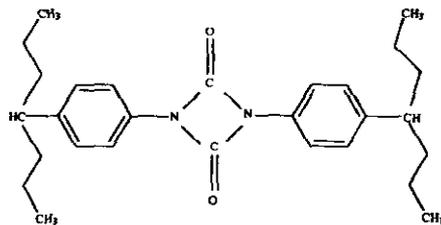
Sample: 000 5/XI/97
Size: 0.5190 mg
Method: 0.MANERO
Comment: ATM DE N2 20°C/MIN.

TGA

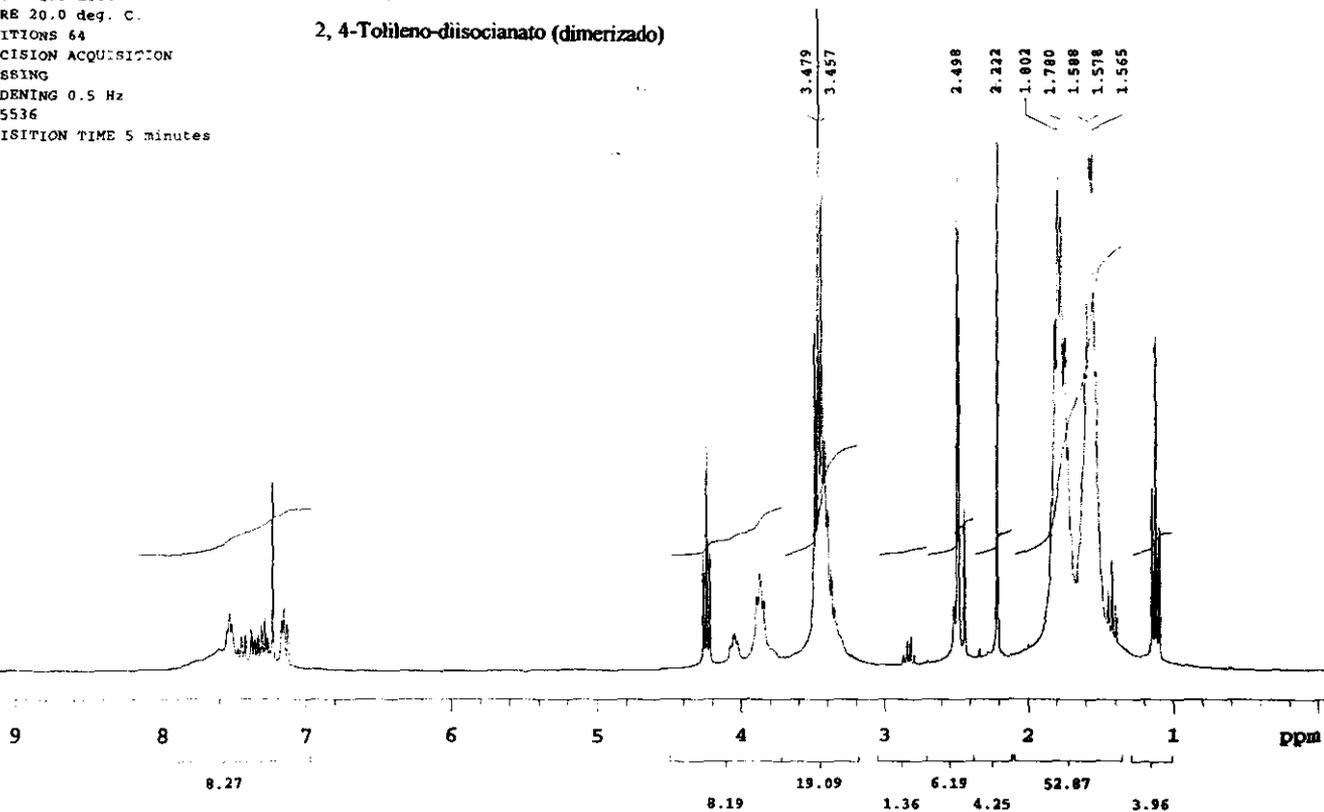
File: C:\MSDCHEM\079
Operator: M.A. CANECO
Run Date: 10-Nov-97 17: 47



Desmo N-75 Dr. O. Manero A. Acosta
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.949 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
 ACQUISITION TIME 3.000 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 20.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 LINE BROADENING 0.5 Hz
 FT SIZE 65536
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

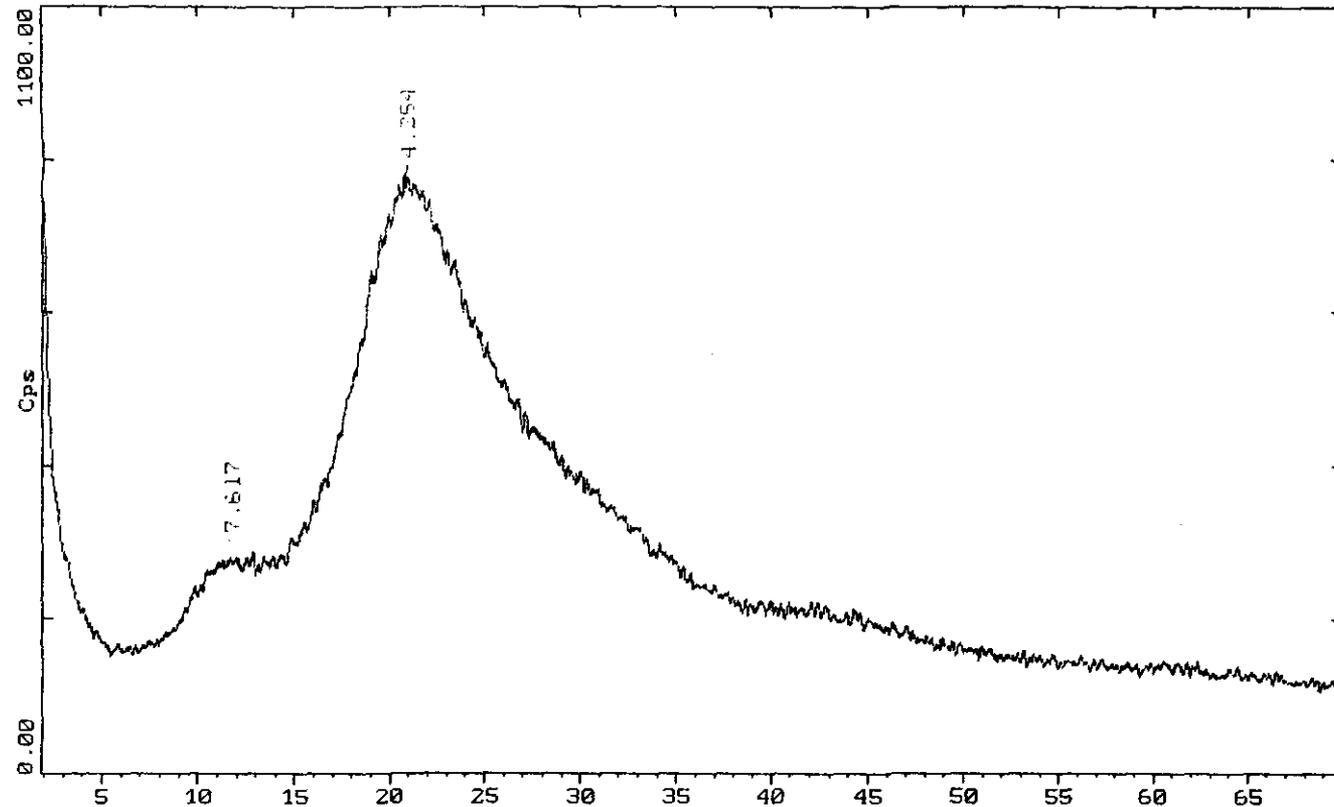


2, 4-Tolileno-diisocianato (dimerizado)



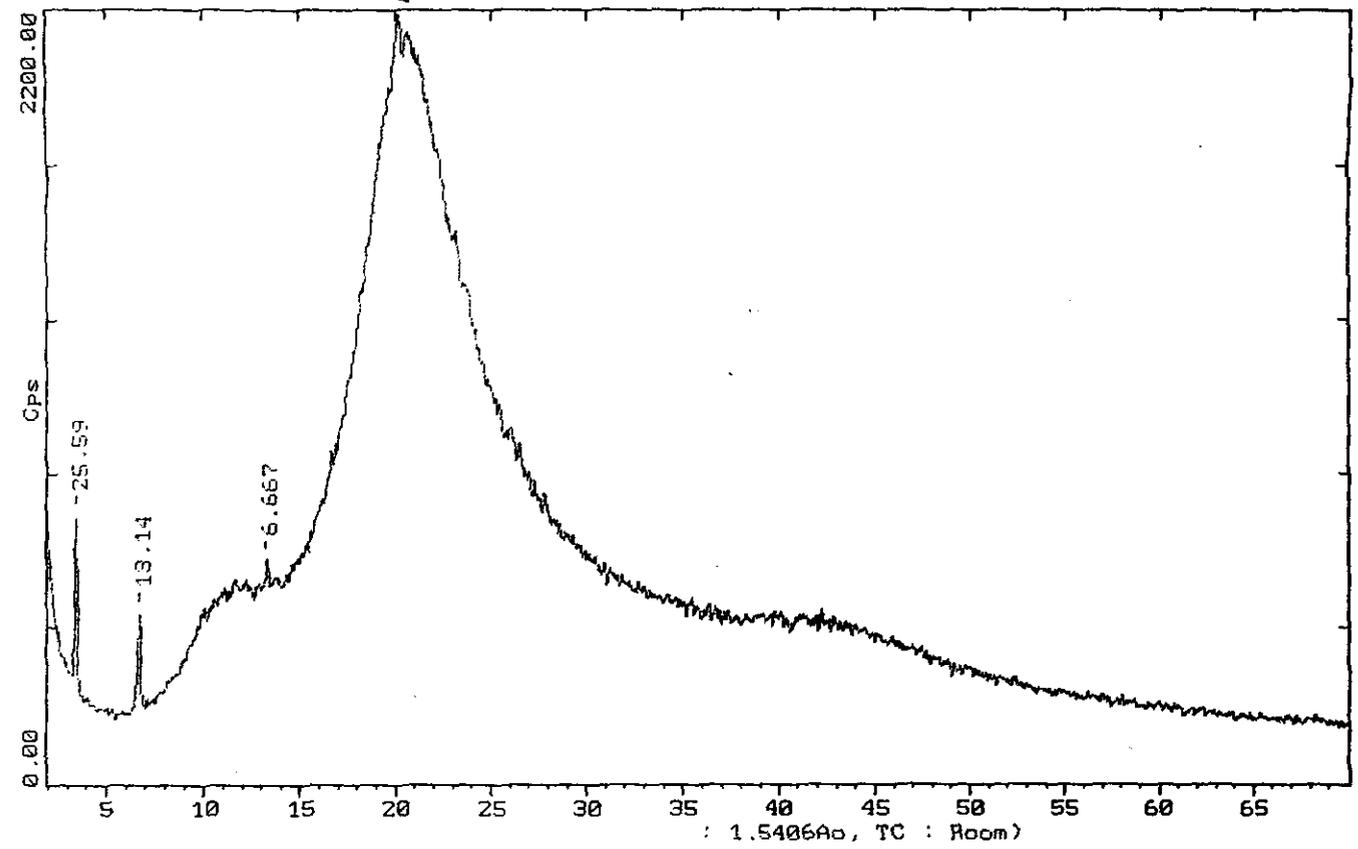
Z-Theta - Scale

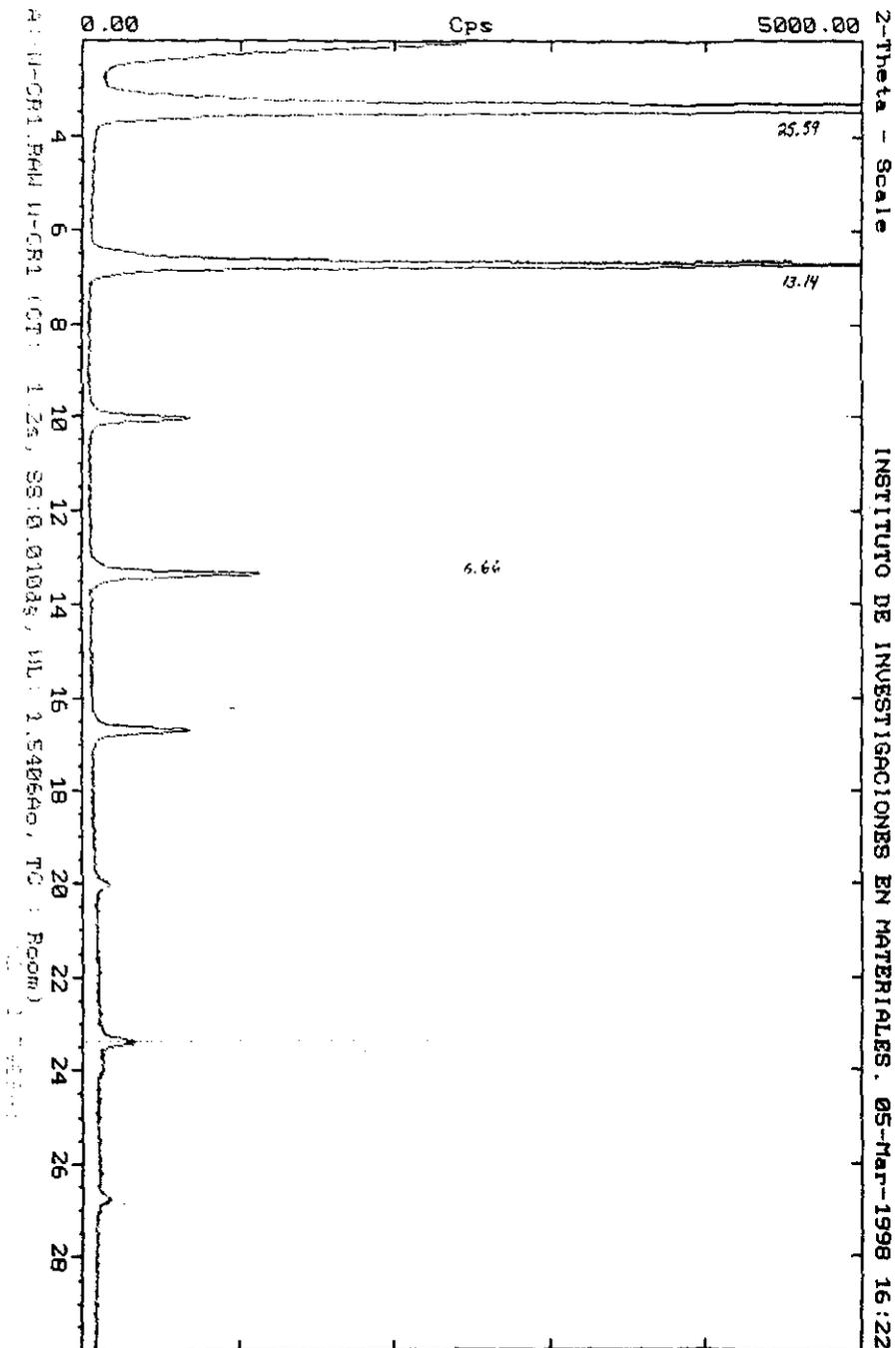
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 17-Sep-1998 15:20



A:\ND-75.RAW DESMO-75 (CT: 0.6s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)

Z-Theta - Scale





2.2. Caracterización de materiales.

Las técnicas espectroscópicas utilizadas con mayor frecuencia en la caracterización de moléculas orgánicas son: Infra-Rojo, Resonancia Magnética Nuclear y Espectrometría de Masas. Las técnicas permiten acceder a la estructura química del compuesto, así como a las interacciones que se dan entre grupos de diferente polaridad y a las diferentes distribuciones electrónicas.

2.2.1. Infra-rojo (i.r.).

Permite determinar la presencia de grupos químicos según la frecuencia de vibración. Se hace incidir luz sobre un sólido molecular solo o mezclado con un agente dispersante transparente a la luz infra-roja, que se encuentra en la región del espectro que cubre longitudes de onda entre 15.4-2.5 μm , o número de onda de 650-4000 cm^{-1} . Cuando se tiene información experimental relacionada a la posición del grupo funcional en el espectro i.r. y contando con los modelos teóricos propuestos por la mecánica de las bandas de vibración de grupos específicos, es posible emplear la técnica en la caracterización de los grupos más importantes que contiene la molécula en cuestión. En el trabajo que se realizó los grupos clave son: amino, nitro, hidróxido, aromático y acetilénico. Los espectros de IR se obtuvieron de un espectrómetro NICOLET FT-IR5-SX, se utilizó la técnica de pastilla (sólidos) y de solución (líquidos).

2.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN).

La técnica de RMN es una de las más versátiles en la caracterización de sólidos moleculares. El fundamento fisicoquímico es el movimiento de precesión que presenta el espín de ciertos átomos (los que cuentan con un número y/o masa atómica impar, por ejemplo el hidrógeno y el isótopo de masa atómica 13 del carbono, debido a que ellos si cuentan con momento angular) en presencia de un campo magnético externo H_0 y una fuente de energía en la región de radiofrecuencia. La ecuación de Larmor (ecuación 1)

relaciona el campo magnético estático con el núcleo magnético del protón (^1H) que precede a una cierta frecuencia (ω_0 o ν_0):

$$\begin{aligned}\omega_0 &= \gamma H_0 \\ \nu_0 &= \omega_0/2\pi\end{aligned}\quad (1)$$

donde γ es la razón giromagnética y es determinada por la ecuación (2):

$$\gamma = 2\pi\mu_N/hM_l \quad (2)$$

μ_N = momento magnético del protón

M_l = número cuántico de espín.

El espín es influenciado por el ambiente químico que rodea al átomo en estudio que es detectado en un espectro de RMN. La presencia de ciertos átomos incorporados en una molécula y la influencia que tienen determinados grupos vecinos sobre esos átomos es lo que da la información sobre la molécula. La posición de las señales en un espectro de RMN es característica de la presencia de un átomo en un grupo químico particular. El número de participaciones que tiene ésta señal es otra característica que permite conocer cuántos espines de átomos vecinos se encuentran acoplados (J de acoplamiento) con el espín del átomo bajo estudio. Por lo tanto es posible unir los grupos que conforman una molécula. También es posible conocer el número de espines asociados a cada átomo equivalente a través de la integración de la señal que se obtiene; actualmente ésta integración es automática en los equipos modernos.

Los espectros de RMN ^1H se registraron en un espectrómetro VARIAN GEMINI-200, a 200 MHz en cloroformo (CDCl_3), dimetilsulfóxido(DMSO), y agua deuterada (D_2O). El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como referencia interna. Entre paréntesis se indica el número de hidrógenos para los que se integra, tipo de señal (singulete, s; doble de doble, dd; multiplete, m etc.) y constante de acoplamiento en Hz. Los espectros de RMN ^{13}C se obtuvieron de un aparato VARIAN-300 S.

2.2.3 Espectrometría de masas.

Un espectrómetro de masas es un instrumento en el cual se producen fragmentos cargados positivamente (iones positivos) en su mayoría, a partir de una muestra ionizada. Se separan de acuerdo con sus relaciones de masa-carga (m/e) y se grafican según su abundancia. Estos instrumentos varían en su diseño a juzgar por el método de producción de iones, la separación de los mismos y la forma de detección y graficado que se utilice. El método de producción de iones que se utilizó en el análisis de los sólidos moleculares sintetizados es el de impacto electrónico (IE). La técnica de IE utiliza el bombardeo de un compuesto en estado gaseoso, con electrones que emite un filamento incandescente de renio o tungsteno, en una cámara de ionización a una temperatura de 190-210°C. La separación de iones, de acuerdo con su relación de masa-carga (m/e) se realiza por medio de un campo magnético en un espectrómetro de simple foco o por un campo eléctrico y uno magnético en un espectrómetro de doble foco. La interpretación correcta de un espectro de masas requiere del conocimiento de varios términos propios de la técnica.

a) Ion molecular.

El ion formado por la pérdida de un electrón en la molécula se conoce como ion molecular y se simboliza como M^+ . El ion molecular en un espectro de masas corresponde al peso molecular de la sustancia analizada, y es el precursor de los demás iones registrados en el espectro

b) Contribución isotópica.

En los espectros de masas es común observar que, tanto el pico del ion molecular como todos los picos de los demás fragmentos, siempre están acompañados por otros picos pequeños cuya masa corresponde a la de los iones formados por la contribución isotópica de los elementos que constituyen el compuesto orgánico. La presencia de los isótopos depende del tipo de isótopo y del número de éstos, para que aparezcan iones a m/e ($M^+ + 1$), ($M^+ + 2$), ($M^+ + 4$), ($M^+ + 6$), etc.

c) Pico base.

Se le denomina así al fragmento que aparece con mayor altura en un espectro de masas. Arbitrariamente se le asigna el valor de 100% de abundancia relativa y la abundancia de los demás fragmentos se calcula con respecto a este pico.

Los espectros de masas se midieron en un equipo Jeol JMS-AX505

2.2.4 Análisis elemental y puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos. El microanálisis elemental se realizó utilizando el método Carlo Erba 1106 CHN + O/S

2.2.5. Caracterización cristalográfica.

En el caso de la muestra que se obtuvo en forma de polvo policristalino (3,5-ODD), su espectro de difracción de rayos X se estudió con base en lo establecido en 1914 por W. H. Bragg. El demostró que los rayos difractados por los cristalitos podrían ser tratados como reflexiones de planos atómicos en la estructura cristalina, dependiendo del ángulo de difracción para una longitud de onda (λ) dada por la distancia interplanar (d). La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, difracte un haz de rayos X incidente, se conoce con el nombre de ecuación de Bragg y se describe de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, etc., d = espacio interplanar, θ = ángulo de incidencia del haz de rayos X, y λ = longitud de onda de la radiación utilizada. La ecuación de Bragg es una forma simplificada de expresar las condiciones de difracción de Laue.

Si los rayos incidentes sobre un plano cristalino producen un rayo difractado, formando ambos un ángulo 2θ , se debe a que los rayos difractados están en fase. En otras palabras, la diferencia de caminos recorridos de los rayos difractados por planos cristalinos sucesivos es un múltiplo entero de longitudes de onda. A través de ésta técnica es posible determinar en materiales policristalinos: a) el número de fases presentes; b) el grado de cristalinidad, y c) el estudio del perfil de un pico de difracción proporciona información sobre el diámetro promedio de los cristalitos.

El patrón de difracción del compuesto (6) se obtuvo de un difractómetro de rayos X para

polvo marca Siemens D 500 con radiación de cobre ($K_{\alpha 1} = 1.54$). Se barrió una zona angular ($\theta/2\theta$) de 2° a 70° .

Los experimentos de difracción de rayos X para la determinación de estructuras moleculares emplean la dispersión coherente (la diferencia de fase no depende del tiempo) de los rayos X utilizando monocristales. La dispersión de rayos X provocada por el núcleo atómico es muy pequeña comparada con la dispersión debida a los electrones de los átomos, esto es, los rayos X ven solamente electrones en el cristal y la información obtenida está limitada a la densidad electrónica del mismo. Es posible describir la estructura de una celda unitaria por medio de la distribución de la densidad electrónica en ella. La distribución de la densidad electrónica contiene varios máximos que corresponden a las posiciones de los centros atómicos. Debido a la simetría traslacional presente en el cristal, la función de distribución de la densidad electrónica $\rho(x, y, z)$ en cualquier punto (x, y, z) puede ser expresada por medio de series de Fourier tridimensionales. Las series de Fourier permiten relacionar el llamado "espacio real" representado en este caso por la densidad electrónica y su posición (que no es posible medir directamente) con el espacio recíproco representado por el factor de estructura y los índices de Miller (que si es posible calcular directamente). Los índices de Miller (h, k, l) son números enteros positivos o negativos - inclusive el cero- directamente proporcionales a la intersección de los planos de difracción con los correspondientes ejes cristalográficos recíprocos (a^*, b^*, c^*).

El factor de estructura $|F_{hkl}|$ es una cantidad vectorial y por lo tanto posee características de magnitud y dirección. La magnitud $|F_{hkl}|$ representa la amplitud de la onda reflejada por el plano cuyos índices de Miller son h, k, l , y es directamente proporcional a la intensidad difractada por el plano, por lo que para calcular dicha magnitud se introduce una constante de proporcionalidad que contiene parámetros como: carga y masa del electrón, velocidad de la luz, etcétera. A la dirección de este vector se le denomina fase α_{hkl} y se expresa con referencia al origen de la celda unitaria.

Cada uno de los monocristales seleccionados se monta en una fibra de vidrio con la ayuda de un pegamento y se deposita en un alfiler metálico. El alfiler se coloca en la cabeza del goniómetro, dispositivo mediante el cual se centra ópticamente el cristal para ser bañado con radiación monocromática de rayos X. Los cristales difractan los rayos X sólo en

determinadas direcciones del espacio tridimensional. La imagen de este fenómeno de difracción, o diagrama de difracción, se registra generalmente sobre una película fotográfica o es analizada por un contador electrónico. Este diagrama de difracción permite: a) identificar el cristal (si conocemos previamente su espectro); b) reconocer la simetría del cristal y las dimensiones de su celda unitaria, y c) determinar las posiciones de los átomos en la celda unitaria; es decir determinar la estructura cristalina.

Los datos de difracción para los cuatro monocristales sintetizados se coleccionaron a 293 K en un difractómetro de cuatro círculos marca Siemens, con radiación monocromática de molibdeno ($K_{\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$).

Las estructuras 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB) y 5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobenceno (5E2PV14NB) se resolvieron usando los métodos directos y las refinaron por el método de mínimos cuadrados. Sin restricciones sobre la geometría, e incluyendo los átomos de hidrógeno en posiciones calculadas. No se aplicó ninguna corrección por absorción a los datos debido a que los coeficientes de absorción lineal, tienen valores muy pequeños: 0.065 y 0.087 mm^{-1} respectivamente. En ambas estructuras los átomos C7-C8 y C7' y C8' del doble enlace están desordenados. Los datos de la estructura 5E2PV14NB se refinaron con factores de ocupación de 0.33 para C7 y C8, y 0.67 para C7' y C8'. Para el monocristal: 5E2P10O14NB los datos de difracción también se coleccionaron a temperatura ambiente y con radiación K_{α} de Mo. Debido al tamaño del cristal y a su poder de difracción, el máximo del ángulo θ de Bragg se limitó a 21° , lo que corresponde a una resolución de 1.0 \AA . De las 1528 reflexiones independientes, 671 se consideraron como observadas [$F_o > 4\sigma(F_o)$]. La estructura fue resuelta utilizando los métodos directos y la refinaron sin restricciones sobre la geometría. Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones teóricas, excepto para el hidrógeno del grupo hidróxido. Este átomo se encontró analizando un mapa diferencial de Fourier, cuyas coordenadas se refinaron. No se aplicó ninguna corrección de absorción a los datos de difracción. La tabla 1 presenta los principales datos cristalográficos de las cuatro estructuras cristalinas resueltas

El estudio de los monocristales: 5E2PV14NB, 5E2P10O14NB lo realizó el Profesor Sylvain Bernès Flouriot de la Facultad de Química de la UNAM. Los datos de difracción del cristal 3,5-ODD los colectó en el laboratorio de la Profesora Cecilia Rodríguez de Barbarín en la UANL, Monterrey.

Resumen de los datos cristalográficos más importantes de los compuestos: 1, 2, 3 y 6

Cristal	5E2PVB (1)	5E2PV14NB (2)	5E2P100114NB (3)	3,5-ODD (6)
Fórmula	$C_{15}H_{15}N$	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	$C_{15}H_{16}N_2O_3$	$C_{26}H_{44}N_2O_4$
Dimensión (mm)	$0.4 \times 0.1 \times 0.6$	$0.6 \times 0.2 \times 0.1$	$0.6 \times 0.1 \times 0.05$	$0.4 \times 0.1 \times 0.04$
Sistema	Monoclínico	Triclínico	Ortorrómico	Triclínico
Grupo	$P2_1$	$P-1$	$Pcab$	$P1$
Simetría	ncs	cs	cs	ncs
Parámetros A, °	$a = 6.783 (3)$	$a = 6.950 (7)$	$a = 8.628(2)$	$a = 5.079 (1)$
	$b = 8.045 (2)$	$b = 7.418 (1)$	$b = 10.405(2)$	$b = 5.451 (1)$
	$c = 11.642(2)$	$c = 13.877(2)$	$c = 31.604 (5)$	$c = 26.856 (7)$
	$\beta = 104.80(2)^\circ$	$\alpha = 105.14 (1)$		$\alpha = 84.96 (2)$
		$\beta = 93.88 (1)$		$\beta = 85.58 (2)$
		$\gamma = 105.89 (1)$		$\gamma = 65.42 (2)$
Volumen Å ³	614.2 (3)	656.79 (14)	2837.3 (11)	672.9 (3)
Z	2	2	8	1
Densidad (g/cm ³)	1.121	1.286	1.275	1.107
Coef. Abs.(mm ⁻¹)	0.065	0.087	0.09	0.074
F (000)	220	268	1152	256
Refl. Medidas	3249	3626	2098	2276
Refl. Indep	2950	2901	1528	1831
Refl./ $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1064	1354	671	718
$R_1, wR_2/F_0 > 4\sigma(F_0)$	7.33, 8.40	6.50, 16.49	7.63, 15.77	9.09, 19.23
$R_1, wR_2/todas$	16.32, 15.60	13.94, 21.16	19.47, 21.27	25.04 28.66
G o F	1.13	1.019	1.022	1.296
Residuos e/Å ³	0.39, -0.40	0.132, -0.121	0.211, -0.157	0.250, -0.268

G o F: ajuste de bondad; ncs: sin centro de simetría; cs: con centro de simetría

Tabla 1. Parámetros cristalográficos correspondientes a cuatro monocristales.

2.2.6 Caracterización óptica.

Se determinó el coeficiente de absorción no lineal para la muestra 3,5-ODD/DES-75, por la técnica conocida como “barrido en z” o z-scan. La técnica se basa principalmente en el estudio detallado de la onda de propagación, es decir, la deformación espacial del haz. El montaje experimental es relativamente sencillo y de gran sensibilidad (resolución de la distorsión de fase $< \lambda/300$).

En este tipo de experimento se prefiere utilizar láseres pulsados sobre los de tipo continuo, con el fin de evitar las posibles influencias térmicas del material en estudio. La figura 6 muestra el arreglo óptico necesario para aplicar ésta técnica. Lo que se midió es el comportamiento de la transmitancia en el campo lejano, sobre un medio “delgado” con propiedades no lineales, a través de una apertura finita como función de su posición “z”, con respecto al plano focal “F” de la lente “L” (ref. 43). Para realizar el experimento, se eligió la muestra (3,5-ODD/DES-75) con una concentración 0.3 mg/ml.

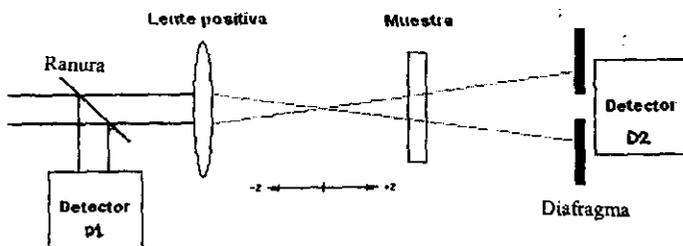


Figura 6. Aparato experimental de “barrido en z”. Las transmitancias en D2/D1, son registradas en función de la posición “z” de la muestra. R, es la ranura por la que pasa el haz.

Se utilizó un haz coherente de He-Ne ($\lambda = 790$ nm) y una lente convergente de distancia focal de 13 cm. Como apertura un diafragma de diámetro variable; un medidor de potencia (Newport mod. 835) el cual tiene un fotodetector ultravioleta de silicio modelo 818-UV

cuyo rango de detección es de 250-1100 nm; un polarizador Glan-Thompson y un desplazador micrométrico (marca Oriel) para realizar el “barrido” de la muestra, cuya resolución es de 0.01 ± 0.005 mm. Además, como la precisión que se garantiza en las lecturas del medidor de potencia (en el intervalo de mW) es de 0.1 ± 0.05 , entonces el error cometido al normalizar las transmitancias es de 1 ± 0.003 (0.3%).

Este método es excelente para el investigador experimental que busca materiales con índices de refracción no lineal y/o coeficientes de absorción no lineal. A continuación se describe cualitativamente cómo se relaciona el índice de refracción y el coeficiente de absorción no lineal al momento de realizar el barrido en “z”.

Se supone que se tiene una muestra con un índice de refracción no-lineal positivo y que su espesor sea menor que la longitud de difracción del haz enfocado, de tal manera, que sea posible considerar le material como una lente delgada positiva de longitud focal variable (ref. 44). Si se inicia el “barrido” (z-scan) desde una distancia a la izquierda del foco de la lente, “z” negativo, sucede que la irradiancia del haz es tan baja que la refracción no-lineal se puede depreciar y la transmitancia relativa ($T = D_2/D_1$) permanecerá aproximadamente constante. Pero cuando la muestra se aproxime hacia el punto focal de la lente es obvio que la densidad de potencia sobre la muestra empezará a aumentar. Esto provoca que la no-linealidad refractiva del material empiece a dominar y aparezca el fenómeno de auto-enfoque (self-focusing). Ya que en principio se supuso un índice no-lineal positivo, entonces el punto focal de la lente comenzará a desplazarse hacia la izquierda de su posición original y causará un ensanchamiento en la sección transversal del haz en la apertura, lo cual significa que disminuye el número de fotones (irradiancia medida en el detector) que cruza el área constante de la apertura, de esta forma habrá un decremento en la transmitancia.

Mientras se continúa este “barrido” y cerca de la longitud de difracción del haz Gaussiano, ésta disminución en la transmitancia llegará a un valor mínimo e inmediatamente empezará a aumentar. Ahora, el auto-enfoque tenderá a colimar el haz, por lo que habrá un estrechamiento sobre el plano de la apertura (aumento de fotones que cruzan el área). Cuando la muestra se encuentre justamente en el punto focal se medirá una transmitancia igual a la que originalmente se tenía (T_0), análogo a lo que sucede, cuando se coloca una lente delgada en ó cerca del foco, y dá como resultado un cambio mínimo del patrón de

campo lejano del haz. Posteriormente, desde el foco, hasta el otro lado de la longitud de difracción del haz a la derecha del mismo, el auto-enfoque seguirá colimando todavía más este haz, por lo que la transmitancia aumentará hasta llegar a un valor máximo. A partir de este punto la transmitancia empezará a disminuir en caso de que la muestra se comporte como una lente positiva, y el mismo auto-enfoque tenderá a ensanchar nuevamente el haz. El "barrido" llega a su fin cuando la muestra se traslade una distancia hacia la derecha del foco casi igual como con la que se empezó y debido a que la irradiancia será otra vez muy baja (por la configuración del montaje) la no-linealidad empezará a desaparecer y como consecuencia se tendrá nuevamente una transmitancia (T_0) casi constante.

El comportamiento de la muestra será completamente opuesto al anterior si tiene un índice de refracción no-lineal negativo. Entonces esto significa, que una transmitancia mínima pre-focal (valle), seguida de una transmitancia máxima post-focal (pico), indicará un índice de refracción no-lineal positivo, mientras que una transmitancia máxima pre-focal (pico) seguida de una transmitancia mínima post-focal (valle) manifestará una refracción no-lineal negativa (figura 7).

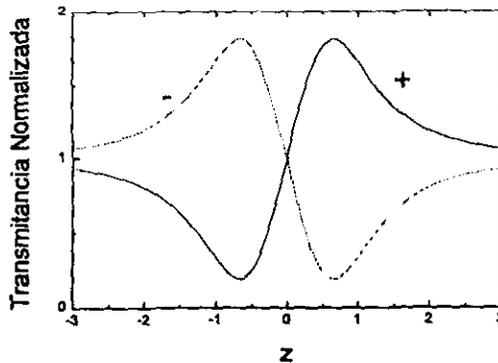


Figura 7. Barridos de z-scan, calculados para un material con índice de refracción no lineal positivo y negativo.

Esta es una característica extremadamente útil de la técnica z-scan, ya que directamente de los datos obtenidos se puede obtener inmediatamente el signo del índice de refracción no-lineal. Al mismo tiempo es posible medir coeficientes de absorción no lineales, para

materiales que manifiesten simultáneamente tales no linealidades. Se asocia a la no-linealidad refractiva con las transiciones resonantes electrónicas (simple o multifotónica) de los materiales (ref. 45). Por otro lado, la absorción no-lineal, surge ya sea de absorción multifotónica directa; de saturación de absorción fotónica simple ó mediante absorción de transporte libre dinámica y en cualquier caso se tienen efectos fuertes sobre las mediciones de refracción no-lineales para, cuando se utiliza una apertura completamente abierta ($S=1$) durante el "barrido".

De esta forma, se espera que la transmitancia sin apertura ($S=1$) sea simétrica con respecto al plano focal de la lente, en donde puede existir una transmitancia mínima (absorción multifotónica) o una transmitancia máxima (saturación de absorción) y tales coeficientes de absorción no lineales pueden obtenerse de dichas curvas de transmitancia (figura 8). Las curvas mencionadas deben ser simétricas porque el coeficiente de absorción no lineal también depende de la intensidad de la luz y cuando la muestra esté dentro de la longitud de difracción, la absorción no-lineal será más dominante que la variación del área formada en el detector (ref. 46). Se aplicó la técnica descrita para determinar el coeficiente beta (β) de absorción no-lineal de la muestra 3,5-ODD/DES-75.

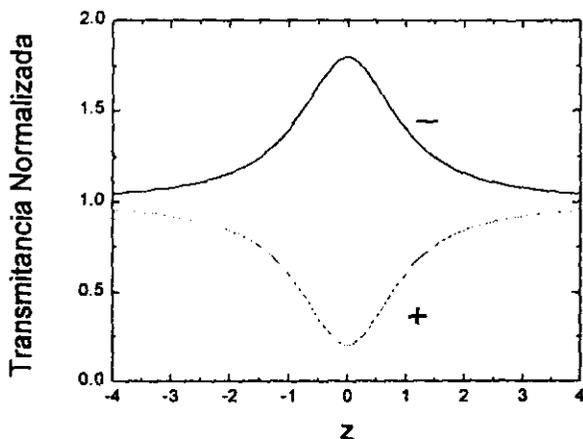


Figura 8. Barridos de z-scan, calculados para la parte imaginaria de χ^3

Capítulo III

Resultados y discusión

Para este estudio se prepararon dos series de compuestos: una de monómeros derivados de piracina y piridina; y otra de diuretano diacetilénico.

3.1 Sólido derivado de piracina.

El arreglo estructural del monómero 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina (2,3,5,6-TVBP) es el siguiente: $(Ar-CH=CH)_2-Ar'-(CH=CH-Ar)_2$ donde: Ar =benceno y $Ar' = C_4N_2$. El compuesto mencionado se preparó al hacer reaccionar un compuesto de 2,3,5,6-tetrametilpiracina más benzaldehído en presencia de anhídrido benzoico como catalizador, para obtener el producto: 2,3,5,6-Tetrametilbencenopiracina (2,3,5,6-TVBP) como se ve en la figura 9:

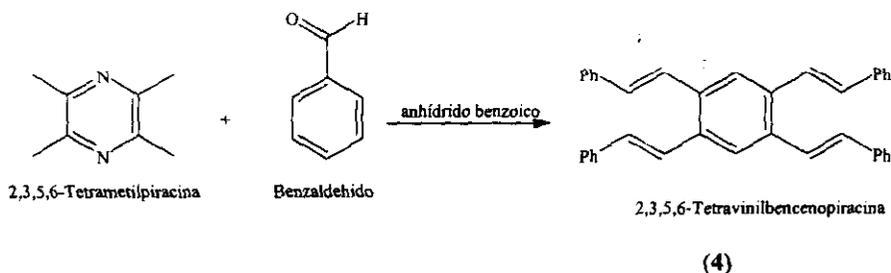


Figura 9. Esquema de reacción para la obtención de 2,3,5,6-TVBP

El producto (4) de color amarillo se caracterizó por RMN 1H (espectro no. 4) y EM (espectro no. 4b). El espectro de resonancia protónica de la tetrametilpiracina (espectro no. 4a) presentó una señal correspondiente a 12 protones equivalentes de cuatro metilos sin sustituir. En cambio el espectro de resonancia (espectro no. 4) de 2,3,5,6-TVBP presentó señales correspondientes a los protones aromáticos y vinílicos en la zona de 7.28 a 7.55 (ver parte experimental).

Durante el proceso de síntesis es posible utilizar como catalizador cualquier anhídrido de ácido, incluyendo por ejemplo: el anhídrido acético o anhídrido butírico. El proceso de síntesis se repitió 10 veces y se comprobó que el mayor rendimiento de la reacción se obtiene al utilizar el anhídrido benzoico. Los intervalos de la temperatura de reacción fueron de 50° a 300°C de preferencia entre 150° a 250°C. Por otro lado, los tiempos de reacción variaron dependiendo de la temperatura seleccionada; en general los intervalos van de 8 hasta 20 horas. Con respecto a la atmósfera durante la reacción, es preferible pasar un gas inerte tal como nitrógeno (N₂), o llenar el sistema con el gas inerte antes de iniciarla.

La reacción de 2,3,5,6-Tetrametilpiracina con el benzaldehído es una reacción de condensación. El rendimiento de la misma se eleva cuando el benzaldehído se encuentra en exceso. La relación molar de la 2,3,5,6-tetrametilpiracina al benzaldehído se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:20, y el máximo rendimiento se encontró cuando se tiene una relación de 1:15. En cuanto a la proporción relativa del benzaldehído con respecto al anhídrido benzoico, ésta es de 1:1 expresado en términos de proporción molar. El compuesto 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina es simétrico. Se observó que en el momento de bajar con una brocha el sólido amarillo del vaso de precipitados, el sólido amorfo se cargó eléctricamente. El espectro de difracción de rayos X de polvo para el producto 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina (figura 10) presentó un pico ancho en una posición angular de 23°, y se dedujo que se trata del compuesto totalmente amorfo.

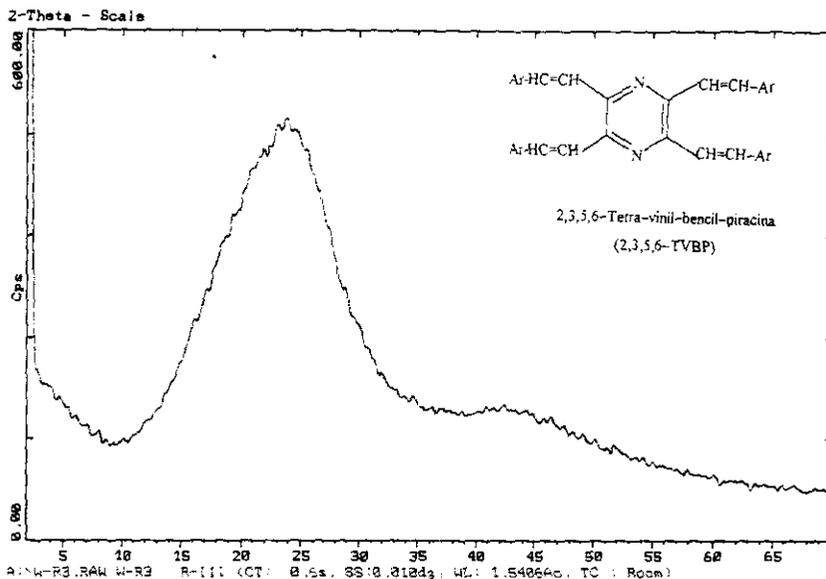


Figura 10. Espectro de difracción de rayos X de: 2,3,5,6-TVBP

De acuerdo a la literatura revisada este monómero no se ha descrito, a pesar de que existen más de 200 compuestos derivados de tetrametilpiracina que se han estudiado y que si lo están (ref. 47).

El interés en este tipo de compuestos radica en que presentan una característica física singular: son muy eficientes como emisores de luz, conocidos como diodos emisores de luz (LED = Light Emitting Diode) (ref. 48). Los diodos son dispositivos semiconductores –los mas populares son de materiales inorgánicos– que convierten la energía eléctrica en luz o en radiación infrarroja en el intervalo de 550 nm (luz verde) a 1300 nm (radiación infrarroja). Además, los compuestos derivados de tetrametilpiracina que funcionan como emisores de luz también tienen la característica de poseer una gran estabilidad térmica. En nuestro caso el compuesto sintetizado presentó baja estabilidad térmica, como puede apreciarse en el gráfico de análisis termogravimétrico (figura 11), a 100°C la muestra ha perdido el 3% en peso.

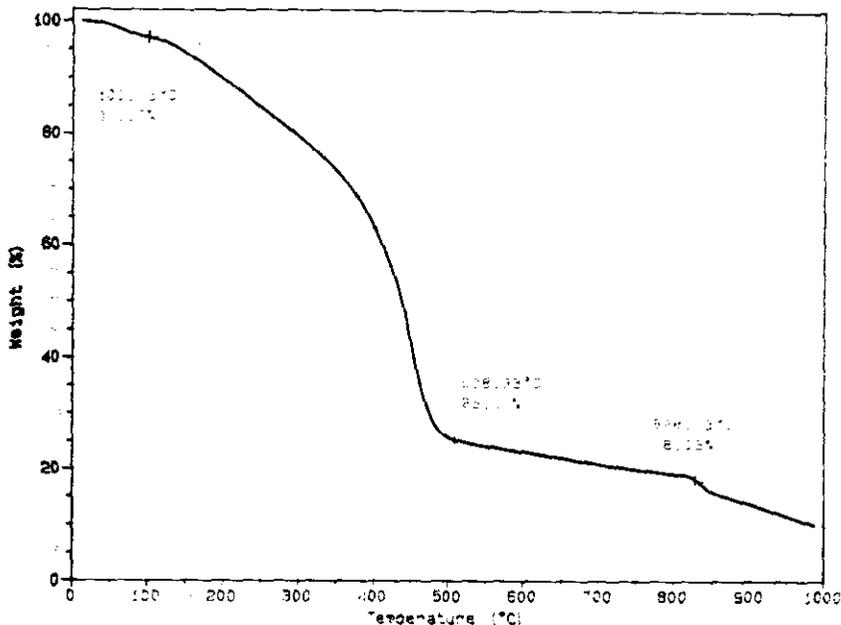


Figura 11. Estabilidad térmica de 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina.

La estabilidad térmica es muy importante porque los compuestos emisores de luz formados por elementos orgánicos presentan el problema de que con el tiempo se reduce el brillo de la luz emitida, problema que se le conoce como deterioración. La deterioración se relaciona con su baja estabilidad térmica porque probablemente el compuesto orgánico se descompone debido a la excesiva generación de calor, al tratar de lograr una eficiente conversión de energía eléctrica en luz.

También se han descrito compuestos derivados de tetrametilpiracina que presentan efectos ópticos no-lineales de tercer orden. El compuesto que se ha descrito: 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina presenta la estructura molecular que corresponde a un sistema bidimensional de electrones con conjugación π , diferente a la que presentan por ejemplo las estructuras de los derivados diacetilénicos, cuya estructura molecular corresponde a un sistema unidimensional de electrones con conjugación π . Hasta donde se sabe, parece ser que los dos sistemas favorecen la presencia de elevados efectos ópticos no-lineales de tercer

orden (ref. 49).

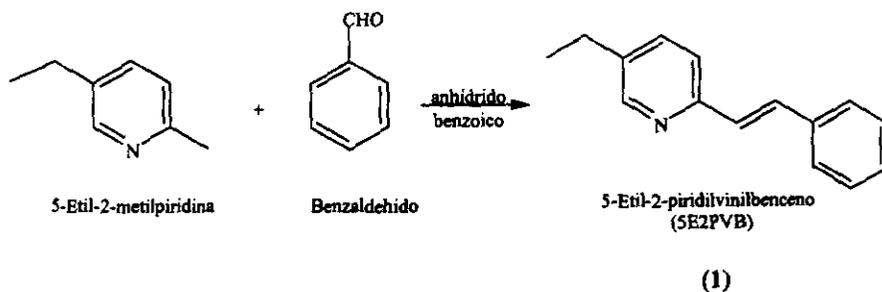
Es posible obtener compuestos amorfos derivados de tetrametilpiracina como sucedió en éste caso; como monocristales, o en forma de polvo policristalino (caso del 3,5-Octadiinilenodiuretanodiacetilénico del cual se hablará más adelante). Desde el punto de vista óptico se prefieren aquellos que presentan "arreglos moleculares regulares". Por lo tanto, es necesario continuar con el desarrollo de nuevos compuestos orgánicos, que presenten excelente resistencia térmica; alta eficiencia en la emisión de luz y valores elevados de susceptibilidad óptica no-lineal. Para lograrlo se probó otra ruta de síntesis: la formación de enlaces vinílicos a partir de aminas sustituidas.

Esta parte del trabajo se realizó en las instalaciones del conjunto "E" de la Facultad de Química de la UNAM durante el período del mes de agosto de 1995 al mes de agosto de 1996.

3.2 Sólidos moleculares derivados de aminas.

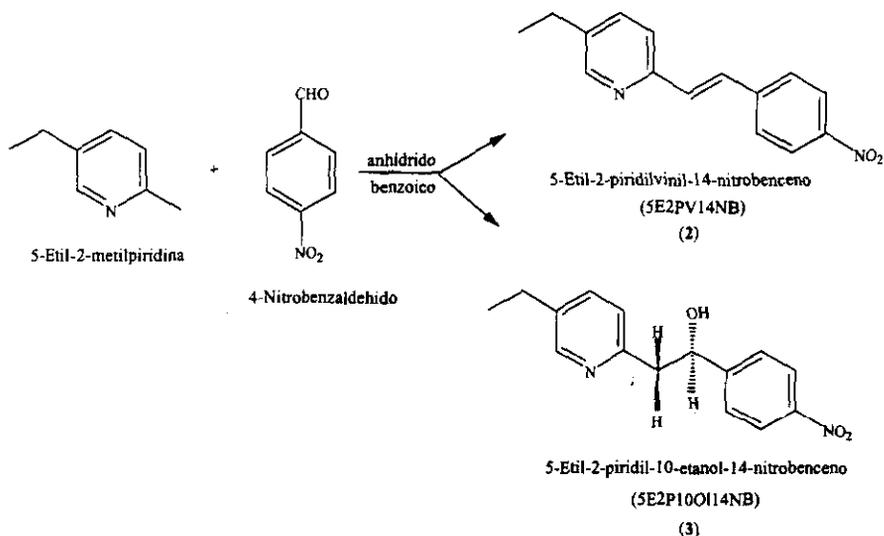
3.2.1. Descripción química y espectroscópica de los tres derivados de 5-Etil-2-metilpiridina..

Por reacción de condensación se obtuvieron tres derivados de la amina: 5-Etil-2-metilpiridina (5E2MP). Primero se llevó a cabo la reacción de la amina con benzaldehído y se obtuvo el monocristal de 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB) (ver reacción 1).



Reacción 1

Por otra parte, se trabajó la reacción entre la 5-Etil-2-metilpiridina con nitrobenzaldehido y se obtuvo el monocristal de: 5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobenzeno (5E2PV14NB). De ésta reacción se logró separar el derivado hidroxílico: 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobenzeno (5E2P10O14NB), también monocristalino (ver reacción 2).



Reacción 2

La caracterización espectroscópica de los tres productos se realizó por RMN ¹H, EM e IR. Los espectros de resonancia protónica para las moléculas pequeñas 5E2PVB y 5E2PV14NB son semejantes (espectros nos. 1 y 2). La característica fundamental que se observó para los dos compuestos es la zona comprendida entre 2.6 y 2.7 ppm. En la zona aparece una señal cuádruple que corresponde a los dos protones del grupo etilénico, mientras que la zona comprendida entre 7.0 y 7.8 corresponde a los protones vinílicos -señal doble de doble- y a los protones aromáticos -señal múltiple-. Las dos zonas se ven claramente afectadas cuando desaparece el enlace vinílico (espectro no. 3) del derivado hidroxílico: 5E2P10O14NB. Como se observa la zona correspondiente a los protones

vinílicos y aromáticos tiene una mejor resolución para el derivado vinílico nitrado que para el derivado sin nitrar (espectros nos. 2 y 1). Entonces se determinó la constante de acoplamiento ($J^{\alpha} = 8.1 \text{ Hz}$), para los protones vinílicos del derivado nitrado. El valor corresponde a protones vinílicos en posición alfa (α).

Los espectros (nos. 1a y 2a) de IR también son similares para los compuestos 5E2PVB y 5E2PV14NB. Se identificaron todas las frecuencias de vibración (ν), para cada tipo de enlace (ver parte experimental). Los gráficos del análisis termogravimétrico (espectros nos. 1b y 2b), demostraron que la molécula de 5E2PV14NB presentó una mayor estabilidad térmica, que la de 5E2PVB. Como se puede observar la descomposición térmica del primero empieza a 180.80° mientras que, para el segundo inicia a 115.56° . El derivado hidroxílico: 5E2P10O114NB presentó una banda ancha en $3411.9 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ correspondiente a la tensión de vibración del enlace C–O y dos señales agudas en 1450 y 1217 asignadas a la flexión de O–H (espectro no. 3b). El espectro de masas demostró la existencia del compuesto hidroxílico, al exhibir todos los iones moleculares correspondientes a dicha especie (espectro no. 3c). El espectro de resonancia (espectro no. 3) del mismo compuesto mostró una banda en la zona de 6.2 a 6.8 ppm., la cual desaparece al intercambiar con agua deuterada (espectro no. 3a), lo que confirmó la presencia del protón del grupo O–H.

3.2.2 Mecanismo de la Reacción 1.

En cuanto a los mecanismos de reacción es importante analizar el que sucede entre las piridinas aromáticas disustituidas y el benzaldehído (reacción 1), debido a que la reacción podría considerarse como modelo para diversos estudios, entre ellos los de nitración. Además, también ofrece la posibilidad de poder realizar diversas combinaciones entre las piridinas sustituidas y diferentes clases de aldehídos, logrando al mismo tiempo la formación de enlaces vinílicos. La síntesis de compuestos olefinicos obtenidos a partir de la reacción de condensación entre una piridina aromática disustituida y derivados de aldehídos la reportó Katada por primera vez en 1947 (ref. 50).

En el presente caso es claro que la reacción depende de la posición y del número de grupos

metilo; ya que por un lado el nitrógeno del anillo piridínico le confiere a los protones metílicos un alto carácter ácido, de tal manera que entre más cerca se encuentren al nitrógeno más ácidos serán, y por lo tanto, más reactivos. Por otro lado, si se tiene por ejemplo, dos metilos sustituidos en la posición 2,6 del anillo piridínico, se tendrían dos posiciones lábiles para formar un doble enlace en cada posición. Al tener un doble enlace en la misma molécula la reacción a que daría lugar es una fotopolimerización del tipo "cuatro centros" en estado sólido (figura 12).

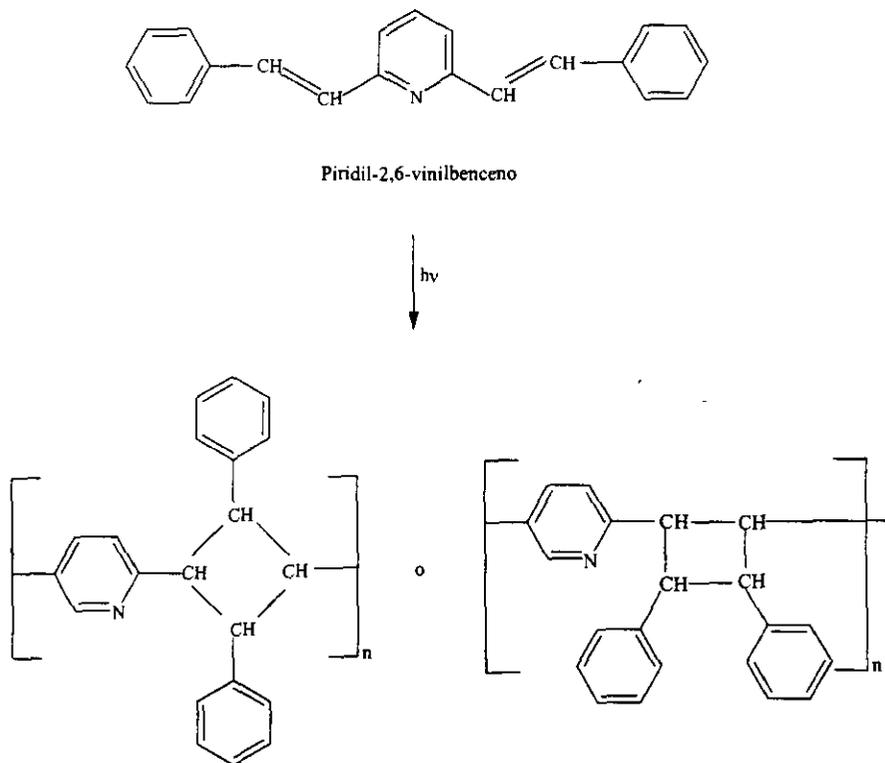
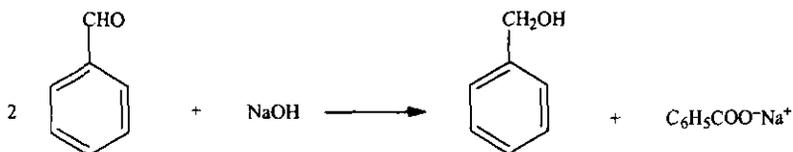


Figura 12. Fotopolimerización tipo "cuatro centros" de Piridil-2,6-vinilbenceno y las estructuras a que daría lugar.

Por el método de fotopolimerización del tipo "cuatro centros" se ha logrado la obtención de polímeros cristalinos lineales con anillos de ciclobutano en la cadena principal, según las investigaciones realizadas por Hasegawa *et al.* (Ref. 51). Se trabajó el caso en que la 5-

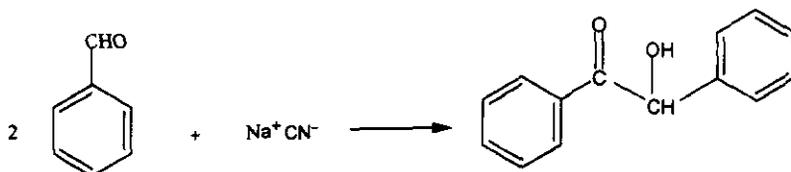
Etilpiridina tiene un grupo metilo en la posición 2. De esta manera, se formó un solo enlace vinílico y así se obtuvieron estructuras monocristalinas. Debido a ello se describe a continuación el mecanismo más probable para la reacción 1. Cabe aclarar que en la literatura (ref. 52) se reporta el mecanismo de reacción para la 2-Metilpiridina y benzaldehído, más no considera el caso en que la 2-Metilpiridina se encuentre sustituida en la posición 5 con un grupo etilénico, que es el caso que nos ocupa.

En principio, el benzaldehído no posee hidrógenos alfa y por lo tanto, no puede dar lugar a una autocondensación aldol. Sin embargo, en una solución fuertemente básica, el benzaldehído como otros aldehídos a los que les falta un hidrógeno alfa, daría lugar a la reacción de Cannizzaro, como se ve en la reacción 3.



Reacción 3

Solo en presencia de un ión básico como el cianuro (CN^-), el benzaldehído podría dar lugar a una reacción única de autocondensación, conocida como condensación benzoinica, para obtener benzoína (α -hidroxicetona), reacción 4.



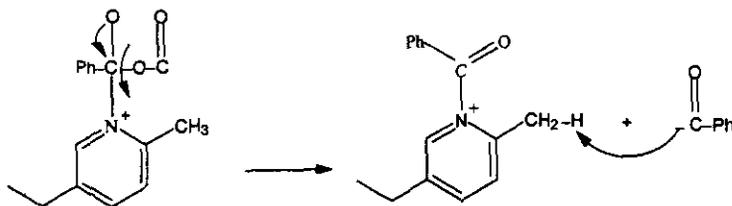
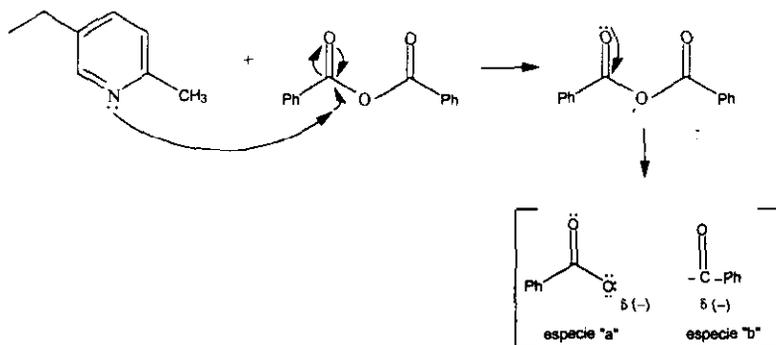
α -hidroxicetona (benzoína)

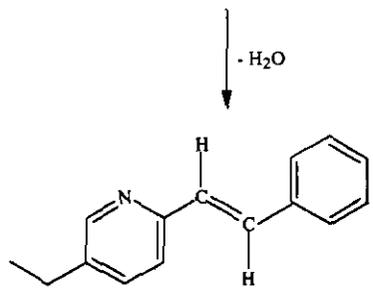
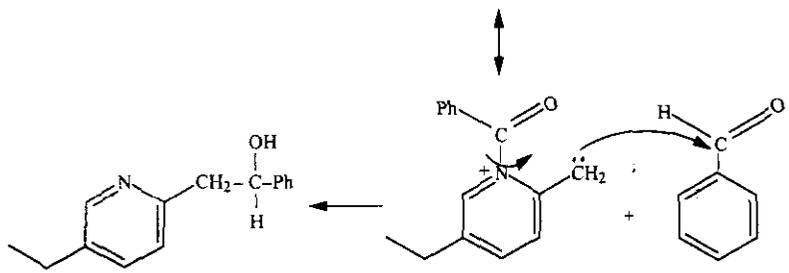
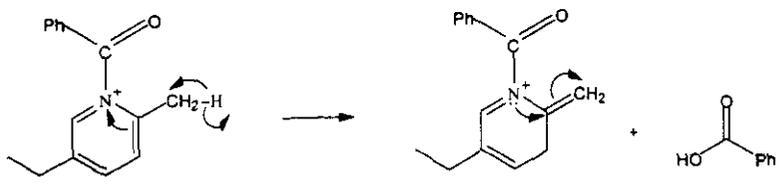
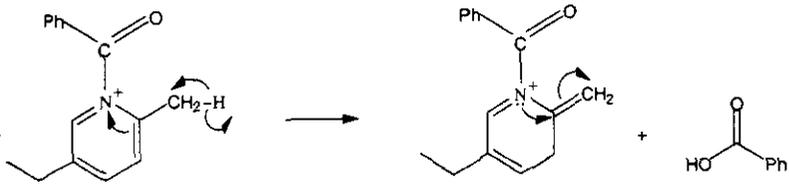
Reacción 4

En las reacciones que se realizaron nunca se detectó la presencia de benzoína, y apoya el argumento de que cuando ataca primero el anhídrido benzoico actúa como un ácido de Lewis y no como una base. El mecanismo de la benzoína se ha estudiado anteriormente y se encuentra establecido. No sucede lo mismo, para el caso de la reacción de condensación en la obtención de la 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (SE2PVB) (reacción modelo).

Por lo tanto, se proponen dos caminos: a) caso en que ataca la piridina al anhídrido benzoico y b) caso en que ataca primero el benzaldehído a la piridina. Esta propuesta se basa en la revisión mencionada sobre los aldehídos por un lado, y por otro considerando la reactividad que el nitrógeno le confiere al metilo cuando éste se encuentra en posición orto respecto al nitrógeno. Ver esquema I (caso "a" y "b").

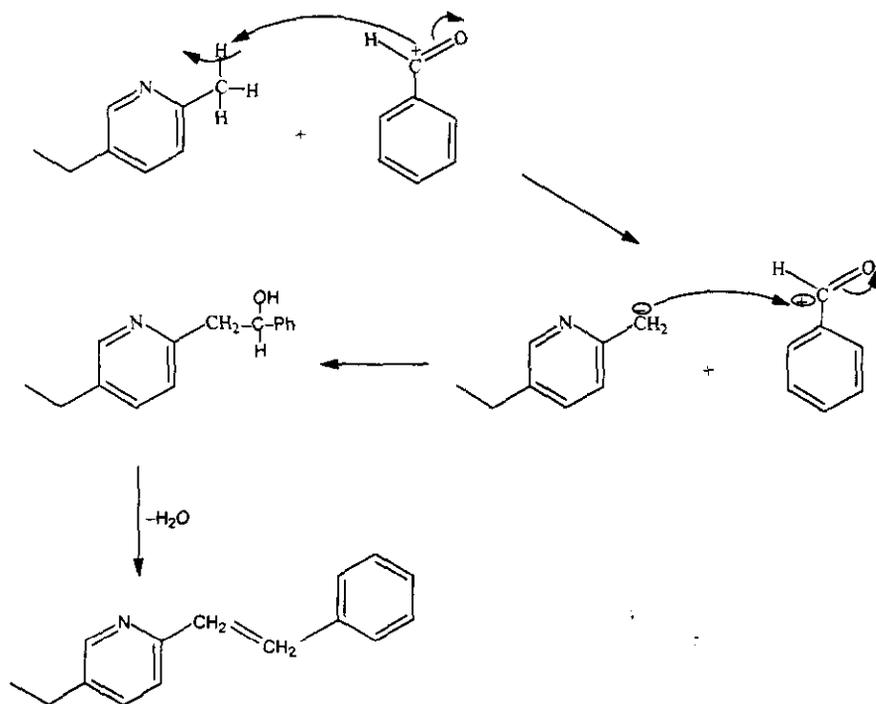
Mecanismo propuesto para la reacción 1.
a) caso en que ataca la piridina al anhídrido benzoico:





5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB)
(1)

Caso b): Ataca primero el benzaldehído a la piridina



5-Etil-2-piridilvinilbenceno (SE2PVB)

Esquema I

Considerando las dos posibilidades, se realizaron diez experimentos para monitorear la reacción y se encontró que los parámetros óptimos para obtener el máximo rendimiento en reacciones de este tipo son: atmósfera inerte (N_2) en cámara de vacío, intervalos de temperatura de 145° - $185^{\circ}C$, agitación magnética durante 72 horas. Además, se debe agregar el benzaldehído gota a gota. También es recomendable utilizar una trampa de condensación Dean-Stark para la eliminación de agua.

Respecto a la estequiometría, el mejor rendimiento se logró al mantener un exceso de

benzaldehído en relación a la piridina, con una proporción molar en el intervalo de 1:10 a 1:15. Tanto las reacciones como el procedimiento para separar los productos, son similares en la obtención de los tres derivados piridínicos (ver parte experimental). Después de 24 horas de iniciadas las reacciones (1 y 2), en las condiciones mencionadas ninguna adquiere color. A las 48 horas las dos presentan un color amarillo y a las 72 horas el color de las dos reacciones es café oscuro. En ninguna de las dos se manejaron temperaturas mayores a 185°. La separación se realizó por cromatografía flash, en columnas empacadas con SiO₂, a excepción del producto 5E2P10O114NB, para el cual se empacó con α -Al₂O₃.

En relación a los dos monocristales de 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB) y 5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobenceno (5E2PV14NB) considerados dos sólidos moleculares, se estudiaron sus características cristalográficas paralelamente. El derivado hidroxílico: 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobenceno (5E2P10O114NB) se trató aparte dado su carácter quiral. El monocristal de 5E2PVB es transparente y su crecimiento se indujo a partir de una solución de metanol, mientras que el 5E2PV14NB es amarillo -color clásico de los derivados nitrados y su cristalización se indujo de una solución de hexano, los dos por evaporación lenta (de tres a cuatro semanas).

Las dimensiones de los cristales que se estudiaron son de: $0.42 \times 0.16 \times 0.6 \text{ mm}^3$ para el transparente y de $0.6 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ para el amarillo. De 3249 reflexiones propias de 5E2PVB y 3925 de 5E2PV14NB, las observadas son 1064 y 1101 respectivamente. Tomando como base la medición de estas reflexiones, la resolución de las dos estructuras se hicieron por el método de mínimos cuadrados. En el caso de la 5E2PVB, se obtuvo el grupo espacial $P2_1$ no-centrosimétrico (ncs) y perteneciente al sistema monoclinico; para la 5E2PV14NB, se obtuvo el grupo espacial $P\bar{1}$ del sistema triclinico centrosimétrico (cs).

El determinar si un material monocristalino presenta un centro de simetría (cs = centrosimétrico) o no (ncs = no centrosimétrico), es fundamental porque de los 32 grupos puntuales, 21 no poseen un centro de simetría y la ausencia de un centro de simetría es una condición necesaria aunque no suficiente para la presencia de actividad óptica, piroelectricidad y piezoelectricidad en cristales. De los 21 grupos puntuales no-centrosimetricos la actividad óptica y la piezoelectricidad están restringidos a 15 y 20 grupos puntuales (ncs) respectivamente. Por lo tanto, es una pérdida de tiempo tratar de

detectar piezoelectricidad en cristales cuyos grupos puntuales no están entre los veinte grupos activos.

Por otra parte, si el material posee centro de simetría, queda eliminada la determinación de $\chi^{(2)}$ (susceptibilidad óptica no-lineal de segundo orden), más no la de tercer orden ($\chi^{(3)}$), debido a que si una molécula presenta centro de simetría, las vibraciones alrededor de cualquier punto de la red cristalina y en los átomos son simétricas. Cuando es así, se ven canceladas todas las polarizaciones posibles. Precisamente por esto no es fácil lograr la asimetría al sintetizar materiales orgánicos, los cuales presentan valores significativos (10^{-9} – 10^{-10} esu) de χ^3 , debido en gran parte a que la mayoría de los compuestos orgánicos no quirales cristalizan en grupos espaciales no centrosimétricos.

Se describe la cristalografía de cuatro nuevas estructuras. Cada una representa un caso diferente: no-centrosimétrica (5E2PVB); centrosimétrica (5E2PV14NB); centrosimétrica quiral (5E2P10O114NB) y no-centrosimétrica no quiral (3,5-ODD).

3.2.3. Descripción cristalográfica de: 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB) y 5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobenceno(5E2PV14NB).

Las estructuras: 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB) y 5-Etil-2-piridilvinil-14-nitrobenceno (5E2PV14NB), tienen en el centro un grupo vinílico, por un lado un anillo etil-piridínico y por el otro un aromático (para la primera estructura), y un aromático nitrado para la segunda. Las estructuras moleculares de las dos moléculas pequeñas con los átomos marcados se presentan en la figura 13a y 13b respectivamente. Para la 5E2PVB (figura 13a), se ve que el anillo fenil se ha situado en el C7 y está en posición *trans* respecto al anillo piridil colocado en la posición C8.

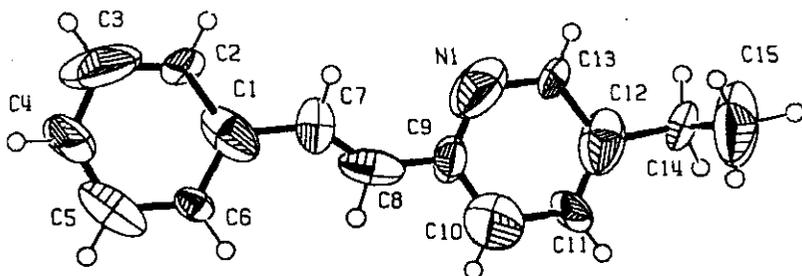


Figura 13a. Estructura molecular de la molécula pequeña 5E2PVB con los átomos marcados

Lo mismo sucede para el nitrobenzono de la 5E2PV14NB (figura 13b), colocado en la posición C7' con respecto al anillo piridil situado en la posición C8'. La longitud de los enlaces, C1-C7 [1.471(8)] Å; C8-C9 [1.368(8) Å] y la del grupo vinilo C7-C8 [1.405(20)Å] de 5E2PVB, muestran la influencia de la conjugación entre el doble enlace C7-C8 y los dos anillos aromáticos de seis miembros, lo cual es indicio de una deslocalización de los electrones π (pertenecientes a los dos anillos aromáticos) a través del grupo vinilo. En los dos casos las moléculas son casi planares. El ángulo de torsión entre C1-C7-C8-C9 es de $-179.0(8)^\circ$, para 5E2PVB y de $-179.1(3)^\circ$ en el caso de 5E2PV14NB. Para la 5E2PVB los ángulos diedros entre el anillo C1-C6 y el grupo vinilo, C1-C7-C8-C9; el grupo vinilo y el anillo piridil, N1, C9-C13, y el anillo C1-C6 y el anillo piridil son: $11.4(12)^\circ$, $9.6(12)^\circ$ y $2.3(5)^\circ$. Los ángulos diedros también se vieron afectados al introducir el grupo nitro (NO₂), que es un donador de electrones y que contribuye a la deslocalización de los electrones π . El hecho mencionado es evidente al constatar que la longitud [1.301(6) Å] del doble enlace colocado en la posición C7'-C8' de la 5E2PV14NB es mayor que la longitud [1.206(8)Å] del doble enlace formado en C7-C8 de la 5E2PVB.

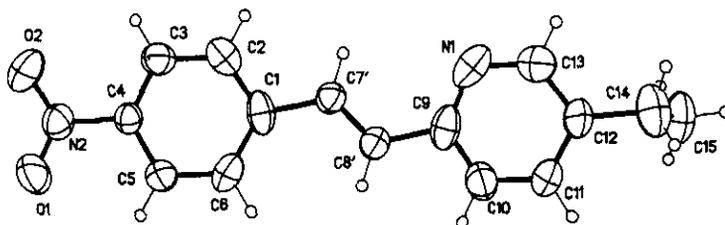


Figura 13b. Estructura molecular de la molécula pequeña 5E2PV14NB con los átomos marcados

El empaquetamiento molecular de las dos estructuras se muestra en las figuras 14a y 14b. La forma en que las moléculas se acomodan en el cristal se adjudicó a fuerzas de interacción de van der Waals. Los anillos fenil y piridil, con respecto al grupo vinil se encuentran en posiciones alternas, lo que favorece que el empaquetamiento de las moléculas en el cristal sea muy eficiente.

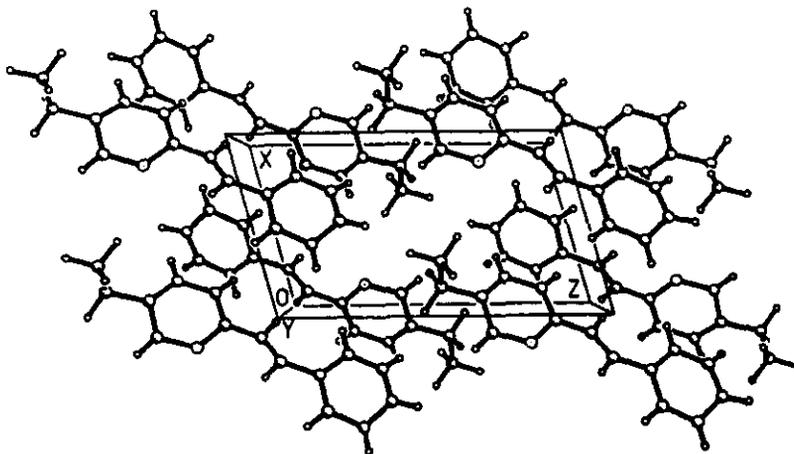


Figura 14a. Empaquetamiento molecular para 5E2PVB

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Atomo	x	y	z	U_{eq}
C1	-0.3231(14)	0.8832(10)	1.0679(5)	0.099(3)
C2	-0.5112(5)	0.9524(8)	1.0655(4)	0.046(1)
C3	-0.5997(15)	0.9416(15)	1.1595(11)	0.163(5)
C4	-0.4751(14)	0.8691(15)	1.2606(5)	0.124(4)
C5	-0.3073(15)	0.7669(14)	1.2573(7)	0.123(4)
C6	-0.2200(7)	0.7926(6)	1.1652(4)	0.039(1)
C7	-0.2438(9)	0.9043(7)	0.9626(5)	0.055(1)
C8	-0.1099(10)	0.8456(8)	0.9247(6)	0.084(2)
C9	-0.0375(10)	0.8690(9)	0.8267(5)	0.063(2)
C10	0.1303(13)	0.7804(18)	0.8152(8)	0.130(4)
C11	0.1996(9)	0.8004(8)	0.7115(4)	0.058(2)
C12	0.0977(13)	0.9019(10)	0.6227(8)	0.110(3)
C13	-0.0921(7)	0.9685(8)	0.6241(5)	0.059(2)
C14	0.1538(7)	0.9280(8)	0.5083(5)	0.056(2)
C15	0.3006(17)	1.0756(15)	0.5273(12)	0.170(5)
N1	-0.1527(10)	0.9573(10)	0.7307(7)	0.120(3)

Tabla 1. Coordinadas atómicas y coeficientes de desplazamiento isotrópico \AA^2 para 5E2PVB

La 5E2PVB presenta desorden, sobre los átomos C3, C4, C5, C10, C15 y N1 (ver los equivalentes isotrópicos de los factores de temperatura en la tabla 1); lo mismo sucede para la 5E2PV14NB sobre los átomos C3, C4, C5, C10, C15 y N2.

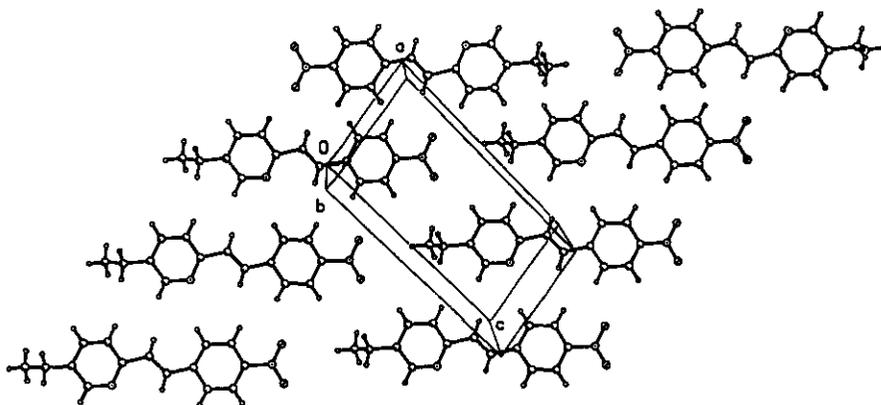


Figura 14b. Empaquetamiento molecular para 5E2PV14NB

El efecto de desorden se observó en los valores relativamente altos del índice de refinamiento (R), $R_{5E2PVB} = 0.074$ y $R_{5E2PV14NB} = 0.065$. La característica principal de la 5E2PVB es que se trata de un compuesto no centrosimétrico (ncs) por lo tanto es un candidato ideal para estudiar los coeficientes electroópticos.

Con respecto a la 5E2PV14NB sobresale el grupo nitro, debido a que los compuestos orgánicos nitrados son precursores muy versátiles en síntesis orgánica, porque, una vez obtenidos, pueden ser convertidos fácilmente en aminas, ácidos carboxílicos, cetonas y carbaniones. Por ejemplo, las nitroolefinas presentan propiedades electrónicas análogas a la de las α , β -enonas, las cuales se ha demostrado que algunos substratos son capaces de hidrogenar. Además, el grupo nitro es un donador de electrones que contribuye al desorden del doble enlace en $C7'-C8'$ y provoca que se acentúe la asimetría de la molécula. La presencia de asimetría es un requisito vital para obtener valores altos de polarizabilidad anisotrópica, por lo que se esperaba que la estructura 5E2PV14NB presente coeficientes electroópticos de segundo orden $\chi^{(2)}$ elevados. Pero como cristalizó en un grupo espacial centrosimétrico (cs) no se estudiaron sus propiedades ópticas. La tabla 2 muestra los valores de las coordinadas atómicas y coeficientes de desplazamiento isotrópico para 5E2PV14NB.

Atomo	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq)</i>
C(1)	-1047(4)	1820(4)	-641(2)	85(1)
C(2)	-730(4)	940(4)	-1594(3)	94(1)
C(3)	-2279(4)	-8(4)	-2370(2)	82(1)
C(4)	-4205(3)	-103(3)	-2202(2)	65(1)
C(5)	-4614(4)	745(4)	-1272(2)	79(1)
C(6)	-3030(5)	1710(4)	-493(2)	88(1)
C(7) ^(a)	43(14)	2938(13)	510(9)	65(2)
C(7') ^(b)	868(9)	2783(6)	57(3)	69(1)
C(8) ^(a)	2036(12)	3440(12)	637(7)	61(2)
C(8') ^(b)	907(10)	3437(7)	1026(3)	74(1)
C(9)	2893(6)	4457(4)	1740(2)	93(1)
C(10)	2587(4)	5214(4)	2685(2)	97(1)
C(11)	4173(5)	6223(4)	3439(2)	94(1)
C(12)	6111(4)	6488(4)	3252(2)	86(1)
C(13)	6309(5)	5619(5)	2267(3)	102(1)
C(14)	7942(5)	7661(5)	4052(3)	131(1)
C(15)	8481(6)	6632(5)	4716(3)	137(1)
N(1)	4754(6)	4627(4)	1509(2)	108(1)
N(2)	-5883(4)	-1108(3)	-3037(2)	86(1)
O(1)	-7604(3)	-1414(3)	-2842(2)	120(1)
O(2)	-5490(4)	-1589(3)	-3882(2)	128(1)

(a) Factores de ocupación para C(7) y C(8): 1/3

(b) Factores de ocupación para C(7') y C(8'): 2/3

Tabla 2. Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de 5E2PV14NB

3.2.4 Descripción cristalográfica de 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobencono (5E2P10O114NB).

El mecanismo de reacción (ver esquema I, de la reacción 1), demuestra que existe un intermediario hidroxilado. En el caso de la reacción 2 se logró separar un intermediario semejante por cristalización. El tratamiento para separar el intermediario debe hacerse con cuidado y procurar que la pureza de los disolventes sea elevada, debido que al formarse el alcohol éste tiende a deshidratarse para formar el producto: 5-Etil-2-Piridilvinil-14-nitrobencono (5E2PV14NB).

El intermediario 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobencono no se ha descrito antes de acuerdo a la bibliografía que se revisó. La determinación estructural de la misma se realizó por difracción de rayos X de monocristal (figura 15a). Se demostró a través de ésta técnica que existe la formación de puentes de hidrógeno O-H...N intermolecular (figura 15b), entre el átomo de nitrógeno del anillo pirídino y el átomo de oxígeno del alcohol de otra molécula.

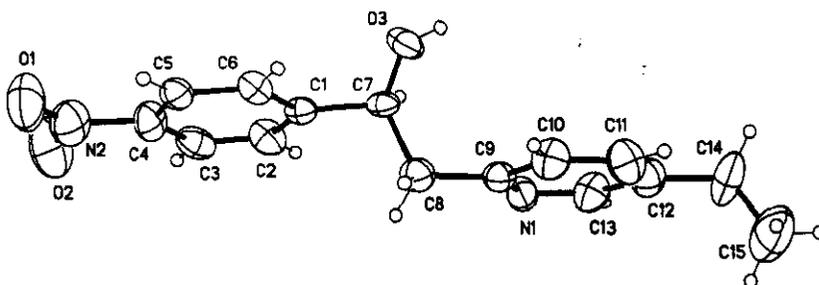


Figura 15a. Estructura molecular de la molécula pequeña: 5E2P10O114NB

La longitud de enlace entre los átomos: C1-C7, C7-C8 y C8-C9 es de 1.497(9) Å, 1.517 (9) y 1.498(9) Å, respectivamente y significa que solo existen enlaces simples C-C (sp^3), entre ellos. La longitud de enlace entre los carbonos del anillo aromático (sobre el que se encuentra el anillo nitro), es en promedio de 1.37(9) Å, el valor es característico de los anillos aromáticos. También los ángulos que se encuentran en el intervalo de 114.5(8)-125.5(8)°, es el que corresponde a los de anillos piridinos.

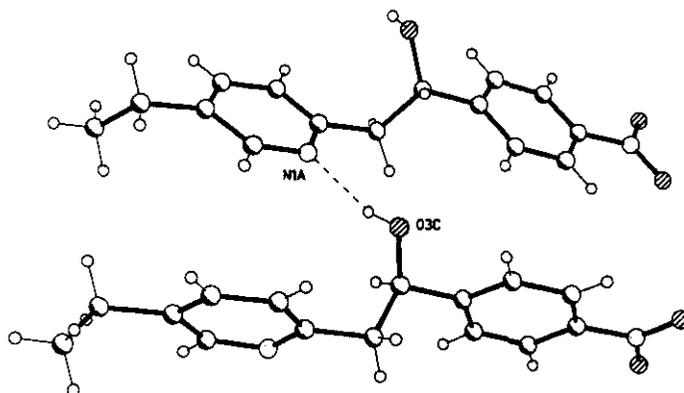


Figura 15b. Formación de puentes de hidrógeno intermolecular de: 5E2P10O114NB

El refinamiento de la estructura se realizó sobre uno de estos cristales y se confirmó la presencia de un carbón asimétrico. La existencia de carbonos asimétricos se encuentra asociada a la presencia de quiralidad, más ésta es una condición necesaria pero no suficiente para guiarnos en la determinación de quiralidad. Para decidir si una estructura presenta quiralidad molecular, es necesario comprobar que no posee ningún elemento de simetría. Debido a que la quiralidad es una característica puramente geométrica de los materiales cristalinos, se optó por aplicar tres de las cuatro operaciones geométricas de repetición elementales de simetría [rotación, reflexión (m) e inversión (i)], a la estructura: 5E2P10O114NB. Se aplicaron en el siguiente orden: rotación, reflexión e inversión, como se aprecia en la figura 16.

3.2.5. Aplicación de las operaciones de simetría al sólido molecular: 5E2P100i14NB.

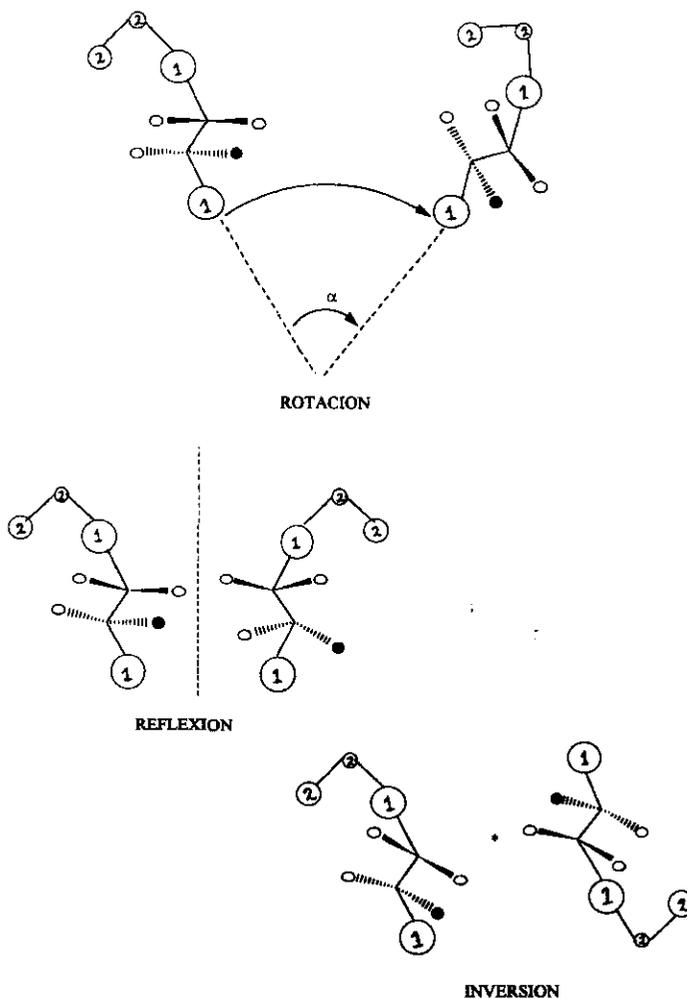


Figura 16. Aplicación de las operaciones de simetría al sólido molecular: 5E2P100i14NB

Los círculos con el número 1 corresponden a los anillos aromáticos, los círculos con el número 2 al grupo etilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) los círculos sin número corresponde al átomo de hidrógeno (H) y el círculo negro corresponde al grupo hidroxilo (-OH).

Como se ve en la figura 16 la estructura no posee ningún elemento de simetría, y por lo tanto es quiral. Para confirmarlo se realizó el análisis de la rotación del plano de polarización de luz polarizada, y se obtuvo un valor de rotación óptica $[\alpha]_{365} = +8$ en etanol. Cuando se obtienen valores tan bajos se considera que la rotación óptica es cero. El resultado concuerda con el carácter céntrico del grupo espacial e indica que el producto cristalizado es una mezcla racémica. Por lo tanto la estructura 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobenceno es ópticamente inactiva y apoya su carácter quiral.

El trabajo correspondiente a la reacción 1 se realizó en el Instituto de Química de la UNAM durante el periodo del mes de enero de 1994 al mes de agosto de 1995; y la correspondiente a la reacción 2 se realizó en el Laboratorio Tecnológico y de Cursos Industriales del Edificio "D" de la Facultad de Química durante el periodo de agosto de 1996 a marzo de 1997.

3.3. Monómero derivado de uretano acetilénico

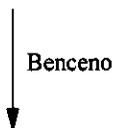
3.3.1. Descripción química espectroscópica y de difracción de rayos X en polvo de 3,5-Octadiinilenodiodiuretano (3,5-ODD).

Las reacciones necesarias para obtener el derivado del uretano acetilénico son dos. Primero se preparó el uretano acetilénico (UA), al realizar una reacción de adición entre octil isocianato y alcohol butínico (reacción 5). En el segundo paso se trabajó una reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser (1869), a partir del uretano acetilénico. Para esto el uretano acetilénico se mezcló con una solución de cloruro de cobre (I) en piridina acuosa y oxígeno. La reacción es de deshidrogenación intermolecular y se ha estudiado desde hace aproximadamente 100 años (reacción 6). Lo que es importante considerar de la reacción es la pureza tanto de la materia prima (uretano acetilénico), como de los disolventes empleados, ya que es necesario cubrir un criterio de pureza elevado.



Octilisocianato

3-Butin-1-ol

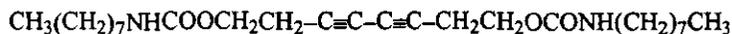
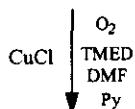


Octiluretanoacetilénico

Reacción 5



Octiluretanoacetilénico



3,5-Octadiinilenodiodiuretano

Reacción 6

Se obtuvo un sólido en forma de polvo fino policristalino (100 %) de 3,5-Octadiinilenodiodiuretano (3,5-ODD), como lo demuestra su espectro de difracción de rayos X en polvo (figura 17). Tres son los picos principales a los cuales corresponde una distancia interplanar de: 25.98, 13.16 y 6.63 Å.

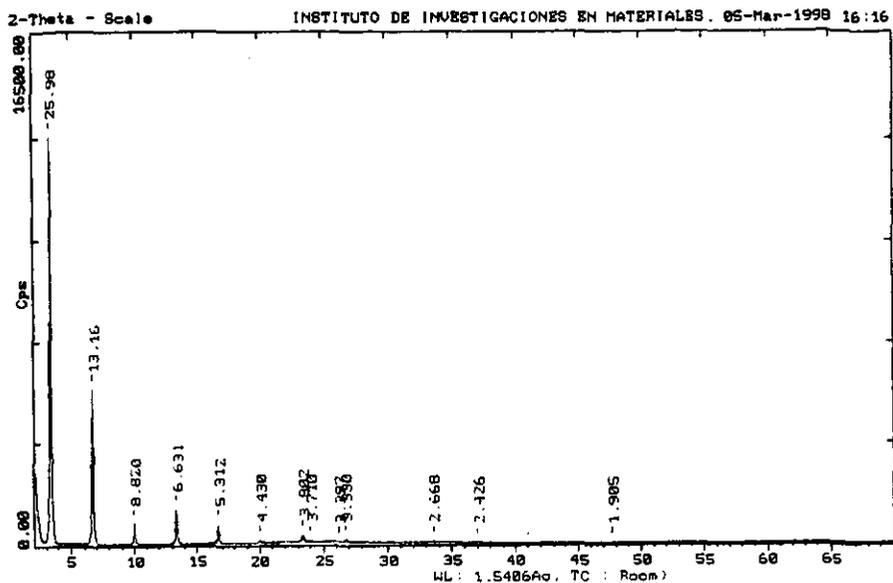


Figura 17. Espectro de difracción de rayos X en polvo para 3,5-ODD

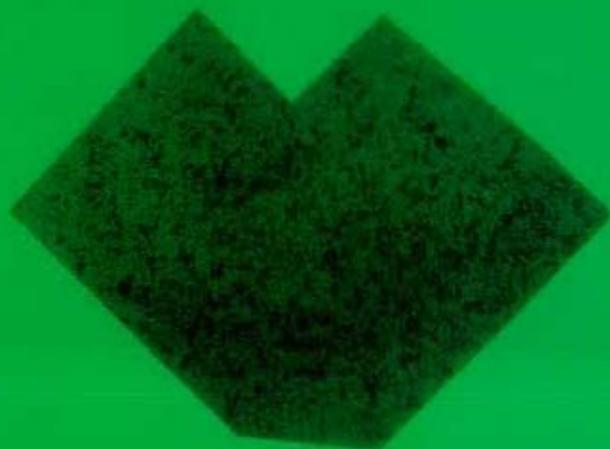
El polvo de color lila-azul se caracterizó por RMN¹H, RMN¹³C e IR (ver parte experimental). Una característica especial que se observó en el espectro de resonancia protónica para el monómero (3,5,-ODD) es la ausencia de la señal en 2.01 ppm (espectro no. 6) lo cual significa que no hay ningún protón acetilénico. Se corrió la misma muestra con agua deuterada para confirmar que la señal en 4.72 ppm se debe a la muestra (espectro no. 6a). También la presencia en RMN¹³C de la señal correspondiente al carbono interno (66ppm) y (76ppm) para el carbono externo, del triple enlace (espectro no. 6b).

El espectro de infrarrojo (espectro no. 6c), apoya la existencia del triple enlace con la presencia de la señal (pico pequeño) a 2120 cm⁻¹. Debe tomarse en consideración que en general las señales de IR correspondientes a grupos alquino son débiles.

De las curva de análisis termogravimétrico se deduce que el 3,5-ODD presentó mayor estabilidad térmica que la del derivado: 5-Etil-2- pirdilvinilbenceno 5E2PV (espectro no. 1b).

El polvo policristalino así como el monocristal, son sensibles a la luz γ a los rayos X. Ambos son solubles en disolventes de alta polaridad. Se siguieron dos caminos, por un lado se realizó la caracterización cristalográfica del monocristal 3,5-GDD por la técnica de difracción de rayos X de cristal único γ por otro, con el polvo policristalino de la misma muestra se preparó una dispersión, utilizando como solvente una mezcla de disolventes de alto punto de ebullición (espectros ver. 7 y 7a).

Figura 18. Polvo policristalino de 3,5-GDD disperso en dimetilo- γ



En principio se debe entender que el número discernible que aquí se describe (3,5-GDD), se obtuvo primero en forma de polvo policristalino (espectro no. 8a). Después de inducir una coherencia lenta (ver parte experimental), se logró obtener un monocristal cuya morfología es de prisma regular. Su color es púrpura y sus dimensiones son: $0.40 \times 0.17 \times 0.04$ mm³ (figura 18; fotografía del polvo policristalino 3,5-GDD, disperso en el solvente dimetilo- γ).

La razón de haber dado este tratamiento al polvo policristalino, es que los primeros experimentos ópticos (tanto el de absorción óptica como el de barrido en z) se realizaron con la muestra en forma de pastilla. La pastilla tuvo una configuración de disco (1-2 mm de espesor) y se obtuvo su espectro de densidad óptica (cm^{-1}) en el que se observó que la curva es indefinida para el polvo [-caro01- (figura 19)]. La misma muestra al ser expuesta al haz de láser quedó perforada en la zona en que incidió el haz, de tal manera que se dañó de manera irreversible.

Entonces se probó con el polvo disperso en el substrato lo cual corresponde a la muestra de 3,5-ODD/DES-75 (espectro no. 8). De esta dispersión se obtuvieron películas de color lila (ver parte experimental), cuyo espectro de densidad óptica (figura 19) demostró que se aprecian de mejor manera los tres picos de absorción para las dos películas de diferentes concentraciones: 0.2 mg/ml (caro08) y 0.4 mg/ml (caro09). Los experimentos de absorción sirvieron de guía para cuál sería la concentración de la muestra y la longitud de onda ideal para realizar los experimentos de barrido en z. La película que se eligió es la de concentración igual a 0.3 mg/ml y la longitud de onda en que se realizó el estudio es a 790 nm.

Los efectos ópticos no lineales como la absorción no lineal o la difracción no lineal se encuentran limitados únicamente por la mecánica cuántica. Sería interesante saber si es posible observar éstos límites sobre la absorción no lineal de la muestra. Si bien es cierto que no es claro si tales efectos pudieran hacerse evidentes al estudiar los microcristalitos del diuretano orgánico, es valioso el hecho de haber logrado depositar los microcristalitos en el substrato (demodur-75), en el cual la dispersión -scattering-Rayleigh es insignificante. Sin embargo permanece constante la alta absorción no lineal, cerca de la zona de resonancia, como se observará al describir más adelante los resultados del experimento óptico (barrido en z).

Desde el punto de vista teórico, M. Jalai-Heravi y colaboradores han realizado cálculos teóricos sobre cual es la geometría más estable de varios monocristales de polidiacetilenos. La finalidad ha sido ayudar a comprender el posible patrón de comportamiento de la reacción de polimerización de los polidiacetilenos.

Los autores han demostrado teóricamente que se requiere un cambio muy grande en los parámetros de red del monocristal para obtener el polímero.

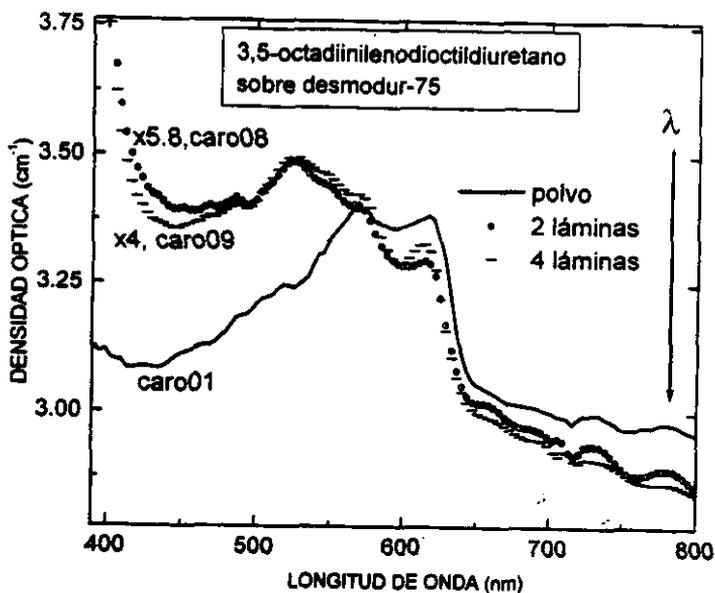


Figura 19. Espectros de densidad óptica para el polvo (3,5-ODD) y las películas (3,5-ODD/DES-75).

Los polímeros diacetilénicos tienen como característica que es posible obtenerlos a partir de un monocristal como el: 3,5-Octadiinilenodiodiuretano. Si todos los monómeros diacetilénicos cristalizaran al polimerizar, sería muy factible optimizar las propiedades ópticas no-lineales de los polidiacetilénicos, modelando el monómero e induciendo la formación del polímero deseado. Precisamente lo que se busca al estudiar detalladamente la estructura molecular del monómero diacetilénico (3,5-ODD), son los parámetros que podrían proporcionar una guía para optimizar sus propiedades físicas (ref. 53)

Para confirmar que se trata de un monómero diacetilénico inédito se realizó la revisión bibliográfica exhaustiva y se encontró a más de 200 monómeros diacetilénicos descritos, pero no el 3,5-Octadiinilenodiodiuretano (3,5-ODD)

3.3.2 Descripción Cristalográfica de 3,5-Octadiinilenodiodiuretano (3,5-ODD)

El monocristal 3,5-ODD, es inestable al someterlo a la radiación (K_{α} de Mo). Es probable que este efecto se deba a un fenómeno de polimerización en el estado sólido del tipo que presentan los monómeros diacetilénicos (figura 20) (ref. 54)

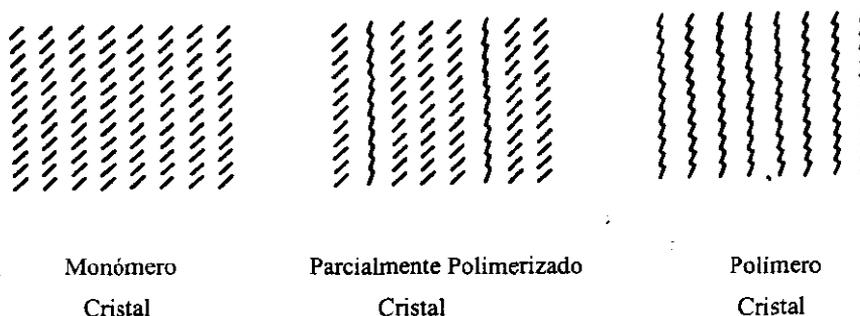


Figura 20. El monómero cristalino de: 3,5-ODD parcialmente polimerizado contiene filamentos alargados de polímero

Debido a éste fenómeno de polimerización y al tamaño de los cristales es necesario hacer algunas correcciones. Se logró medir 89.0 % de los datos de difracción hasta un ángulo de Bragg de 21° (radiación K_{α} de Mo, resolución, 1.0 \AA). Durante la colecta de datos, se midieron de manera periódica las intensidades promedio de tres reflexiones -llamadas de prueba- que mostraron una caída de 37 %, lo que significa que con respecto al tiempo (48 horas) que se llevó coleccionar los datos de intensidad de difracción, el cristal perdió un 37 % de su poder de difracción.

Entonces las intensidades de difracción se corrigieron en función de esta caída.

De las 1831 reflexiones independientes 718 tienen:

$$I > 2\sigma(I)$$

donde, I = intensidad y σ = el error sobre la intensidad medida. Esto significa que se está sobre el límite de exactitud tolerado. Es propiamente dicho un valor estadístico, y depende sobre todo de la calidad y tamaño del monocristal en estudio. Es importante mencionar que el valor estadístico de Wilson (valores teóricos que determinan el grupo no-centrosimétrico o centrosimétrico) está a favor de un grupo centrosimétrico (cs), según el valor obtenido para:

$$|E^2 - 1| = 1.107$$

donde, E^2 = estadística al cuadrado, al cual le correspondería el grupo $P\bar{1}$. Sin embargo, ninguna solución se encontró en el grupo $P\bar{1}$. En cambio los métodos directos dan una solución correcta en el grupo no-centrosimétrico $P1$.

Cabe mencionar que a pesar de ser una excepción a la regla general, existen numerosos ejemplos de moléculas que presentan un centro de inversión y cristalizan en un grupo no-centrosimétrico (ncs) $P1$ (ref. 55). Además, después de haber refinado la estructura se aplicó el programa Missym de Le Page (ref. 56), con lo cual se confirmó que el monocristal pertenece al grupo $P1$.

Por otro lado, el argumento se ve reforzado por el valor obtenido para el parámetro de la absorción no-lineal a través del experimento óptico (barrido en z), ya que de ser el grupo $P1$ no tendríamos respuesta electroóptica. La estructura fue difícil de refinar debido a que el número de reflexiones observadas es débil: 718 para 289 parámetros refinados. Por ello se refinaron los elipsoides de vibración de los átomos C, N, O con las siguientes restricciones durante el proceso de minimización: 1) los ejes principales de vibración se aproximan a un comportamiento isotrópico; 2) se refinaron con un modelo "rigid bond", el cual correlaciona los elipsoides de vibración de átomos

vecinos. En total se usaron 258 restricciones para 289 parámetros. La estructura se refinó hasta $R_1 = 9.09\%$ lo que se puede considerar como razonable para este tipo de molécula "larga" (30 átomos de carbono) y tomando en cuenta el tamaño de los cristales (ref. 57). Finalmente, los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones ideales (figura 20). Las distancias entre C13–C14 [1.52 Å], C15–C16 [1.34 Å] y C17–C18 [1.48 Å], indican claramente la presencia de enlace sencillo C–C; mientras que la distancia entre C14–C15 [1.19 Å] y C16–C17 [1.20 Å] es típica de enlace triple.

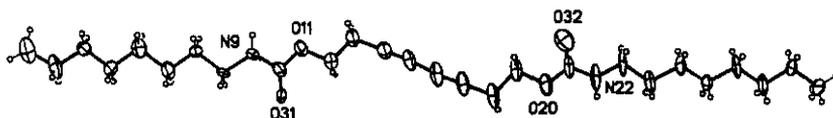


Figura 20. Estructura molecular de la molécula larga con los átomos marcados y los hidrógenos en posiciones ideales

El ángulo entre ellos es de 177° . La distancia entre C10–O31 y C21–O32 es 1.21 Å, lo cual implica la presencia del enlace carbonilo. El empaquetamiento entre las moléculas tiene lugar a través de puentes de hidrógeno (figura 21). Lo que confirmó que se tiene la estructura monocristalina del monómero: 3,5-Octadiinilenodiocildiuretano.

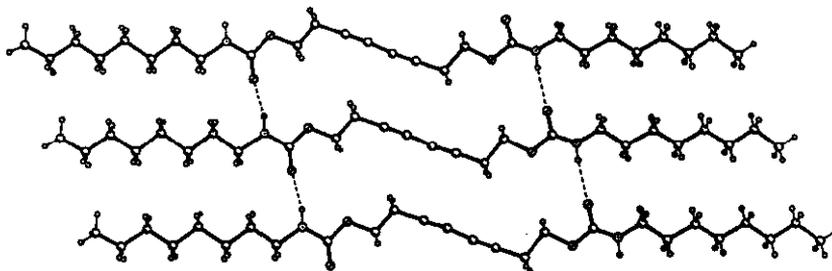


Figura 21. Formación de puentes de hidrógeno a través de los átomos de: N9–O31 y N22–O32

3.3.3 Determinación del coeficiente de absorción no lineal (β) para: 3,5-ODD/DES-75

El polvo policristalino de 3,5-Octadiinilenodiocildiuretano es un material que presentó un alto grado de inhomogeneidad, y por lo tanto no es el material ideal para ser aplicado en óptica (como interruptor, dispositivo etc.). A pesar de ser un material orgánico, tiene la apariencia de un material cerámico y para tener alguna posibilidad de ser aplicado en óptica, las características básicas del material son flexibilidad y transparencia. Entonces se pensó que sería buena idea dispersar el polvo en un sustrato como desmodur-75, ya que además de ser flexible es transparente.

Lo primero que se hizo para lograr nuestro objetivo es obtener los espectros de densidad óptica para el polvo (3,5-ODD) y para las dos películas lilas (3,5-ODD/DES-75) de diferente concentración (caro 08 = 0.2 mg/ml y caro 09 = 0.4 mg/ml). Una vez seleccionada la concentración de la película (0.3 mg/ml) con la que se trabajaría, se encontró que por su respuesta al exponerla a una fuente luminosa de láser la zona cristalina de la muestra es mucho más pequeña que la longitud de onda de la sonda ($\lambda_{3,5-ODD} < \lambda_{LASER}$) y por lo tanto se concluyó que era posible hacer el estudio óptico (z-scan) de la muestra. Con la película que se eligió se realizó el experimento donde se midió el coeficiente de absorción óptico α (cm^{-1}) a diferentes tiempos (min) de exposición (IR) (figura 22). Se evidenció que existe una relación directa entre el tiempo de exposición a la radiación (IR) y el coeficiente de absorción (α).

El resultado es significativo ya que el grado de enlace o unión (coalescence) de la molécula depende del grado de acoplamiento electrónico entre los electrones del átomo de nitrógeno y los electrones π deslocalizados. Existen ejemplos de otras moléculas (ref. 58) en que la configuración de las bandas de absorción han servido de guía para detectar la posible dependencia que podría existir sobre el acoplamiento electrónico de estados de valencia mixtos, y que son consistentes con efectos dinámicos que se presentan cuando existe una rápida transferencia intramolecular de electrones. Lo que no se sabe actualmente es cómo determinar con exactitud las constantes de proporcionalidad de la velocidad de transferencia de los electrones a partir de las curvas de los espectros de infrarrojo.

En general, la no-linealidad resonante de los polidiacetilenos no se ha explorado en dispositivos electroópticos debido a que presentan una intensa absorción tanto lineal como inducida. Recientemente se detectó una zona (750 a 790 nm) cercana al espectro resonante en la cuál se satisface el criterio de alta no-linealidad y baja resonancia, necesarios para su aplicación como interruptores electroópticos. Fuera de la zona, es decir, en el área de alta resonancia existe una fuerte absorción que impide su aplicación. Por lo tanto, se procedió a realizar el experimento de "barrido en z" en la zona de 790 nm para determinar β (coeficiente de absorción no lineal) para la muestra que se depositó en el sustrato.

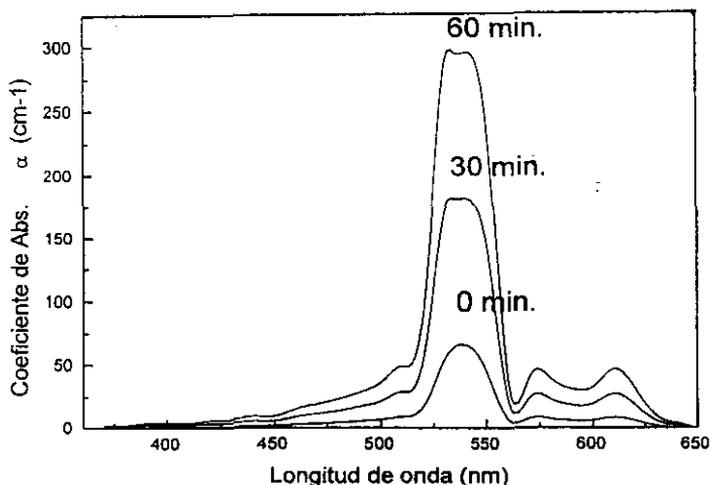


Figura 22. Espectro de absorción de 3,5-ODD/DES-75 a diferentes tiempos de exposición a radiación IR.

3.3.4 Barrido en z de 3,5-octadiinilenodiocildiuretano.

Con ésta técnica es posible medir índices de refracción no-lineales y coeficientes de absorción no lineales, para materiales que exhiban simultáneamente tales no linealidades. Partiendo del hecho de que la susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden está compuesta de una parte real y de una parte imaginaria como se ve en la ecuación (1):

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_I^{(3)} \quad (1)$$

con,

$$\chi_I^{(3)} = \epsilon \eta^2 c^2 \beta / w \quad (2)$$

$$\chi_R^{(3)} = 2\epsilon \eta^2 c \gamma \quad (3)$$

donde:

η = índice de refracción no lineal de segundo orden

ϵ = permitividad eléctrica relativa (constante dieléctrica)

c = velocidad de la luz en el vacío

β = coeficiente de absorción no lineal

w = radio de cintura (waist) del haz Gaussiano

γ = relación entre el índice de refracción no lineal y lineal y es igual a: $40 \pi \eta^2 / c \eta_0$

η_0 = índice de refracción lineal

Primeramente, se procedió a determinar experimentalmente el coeficiente β de la ecuación (2). Como el coeficiente de absorción no lineal (β) se calcula de una curva de transmitancia, se realizaron varios experimentos de barrido en z, para obtener la curva. Para ello se midió un solo haz en el cual la energía transmitida de un pulso láser es detectada en el campo lejano (ver parte experimental). Los resultados se registraron con un detector espacialmente-cerrado, y la muestra se movió a través del plano focal en la dirección z del haz de propagación. Se colectaron los datos de distancia o posición en milímetros y se tomó la lectura de energía o potencia (mW) en cada posición.

En nuestro caso cada lectura de potencia se hizo cada 2 mm partiendo de cero y hasta 52 mm, con una potencia inicial de 17.7 mW se alcanzó el máximo en 26.41 mW. Los datos que se obtuvieron se muestran en la Tabla 3.

Z(mm)	P(mW)	z(mm)	P(mW)
0	17.77	0	20.73
2	17.78	28	21.05
4	17.99	30	20.82
6	18.38	32	20.17
8	18.94	34	19.40
10	20.05	36	18.77
12	21.40	38	18.75
14	22.75	40	18.04
16	24.01	42	17.84
18	25.45	44	17.73
20	26.41	46	17.57
22	24.93	48	17.41
24	22.80	50	17.20
26	21.00	52	16.89

Tabla 3. Valores de posición "z" (mm) y potencia (mW) para la película: 3,5-ODD/DES-75

La curva de transmitancia (figura 23) se obtuvo al graficar los valores de la tabla 1. Para encontrar el valor del coeficientes de absorción no lineal de la curva de transmitancia (figura 23), se realizó un procedimiento de ajuste a la ecuación (4):

$$P(z) = \frac{P_0 e^{-\alpha z} \ln[1 + q_0(z)]}{q_0(z)} \quad (4)$$

donde, P_i = potencia inicial de entrada sobre la muestra y es igual a:

$$P_i = \frac{\pi w_0 I_0^2}{2}$$

con, w_0 = ancho del haz e I_0 = irradiancia o potencia en la cintura del haz;

y:

$$q_o(z) = \frac{\beta I_0 D_{efe}}{1 + z^2/z_0^2}$$

donde, β = coeficiente de absorción no lineal

I_0 = irradiancia en la cintura del haz

D_{efe} = distancia efectiva y es igual a: $(1 - e^{-\alpha d})/\alpha$

Calculamos la distancia efectiva a 790 nm, de:

$$D_{efe} = (1 - e^{-\alpha d})/\alpha$$

donde, α = es el coeficiente de absorción lineal y d = espesor del medio (película) = 0.33 mm.

Para ello se partió de la definición de densidad óptica (D. O.), la cual es la relación logarítmica entre las intensidades del haz incidente sobre la muestra y el haz transmitido, y se obtuvo un valor de $\alpha = 0.295 \times 10^3$ m. Se sustituye este valor en la ecuación (4), así como el de irradiancia (I_0) -que se obtuvo de las ecuaciones anteriores- y el de potencia inicial ($P_0 = 17.70$ mW) que se usó en el experimento. Se obtuvo un valor de: -0.830×10^{-4} m/W para el coeficiente de absorción no lineal (β). El valor se acerca bastante a los obtenidos por cálculos teóricos para estructuras similares. La curva que se obtuvo presentó un máximo (figura 23).

El hecho de obtener un máximo o un mínimo depende de la sensibilidad de la prueba al autoenfoco y al autodesenfoco. La manera de mantener bajo control el grado de sensibilidad, es por el binomio sin apertura ($S=1$) -el cual significa que se deja pasar todo el haz- o con apertura ($S=0$). Para barridos sin apertura, la prueba es insensible a efectos de refracción no lineal bajo la aproximación de medios delgados y es de esperarse un comportamiento simétrico de la transmitancia con respecto al foco, en donde la transmitancia presenta un mínimo en el caso de presentarse absorción

multifotónica y un máximo para la absorción saturada. Este último, es el caso en que se encuentra la curva que se obtuvo.

El análisis de estas curvas se hace mediante el modelo de absorción de dos fotones (2PA -two photon absorption-). Al observar el gráfico de la figura 23, se dedujo que se tiene un coeficiente de absorción no lineal negativo (la transmitancia presentó un máximo).

De acuerdo con el modelo de dos fotones, existe una saturación de absorción de dos fotones para $\lambda = 790 \text{ nm}$.

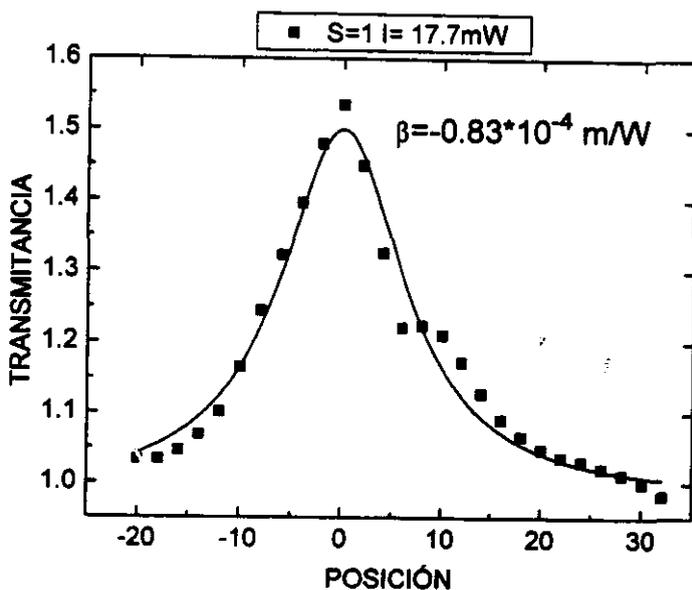


Figura 23. Resultados del experimento de barrido en "z", con apertura abierta (S=1) para la película 3,5-ODD/DES-75).

Conclusiones

Los cuatro sólidos moleculares que se prepararon se caracterizaron por infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (protónica y de carbono 13) y espectroscopía de masas (EM). La estabilidad térmica se estudió analizando sus termogramas. Los parámetros de red se determinaron por difracción de rayo X de cristal único. El sólido amorfo: 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina se obtuvo de una mezcla que resultó difícil de separar. Sin embargo, aplicando la técnica de cromatografía flash -la cual resultó crucial- se logró una buena separación.

La razón por la que se sintetizó un compuesto del tipo de la 2,3,5,6-Tetravinilbencenopiracina, es debido al hecho de que no solo los compuestos que tienen un sistema de conjugación electrónico unidimensional presentan respuesta óptica no lineal (χ^3) elevada (10^{-8} esu), sino también aquellos que presentan un sistema bidimensional de electrones pi (π) como el derivado de la Tetrametilpiracina. En este trabajo se logró sintetizar y caracterizar una estructura con un sistema de electrones pi (π) bidimensional, ya que muchas de las propiedades físicas de los sólidos moleculares no dependen de su estructura química específica ni de su morfología, sino más bien de la dimensionalidad de su sistema de electrones pi (π).

Cada uno de los monocristales que se estudiaron presentó una peculiaridad diferente. El 5-Etil-2-piridilvinilbenceno (5E2PVB) es un ejemplo de un sólido cristalino orgánico que carece de un centro de inversión, por lo tanto es factible que presente propiedades físicas importantes como la ferroelectricidad, piezoelectricidad y piroelectricidad. Además, el doble enlace le da un carácter ideal para formar compuestos derivados de boro, silicio o nitrógeno.

Por otro lado el 5-Etil-2-piridil-14-nitrobenceno químicamente es muy versátil y su derivado hidroxilado: el 5-Etil-2-piridil-10-etanol-14-nitrobenceno exhibe carácter quiral. Actualmente sabemos que la presencia de quiralidad modifica las propiedades ópticas de los polímeros. Cuando se adiciona una molécula quiral a una mezcla de cristal líquido de fase nemática, causa que la dirección de las moléculas nematogénicas adopten una orientación en forma helicoidal.

El grado que se obtiene de estructura helicoidal va a depender de la concentración del dopante quiral. De esta manera es posible influir a nivel microscópico sobre la orientación molecular al mismo tiempo que monitorear su influencia en el estado orientacional a nivel macroscópico. Por lo tanto, este monómero podría ser utilizado como dopante quiral en la obtención de acrilatos poliméricos.

El monocristal: 3,5-Octadiinilenodictildiuretano tiene un centro de inversión, pero a pesar de eso la estructura se resolvió para un grupo *P1* acéntrico. La ausencia de un centro de simetría favorece la presencia de actividad óptica en los cristales. Para comprobarlo se determinó el coeficiente de absorción no lineal (β) y se obtuvo un valor de $-0.83 \times 10^{-14} \text{m/W}$ de acuerdo a los objetivos de esta tesis.

Referencias

1. Garito A., Shi R. F., Wu M., *Physics Today* 51, (1994).
2. Günter P. y Hagenbucher H. J. Digest of the Conference on "Laser and electro-optical systems". OSA/IEEE (San Diego, Cal., 1978).
3. Schawlow A. L. (comp.), "Lasers and light". W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1969.
4. Zyss J., *J. Non-Crystalline Solids* 47, 211 (1992); Williams D. J. ed. "Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials (ACS Symp. Ser. 233, Washington, D. C. 1993).
5. Shen Y., Fu X., Chiu L. y Shen J., *Optical Engineering* Vol 31, No. 9 September 1992.
6. Bigelow, R. W., McGrane, K. M., *J. Polym. Phys.* 24, 1233 (1986).
7. Joran A. D., Leland B. A., Felker P. M., Zewail A. H., Hopfield J. J. y Dervan P. B., *Nature* 327, 11 June 1987.
8. Epstein A. J. y Miller J. S., *Sci. Am.* 214, 48 (1979).
9. Bharathi S. y colaboradores, *Langmuir* 9, 1614 (1993).
10. Renuka K., Row T. N. G., Prasad B. R., Subramaniam C. K. y Bhattacharya S. B., *New J. Chem.* 19, 83 (1995).
11. Adachi C., Tsutsui T. y Saito S., *App. Phys. Lett.* 56, 799 (1990).
12. Adachi C., Tsutsui T. y Saito S., *Appl. Phys. Lett.* 57, 531 (1990).
13. Greene R. L. y Street G. B., *Science* 226, 651 (1984).
14. Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R. et al. *Nature* 347, 539 (1990).
15. Marder S. R. y Perry J. W., *Science* 263, 1706 (1994).
16. Hanna D. C., Yuratich M. A. y Cotter D., "Nonlinear optic of free atoms and molecules". Springer-Verlag, Berlín (1979).
17. Hann R. A. y Bloor D. (Eds): "Organic materials for nonlinear optics I and II". Royal Society of Chemistry, London (1989).
18. Marder S. R., Cheng L. T., Tiemann B. G., Friedli A. C. y Blanchard-Desce M., *Science* 263, 511 (1994).
19. Rosker M. J. y Tang C. L., *J. Opt. Soc. Am. Parte "B2: Opt. Phys.* 2, 691 (1985).

20. Prasad P. N. y Ulrich D. R. (Eds): "Nonlinear optical and electroactive polymers" 1988.
21. Wu J., Valley J. F., Ermer S., Binkley E. S., Kenney K. T., Lipscomb G. F. y Lytel R., *Appl. Phys. Lett.* 58, 225 (1991).
22. Prasad P. N. y Williams D. J. "Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers". Ed. John Wiley and Sons. Inc. 1991.
23. Reintjes J. F. "Nonlinear optical parametric process in liquid and gases". Ed. Academic, New York 1984.
24. Shen Y. R. "The principles of nonlinear optics" Ed. Wiley-Interscience, New York, 1984.
25. Hermann J. P. y Ducuing J. a) *J. Appl. Phys.* 45, 5100 (1979) b) Sauteret C. et al. *Phys. Rev. Lett.* 36, 956 (1976).
26. a) Davydov B. L. et al. *JETP Lett.* 12, 16 (1970); b) Jerphagnon IEEE. *J. Quant Electron QE-7*, 42 (1971); c) Chemla D. S., Oudar J. L. and Jerphagnon, *Phys. Rev. B*12, 4534 (1975).
27. Langmuir I., *J. Amer. Chem. Soc.* 39, 1848 (1917); *Proc. Roy. Soc. (London) A* 170, 15 (1939); Blodgett K. B., *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 1007 (1935).
28. André J-M. y Delhalle J., *Chem. Rev.* 91, 843 (1991).
29. Blau, W. *Phys. Technol.*, 18, 250 (1987).
30. Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, 1304 (1990).
31. Desiraju G. R. "Crystal Engineering". Materials Science Monographs 54. Ed. Elsevier 1989.
32. Ponnampereuma C. y MacDermott A. J., *Chemistry in Britain*. June 1994.
33. Rieckhoff K. and Peticolas W. F., *Science* 147, 611 (1965).
34. Farina M. *Top. Stereochem.* 17, 1 (1987).
35. Wulff G. y Dhal K. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28, No. 2 (1989).
36. Gray G. W. (Ed): "Thermotropic Liquid Crystal". CRAC Series Vol 22 Wiley, Chichester 1987.
37. Cremlyn R. J. W. and Still, R. H. In: "Name and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry", Ed. John Wiley, New York p.46, 1977.

38. Glaser C. *Chem. Ber.* 2, 422 (1869).
39. Franke R. *Chem. Ber.* 38, 3727 (1905).
40. Koelsch C. F. y Gumprecht W. H., *J. Org. Chem.* 23, 1603 (1958).
41. Fujishige S. y Hasegawa M., *Journal of Polymer Science* 7, 2037 (1969).
42. Friend R. H. y Holmes A. B., *Nature* 357, (1992).
43. M. Sheik-Bahae, A.A. Said and E. W. Van Stryland. *Optics Letters* 14, 17 (1989).
44. P. Banerjee, R. Misra, M. Maghraoui. *J. Opt. Soc. Am. B.* 1072-1080 (1991).
45. M. Sheik-Bahae, A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. Van Stryland. *IEEE J. Quantum Electron*, 760-769 (1990).
46. Castillo T. J. "Determinación de parámetros ópticos en $\text{KNbO}_3:\text{Cr}$ ". Tesis 1997.
47. Tang C. T. *Appl. Phys. Lett.* 51, No. 12 (1987).
48. Nohara M. *Chem. Lett.* p. 189, (1990).
49. Su W. P., Schrieffer J. R. y Heeger H. A., *Phys. Rev. B* 22, 2099 (1989).
50. Katada M., *J. Pharm. Soc. Japan* 67, 51 (1947).
51. Hasegawa M., Aoyama M., MacKawa Y., Ohashi Y., *Macromolecules* 22, 1568 (1989).
52. March J. "Advances Organic Chemistry". 4ª Ed. John Wiley and Co. 1992
53. Jalali-Heravi M., McManus S. P., Zutaut S. E., McDonald J. K., *Macromolecules* 24, 1055 (1991).
54. Bässler H., Sixl H., Enkelmann V. "Advances in Polymer Science" (Ed): Cantow H.-J. Springer-Verlag, Berlín 1984
55. Georghiou P. E., Li Z., Ashram M. y Miller D. O., *J. Org. Chem.* 61, 3865 (1996)
56. Le Page Y., *J. Appl. Cryst.* 21, 983 (1988)
57. Wang J.-L., Leveiller F., Jacquemain D. Kjaer K., Als-Nielsen J., Lahav M. y Leiserowitz L. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 1192 (1994)