

Propiedades ópticas de materiales orgánicos;  
fotocromismo en compuestos tipo diariletenos y  
fotoluminiscencia en copolímeros modificados.

Tesis que presenta:

I. Q. José Alejandro Piedras Pérez.

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias  
(Química).

Asesores:

Dr. Keitaro Nakatani  
Laboratoire de Photophysique et photochimie de Supramoléculaires et  
Macromoléculaires.  
Ecole Normal Superior de Cachan (Francia).

Dr. Rubén Arroyo Murillo  
Departamento de Química  
Universidad Autónoma Metropolitana.

Abril de 2010.



## Agradecimientos

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios del departamento de química inorgánica en la Universidad Autónoma Metropolitana y en el Ecole Normale Supérieure de Cachan (Francia) con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT); institución pública que como cualquier otra subsiste de la contribución de los mexicanos; a todos ellos muchas gracias, y al CONACYT también.

Un agradecimiento especial es para el Dr. Keitaro Nakatani por aceptarme en su equipo de trabajo y compartir los conocimientos de los compuestos diariletanos; así mismo, al Dr. Ruben Arroyo, primer guía en el camino de la investigación.

A la Dra. Leticia Lomas y al Dr. José Luis Gázquez les expreso mi gratitud; son investigadores que transmiten sus conocimientos convirtiéndose en referentes para algunos estudiantes.

Finalmente, dedico éste trabajo a mami Eva y papi Che por su cariño y apoyo incondicional siempre; a mi esposa Jaky, uno de los motivos que impulsan mi vida, Andres y Emiliano son mis otros motivos y nuevos colaboradores; y a mis hermanas Dani y Adi por la confianza que me dan.



# Índice general

<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>2. Estado de la ciencia</b>	<b>3</b>
2.1. El fenómeno del fotocromismo. . . . .	3
2.2. Los polímeros de “cuarta generación”. . . . .	7
<b>3. Objetivos e hipótesis</b>	<b>13</b>
3.1. Objetivos. . . . .	13
3.2. Hipótesis. . . . .	15
3.2.1. Compuestos tipo diarileno. . . . .	15
3.2.2. Materiales poliméricos. . . . .	15
<b>4. Metodología</b>	<b>17</b>
<b>5. Estudio cuantitativo del cambio estructural de diarilenos inducido por luz</b>	<b>19</b>
5.1. Fotocromismo del compuesto 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-ilo)etano en solución. . . . .	19
5.1.1. Mediciones preliminares en absorción UV-vis y cálculos teóricos. . . . .	20
5.1.2. Determinación del coeficiente de absorción molar. . . . .	24

5.1.3.	Determinación del rendimiento cuántico del compuesto en solución. . . . .	31
5.2.	Fotocromismo del compuesto 1,2-bis(5'-etoxi-2-(2''-piridilo)tiazolilo)perfluorociclopenteno en estado sólido. . . . .	34
5.2.1.	caracterización de la muestra. . . . .	34
5.2.2.	Determinación del coeficiente de absorción molar. . . . .	35
5.2.3.	Determinación del rendimiento cuántico. . . . .	39
<b>6.</b>	<b>Síntesis y estudio cualitativo de luminiscencia; comparación del copolímero poli(estireno-co-vinilanilina) dopado con nitronaftalimidias.</b>	<b>41</b>
6.1.	Preparación de los materiales basados en poli(estireno-co-vinilanilina). . . . .	42
6.1.1.	Síntesis de las muestras: poliestireno, copolímero poli(estireno-co-vinilanilina) puro y dopado con 3 nitronaftalimida. . . . .	42
6.1.2.	Síntesis de copolímeros con variaciones en la relación molar del monómero vinilanilina. . . . .	43
6.1.3.	Síntesis del copolímero poli(estireno-co-vinilanilina) dopado con 4 nitronaftalimida. . . . .	44
6.2.	Mediciones de absorción UV-vis y luminiscencia; resultados experimentales. . . . .	45
6.2.1.	Selección de las bandas de absorción características de los espectros de absorción UV-vis en solución. . . . .	45
6.2.2.	Comparación cualitativa de los espectros de emisión. . . . .	48
<b>7.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>55</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>a</b>
	<b>A. Ley de Beer-Lambert</b>	<b>a</b>
	<b>B. Espectros de RMN (<sup>1</sup>H) de D1</b>	<b>c</b>

	v
<b>C. Lámpara Hamamatsu Hg/Xe</b>	<b>e</b>
<b>D. Protocolos experimentales</b>	<b>g</b>
D.1. Equipo utilizado en el estudio del fotocromismo de compuestos tipo diarileno. . . . .	g
D.2. Equipo y material empleado para la síntesis y análisis del material de poliestireno. . . . .	i
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>k</b>



# Índice de figuras

2.1.	principio del fenómeno del fotocromismo . . . . .	4
2.2.	cambios espectrales típicos de un sistema fotocromico . . . . .	5
2.3.	aplicaciones de compuestos fotocromicos . . . . .	5
2.4.	diagrama de la fotoexcitación de una molécula . . . . .	6
2.5.	representación del fotocromismo en compuestos diariletenos . . . . .	6
2.6.	mecanismo de reacción de adición . . . . .	8
2.7.	moléculas orgánicas empleadas comúnmente en la síntesis de varios materiales poliméricos . . . . .	10
3.1.	estructura de compuestos fotocromicos estudiados . . . . .	14
3.2.	estructura de los nuevos copolímeros sintetizados . . . . .	14
5.1.	espectro de absorción de D1 en $\text{CCl}_4$ . . . . .	20
5.2.	cambios espectrales de absorción de D1 bajo irradiación de luz a 405nm. . . . .	21
5.3.	protocolo establecido para realizar las mediciones de las tres técnicas de absorción; (a) UV-vis/IR y (b) UV-vis/RMN. . . . .	22
5.4.	cambios espectrales en IR (a) experimental de D1 en $\text{CCl}_4$ y (b) cálculos teóricos. . . . .	23
5.5.	modos de vibración de D1 en FA (a) $1225\text{ cm}^{-1}$ y (b) $1264\text{ cm}^{-1}$ ; en FC (c) $1254\text{ cm}^{-1}$ y (d) $1215\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	24
5.6.	cambios espectrales de D1 en solución ( $\text{CCl}_4$ ), (a) IR y (b) UV-vis. . . . .	25

5.7.	gráficas de correlación del compuesto D1 . . . . .	26
5.8.	coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) de D1; FA en línea continua y FC en línea interrumpida. . . . .	27
5.9.	cambios espectrales de D1 en solución en $\text{CCl}_4$ , (a) RMN y (b) UV-vis. . . . .	29
5.10.	gráfica de correlación; % <b>B</b> ( $B_{prom}$ ) contra absorbancia UV-vis a 512 nm. . . . .	30
5.11.	evolución de la absorbancia de D1 en $\text{CCl}_4$ irradiado con luz a 405 nm. . . . .	33
5.12.	protocolo establecido para las mediciones en estado sólido para el experimento de correlación UV-vis/IR. . . . .	35
5.13.	cambios espectrales de absorción de (a) IR y (b) UV-vis, de una muestra de D2 sobre un sustrato de KBr. . . . .	36
5.14.	cambios espectrales de IR experimentales y teóricos . . . . .	37
5.15.	modos de vibración de D2 en FA y FC. . . . .	38
5.16.	graficas de correlación de D2 . . . . .	39
5.17.	gráfica del coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) del compuesto D2 sobre un sustrato de KBr; FA en línea continua y FC en línea interrumpida. . . . .	40
6.1.	imágenes de los polímeros termoformados: (a) PSt, (b) PStV, (c) PStV3N y (d) PSt-3NAN. . . . .	43
6.2.	imágenes de los materiales PStV3N variando la relación molar del dopante; (a) 0.9 %, (b) 2.7 % y (c) 3.6 % de 3NAN respecto a la cantidad de St (100 %). . . . .	43
6.3.	imágenes del material termoformado: (a) PSt-3NAN Y (b) mismo material obtenido 15 días después. . . . .	44
6.4.	absortividad molar de los diferentes materiales sintetizados . . . . .	46
6.5.	espectros de absorción de la reacción de reducción del grupo $\text{NO}_2$ al $\text{NH}_2$ , ligado al monómero VAn de la cadena principal del poli(estireno-co-vinilanilina) . . . . .	48

6.6.	espectros de emisión de los primeros materiales sintetizados con un valor de $\lambda_{ex}$ a 300 nm. . . . .	49
6.7.	espectros de emisión de los primeros materiales sintetizados con un valor de $\lambda_{ex}$ a 345 nm. . . . .	50
6.8.	espectros de emisión del material PStV4N excitado a 300 nm (línea negra) y a 345 nm (línea roja). . . . .	51
6.9.	espectros de emisión de copolímeros modificados que presentan variaciones en su relación molar ( $\lambda_{ex}$ a 300 nm). . . . .	52
6.10.	espectros de emisión de copolímeros modificados que presentan variaciones en su relación molar a una $\lambda_{ex}$ de 345 nm. . . . .	53
A.1.	dibujo esquemático de materia absorbente de concentración $c$ y trayectoria óptica $l$ . . . . .	a
B.1.	espectros de RMN de $^1\text{H}$ . . . . .	c
C.1.	espectro de absorción de la lámpara Hamamatsu mostrando sus líneas principales. . . . .	e
D.1.	Imágenes del compuesto D2 depositadas sobre un sustrato de Kbr; (a) tamaño de 20 $\mu\text{m}$ y (b) de 5 $\mu\text{m}$ . . . . .	i



# Índice de cuadros

5.1.	coeficientes de absorción molar ( $\varepsilon$ ) de D1 en $\text{CCl}_4$ de varios picos característicos. . . . .	21
5.2.	valores de $\varepsilon$ de las principales bandas de absorción UV-vis de D1 en FA y FC en $\text{CCl}_4$ . . . . .	28
5.3.	valores de las integrales para las bandas etiquetadas como b1, b2 y b3 de la Figura 5.9 (c); porcentaje del compuesto D1 en FC ( $\%B_{1t}$ , $\%B_{2t}$ ) y su valor promedio ( $B_{prom}$ ). . . . .	31
5.4.	valores del coeficiente molar ( $\varepsilon$ ) de las principales bandas en FA y FC de D1. Datos para la FC fueron obtenidos mediante correlación de RMN contra UV-vis. . . . .	31
5.5.	valores del coeficiente molar ( $\varepsilon$ ) de las principales bandas en FC de D1 de ambas correlaciones y <i>via</i> experimental. . . . .	32
5.6.	valores del rendimiento cuántico para la reacción $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ . . . . .	33
5.7.	valores característicos del coeficiente de absorción molar del compuesto D2 en FA y FC. . . . .	39
6.1.	relaciones molares de los materiales sintetizados en masa. . . . .	42
6.2.	pesos moleculares de polímeros y copolímeros . . . . .	45
6.3.	valores de longitud de onda de la banda característica de emisión del PSt, PStV y PStV3N a diferentes valores de longitud de onda de excitación. . . . .	50
D.1.	cantidades utilizadas en la preparación de los tres primeros materiales mediante polimerización en masa. . . . .	j



# Capítulo 1

## Antecedentes

Las propiedades eléctricas en los materiales ha cobrado importancia en la industria, uno de sus logros ha sido desarrollar dispositivos cada vez más pequeños en los cuales van incrementando su funcionalidad, ahorro de energía y/o velocidad de respuesta a estímulos. Aparatos eléctricos o electrónicos cada vez más pequeños reflejan ganancia en espacio y energía; en la actualidad es común ver dispositivos de almacenamiento de información fotosensibles, obleas de celdas solares o pantallas delgadas.

El contexto de este trabajo de investigación utiliza a la luz como factor externo para estimular a un material y obtener como respuesta:

- el cambio en su estructura (fotortransformación) o;
- una emisión fotoluminiscente,

La fototransformación de una estructura se ha observado en los compuestos orgánicos fotocromáticos tipo *diariletenos* que fueron descubiertos al final de la década de 1980; y una aplicación potencial es la fabricación de materiales de almacenamiento de información, también son utilizados como agentes dopantes hospedados en un sólido con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de la matriz sólida.

El estudio de los materiales poliméricos dopados genera varias líneas de investigación; hasta antes de los 1970 estos materiales eran clasificados como aislantes, sin embargo, el hecho que generó una nueva y atractiva atención

fue la obtención de un polímero conductor al ser dopado. Uno de los intereses es sintetizar materiales plásticos que se caractericen por usar la corriente eléctrica como estímulo y obtener como respuesta principal la emisión de fotones; las aplicaciones derivadas de estos trabajos son los dispositivos diodos emisores de luz poliméricos (conocidos como PLED's por sus siglas en inglés) o pantallas delgadas, entre otros.

El ahorro de energía es otro factor importante que consideran algunos científicos como parte de la búsqueda y síntesis de nuevos materiales.

El enfoque, grosso modo, de este trabajo fue sobre un método novedoso para obtener el rendimiento cuántico de dos materiales tipo diarileno; e investigar las propiedades luminiscentes de un nuevo copolímero de poliestireno dopado. El escrito se divide principalmente en tres partes:

1. se da un panorama de los compuestos diarileno y los materiales poliméricos en el capítulo 2 con el fin de saber su estado actual y determinar los objetivos que se enuncian en el capítulo 3;
2. el capítulo 4 plantea la metodología del trabajo; y los capítulos 5 y 6 corresponden al desarrollo experimental y los resultados, cabe mencionar que las descripciones experimentales y las condiciones de las síntesis de los materiales se presentan con detalle en el Apéndice D;
3. última parte, se presentan las conclusiones de la investigación y solo para el caso de los polímeros se dan las perspectivas, capítulo 7,

finalmente, el escrito se cierra con apéndices y las referencias bibliográficas.

# Capítulo 2

## Estado de la ciencia

### 2.1. El fenómeno del fotocromismo.

Las primeras evidencias del fotocromismo fueron descubiertas en la primera mitad del siglo XIX. En 1867, Fritzsche [1] observó el blanqueamiento de una solución naranja de tetraceno durante el día y su regeneración por la noche. Otra observación fue reportada por ter Mer [2] en 1876, así mismo por Phipson y Oor [3,4] en 1881. Markwald [5] trabajó con varios compuestos orgánicos y fue el primero en reconocer el fenómeno, al cual llamó fototropía. En el periodo que comprende de 1940 a 1960 el grupo liderado por Y. Hishberg y E. Fisher [6,7] contribuyeron a un progreso significativo en el estudio de los compuestos que presentaban un sorprendente cambio de color al ser irradiados con dos diferentes tipos de luz; en 1950 Fisher propuso el término fotocromismo para describir el fenómeno.

Al inicio, el fotocromismo fue asociado a un proceso fotoquímico inducido mediante luz visible, el cual resulta en un cambio notorio de color. Hoy se sabe que el fenómeno no se limita al espectro electromagnético en la región del visible y que el fotocromismo es: “*una transformación inducida, en una o ambas direcciones, por absorción de radiación electromagnética entre dos conformaciones **A** y **B**, teniendo diferentes espectros de absorción*” [8].

El cambio espectral típico de un sistema fotocromático **A-B** está representado en la Figura 2.2. Cuando una solución de **A** es irradiada con luz UV, iniciando al tiempo  $t_1$ , se crea el compuesto **B**. La concentración de **B**

alcanza un máximo, entonces se dice que el sistema llegó en un estado fotoestacionario. Si la irradiación es interrumpida al tiempo  $t_2$  puede suceder que:

- **B** regresa a **A** por medio de una reacción térmica (fotocromo tipo T) o;
- puede permanecer estable, a excepción de que la molécula sea irradiada en una banda de absorción de **B** (generalmente en la región visible), fotocromo tipo P;

dependen de la molécula fotocromica (Figura 2.1).

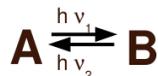


Figura 2.1: principio del fenómeno del fotocromismo. Para algunos compuestos fotocromicos llamados de tipo T la reacción  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$  puede ocurrir bajo la obscuridad. Para compuestos fotocromicos de tipo P, la reacción  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$  necesita de luz visible para llevarse a cabo.

Los cambios espectrales de absorción, en una muestra irradiada con luz, no son los únicos que presentan diferencias (Figura 2.2); la fluorescencia [9–12], el índice de refracción [13,14] o las propiedades magnéticas [15] pueden también no ser iguales y en algunos casos modificar su forma en sólidos de monocristales [16,17].

El fenómeno del fotocromismo puede ser aprovechado en la elaboración de materiales llamados de fotorespuesta. Las reacciones fotoquímicas dan la capacidad a los materiales fotocromicos de funcionar como interruptores a nivel molecular; algunas aplicaciones ya son un hecho y otras se encuentran en desarrollo, por ejemplo: micas para lentes, vidrios, estampados en telas y memorias ópticas (Figura 2.3). En la naturaleza existen moléculas fotocromicas, proteínas, que también son consideradas para elaborar memorias ópticas [18].

Una forma de excitar moléculas en una muestra se presenta cuando éstas absorben luz. La absorción de una especie determinada es caracterizada mediante su coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ); y la absorbancia de una muestra

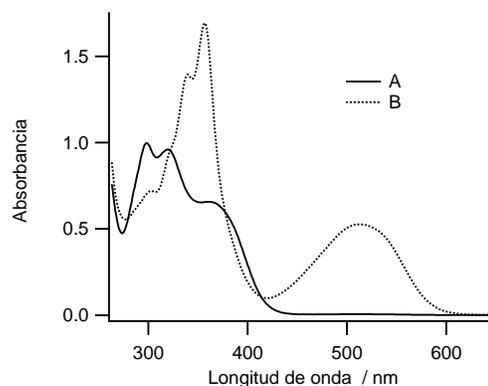


Figura 2.2: cambios espectrales típicos de absorción en UV-vis en un sistema fotocromico, molécula con conformaciones **A** y **B**.

ligada a la fracción de luz absorbida está dada por la ley de Beer-Lambert (ver Apéndice A). El proceso de desactivación de una molécula, la cual alcanza un estado excitado, puede ser de varias formas; y los productos de la reacción fotoquímica pueden ser más de uno (Figura 2.4).



Figura 2.3: aplicaciones diversas a compuestos fotocromicos como son: estampados en telas, materiales para almacenamiento de información, lentes, entre otros.

En la interpretación del comportamiento de un sistema fotocromico existe el concepto de rendimiento cuántico, ( $\phi$ ) que representa: la fracción de las moléculas que absorben la radiación y llevan a cabo eficientemente la reacción fotocromica.

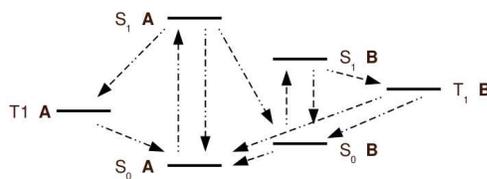


Figura 2.4: fotoexcitación de una molécula y sus posibles consecuencias.

Existen varias familias de compuestos fotocromicos orgánicos, de entre los cuales estan los diariletanos, sintetizados por el Dr. Irie en 1988 [19], su estructura contienen un sistema electrónico  $4+2\pi$ ; experimentan eficientemente una reacción fotoinducida conrotatoria de cierre de anillo de acuerdo a las reglas de Woodward-Hoffman [20].

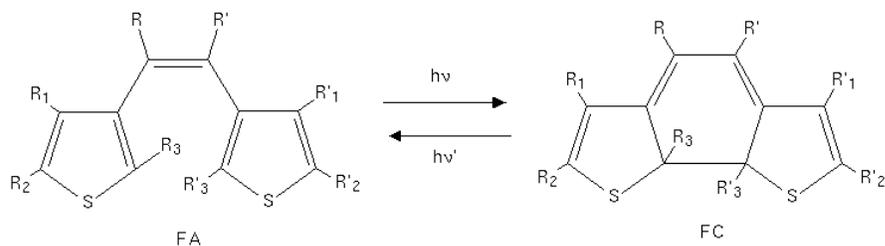


Figura 2.5: representación del fotocromismo de un compuesto tipo diariletano en forma abierta (FA) y en forma cerrada (FC).

La estabilidad de la molécula en su forma cerrada (FC, Figura 2.5) es alta cuando los anillos son tiofenos en comparación a los pirroles y furanos [21]; y varios diariletanos pertenecen a los fotocromos tipo P.

Una meta de algunos investigadores es obtener un material fotocromico tipo diariletano con:

- estructura fotosensible,
- respuesta rápida (alrededor de picosegundos) [21];
- térmicamente estable, es decir, que un cambio de temperatura en el ambiente no transforme la estructura de sus formas (FA y FC);

la degradación y la resistencia a la fatiga son otras propiedades que al inicio de los trabajos de éstos materiales representaban una dificultad en sus aplicaciones que actualmente ya se superaron.

La energía luminosa también se puede transformar en energía mecánica; Yu y col. [22] reportaron la elaboración de películas delgadas de polímero a la cual le incorporaron moléculas sensibles a la luz (en una relación 9:1) y la respuesta al estímulo de luz polarizada es un doble suave de la película que puede ser en cualquier dirección. En este trabajo se utiliza un polímero como matriz sólida que hospeda a una molécula con propiedades ópticas; materiales que son conocidos como “*los polímeros de cuarta generación*”.

## 2.2. Los polímeros de “*cuarta generación*”.

Actualmente el contacto con los polímeros es normal, forman parte de utensilios ordinarios o como pieza en algún dispositivo electrónico. La palabra polímero se ha empleado desde 1866 al ser mencionada por Berthelot [24] en sus trabajos con hidrocarburos. Sin embargo, el concepto actual de cadena polimérica apareció en un trabajo de Staudinger [25], quien es considerado por algunos científicos como el padre de la ciencia de las macromoléculas. Cabe mencionar, que algunos científicos usan los términos polímero y macromolécula de manera indistinta, otros prefieren emplearlo para compuestos de origen biológico. La definición más común y generalmente aceptada para un polímero es: “*un sistema constituido por un gran número de unidades que se repiten a lo largo de su estructura llamadas comunmente monómeros*”. Contribuciones significativas, contemporáneas a Staudinger en la década de 1950, fueron realizadas por Ziegler, Natta, Flory, entre otros, a los tres personajes les otorgaron el premio Nobel, los dos primeros lo compartieron en un mismo año, 1963. La consolidación de estos materiales en la industria fue en la década de 1940 al ser capaces de sustituir a los metales y cerámicos. Desde entonces su tecnología ha mejorado.

La unión de los monómeros, con el fin de construir las cadenas de polímeros, puede realizarse por los mecanismos de adición o condensación. El primer mecanismo se lleva a cabo mediante la adición de un iniciador (puede ser un radical o un grupo iónico), el cual atrae uno de los electrones de un doble enlace del monómero, dejando libre al otro electrón que se fija a otra molécula de monómero mediante el mismo procedimiento, originándose así el

crecimiento de la cadena (Figura 2.6). El mecanismo de condensación produce una reacción entre los grupos funcionales presentes, eliminándose una molécula pequeña (generalmente agua), formando un dímero, a continuación las moléculas de éste vuelven a reaccionar en la misma forma resultando una cadena de cuatro unidades y así sucesivamente.

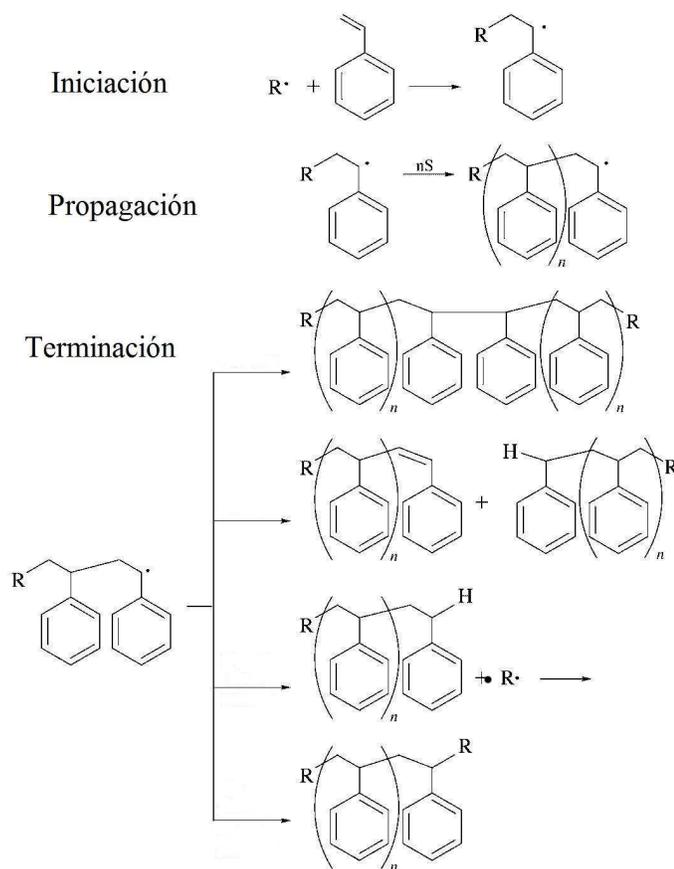


Figura 2.6: mecanismo de adición, ejemplo de la polimerización del estireno (St).

Los dos mecanismos expuestos anteriormente se pueden llevar a la práctica mediante:

- polimerización en masa;
- polimerización en suspensión;
- polimerización en emulsión;
- polimerización en solución,

cada una de estas técnicas presenta desventajas y ventajas al compararse entre ellas. La principal ventaja de la polimerización en masa reside en la obtención de polímeros ópticamente limpios; esto es un hecho relevante en la fabricación de materiales fotónicos ya que presentan una buena transparencia y transmitancia también.

A partir de 1990, a raíz de la primera síntesis de un diodo emisor de luz polimérico [26], los polímeros generaron grandes expectativas en la industria electrónica. Un polímero puede ser una matriz sólida capaz de albergar impurezas (dopante) e inmovilizarlas. En 1976 el poliacetileno dopado con yodo sintetizado por Hideki Shirakawa y col. [27], presentó una conductividad mayor en varios órdenes de magnitud en comparación al polímero puro; en el año 2000 ellos recibieron el premio Nobel en Química por trabajos de investigación sobre éste tópico, naciendo así, el campo multidisciplinario conocido como metales sintéticos [28]. El descubrimiento marcó lo que ha sido descrito como “*materiales poliméricos de cuarta generación*” desarrollando el campo de los polímeros electrónicos y fotónicos. El dopaje en un material trae cambios notables en sus propiedades magnéticas [29], ópticas y electrónicas [30]; entre otras. Los polímeros más representativos en la síntesis de materiales debido a un sistema conjugado de enlaces en su cadena principal son: polivinilcarbazol (PVK), *trans*-poliacetileno, politiofeno, poli(*p*-fenileno), polianilina (PANI), co-(*p*-fenileno-vinileno) (PPV).

Hay varias publicaciones de polímeros y copolímeros (puros y dopados) [31–38], en la mayoría se buscan nuevos materiales o la mejora de sus propiedades; las aplicaciones son diversas, en la electrónica, biología, biomédica, medicina, entre otras [30, 39].

Por otra parte, la familia de compuestos orgánicos de naftalimidias y perilenos son moléculas consideradas generalmente como dopantes que presentan

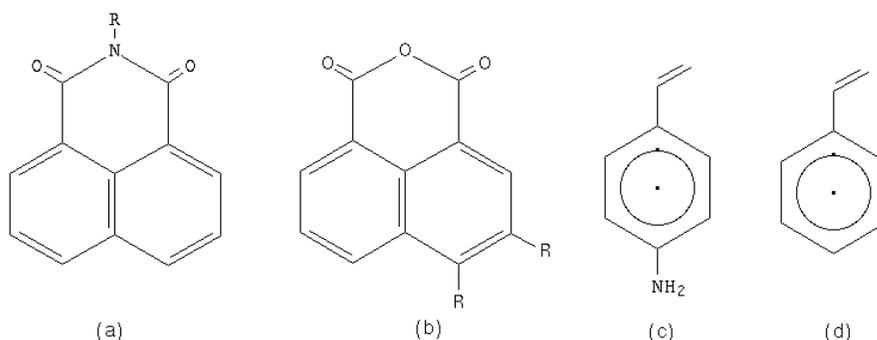


Figura 2.7: moléculas orgánicas utilizadas en materiales poliméricos, (a) naftalimidias, para  $R = \text{OCH}_3$  se tiene la alcoxinaftalimida; (b) para  $R = \text{NO}_2$  y  $R = \text{H}$  se tiene el 4-nitro-1,8-anhídrido naftálico (4-NAN), para  $R = \text{H}$  y  $R = \text{NO}_2$  se tiene el 3-nitro-1,8-anhídrido naftálico (3-NAN); (c) vinilanilina (VAn) y (d) monomero de estireno (St).

propiedades ópticas. Las naftalimidias son utilizadas como agentes abrillantadores fluorescentes en la industria textil y del papel, la alcoxinaftalimida es actualmente empleada en la industria de los plásticos (Figura 2.7 (a)).

Los investigadores Tian y col. [46, (a)] encontraron que el color de la 1,8-naftalimida depende de la presencia de un grupo electrodonador en la posición 4 del anillo naftálico; en cambio, al sustituir al grupo electrodonador por un electroattractor (e. g. un grupo  $\text{NO}_2$ ) la fluorescencia del compuesto derivado de la naftalimida disminuye.

El poliestireno (Pst) presenta una transparencia alta en comparación con otros, lo cual lo hace un candidato como matriz sólida para albergar impurezas y obtener materiales para aplicaciones fotónicas. Además, la tecnología para la generación de muestras de polímeros, en general, ha resultado sencilla (maquinado fácil) [45].

Así, el escrito pretende contribuir, por una parte, sobre la determinación de valores de coeficientes de absorción molar y de rendimiento cuántico mediante correlaciones de dos técnicas espectroscópicas; por otra, sintetizar un nuevo copolímero dopado e investigar la influencia del dopante en las propiedades luminiscentes; el planteamiento de los objetivos se trata en el siguiente capítulo.

Entonces, la aportación de este trabajo en los diariletos es la asociación

de dos técnicas espectroscópicas que auxilien en la construcción de gráficas de correlación con el fin de obtener su rendimiento cuántico. La contribución del trabajo en materiales poliméricos es la síntesis de dos nuevos materiales; e investigar las propiedades luminiscentes.



# Capítulo 3

## Objetivos e hipótesis

### 3.1. Objetivos.

De manera general, el trabajo se enfoca sobre la investigación de dos tipos de materiales:

1. compuestos fotocromicos tipo diariletano,
2. copolímeros dopados con naftalimidias,

Los principales objetivos de este trabajo son:

1. obtener el rendimiento cuántico, mediante un método novedoso que correlaciona dos técnicas espectroscópicas, para los diariletanos:
  - 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-il)etano (D1);
  - 1,2-bis(5-etoxi-2-(2-piridil)thiazolil)perfluorociclopenteno (D2).

Las estructuras de los compuestos fotocromicos D1 y D2 se muestran en la Figura 3.1.

2. sintetizar el poli-(estireno-co-vinilanilina) (PStV), dopado con el grupo colgante nitro-anhídrido 1,8-naftálico y analizar sus propiedades luminiscentes; de manera específica los polímeros sintetizados fueron dos:

- el copolímero PStV dopado con 3-nitro-anhídrido 1,8-naftálico (PStV3N) y,
- el PStV dopado con 4-nitro-anhídrido 1,8-naftálico (PStV4N);

sus estructuras se muestran en la Figura 3.2.

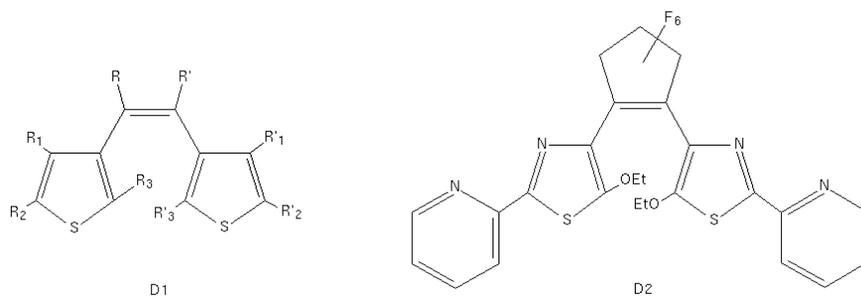


Figura 3.1: moléculas a estudiar en forma abierta; 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-il)etano y 1,2-bis(5-etoxi-2-(2-piridil)thiazolil)perfluorociclopenteno (D1 y D2 respectivamente).

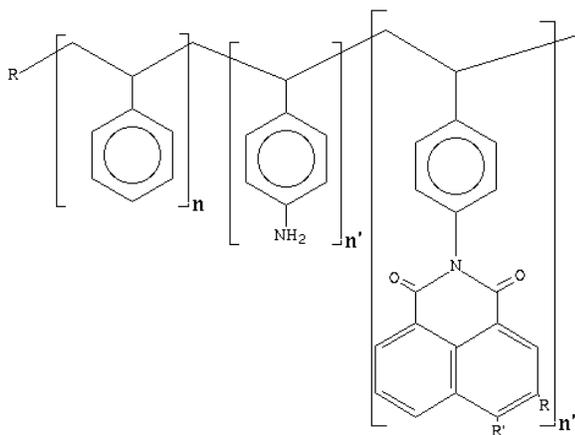


Figura 3.2: copolímero poli-(estireno-co-vinilanilina) dopado con el grupo colgante 4 nitro-anhídrido 1,8-naftálico para  $R=H$  y  $R'=NO_2$ ; o 3 nitro-anhídrido 1,8-naftálico para  $R=NO_2$  y  $R'=H$ .

## 3.2. Hipótesis.

### 3.2.1. Compuestos tipo diariletano.

La obtención de los rendimientos cuánticos, hasta ahora puede ser por el método de Fisher que requiere de irradiar la muestra a dos longitudes de onda diferentes y de cálculos engorrosos, o bien, la separación del isómero en FC *via* cromatografía para posteriormente obtener su espectro de absorción y finalmente con los datos de los coeficientes de absorción molar ( $\varepsilon$ ) característicos calcular el rendimiento cuántico; cabe mencionar que ya se cuentan con los datos de  $\varepsilon$  *via* experimental para el compuesto D1 en solución, sin embargo, hasta ahora no están disponibles en la literatura.

La hipótesis sobre el compuesto fotocromático D1 se planteó de la siguiente forma:

- no existe diferencia significativa entre los valores de  $\varepsilon$  obtenidos mediante el método de correlación propuesto y la *via* experimental (separación por cromatografía)

### 3.2.2. Materiales poliméricos.

En cuanto a los materiales poliméricos, cabe mencionar un hecho importante sobre la posición de un sustituyente en un compuesto aromático que se está considerando, es el efecto de resonancia de toda la estructura del grupo colgante. Dependiendo de la posición del sustituyente se puede tener un efecto favorable o desfavorable en sus propiedades luminiscentes. El efecto de resonancia involucra estructuras híbridas, de la molécula bajo estudio, cada una con una densidad electrónica particular; entonces, suponemos que existen al menos dos estructuras que muestren efectos de luminiscencia contrarios en función de la posición de un electrodonador enlazado al doble anillo naftálico.

- si el grupo nitro del grupo colgante, cambia de una posición 3 a una posición 4 (Figura 3.2), entonces, se espera que la emisión de luz del material se vea favorecida;



# Capítulo 4

## Metodología

### Polimerización en masa.

La polimerización vía radicales libres es uno de los métodos importantes y ampliamente usados en la síntesis de polímeros. La mayoría de los monómeros que tienen un enlace C=C en sus estructura pueden ser homopolimerizados o copolimerizados. Los monómeros PSt y VAn son casos donde se presenta el grupo vinilo y son los monómeros elegidos para sintetizar el nuevo copolímero (Figura 2.7 (c) PSt y (d) VAn). El proceso de polimerización esta representado esquemáticamente en la Figura 2.6, donde se observa que el proceso consta de tres etapas:

*i) iniciación.* Esta etapa consiste de dos paso:

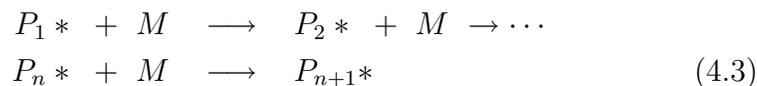
1. la generación de radicales ( $R^*$ ),



2. la reacción del monómero ( $M$ ) con un radical,

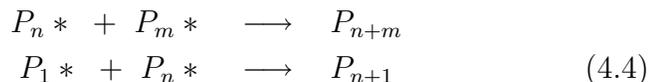


*ii) propagación.* Ocurre por la adición repetitiva de un monómero a la molécula activada ( $P_n$ ) que va creciendo,

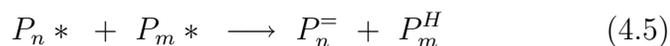


**iii) terminación.** El proceso puede terminar de tres maneras:

1. acoplamiento de radicales;



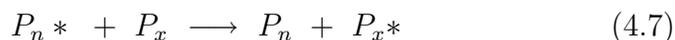
2. desprotonación de dos radicales se da cuando un radical, en crecimiento abstrae un protón  $\beta$  de otro radical, quedando una cadena con una terminación saturada ( $P_m^H$ ) y la otra cadena con terminación insaturada ( $P_n^-$ );



3. transferencia, entre un polímero en crecimiento y un monómero,



sin embargo la transferencia también se puede dar entre dos polímeros donde uno de estos es el que esta creciendo,



El compuesto elegido como iniciador fue el 2,2-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) para llevar a cabo la polimerización en masa.

La polimerización en masa se lleva acabo en un monómero líquido o gaseoso en ausencia de cualquier tipo de diluyente y el polímero podría ser o no ser soluble en el monómero. La reacción puede ser en fase homogénea o heterogénea (e.g. la presencia de algún catalizador en estado sólido). Cabe recordar que la ventaja principal reside en la obtención de polímeros ópticamente limpios.

# Capítulo 5

## Estudio cuantitativo del cambio estructural de diariletanos inducido por luz

El presente capítulo trata sobre el estudio fotocromico de los compuestos diariletanos; cabe aclarar que para un diariletano de forma **A** (o especie **A**) y forma **B** (o especie **B**) también les llamaremos forma abierta (FA) y forma cerrada (FC) respectivamente; y se recuerda que los detalles experimentales se pueden consultar en el Apéndice D.

### 5.1. Fotocromismo del compuesto 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-ilo)etano en solución.

El compuesto 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-ilo)etano se etiquetó como D1, su estudio en solución fue un ensayo con el fin de establecer un protocolo experimental para el compuesto 1,2-bis(5'-etoxi-2-(2''-piridilo)tiazolilo)perfluorociclopenteno, etiquetado como D2 (compuesto de interés). D1 se considera históricamente como uno de los primeros compuestos fotocromicos sintetizados por Irie y col. [19, 23].

Nuestro trabajo realizó una correlación IR/UV-vis de la cual se obtuvo el

coeficiente de absorción molar de la forma cerrada; después una correlación UV-vis/RMN para comparar los resultados. Un estudio que correlaciona las técnicas de absorción UV-vis y RMN ya ha sido realizado por Irie y col. [19], el resultado fue un porcentaje de transformación de la forma abierta a la cerrada de 60 %. Las concentraciones de las muestras en las mediciones espectroscópicas fueron problemas enfrentados, ya que el orden de magnitud de la concentración es diferente en cada técnica; el protocolo es descrito en la sección 5.1.1 (Figura 5.3). D1 es soluble en tetracloro carbono ( $\text{CCl}_4$ ), solvente transparente en el intervalo de interés, de 700 a  $1700\text{ cm}^{-1}$  el cual será utilizado en todo el estudio en solución.

### 5.1.1. Mediciones preliminares en absorción UV-vis y cálculos teóricos.

#### Irradiación a 546 nm; espectro UV-vis en forma abierta.

Una solución de D1 ( $1.21 \times 10^{-4}\text{ M}$ ) se irradió durante 10 min, manteniendo una agitación moderada, con luz visible (546 nm).

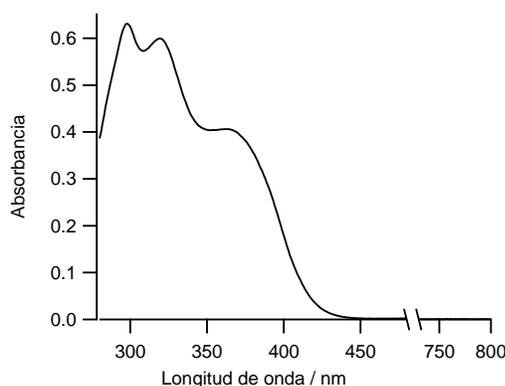


Figura 5.1: espectro de absorción de D1 en  $\text{CCl}_4$  ( $0.8 \times 10^{-4}\text{ M}$ ).

La Figura 5.1 muestra el espectro de absorción de D1 en  $\text{CCl}_4$ ; se observan tres bandas significativas en la región UV a 298, 319 y 363 nm y ninguna señal en la región visible. Los valores del coeficiente de absorción molar de las principales bandas se determinaron de varias soluciones a diferentes concentraciones con la ayuda de la Ley de Beer-Lambert (Tabla 5.1).

Tabla 5.1: coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ) de D1 en  $\text{CCl}_4$  de varios picos característicos.

Compuesto	$\lambda_{max}$ / nm	$\epsilon$ / $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$
D1 en FA	298	7910
	319	7519
	363	5049

### Irradiación a 405 nm.

De entre las varias señales que emite la fuente (ver Apéndice C) se eligieron dos intensas para inducir la fotorreacción, 366 y 405 nm. La irradiación a 405 nm ( $1.17 \times 10^{-2} \text{ W cm}^{-2}$ ) de una solución de D1 ( $0.94 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 3 mL) con agitación moderada se realizó a intervalos de tiempo determinados hasta acumular 110 s. Como se esperaba, D1 presentó un cambio de color, en la Figura 5.2 se muestran los cambios espectrales en UV-vis y aparentemente una sola especie es formada, lo que corresponde a lo reportado en la literatura [19].

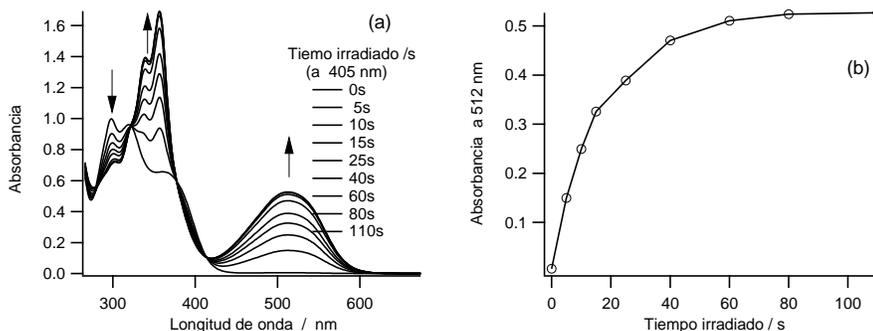


Figura 5.2: (a) cambios espectrales de absorción de D1 en solución ( $0.939 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{CCl}_4$ ), irradiación a 405 nm; (b) evolución de la absorbancia del pico absorción a 512 nm.

Cabe mencionar que la fuente emite otro haz intenso a 366 nm; los resultados muestran el traslape de dos bandas en la región visible, mientras que al irradiar a 405 nm crece una sola banda que caracteriza al isómero **A**.

Los cambios espectrales observados al irradiar con 366 nm quedan fuera de nuestros objetivos.

### Protocolo para las técnicas de absorción UV-vis, IR y RMN.

Una tarea importante fue el determinar las concentraciones óptimas y las condiciones de trayectoria óptica en las muestras para el estudio de absorción UV-vis, IR y RMN de  $^1\text{H}$ .

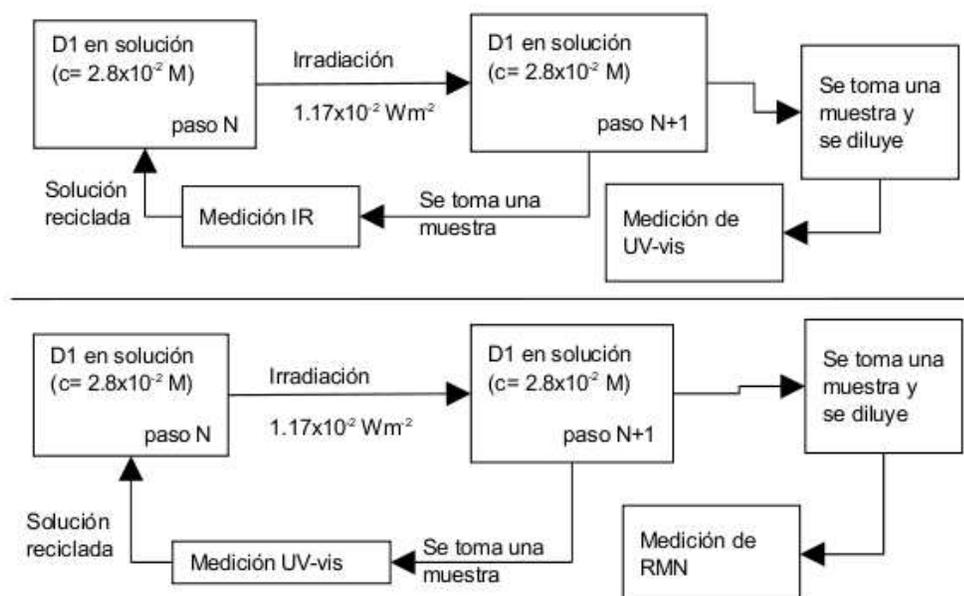


Figura 5.3: protocolo establecido para realizar las mediciones de las tres técnicas de absorción; (a) UV-vis/IR y (b) UV-vis/RMN.

La concentración típica necesaria para la RMN de  $^1\text{H}$  es de  $\approx 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; por otra parte, la concentración óptima para el espectro de absorción UV-vis es de  $\approx 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; y las concentraciones típicas para realizar mediciones de IR son normalmente de  $\approx 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Tomando en cuenta lo anterior, fue necesario establecer un protocolo preciso para realizar todas las mediciones bajo condiciones aceptables de irradiación tomando en cuenta las tres técnicas. La Figura 5.3) muestra los pasos que se siguieron para llevar a cabo las mediciones entre las diferentes técnicas.

### Cálculos teóricos del espectro de absorción IR.

Los cálculos teóricos de absorción IR que acompañan al estudio de D1 se realizaron con el fin de identificar en su análogo experimental bandas candidatas a la correlación y también los modos de vibración.

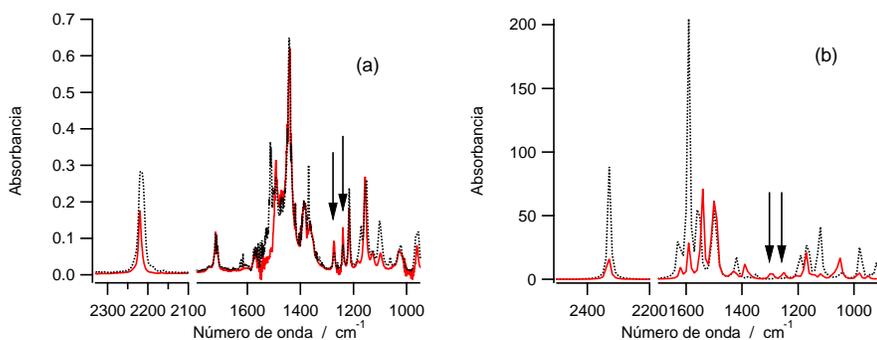


Figura 5.4: cambios espectrales en IR (a) experimental de D1 en  $\text{CCl}_4$  y (b) cálculos teóricos.

Los cálculos, de D1 en FA y FC, se realizaron con el paquete de Gaussian 98 mediante el método de Hartree Fock utilizando una base 6-31G (Figura 5.4 (b)). Los espectros IR resultantes fueron multiplicados por un factor de 0.98. El espectro teórico de FA en la región de  $1200$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  muestra dos bandas, las cuales no están presentes en el espectro de FC. La forma de los espectros calculados corresponden con los datos experimentales de manera aceptable (Figura 5.4 (a)).

Los cálculos dan a conocer los modos de vibración para las principales bandas de los espectros teóricos de IR (Figura 5.5).

Dos bandas a  $1225$  y  $1264\text{ cm}^{-1}$  en el espectro teórico en FA tienen el modo de vibración de torsión en los dos anillos de tiofeno, lo cual produce una tensión en los enlaces que unen al anillo con los grupos metilo, así como también, el mismo modo de vibración entre los carbonos centrales del sistema dieno conjugado. La diferencia entre las dos bandas es que la primera tiene una tensión simétrica entre los carbonos centrales del dieno conjugado, mientras que la segunda muestra el modo de vibración asimétrico en éstos mismos carbonos. Por otra parte, el espectro teórico en FC aparentemente no presenta bandas alrededor de  $1225$  y  $1264\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo dos bandas

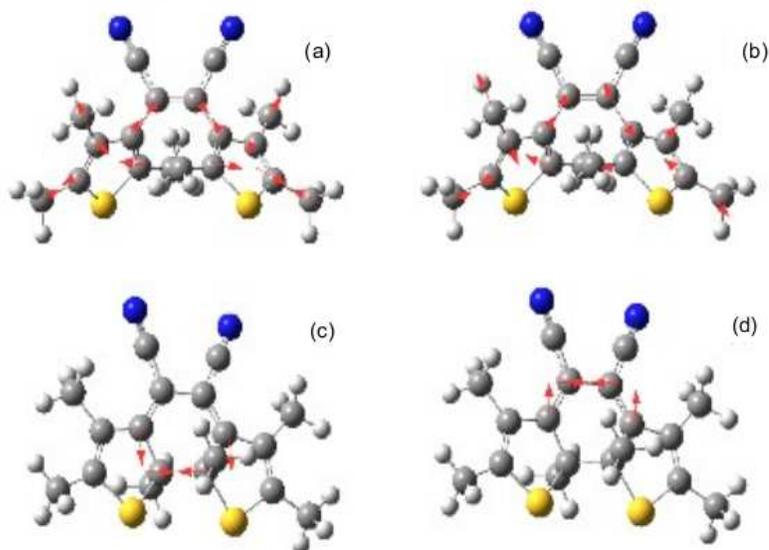


Figura 5.5: modos de vibración de D1 en FA (a)  $1225\text{ cm}^{-1}$  y (b)  $1264\text{ cm}^{-1}$ ; en FC (c)  $1254\text{ cm}^{-1}$  y (d)  $1215\text{ cm}^{-1}$ .

a  $1254$  y  $1215\text{ cm}^{-1}$  de mucho menor intensidad que las anteriores, tienen un modo de vibración de tensión del nuevo enlace que forma al anillo central y también la tensión de los carbonos centrales en el nuevo sistema dieno conjugado. Las bandas en FA a  $1225$  y  $1264\text{ cm}^{-1}$ , en teoría son las candidatas para emplearse en la correlación y comparando con su espectro análogo experimental deben corresponder a las bandas a  $1240$  y  $1273\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.2. Determinación del coeficiente de absorción molar.

En general, gran parte de los compuestos diariletanos en FC se caracterizan por una nueva banda, en el espectro de absorción UV-vis, en la región del visible al ser irradiados con luz UV. Para este caso, la nueva banda se correlacionó con otra que se eligió de los cambios espectrales en IR. La elección de la banda en IR, debe tomar en cuenta su decrecimiento mientras la fotorreacción se está llevando a cabo.

**Correlación entre las espectroscopías de absorción UV-vis e IR.**

El punto esencial en la correlación es el efectuar las mediciones en IR y UV-vis de una misma muestra irradiada, con lo cual se garantiza que las muestras medidas en cada técnica se encontraron bajo las mismas condiciones.

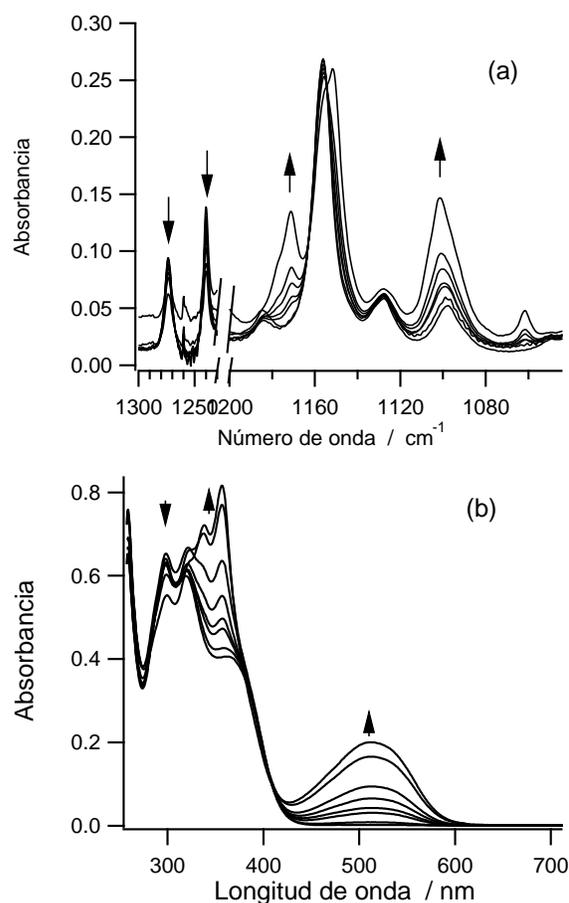


Figura 5.6: cambios espectrales de D1 en solución (CCl<sub>4</sub>), (a) IR y (b) UV-vis.

Una solución de D1 (3 mL,  $3.0 \times 10^{-2}$  M) con agitación moderada se irradió a 405 nm (irradiación:  $1.17 \times 10^{-2}$  W cm<sup>2</sup>) a tiempos determinados. En cada tiempo se tomaron dos muestras, una fue diluida ( $0.8 \times 10^{-4}$  M) para medir su absorción UV-vis; la otra se utilizó para tomar su espectro de ab-

sorción IR (muestra sin dilución alguna), tal como lo muestra la Figura 5.3.

Los resultados de los cambios espectrales en IR (Figura 5.6 (a)) muestran la evolución de las bandas en la región entre los  $1050$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Dos señales a  $1240$  y  $1273\text{ cm}^{-1}$ , que decrecen, son candidatas para construir una curva de correlación IR/UV-vis.

De manera paralela, a las mediciones IR, se registraron espectros de absorción de D1 en UV-vis en cada tiempo dado. El último espectro de la Figura 5.6 (b) indica que la reacción ha alcanzado su estado fotoestacionario caracterizado por cuatro bandas, a  $301$ ,  $338$ ,  $357$  y  $512\text{ nm}$ . La banda a  $512\text{ nm}$ , en la región del visible, se eligió para correlacionarla con las bandas del los espectros en IR antes mencionadas.

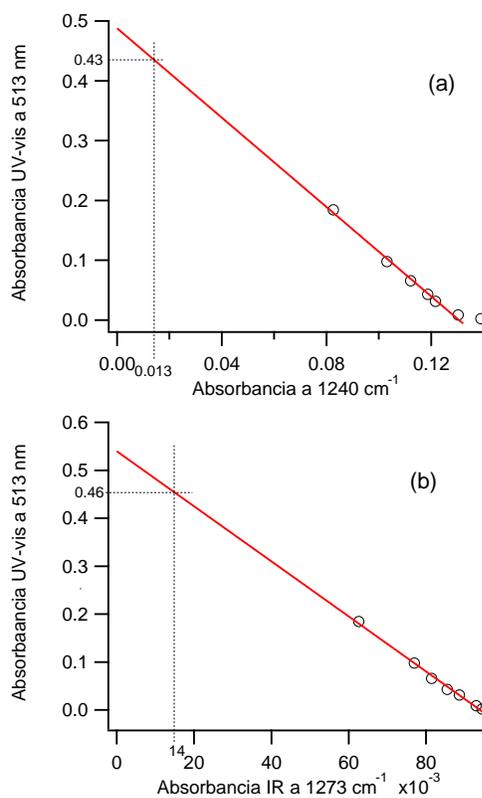


Figura 5.7: gráficas de correlación, absorción IR a (a)  $1240\text{ cm}^{-1}$  y (b)  $1273\text{ cm}^{-1}$ ; ambas contra absorbancia UV-vis a  $513\text{ nm}$  ( $\lambda_{max}$ ) para cada tiempo dado.

La Figura 5.7 muestra las gráficas de correlación, así como su ajuste lineal, el mejor se observa para la banda de  $1273 \text{ cm}^{-1}$ . El ajuste lineal fue extrapolado hasta 0.014 u. a. (valor de la línea base en los espectros IR) del eje de absorbancia IR, el valor que le corresponde en el eje de la absorbancia UV-vis es de 0.46, resultado para el caso en que el compuesto **B** estaría al 100 % (i. e. el diarileteno estaría totalmente en FC).

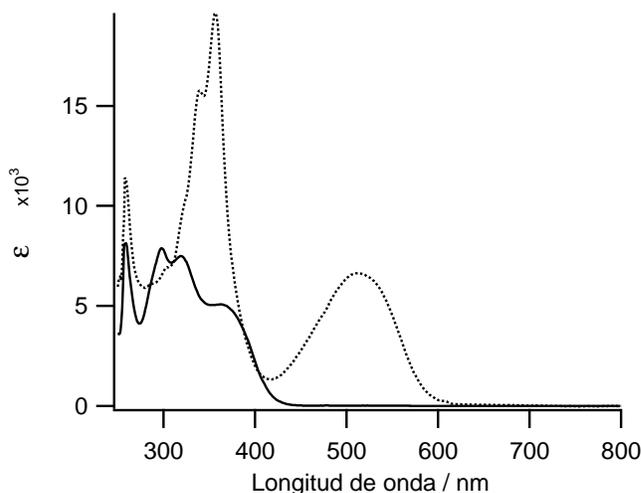


Figura 5.8: coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) de D1; FA en línea continua y FC en línea interrumpida.

Con el fin de obtener el espectro de **B**, podemos escribir la siguiente ecuación

$$Abs(B) = X Abs(t_n) \quad (5.1)$$

donde el valor  $Abs(t_n)$  es un valor de absorbancia a  $\lambda_{max}$  del último espectro UV-vis; la variable  $Abs(B)$  toma el valor de absorbancia UV-vis que resultó de la extrapolación en la gráfica de correlación y  $X$  es el coeficiente a despejar

$$\frac{Abs(B)}{Abs(t_n)} = X \quad (5.2)$$

Entonces, el resultado es  $X = 2.48$ ; el cual se multiplica para cada valor de absorbancia ( $Abs(\lambda)$ ) del espectro UV-vis usado en la ecuación 5.1 con el fin de obtener el espectro de **B**. Finalmente, se calcularon los valores de  $\epsilon_B$  para todos los valores de  $\lambda$  (Figura 5.8) con la ayuda de la ley de Beer-Lambert

(Apéndice A). Los valores de  $\varepsilon$  de las principales señales del diarileteno en ambas formas se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: valores de  $\varepsilon$  de las principales bandas de absorción UV-vis de D1 en FA y FC en  $\text{CCl}_4$ .

compuesto	$\lambda$ /nm	$\varepsilon$ / $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
D1 en FA	363	5080
	319	5080
	298	7890
D1 en FC	512	6640
	357	19640
	338	15770
	304	6940

### Correlación entre las espectroscopías de absorción UV-vis y RMN.

La correlación UV-vis/RMN se realizó con el fin de verificar los valores de  $\varepsilon_B$  obtenidos en la correlación UV-vis/IR.

Para llevar a cabo estos experimentos se siguió el protocolo de la Figura 5.3 (b). Una muestra de 3 mL de D1 en  $\text{CCl}_4$  ( $2.69 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) se irradió ( $P=1.2 \times 10^{-1} \text{ W cm}^{-2}$ ) en una celda de cuarzo con agitación moderada por determinados tiempos. Para cada tiempo dado se extrajeron dos muestras de la solución irradiada; la primera se diluyó ( $26.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) y se tomó el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ ; la otra se utilizó para registrar su espectro de absorción UV-vis, la solución fue regresada a la solución irradiada.

Los cambios espectrales UV-vis mostrados en la Figura 5.9 (b) muestran el crecimiento de una banda a 512 nm, con la cual se construyó la curva de correlación. Para cada tiempo dado, se llevaron a cabo mediciones de absorción de RMN, paralelamente a las de UV-vis, de la muestra diluida. Los cambios espectrales de RMN muestran las señales asignadas a los protones de los grupos metilo enlazados a un anillo heterocíclico (Figura 5.9 (a)). Se pueden apreciar, claramente, dos señales dobles que decrecen (etiquetadas como *b1* y *b2*), las cuales caracterizan al isómero en su FA, la gráfica muestra otra señal doble que es poco clara debido al traslape con otra banda que crece

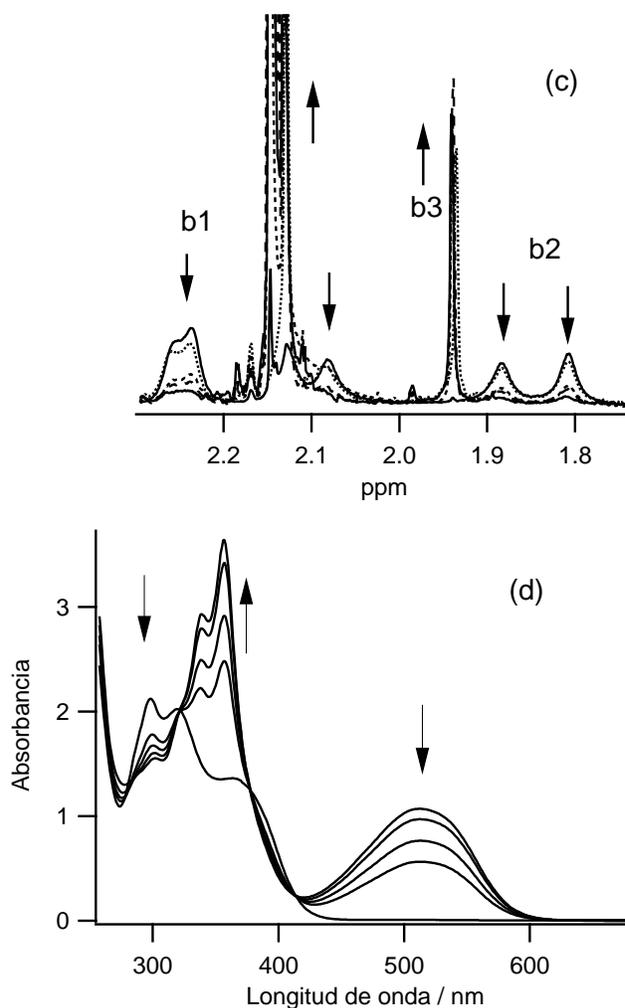


Figura 5.9: cambios espectrales de D1 en solución en  $\text{CCl}_4$ , (a) RMN y (b) UV-vis.

a 2.1 ppm. Los tres dobles caracterizan dos conformeros del isómero **A**. Las señales que crecen a 2.11 y 1.93 son singuletes que caracterizan a D1 en FC (Apéndice B). Los cambios en las bandas *b1*, *b2* y *b3* permiten el seguimiento de la fotorreacción. La relación del área bajo la curva de cada banda se puede expresar mediante dos expresiones:

$$\%B1_t = \frac{b3}{b3 + b1} \quad (5.3)$$

$$\%B_{2t} = \frac{b_3}{b_3 + b_2} \quad (5.4)$$

donde,  $\%Bi_t$  es el porcentaje de **D1** en **FC** producido para cada tiempo de irradiación. Con el fin de obtener datos más confiables se obtuvieron valores promedio de las dos expresiones (ver Tabla 5.3). Así, éstos valores promedio ( $B_{prom}$ ) fueron graficados contra los valores de absorbancia a  $\lambda_{max}$  de los cambios espectrales de UV-vis (Figura 5.9 (d)). La gráfica de correlación (Figura 5.10) tiene un ajuste lineal aceptable.

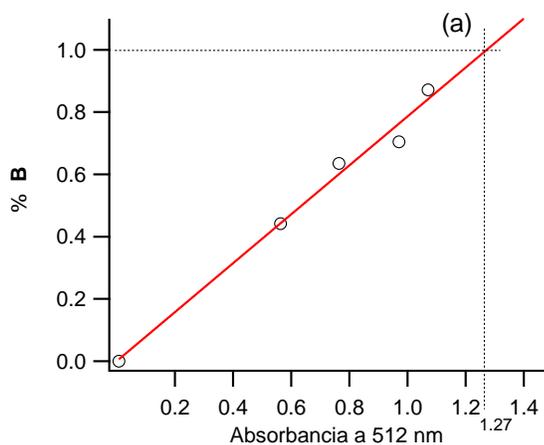


Figura 5.10: gráfica de correlación; % **B** ( $B_{prom}$ ) contra absorbancia UV-vis a 512 nm.

El valor que corresponde al isómero **B** al 100 % fue obtenido mediante extrapolación (i.e.  $B_{prom} = 1$ ) sobre la recta del ajuste lineal en la gráfica de correlación. El resultado correspondiente a la absorbancia UV-vis es 1.273.

El valor de la absorbancia UV-vis, correlacionada con la técnica de RMN (i.e. para  $B_{prom} = 1$ ), fue de 1.175 u. a. Al final de las mediciones la muestra utilizada fue irradiada con expuesta a un haz de 546 nm para inducir la reacción hacia la FA (i. e. **A** al 100 %), se tomaron mediciones de UV-vis y RMN que mostraron la no ocurrencia de fotodegradación; consideramos que la muestra regresó a su estado inicial (marca negra en la Figura 5.10 (b)).

Los valores del coeficiente de absorción molar ( $\varepsilon$ ) mostrados en la Tabla 5.4 se calcularon empleando las ecuaciones 5.1, 5.2 y la Ley de Beer-Lambert.

Tabla 5.3: valores de las integrales para las bandas etiquetadas como b1, b2 y b3 de la Figura 5.9 (c); porcentaje del compuesto D1 en FC ( $\%B1_t$ ,  $\%B2_t$ ) y su valor promedio ( $B_{prom}$ ).

solvente	$t_n$	b1	b2	b3	$\%B1_t$	$\%B2_t$	$B_{prom}$
CCl <sub>4</sub>	1	1	0.77	0	0	0	0
	2	1	0.64	0.63	0.49	0.38	0.44
	3	1	0.59	1.35	0.69	0.57	0.63
	4	1	0.49	1.71	0.77	0.63	0.70
	5	1	0.49	4.69	0.91	0.83	0.87

Tabla 5.4: valores del coeficiente molar ( $\epsilon$ ) de las principales bandas en FA y FC de D1. Datos para la FC fueron obtenidos mediante correlación de RMN contra UV-vis.

compuesto	solvente	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
D1 en FA	CCl <sub>4</sub>	364	5060
		319	7530
		298	7900
D1 en FC	CCl <sub>4</sub>	512	3980
		357	13530
		339	10900
		302	5770

### 5.1.3. Determinación del rendimiento cuántico del compuesto en solución.

#### Comparación de los coeficientes de absorción molar de las dos correlaciones.

La tabla 5.5 resume los resultados de los valores del coeficiente de absorción molar de las tres bandas características de D1 en FC obtenidos por las dos correlaciones propuestas; y también muestra los valores de  $\epsilon$  obtenidos *via* experimental.

La comparación de los valores, al tomar como referente los experimentales, resulta inconsistente. La diferencia con ambas correlaciones es significativa,

Tabla 5.5: valores del coeficiente molar ( $\varepsilon$ ) de las principales bandas en FC de D1 de ambas correlaciones y *via* experimental.

$\lambda$ [nm]	$\varepsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]		
	UV-vis/IR	UV-vis/RMN	experimental
512	6640	3980	5000
357	19640	13530	15000
338/339	15770	10900	12500

40 % y 15 % para UV-vis/IR y UV-vis/RMN respectivamente.

### Comparación de los valores del rendimiento cuántico de las dos correlaciones.

La producción de la especie coloreada **B** (irradiando la especie incolora **A**) de éste sistema reversible y térmicamente y estable (Figura 2.1 y 2.5) se puede describir mediante la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{d[B](t)}{dt} = I_A\phi_A - I_B\phi_B \quad (5.5)$$

donde,  $I_i$  es la intensidad de luz absorbida y  $\phi_i$  es el rendimiento cuántico de la fotorreacción. El Dr. Remi Mtivier (colaborador en el grupo del Dr. Keitaro Nakatani) ha desarrollado un programa para calcular el rendimiento cuántico.

La optimización del ajuste (en la Figura 5.11) de datos experimentales se realizó en un solo sentido de la reacción (**A**→**B**). Para el análisis de los experimentos, mediante el programa, fueron utilizados los resultados de los valores de  $\varepsilon$  de las dos correlaciones, (Tabla 5.2 y 5.4).

Los valores del rendimiento cuántico para la reacción **A** → **B** son 0.25 y 0.46 (para correlación IR/UV-vis y RMN/UV-vis respectivamente). Un estudio del rendimiento cuántico de D1 en estado sólido lo llevo ha cabo Ishitobi y col [23], el resultado de  $\phi$  que obtuvo fue de 0.32 para la reacción **A**→**B**, el cual es más consistente con el valor de la correlación UV-vis/IR que la correlación UV-vis/RMN.

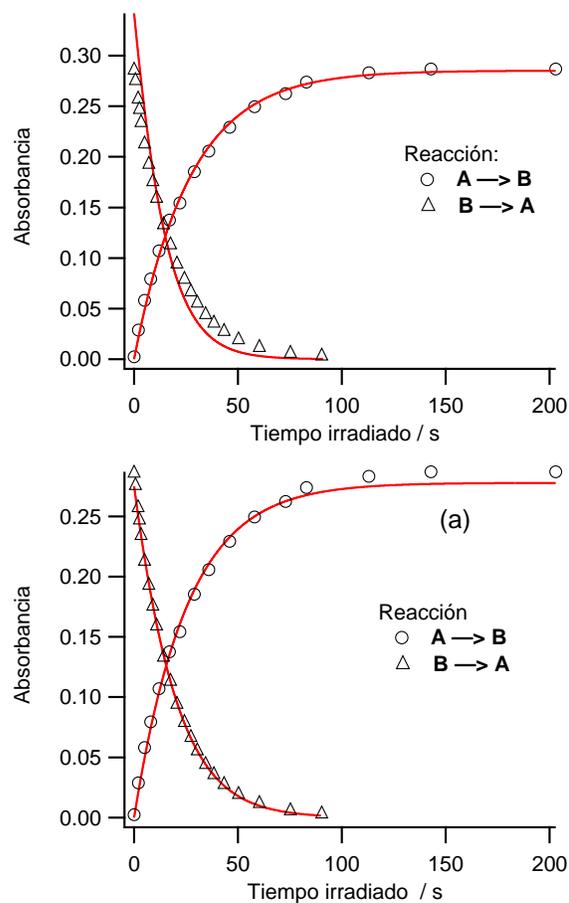


Figura 5.11: evolución de la absorbancia de D1 en  $\text{CCl}_4$  irradiado con luz a 405 nm.

Tabla 5.6: valores del rendimiento cuántico para la reacción  $A \rightarrow B$

compuesto	correlación	sentido de la reacción	$\phi$
D1	IR/UV-vis	$A \rightarrow B$	0.25
D1	RMN/UV-vis	$A \rightarrow B$	0.46
<sup>†</sup> D1		$A \rightarrow B$	0.32

<sup>†</sup> resultado obtenido por Ishitobi y col. [23] de D1 en una matriz sólida de polimetilmetacrilato (PMMA).

## 5.2. Fotocromismo del compuesto 1,2-bis(5'-etoxi-2-(2''-piridilo)tiazolilo)perfluorociclopenteno en estado sólido.

### 5.2.1. caracterización de la muestra.

El diarileteno de interés es el 1,2-bis(5'-etoxi-2-(2''-piridilo)tiazolilo) perfluorociclopenteno, etiquetado como D2, el estudio fue en estado sólido, La insolubilidad de D2 en  $\text{CCl}_4$  es la razón de realizar el estudio en estado sólido. Este compuesto al igual que D1 presenta dos conformaciones antes de su fototransformación. Una característica importante de la estructura son dos grupos etoxi enlazados a los átomos de carbono reactivos (responsables de la ciclización); sobre grupos etoxi en compuestos análogos y situados en la misma posición Irie y col. han encontrado que hay una reducción en el rendimiento cuántico de la reacción reversible ( $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$ ); ésto sin afectar la reacción en el sentido contrario (fotociclización).

La elaboración de muestras de películas delgadas fue mediante la técnica de Depositación de Vapor (DV) en sustratos de KBr y vidrio. Una vez realizados los experimentos, se determinó el espesor de las muestras con la ayuda de un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), se realizaron varias mediciones en diferentes lugares de la muestra y se obtuvo un estimado del espesor de 240 nm. La concentración molar es un dato fundamental para la determinación del  $\varepsilon_B$  y  $\phi$ , y se estimó con base a datos de cristalografía de D2 en forma abierta ( $\rho = 1.59 \text{ g L}^{-1}$ ). La siguiente ecuación estimó el valor de concentración

$$C = \frac{n}{V} = \frac{\rho}{MM} \quad (5.6)$$

donde:

$n$  es el número de moles [mol],

$V$  es el volumen de la muestra [L],

$\rho$  densidad monocristalina del compuesto [ $\text{g L}^{-1}$ ],

$MM$  masa molar del compuesto [ $\text{g mol}^{-1}$ ];

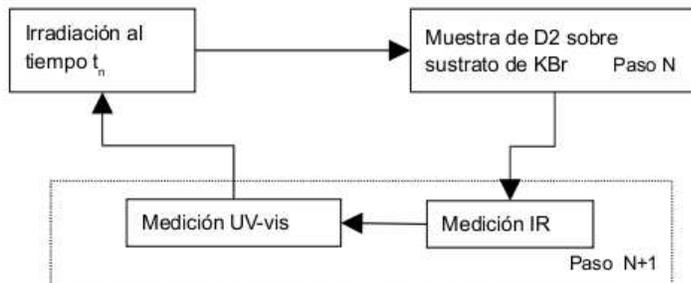


Figura 5.12: protocolo establecido para las mediciones en el experimento de correlación UV-vis/IR para D2 en estado sólido.

el resultado para  $C$  es de  $2.7 \text{ mol L}^{-1}$ .

El protocolo usado en el experimento se presenta en la Figura 5.12. La muestra de D2 sobre el sustrato de KBr fue irradiada a  $366 \text{ nm}$  por tiempos determinados. En cada tiempo se realizaron las mediciones espectroscópicas de UV-vis e IR, primero fue tomado el espectro de IR y después el de UV-vis. Cabe mencionar que la muestra se colocó en la misma posición y en la misma dirección en todas las mediciones.

### 5.2.2. Determinación del coeficiente de absorción molar.

#### Elección de las bandas.

La Figura 5.13 muestra los cambios espectrales de absorción IR y UV-vis. Observando los espectros UV-vis, hay tres puntos isobésticos y tres bandas características, sin embargo, el punto isobéstico en la región del visible a alrededor de  $540 \text{ nm}$  contiene información interesante. Desde el segundo espectro hasta el cuarto aparece una banda, la cual tiene un valor de  $\lambda_{max}$  a  $540 \text{ nm}$ , pero en los dos siguientes espectros se observa un corrimiento de unos cuantos nanómetros hacia longitudes de onda mayores ( $549$  y  $557 \text{ nm}$ ). En la región UV hay una banda a  $340 \text{ nm}$  y un traslape tipo hombro a  $390 \text{ nm}$ . Los puntos isobésticos están localizados a  $225$ ,  $268$  y  $485 \text{ nm}$ . A partir

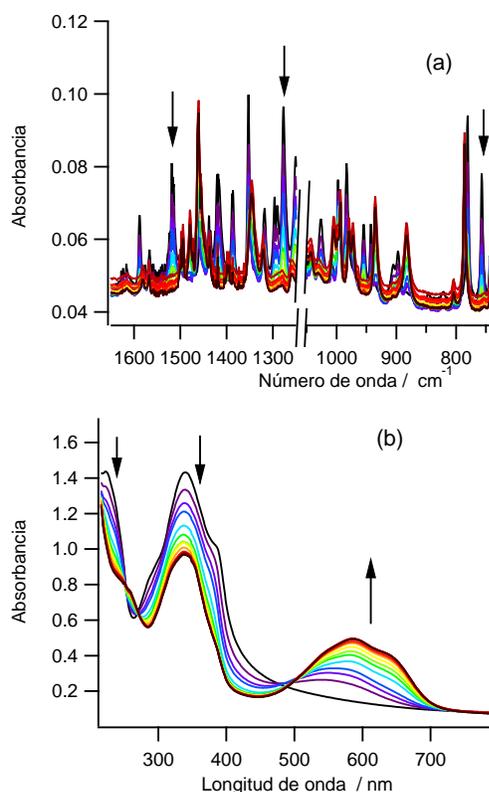


Figura 5.13: cambios espectrales de absorción de (a) IR y (b) UV-vis, de una muestra de D2 sobre un sustrato de KBr.

del quinto espectro en adelante, en la región UV, el traslape desaparece, el valor de los picos continua corriéndose a longitudes de onda mayores, así el valor para la banda principal se toma a 585 nm.

Con el fin de graficar la correlación de los cambios espectrales en IR fueron seleccionadas las bandas a 1518, 1277 y 756 cm<sup>-1</sup>, las cuales decrecen hasta desaparecer. Así, el último espectro IR fue considerado como línea base para estas bandas.

Al igual que para el estudio en solución, cálculos teóricos acompañan al estudio de D2. Espectros de absorción IR teóricos del compuesto D2 fueron realizados en FA y FC. Los cálculos se llevaron a cabo con el paquete Gaussian 98 mediante el método de Hartree Fock utilizando una base 6-31G. Los datos resultantes fueron multiplicados por un factor de 0.96.

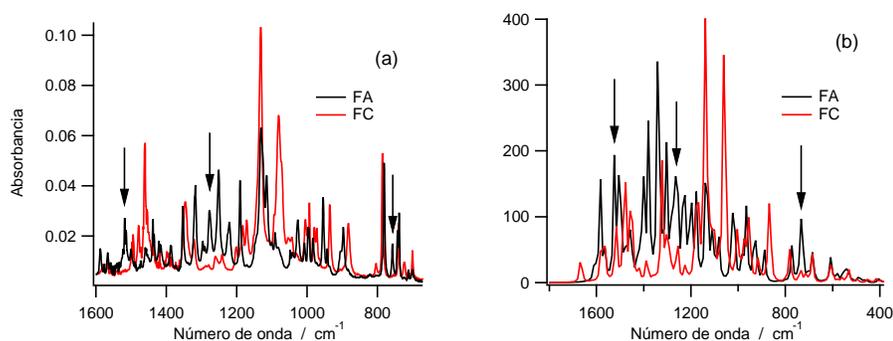


Figura 5.14: cambios espectrales de IR del compuesto D2; (a) experimental sobre un sustrato KBr y (b) cálculos teóricos; FA en línea negra y FC en línea roja.

Las gráficas de los cambios espectrales teóricos y experimentales se presentan en la Figura 5.14. Al comparar ambas figuras no se obtienen resultados claros para longitudes de onda mayores a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , debido a esto es difícil asignar una correspondencia entre bandas de los espectros teóricos y experimentales, sobre todo en FA para las dos bandas señaladas a  $1518$  y  $1277\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.14 (b)). La primera se debe principalmente al modo de vibración de tensión del doble enlace entre los átomos de C y N en el anillo de tiazolil, el cual a su vez produce otro modo de vibración de tensión entre el enlace de los átomos de C que unen a los anillos tiazolil y piridil, así como el modo de vibración de torsión de los átomos de H unidos a los anillos etoxy y piridil (Figura 5.15 (a)). El segundo corresponde al modo de vibración de tensión asimétrica entre los átomos de C y F, el cual produce un ligero modo de vibración de tensión en todos los enlaces C-C y C=C en los anillos tiazolil, piridil y el fluorado de cinco miembros, así como, un ligero modo de tensión entre los átomos de O y C en el grupo etoxy (Figura 5.15 (b)).

En el caso de la FC, una banda a  $1515\text{ cm}^{-1}$  tiene un modo de vibración similar al de la banda a  $1594\text{ cm}^{-1}$ , pero de intensidad menor y se atribuye a la tensión asimétrica en el enlace N=C en el anillo tiazolil (Figura 5.15 (d)).

Para las bandas con números de onda menores a  $1200\text{ cm}^{-1}$  las dos gráficas de cambios espectrales (Figura 5.14) muestran más similitudes que las descritas anteriormente. La banda a  $756\text{ cm}^{-1}$  del espectro de absorción IR experimental puede ser asignada a la banda a  $733\text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR teórico, y se atribuye al modo de vibración de aleteo fuera del plano del grupo

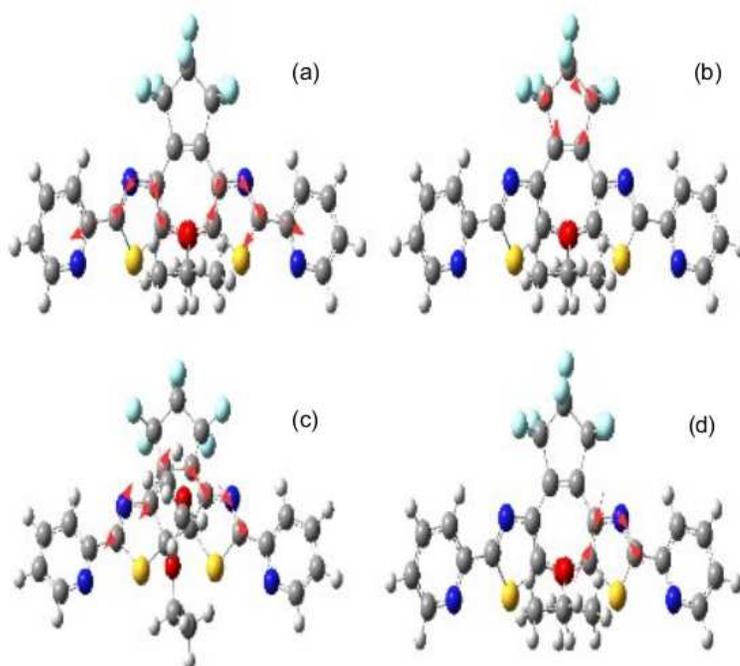


Figura 5.15: modos de vibracion de D2 en FA y FC.

piridil, que a su vez produce una torsión asimétrica en todos los átomos de C del sistema dieno conjugado como lo muestra la Figura 5.15.

### Correlación entre absorción UV-visible e IR.

Se graficaron seis correlaciones relacionando las bandas a 756, 1277 y 1518  $\text{cm}^{-1}$  de espectros IR contra las bandas de la región del visible de los espectros de absorción UV-vis.

Los ajustes lineales que dan los mejores resultados se observan de las gráficas que relacionan la banda 1277  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros de IR contra las dos elegidas de los espectros de UV-vis.

La Figura 5.16 nos muestra las correlaciones entre la banda a 1277  $\text{cm}^{-1}$  de los cambios espectrales en IR contra las bandas a 643 y 585 nm de los cambios espectrales en UV-vis, El mejor ajuste lineal de los puntos se da para

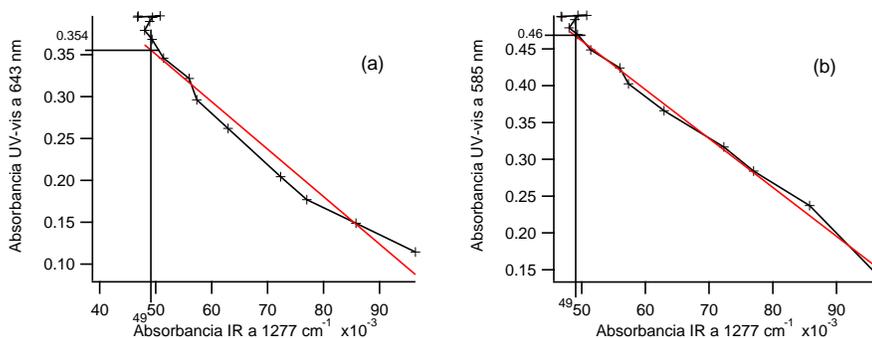


Figura 5.16: gráfica de correlación del compuesto D2 sobre un sustrato de KBr; absorbancia en IR a  $1277\text{ cm}^{-1}$  contra la absorbancia UV-vis; (a) 643 nm y 585 nm; para cada tiempo dado.

la gráfica que emplea la banda de 585 nm en la absorción UV-vis (coeficiente de correlación de 0.98) y se empleó para calcular los valores del coeficiente de absorción molar (Tabla 5.7 y Figura 5.17).

Tabla 5.7: valores característicos del coeficiente de absorción molar del compuesto D2 en FA y FC.

compuesto	$\lambda$ [ nm ]	$\epsilon$ [ $\text{mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ ]
D2 en FA	387	14640
	340	20900
	223	20980
D2 en FC	643	5760
	586	7230
	338	14400

### 5.2.3. Determinación del rendimiento cuántico.

La ecuación que describe la cinética de la fotorreacción de manera general es la misma que se planteó para el estudio en solución de D1 (Ecuación 5.5) mostrada anteriormente. El tratamiento de datos experimentales para obtener el valor del rendimiento cuántico fue mediante un programa (al igual que

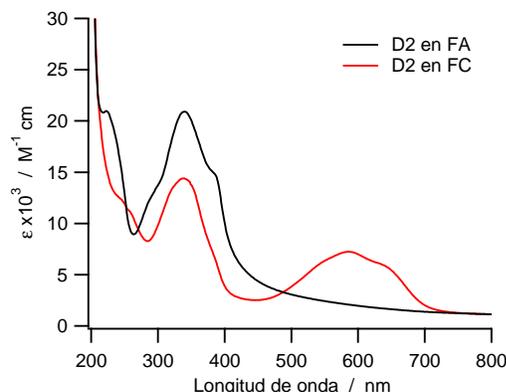


Figura 5.17: gráfica del coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) del compuesto D2 sobre un sustrato de KBr; FA en línea continua y FC en línea interrumpida.

el caso para D1). El resultado de  $\phi$  de la reacción  $A \rightarrow B$  es 0.053.

Finalmente, los objetivos consistieron en obtener los parámetros fotoquímicos de una reacción fotocromática asociada a un sistema bimolecular. Para ello se planteó un estudio en solución de un compuesto diarileno ya conocido (D1) mediante un nuevo enfoque: la correlación IR/UV-vis. La correlación determinó los valores del coeficiente de absorción molar y del rendimiento cuántico; también fue un trabajo preliminar con el fin de establecer un protocolo experimental para ser empleado en el compuesto diarileno D2. La correlación fue confrontada con otra correlación UV-vis/RMN. Los valores de los coeficientes de absorción molar de ambas correlaciones presentan diferencias significativas, consideramos que las diluciones realizadas a las muestras con el fin de medir sus absorciones en UV-vis e IR son las que introducen errores experimentales que se reflejan en los valores del coeficiente de absorción molar, además de que el tratamiento matemático al extrapolar los valores para obtener  $\epsilon$  fue sumamente sencillo. El protocolo, ya establecido en solución, se empleó para el compuesto D2 en estado sólido. La correlación de D2 (compuesto de interés) determinó los valores del coeficiente de absorción molar y del rendimiento cuántico. Los objetivos se cumplieron y los datos demuestran que nuestra consideración de aprovechar la mejor resolución de las bandas en los espectros de IR respecto a las bandas más anchas de la absorción UV-vis, en la construcción de las gráficas de correlación, no resultó satisfactoria; lo que demuestra que nuestra hipótesis es incorrecta.

## Capítulo 6

# Síntesis y estudio cualitativo de luminiscencia; comparación del copolímero poli(estireno-co-vinilanailina) dopado con nitronaftalimidias.

El capítulo es dedicado a la síntesis y estudio luminiscente de un nuevo copolímero de estireno dopado; cabe mencionar que las palabras dopar o modificar son utilizadas indistintamente entendiéndose por ambas el “introducir o incorporar un compuesto, en una cantidad baja (grado de impureza), en otro con el fin de modificar sus propiedades”. Al igual que en el capítulo previo, los detalles experimentales se encuentran en el apéndice D.

## 6.1. Preparación de los materiales basados en poli(estireno-co-vinilanilina).

### 6.1.1. Síntesis de las muestras: poliestireno, copolímero poli(estireno-co-vinilanilina) puro y dopado con 3 nitronaftalimida.

La primera reacción para obtener el polímero PStV3N fue en solución, tal y como se había planteado desde un inicio del proyecto, sin embargo, al evaporar el solvente se obtuvo un producto con un rendimiento pobre y el color aparentemente indicaba una oxidación del grupo amino del monómero VAn. Las evidencias cualitativas nos condujeron a proponer la alternativa de una polimerización en masa. En consecuencia, tres reacciones se llevaron a cabo: la del poliestireno (muestra blanco), el copolímero poli(estireno-co-vinilanilina) puro y el dopado con 3-nitronaftalimida como grupo colgante (etiquetados como PSt, PStV y PStV3N respectivamente, Tabla 6.1).

Tabla 6.1: relaciones molares de los materiales sintetizados en masa.

número de reacción	polímeros	relación molar (St : VAn : 3-NAN)
1	PSt	
2	PStV	100 : 0.9 : 0
3	PStV3N	100 : 0.9 : 0.06
4	PSt-3NAN	100 : 0 : 0.08
5	PStV3N-1	100 : 0.9 : 0.08
6	PStV3N-2	100 : 2.7 : 0.06
7	PStV3N-3	100 : 3.6 : 0.09

Los polímeros PStV y PStV3NAN resultaron materiales transparentes y con una claridad cualitativamente aceptable (i.e. transmiten los detalles de un objeto visto a través de él; Figura 6.1).

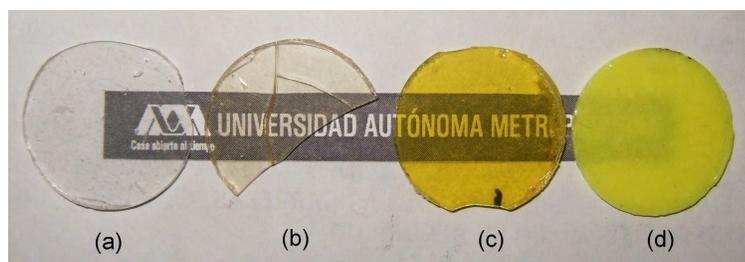


Figura 6.1: imágenes de los polímeros termoformados: (a) PSt, (b) PStV, (c) PStV3N y (d) PSt-3NAN.

### 6.1.2. Síntesis de copolímeros con variaciones en la relación molar del monómero vinilanilina.

Una vez obtenidas las condiciones de la reacción en masa, se propuso sintetizar cuatro materiales más; tres de ellas con el objeto de saber si el monómero VAn afectaba las propiedades luminiscentes al variar su relación molar respecto al PSt (Tabla 6.1, reacciones número 5,6 y 7); y la otra fue investigar si el dopante se enlazaba a la cadena del PSt (reacción número 4 de la misma tabla).



Figura 6.2: imágenes de los materiales PStV3N variando la relación molar del dopante; (a) 0.9%, (b) 2.7% y (c) 3.6% de 3NAN respecto a la cantidad de St (100%).

Los polímeros de composición molar variada mostraron un oscurecimiento que va en aumento al incrementarse la cantidad del monómero VAn (Figura 6.2). El material etiquetado PSt-3NAN fue perdiendo su transparencia y claridad conforme avanzó el tiempo, ésta reacción fue repetida aproximadamente 30 días después; al comparar los plásticos (Figura 6.3) se confirmó que

la transparencia y claridad se pierde al transcurrir el tiempo, con lo cual consideramos que el dopante no se ancla a la cadena del PSt y posiblemente ocurre su segregación.



Figura 6.3: imágenes del material termoformado: (a) PSt-3NAN Y (b) mismo material obtenido 15 días después.

### 6.1.3. Síntesis del copolímero poli(estireno-co-vinilánilina) dopado con 4 nitronaftalimida.

Se realizó la última reacción en masa, los monómeros que constituyen la cadena principal del PStV4N son los mismos que se emplearon para sintetizar el material PStV3N, la diferencia está en el dopante, específicamente en la posición del grupo  $NO_2$  de la molécula. Una vez obtenido el copolímero PStV4N se termoformó una muestra en la cual se observaron, mediante un microscopio electrónico, pequeñas manchas oscuras. Se decidió purificar la muestra, fue disuelta en tolueno y posteriormente se precipitó con metanol; se decantó y se secó mediante una bomba de vacío. Se termoformó nuevamente el plástico y finalmente la muestra evidenció un material homogéneo, transparente y claro.

## 6.2. Mediciones de absorción UV-vis y luminiscencia; resultados experimentales.

### 6.2.1. Selección de las bandas de absorción características de los espectros de absorción UV-vis en solución.

Se obtuvieron espectros de absorción en solución de los materiales en tolueno (valor de transparencia mínimo de 285 nm para una celda de cuarzo de 10 mm de trayectoria óptica). Las soluciones presentan variaciones en su concentración, para hacer posible un comparativo de sus espectros es necesario convertir las unidades calculando el coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) empleando la ley de Beer-Lambert (Apéndice A) y los datos de los pesos moleculares (Tabla 6.2.1). Cabe mencionar que para preparar la solución etiquetada como PSt-3NAN primero se disolvió una cantidad determinada del polímero y posteriormente se agregaron unos cuantos gramos del dopante 3NAN; el peso molecular de la mezcla se muestra en la Tabla 6.2.1.

Tabla 6.2: pesos moleculares de polímeros y copolímeros

polímero	Peso molecular [g mol <sup>-1</sup> ]	Concentración X 10 <sup>-4</sup> [M]
PSt	8110	5.9
PSt-3NAN †	7250	6.4
PStV	8200	6.0
PStV3n	8230	4.1

† éste material es una mezcla por lo tanto el valor de peso molecular es un promedio.

En la Figura 6.4 se muestran los espectros de absorción UV-vis de los primeros cuatro materiales sintetizados. El espectro de una solución de PSt en tolueno no presenta absorción en casi todo el intervalo de medición (250 - 800 nm), sin embargo, en aproximadamente 300 nm se observa el comienzo de una banda que se trunca debido a la pérdida de transparencia del solvente. La señal truncada se espera que sea característica del PSt (280 nm).

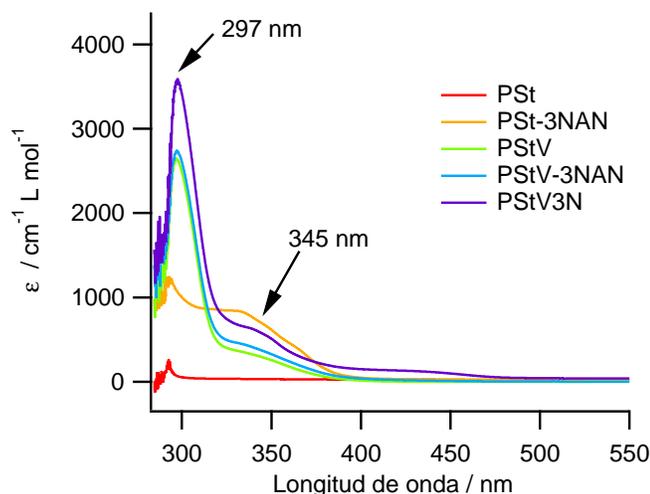


Figura 6.4: absorcividad molar ( $\epsilon$ ) de los materiales presentados en el Tabla 6.2.1.

A la solución de PSt se le agregó el dopante 3NAN (etiqueta PSt-3NAN); su espectro de absorción muestra la aparición de una señal traslapada a 335 nm con el comienzo de otra que se trunca a aproximadamente 300 nm y que debe corresponder a la señal característica del PSt. La absorción de las dos bandas del espectro de la solución PSt-3NAN consideramos que son varias contribuciones de grupos funcionales de los dos compuestos en la mezcla. Las señales típicas de un grupo  $\text{NO}_2$  ligado a un anillo aromático en un espectro de absorción son tres; una de ellas aparece a una longitud de onda menor a 285 nm, cabe recordar que debido a la transparencia del disolvente ésta no es observable; el valor de  $\lambda$  para los otros dos picos es a 280 nm ( $\epsilon \approx 1000$ ) y a 330 nm ( $\epsilon \approx 125$ ). La primera banda (trunca) de la mezcla se espera en una región de 180 a 190 nm en la cual participan señales del PSt a 280 nm, naftaleno a 286 nm, el grupo  $\text{NO}_2$  del compuesto dopante a 280 nm y cabe la posibilidad de una señal más del grupo vinilo a 282 nm si tomamos en cuenta el monómero de St enbebido en la matriz sólida que haya quedado sin reaccionar. Para la segunda banda que se traslapa con la anterior (en forma de hombro) influye el naftaleno a 312 nm y una más del grupo  $\text{NO}_2$  a 330 nm.

En el espectro del copolímero PStV aparecen dos bandas, en la más intensa se observa un pico definido a 297 nm; la segunda señal se traslapa (forma

de hombro) con la anterior a 345 nm. Para ambas absorciones se considera que contribuyen las transiciones  $\pi - \pi^*$  del grupo funcional aromático  $\text{NO}_2$  de la molécula dopante; además, de la absorción del grupo  $\text{NH}_2$  anclado al VAn de la cadena del copolímero considerado como un auxocromo el cual no presenta señal de absorción de energía electromagnética, en cambio desplaza los picos del grupo funcional (en éste caso los de PSt y del naftaleno) que provee los orbitales  $\pi^*$  a longitudes de onda largas (efecto de corrimiento al rojo).

El espectro del material PStV3N muestra tres bandas; la primera alrededor de 410 nm es de una intensidad baja y consideramos que es la absorción del dopante interactuando con el copolímero, y coincide con el valor típico de absorcividad del grupo  $\text{NO}_2$  enlazado al benceno. Cabe mencionar que la deslocalización de los electrones  $\pi$  del sistema conjugado de los anillos del naftaleno reduce el nivel de energía del orbital  $\pi^*$  (i. e. hay una reducción de energía en las transiciones  $n-\pi$  y  $\pi - \pi^*$ ) que trae como consecuencia un desplazamiento de los picos de absorción a longitudes de onda más largas, ésto se aplica si consideramos que el grupo  $\text{NO}_2$  de la molécula dopante es el que provee los orbitales “n” y el naftaleno los  $\pi - \pi^*$  por lo que resulta la banda mas desplazada, de las tres, a longitudes de onda larga y es debida a la absorción del grupo  $\text{NO}_2$ . Las otras dos a 345 y a 297 nm tienen una forma similar a las que se observan para el copolímero PStV; y comparando las intensidades el material PStV3N tiene un valor de casi el doble que el material PStV.

En la figura 6.5 se observan dos espectros de absorción que corresponden al copolímero modificado PStV4N. Se considera que los pesos moleculares promedio de ambos materiales sean iguales y esto se debe a dos razones:

1. los pesos moleculares de los reactivos (monómeros y dopante) son los mismos;
2. se trató mantener la precisión en la cantidad de iniciador, con lo cual el número de formadores de la cadena copolimérica es, en promedio, igual.

Entonces, para comparar el espectro del PStV4N con el resto de los materiales se vuelve relevante el coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ), para el cálculo de los valores se emplea la ley de Beer-Lambert (Apéndice A y se tomó como peso molecular promedio el del material PStV3N (Tabla 6.2.1).

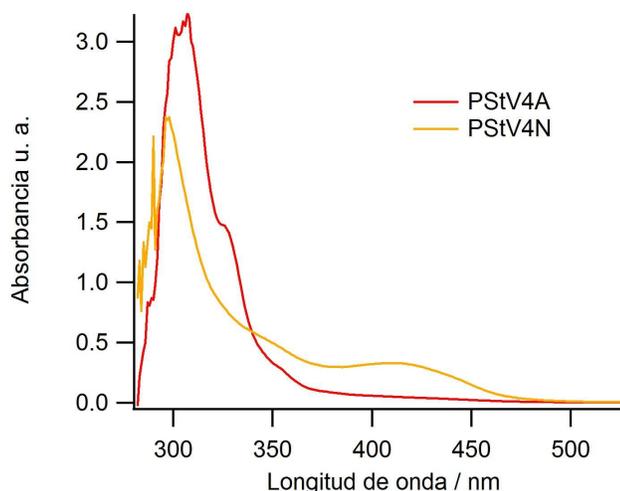


Figura 6.5: espectros de absorción de la reacción de reducción del grupo  $\text{NO}_2$  al  $\text{NH}_2$ , ligado al monómero VAn de la cadena principal del poli(estireno-co-vinilanilina)

El copolímero modificado PStV4N muestra dos bandas definidas a 296 y 410 nm. Los dos picos de absorción son las contribuciones que se explicaron para el PStV3N. otra banda de absorción está alrededor de los 350 nm de forma suave, se encuentra traslapada por las dos anteriores a sus costados.

En los espectros del PStV3N y PStV4N es normal encontrar coincidencias o valores aproximadamente iguales de los picos de absorción de las tres bandas características ya que la estructura del dopante presenta los mismos grupos funcionales así como los monómeros del copolímero.

### 6.2.2. Comparación cualitativa de los espectros de emisión.

#### Emisión de los materiales Poliestireno, copolímero poli(estireno-co-vinilanilina) puro y modificado con 3 y 4 nitronaftalimidias.

En la Figura 6.6 muestra los espectros de emisión de los materiales de PSt, PStV y PStV3N excitando a las muestras a 300 nm. Como se dio conocer desde 1936 [10], el espectro del poliestireno puro presenta una banda en la región del azul y otra en el rojo. El espectro de nuestro material de PSt

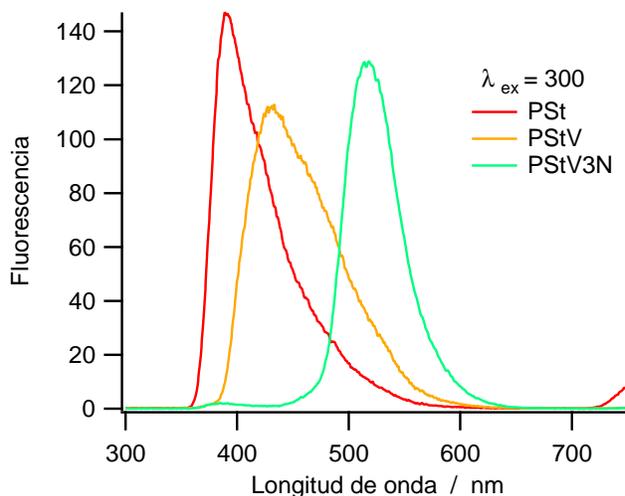


Figura 6.6: espectros de emisión de los primeros materiales sintetizados con un valor de  $\lambda_{ex}$  a 300 nm.

emite dos bandas, la primera cae dentro de la región del violeta (389 nm) y la segunda solo se observa su inicio en la frontera del visible y el infrarrojo, 800 nm (Figura 6.4), los desplazamientos son debidos a que la matriz sólida contiene una baja cantidad de monómero de St. Para el copolímero PStV, la banda de emisión aparece a 389 nm, respecto al PSt la intensidad es mayor y hay desplazamiento a longitudes de onda más largas. El espectro del copolímero modificado PStV3N muestra una banda a 518 nm y su intensidad es significativamente grande respecto a la del PSt y PStV.

Tres espectros más fueron registrados (Figura 6.7), el valor de  $\lambda_{ex}$  fue de 345 nm. La banda del PSt aparece a un valor de 424 nm y su intensidad es menor que al excitar a 300 nm. Los otros dos materiales, PStV y PStV3N, muestran sus bandas características a 434 y 516 nm respectivamente. Una observación importante es el incremento en la emisión del PStV3N que resulta del doble con respecto a la excitación a 300 nm. Un detalle de del último espectro es una banda (de muy baja intensidad) alrededor de 385 nm, el valor en el cual el espectro de PSt presenta su señal, lo cual muestra trazas de contenido de monómero de St en el material PStV3N.

Los principales valores de los picos de emisión del polímero y los copolímeros se muestran en el Tabla 6.3, el cual indica que hay una banda que emite a

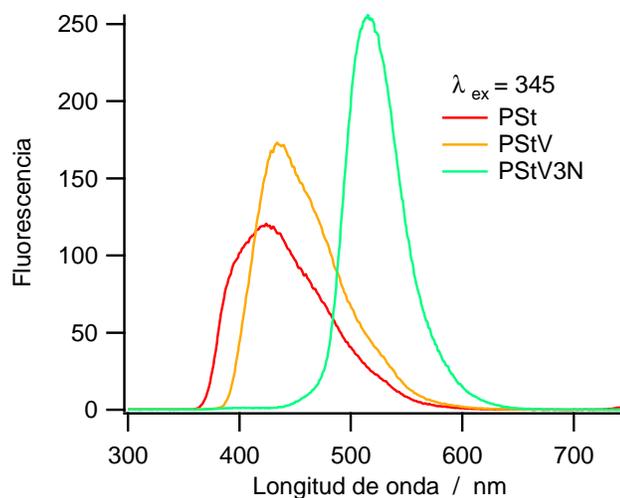


Figura 6.7: espectros de emisión de los primeros materiales sintetizados con un valor de  $\lambda_{ex}$  a 345 nm.

515 y 518 nm al excitar a 345 nm y 300 nm respectivamente del PStV3N, siendo la más intensa al excitar a 300 nm.

Tabla 6.3: valores de longitud de onda de la banda característica de emisión del PSt, PStV y PStV3N a diferentes valores de longitud de onda de excitación.

polímero	$\lambda_{ex}$ / nm	banda de emisión / nm	$\lambda_{ex}$ / nm	banda de emisión / nm
PSt		389		424
PStV	300	433	345	434
PStV3N		518		515

Se obtuvieron espectros de emisión del PStV4N, los valores de longitudes de onda de excitación fueron los mismos usados para el PStV3N. La Figura 6.8 muestra los picos de emisión del material. Lo relevante es que la emisión a 300 nm es mayor que a 345 nm, en cambio en el material PStV3N ocurrió el efecto contrario. La emisión al excitar a 345 nm resultó mayor que a 300 nm. Con ésta figura se llega a la confirmación de nuestra hipótesis. Podemos decir que la ocurrencia de efectos contrarios nos lleva a pensar que efectivamente en la

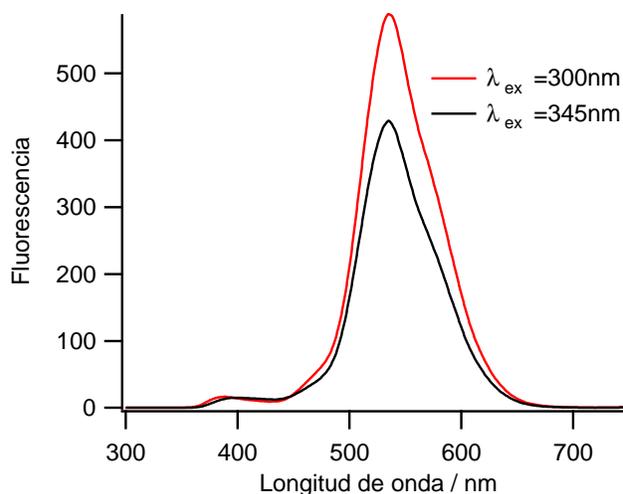


Figura 6.8: espectros de emisión del material PStV4N excitado a 300 nm (línea negra) y a 345 nm (línea roja).

resonancia, que presentan las moléculas dopantes de ambos materiales, debe haber dos estructuras de híbridos donde la deslocalización genera polarización y además la aparición de densidad de carga con signos opuestos.

### Copolímeros con variaciones en su relación molar.

Se registraron espectros de emisión de tres polímeros de PStV3N en los cuales se varió la relación molar entre los monómeros St y VAn (Tabla 6.1) con la finalidad de saber como se ven afectadas las luminiscentes del copolímero modificado.

La Figura 6.9 muestra los espectros de los tres materiales excitados a una longitud de onda de excitación de 300 nm. Se observa que el máximo de los picos varía en las diferentes muestras. La intensidad de la señal para el copolímero PStV3N-1 alcanza un valor máximo, el cual en cada espectro va decreciendo conforme la cantidad de monómero va en aumento, entonces, podemos decir que se presenta el fenómeno de apagamiento en la emisión del copolímero que está en función de la cantidad de VAn.

La Figura 6.10 presenta tres espectros más de las mismas muestras con una  $\lambda_{ex}$  de 345 nm. De la gráfica podemos inferir que el efecto de apagamiento

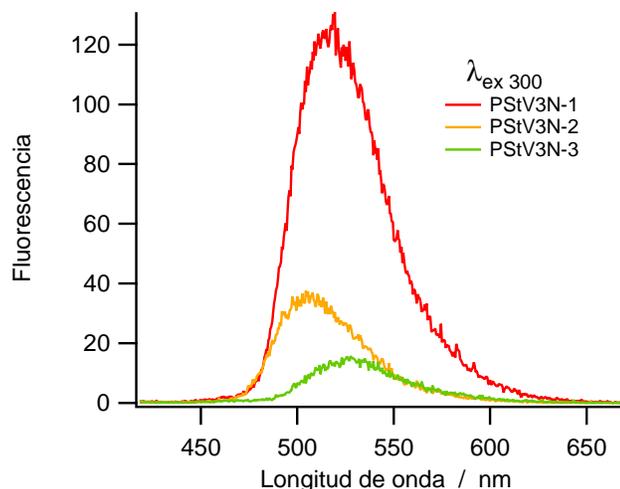


Figura 6.9: espectros de emisión de copolímeros modificados que presentan variaciones en su relación molar ( $\lambda_{ex}$  a 300 nm).

en la emisión se presenta en el mismo sentido que en la excitación a 300 nm y la muestra en que se observa un máximo de absorción es para PStV3N-1 nuevamente.

Cabe señalar que la intensidad del pico característico es mayor al excitar a 300 nm que a 345 nm. La relación molar óptima de los tres materiales sintetizados fue de 100:0.9:0.08 y se consideró el valor de longitud de onda de emisión característico a 515 nm.

Como recapitulación, se sintetizaron dos nuevos materiales de poliestireno y vinilánilina en masa, se encontró que las propiedades luminiscentes están en función de un grupo colgante incorporado en un grado de impureza (dopante). Se observó que la fotoemisión depende de la posición de un grupo electroattractor enlazado a la molécula dopante; se emplearon dos moléculas de la familia de las nitronaftalimidias, la diferencia entre ambos compuestos dopantes es la posición de un grupo electrodonador en su estructura. También se evidenció el fenómeno de atenuamiento, al incrementarse la cantidad del monómero de vinilánilina en la cadena principal una banda característica de emisión decrecen.

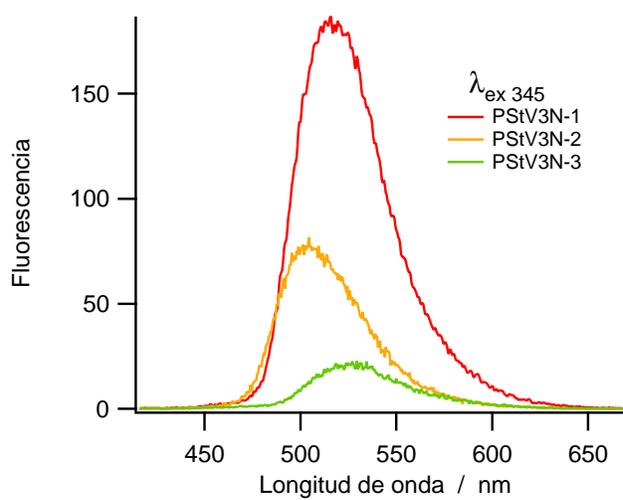


Figura 6.10: espectros de emisión de copolímeros modificados que presentan variaciones en su relación molar a una  $\lambda_{ex}$  de 345 nm.



# Capítulo 7

## Conclusiones y perspectivas

Se realizó el estudio fotocromico de los compuesto 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-ilo)etano (en solución) y del 1,2-bis(5'-etoxi-2-(2''-piridilo)tiazolilo)perfluorociclo penteno (en estado sólido) mediante correlaciones empleando técnicas de UV-vis, IR y RMN. Los ajustes lineales de las graficas de correlación fueron bastante aceptables ( $r \geq 99\%$ ), las cuales fueron el punto de partida para estimar el valor de los coeficientes de absorción de las bandas características de ambos compuestos en su conformación **B** (FC). Los resultados de  $\varepsilon$  encontrados son imprecisos, cabe recordar que el tratamiento matemático de los datos fue sumamente sencillo, al tomar como referencia datos experimentales, la diferencia encontrada es de 40% y 15% para las correlaciones UV-vis/IR y UV-vis/RMN respectivamente; estos porcentajes demuestran que la hipótesis no se cumple, y que la consideración de sacar provecho de la mejor resolución de las bandas de los espectros de IR con respecto a los de absorción UV-vis queda en duda, empero, si hicieramos un tratamiento matemático empleando otra función, en lugar de una relación lineal (que resultó de una regla de tres), la propuesta de combinar UV-vis e IR para la obtención de datos fotocinéticos podría funcionar.

En cuanto al trabajo de los polímeros, se sintetizarón dos nuevos materiales, el poli(estireno-co-vinilanilina) dopado con 3 nitronaftalimida y el poli(estireno-co-vinilanilina) dopado con 4 nitronaftalimida. Se encontró que sus propiedades luminiscentes estan en función de un grupo anclado al dopante, es decir la intensidad de la banda característica de emisión a  $\approx (515-518)$  nm varia dependiendo de la longitud de onda a la que se exciten los materiales.

El efecto de atenuación de la señal de emisión se observó en materiales que contenían una variación del copolímero VAn en su relación molar; se encontró que a mayor cantidad de VAn el pico de emisión decrece. En cuanto a la validez de la hipótesis, los resultados muestran un hecho inesperado, la intensidad del pico característico de emisión para el material PStV4N resultó mayor a excitar a 300 nm que al excitar a 345 nm, en cambio al excitar a 345 nm, el material PStV3N emitió con mayor intensidad.

La continuidad sobre estos compuesto que surge a primera instancia es investigar si sobre la dosimetría, la posible aplicación de los compuestos diariltenos incorporados a una matriz sólida con el fin de emplearlos como dosímetros de película delgada.

Por otro lado, surgen varias preguntas y se abren otras perspectivas, entre las cuales esta el realizar cálculos teóricos de densidades electrónicas y orbitales moleculares sobre la estructura del dopante con el fin explicar la luminiscencia en función del dopante, o ampliar el estudio de luminiscencia sustituyendo el actual grupo electroattractor por otros electrodonadores o electrodonadores con el interés de controlar, su intensidad en función del número y/o tipo de sustituyente.

# Apéndice A

## Ley de Beer-Lambert

En un espectro de absorción dos parámetros son importantes para caracterizar sus bandas: la posición espectral de la longitud de onda máxima ( $\lambda_{max}$ ) y el coeficiente de absorción molar o de extinción molar ( $\epsilon$ ). Éste último está relacionado a la concentración  $c$  de la muestra y la trayectoria óptica  $l$  mediante la ley de Beer-Lambert.

Consideremos un haz de luz monocromática (de longitud de onda  $\lambda$ ) la cual pasa a través de materia absorbente de concentración  $c$  y trayectoria óptica  $l$  (Figura A.1).

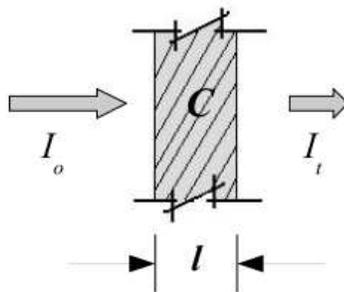


Figura A.1: dibujo esquemático de materia absorbente de concentración  $c$  y trayectoria óptica  $l$ .

b

donde

$I$  intensidad del haz (a cualquier posición de la muestra)

$I_0$  intensidad del haz incidente.

$I_t$  intensidad del haz transmitido.

$k$  coeficiente de absorción (con base en logaritmo natural)

Considerando que la absorción de un fotón por una molécula es uniforme y tomando un elemento diferencial de materia absorbente, podemos expresar

$$dl = -kcI dl \quad (\text{A.1})$$

resolviendo A.1 resulta

$$\ln \left\{ \frac{I_t}{I_0} \right\} = -kcl \quad (\text{A.2})$$

redefiniendo A.2

$$A = -\ln \left\{ \frac{I_t}{I_0} \right\} = -\ln \{T\} \quad (\text{A.3})$$

donde

$A$  es definido como la absorbancia

$T$  es definido como la transmitancia

La ecuación A.2 está expresada en logaritmo natural y también puede ser expresado en logaritmo base 10 (A.4), expresión para la ley de Beert-Lambert.

$$\log \left\{ \frac{I_t}{I_0} \right\} = -\frac{k}{\ln 10} c l = \varepsilon c l \quad (\text{A.4})$$

donde  $\varepsilon$  es el coeficiente (logaritmo base 10).

## Apéndice B

### Espectros de RMN ( $^1\text{H}$ ) de D1

La figura B.1 muestra cuatro espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto D1 en solución ( $\text{CHCl}_3$ ) en la región característica de los protones del grupo metilo enlazado a un anillo heterocíclico aromático.

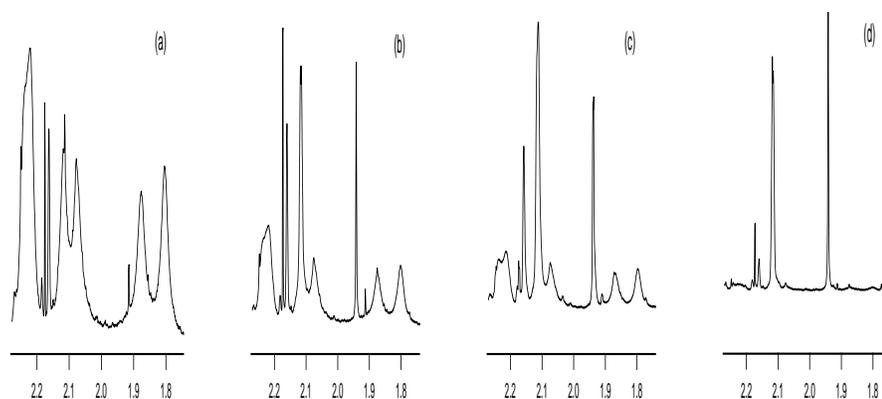


Figura B.1: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto D1 en solución ( $\text{CHCl}_3$ ,  $14.1 \times 10^{-4}$ ) a diferentes tiempos de irradiación; (a) sin irradiación; (b), (c) y (d) corresponden a tiempos de irradiación de 4, 8 y 30 min respectivamente; los picos marcados con corresponden a los conformeros en forma abierta, el primero con simetría  $C_2$  y el otro con una simetría espejo.

Hay dos conformeros del compuesto D1 en FA presentes en la solución

antes de ser irradiada con luz UV. Uno de éstos tiene los anillos de tiofeno en una simetría espejo y el otro tiene una simetría C2. Así el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  resultante muestra seis seales las cuales, cada una de ellas integra para tres protones (Figura B.1 (a)). La asignación de los picos de manera específica no está hecha, sin embargo, tres seales de cada región desplazadas a campos bajos caracteriza al confórmero de simetría espejo. La técnica de RMN fue utilizada también durante la irradiación con UV. Espectros de la Figura B.1 (b), (c) y (d) fueron tomados después de 4, 8 y 30 min de irradiación respectivamente. Las bandas iniciales desaparecen, y nuevas aparecen a  $\delta = 2.11$  y  $1.94$  ppm las cuales indican la formación de D1 en FC.

## Apéndice C

### Lámpara Hamamatsu Hg/Xe

Las reacciones fotocromáticas fueron inducidas mediante una lámpara Hamamatsu Hg/Xe, LC6 Lightning Ane (150 W). Las líneas de la lámpara se muestran en la Figura C.1. Un filtro interferencial es usado para irradiar a una determinada longitud de onda.

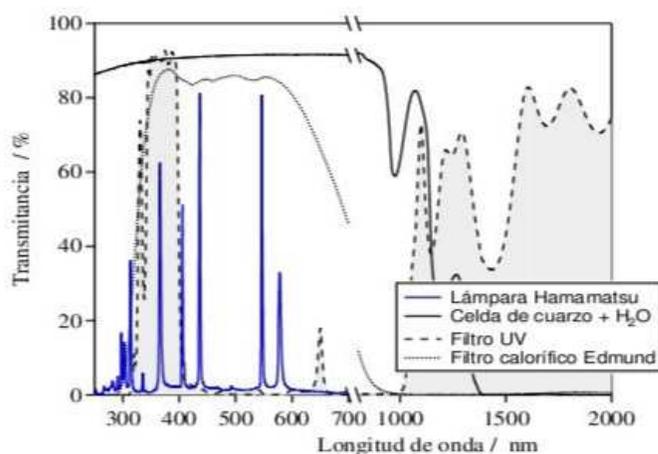


Figura C.1: espectro de absorción de la lámpara Hamamatsu mostrando sus líneas principales.

Un filtro calorífico (Edmund) es situado entre la lámpara y el filtro in-

terferencial con el fin de evitar el calentamiento con ondas electromagnéticas IR, las cuales pueden dañar al filtro interferencial.

# Apéndice D

## Protocolos experimentales

### D.1. Equipo utilizado en el estudio del fotocromismo de compuestos tipo diarileno.

#### Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Espectros de RMN de protón ( $^1\text{H}$ ) fueron registrados en un espectrometro JEOL 400 MHz. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se presentan en unidades de partes por millón (ppm). Los solventes utilizados son cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ , emite una señal singulete en 7.27 ppm con tetrametilsilano (TMS) como referente.

#### Absorción UV-visible.

Los espectros de absorción en estado sólido fueron registrados en un espectrofotometro UV/visible/infrarrojo cercano de doble haz Cary-5E Varian. Las mediciones son posibles en un intervalo de 175 a 3300 nm; las mediciones para D2 se hicieron normalmente de 300 a 800 nm. Los sustratos de vidrio, donde se depositó el compuesto, son portaobjetos de la marca Menzel-Glaser (# 1.5); fueron lavadas con una mezcla de agua destilada-surfactante (9:1 Vol; la marca del surfactante Hellmanex II); después, fue secado por 2 h a una temperatura de 80 °C.

Los espectros de absorción en solución se registraron en espectrofotómetro

Uvicon 940 KONTRON de doble haz; las celdas utilizadas fueron Hellma QS de 1cm de tralectoria óptica.

### **Espectros Infrarrojo.**

Para registrar los espectros infrarrojos se empleo un espectrómetro de transformada de Fourier Nicolet Thermo-Electron de tipo Nexus. Los espectros en solución se realizaron con una celda de KBr OMNI-Cell con 1.2 mm utilizando un empaque de teflon de 1.2 mm de espesor entre las dos piezas de KBr. Los espectros en fase sólida se realizaron sobre las muestras constituidas de una pastilla de KBr cubierta de una película del compuesto a estudiar. La resolución de los espectros son de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Deposición de Vapor.**

Películas delgadas fueron elaboradas sobre sustratos de KBr y vidrio mediante la técnica de deposición de vapor. El sustrato de vidrio fue preparado previamente (D.1).

Para la DV se usó una cámara de vacío marca Leybol modelo Univex 300 con un intervalo de temperatura de  $25 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de evaporación de  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ . El sólido de D2 en polvo fue introducido en un pequeño crisol, calentado en el horno, mediante un filamento de tungsteno, a una razón de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (hasta alcanzar  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La temperatura fue controlada mediante un termopar. La presión de deposición ( $8.9 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ) se mantuvo fija mediante un sistema de vacío.

Varias imágenes de la muestra D2 fueron tomadas utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica (Veeco). Fueron tomadas dos imágenes en cada uno de los lugares seleccionados. La primera tiene un tamaño de  $20 \mu\text{m}$  por lado, y las segundas son una ampliación de las primeras con  $5 \mu\text{m}$  por lado. Las imágenes de mayor tamaño muestran una superficie regular (Figura D.1). Al final de los experimentos, la muestra sobre el sustrato de vidrio se rayó en tres diferentes lugares de manera lineal y paralela; y en forma diagonal respecto de la forma cuadrada del sustrato. La finalidad de los rayones fue para conocer el espesor promedio de la película el cual fue de  $240 \text{ nm}$ .

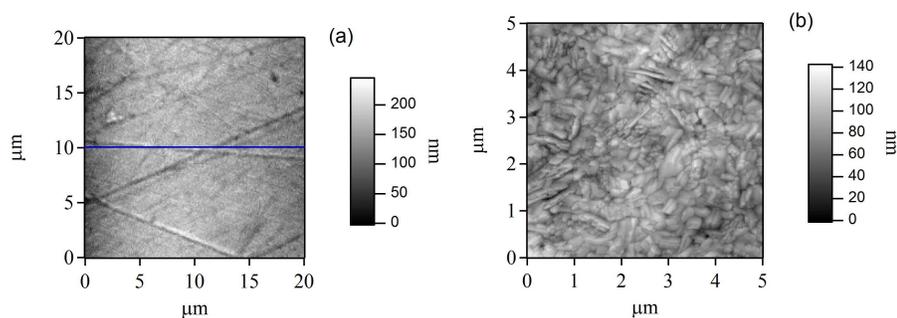


Figura D.1: Imágenes del compuesto D2 depositadas sobre un sustrato de KBr; (a) tamaño de 20  $\mu\text{m}$  y (b) de 5  $\mu\text{m}$ .

## D.2. Equipo y material empleado para la síntesis y análisis del material de poliestireno.

### Espectros UV-visible

Se registraron espectros de UV-vis en solución en un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer modelo Lambda 40. Normalmente el intervalo de medición fue de 250 a 800 nm. Se utilizaron celdas de cuarzo de 10 mm de trayectoria óptica.

### Espectros de Luminiscencia

Se realizaron mediciones de luminiscencia en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS-50B a temperatura ambiente. Las mediciones espectroscópicas se llevaron a cabo en estado sólido así como también en solución. Para el caso de estado sólido, se termoformaron discos con material de los copolímeros. Los discos fueron colocados en el portamuestras procurando mantener la misma posición y dirección.

### Reactivos.

Para todas las reacciones, el monómero estireno (99%, Aldrich Chem. Co.) se purificó por medio de una columna de óxido de aluminio (grado de actividad I) con el fin de remover el inhibidor; el iniciador 2,2-azobis(2-

metilpropionitrilo) (98 %, Aldrich Chem. Co.; AZO) se recristalizó en dos ocasiones con metanol y fue almacenado a  $-20$  °C hasta ser usado. Los compuestos 3 y 4-nitro-1,8-anhídrido naftálico (grado técnico, Aldrich Chem. Co.; 3-NAN y 4-NAN respectivamente) fueron recristalizados en dimetil sulfóxido ( $mp = 235 - 236$  °C) y el compuesto 4-vinilanilina (97 %, Aldrich Chem. Co.; VAn) se utilizó en todas las reacciones sin tratamiento previo.

### Copolímeros-(poliestireno-vinilanilina) modificado con 3-nitro-1,8-nitronaftalimidias.

En tres matraces Erlenmayer de 50 mL se puso 0.04 g del iniciador AZO, enseguida 4.4 mL de St. Para los polímeros 2 y 3 se adicionó 0.04 mL del compuesto Van y por último, sólo al matraz del polímero 3 se agregó 5.6 mg del dopante 3-NAN. Los matraces se purgaron con gas Ar para mantener la atmósfera inerte, se agitaron de manera moderada durante 1 h y se calentaron en un baño de aceite a 75 °C durante 24 h. Al finalizar la reacción se rompieron los matraces para obtener los polímeros.

Tabla D.1: cantidades utilizadas en la preparación de los tres primeros materiales mediante polimerización en masa.

Número de reacción	polímero	Reactivo			
		St / mL	Van / mL	AZO / g	3-NAN / g
1	PSt	4.4	—	0.04	—
2	PStV	4.4	0.04	0.04	—
3	PStV3N	4.4	0.04	0.04	0.0056

### Proceso de termoformado de los materiales poliméricos.

Previo a pesaje de los materiales para generar pastillas las piezas de mayor tamaño se trituraron. Para cada polímero se pesó 0.7 g de polvo el cual se colocó entre dos hojas de Mylar para ser termoformados (95 – 100 °C) y se aplicó una presión a la pastilladora de  $5 \text{ kg cm}^{-2}$  con el fin de obtener discos de aproximadamente del mismo espesor.

# Referencias bibliográficas

- [1] J. Fritzche, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **69**, 1035 (1867).
- [2] E. ter Meer. *Annu. Chem.* **181**, 1 (1876).
- [3] T. L. Phipson, *Chem. News*, **43**, 283 (1881).
- [4] J. B. Orr, *Chem. News* **44**, 12 (1881).
- [5] W. Markwald *Z. Phys. Chem.* **30**, 140 (1899).
- [6] A Hirshberg, *J. Amer. Chem. Soc.*
- [7] J. Heiligman-Rim, A. Hirsberg, G. Fisher, *J. Phys. Chem.*, (1962)
- [8] H. Bouas-Laurent, H. Drr, W. Markwald, *Pure Appl. Chem.* **73**, 639 (2001).
- [9] (a) F. Raymo, M. Tomasulo, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7343 (2005); (b) F. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3186 (2006).
- [10] H. Tian, S. Wang, *Chem Commun.*, **781**, (2007).
- [11] J. N. Moorthy, P. Venkatakrisnan, S. Sengupta, M Baidya, *Oarg Lett*, **8**, 8 (2006).
- [12] M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell, *Angew Chem. Int. Ed.*, **45**, 45 (2006).
- [13] M. S. Kim, H. Murayama, T. Kawai, M. Irie, *Chem. Matter*, **15**, 4539 (2003).

- [14] J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, G. M. Tsivgoulis, J. M. Lehn, B. Darracq, C. Marois, Y. Levy, *Chem. Mater.*, **10**, 1945-1950 (1998).
- [15] (a) K. Matsuda, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C*, **15**, 169 (2004);  
(b) K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7195-7201 (2000)
- [16] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi *Science*, **291**, 1769-1772 (2001).
- [17] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, **446**, 778-781 (2007).
- [18] N. Hampp, *Chem. Rev.*, **100**, 1755-1776 (2000).
- [19] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **53**, 803 (1988).
- [20] S. H. Pine, *Química orgánica*, McGraw-Hill (1998)
- [21] M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685-1716 (2002).
- [22] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature*, **425**, 145 (2003).
- [23] H. Ishitobi, Z. Sekkat, M. Irie, S. Kawata, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 12802 (2000).
- [24] citado en H. B. Dixon, *J. Chem. Soc.*, **99** 2353 (1911).
- [25] H. Staudinger, J. Fritsch, *Helv Chim Acta*, **5**, 785 (1922).
- [26] J. H. Burroughes, D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [27] (a) H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, A. Heeger, *Chem Commun.*, **578**, (1977); (b) A. G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **1**, 1013 (1978).
- [28] J. L. Bredas, S. R. Marder, W. R. Salaneck, *Macromolecules*, **35**, 4 (2002).
- [29] (a) M. Chipara, I. Morjan, R. Alexandrescu, J. M. Zaleski, N. Remmes, D. V. Baxter, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **43**, 3432 (2005) (b) H.K. Roth, VI. Krinichnyi, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, **72**, 143 (1993).

- [30] J. M. J. Fréchet, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 844 (2005).
- [31] T. N. Konstantinova, P. M. Miladinova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1991 (2009).
- [32] J. Liu, J. Cao, S. Shao, Z. Xie, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, X. Jinga, F. Wang, *J. Mater Chem*, **18**, 1659 (2008)
- [33] I. Grabchev, S. Sali, R. Betcheva, V. Gregoriou, *E. Polym. J.*, **43** 4297 (2007).
- [34] J. Liu, G. Tu, Q. Zhuo, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, D Ma, X. Jing, F Wang, *J. Mater. Chem.* **16**, 1431 (2006).
- [35] G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Appl. Phys. Lett*, **85**, 2172 (2004).
- [36] S. Yang, F. Meng, H. Tian, K. Chen, *Eur. Polym J.*, **38**, 911 (2002).
- [37] I. Grabchev, R. Betcheva, *J. Photochem. Photobiol. A*, **142**, 73 (2001).
- [38] Y. Yang, V. J. Leppert, S. H. Risbud, B. Twamley P. P. Power, H. W. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2262 (1999).
- [39] (a) S. P. Sibley, "Semiconductors, organic" en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, Inc; (b) J. S. Foot, A. B. Kaiser, "Conducting Polymers", en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, Inc.
- [40] G. Natta, *J. Polym. Science*, **16** 143-154 (1955).
- [41] K. Ziegler, *Bulletin de la Societe chimique de France*, , 1-6 (1956).
- [42] A. Spangenberg, R. Métivier, J. Gonzalez, K. Nakatani, P. Yu, M. Giraud, A. Laustic, R. Guillot, T. Uwada, T. Asahi, *Adv. Mater.*, **21**, 309 (2009).
- [43] (a) Shin-Chun, P. L. Burn, *Chem. Rev.*, **107**, 1097 (2007); (b) S. , H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
- [44] S. Wong, S. Vasudevan, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, D. B. Zax, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7568 (1995).

- [45] M. Flores, U. Caldiño, G. Cordoba, R. Arroyo, *Optical Materials*, **27**, 572 (2002).
- [46] (a) H. Tian, J. Gan, K. Chen, J. He, Q. L. Song, X. Y. Hou, *J. Mater Chem.*, **12**, 1262 (2002); (b) G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing.,F. Wang, *Applied Phis. Lett.*, **85**, 2172 (2004).
- [47] Ch. Li, X. Pan, Ch. Hua, J. Su, H. Tian, *European Polymer Journal*, **39**, 1091 (2003); (b) I. Grachev, V. Bojinov, *J. Photochem Photobiol. A Chemistry*, **139**, 157 (2001); (c) I. Grachev, V. Bojinov, R betcheva, *J. Appl. Polym Sci.*, **81**, 2463, (2001).
- [48] V. F. Gachkouskii, *J. Structural Chem. USSR Eng. Trans.*, **4**, 386 (1936); citado en: J. Schultz, “*Polymer Materials Science*”, Prentince-Hall,,1974, pp 457.

# Resumen

El trabajo presenta el estudio fotocromico de los diariletanos 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-ilo)etano (D1) y 1,2-bis(5-etoxi-2-(2-piridilo)tiazolilo)perfluorociclopenteno (D2); y la síntesis y luminiscencia del co-(estireno-vinilanilina) dopado con dos nitronaftalimidias (PStV3N y PStV4N respectivamente).

El estudio fotocromico de D1 se realizó en solución de tetraclorometano; D2 se estudió en estado sólido; se empleó la técnica de Deposición de Vapor (DV) para elaborar muestras de películas delgadas. Para ambos compuestos se construyeron gráficas de correlación de dos técnicas espectroscópicas. El estudio en solución estableció un protocolo experimental para aplicarlo en estado sólido. Los valores del coeficiente de absorción molar de las principales bandas de absorción (UV-vis) fueron determinados con el fin calcular el rendimiento cuántico ( $\phi$ ).

Los polímeros PStV3N y PStV4N se sintetizaron en masa. La técnica de termoformado ayudó a elaborar muestras. De los plásticos se registraron espectros de absorción; los valores de dos bandas características de absorción fueron empleados para excitar las muestras en el estudio de luminiscencia. El fenómeno de atenuamiento se observó en los espectros de emisión de algunos materiales. Los polímeros PStV3N y PStV4N tienen una banda de emisión en común; y se observó que el PStV3N presenta mayor emisión que el PStV4N al ser excitados a 345 nm, en cambio, al ser excitados a 300 nm se observó el efecto contrario.

**Palabras clave:** 1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetiltiofen-3-ilo)etano, 1,2-bis(5-etoxi-2-(2-piridilo)tiazolilo)perfluorociclopenteno, fotocromismo, compuestos diariletanos, rendimiento cuántico, copolímero-(poliestireno vinilanilina), nitronaftalimida, grupo colgante, luminiscencia.



CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA) del alumno JOSE ALEJANDRO PIEDRAS PEREZ, matrícula 206380743, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha catorce de abril del 2010 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

PROPIEDADES OPTICAS DE MATERIALES ORGANICOS: FOTOCROMISMO EN COMPUESTOS TIPO DIARILETENOS Y FOTOLUMINISCENCIA EN COPOLIMEROS MODIFICADOS.

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 183 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

Aprobar

JURADO

Presidente

Secretario

DR. LAURO BUCIO GALINDO

DR. HUMBERTO VAZQUEZ TORRES

Vocal

DRA. REBECA SOSA FONSECA