



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

“Síntesis y Caracterización de Polímeros Propargiloxinaftalatos con posibles Propiedades Ópticas No Lineales de Segundo Orden”

TESIS

Presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales
como requisito parcial para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Por:

Lorena Armenta Villegas

Hermosillo, Sonora

Diciembre de 2009.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

COMITÉ EVALUADOR DE TESIS

Presidente: Dra. Rosa Elena Navarro Gautrín
Secretaria: Dra. Lorena Machi Lara
Vocal: Dra. Mérida Sotelo Lerma
Vocal: Dr. Miguel Ángel Valdez Covarrubias
Vocal externo: Dr. Takeshi Ogawa Murata
Suplente: Dra. María Mónica Castillo Ortega

DIRECCIÓN DE TESIS

Director: Dra. Rosa Elena Navarro Gautrín
Codirector: Dr. Takeshi Ogawa Murata

DEDICATORIA

A Dios

Por darme la vida, por llenar mi mente de luz y entendimiento.

A mis Padres

Con todo amor para ustedes por ser la luz que ilumina mi camino.

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dra Rosa Elena Navarro por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su apoyo incondicional y confianza en mi trabajo ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigadora. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis y sobre todo por su ejemplo, con el cual me ha llevado a seguir el camino correcto durante los años que hemos trabajado juntas Muchas gracias Doctora.

Agradezco de manera especial al Dr. Takeshi Ogawa del instituto de investigaciones de materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitir que esta tesis doctoral se desarrollara en el marco de un proyecto de colaboración entre su grupo y el grupo de la Dra. Navarro. Debo agradecer también su amabilidad y disponibilidad durante mis estancias en su grupo, durante las cuales tuve todo el soporte profesional y logístico para alcanzar los objetivos perseguidos. Muchas gracias por permitirme vivir una experiencia tan importante para mi formación como investigadora y por su codirección en mi trabajo.

Quiero extender un sincero agradecimiento al Dr. Miguel Angel Valdez, por su paciencia, disponibilidad y generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento sobre la preparación de películas por la técnica de Langmuir, estudiadas en esta tesis. Su colaboración fue de gran ayuda al facilitar mis estancias en su laboratorio. Le agradezco también por su colaboración como parte del jurado y por sus siempre atentas y rápidas respuestas a las diferentes inquietudes surgidas durante el desarrollo de este trabajo, lo cual se ha visto también reflejado en los buenos resultados obtenidos. Muchas Gracias

Agradezco a la Dra. María Mónica castillo por su participación como miembro del jurado, y quien durante mi doctorado fue jefa del Departamento y me proporciono todo el apoyo requerido como estudiante, además de siempre tener un buen consejo tanto académica como personalmente.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Mérida Sotelo Lerma quien además participar como miembro del jurado fue siempre generosa y dispuesta, que compartió conocimientos y experiencias de tipo profesional que fueron de gran valor.

Agradezco a la Dra. Lorena Machi Lara, por su enseñanza y por el apoyo brindado durante la investigación en el laboratorio además de compartir su experiencia y conocimientos. También le agradezco haber participado como miembro del Jurado.

Mención especial merece mi amigo y compañero Francisco Rodríguez por su amistad incondicional. El fue una bendición dándome su apoyo en todo momento, académica y personalmente, además de ser mi principal consejero. Gracias Francisco por estar conmigo y por ser mi amigo.

A mi amigo y compañero Refugio por su amistad, apoyo, y por ser quien siempre tuvo palabras de aliento y los consejos indicados, por compartir su optimismo conmigo.

A mi amiga Claudia por todos esos buenos consejos y por ser una gran compañera y amiga.

A mis maestras y amigas Hisila y Rocio, por todas sus enseñanzas, por compartir su experiencia conmigo y sobre todo por su amistad.

Gracias Yedith, y Abigail quienes han sido mis compañeras en el laboratorio y en el departamento, por su compañerismo y paciencia, gracias. Gracias Maestra Olivia, Ana Gabriela, Eduardo, Blanca, quienes a pesar de haber compartido corto tiempo en el laboratorio han mostrado ser grandes compañeros y han estado conmigo en esta etapa tan importante.

Para todos los miembros del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales: profesores, compañeros estudiantes y personal administrativo, gracias porque todos de manera directa o indirecta han ayudado en la realización de esta tesis y en mi formación personal. De manera especial agradezco a Lolita y Martha por ser mis guías y apoyo durante la realización de trámites administrativos además de sus siempre buenos consejos. Mis más sinceros agradecimientos.

De gran importancia es para mí mencionar la inmensa gratitud que debo a mis padres Yolanda y Enrique por apoyarme en todo cuanto hizo falta para que yo me sintiera tranquila y con ánimos para seguir adelante. Sin su apoyo, colaboración e inspiración habría sido imposible llevar a cabo este proyecto. Gracias por su ejemplo de lucha y honestidad. A mis hermanos Yolanda, Enrique, Armando y Miguel Ángel que siempre me desearon lo mejor. Y a toda mi familia por su apoyo constante a pesar de la distancia, ha sido fundamental para que yo pudiera llegar hasta aquí. Gracias por creer en mí.

Agradezco al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por las facilidades otorgadas para la realización de mis estudios de postgrado y tesis de Doctorado.

Finalmente, debo agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, por el apoyo económico que brindo para realizar este proyecto de tesis así como también por el apoyo otorgado a través del programa de apoyo integral para formación de doctores.

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCION	x
CAPITULO 1	
1 ANTECEDENTES	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Materiales con propiedades de óptica no lineal.....	3
1.3 Cromóforos con actividad ONL.....	4
1.4 Polímeros que contienen cromóforos con actividad ONL.....	9
1.5 Estrategias empleadas para producir materiales poliméricos NLO estables	13
1.6 Técnicas para caracterización de materiales con ONL.	14
1.6.1 Películas preparadas por la técnica de recubrimiento por giro y orientadas mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.....	14
1.6.2 Películas preparadas por la técnica de Langmuir-Blodgett.....	18
CAPITULO 2	
2 MOTIVACION Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	21
2.1 Motivación del presente trabajo.....	21
2.2 Objetivo general.....	24
2.3 Objetivo específicos.....	24
CAPITULO 3	
3 ESTUDIO EXPERIMENTAL	26
3.1 Materiales.....	26
3.2 Diseño experimental.....	27
3.3 Síntesis de monómeros.....	29

3.3	Monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno, M3.....	29
3.3.1	3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo.....	29
	Ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.....	31
	Cloruro de ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.....	31
	Acoplamiento del precursor cloruro de acilo y el colorante RD19 para obtener M3.....	33
3.4	Colorante 4-Bis (2-hidroxietil)amino]-4'-nitroazobenceno, rojo disperso 19, RD19.....	36
3.5	Síntesis de polímeros.....	37
3.5.1	Poli(4-Bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno), P3.....	37
3.5.2	Poli(4-Bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno) P1.....	37
3.6	Caracterización de los productos.....	39
3.7	Preparación de películas de los polímeros.....	40
3.7.1	Películas preparadas por la técnica de recubrimiento por giro y orientadas mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.	40
3.7.2	Películas preparadas por la técnica de Langmuir-Blodgett.....	43
CAPITULO 4		
4	RESULTADOS Y DISCUSION.....	45
4.1	Síntesis de monómeros.....	45
4.1.1	Monómero M3.....	45
	3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo.....	45
	Ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.....	48
	Cloruro de ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.....	52
	Acoplamiento del precursor cloruro de acilo y el colorante RD19 para obtener M3.....	54
4.2	Colorante 4-N,N-Bis-(2-hidroxietil)-amino-4'-nitroazobenceno, Rojo Disperso 19 (RD19).....	60

4.3	Polímeros.....	63
4.3.1	Poli(4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino] -4'-nitroazo benceno) (P3).....	63
4.3.2	Poli(4-bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno) (P1)	67
4.4	Películas de los polímeros.....	71
4.4.1	Películas preparadas por la técnica de recubrimiento por giro y orientadas mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.....	71
4.4.2	Películas preparadas por la técnica de Langmuir-Blodgett.....	80
4.5	Uso potencial de los polímeros P1 y P3 en ONL-2.....	91
	CAPITULO 5	
5	CONCLUSIONES	94
	CAPITULO 6	
6	BIBLIOGRAFIA	96
	CAPITULO 7	
7	APENDICES	101
7.1	Generalidades de Langmuir Blodgett.....	102
7.2	Generalidades de calorimetría diferencial de barrido y de análisis termo mecánico.....	114
7.3	Resultados de la preparación de monocapas de los polímeros dipropargiloxibenzoatos con colorante rojo disperso 13.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DANS), ejemplo típico de cromóforo orgánico donador- aceptor	7
2	Estructura química de moléculas orgánicas conjugadas <i>p</i> -sustituidas utilizadas por <i>Huijts et al. 1989</i>	8
3	Valores de β_0 y β_0/L en función de n moléculas de polifenoles	10
4	Poli(<i>p</i> -benzoato) con el colorante tipo azo rojo disperso 19	17
5	Estructura química de S3 y sus dimensiones moleculares determinadas utilizando Hyperchem con el método AM1.....	20
6	Polímeros dipropargiloxinaftalatos con grupos colgantes tipo azo como cromóforos	22
7	Ruta de síntesis del monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno (M3).....	28
8	Síntesis de 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo	30
9	Síntesis del ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.....	32
10	Síntesis de cloruro de ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.....	34
11	Síntesis del monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno, M3.....	35
12	Reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo del monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno, M3.....	38
13	Esquema de la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.....	41
14	Espectro RMN ^1H del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo en CDCl_3	46
15	Espectro de infrarrojo del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo en pastilla de KBr.....	49
16	Espectro de infrarrojo del ácido 3-hidroxi-2-naftoico en pastilla de KBr.....	50
17	Espectro RMN ^1H del ácido 3-propargiloxi-2-naftoico en CDCl_3	51
18	Espectro de infrarrojo del ácido 3-propargiloxi-2-naftoico en pastilla de	

	KBr.....	53
19	Espectro RMN ¹ H del monómero M3 en CDCl ₃	55
20	Espectro de infrarrojo del monómero M3 en pastilla de KBr.....	57
21	Espectro RMN ¹ H del colorante RD19 en CDCl ₃	61
22	Curva de análisis termomecánico y calorimetría diferencial de barrido del polímero P3.....	64
23	Espectro RMN ¹ H del polímero P3 en CDCl ₃	65
24	Espectro de infrarrojo del polímero P3 en pastilla de KBr.....	66
25	Curva de análisis termomecánico y calorimetría diferencial de barrido del polímero P1.....	68
26	Espectro RMN ¹ H del polímero P1 en CDCl ₃	69
27	Espectro de infrarrojo del polímero P1 en pastilla de KBr.....	70
28	Espectros de absorción UV-visible de las películas de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes — y después --- de orientarlas.....	72
29	Espectros de absorción de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes de orientar —, después de orientar --- y orientadas después de 30 días	74
30	Espectros de absorción de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes — y después --- de orientar e irradiar con UV.....	77
31	Espectros de absorción UV-visible las películas de polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), orientados e irradiados con luz ultravioleta de manera simultánea, antes de orientar —, después de orientar --- y orientadas después de 30 días	79
32	Isotermas de presión-área de los polímeros P1 y P3 depositadas en una subfase de agua a 25 °C.....	82
33	Imágenes de BAM del polímero P1 a presiones de (a) 0, (b) 1, (c) 6, (d) 14, (e) 20, (f) 28, (g) 30, (h) 35, (i) 40 y (j) 47 mN/m.....	84
34	Imágenes de BAM del polímero P3 a presiones de (a) 0, (b) 1.5, (c) 6.6, (d) 10, (e) 16.5, (f) 26, (g) 37, (h) 42, (i) 50 y (j) 58 mN/m.....	85
35	Isoterma de presión-área del polímero P3 depositadas en una subfase de agua a 25 °C. Inserto: Grafica de modulo de compresibilidad/area de la monocapa	

	del polímero P3.....	86
36	Isoterma de presión-área del polímero P1 depositadas en una subfase de agua a 25 °C. Inseto: Grafica de modulo de compresibilidad-Área de la monocapa del polímero P1.....	88
37	Imágenes de AFM de la película del polímero P3 sobre mica a 1 μm x 1 μm . en (a) 2 dimensiones, (b) tres dimensiones y (c) perfil de la película.....	89
38	Imágenes de AFM de la película del polímero P1 sobre mica a 1 μm x 1 μm . en (a) 2 dimensiones, (b) tres dimensiones y (c) perfil de la película.....	90

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Polarizabilidades moleculares de segundo orden $\beta[10^{-40}\text{m}^4/\text{V}]$ para varios bencenos para-disustituídos determinados por generación de segundo armónico inducido con campo eléctrico (EFISH) en DMSO, $\lambda=1064\text{ nm}$	5
2	Influencia de la planaridad de las moléculas en la polarizabilidad de segundo orden β	11
3	Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ^1H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del monómero M3.....	47
4	Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ^1H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del monómero M1.....	58
5	Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ^1H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del monómero M2.....	59
6	Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ^1H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del colorante RD19.....	62
7	Espectros de absorción UV-visible de las películas de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes — y después --- de orientarlas.....	73
8	Efecto de la relajación de los cromóforos con respecto al tiempo.....	75
9	Resultados de la irradiación UV bajo condiciones de orientación para los dos polímeros.....	78
10	Parámetros de orden de las películas orientadas e irradiadas con luz UV a temperatura ambiente.....	81

RESUMEN

Se sintetizaron dos nuevos polímeros poli(4-N,N-Bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno) (P3) y poli(4-N,N-Bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno) (P1) que contienen grupos naftoil, diacetilénos y cromóforos tipo azo en la cadena principal, mediante una polimerización de acoplamiento oxidativo de dos nuevos monómeros sintetizados para este fin.

Los monómeros se sintetizaron a partir de los isómeros ácido 3-hidroxi-2-naftoico y ácido 1-hidroxi-2-naftoico mediante una reacción de Williamson, esterificando los grupos hidroxilo y carboxilo para obtener la forma activada del ácido con grupos acetilénicos terminales, estos se hidrólizaron para obtener los ácidos, 3-propargiloxi-2-naftoico y 1-propargiloxi-2-naftoico. Los ácidos se cloraron con cloruro de oxalilo. Los cloruros de acilo obtenidos, se hicieron reaccionar mediante una reacción de condensación con el cromóforo; 4-bis-(2-hidroxietil)-amino-4'-nitroazobenceno (Rojo Disperso 19, RD19) previamente sintetizado. Los monómeros y los polímeros obtenidos se purificaron y caracterizaron.

De los polímeros obtenidos se prepararon películas utilizando la técnica de recubrimiento por giro y de Langmuir-Blodgett. Las películas obtenidas por la técnica de recubrimiento por giro se sometieron a un proceso de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona, y mediante espectroscopia de UV-visible se determinó la orientación de estas y el efecto de relajación con respecto al tiempo. A las monocapas de Langmuir se les realizó microscopia de ángulo de Brewster (BAM) para estudiar la organización molecular en los polímeros. Se obtuvieron películas de Langmuir Blodgett sobre mica como sustrato y mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) se estudiaron las superficies de las películas. Se hizo una comparación con las monocapas de polibenzoatos.

ABSTRACT

Two new polymers were synthesized poly(4-N,N-Bis-[2-(3-propargyloxy-2-naphthoil-oxyethyl)-amine]-4'-nitro azobenzene) (P3) and poly(4-N,N-Bis-[2-(1-propargyloxy-2-naphthoil-oxyethyl)-amine]-4'-nitro azobenzene) (P1) containing diacetylene and naphthoil groups and type azo chromophores in the main chain by oxidative coupling polymerization of two new monomers synthesized for this purpose.

The monomers were synthesized from the isomers 3-hydroxy-2-naphthoic acid and 1-hydroxy-2-naphthoic acid by the Williamson reaction esterifies hydroxyl and carboxyl groups were esterificated to obtain the activated form of the acid with terminal acetylenic groups. These are hydrolyzed to obtain the acid, 3-propargiloxi-2-naphthoic acid and 1-propargiloxi-2-naphthoic acid. These acids were chlorined with oxalile chloride. Acyl chlorides obtained were reacted by a condensation reaction with the chromophore, 4-N, N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amine-4'-nitroazobenzene (Disperse Red 19, RD19) previously synthesized. The monomers and polymers obtained were purified and characterized.

Polymers films were prepared using the technique of spin coating and Langmuir-Blodgett. The films obtained by spin coating technique were oriented performing corona poling. The orientation and relaxation effect of the dyes were studied in UV visible spectra. Langmuir monolayers were prepared and then Brewster angle microscopy (BAM) images were obtained to study the molecular organization of the polymers. Atomic Force Microscopy (AFM) images were obtained from Langmuir Blodgett films on a mica substrate to study films surfaces. A comparative study was made with polybenzoates monolayers.

INTRODUCCIÓN

Desde hace tres décadas los materiales orgánicos que muestran propiedades ópticas no-lineales han atraído la atención de los investigadores [1]. Esto se debe a que se considera que la tecnología de comunicación futura será la fotónica en lugar de la electrónica. En el caso de los materiales para óptica no lineal de segundo orden (ONL-2) los componentes más importantes son, los cromóforos polares orientados en una forma sin centro-simetría, y se han reportado un gran número de estos compuestos [2-4]; así como de varios polímeros que contienen tales cromóforos [2, 5, 6]. La susceptibilidad de ONL depende de cómo se orienten los cromóforos, y como se mantenga la orientación, ya que se pierde la propiedad de ONL-2 cuando éstos se desorientan. En los polímeros la orientación depende de varios factores tal como: la temperatura de transición vítrea, T_g , entre más grande sea el valor de T_g , la orientación se mantiene por más tiempo [5, 6]; orientación de los cromóforos con campo eléctrico, encontrar las condiciones de orientación por descarga eléctrica [2, 7, 8] y la estructura química más estable de los polímeros [2, 9, 10] etc. Otro factor importante es la hiperpolarizabilidad de los cromóforos [11-13]. Los cromóforos con mayor conjugación y polaridad resultan con mayores propiedades de ONL-2, sin embargo, si no se orientan adecuadamente no muestran propiedades de ONL-2.

Con respecto a los polímeros que contienen cromóforos polares es muy importante que la orientación de los cromóforos se mantenga después de quitar el campo eléctrico. En estudios anteriores realizados a polímeros que contienen cromóforos en su cadena lateral, se encontró que la susceptibilidad ONL-2 depende de manera significativa de la conformación de la cadena principal [14-17]. Por lo que, en este trabajo se sintetizaron dos polímeros isoméricos que tienen en la cadena principal grupos diacetilenos, naftalatos y un

cromóforo de tipo azo, se caracterizaron, y se estudiaron algunas propiedades ópticas, para ver el efecto del grupo rígido y voluminoso de los naftalatos en películas obtenidos sobre sustrato de ITO, también se llevó un estudio de formación de monocapas de Langmuir de diferentes polímeros que contienen diacetileno en su cadena principal y el colorantes azo en su cadena principal. También se llevó un estudio comparativo de formación de monocapas de Langmuir de diferentes polímeros que contienen diacetileno en su cadena principal y diferentes colorantes azo en su cadena lateral.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Generalidades

El campo de la óptica no lineal (ONL) nace en 1875 con la publicación de Kerr de sus observaciones hechas a un cambio en el índice de refracción de un haz de luz incidente sobre sulfuro de carbono, CS_2 , inducido por un campo eléctrico cuadrático, ahora conocido como el efecto Kerr. Siguió la observación del efecto del cambio en el índice de refracción en cuarzo al aplicarle un campo eléctrico, después conocido como efecto Pockels, 1893. Los efectos no lineales florecieron después de la invención del laser en 1960, con la observación, de la generación del segundo armónico (SGH) en un cristal de cuarzo, hecha por Franken y col. un año después. La primera observación de SGH en un material orgánico, la realizaron Rentzepis y Pao en 1965, en benzopireno. Bloembergen y col. retomaron la SGH para explorar rangos completos de respuestas de ONL en algunos sistemas de materiales diferentes, mientras que Buckingham y col. estudiaron procesos no lineales en átomos y moléculas de interés para los químicos [18].

La ONL se fundamenta en la teoría electromagnética de la luz, la teoría electrónica de la dispersión y la teoría atómica. Cuando un haz luminoso atraviesa un material transparente o semitransparente, por ejemplo el vidrio de una ventana, la radiación no sufre modificaciones significativas en sus propiedades, tales como su longitud de onda o frecuencia, su amplitud, su polarización, su intensidad etc. Este tipo de interacción que no modifica las propiedades de onda se conoce como óptica lineal. En el caso de aplicar

campos electromagnéticos intensos (E), la polarización, es no lineal. Para explicar esta ausencia de linealidad, se considera la polarización no lineal a nivel molecular, p como una serie de potencias siguiendo esta ecuación:

$$p = \mu^0_1 + \alpha E_L + \beta E_L E_L + \gamma E_L E_L E_L + \dots$$

Donde μ^0_1 , es el momento dipolar permanente, E , es el campo electromagnético aplicado, α es la polarizabilidad lineal de la molécula, β , es la primera hiperpolarizabilidad, responsable de los efectos de ONL de segundo orden y γ es la segunda hiperpolarizabilidad, responsable de efectos ONL de tercer orden [18-22].

Los efectos de ONL de segundo orden, ONL-2 dependen del tensor de polarizabilidad o susceptibilidad de segundo orden χ^2 , y este a su vez está relacionado con la primera hiperpolarizabilidad β . Para que un medio exhiba susceptibilidad de ONL-2 no debe tener centro de simetría. En general todas las formas de materia exhiben el fenómeno óptico no lineal, pero para que tenga utilidad en dispositivos, el material debe tener un alto grado de no linealidad.

Los tres requisitos básicos para que los materiales tengan actividad ONL son: (i) polarizabilidad, los electrones deben ser perturbados de sus posiciones de equilibrio; (ii) distribución asimétrica de cargas, el material debe contener moléculas donadoras y aceptoras de electrones, D-A y (iii) empaquetamiento cristalino acéntrico [18].

Además, a nivel molecular, la molécula debe poseer (a) estados excitados cercanos a la energía del estado basal, (b) fuerza de oscilación alta para transiciones electrónicas del estado basal al estado excitado y (c) gran diferencia entre los momentos dipolares del estado excitado y del estado basal [18].

1.2 Materiales con propiedades de óptica no lineal

Existen algunos materiales inorgánicos, orgánicos y poliméricos que tienen propiedades de ONL. De estos, los sistemas poliméricos tienen la ventaja sobre los otros debido a su procesabilidad y propiedades [18, 23-29]. Se han realizado estudios de materiales orgánicos e inorgánicos para utilizarse en interruptores ópticos y almacenamiento de información. Los materiales orgánicos tienen posibilidades únicas y alta flexibilidad en comparación con los inorgánicos, debido a la facilidad de su procesamiento para su utilización en dispositivos. Además, en los materiales orgánicos con actividad de ONL los efectos son electrónicos y al ser combinados con bajas constantes dieléctricas se alcanza la alta velocidad de operación que se requiere para los sistemas de comunicación del futuro. Para aplicaciones de interruptores ópticos, los materiales orgánicos tienen algunas ventajas sobre los materiales inorgánicos; pueden exhibir alta actividad no lineal, dando como resultado la mejora en el diseño de dispositivos y adaptarse por métodos sintéticos convencionales para alcanzar requerimientos específicos (por ejemplo transparencia a determinada longitud de onda y estabilidad a determinada temperatura). En dispositivos que tienen películas de polímeros orientados se han reportado coeficientes electroópticos, EO, de más de 34 pm/V, que compiten favorablemente con tecnologías como el niobato de litio que tiene el coeficiente electroóptico más alto, entre 32 y 34 pm/V [18]. Los materiales orgánicos ofrecen muchas opciones de proceso para obtener las formas deseadas, lo cual reduce los costos de dispositivos activos y se ha encontrado que son más exactos al manipular la luz, respecto a la contraparte inorgánica. Como resultado los materiales poliméricos prometen hacer la tecnología electrónica más práctica

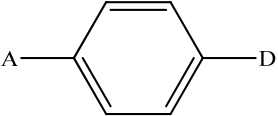
y extensa. Se tiene un gran impacto en las telecomunicaciones como los moduladores EO basados en polímeros e interruptores que están entrando al mercado [18, 30].

1.3 Cromóforos con actividad ONL.

Los sistemas basados en azobencenos juegan un papel importante en los estudios de ONL y se tiene una gran cantidad de información en esta área. Estos azobencenos también conocidos como cromóforos, aportan uno de los requisitos para que las moléculas presenten ONL, que es la presencia de sistemas dipolares, altamente polarizables, donador π -aceptor (D- π -A) donde se da transferencia de carga entre los grupos electrodonadores y electroaceptores [18, 30].

La característica principal de los cromóforos ONL es la presencia de sistemas conjugados π , como ejemplo los anillos aromáticos. Los electrones deslocalizados de los anillos aromáticos son polarizables con la aplicación de un campo eléctrico. La polarizabilidad del sistema de electrones π se logra uniendo grupos electro donadores y electro aceptores al principio y al final de los anillos o sistemas de anillos, con esto se crea un eje de transferencia de carga. En general, β aumenta al aumentar la fuerza del donador y del aceptor, al incrementar la separación entre estos, siempre y cuando se mantenga la conjugación. Esto mantiene activo el interés de diseñar donadores, aceptores y unidades conjugadas con mayor eficiencia [22, 30, 31]. *Dulcic et al.* 1978, examinaron algunos bencenos *p*-disustuidos y encontraron un incremento en la no linealidad al aumentar la fuerza donadora y aceptora, encontraron que los sustituyentes fuertes tanto aceptores como donadores en posición *para* aumentan la no linealidad óptica de manera considerable. En la Tabla 1, se muestran valores de la primera hiperpolarizabilidad de varios *para*-bencenos.

Tabla 1. Polarizabilidades moleculares de segundo orden β [$10^{-40} \text{m}^4/\text{V}$] para varios bencenos *para*-disustituidos determinados por generación de segundo armónico inducido con campo eléctrico (EFISH) en DMSO, $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

					
		Aceptor		Donador	
		CH ₃	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂
CN		12	20	56	60
NO ₂		35	67	197	218

Fuente [22]

Bajo la aplicación de un campo óptico se tienen un vector preferencial en dirección del desplazamiento de los electrones π , que da como resultado la polarización. Si la amplitud del campo aplicado es lo suficientemente grande, la polarización es no lineal y por lo tanto se convierte en una fuente de no linealidad óptica. Como ejemplo, en la Figura 1, se muestra un cromóforo comúnmente usado, 4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DANS).

En el DANS los dos anillos aromáticos y los dobles enlaces entre los grupos puente, están conjugados, permitiendo así la migración de electrones sin obstáculos desde el donador hacia el aceptor de la molécula [4, 20, 22, 32].

El número de anillos aromáticos como también la longitud de conjugación de enlaces entre los anillos influye en la magnitud de la polarizabilidad del sistema [33-36]. En general un sistema largo, tiene alta polarizabilidad. Oudar y Chemla [37-39] realizaron estudios sobre los efectos ópticos no lineales en moléculas de benceno sustituidas. Para sistemas conjugados largos, el desplazamiento de carga puede extenderse tanto como se pueda en el sistema de electrones π deslocalizados.

Singer et al. en 1989 investigaron grupos policianovinil como grupos aceptores, encontraron que la fuerza eficaz como grupo funcional aceptor se debe en parte a la extensión de electrones π en el sistema [22]. *Huijts et al.* 1989 observaron la que la primera hiperpolarizabilidad depende de la longitud de sistemas conjugados de electrones π en moléculas orgánicas (mediciones de EFISH en 1,4-dioxano) [22]. Para explicar este efecto utilizaron *p*-metoxinitrobenzono (MNB), 4-metoxi- β -nitroestireno (MNS) y α -*p*-metoxifenil- ω -*p*-nitrofenilpolieno (MPNPn con $n = 1, 2, 3, 4, 5$). En la Figura 2, se muestran las estructuras. Encontraron una dependencia cúbica con respecto a la longitud del sistema conjugado de electrones π después de la corrección por el aumento de la resonancia.

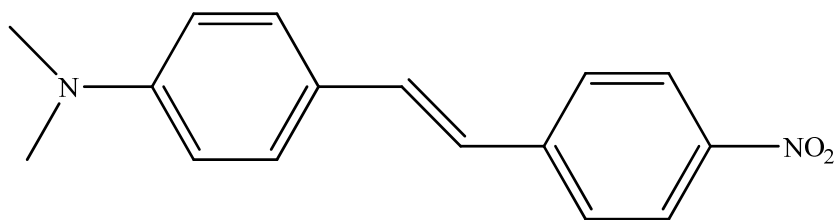


Figura 1. 4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DANS), ejemplo típico de cromóforo orgánico donador-aceptor [22].

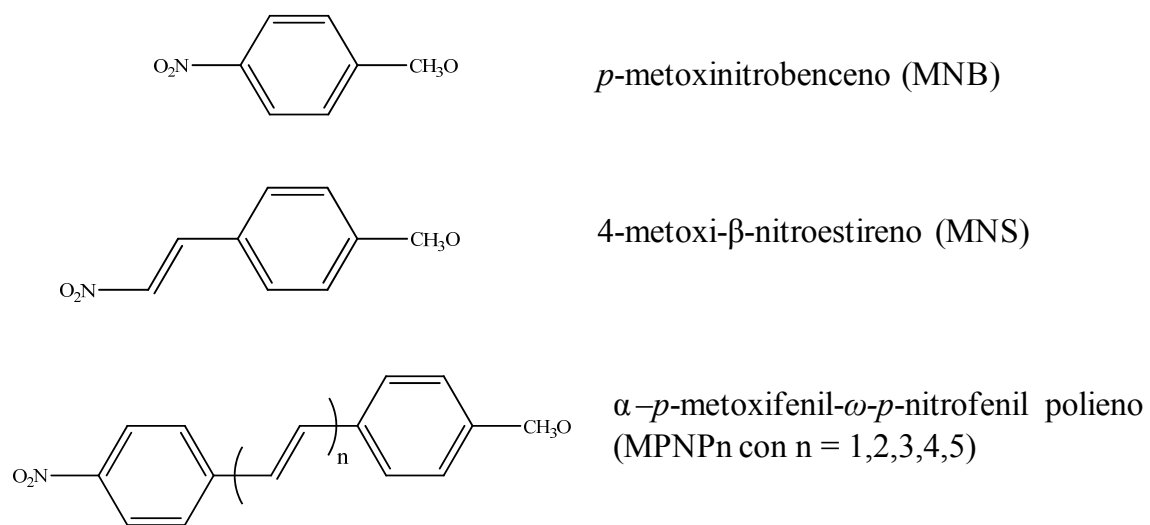


Figura 2. Estructura química de moléculas orgánicas conjugadas p -sustituidas [22].

Ledoux et al. 1991, sintetizaron una serie de moléculas de polifenoles variando el número de anillos n , desde $n = 1-4$ y midieron la primera hiperpolarizabilidad, β por EFISH [22]. Observaron un incremento en β_0 al incrementar n . En la Figura 3, se muestra este efecto, y se observa que después de cierta longitud de conjugación L , la polarizabilidad β_0 se satura. El valor máximo observado de β_0/L se alcanza cuando $n = 3$ y disminuye en caso de n mayores que 3.

Otra propiedad de los cromóforos que afecta la fuerza de polarizabilidad e hiperpolarizabilidad es el grado de planaridad del sistema conjugado. En sistemas con anillos aromáticos sustituidos la planaridad se afecta e influye en el tamaño del sistema de electrones π y en la movilidad de electrones. *Leslie et al.* examinaron valores de β para los compuestos que se muestran en la Tabla 2, utilizando un método solvatocrómico. Al incorporar el grupo hidroxilo a una molécula se fuerza la planaridad y esto lleva a un incremento en β .

1.4 Polímeros que contienen cromóforos con actividad ONL.

La incorporación de cromóforos en un polímero puede realizarse de dos formas; la primera es el uso de cromóforos ONL en una matriz polimérica como un sistema receptor-huésped. Los sistemas receptor huésped fueron los primeros materiales orgánicos investigados, en los cuales la generación de segundo armónico, SGH, se indujo por ordenamiento no centrosimétrico de los cromóforos ONL bajo una orientación eléctrica. Estos sistemas no son de utilidad debido a que presentan disminución de la temperatura de transición vítrea del receptor (polímero) por la plastificación del huésped (cromóforo). La segunda forma de utilizar cromóforos con propiedades ONL es mediante sistemas

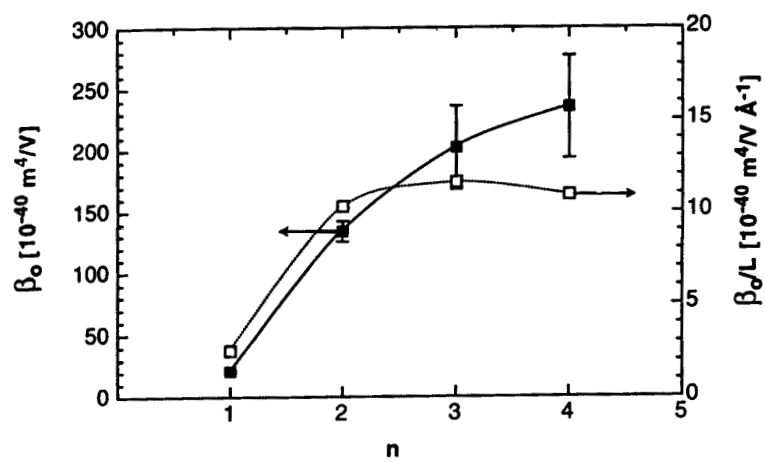
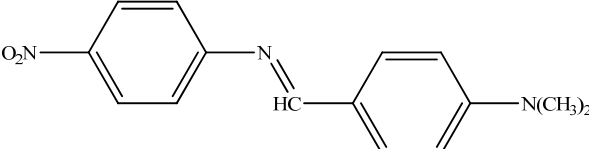
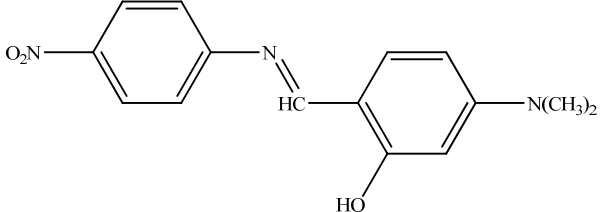


Figura 3. Valores de β_0 y β_0/L en función de n moléculas de polifenoles [22].

Tabla 2. Influencia de la planaridad de las moléculas en la primera hiperpolarizabilidad β .

Moléculas	$\beta[10^{-40}m^4/v]$
	98
	258

Fuente [22]

funcionalizados en la que estos forman enlaces covalentes con la cadena del polímero [18, 22, 40, 41]. Esta unión puede ser de dos formas, como parte de un grupo lateral o como parte de la cadena principal. La relajación de la orientación se puede restringir si se incorporan los cromóforos a la cadena principal del polímero. La diferencia más importante entre unir un cromóforo en la cadena principal o en la cadena lateral, es que en la última hay una gran variedad de movimientos del polímero para la orientación y la relajación [18]. Aunque la orientación es difícil con un sistema de cadena principal, la relajación a temperaturas menores a su T_g se inhibe de manera significativa, lo que incrementa la estabilidad de orientación del sistema y por lo anterior, la orientación del cromóforo tiene mayor estabilidad térmica respecto al polímero de cadena lateral. Los polímeros de cadena principal abarcan cromóforos unidos a los extremos del cromóforo para formar la cadena principal del polímero. Los cromóforos se unen en configuración cabeza a cola, cabeza cabeza, y al azar en cabeza cola cabeza cabeza.

Miyate et al. diseñaron moléculas con no linealidad alta, que se incorporaron a matrices de polímeros en sistemas receptor-huésped, en la cadena principal o como grupos laterales. Debido a su forma única, estos cromóforos se pueden procesar a muy altas temperaturas y son estables a más de 300 °C. Los sistemas funcionalizados en la cadena principal pueden mantener más del 80% de su orientación a temperaturas cercanas de los 100 °C [20, 22, 42, 43].

Los poliésteres con ONL que contienen mesógenos azobencenos en la cadena principal basados en ácido fenilazobenzoico exhiben alta estabilidad de las propiedades de ONL [18], la actividad de SGH de los polímeros no decae aun cuando se alcanzan temperaturas de 100 a 200 °C por 4.5 días, lo cual prueba que estos polímeros poseen excelente estabilidad de orientación debida al esqueleto aromático rígido y a la naturaleza

de la cadena principal. También presentan estabilidad en la actividad de SGH aun cuando se calienten hasta 280 °C. Los polímeros con sustituyentes de cadena lateral pequeños presentan relajación más lenta a altas temperaturas en comparación con los que tienen cadena lateral más larga. Lo anterior muestra que la rigidez de la cadena aromática principal es un método prometedor y simple para sintetizar polímeros con estabilidad en sus propiedades ONL.

1.5 Estrategias empleadas para producir materiales poliméricos NLO estables.

Los investigadores han empleado muchas estrategias por para evitar la relajación de los cromóforos a largo plazo a su estado isotrópico que es la principal dificultad que presentan los polímeros para ONL [18].

Un método común para mantener la orientación es sintetizar polímeros con una cadena principal rígida y que exhiba alta Tg. Un valor de Tg de 220 °C nos lleva a presumir que el dispositivo tendrá un tiempo de vida de 10 años. *Yu y col.* realizaron estudios de poliimididas que exhiben alta estabilidad térmica, los cuales mostraron ser prometedores para aplicaciones prácticas. Estos polímeros son relevantes debido a que tienen baja pérdida óptica, estabilidad térmica en la orientación de dipolos y actividad ONL alta. También realizaron estudios con copolímeros con Tg alta, estabilidad térmica alta, que poseen estabilidad a largo plazo de la actividad ONL a temperaturas elevadas y encontraron que cuando disminuye el nivel de carga de cromóforo, aumenta la Tg, y mejora la estabilidad térmica de los polímeros [18].

Hongwei y Kakkar, reportaron una nueva metodología para producir polímeros con alto Tg; introdujeron una amida silicona a una cadena principal de polímero que contiene

cromóforos con actividad ONL, para incrementar la Tg. Como se esperaba se observó un aumento en la estabilidad de las poliimidas funcionalizadas y se mantuvieron sus características físicas.

1.6 Técnicas para caracterización de materiales con ONL.

Una forma de caracterizar los materiales con propiedades de ONL es obtener películas de estos materiales. Las películas delgadas de polímeros pueden depositarse sobre algún sustrato por una variedad de técnicas que ofrecen distintos grados de complejidad y aplicabilidad. La elección de la técnica de deposición depende tanto de las propiedades fisicoquímicas del material como de los requerimientos de calidad de la película y del sustrato que será recubierto. Obtener películas de materiales orgánicos con propiedades de ONL es una manera sencilla y económica para fabricar componentes con aplicaciones prácticas y comerciales como sensores, detectores y componentes de circuitos electrónicos. La posibilidad de sintetizar moléculas orgánicas, con la estructura deseada y funcionalidad en conjunto con tecnología sofisticada de deposición de películas delgadas, permite la producción de componentes con actividad óptica, eléctrica y biológica en escala nanométrica, de ahí la importancia de conocer las técnicas de fabricación de películas delgadas [21, 22].

1.6.1 Películas preparadas por la técnica de recubrimiento por giro y orientadas mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.

Una de las técnicas más sencillas y comunes para obtener películas delgadas sobre sustratos es el recubrimiento por giro. Esta técnica es ampliamente utilizada para la

fabricación de películas de polímeros debido al control preciso del espesor que se obtiene con un cambio en la velocidad de rotación del equipo. Las propiedades finales de estas películas también dependen de la morfología que puede ser afectada en gran parte por la orientación de la cadena del polímero y del estado de agregación [44-46].

La técnica de orientación es un procedimiento en el cual los cromóforos son alineados térmicamente, eléctricamente o por radiación. La orientación con electrodos es compatible con EO y con los requerimientos para dispositivos de segundo armónico. La orientación descarga eléctrica tipo corona se diseñó para eliminar los arreglos de centrosimetría molecular, especialmente para tener el control de la orientación y estabilización de moléculas bipolares bajo campos eléctricos altos [21, 22 y 25].

El primer ejemplo de polímeros orientados donde se observaron efectos ópticos no lineales de segundo orden ocurrió cuando *Meredith et al.* observaron la generación del segundo armónico en un cristal líquido de un polímero termoplástico dopado molecularmente [7, 20, 22]. La orientación polar del material después de remover el campo de orientación fue de corta duración. *Hill et al.* utilizaron técnicas de orientación corona en polímeros dopados que tienen propiedades ópticas no lineales de segundo orden en sus estudios de absorbancia inducida por campo y de efectos electro crómicos. *Swalen et al.* demostraron que cuando un polímero que es dopado con un cromóforo se orienta (sistema receptor-huésped) se puede generar un segundo armónico. En estos estudios una película delgada de PMMA dopada con el cromóforo rojo disperso 1 se orientó con un campo eléctrico estático, arriba del Tg del material, y se enfrió con el fin de estabilizar la polarización. Se observó que el orden de orientación se mantiene estable por periodos cortos de tiempo [20, 22, 47].

Hampsch et al. fueron los primeros en estudiar la estabilidad de la orientación en polímeros que presentaban propiedades de generación de segundo armónico. Ellos orientaron un polímero dopado a una temperatura elevada, lo enfriaron debajo de su T_g , manteniendo el campo aplicado, y examinaron la orientación del cromóforo relacionándola con la movilidad local del polímero durante la orientación. Encontraron que la estabilidad de orientación de los cromóforos está en función del procesamiento, incluyendo el desgaste físico y la temperatura [20, 22, 47].

Como los modelos termodinámicos predicen que una gran concentración de cromóforos y el campo de orientación incrementan la magnitud de la susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden de un polímero dopado con cromóforo, estudios posteriores fueron dirigidos a nuevos métodos de orientación por campo eléctrico y al dopaje de los materiales [20, 22, 48].

Ogawa et al. [15, 16, 49] reportaron la síntesis de nuevos polímeros que tienen en la cadena principal grupos diacetilenos y una alta concentración de cromóforos que presentan altos coeficientes de susceptibilidad de ONL-2. Algunos de estos polímeros contienen grupos *para*-benzoatos y *para*-cinamatos en la cadena principal y presentan coeficientes de ONL-2 muy altos. En la Figura 4 se muestra la estructura de poli(*p*-benzoato) con el colorante rojo disperso 19. El poli(*p*-benzoato) que contiene un cromóforo de tres anillos, es el polímero reportado en la literatura que tiene mayor coeficiente de ONL-2 (d_{33}), 350 pm/V. Por primera vez se discutió que los componentes de la cadena principal también son importantes en las propiedades de ONL-2. La conformación de los *p*-polímeros es muy estable cuando se lleva a cabo orientación molecular por descarga eléctrica de los cromóforos.

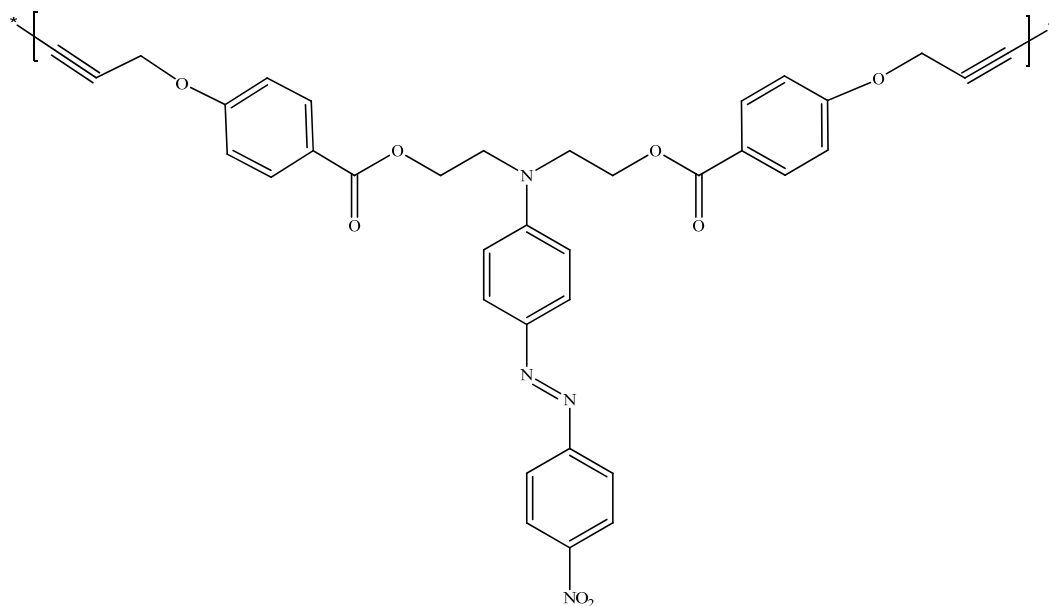


Figura 4. Poli(*p*-benzoato) con el colorante tipo azo rojo disperso 19 [16].

1.6.2 Películas preparadas por la técnica de Langmuir-Blodgett.

Las películas poliméricas de Langmuir Blodgett (LB) elaboradas con materiales que poseen grupos funcionales son prometedoras para su aplicación en dispositivos, debido a que exhiben excelente estabilidad física y química [50, 51]. Esta aplicación tiene muchas ventajas; es simple, no expansiva, y es un proceso ambientalmente amigable (sistemas a base de agua) que provee control sobre el espesor de la película delgada a nivel molecular estabilidad a largo plazo en dimensiones moleculares [52].

Yamada et al. en 1994 investigaron el cambio en la orientación de cromóforos pendientes en procesos de imidización térmica y química por mediciones de SGH. La observación in situ de la intensidad de segundo armónico implica que los cromóforos mantienen la simetría polar en solución. Encontraron que cadenas largas alifáticas juegan un papel importante en la orientación de los cromóforos en aire [50]. *Hafiz et al.* utilizaron un nuevo método para fabricar películas de LB fotocromicas a partir de un derivado azobenceno puro. Estas películas se utilizan para fotoregular cristales líquidos nematicos. Demostraron que la foto respuesta de la celda es determinada por la foto activación de la superficie de LB al alternar luz ultravioleta y visible [53].

Haro et al. investigaron la cinética de foto isomerización *trans-cis* en el estado foto estacionario y térmica *cis-trans* de un azo polímero incorporado en una estructura organizada como películas de LB en función del espesor de la película y densidad de cromóforos en la superficie. Relacionan la extensión aparente de la foto isomerización con la facilidad de las películas en dos dimensiones de curvarse, dando como resultado estructuras tridimensionales ordenadas que presentan los isómeros *cis* [54].

Yamaki *et al.* obtuvieron modelos de moléculas de cromóforos tipo azo en hyperchem utilizando el método AM1, para determinar las dimensiones de algunas moléculas. En la Figura 5, se muestra la estructura de la molécula del colorante sudan 3, denominada S3. Con datos obtenidos de estos cálculos y apoyados en imágenes de BAM y de isothermas de Langmuir establecieron la orientación probable de los cromóforos en la interfase aire-agua [55].

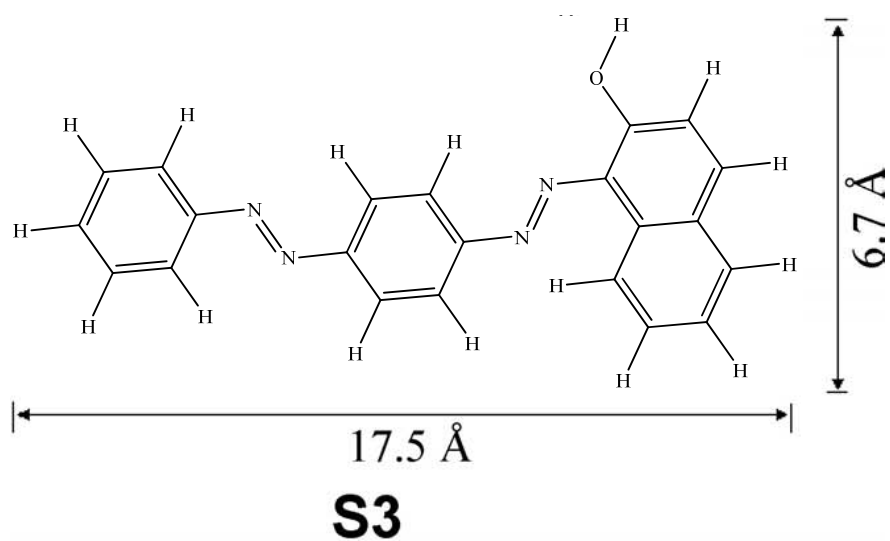


Figura 5. Estructura química de S3 y sus dimensiones moleculares determinadas utilizando Hyperchem con el método AM1 [55].

CAPITULO 2

MOTIVACION Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

2.1 Motivación del Presente Trabajo

De acuerdo a trabajos reportados, se sabe que las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de los polímeros que contienen colorantes tipo azo, pueden modificarse con respecto al tipo y rigidez de la cadena principal del polímero, a la densidad y a la longitud del sistema conjugado de los cromóforos en el polímero, entre otros [20, 22, 27, 30-47].

En un proyecto de colaboración, entre el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales y el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM, se sintetizaron polímeros dipropargiloxinaftalatos con grupos colgantes tipo azo como cromóforos. En la Figura 6, se muestra la estructura general de dichos compuestos. El procedimiento de síntesis consiste en preparar cloruros de acilo dipropargiloxinaftoicos a partir de los isómeros ácidos dihidroxinaftoicos correspondientes. Los cloruros de acilo obtenidos se acoplan a distintos cromóforos tipo azo para obtener monómeros, los cuales se someten a una reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo. Siguiendo este procedimiento se obtuvieron polímeros con cromóforos como cadena lateral [17].

En este trabajo se pretende obtener polímeros que contengan unidades naftaleno, grupos acetileno y grupos cromóforos tipo azo que formen parte de la cadena principal, con el fin de obtener una alta concentración de grupos cromóforos. Dado que la polimerización se lleva a cabo en los grupos acetileno del ácido propargiloxinaftoico, se garantiza que la cadena del polímero será rígida, tomando en cuenta las posiciones de los grupos acetileno

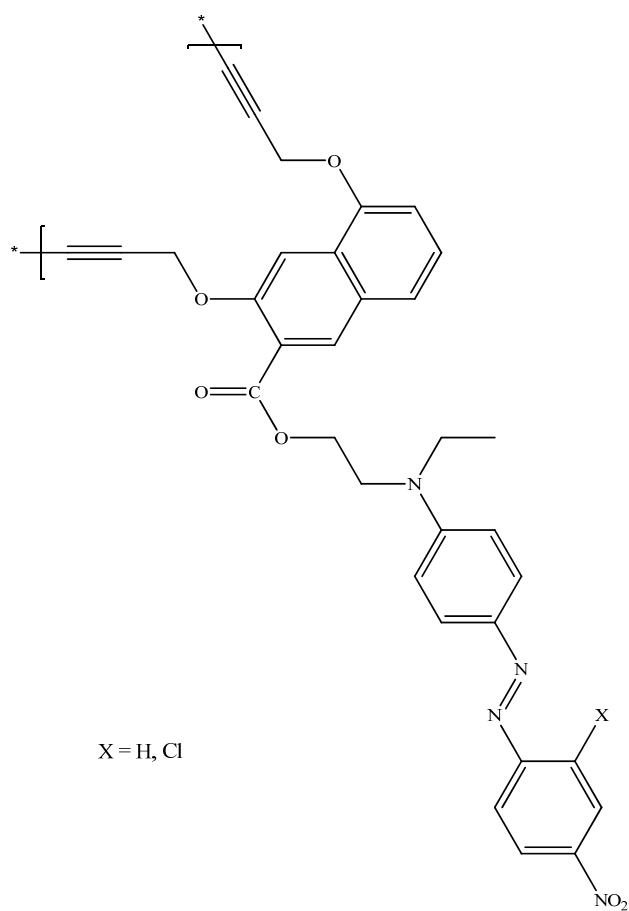


Figura 6. Polímeros dipropargiloxinaftalatos con grupos colgantes tipo azo como cromóforos [17].

en las unidades de naftaleno, así como la rigidez propia de los anillos aromáticos. De esta manera se pretende tener un polímero con mayor rigidez, con buena conjugación y con grupos cromóforos tipo azo que tengan capacidad de orientarse utilizando la técnica de orientación por descarga eléctrica tipo corona. Se obtendrán películas utilizando la técnica de recubriendo por giro, lo cual permitirá aplicar el método de orientación corona y hacer estudios de la estabilidad de orientación de dichas películas. Por otra parte se obtendrán películas mediante la técnica de Langmuir- Blodgett a las cuales se les hará microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia de ángulo de Brewster (BAM) para correlacionar estos resultados con la organización de las películas y la orientación de los cromóforos.

2.2 Objetivo General

Sintetizar monómeros a partir de tres isómeros del ácido propargiloxinaftoico y el colorante azo rojo disperso 19, polimerizarlos mediante acoplamiento oxidativo, obtener películas de los polímeros, y evaluar su uso potencial en ONL-2.

2.3 Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar los monómeros 4-N,N-Bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno (M1), 4-N,N-Bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno (M3) y 4-N,N-Bis-[2-(2-propargiloxi-1-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno (M2).
- 2) Polimerizar los monómeros obtenidos mediante una reacción de acoplamiento oxidativo.
- 3) Caracterizar los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H), espectroscopia infrarrojo, punto de fusión.
- 4) Caracterizar los polímeros por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termo gravimétrico (TMA).
- 5) Preparar películas de los polímeros por la técnica de recubrimiento por giro y orientar los grupos cromóforos mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.
- 6) Determinar el parámetro de orden de orientación mediante espectroscopia UV-visible.

- 7) Preparar películas de los polímeros por la técnica de Langmuir Blodgett, realizar microscopia de ángulo de Brewster y microscopia de fuerza atómica
- 8) Evaluar las propiedades de las películas y relacionarlas con su uso potencial en ONL-2.

CAPITULO 3

ESTUDIO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los materiales que se utilizaron en la síntesis y caracterización de los monómeros y polímeros, así como los utilizados en la preparación de películas están disponibles comercialmente y se enuncian a continuación. Para la realización de este trabajo se utilizaron reactivos de alta pureza sin purificación previa.

Ácido 1-hidroxi-2-naftoico, 99% marca Aldrich

Ácido 2-hidroxi-1-naftoico, 98% marca Aldrich

Ácido 3-hidroxi-2-naftoico, 98% marca Aldrich

Bromuro de propargilo en solución de tolueno, 80% marca Aldrich

Hidróxido de potasio, 85% marca Merk

Trietilamina (TEA), 98% marca Aldrich

N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMED), 98% marca Aldrich

Cloruro de oxalilo, 98% marca Aldrich

Cloruro de cobre(I), 97% marca Aldrich

N,N-dimetilformamida (DMF), 99% marca Fisher

Acetona grado reactivo, marca Merk

Etanol grado reactivo, marca JT BAKER

Tolueno grado reactivo, marca JT BAKER

Metanol grado reactivo marca JT BAKER

N-metil-2-pirrolidona, 99% marca Aldrich

Bromuro de potasio grado espectroscópico, marca Aldrich

Cloroformo deuterado, 99% marca Aldrich

Cloroformo, 99.8% marca Aldrich

p-nitroanilina, 99% marca Aldrich

N,N-bis-(2-hidroxietil)fenilamina, 99% marca Aldrich

Ácido clorhídrico, 99% marca JT Baker

Nitrito de sodio, 99% marca Aldrich

Hidróxido de sodio, 99% marca Aldrich

3.2 Diseño experimental

Se sintetizarán dos nuevos polímeros que contengan grupos naftoil-diacetilénos y cromóforos tipo azo en la cadena principal, mediante una polimerización de acoplamiento oxidativo de dos nuevos monómeros que se sintetizarán en este trabajo, para este fin.

Los monómeros se sintetizarán a partir de los isómeros ácido 3-hidroxi-2-naftoico y ácido 1-hidroxi-2-naftoico mediante una reacción de Williamson esterificando los grupos hidroxilo y carboxilo para obtener la forma activada del ácido con grupos acetilénicos terminales, estos se hidrolizarán para obtener los ácidos, 3-propargiloxi-2-naftoico y 1-propargiloxi-2-naftoico. Los ácidos se clorarán con cloruro de oxalilo. Los cloruros de acilo que se obtengan, se harán reaccionar mediante una reacción de condensación con el cromóforo; 4-bis-(2-hidroxietil)-amino-4'-nitroazobenceno (Rojo Disperso 19, RD19) el cual se sintetizó para el caso. En la Figura 7 se muestra la ruta de síntesis para el monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno (M3). Para los otros

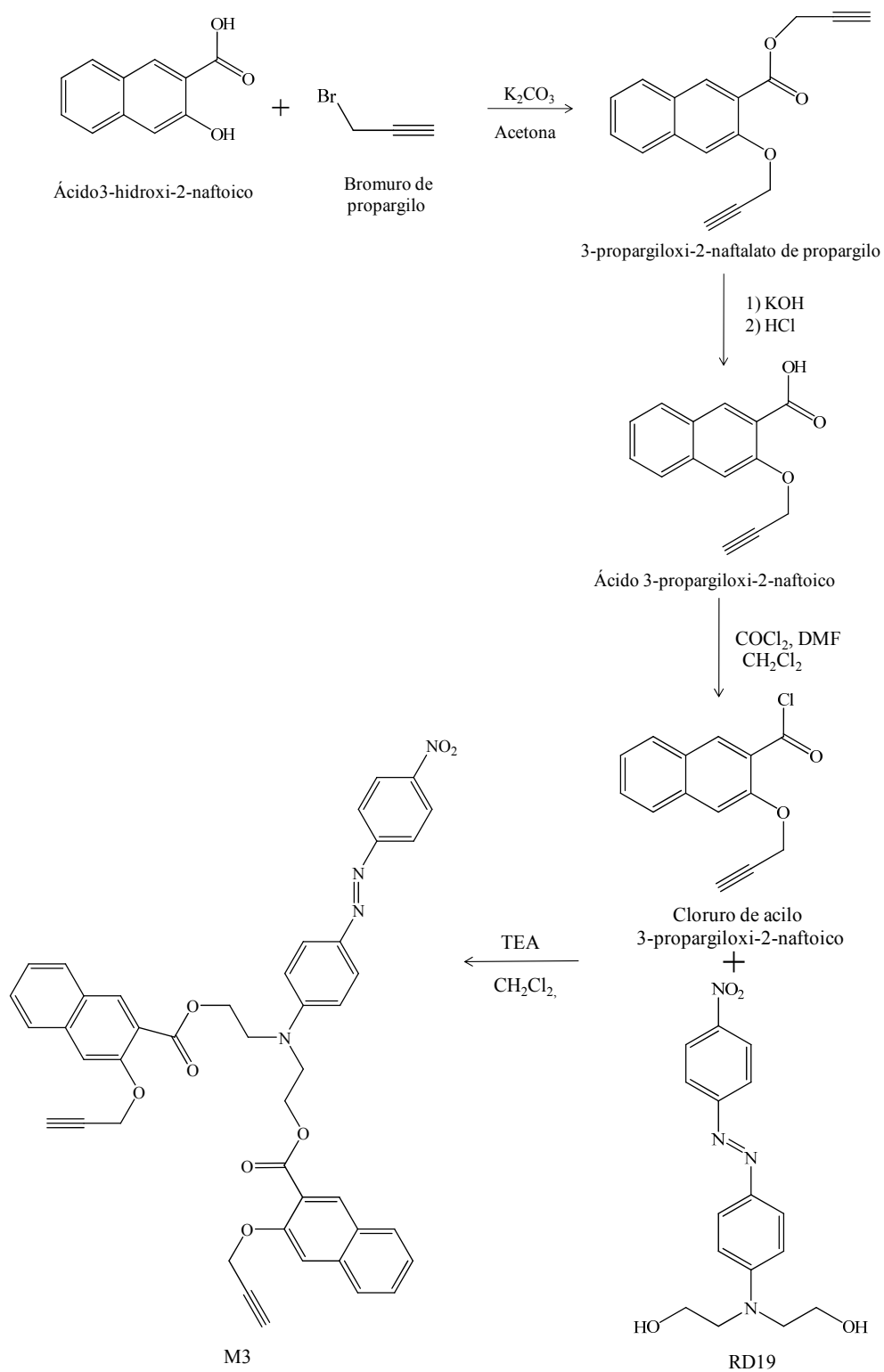


Figura 7. Ruta de síntesis del monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno (M3)

monómeros se seguirá la misma ruta. Los monómeros se polimerizaran utilizando oxígeno y cloruro de cobre(I) como catalizador. Los monómeros y los polímeros obtenidos se purificaran y caracterizaran mediante técnicas espectroscópicas.

De los polímeros obtenidos se prepararan películas utilizando la técnica de recubrimiento por giro y de Langmuir-Blodgett. Las películas obtenidas por la técnica de recubrimiento por giro se someterán a un proceso de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona, y mediante espectroscopia de UV-visible se analizará la orientación de estas y el efecto de la relajación con respecto al tiempo. A las monocapas de Langmuir se les hará microscopia de ángulo de Brewster (BAM) para estudiar la organización molecular presente en los polímeros. Se obtendrán películas de Langmuir-Blodgett sobre mica como sustrato y mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) se estudiarán las superficies de las películas. Se compararán con monocapas de polibenzoatos.

3.3 Síntesis de monómeros

3.3.1 Monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno, M3.

Para obtener el monómero siguió la ruta de síntesis de la Figura 7. Primero se sintetizaron los precursores y el colorante, después se llevó a cabo una reacción de condensación entre el precursor cloruro y el colorante.

3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo. La síntesis del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo se llevó a cabo a partir del ácido 3-hidroxi-2-naftoico y bromuro de propargilo, en la Figura 8 se muestra la reacción. En un matraz de 250 mL se disolvieron

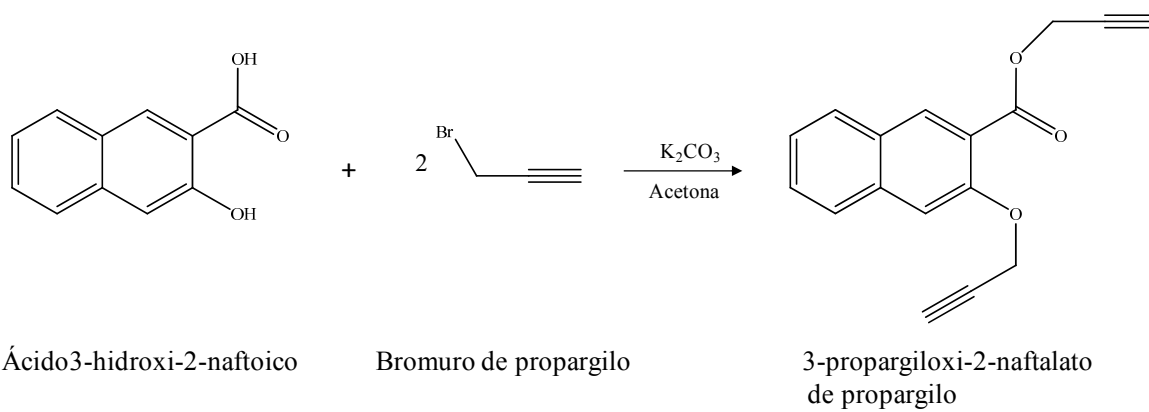


Figura 8. Síntesis de 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo.

10.0 g (53.2 mmol) de ácido 3-hidroxi-2-naftóico en 100 ml de acetona y se adicionaron 9.45 g (69.1 mmol) de K_2CO_3 y 10.58 mL (106.4 mmol) de bromuro de propargilo. La mezcla se dejó en agitación magnética durante tres semanas a temperatura ambiente. Para evitar la evaporación de los solventes se conectó un condensador al matraz. El producto de reacción se concentró en un rotavapor para quitar el exceso de acetona. El concentrado se pasó a un vaso con H_2O de 500 mL, y se obtuvo un precipitado, este se filtró y lavó con agua hasta tener pH 7. Se obtuvo un sólido café el cual se filtró a vacío, y se purificó mediante recristalización en tolueno. Se obtuvieron como producto cristales amarillo claro, solubles en acetona, cloroformo, acetato de etilo, parcialmente soluble en metanol y tolueno; punto de fusión de 86 °C y rendimiento de 83%.

Ácido 3-propargiloxi-2-naftoico. La síntesis del ácido 3-propargiloxi-2-naftoico se llevó a cabo de la siguiente manera: 2.5 g (9.3 mmol) de 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo se puso a reflujo durante 72 horas, en 150 mL de H_2O con 0.7 g (11.2 mmol) de KOH, 20% de exceso. La reacción se muestra en la Figura 9. Al quitar el reflujo se obtuvo una solución café, la cual se vertió sobre una solución de HCl (5 mL de ácido concentrado en 100 mL de agua). Precipitó un sólido amarillo, el cual se filtró y se lavó con agua hasta tener un pH neutro. El producto se purificó por recristalización en tolueno. Se obtuvieron cristales amarillo pálido solubles en acetona, cloroformo, acetato de etilo, diclorometano, metanol y parcialmente solubles en tolueno con punto de fusión de 133 °C. Se obtuvo un rendimiento de 65%.

Cloruro de ácido 3-propargiloxi-2-naftoico. En un matraz de 250 mL equipado con una trampa de sílica gel, se colocaron 0.4 g (2.0 mmol) de ácido 3-propargiloxi-2-naftoico

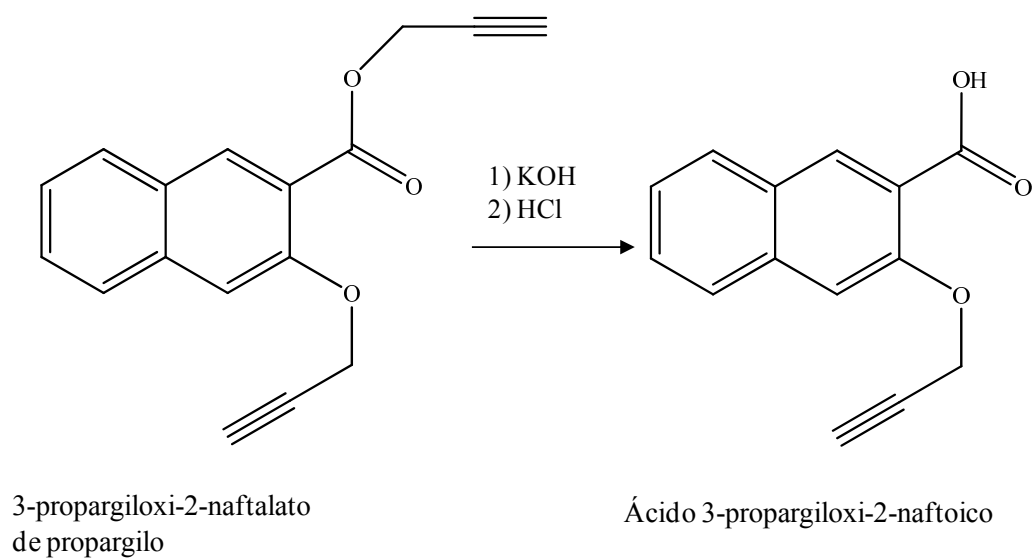


Figura 9. Síntesis del ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.

y 100 mL de diclorometano anhidro. La mezcla se puso en agitación y se le agregó un equivalente (0.2 mL, 2.0 mmol) de cloruro de oxalilo y unas gotas de DMF como catalizador, el esquema de reacción se muestra en la Figura 10. El tiempo de reacción fue de 2 hrs, se obtuvo una solución incolora transparente, la cual se destiló a vacío para eliminar el cloruro de oxalilo que no reaccionó y el diclorometano. El producto se secó a vacío e inmediatamente se llevó a cabo la reacción de condensación con el cromóforo, para obtener el monómero.

Acoplamiento del precursor cloruro de acilo y el colorante RD19 para obtener M3.

La síntesis del monómero se llevó a cabo mediante una reacción de condensación entre el cloruro de acilo obtenido y el colorante RD19. En la Figura 11, se muestra la reacción para el monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno, M3. En 50 mL de diclorometano anhidro se añadieron 4.8 g (19.7 mmol) de cloruro de acilo. Se obtuvo una solución transparente amarilla, inmediatamente se le agregaron 2.9 g (8.9 mmol) de rojo disperso 19 (RD19) y unas gotas de trietilamina (TEA). Al matraz de reacción se le colocó una trampa de silica gel y la mezcla de reacción se puso en agitación durante una semana a una temperatura de 40 °C. Durante ese tiempo la reacción se fue monitoreando por cromatografía en capa fina. Pasado ese tiempo la solución se concentró en un rotavapor y se obtuvo un sólido rojo. Este sólido se disolvió en acetato de etilo. Se hizo una extracción líquido-líquido en acetato de etilo:agua, 50:50, para quitar la sal formada. La parte orgánica se concentró de nuevo en el rotavapor hasta obtener un sólido, este se secó a vacío y se purificó por recristalización en tolueno dos veces. Se obtuvo como producto un polvo rojo, soluble en acetona, cloroformo y parcialmente soluble en metanol, con punto de fusión de 115 °C y rendimiento del 59%.

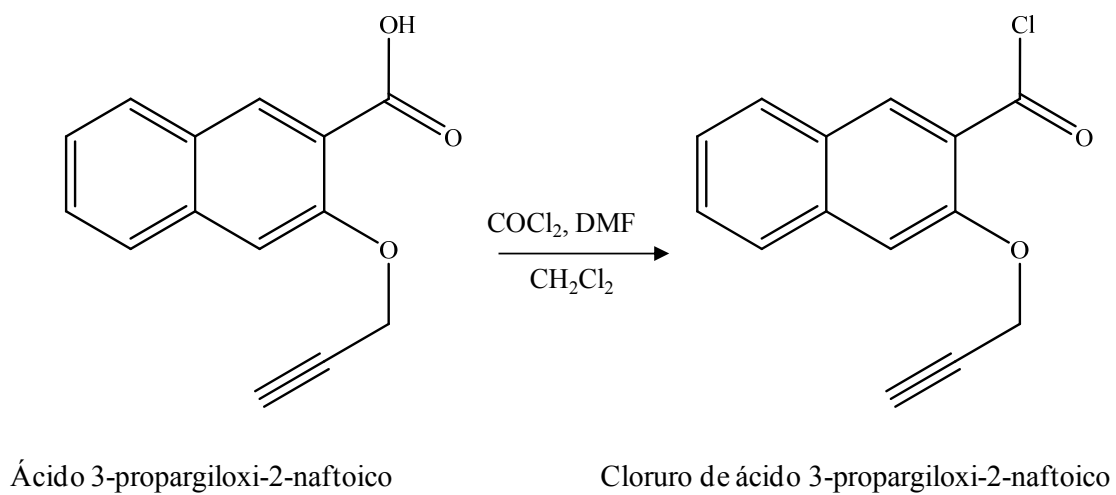


Figura 10. Síntesis del cloruro de ácido 3-propargiloxi-2-naftoico.

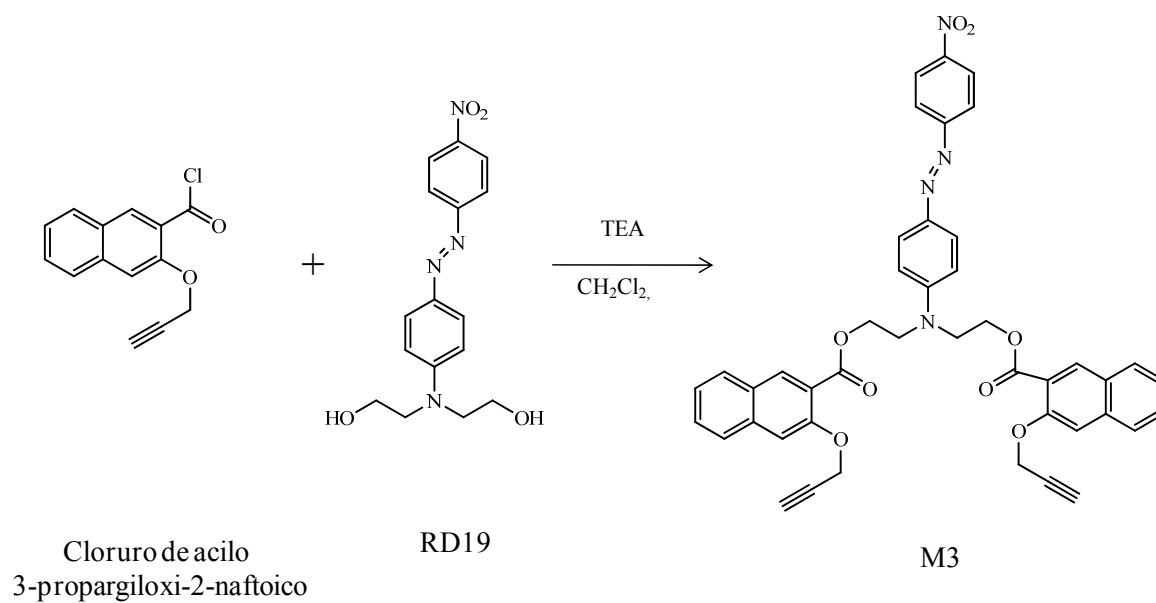


Figura 11. Síntesis del monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno, M3.

El monómero 4-Bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno, M1 se obtuvo de la misma manera que el monómero M3. En la tabla 4 están resumidos los valores de los puntos de fusión y el rendimiento para los productos obtenidos en cada etapa de la ruta de síntesis. La ruta de síntesis de monómero 4-Bis-[2-(2-propargiloxi-1-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno, M2, se inició de igual manera que en M3, pero no se llegó a la obtención del monómero, en la Tabla 5 se muestran los resultados de caracterización del producto obtenido en la etapa que hubo reacción.

3.4 Colorante 4-Bis (2-hidroxietil)amino]-4'-nitroazobenceno, rojo disperso 19, RD19.

La síntesis del colorante RD19 se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: se disolvieron 20 g de *p*-nitroanilina (14.5 mmol) en una solución preparada con 35 mL de ácido clorhídrico y 150 mL de agua, la cual estaba en un baño de hielo con sal a una temperatura por debajo de los 0 °C. A esta mezcla se agregó gota a gota una solución previamente preparada de 10 g de nitrito de sodio (14.5 mmol) en 10 mL de agua, teniendo los cuidados necesarios para mantener la temperatura por debajo de 0 °C. Se dejó con agitación magnética durante 20 minutos. Transcurrido el tiempo la mezcla obtenida se agregó gota a gota a una solución preparada con 26.4 g de N,N-bis-(2-hidroxietil)fenil amina (14.5 mmol) en 100 mL de agua acidificada con 15 mL de ácido clorhídrico, durante la adición se cuidó que la temperatura no sobrepasara los 10 °C. Se dejó la reacción durante 12 hrs con agitación magnética a temperatura ambiente y se obtuvo un precipitado color rojo. Posteriormente se agregó gota a gota una solución básica preparada con 12 g de hidróxido de sodio (29 mmol) en 100 mL de agua. El precipitado se filtró y se lavó con agua hasta obtener un pH neutro. El producto se secó a vacío y se purificó por

recristalización con acetato de etilo. Se obtuvo un polvo rojo soluble en acetona, metanol y acetato de etilo, punto de fusión de 194 °C y rendimiento de 75%.

3.5 Síntesis de polímeros

Se obtuvieron polímeros de los monómeros sintetizados mediante una polimerización por acoplamiento oxidativo de acuerdo al esquema de reacción que se muestra en la Figura 12.

3.5.1 Poli(4-Bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno), P3.

En un matraz de reacción de fondo redondo se añadieron 1.0 g (1.3 mmol) del monómero M3, 5 mL de N-metil-2-pirrolidona, 0.1 g (0.7 mmol) de CuCl y tres gotas de N,N',N',N' tetrametilendiamina (TEMED). Se burbujeó oxígeno, y la reacción se puso 96 horas con agitación magnética. Durante la reacción, la viscosidad de la mezcla fue aumentando, y esta se monitoreo añadiendo unas gotas sobre metanol, hasta obtener un sólido en forma de fibras. El producto de reacción se precipitó en 35 mL de acetona, se obtuvo un sólido rojo fibroso el cual se lavó con agua y metanol y se secó a vacío. Se purificó disolviéndolo en N-metil-2-pirrolidona y precipitándolo en metanol por dos ocasiones. El producto se secó a temperatura ambiente a vacío. Se obtuvo un polvo rojo soluble en cloroformo, dimetilformamida, dimetilsulfoxido y N, N-metil-2-pirrolidona con rendimiento de 59%.

3.5.2 Poli(4-Bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno), P1.

La síntesis del polímero P1 se llevo a cabo de la misma manera que el polímero P3.

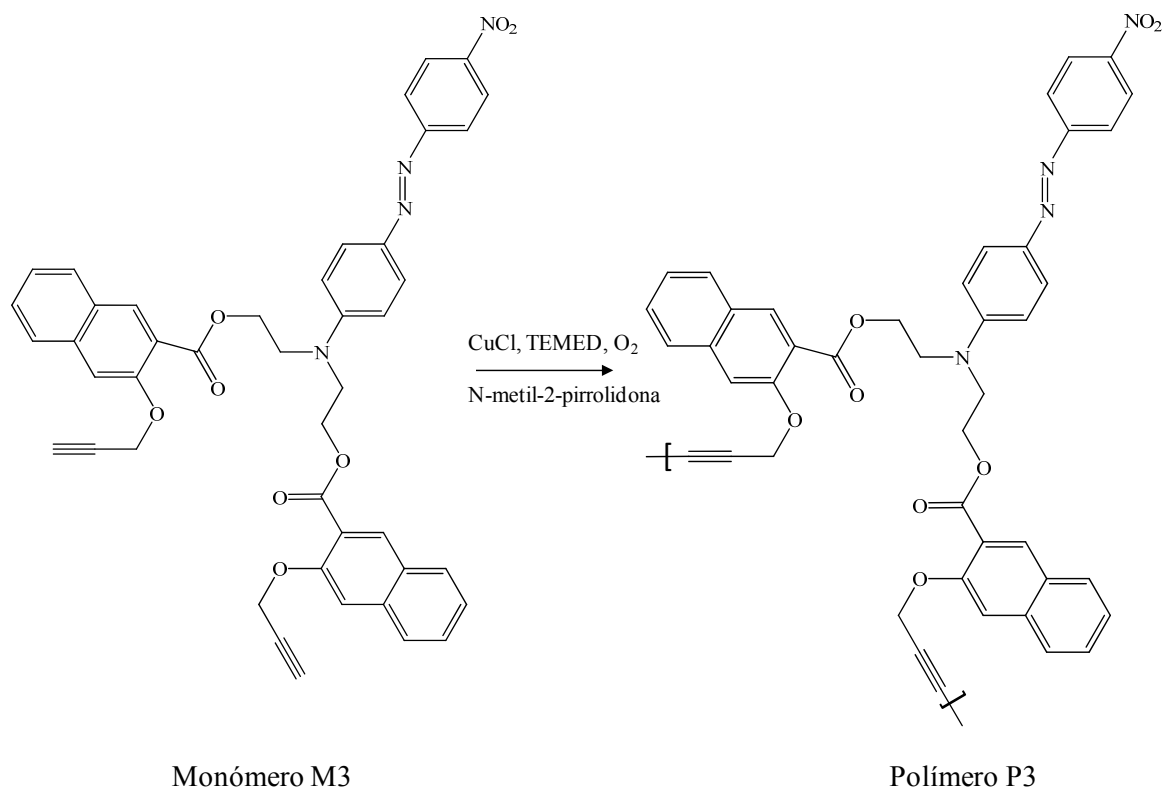


Figura 12. Reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo del monómero 4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno, M3.

Se obtuvo como producto un polvo rojo, soluble en cloroformo, dimetilformamida, dimetilsulfoxido y N,N-metil-2-pirrolidona, con rendimiento de 49%.

3.6 Caracterización de los productos

Durante la ruta de síntesis de los monómeros, los productos de las diferentes reacciones se fueron caracterizando mediante:

- Propiedades físicas, estado físico, color, punto de fusión y solubilidad.
- Espectroscopia de RMN ^1H , para esto se empleó un espectrómetro Bruker Avance 400 operando a 400 MHz utilizando como disolvente cloroformo-*d* (estándar interno tetrametisilano, TMS).
- Espectroscopia de infrarrojo, se usó un espectrófotometro Perkin Elmer Spectrum GX. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr.

-

Los polímeros se caracterizaron mediante:

- Espectroscopia de infrarrojo.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se usó un calorímetro Universal V3.5B TA Instruments a velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.
- Análisis termomecánico (TMA) se usó el analizador termomecánico V4.1C, modelo 2100 de DuPont a velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.
- Cromatografía de permeación de gel (GPC) El equipo consiste en un modulo de separación Alliance HPLC Waters 2695 con degasificador de vacío, en línea,

bomba cuaternaria, una columna thermostat y un refractómetro diferencial Waters 2414. Con este método se determinó la distribución y el peso molecular.

3.7 Preparación de películas de los polímeros

Se prepararon películas delgadas de los polímeros P1 y P3 utilizando las técnicas: a) recubrimiento por giro, seguida de orientación por descarga eléctrica tipo corona y b) Langmuir-Blodgett, con el fin de evaluar sus propiedades y relacionarlas con su utilidad en dispositivos de ONL-2.

3.7.1 Películas preparadas por la técnica de recubrimiento por giro y orientadas mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.

De los polímeros obtenidos P1 y P3 se prepararon películas sobre sustratos de vidrio cubiertos con una capa de óxido de indio-estaño (ITO). El equipo que se utilizó consiste en una base metálica giratoria con control de velocidad de giro. Para obtener las películas el procedimiento que se siguió fue: sobre la base metálica, se colocó el sustrato y se calentó a una temperatura de 60 °C. Se depositó la solución de los polímeros disueltos en N,N-metil-2-pirrolidona y se hizo girar la base a una velocidad de 1300 rpm. La solución se distribuyó sobre el sustrato y se evaporó el solvente. Se obtuvieron las películas homogéneas a simple vista, se secaron a vacío a -25 kPa y 80 °C durante una hora.

Una vez que se obtuvieron las películas, se midió el espesor utilizando un perfilómetro DEKTAK IIA SLOAN y se orientaron mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica, que consiste en aplicar un campo eléctrico sobre las películas a una intensidad determinada mientras se calientan a una temperatura cercana a su

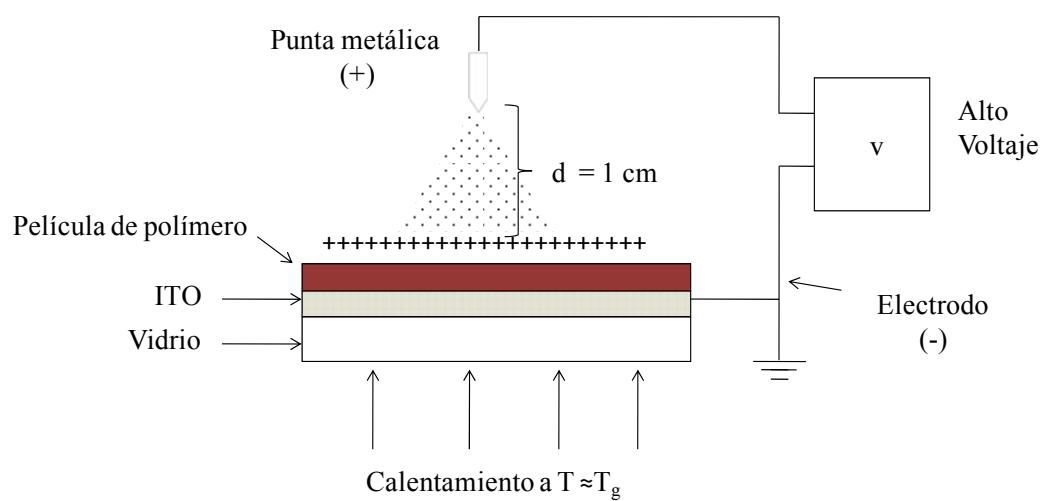


Figura 13. Esquema de la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.

T_g, esto con el fin de orientar los grupos cromóforos del polímero. En la Figura 13, se muestra un esquema del equipo utilizado en esta técnica. Consiste en una placa de calentamiento donde se coloca la película sobre el vidrio de ITO, esta se conecta a un electrodo y se aplica una descarga eléctrica mediante una punta metálica colocada a una distancia determinada. En este caso la punta metálica se colocó a una distancia de 1 cm. Se calienta la placa a una velocidad y temperatura determinadas y se aplica una descarga eléctrica durante un tiempo suficiente para orientar los grupos cromóforos de los polímeros. Transcurrido el tiempo necesario para orientar los grupos se baja la temperatura de la placa hasta la temperatura ambiente y se mantiene constante el campo eléctrico, para evitar que los cromóforos se relajen. El cambio de orientación de los cromóforos se analizó mediante espectros de absorción tomados a las películas antes y después de orientarlas. Con los valores de absorbancia obtenidos, se determinaron los parámetros de orden ϕ . Donde

$$\phi = 1 - (A_2/A_1)$$

y A_1 y A_2 son las absorbancias máximas de las películas antes y después de orientarlas. Después de tomar los espectros de UV-visible a las películas, estas se guardaron y se volvieron a tomar espectros de UV-visible después de 30 días para analizar los cambios de la orientación molecular por relajación de los cromóforos con respecto al tiempo.

Debido a que, la posición que tienen los grupos diacetilenos en los anillos naftalenos de los polímeros obtenidos, no favorece el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas a la temperatura cercana a su T_g, se llevo a cabo otro experimento con las películas sobre ITO, para tratar de obtener películas más estables. Las películas se irradiaron con UV usando una lámpara de mercurio de 400 W de presión media (AceGlass)

de manera simultánea al proceso de orientación por descarga eléctrica. Esto favorece a que los grupos diacetilenos de las cadenas poliméricas estén a una distancia que permita un entrecruzamiento fotoquímico. A las películas que se sometieron a este proceso se les tomaron espectros de UV-visible antes y después de orientarlas e irradiarlas. Con los valores de absorbancia se determinó el cambio en el parámetro de orden. Las películas orientadas e irradiadas se guardaron y después de 30 días se les tomaron espectros de UV-vis de nuevo para evaluar el efecto del tiempo sobre la orientación.

3.7.2 Películas preparadas por la técnica de Langmuir-Blodgett

Para elaborar las monocapas de los polímeros se utilizó un equipo Langmuir-Blodgett Trough, modelo 611, NIMA Technology, Coventry England. Se prepararon soluciones de los polímeros en cloroformo a una concentración de 1 mg/ml, de las cuales se tomaron 50 μ L con una microjeringa y se depositaron sobre una subfase de agua, dando un tiempo de 20 minutos después del depósito para que el solvente se evapore completamente e iniciar el proceso de cerrado de las barreras del equipo a una velocidad de 10 mm/min, de esta forma se obtuvieron isoterms, presión superficial área para cada polímero.

De manera simultánea, se tomaron micrografías de las monocapas utilizando un microscopio de ángulo de Brewster (BAM) a distintas presiones, hasta alcanzar el colapso de la monocapa formada. Las mediciones se llevaron a cabo con un microscopio MiniBAMPlus modelo 03027MBA045 Nanofilm. Este procedimiento se repitió para cada uno de los polímeros utilizando una subfase de agua Milli-Q 18.3 M Ω -cm. Los experimentos se llevaron a cabo a 25 °C controlando la temperatura con un recirculador de agua.

Una vez determinada la isoterma para cada polímero, se eligió, la presión superficial a la cual la monocapa de Langmuir puede transferirse a un sustrato sólido. Se tomaron en cuenta algunas consideraciones importantes para obtener buenas imágenes por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) como: elegir un material con áreas superficiales grandes y planas a nivel atómico, en este caso se utilizó mica como sustrato sólido; durante la extracción de la monocapa, se utilizó una presión menor a la presión de colapso y una velocidad de 1 mm/min, para asegurar que el proceso de transferencia no afecte el arreglo molecular o textura de fase de la monocapa en el agua cuando se transfiere al sustrato sólido.

La mica que se utilizó como sustrato se preparó, desprendiendo las capas externas en ambos lados para asegurar que este material estuviera completamente limpio. La mica se sumergió en la subfase de agua antes de hacer el depósito de la solución del polímero ya que en este caso se requirió un arreglo tipo Y, que se logra al obtener la película en forma ascendente. La preparación de las películas sobre el sustrato es similar a la de monocapas, se deposita sobre la subfase de agua 50 μ L de solución de polímero con una microjeringa. Siguiendo el mismo procedimiento de obtención de monocapas, cuando se llegó a la presión elegida para la transferencia, se detuvieron las barreras y se inició el proceso de extracción de la película a una velocidad de 1 mm/min. Después las películas se secaron al aire entre 5-10 minutos y se observaron en un microscopio de fuerza atómica AFM, JSPM-4210, Scanning Probe Microscope, (Japón) (Frecuencia de resonancia de 265-325 kHz) usando el modo de no contacto. Una vez obtenidas las imágenes se analizaron utilizando el programa WinSPM. Se siguió el mismo procedimiento para polibenzoatos, con el fin de comparar sus propiedades.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Síntesis de monómeros.

4.1.1 Monómero M3.

3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo. Se sintetizó 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo, mediante la reacción de ácido 3-hidroxi-2-naftoico con bromuro de propargilo en acetona. El espectro de RMN ^1H del compuesto se muestra en la Figura 14. En la Tabla 3, se muestran desplazamientos químicos, la integral y multiplicidad de las señales que corresponden al espectro. La asignación de las señales se hizo con base en los desplazamientos químicos, δ , los acoplamientos, J_{HH} observados y la integración de las áreas relativas de las señales. La señal que se observa a un desplazamiento químico de 2.56 ppm es un triplete con $J = 2.48$ Hz e intensidad relativa de 1, esta se asignó al protón acetilénico terminal A, el cual tiene un acoplamiento a largo alcance con los dos protones C. Al protón B se le asignó la señal con $\delta = 2.58$ ppm, esta es un triplete con $J = 2.40$ e intensidad relativa de 1, debido a que presenta acoplamiento a largo alcance con los protones D. En el espectro se observan dos dobletes a 4.92 y 4.99 ppm con intensidad relativa de 2 y $J = 2.48$ Hz, los cuales se asignaron a los protones metileno C y D respectivamente. Entre 7.41 y 8.43 ppm se encuentran las señales de los protones correspondientes a los anillos aromáticos. A $\delta = 7.41$ hay un singlete que integra para un protón, se asignó al protón E, seguido de un triplete de dobles a 7.44 ppm que se asignó al protón F el cual presenta acoplamiento directo con los protones G e I con $J = 6.9$ Hz y

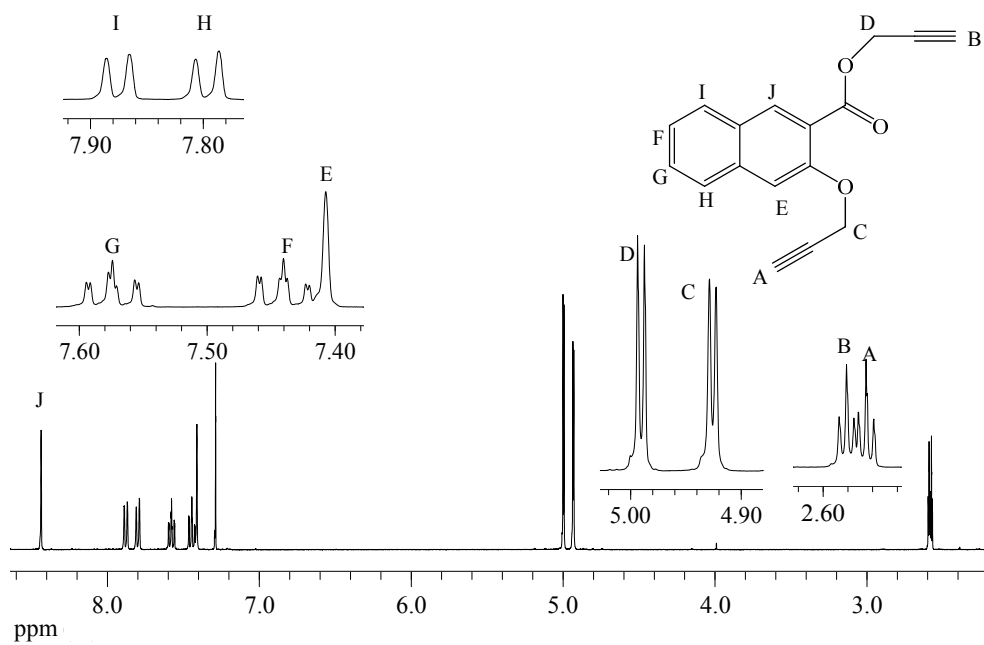
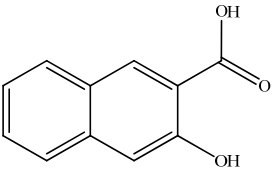
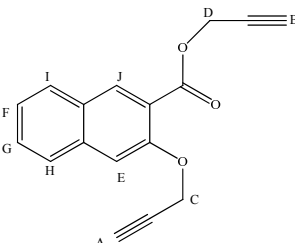
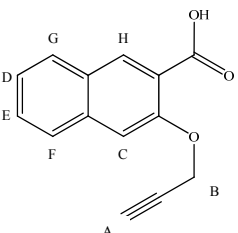
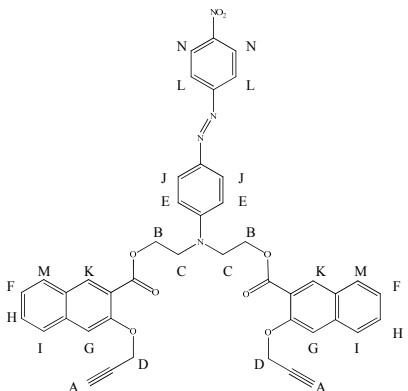


Figura 14. Espectro RMN ^1H del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo en CDCl_3 .

Tabla 3. Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ¹H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del monómero M3.

	P _f °C	Rendimiento	IR (cm ⁻¹):	RMN ¹ H δ (ppm)
 <p>Ácido 3-hidroxi-2-naftoico</p>	150	Materia prima	2980 =C-H 1720 C=O	
 <p>3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo</p>	86	83 %	3262 -C≡C-H 2126 -C≡C- 1732 C=O	A 2.56 (1H, t, J ₁ = 2.5 Hz, J ₂ = 2.5 Hz) B 2.58 (1H, t, J ₁ = 2.4 Hz, J ₂ = 2.4 Hz) C 4.92 (2H, d, J = 2.4 Hz) D 4.99 (2H, d, J = 2.5 Hz) E 7.41 (1H, s) F 7.44 (1H, td, J ₁ = 1 Hz, J ₂ = 6.9 Hz, J ₃ = 8.1 Hz) G 7.57 (1H, td, J ₁ = 1 Hz, J ₂ = 6.9 Hz, J ₃ = 8.1 Hz) H 7.79 (1H, d, J = 8.1 Hz) I 7.87 (1H, d, J = 8.1 Hz) J 8.43 (1H, s)
 <p>Ácido 3-propargiloxi-2-naftoico</p>	133	65 %	3287 -C≡C-H 2113 -C≡C- 1715 C=O	A 2.69 (1H, t, J ₁ = 2.2 Hz, J ₂ = 2.2 Hz) B 5.05 (2H, d, J = 2.2 Hz) C 7.42 (1H, s) D 7.48 (1H, t, J ₁ = 7.5 Hz, J ₂ = 7.5 Hz) E 7.61 (1H, td, J ₁ = 7.5 Hz, J ₂ = 7.5 Hz) F 7.81 (1H, d, J = 8.2 Hz) G 7.93 (1H, d, J = 8.2 Hz) H 8.81 (1H, s)
 <p>Monómero M3</p>	110	69	3285 -C≡C-H 2115 -C≡C- 1720 C=O	A 2.47 (2H, t, J ₁ = 2.4 Hz, J ₂ = 2.4 Hz) B ₁ 3.69 (2H, t, J ₁ = 5.5 Hz, J ₂ = 5.5 Hz) B ₂ 3.86 (2H, t, J ₁ = 5.8 Hz, J ₂ = 5.8 Hz) C ₁ 3.89 (2H, t, J ₁ = 6.5 Hz, J ₂ = 6.5 Hz) C ₂ 3.96 (2H, t, J ₁ = 5.9 Hz, J ₂ = 5.9 Hz) D ₁ 4.56 (2H, t, J ₁ = 5.9 Hz, J ₂ = 5.9 Hz) D ₂ 4.78 (2H, t, J ₁ = 2.5 Hz, J ₂ = 2.5 Hz) E ₁ 6.86 (1H, t, J ₁ = 9.2 Hz, J ₂ = 9.2 Hz) E ₂ 7.95 (1H, t, J ₁ = 9.2 Hz, J ₂ = 9.2 Hz) F 7.24 (2H, m) G 7.25 (2H, m) H 7.43 (2H, t, J ₁ = 7.9 Hz, J ₂ = 7.9 Hz) I 7.66 (2H, m) J 7.84 (2H, d, J = 4.1 Hz) K 7.85 (2H, t, J ₁ = 2.4 Hz, J ₂ = 2.4 Hz) L 7.87 (2H, d, J = 4.9 Hz) M 8.16 (2H, s) N ₁ 8.25 (1H, d, J = 4.0 Hz) N ₂ 8.27 (1H, d, J = 4.0 Hz)

$J = 8.1$ Hz, además de un acoplamiento a largo alcance con el protón H con $J = 1$ Hz; la señal a 7.57 ppm es un triplete de dobles con intensidad relativa de uno se asignó al protón G. Este patrón de señales obedece a que el protón G, presenta acoplamiento con los protones H y F, además de uno a largo alcance con el protón I. Las señales que se encuentran a 7.79 y 7.87 ppm corresponden a dos dobletes con intensidad relativa de uno, estos se asignaron a los protones H e I que presentan un acoplamiento de 8.1 Hz con los protones G y F respectivamente. Finalmente la señal que se encuentra a campo más bajo, un singlete a 8.43 ppm se asignó al protón J debido a que este no presenta acoplamiento con ningún átomo vecino. Aquí se ve el efecto inductivo que ejerce el grupo carbonilo sobre el protón. El espectro de infrarrojo del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo se muestra en la Figura 15, donde se observan las bandas características de los grupos acetilénicos $-C\equiv C-$ y $-C\equiv CH$ terminal a 2126 y 3262 cm^{-1} , la banda característica del grupo éster a 1732 cm^{-1} . En el espectro se ve claramente la desaparición de las bandas anchas del grupo carbonilo, entre 2500-2900 cm^{-1} y la del grupo hidroxilo a 3000-3300 cm^{-1} que presenta el ácido 3-hidroxi-2-naftoico, cuyo espectro se muestra en la Figura 16.

Ácido 3-propargiloxi-2-naftoico. Por hidrólisis del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo se obtuvo el ácido 3-propargiloxi-2-naftoico. Después de purificar el producto mediante recristalización en tolueno se obtuvieron cristales amarillo claro. En la Figura 17, se muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto y en la Tabla 3, se muestran los desplazamientos químicos, integral y multiplicidad de las señales. En el espectro se tiene un triplete a δ 2.69 ppm con $J = 2.2$ Hz, el cual se asignó al protón A del grupo acetileno terminal, debido al acoplamiento de este con los protones B. A 5.05 ppm se observa un

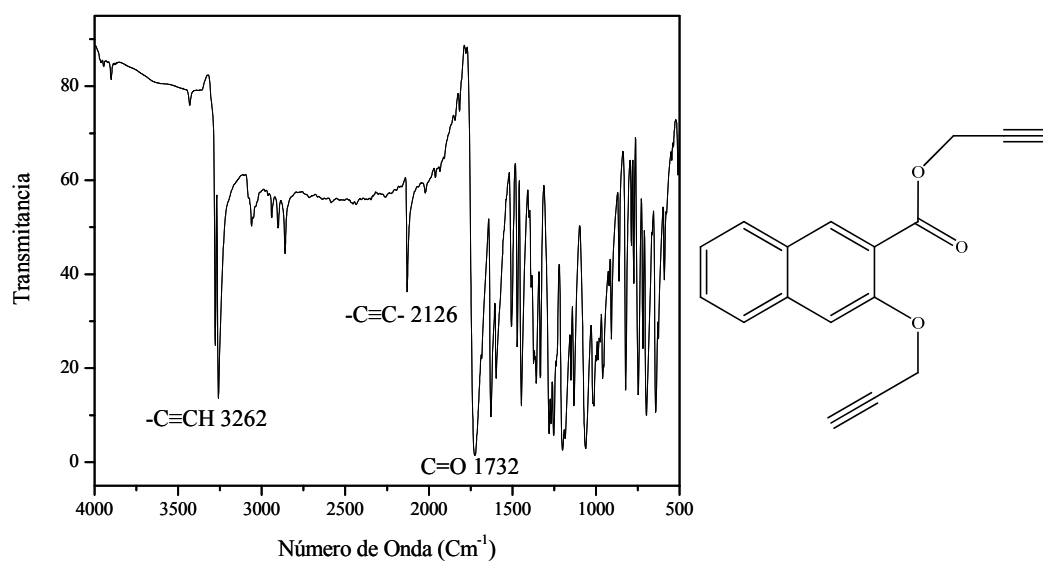


Figura 15. Espectro de infrarrojo del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo en pastilla de KBr.

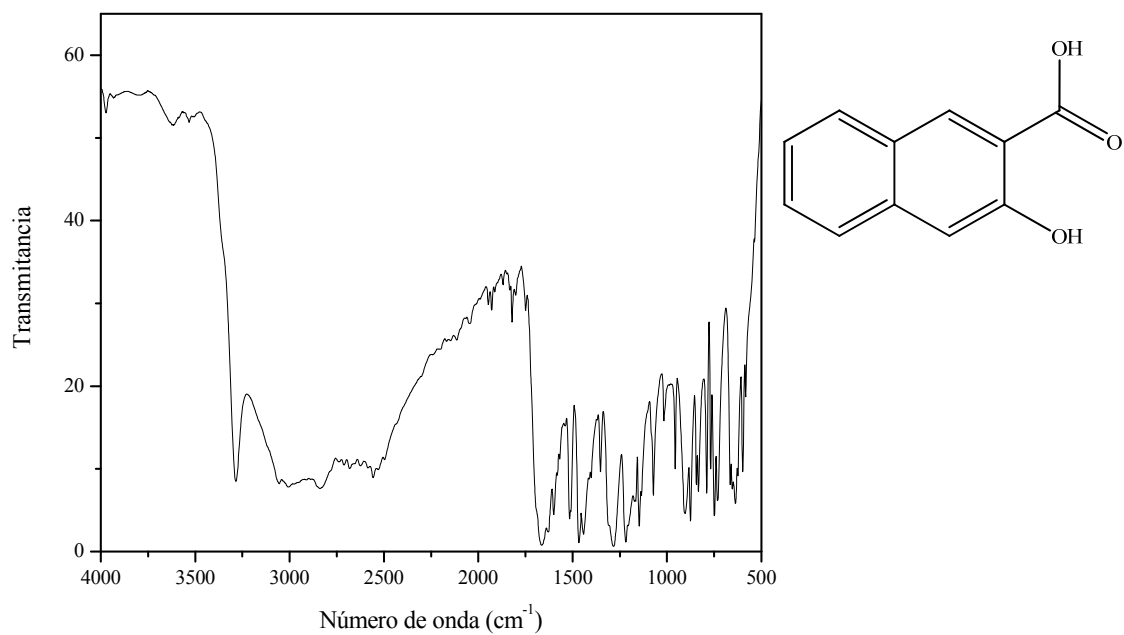


Figura 16. Espectro de infrarrojo del ácido 3-hidroxi-2-naftoico en pastilla de KBr.

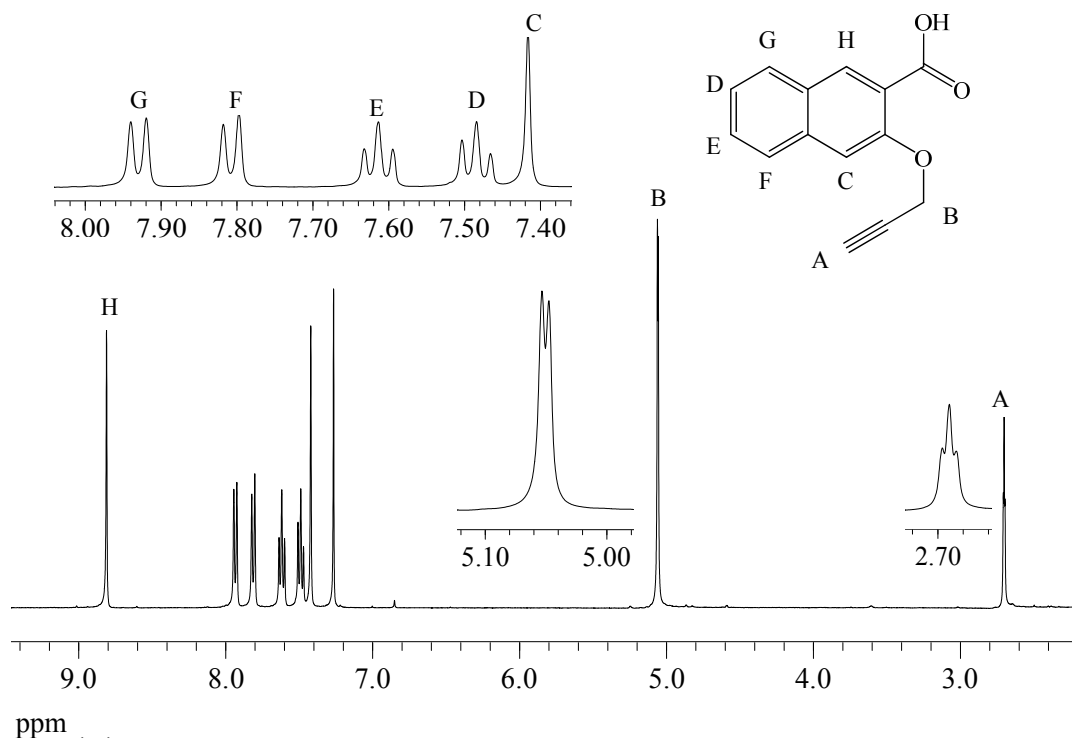


Figura 17. Espectro RMN ^1H del ácido 3-propargiloxy-2-naftoico en CDCl_3 .

doblete con $J = 2.2$ Hz e intensidad relativa de dos, el cual se asignó a los protones B del brazo acetileno, ya que se acoplan al protón A. En la región correspondiente a las señales de los protones aromáticos entre 7 y 8 ppm se encuentran las siguientes señales: a 7.42 ppm un singlete con intensidad relativa de uno, este se asignó al protón C, por no tener ningún protón vecino; a 7.48 ppm un triplete con intensidad relativa de uno se asignó al protón D, ya que presenta acoplamiento con los protones E y G; el triplete a 7.61 ppm se asignó al protón E, debido al acoplamiento con los protones F y D y a la intensidad relativa de uno; a 7.81 y 7.93 ppm hay dos dobletes con intensidad relativa de uno, estas se asignaron a los protones F y G respectivamente, los cuales se acoplan a los protones E y D respectivamente. La señal que se encuentra a campo más bajo es un singlete con intensidad relativa de uno, se asignó al protón H. El desplazamiento se debe a la influencia que ejerce el grupo carbonilo sobre él. En la Figura 18, se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto. Entre el espectro de infrarrojo del 3-propargiloxi-2-naftalato de propargilo y del ácido 3-propargiloxi-2-naftoico, se observa un desplazamiento en la banda del grupo C=O éster, con respecto a la banda del ácido, de 1715 a 1732 cm^{-1} . En el espectro del ácido se observa una disminución en la intensidad de la banda del grupo acetileno $\text{-C}\equiv\text{C-}$, esto se debe a que al formarse el ácido sale uno de los grupos acetileno.

Cloruro de 3-propargiloxi-2-naftoico. La ruta de síntesis continúa, sometiendo al ácido 3-propargiloxi-2-naftoico, a una reacción de cloración, para obtener un cloruro de acilo, después de destilar y secar a vacío el producto, se pasó a la siguiente reacción directamente, sin caracterizar ya que en presencia de humedad la reacción es reversible y de esta manera se evita la descomposición del compuesto. Se consideró un rendimiento de 100%.

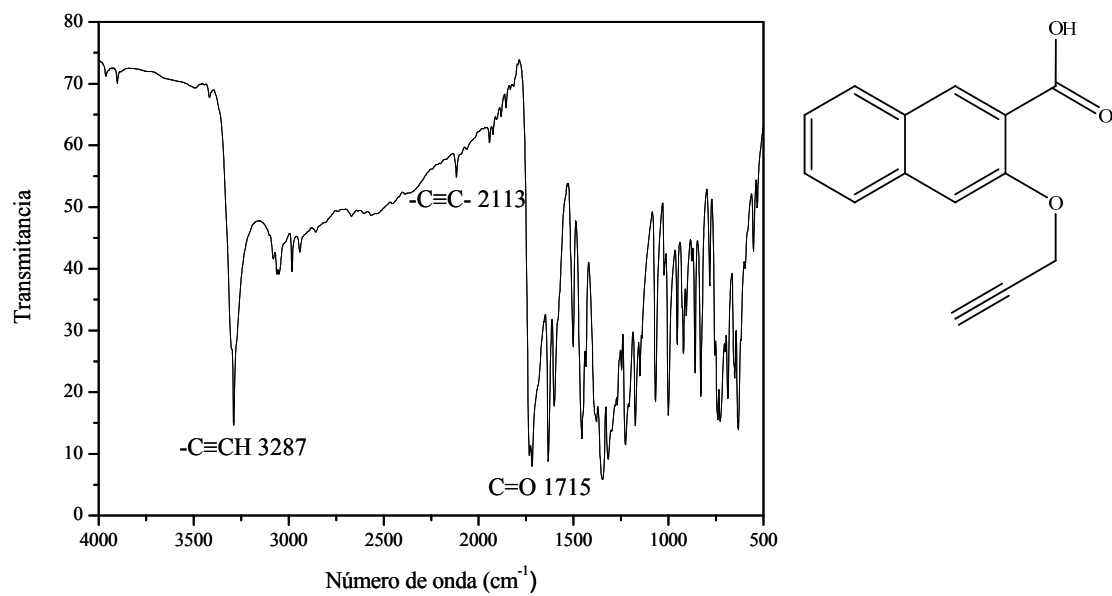


Figura 18. Espectro de infrarrojo del ácido 3-propargiloxi-2-naftoico en pastilla de KBr.

Acoplamiento del precursor cloruro de acilo y el colorante RD19 para obtener M3. La síntesis del monómero M3, se llevo a cabo mediante una reacción de acoplamiento del cloruro de acilo 3-propargiloxi-2-naftoico y el colorante rojo disperso 19 (RD19). El monómero se obtuvo y se caracterizo mediante espectroscopia de RMN ^1H en cloroformo-*d* e infrarrojo. En la Figura 19 se muestra el espectro RMN ^1H del compuesto. A 2.47 ppm hay un triplete con $J = 2.44$ Hz e intensidad relativa de dos, que se asignó a los protones del grupo acetileno terminal A. Presenta también dos tripletes con intensidad relativa de dos, a desplazamientos químicos de 3.69 ppm y 3.86 ppm, $J = 5.49$ Hz y $J = 5.82$ Hz respectivamente, dichas señales se asignaron a los dos pares de protones CH_2 B, estos no son equivalentes debido a la geometría de la molécula. Los dos tripletes con intensidad relativa de dos, que tienen un desplazamiento químico de 3.89 y 3.96 ppm con $J = 6.51$ y 5.92 Hz respectivamente, se asignaron a los protones C, estos protones tienen distinto desplazamiento químico debido a que la molécula no es simétrica y por lo tanto los protones no son equivalentes. Las señales de la región alifática que se encuentran a campo más bajo, son dos tripletes que tienen una intensidad relativa de dos y desplazamientos químicos de 4.56 y 4.78 ppm y acoplamientos de 5.9 y 2.48 Hz, estos se asignaron a los protones metilenos D. Al inicio de la región de los protones aromáticos encontramos dos señales de triplete con intensidad relativa de uno y desplazamiento químico de 6.86 y 6.95 ppm, las cuales se asignaron a los protones E, que presenta un acoplamiento con el protón vecino y uno de largo alcance con los dos protones J. los protones F y G, presentan una señal de multiplete, con intensidad relativa de dos y $\delta = 7.24$ y 7.25 ppm respectivamente. Una señal de triplete con desplazamiento a 7.43 ppm y una intensidad relativa de dos se asignó a los protones H. para los protones I se asignó una señal de multiplete con intensidad relativa de dos y desplazamiento químico de 7.66 ppm. A $\delta = 7.84$, se observó una señal de

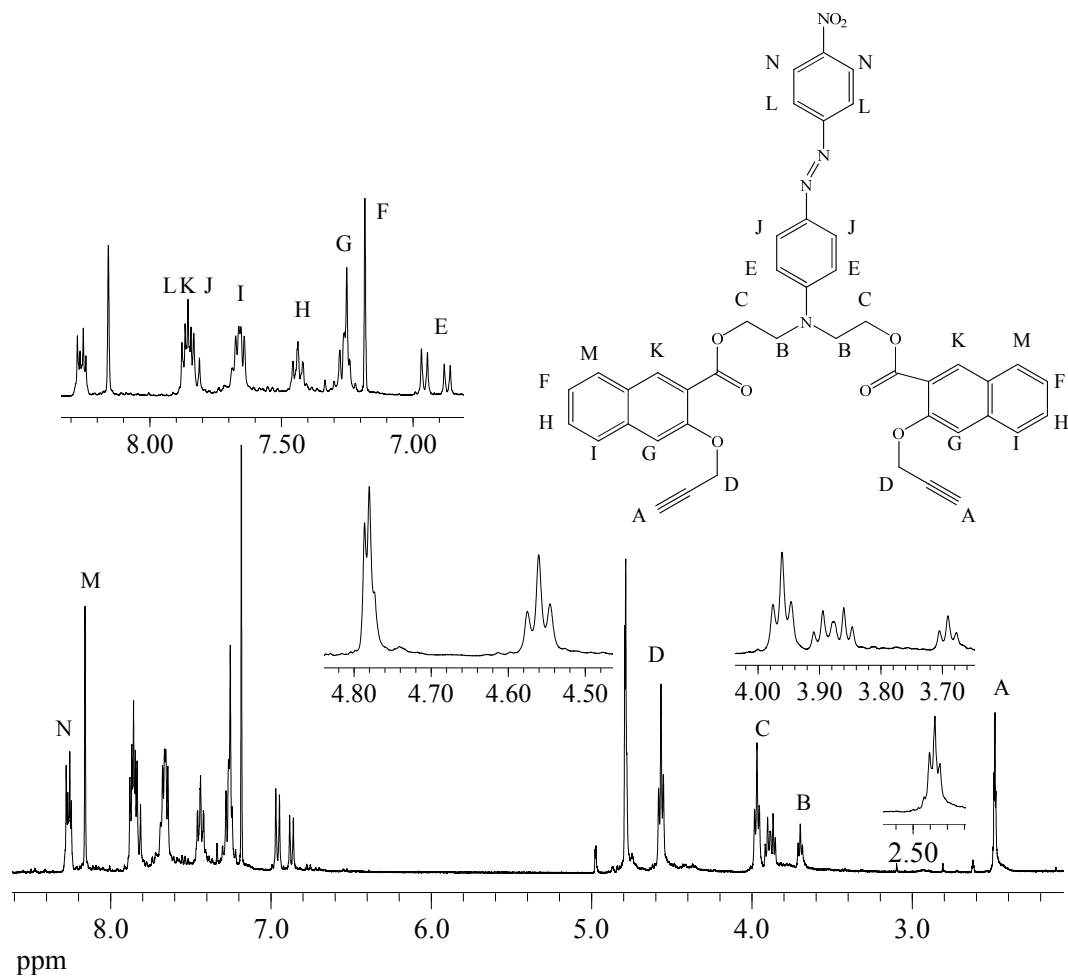


Figura 19. Espectro RMN ^1H del monómero M3 en CDCl_3 .

doblete con intensidad relativa de dos, la cual se asignó a los protones J, estos protones tienen protección debida al efecto de conjugación que hay ente el anillo aromático y el grupo azo (-N=N-) al igual que los protones L. Una señal de triplete con intensidad relativa de dos y $\delta = 7.85$ ppm, se asignó a los protones K, y una señal de doblete con intensidad relativa de dos y desplazamiento químico de 7.87 ppm a los protones L. Una señal de singlete e intensidad relativa de dos es la correspondiente a los protones M, que tienen un desplazamiento a campo bajo debido a la influencia del grupo éster sobre los átomos a 8.16 ppm. Finalmente con un desplazamiento químico de 8.25 ppm y 8.27 ppm se observan dos dobletes con intensidad relativa de uno que corresponden a los protones unidos al átomo de nitrógeno N, sobre los cuales el grupo nitro (NO₂) ejerce un efecto inductivo, desprotegiéndolos y llevándolos a tener un desplazamiento a campo más bajo. El espectro de infrarrojo del monómero M3 se muestra en la Figura 20. Se observa la señal de estiramiento C=O éster a 1720 cm⁻¹, a 2115 cm⁻¹ se observa la banda correspondiente al estiramiento C≡C mientras que a los 3285 cm⁻¹ se encuentra la banda característica de -C≡CH. En el ácido 3-propargiloxi-2-naftoico se observo la banda de estiramiento C=O del grupo carbonilo a 1715 cm⁻¹, cuando se formo el monómero (el colorante se une al acido mediante el grupo carbonilo), se forma un grupo éster, por lo que el estiramiento C=O se mueve a 1720 cm⁻¹.

Para obtener los monómeros 4-Bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno, M1 y 4-Bis-[2-(2-propargiloxi-1-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno, M2, se siguió la misma ruta de síntesis y la caracterización de productos en las distintas etapas que se llevaron a cabo para la obtener el monómero M3. En las Tablas 4 y 5 se muestran los puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ¹H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis.

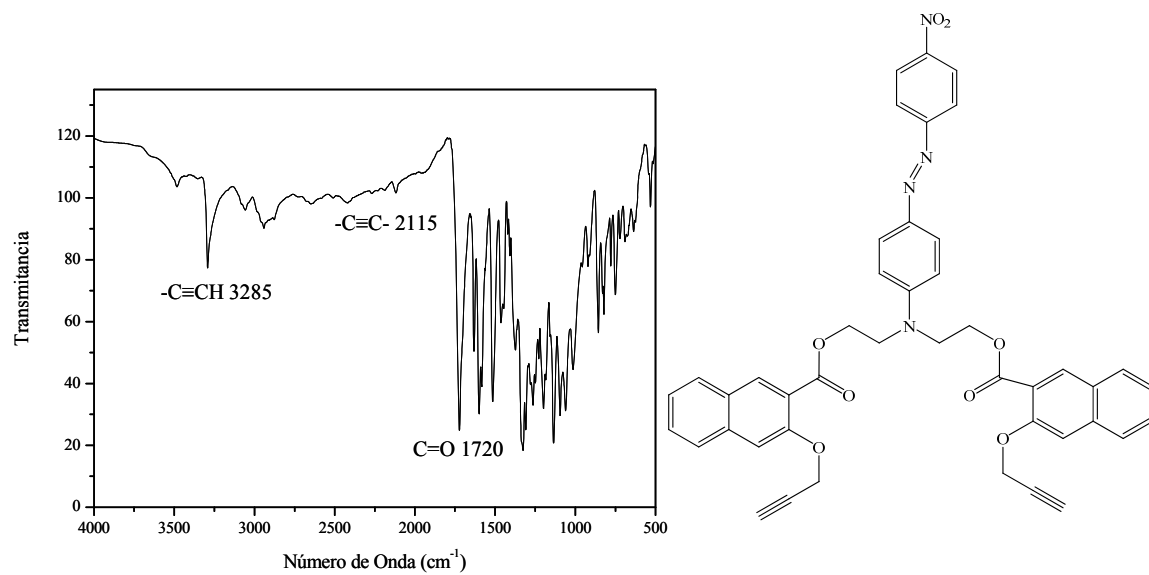


Figura 20. Espectro de infrarrojo del monómero M3 en pastilla de KBr.

Tabla 4. Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ^1H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del monómero M1.

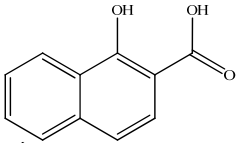
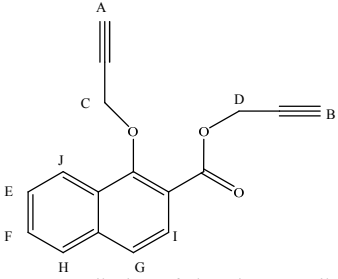
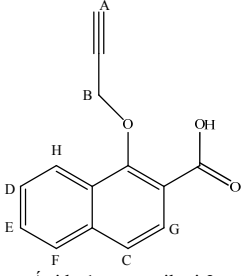
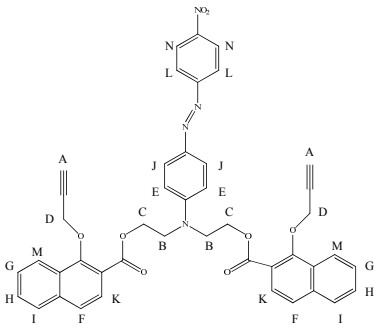
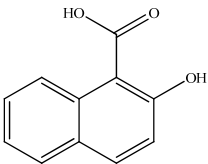
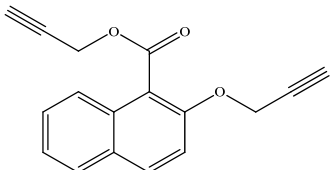
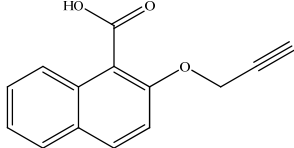
	P_f °C	Rendimiento	IR (cm^{-1}):	RMN ^1H δ (ppm)
 <p>Ácido 1-hidroxi-2-naftoico</p>	195	Materia prima	2800 =C-H 1680 C=O	
 <p>1-propargiloxi-2-naftalato de propargilo</p>	77	80 %	3257 -C≡C-H 2119 -C≡C- 1722 C=O	A 2.45 (1H, t, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz) B 2.52 (1H, t, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz) C 4.78 (2H, d, $J = 2.4$ Hz) D 4.97 (2H, d, $J = 2.4$ Hz) E 7.38 (1H, dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz) F 7.58 (1H, dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz) G 7.77 (1H, d, $J = 8.7$ Hz), H 7.76 (1H, dd, $J_1 = 1.9$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz) I 7.78 (1H, d, $J = 8.7$ Hz) J 7.87 (1H, dd, $J_1 = 1.9$ Hz, $J_2 = 8.7$ Hz)
 <p>Ácido 1-propargiloxi-2-naftoico</p>	128	68 %	3253 -C≡C-H 2117 -C≡C- 1675 C=O	A 2.6 (1H, t, $J = 2.4$ Hz), B 4.89 (2H, d, $J = 2.5$ Hz) C 7.57 (1H, d, $J = 2.4$ Hz) D 7.58 (2H, td, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, $J_3 = 10.9$ Hz) E 7.68 (1H, dd, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 8.8$ Hz) F 7.84 (1H, d, $J = 7.7$ Hz) G 8.02 (1H, dd, $J_1 = 2.2$ Hz, $J_2 = 8.9$ Hz) H 8.18 (1H, t, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 7.7$ Hz)
 <p>Monómero M1</p>	110	69 %	3234 -C≡C-H 2110 -C≡C- 1724 C=O	A 2.49 (2H, t, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz) B ₁ 3.93 (2H, t, $J_1 = 5.3$ Hz, $J_2 = 5.3$ Hz) B ₂ 3.95 (2H, d, $J = 3.9$ Hz) C ₁ 4.0 (2H, d, $J = 6.0$ Hz) C ₂ 4.61 (2H, t, $J_1 = 6.2$ Hz, $J_2 = 6.2$ Hz) D ₁ 4.76 (2H, t, $J_1 = 5.1$ Hz, $J_2 = 5.1$ Hz) D ₂ 4.78 (2H, t, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz) E ₁ 6.89 (1H, d, $J = 9.0$ Hz) E ₂ 6.96 (1H, d, $J = 9.2$ Hz) F 7.53 (2H, d, $J = 1.6$ Hz) G 7.54 (2H, dd, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 13.6$ Hz) H 7.58 (2H, d, $J = 8.7$ Hz) I 7.78 (2H, dd, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 9.4$ Hz) J 7.83 (2H, dd, $J_1 = 8.9$ Hz, $J_2 = 45$ Hz) K 7.84 (2H, d, $J = 9.6$ Hz) L 7.85 (2H) M 8.28 (2H, d, $J = 3.3$ Hz) N 8.29 (2H, d, $J = 8.8$ Hz)

Tabla 5. Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ^1H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del monómero M2.

	P_f °C	Rendimiento	IR(cm^{-1}):	RMN ^1H δ (ppm)
 <p>Ácido 2-hidroxi-1-naftoico</p>	156	materia prima	2980 =C-H 1720 C=O	
 <p>2-propargiloxi-1-naftalato de propargilo</p>	82	83%	3250 -C≡C-H 2115 -C≡C- 1740 C=O	A 2.48 (1H, t, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz) B 2.51 (1H, t, $J_1 = 2.5$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz) C 4.79 (2H, d, $J = 2.4$ Hz) D 4.99 (2H, d, $J = 2.5$ Hz) E 7.35 (1H, s) F 7.35 (1H, d, $J = 9.1$ Hz) G 7.47 (1H, td, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz, $J_3 = 8.1$ Hz) H 7.76 (1H, td, $J_1 = 1.3$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz, $J_3 = 8.1$ Hz) I 7.76 (1H, t, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 8.1$ Hz) J 7.87 (1H, d, $J = 9.1$ Hz)
 <p>Ácido 2-propargiloxi-1-naftoico</p>	-	no reacciona	3250 -C≡C-H 2115 -C≡C- 1740 C=O	

4.2 Colorante 4-N,N-Bis-(2-hidroxietil)-amino-4'-nitroazobenceno, Rojo Disperso 19 (RD19)

Al llevar a cabo la reacción de síntesis del colorante RD19. En la Figura 21 se muestra el espectro RMN ^1H del compuesto. En la Tabla 6, están resumidos los desplazamientos químicos, integral y la multiplicidad de las señales que se muestran en el espectro de RMN ^1H del colorante RD19. A 3.69 ppm se observa una señal de triplete con intensidad relativa de 4, la cual se asignó a los dos pares de protones A, del grupo metileno; otro triplete con desplazamiento químico de 3.92 ppm y con intensidad relativa de 4, se le asignaron los dos pares de protones alifáticos B. En la región de aromáticos, se observa una señal de doblete la cual tiene desplazamiento a 6.55 ppm intensidad relativa de uno se asignó a los protones C. El doblete a 6.74 ppm con intensidad de dos se asignó a los protones D. Los protones E se relacionaron con la señal de doblete de dobles que tiene desplazamiento químico de 7.86 ppm e intensidad relativa de dos. A 8.01 ppm se observa la señal de doblete asignada a uno de los protones C', la cual tiene un acoplamiento de larga distancia con el otro protón C. con el desplazamiento químico a campo más bajo observamos la señal de doblete con intensidad relativa de dos y desplazamiento de 8.27 ppm que fue asignada a los protones F, y es la señal con protones más desprotegidos debido al efecto inductivo que el grupo NO_2 ejerce sobre estos. Las señales de infrarrojo del colorante RD19 se muestran en la Tabla 6. Se observa la señal de estiramiento O-H a 3268 cm^{-1} . A 1570 cm^{-1} se observa la banda que corresponde al estiramiento C- NO_2 , mientras que a los 1350 cm^{-1} se observó la señal de estiramiento C-N característico de una amina terciaria aromática y a 2900 cm^{-1} correspondiente a la señal del enlace C-H aromático.

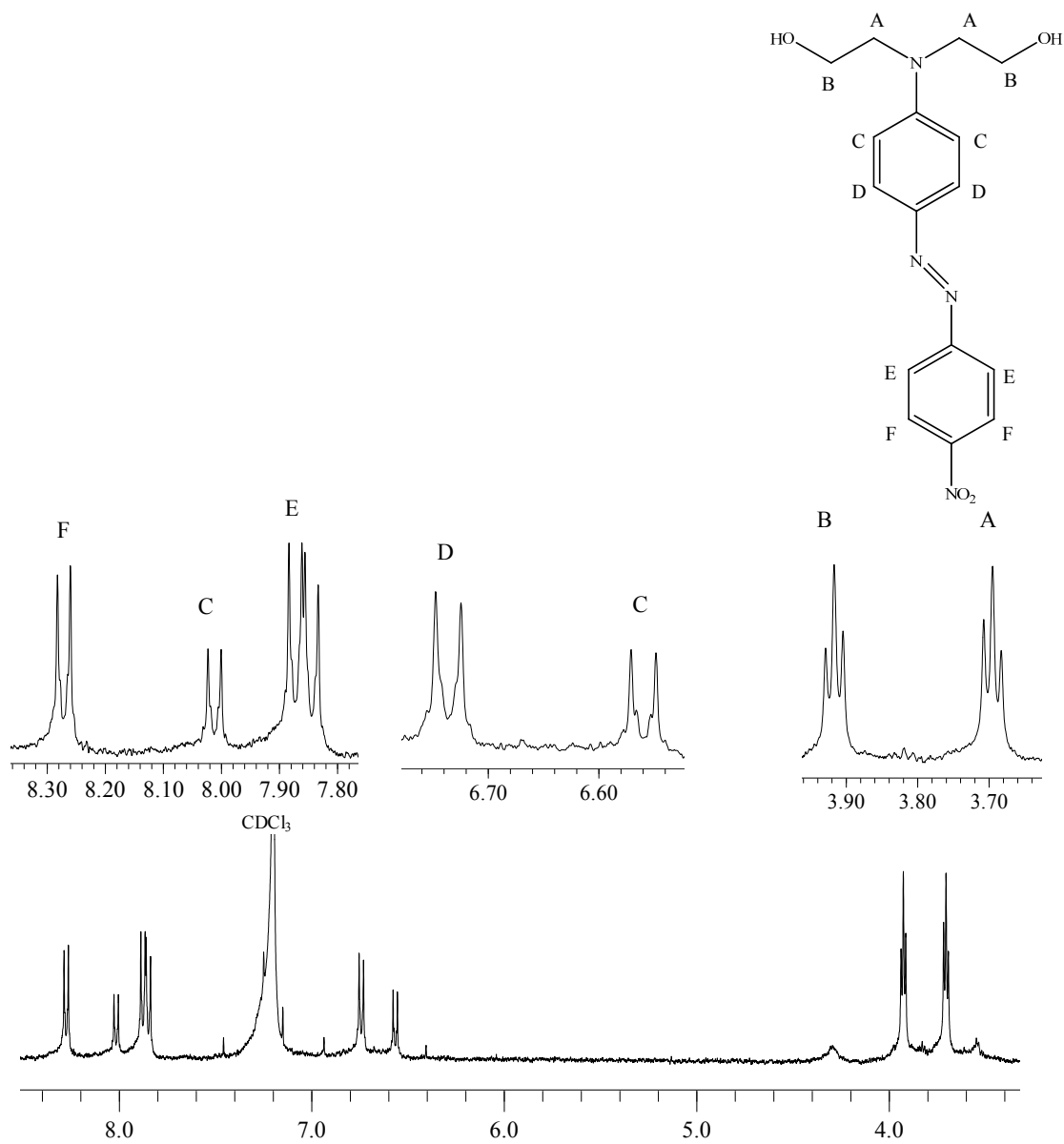
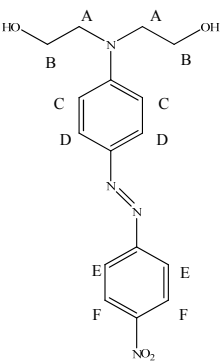


Figura 21. Espectro RMN ^1H del colorante RD19 en CDCl_3 .

Tabla 6. Puntos de fusión, rendimientos, frecuencias de vibración de infrarrojo, desplazamientos químicos de RMN ^1H de los productos en las distintas etapas durante la síntesis del colorante RD19.

	P_f °C	Rendimiento	IR (cm^{-1}):	RMN ^1H δ (ppm)
	194	75 %	3420 O-H 1600 -N=N-	A 3.69 (4H, t, $J_1 = 4.9$ Hz, $J_2 = 4.9$ Hz) B 3.92 (4H, t, $J_1 = 4.9$ Hz, $J_2 = 4.9$ Hz) C 6.65 (1H, d, $J_1 = 9.0$ Hz, $J_2 = 70.7$ Hz) C 8.01 (1H, d, $J_1 = 9.0$ Hz, $J_2 = 70.7$ Hz) D 6.74 (2H, d, $J = 9.0$ Hz) E 7.86 (2H, dd, $J_1 = 9.0$ Hz, $J_2 = 11.1$ Hz) F 8.01 (2H, d, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz) G 8.27 (2H, d, $J = 8.79$ Hz)

4.3 Polímeros

4.3.1 Poli(4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno), P3

El producto obtenido de la reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo del monómero M3, se denominó P3; poli(4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno). A este compuesto se le determinó el peso molecular promedio mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel, igual a 1×10^4 . Mediante análisis termomecánico y calorimetría diferencial de barrido se determinó el Tg del polímero P3, igual a 144 °C, ver apéndice 1. En la Figura 22 se muestran las curvas de los análisis de calorimetría diferencial de barrido y análisis termomecánico. El valor de la temperatura de transición vítrea de P3, es mayor que la de los polímeros análogos benzoato y cinamato cuyos valores son alrededor de 100-110 °C [15, 16], esto se debe al tamaño del anillo naftaleno. Además, los valores de Tg son mayores que los de los poli(dipropargiloxinaftalatos) que contienen cromóforos polares tipo azo, Tg alrededor de 120 °C [17].

En la Figura 23, se muestra el espectro RMN ^1H del polímero P3 en CDCl_3 . La asignación de señales se hizo considerando los desplazamientos de los protones del polímero, siguiendo el espectro de RMN ^1H de protón del M3, debido a que las señales del espectro del polímero son muy anchas y poco definidas. El espectro de infrarrojo del polímero P3 se muestra en la Figura 24. Se observa la señal de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ éster a 1719 cm^{-1} , mientras que la banda el $-\text{C}\equiv\text{CH}$ a 3285 cm^{-1} que presenta el monómero no se observa.

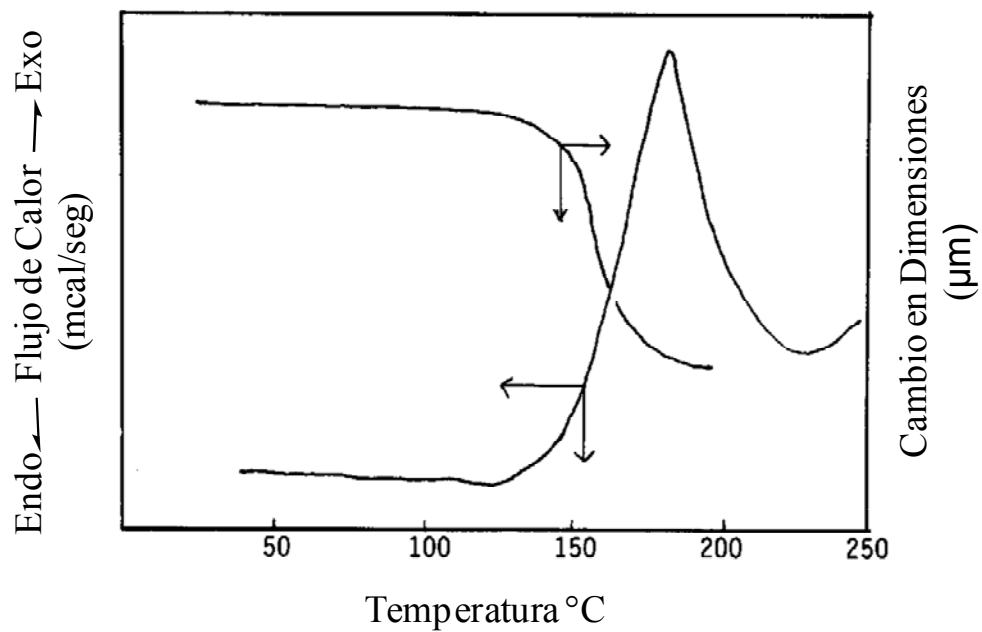


Figura 22. Curva de análisis termomecánico y calorimetría diferencial de barrido del polímero P3.

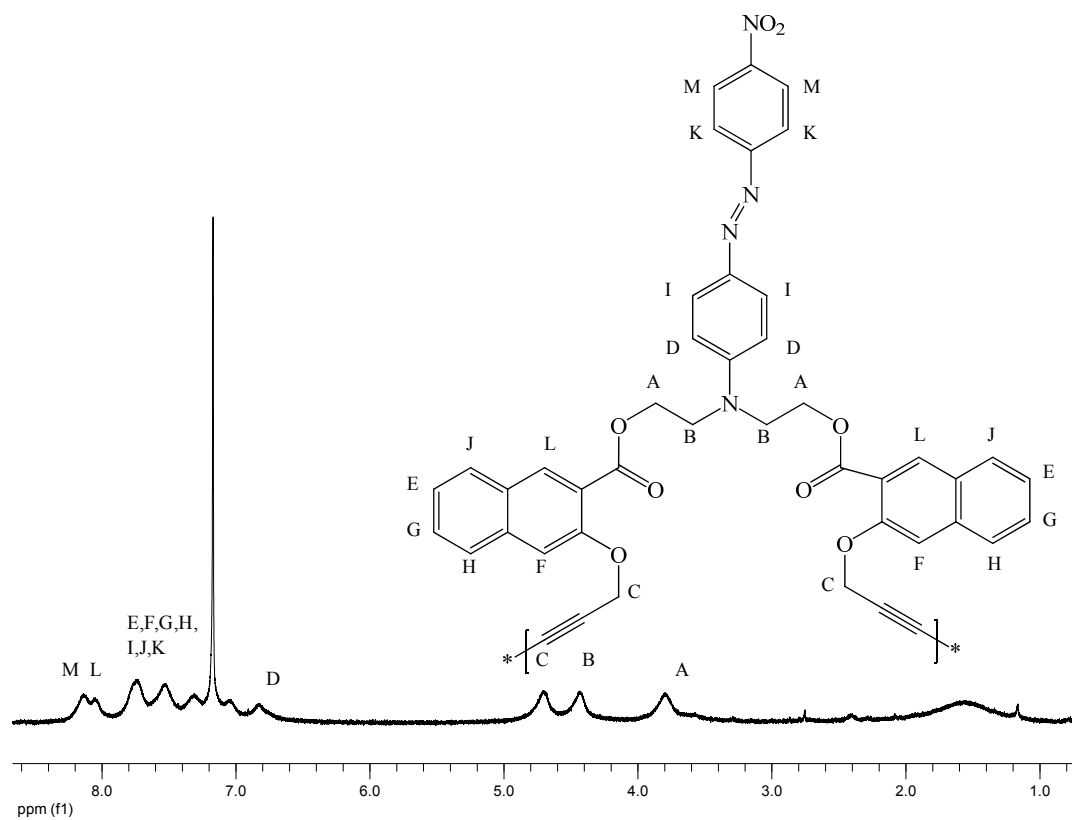


Figura 23. Espectro RMN ^1H del polímero P3 en CDCl_3

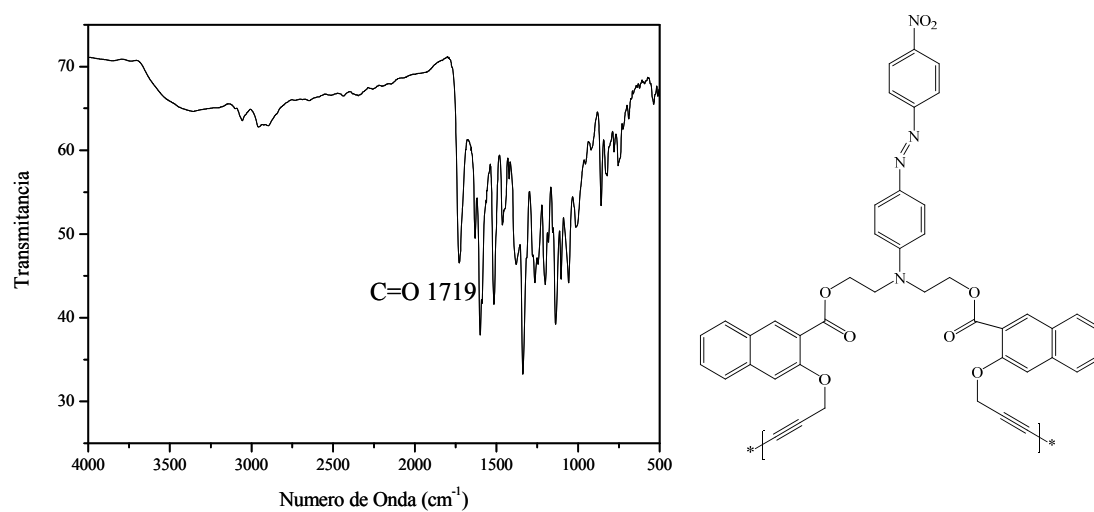


Figura 24. Espectro de infrarrojo del polímero P3 en pastilla de KBr.

4.3.2 Poli(4-bis-[2-(1-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazo benceno) (P1)

Al llevar a cabo la reacción de polimerización por acoplamiento oxidativo del monómero M1, se obtuvo como producto el polímero poli(4-bis-[2-(3-propargiloxi-2-naftoil-oxietil)-amino]-4'-nitroazobenceno), denominado P1. El peso molecular se determinó mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel que fue en el rango de 1×10^4 . El polímero tiene un Tg de 134 °C, en la Figura 25, se muestran los resultados de calorimetría diferencial de barrido y análisis termomecánico.

En la Figura 26 se muestra el espectro de RMN ^1H en CDCl_3 . La asignación de señales se hizo considerando el desplazamiento químico de los protones del polímero y considerando el comportamiento que dichos protones presentaron en el espectro de RMN ^1H de protón del M1 debido a que los espectros de RMN ^1H de polímeros tienen señales poco definidas. El espectro de infrarrojo del polímero P1 se muestra en la Figura 27. Se observa la señal de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ éster a 1704 cm^{-1} , mientras que la banda de $-\text{C}\equiv\text{CH}$ que el monómero mostró a los 3234 cm^{-1} desapareció lo que indica que no hay $-\text{C}\equiv\text{CH}$ terminal.

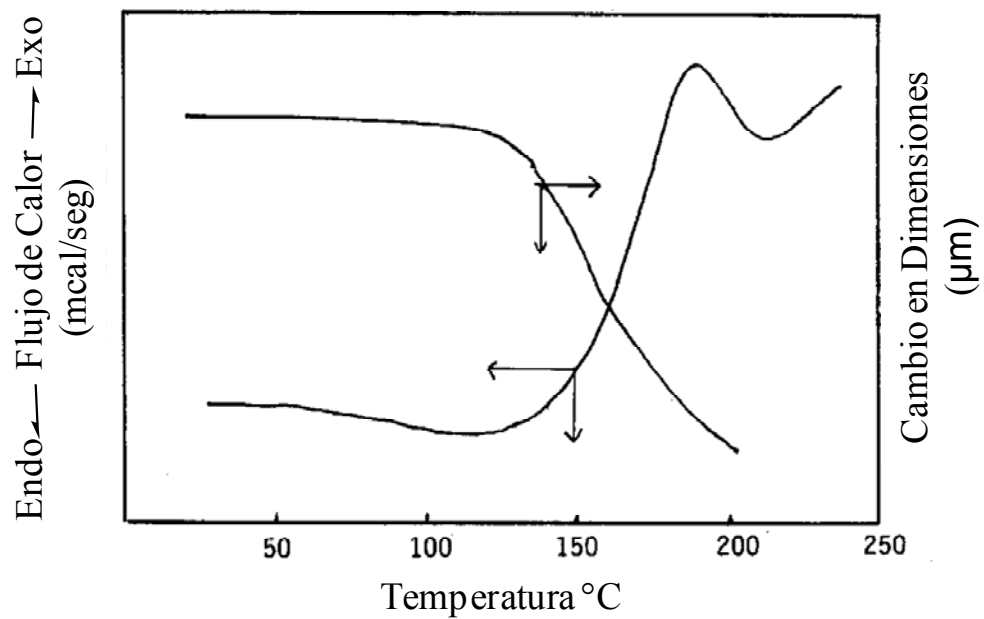


Figura 25. Curva de análisis termomecánico y calorimetría diferencial de barrido del polímero P1.

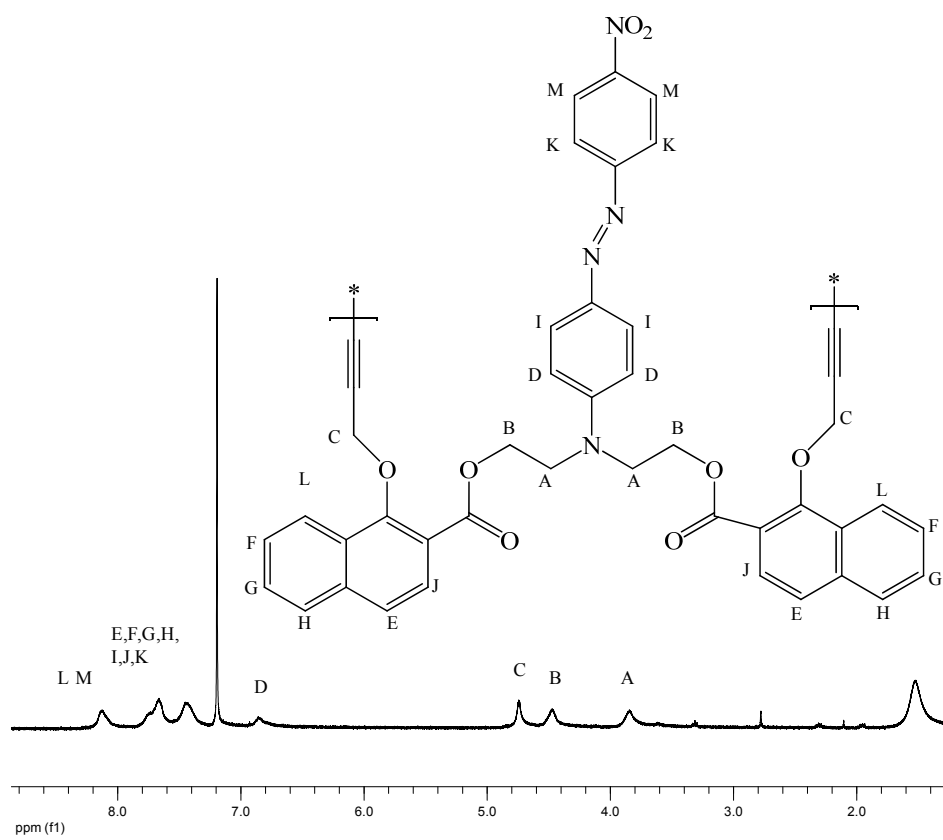


Figura 26. Espectro RMN ^1H del polímero P1 en CDCl_3 .

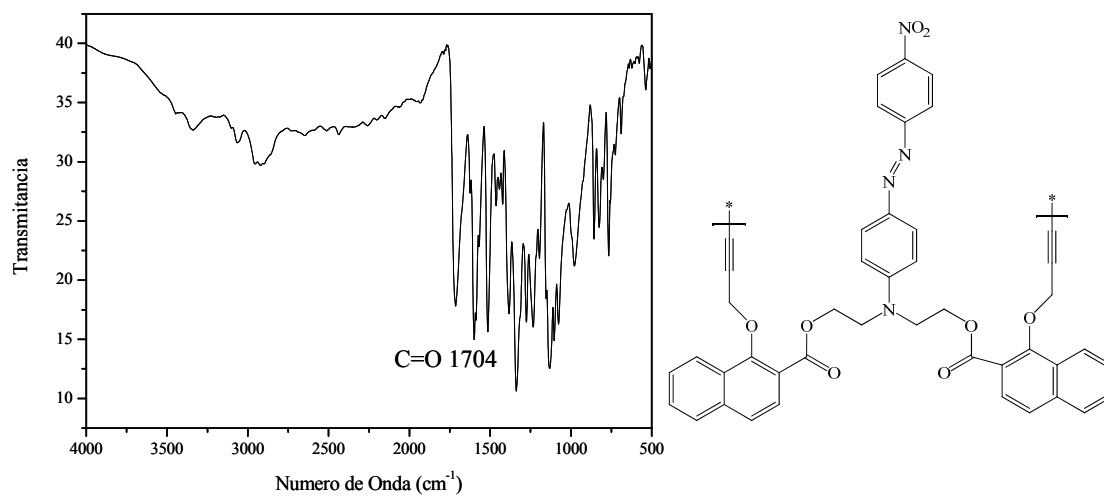


Figura 27. Espectro de infrarrojo del polímero P1 en pastilla de KBr.

4.4 Películas de los polímeros

4.4.1 Películas preparadas por la técnica de recubrimiento por giro y orientadas mediante la técnica de orientación molecular por descarga eléctrica tipo corona.

Las películas de los polímeros P1 y P3 obtenidas mediante la técnica de recubrimiento por giro, tienen un espesor promedio de 600 nm. En la Figura 28, se muestran los espectros de absorción UV-visible de estas antes y después de orientarlas. En ambos polímeros disminuyó la absorbancia después de llevar a cabo el proceso de orientación. Experimentalmente, se sabe que, para este tipo de moléculas entre más orientados están, la absorbancia es menor, lo cual indica que los grupos cromóforos se orientan [16,18].

En la Tabla 7, se muestran los valores de los parámetros de orden ϕ , de los polímeros P1 y P3, bajo condiciones óptimas de orientación, 0.17 para P1 y 0.19 para P3. Estos valores son un poco menores a los obtenidos para los polímeros dipropargiloxinaftalatos que son de 0.22 [17]. En la Figura 29, se muestran los espectros de absorción de las películas orientadas, el día que se orientaron y después de 30 días de ser guardadas a temperatura ambiente; para estudiar el comportamiento de la relajación de cromóforos orientados, con respecto al tiempo. En la Tabla 8, se muestran los valores de los parámetros de orden ϕ , de los polímeros P1 y P3 el día que se orientaron y después de 30 días de ser guardadas a temperatura ambiente. El parámetro de orden del polímero P1 se mantuvo, y P3, disminuyó en un 12% después de guardarse los 30 días. Con estos resultados se concluyó que ambos polímeros mantienen un alto porcentaje de la orientación después de 30 días. Si se compara la estabilidad de orientación reportada para los polímeros

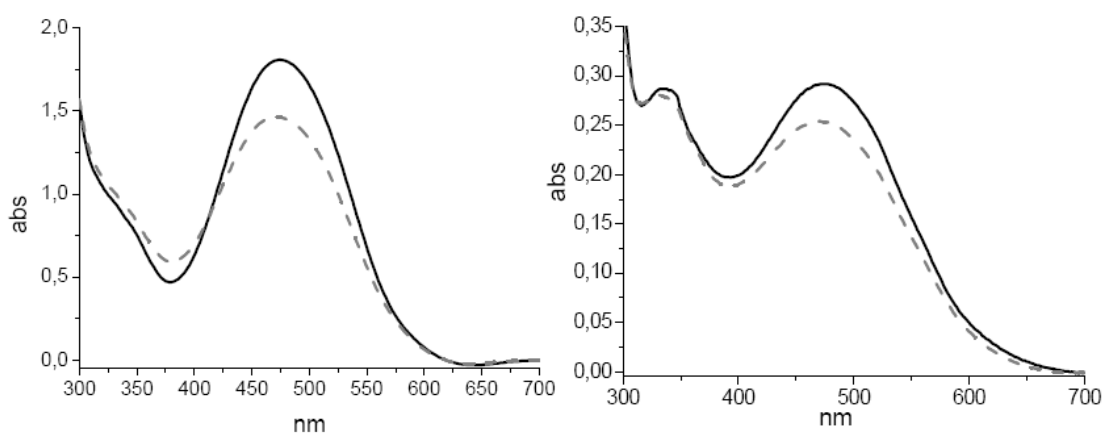


Figura 28. Espectros de absorción UV-visible de las películas de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes — y después --- de orientarlas.

Tabla 7. Espectros de absorción UV-visible de las películas de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes — y después --- de orientarlas.

Polímero	Temperatura de orientación °C	Velocidad de Calentamiento °C/h	Descarga (kV)	Tiempo de Orientación (min)	Parámetro de Orden (Φ)
P3	135	100	9-9.5	90	0.19
P1	130	120	5.5	160	0.17

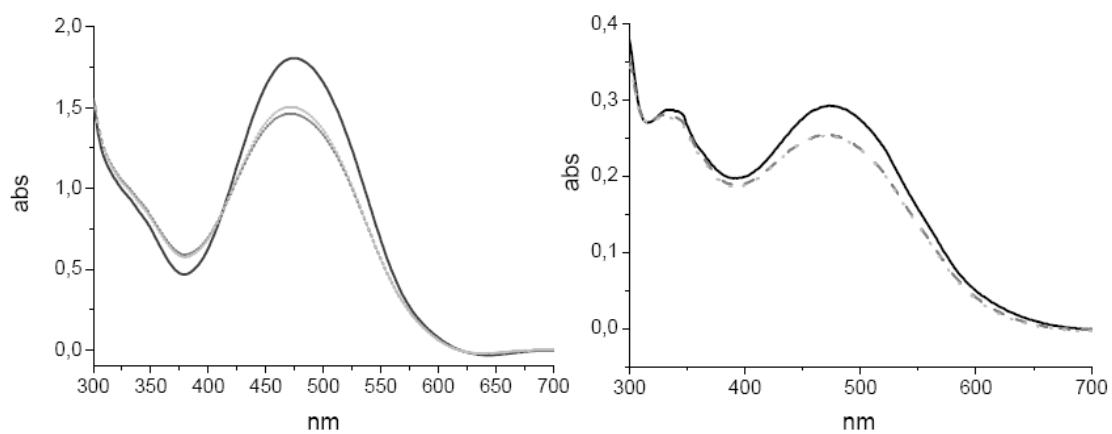


Figura 29. Espectros de absorción de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes de orientar —, después de orientar --- y orientadas después de 30 días ...

Tabla 8. Efecto de la relajación de los cromóforos con respecto al tiempo.

Polímero	Tiempo de relajación (días)	Parámetro de orden (Φ)		% de orientación después del tiempo de relajación
		Después de la Orientación	Después del tiempo de relajación	
P3	30	0.19	0.17	88
P1	30	0.17	0.17	100

dipropargiloxinaftalatos [17], que es de minutos, y se toma en cuenta que en estos polímeros el grupo cromóforo forma parte de la cadena lateral del polímero, se puede atribuir el aumento en la estabilidad de orientación en los polímeros P1 y P3 al efecto de que los cromóforos formen parte de la cadena principal de los polímeros. Esto se debe a que al formar parte de la cadena principal el grupo cromóforo se une a la cadena mediante dos enlaces covalentes, lo cual le confiere una menor libertad de rotación. Mientras que en los poli(dipropargiloxinaftalatos) [17], el grupo cromóforo se une a la cadena del polímero mediante un enlace, permitiendo una mayor libertad de rotación, que se refleja en una baja estabilidad de orientación con respecto al tiempo.

En la Figura 30, se muestran los espectros de absorción de las películas de polímeros sometidas de manera simultánea a los procesos de orientación e irradiación con UV, y en la Tabla 9, se muestran las condiciones utilizadas para realizar este proceso y los parámetros de orden de las películas de los polímeros. En los espectros de absorción UV-visible de las películas antes y después de orientarlas e irradiarlas se observa una disminución en la absorbancia, esto se debe a que los grupos diacetilenos se entrecruzan, y se refleja en un parámetro de orden mayor. El polímero P3 con $\phi = 0.30$, presenta un cambio mayor que el P1 $\phi = 0.11$, esta diferencia se debe a que el polímero P3 permite un entrecruzamiento mayor debido a la posición de los grupos diacetilenos en los anillos naftalenos. Al llevar a cabo el proceso de entrecruzamiento los polímeros se convierten en resinas termoresistentes. En la Figura 31, se muestran los espectros de absorción UV-visible de las películas orientadas e irradiadas antes y después de 30 días donde se observaron cambios mínimos en la absorbancia, lo que indica que la orientación de las películas de los polímeros se mantiene estable en el tiempo, sobre todo el polímero P1. En

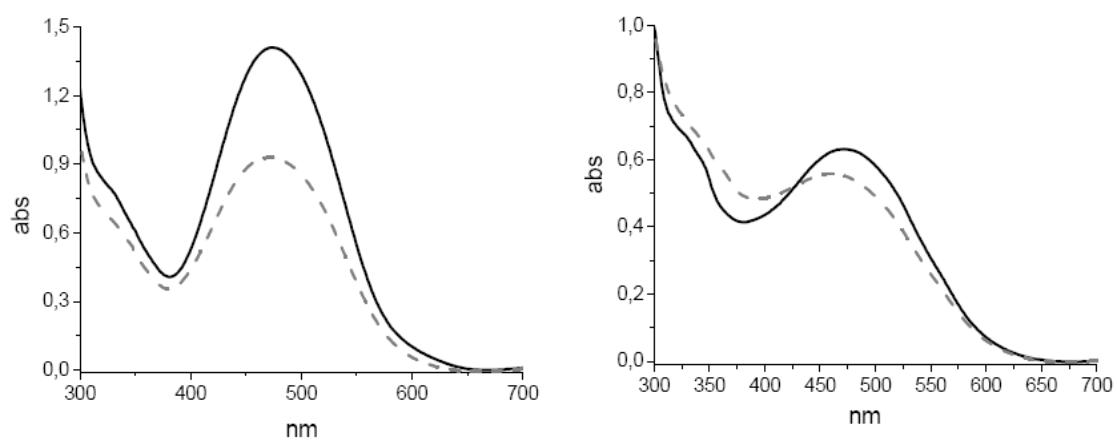


Figura 30. Espectros de absorción de los polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), antes — y después --- de orientar e irradiar con UV.

Tabla 9. Resultados de la irradiación UV bajo condiciones de orientación para los dos polímeros.

Polímero	Temperatura de orientación °C	Tiempo de orientación con irradiación UV (min)	Parámetro de Orden (Φ)
P3	135	30	0.30
P1	130	30	0.11

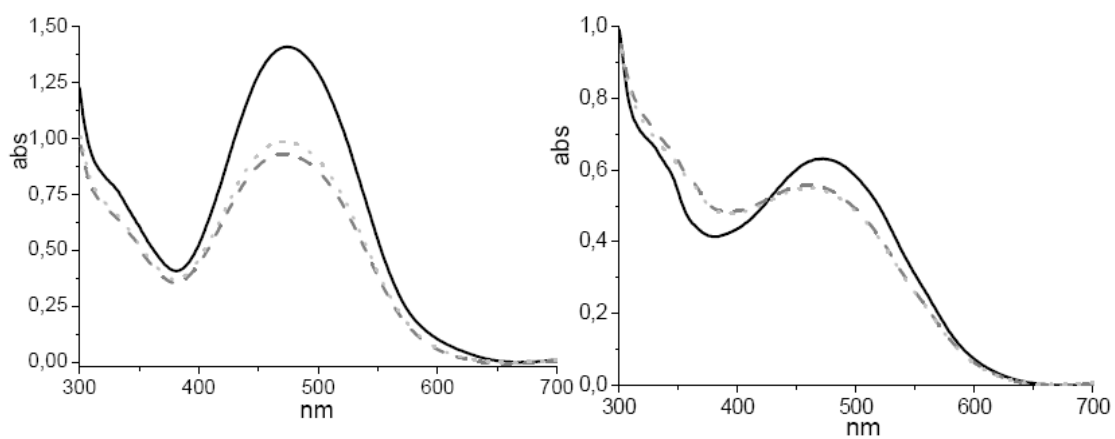


Figura 31. Espectros de absorción UV-visible las películas de polímeros P3 (izquierda) y P1 (derecha), orientados e irradiados con luz ultravioleta de manera simultánea, antes de orientar —, después de orientar --- y orientadas después de 30 días ...

la Tabla 10, se resumen los parámetros de orden de las películas de los polímeros orientados e irradiados de manera simultánea con luz UV con respecto al tiempo. Las películas del polímero P3 muestran una disminución del 12% en el parámetro de orden después de 30 días, esto se debe a que los grupos acetileno de este isómero aun entrecruzados tienen más libertad de movimiento respecto a las películas del polímero P1. Es importante señalar que aunque las películas del polímero P1 tiene un ϕ menor que las del P3, estas tienen mayor estabilidad de orientación respecto al tiempo, ya que se observa un aumento en el parámetro de orden después de 30 días, y esto se debe a que la geometría de este isómero favorece el orden de orientación.

4.4.2 Técnica de Langmuir Blodgett

Las isothermas presión superficial-área de los polímeros P1 y P3 se muestran en la Figura 32. Durante el proceso de compresión, alcanzan la fase de líquido condensado a áreas moleculares mayores a 30 \AA^2 . Ambas isothermas presentan la forma que caracteriza a las moléculas con cadenas largas [3], en las que no es muy evidente el cambio de fase, esto se debe a que en las películas dominan las fuerzas existentes entre las cadenas o entre los grupos de las moléculas.

La monocapa del polímero P3 exhibe una presión de colapso de 59 mN/m mayor que la del polímero P1 que es de 47 mN/m , lo cual indica que este polímero es más hidrofóbico. La región de líquido condensado predomina en ambos polímeros, lo que indica que estos forman películas estables en agua. Cuando se depositan los polímeros, se forman agregados en dos dimensiones y de formas variadas que al comprimir se compactan y

Tabla 10. Parámetros de orden de las películas orientadas e irradiadas con luz UV a temperatura ambiente.

Polímero	Tiempo de relajación (días)	Parámetro de orden (Φ)		% de orientación después del tiempo de relajación
		Después de la Orientación-irradiación	Después del tiempo de relajación	
P3	30	0.34	0.30	88
P1	30	0.11	0.12	100

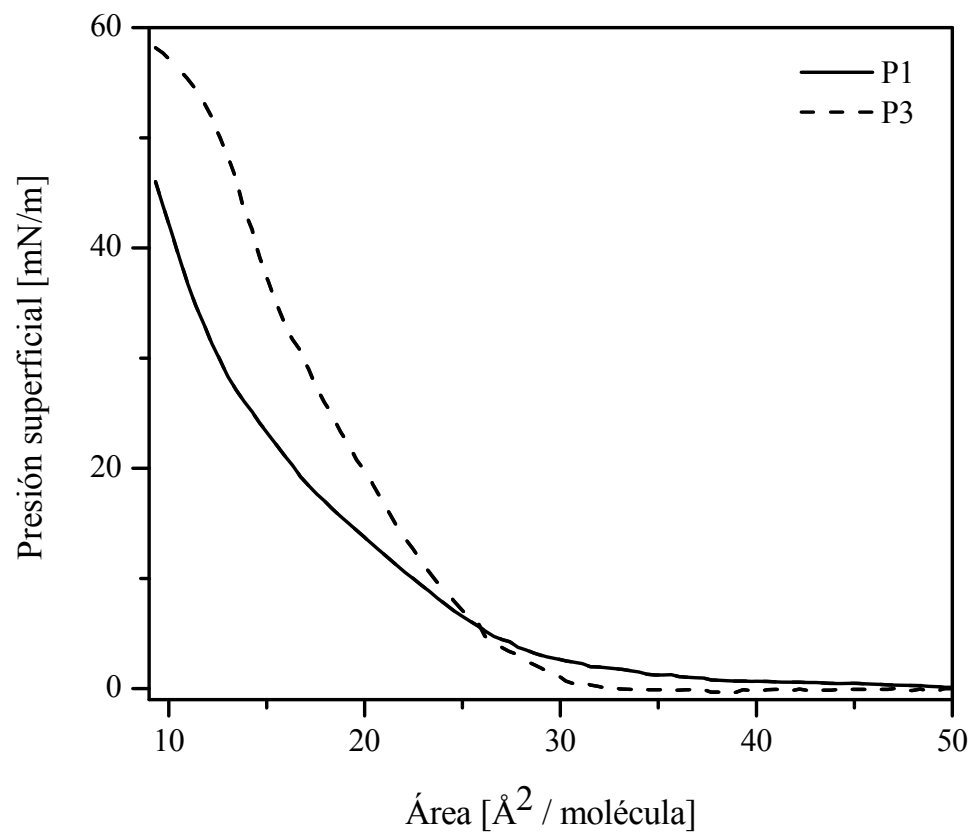


Figura 32. Isotermas de presión-área de los polímeros P1 y P3 depositadas en una subfase de agua a 25 °C.

forman películas. Esta información se obtiene con las imágenes de BAM. Para el polímero P1, se muestran las imágenes de BAM en la Figura 33, donde se observa que a presiones entre 0 y 29 mN/m (a-f) hay dominios del polímero, que al incrementar la presión se van organizando para formar las monocapas, tal que al llegar a una presión de 30 mN/m y hasta presión de 47 mN/m (g-j) tienen estructuras compactas, homogéneas y estables. Después de esta presión las monocapas colapsan.

Las imágenes de BAM del polímero P3 se muestran en la Figura 34, en ellas se observa la formación de dominios a bajas presiones y la organización de estos dominios para formar la monocapa. En las imágenes a presiones mayores de 20 mN/m y hasta el colapso (a-e) se observa la presencia de dominios homogéneos, estables de la monocapa que presentan la fases de líquido expandido y líquido condensado, pero estos no se pueden incorporar en una película homogénea. Esto se debe a que las moléculas no están orientadas en posición vertical, ya que en las cadenas de polímero hay grupos nitro que hacen que ocurra repulsión entre ellas, e impide la incorporación de los dominios como se observa en las imágenes de la Figura 34 de la (f-i). A la presión de 58 mN/m se observó que aunque no se incorporaron los dominios estos empiezan una etapa de colapso, y se forman las líneas de fractura.

La isoterma de la monocapa del polímero P3 se muestra en la Figura 35. Aquí se distingue el punto que corresponde al equilibrio entre fases de los estados; (a) de gas a líquido expandido; se presenta como un valle a bajas presiones, en (b) se tiene la presencia de una fase de líquido condensado. Los datos obtenidos de la isoterma se complementaron graficando el módulo de compresibilidad contra el área, aquí se distinguen los puntos donde se presenta el cambio de fase, inicio de la coexistencia de dos fases (cuando ocurre el

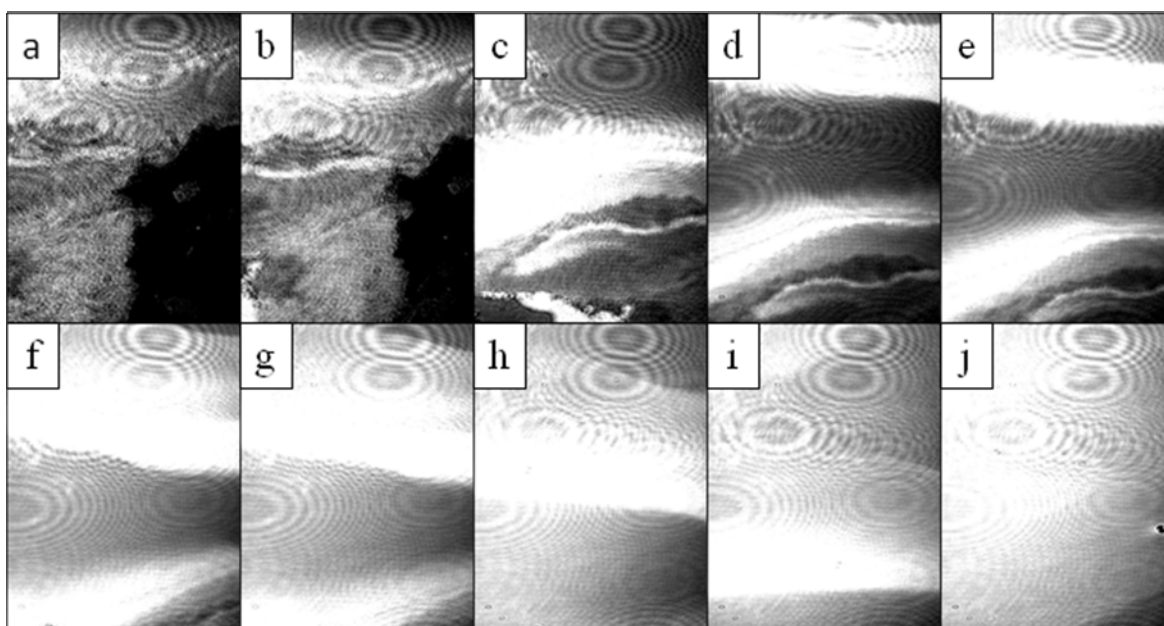


Figura 33. Imágenes de BAM del polímero P1 a presiones de (a) 0, (b) 1, (c) 6, (d) 14, (e) 20, (f) 28, (g) 30, (h) 35, (i) 40 y (j) 47 mN/m.

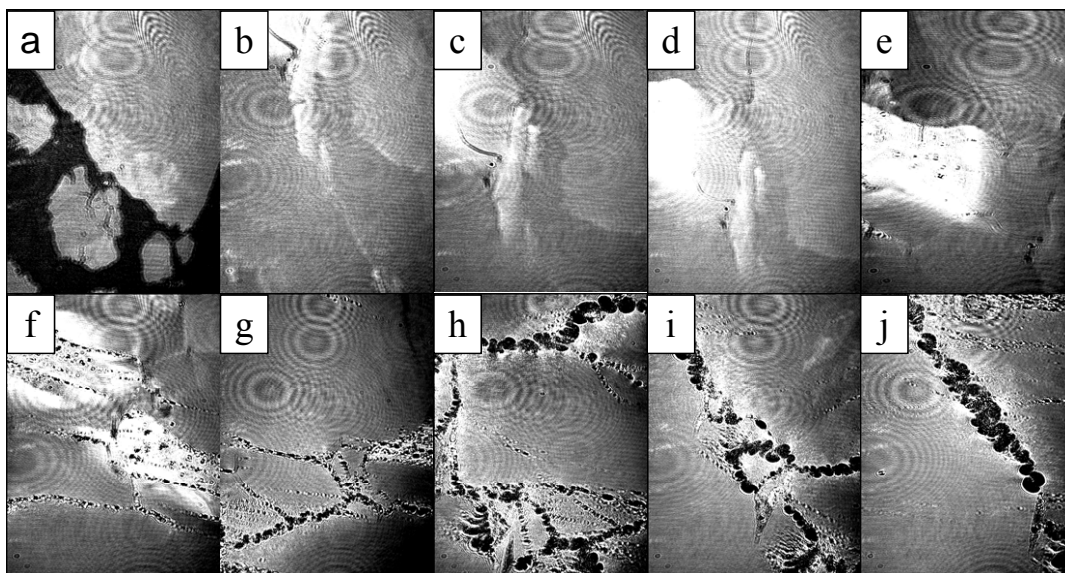


Figura 34. Imágenes de BAM del polímero P3 a presiones de (a) 0, (b) 1.5, (c) 6.6, (d) 10, (e) 16.5, (f) 26, (g) 37, (h) 42, (i) 50 y (j) 58 mN/m.

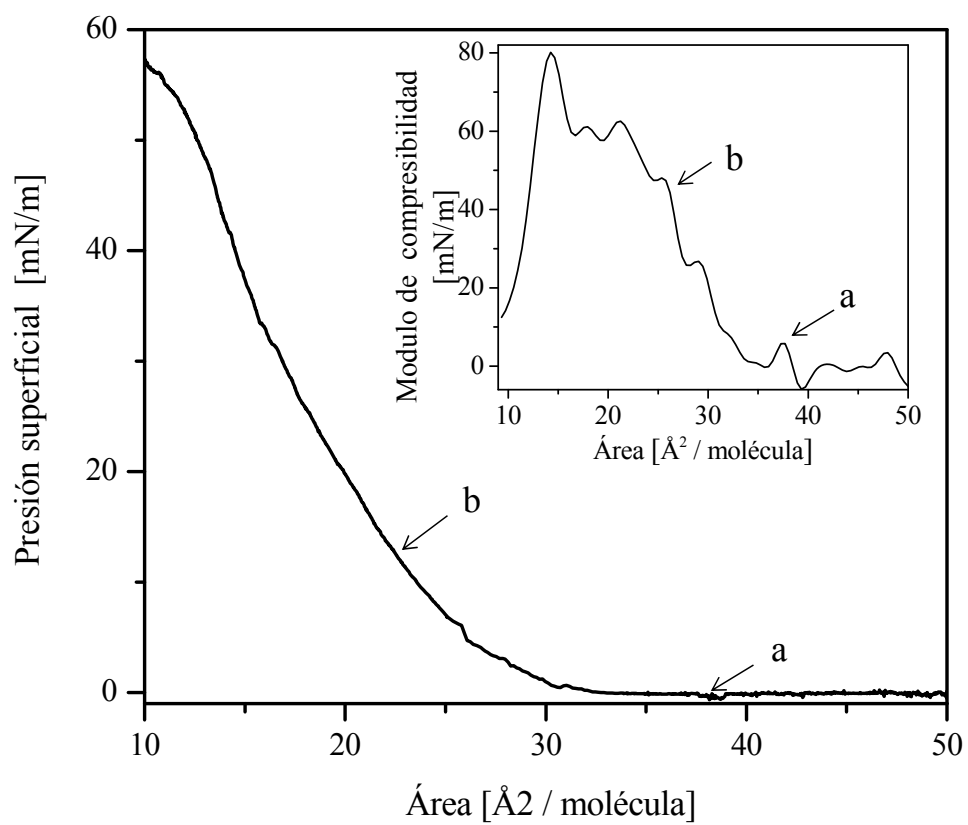


Figura 35. Isotherma de presión-área del polímero P3 depositadas en una subfase de agua a 25 °C. Inserto: Grafica de modulo de compresibilidad/area de la monocapa del polímero P3.

máximo). En la Figura 36 se muestra la isoterma del polímero P1, en los puntos correspondientes a esas áreas se distingue el punto que corresponde a los cambios de fase entre los estados (a) de gas a líquido expandido; se observa un valle que confirma que en ese punto se da el equilibrio entre las fases. En la gráfica de módulo de compresibilidad en (b) se ve la presencia de la fase de líquido condensado y que al alcanzar la presión máxima la monocapa inicia el colapso.

Las imágenes de AFM de películas del polímero P3 sobre mica a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, se muestran en la Figura 37. Se encontró que la monocapa tiene una superficie con rugosidad RMS de 0.568 nm y una altura promedio de 1.537 nm de la superficie de la monocapa hasta el fondo. Estos valores de espesor, son comparables con los que se obtuvieron para moléculas de colorantes de la investigación realizada por Yamaki *et al.* [55]. De esta manera se deduce que la orientación del colorante en los polímeros propargiloxinaftalatos P1 y P3 está cerca a los 90° . Para el polímero P1, las imágenes de AFM de las películas sobre mica a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ se muestran en la Figura 38, se encontró que la monocapa tiene una superficie con rugosidad 0.877 nm y una altura promedio de 2.214 nm de la superficie de la monocapa hasta el fondo, estos valores de espesor, son comparables con las dimensiones que se obtuvieron para moléculas de los colorantes de la investigación hecha por Yamaki *et al.*, cuando el colorante está orientado de manera perpendicular a la mica, por lo que se puede decir que tiene características semejantes. Al comparar los resultados de P1 y P3 con los polímeros dipropargiloxibenzoatos, ver apéndice 3, se observa que P1 tiene un comportamiento similar al formar monocapas, mostrando la formación de dominios homogéneos desde presiones bajas y monocapas homogéneas al alcanzar las presiones más altas.

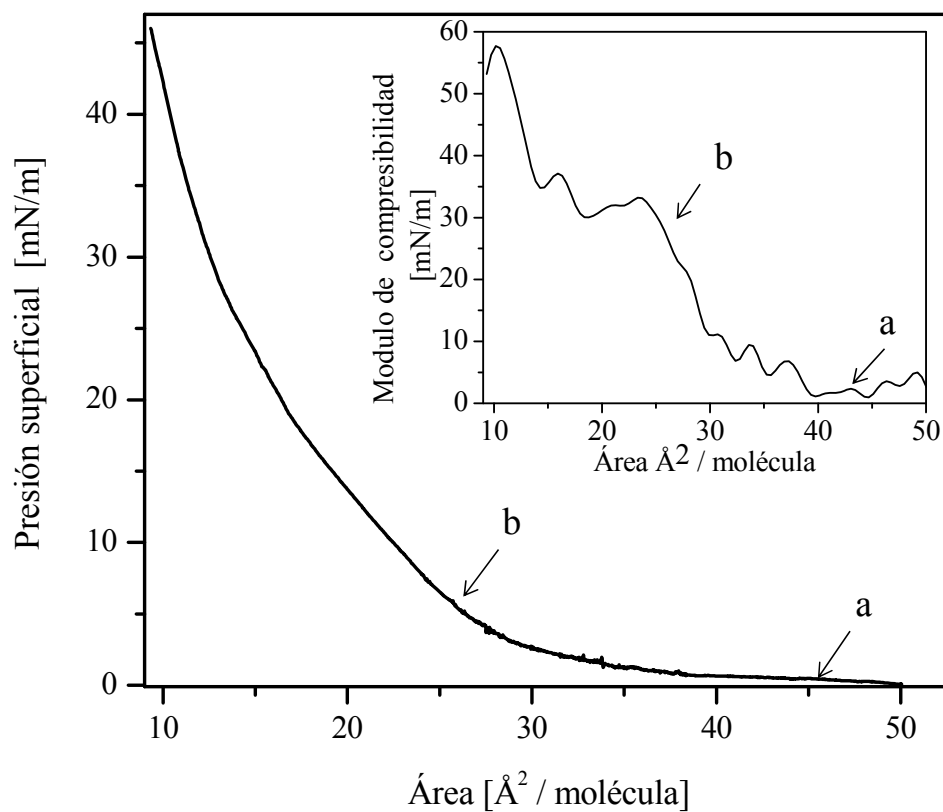


Figura 36. Isotherma de presión-área del polímero P1 depositadas en una subfase de agua a 25 °C. Inseto: Grafica de modulo de compresibilidad-Área de la monocapa del polímero P1.

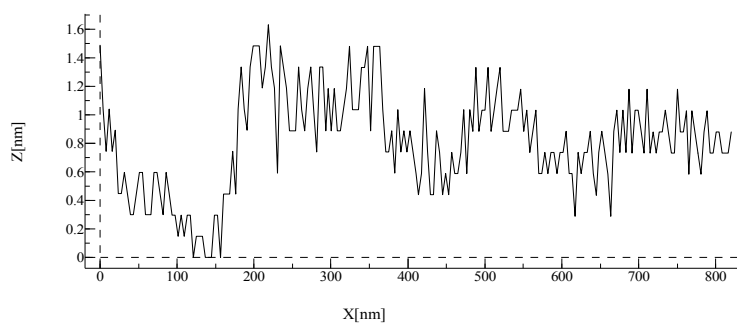
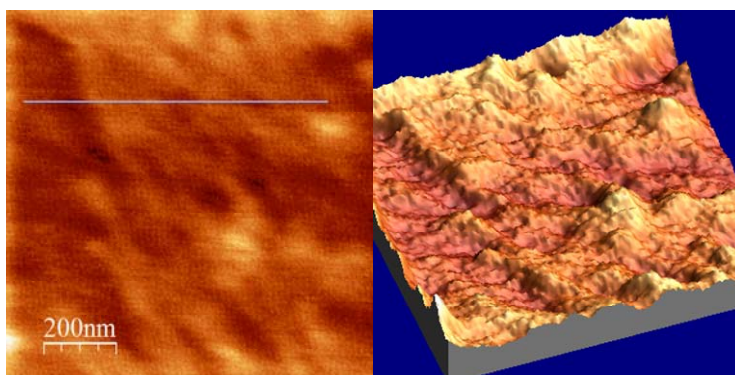


Figura 37. Imágenes de AFM de la película del polímero P3 sobre mica a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. en (a) 2 dimensiones, (b) tres dimensiones y (c) perfil de la película.

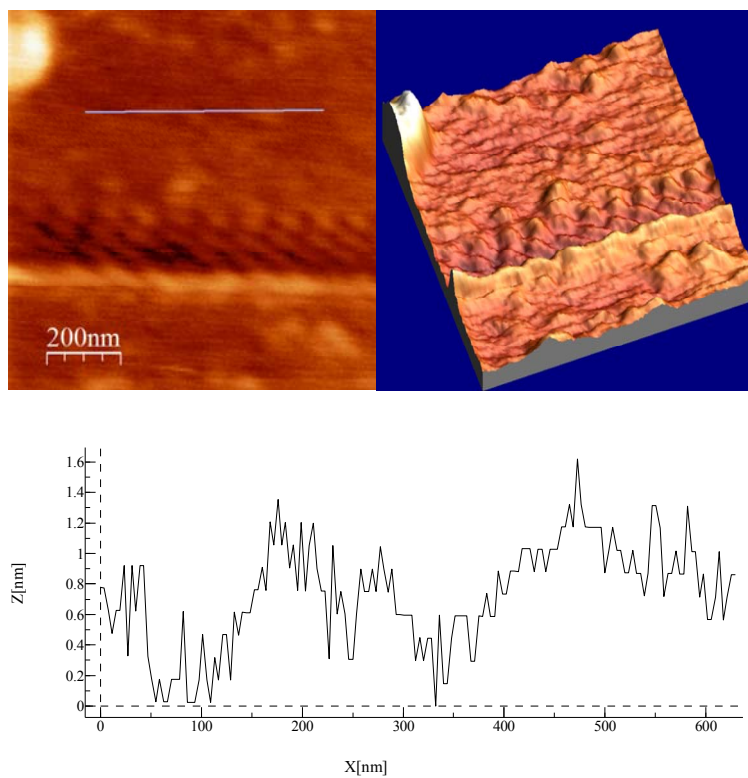


Figura 38. Imágenes de AFM de la película del polímero P1 sobre mica a $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. en (a) 2 dimensiones, (b) tres dimensiones y (c) perfil de la película.

4.5 Uso potencial de los polímeros P1 y P3 en ONL-2.

Para que los polímeros puedan utilizarse como dispositivos electrónicos tienen que tener algunas características específicas como: tener sistemas conjugados, que tengan alta concentración de cromóforos tipo donador-aceptor por molécula, Tg alta, que formen películas homogéneas, estables, que se puedan orientar los grupos cromóforos y que dicha orientación se mantenga.

En los polímeros P1 y P3, la conjugación electrónica se logra ya que su cadena principal está formada por grupos naftoil y por moléculas de cromóforos tipo donador-aceptor, el grupo amino como donador y el grupo nitro como aceptor, que son los grupos con más fuerza en su tipo. La presencia de estos grupos cromóforos en los polímeros garantiza la formación de ejes de transferencia de carga y la principal contribución de estos es la posibilidad de presentar propiedades de ONL-2, siempre y cuando las moléculas sean centro asimétricas.

El hecho de que los cromóforos estén unidos mediante enlaces covalentes al polímero permite que se pueda tener una alta concentración de cromóforos por molécula, sin que se presente agregación y le da una ventaja a los polímeros P1 y P3, respecto a los polímeros que se depositan sobre alguna matriz; debido a que la concentración de cromóforos por molécula es un factor importante para tener buenos valores en coeficientes de ONL-2

Un punto importante a considerar es que si los cromóforos están unidos mediante enlaces covalentes y además forman parte de la cadena principal del polímero se garantiza que la orientación de los grupos cromóforos en los polímeros tendrá mayor estabilidad

respecto a los de cadena lateral como es el caso de los poli(dipropargiloxinaftalatos) [17], los cuales permiten la orientación de los grupos cromóforos, pero la estabilidad de su orientación es en tiempos cortos. La estabilidad de orientación presente en los polímeros de cadena principal garantiza la centro asimetría en las moléculas, que es un requisito para que los polímeros presenten propiedades de ONL-2. En el caso de los polímeros P1 y P3, mantienen la orientación de 100 y 88% respectivamente en periodos de hasta 30 días, por lo que se puede decir que son estables.

Los polímeros obtenidos tienen valores de Tg altos; 134 °C para P1 y 144 °C para P3. Esto se debe principalmente a la rigidez que aportan los grupos diacetilenos y los anillos naftaleno a la cadena principal, lo que les da una ventaja respecto a otros polímeros de su tipo [15-17], los cuales al tener Tg mas baja pueden ser de menor utilidad, debido a que se sabe que la Tg es un factor que influye de manera importante en la estabilidad de orientación de los cromóforos en las películas. Es ideal tener valores de Tg altos debido a que los dispositivos electrónicos trabajan a temperaturas altas y para que estos puedan tener tiempos de vida útil largos, es necesario que los materiales que los forman sean estables a altas temperaturas durante periodos prolongados. Así la Tg alta aporta estabilidad térmica a los dispositivos además de prevenir la relajación de la orientación de los cromóforos.

Los valores de parámetro de orden reportados para películas de polímeros que tienen buenas propiedades de ONL-2, son de $\phi = 0.30$ [18]. Al orientar las películas de los polímeros P3 y P1 mediante la técnica de orientación por descarga eléctrica tipo corona se obtuvieron valores de parámetros de 0.19 para P3 y 0.17 para P1, que son comparables con algunos de los reportados [18], además de ser similares a los obtenidos para los polímeros dipropargiloxinaftalatos [17], con la ventaja de que en las películas de los polímeros P1 y

P3, se mantiene la orientación por periodos más largos. Esto puede deberse a que los polímeros propargiloxinaftalatos tienen una estructura molecular más ordenada, de tal forma que las cadenas pueden enlazarse mediante los grupos diacetilenos, aumentando la estabilidad de orientación.

La estabilidad de los polímeros al formar películas, se determinó en monocapas de Langmuir. Estas forman dominios homogéneos en fase líquida a presiones bajas de manera irreversible, ya que no regresan a fase de gas al disminuir la presión sobre ellas. Los datos obtenidos de los perfiles de las películas de Langmuir Blodgett y de las imágenes de microscopía de Angulo de Brewster, indican que en caso del polímero P1 las películas están preorientadas, y muy probablemente en estas, el grupo cromóforo está cercano de una posición perpendicular al sustrato; lo anterior tomando en cuenta los cálculos de las dimensiones del colorante azo S3 realizado por Yamaki *et al.* el cual tiene similitud estructural con los polímeros P1 y P3, para S3 obtuvieron longitudes de 1.75 nm, mientras que en las películas del polímero P1 tienen un espesor promedio de 2.2 nm. Al realizar un estudio comparativo con polímeros dipropargiloxibenzoatos que contienen colorante rojo disperso 13, se observó que el polímero P1 tiene un comportamiento similar en cuanto a las isotermas y monocapas. Los polímeros dipropargiloxibenzoatos tienen coeficientes de ONL-2 de 54 a 87 pm/V se espera que en los polímeros P1 y P3 mejoren ya que al contener colorante azo en la cadena principal tienen mayor conjugación y mayor estabilidad de orientación, además del un aumento en la conjugación aportado por los grupos naftoil. Tomando en cuenta la información antes mencionada y considerando que los polímeros P1 y P3 cumplen con las características propias de materiales poliméricos útiles en óptica no lineal, se puede decir que tanto P1 como P2 podrían utilizarse para ese fin.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos nuevos monómeros propargiloxinaftalatos, a partir de los ácidos 3-hidroxi-2-naftoico y 1-hidroxi-2-naftoico. Estos monómeros tienen en su estructura molecular dos grupos acetilenos, un grupo naftoil y el colorante azo rojo disperso 19.

Se obtuvieron los polímeros P1 y P3 que contienen en su cadena principal grupos diacetilenos grupos naftoil y el colorante RD19 con rendimientos de 49 y 59% respectivamente.

Los polímeros tienen valores de Tg altos, 134 °C para P1 y 144 °C para P3, esto se debe principalmente a la rigidez que aportan los grupos diacetilenos y los anillos de naftaleno a la cadena principal.

De los polímeros se obtuvieron películas mediante la técnica de recubrimiento por giro, las cuales son homogéneas y transparentes. Estas se orientaron mediante la técnica de orientación tipo corona y se obtuvieron los valores de parámetros de orden ϕ ; 0.19 para P3 y 0.17 para P1, valores muy buenos en comparación con los reportados para materiales con buenas propiedades ONL-2.

Se obtuvieron monocapas de Langmuir estables, que forman dominios homogéneos en fase líquida a presiones bajas. La formación de monocapas es irreversible. Con el polímero P1 se obtienen películas preorientadas, en las que posiblemente el grupo cromóforo está cercano de una posición perpendicular al sustrato. En el caso del polímero P3 no alcanzan un grado de orientación tan bueno como el polímero P1, ya que los

dominios no se pueden incorporar para formar una película totalmente homogénea debido a la repulsión generada por los grupos nitro de las moléculas. La películas del polímero P1 presentan un comportamiento similar a las de los polidipropargiloxibenzoatos.

Los polímeros P1 y P3 cumplen con las características propias de materiales poliméricos útiles en óptica no lineal, se puede decir que tanto P1 como P2 podrían utilizarse para ese fin.

BIBLIOGRAFIA

1. Kuzyk, M.G.; Dirk, C.W. Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials; Marcel Dekker Inc. NY, 1998.
2. P. N. Prasad and D. J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers, Wiley, New York, 1991.
3. D. S. Chemla and J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, New York, 1987, Vol 1, 2.
4. T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays y A. Persoons, "Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design", *J. Mater. Chem.*, **11** (1997), 2175–2189.
5. Lindsay, G.A.; Singer, K.D. Polymer for second-order nonlinear optics; ACS Symposium Series 601; American Chemical Society, Washington, DC, 1995.
6. Nalwa, H.S.; Miyata, S. Eds.; Nonlinear Optics of organic Molecules and Polymers. CRC Press: Boca Raton, FL. 1997.
7. Meredith, G. R.; Van Dusen, J. G.; Williams, D. J. "Optical and Nonlinear Optical Characterization of Molecularly Doped Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", *Macromolecules*, **15** (1982), 1385–1389.
8. Singer, K. D.; Sohn, J. E.; Lalama, S. J., "Second harmonic generation in poled polymer films", *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986), 248
9. Williams, D. J. "Organic Polymeric and Non-Polymeric Materials with Large Optical Nonlinearities", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984), 690,
10. Dulcic, A.; Sauteret, C., "The regularities observed in the second order hyperpolarizabilities of variously disubstituted benzenes", *J. Chem. Phys.*, **69** (1978), 3453
11. Ahlheim, M.; Barzoukas, M.; Bedworth, P. V.; Blanchard-Desce, M.; Fort, A.; Hu, Z.-Y.; Marder, S. R.; Perry, J. W.; Runser, C.; Staehelin, M.; Zysset, B., "Chromophores with Strong Heterocyclic Acceptors: A Poled Polymer with a Large Electro-Optic Coefficient", *Science*, **271** (1996), 335.
12. Blanchard-Desce, M.; Alain, V.; Bedworth, P. V.; Marder, S. R.; Fort, A.; Runser, C.; Barzoukas, M.; Lebus, S.; Wortmann, R., "Large Quadratic Hyperpolarizabilities with

- Donor-Acceptor Polyenes Exhibiting Optimum Bond Length Alternation: Correlation Between Structure and Hyperpolarizability”, *Chem. Eur. J.*, **3** (1997), 1091.
13. Dirk, C. W.; Katz, H. E.; Schilling, M. L.; King, L. A., “Use of thiazole rings to enhance molecular second-order nonlinear optical susceptibilities”, *Chem. Mater.*, **2** (1990), 700.
 14. A.L. Pérez-Martínez, T. Ogawa; “Second Order Nonlinear Susceptibility of poled, Poly(dipropargyloxybenzoates) containing 2-[4-(2-chloro-4-nitrophenylazo)-N-ethylphenylamino]etanol (Disperse Red 13)”; *Optical Materials*, **31** (2009), 912-918.
 15. S. Hernández, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, “Novel Diacetylene- and Chromophore-Containing Polymers for Second Order Nonlinear Optical”, *Mol Cryst Liq Cryst.*, **374** (2002), 503-512.
 16. S. Hernandez, H. Miura, M. F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, “Novel Diacetylene-Containing Polymers for Second Order NLO Applications: Effect of Main Chains and Structure Property Relationships”, *Macromol Symp.*, **192** (2003), 123-133.
 17. R. E. Navarro, L. Armenta-Villegas, A. L. Pérez, M. F. Beristain, T. Ogawa, “Synthesis and Characterization of Poly(dipropargyloxynaphtoates) Containig Polar Azo dyes”, *Polymer Bulletin*, **58** (2007), 757-765.
 18. S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, “Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems”, *Prog. Polym. Sci.*, **29** (2004) 45–74
 19. J. A. Delaire y K. Nakatani, “Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials”, *Chem. Rev.*, **100** (2000), 1817-1845.
 20. F. Ghebremichael, M.G. Kuzyk, H.S. Lackritz, “Nonlinear Optics and Polymer Physics”, *Prog. Polym. Sci.*, **22** (1997), 1147-1201.
 21. R. W. Boyd Nonlinear Optics [Academic Press](#) 2003.
 22. Ch. Bosshard, Organic Nonlinear Optical Materials, [CRC Press](#) 1995.
 23. Seizō Miyata, Hiroyuki Sasabe, Light Wave Manipulation Using Organic Nonlinear Optical Materials, 2000, [CRC Press](#).
 24. E. Sarailou, A. Gharavia, S. Javadpour y V. Shkunov, “Grating based electro-optic switch with azo nonlinear optical polymers”, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 1711-1714.
 25. M. Chen, L. Yu y L. R. Dalton, “New Polymers with Large and Stable Second-Order Nonlinear Optical Effects”, *Macromolecules*, **24** (1991), 5421-5428.

26. N. P. Wang, T. M. Leslie, S. Wang, S. T. Kowel, "Syntheses of Second-Order Nonlinear Optical Polyurethanes for Electrooptic Etalons", *Chem. Mater.*, **7** (1996), 185-191.
27. A. Datta y S. K. Pati, "Dipole Orientation Effects on Nonlinear Optical Properties of Organic Molecular Aggregates", *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 8420-8427.
28. D. R. Kanis, M. A. Ratner y T. J. Marks, "Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. Quantum Chemical Aspects", *Chem. Rev.*, **94** (1994), 195-242.
29. J. Zyss, J. F. Nicoud y M. Coquillay, "Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second harmonic generation: N- (4-nitrophenyl) - (L) - prolinol (NPP)", *J. Chem. Phys.*, **81** (1984), 4160-4168.
30. I. Ledoux, J. Zyss, E. Barni, C. Barolo, N. Diulgheroff, P. Quagliotto, G. Viscardi, "Properties of novel azodyes containing powerful acceptor groups and thiophene moiety", *Synthetic Metals*, **115** (2000), 213-217.
31. K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. King, and H. M. Gordon, "Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds", *J. Opt. Soc. Am. B*, **6** (1989), 1939-1949.
32. P. J. A. Kenis, E. G. Kerver, B. H. M. Snellink-Ruel, G. J. van Hummel, S. Harkema, M. C. Flipse, R. H. Woudenberg, J. F. J. Engbersen y D. N. Reinhoudt, "High Hyperpolarizabilities of Donor- π -Acceptor-Functionalized Calix[4]arene Derivatives by Pre-organization of Chromophores", *Eur. J. Org. Chem.*, (1998), 1089-1098.
33. S. Ohnishi, Y. Orimoto, F. L. Gu y Y. Aoki, "Nonlinear optical properties of polydiacetylene with donor-acceptor substitution block", *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 084702.
34. P. Hrobarik, P. Zahradnik y W. M. F. Fabian, "Computational design of benzothiazole-derived push-pull dyes with high molecular quadratic hyperpolarizabilities", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004), 495-502.
35. H. C. B. de Oliveira, T. L. Fonseca, M. A. Castro, O. A. V. Amaral y S. Cunha, "Theoretical study of the static first hyperpolarizability of azo-enaminone compounds", *J. Chem. Phys.*, **119** (2003), 8417-8423.
36. P. A. Ribeiro D. T. Balogh y J. A. Giacometti, "Corona Poling and Electroactivity in a Side-chain Methacrylate Copolymer", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **7** (2000) 572-577.

37. D. S. Chemla, J.L. Oudar y J. Jerphagnon, "Origin of the Second-order Optical Susceptibilities of Crystalline Substituted Benzene", *Physical Review B*, **12** (1975), 4534-4546.
38. J. L. Oudar y D. S. Chemla, "Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment", *J. Chem. Phys.*, **66** (1977), 2664-2665.
39. J. L. Oudar, "Optical Nonlinearities of Conjugated Molecules. Stilbene derivatives and Highly Polar Aromatic Compounds", *J. Chem. Phys.*, **67** (1977), 446-457.
40. Y. H. Min, C. S. Yoon, H. K. Kim, S. J. Kang, "Electro-Optic Properties and Thermal Stability of a Poled Organic/Silica Hybrid Film and its Application to Channel Waveguide", *J. Korean Phys. Soc.*, **31** (1997), 443-447.
41. J. Kang, T. Kim, J. Luo, M. Haller, A. K.-Y. Jen, "Very large electro-optic coefficients from *in situ* generated side-chain nonlinear optical polymers", *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005), 071109.
42. T. Ushiwata, E. Okamoto y T. Kaino, "Development of Thermally Stable Novel EO-polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **374** (2002), 303-314.
43. H. Ma, B. Chen, T. Sassa, L. R. Dalton, y A. K.-Y. Jen, "Highly Efficient and Thermally Stable Nonlinear Optical Dendrimer for Electrooptics", *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001), 986-987.
44. O. K. C. Tsui, Y. J. Wang, F. K. Lee, C.-H. Lam y Z. Yang, "Equilibrium Pathway of Spin-Coated Polymer Films", *Macromolecules*, **41** (2008), 1465-1468.
45. M. A. Uddin, H. P. Chan, C.K. Chow y Y.C. Chan, "Effect of Spin Coating on the Curing Rate of Epoxy Adhesive for the Fabrication of a Polymer Optical Waveguide", *Journal of Electronic Materials*, **33** (2004).
46. P. Wang y J. T. Koberstein, "Morphology of Immiscible Polymer Blend Thin Films Prepared by Spin-Coating", *Macromolecules*, **37** (2004), 5671-5681.
47. P. A. Ribeiro D. T. Balogh y J. A. Giacometti, "Corona Poling and Electroactivity in a Side-chain Methacrylate Copolymer", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **7** (2000) 572-577.
48. D. M. Burland, R. D. Miller y C. A. Walsh, "Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer", *Systems Chem. Rev.*, **94** (1984), 31-75.
49. A. L. Pérez, G. Gomez-Sosa, T. Ogawa, "The Orientation Stability and UV Irradiation of Poly(hexa-2,4-dienylene-1,6-dioxy)benzoates and Cinnamates Containing Disperse Red 19", *J Macromol Sci, Pt. A, Chemistry.*, **42** (2005), 1561-1572.

50. T. Yamada, S. Yokoyama, K. Kajikawa, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Kakimoto y Y. Imai, *Langmuir*, **10** (1994) 1160-1163.
51. D. R. Talham, T. Yamamoto y M. W. Meisel, “Langmuir–Blodgett films of molecular organic materials”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008) 184006.
52. J. R. Heflin, C. Figura, D. Marciu, Y. Liu, R. O. Claus, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 495.
53. H. R. Hafiz, y F. Nakanishi, “Photoresponsive liquid crystal display driven by new photochromic azobenzene-based Langmuir–Blodgett films”, *Nanotechnology*, **14** (2003) 649–654.
54. M. Haro, B. Giner, I. Gascón, F. M. Royo, y M. C. López , “Isomerization Behavior of an Azopolymer in Terms of the Langmuir-Blodgett Film Thickness and the Transference Surface Pressure”, *Macromolecules*, **40** (2007), 2058-2069.
55. S. B. Yamaki, A. A. Andrade , C. R. Mendonça , O. N. Oliveira Jr. y T. D.Z. Atvars, “Morphological and structural characteristics of diazo dyes at the air–water interface: in situ Brewster angle microscopy and polarized UV/vis analysis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **283** (2005) 464–471.

APENDICES

APENDICE 1

7.1 GENERALIDADES DE LANGMUIR-BLODGETT

Con el fin de entender que estamos calculando y como medimos las propiedades de las monocapas flotantes (L) es útil introducir algunos conocimientos básicos en química de superficies.

Tensión superficial

Las moléculas en un líquido tienen cierto grado de atracción hacia otras. Este grado de atracción también llamado cohesión es dependiente de las propiedades de la sustancia. Las interacciones de una molécula en el bulto de un líquido son balanceados por una fuerza igualmente atractiva en todas las direcciones. Las moléculas en la superficie del líquido experimentan un balance de fuerzas por ejemplo una molécula en la interfase aire/agua tiene mayor atracción hacia la fase de líquido que hacia la fase de aire o de gas. Por lo tanto habrá una fuerza neta atractiva hacia el bulto y la interfase aire/agua minimizará espontáneamente el área de contacto.

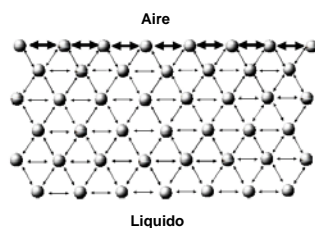


Figura 1. Ilustración de la interacción de moléculas en una interfase y en bulto

El efecto neto de esta situación es la presencia de energía libre en la superficie. El exceso de energía es llamado energía libre de superficie y puede ser cuantificada

como la medida de energía/área. También es posible describir esta situación al tener una línea de tensión o tensión superficial que es cuantificada como medición de la fuerza/longitud. Puede decirse que La tensión superficial es una medición de la energía cohesiva presente en la interfase. Las unidades comúnmente utilizadas para tensión superficial son dinas/cm o mN/m. estas unidades son equivalentes. Los sólidos pueden tener también energía libre de superficie en sus interfaces pero no se puede hacer una medición directa de este valor mediante las técnicas utilizadas para líquidos.

Los líquidos polares como agua, tienen interacciones intermoleculares fuertes y por lo tanto altas tensiones superficiales. Cualquier factor que disminuye la fuerza de esta interacción disminuye la tensión superficial. Un incremento en la temperatura de este sistema va a disminuir la tensión superficial. Cualquier contaminación, especialmente por surfactantes disminuirá la tensión superficial. Los investigadores deben ser muy cuidadosos respecto a la contaminación.

Surfactantes

Los agentes activos de superficie (surfactantes) son una amplia clase de moléculas que tiene significancia tecnología e importancia biológica. Generalmente estas moléculas consisten en una parte hidrofílica (soluble en agua) e hidrofóbica (insoluble en agua). Esta naturaleza anfílica de los surfactantes es la responsable de su comportamiento de asociación en solución (miscelas, bicapas, vesículas, etc.) y de su acumulación en las interfaces (aire/agua o aceite/agua). La parte hidrofóbica usualmente consiste en cadenas hidrocarbonadas o fluorocarbonadas, mientras que la parte hidrofílica consiste en un grupo polar (-OH, -COOH, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{PO}_4^-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ etc.).

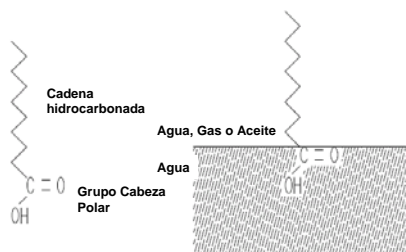


Figura 2. Esquema que muestra los componentes de un anfílico (izquierda) y la orientación adoptada por un anfílico en la interfase (derecha).

El comportamiento de asociación de los surfactantes en solución y su afinidad por las interfases es determinada por las propiedades físicas y químicas de los grupos hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente. El tamaño y la forma del grupo hidrocarbonado y el tamaño, carga e hidratación del grupo hidrofílico de la cabeza es de extrema importancia al respecto. Dependiendo del balance entre estas propiedades, una amplia variedad de estructuras auto-ensambladas, tanto en interfases como en bulto, han sido observadas. La fuerza que dirige la asociación es la reducción de energía libre del sistema. Por eso cuando un surfactante entra en contacto con agua, se acumula en la interfase aire/agua causando una disminución en la tensión superficial del agua.

Monocapas insolubles

Existe un rango amplio de surfactantes con naturaleza anfílica que disminuye drásticamente la tensión superficial del agua. Muchas de estas sustancias anfílicas insolubles en agua pueden ser distribuidas en la superficie del agua con ayuda de solventes volátiles insolubles en agua para formar una monocapa insoluble en la interfase aire/agua. Estas monocapas llamadas películas de Langmuir (L) representan el caso extremo cuando se considera la adsorción a interfases debido a que todas las

moléculas están concentradas en una capa de espesor de una molécula en la interfase. La naturaleza anfifílica de los surfactantes dicta la orientación de las moléculas en la interfase (aire/agua o aceite/agua) en la cual la forma de que el grupo polar este inmerso en agua y que la cadena larga hidrocarbonada esta orientada hacia el aire, gas o aceite.

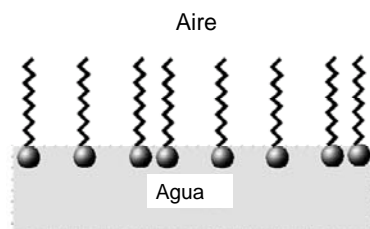


Figura 3. Esquema mostrando una monocapa dispersa en la interfase aire/agua.

La cadena hidrocarbonada de la sustancia utilizada para los estudios de monocapas tiene que ser suficientemente larga con el fin de que pueda formar una monocapa insoluble. La regla del pulgar es que debe ser de más de 12 carbonos o grupos en la cadena $(CH_2)_n$, $n > 12$). Si las cadenas son más cortas aunque sean insolubles en agua. El anfifilo en la superficie del agua tiende a formar miscelas. Estas miscelas son solubles en agua que previene la acumulación de monocapas en la interfase. Por otro lado si la longitud de una cadena es demasiado larga el anfifilo tiende a cristalizar en la superficie del agua y consecuentemente no forma una monocapa. Es difícil determinar la longitud óptima de la cadena hidrocarbonada debido a que su capacidad para formar películas depende de la parte polar del anfifilo. Además el anfifilo tiene que ser soluble en algunos solventes orgánicos que sean volátiles e insolubles en agua (comúnmente se utiliza cloroformo y hexano).

Presión superficial

Como se mencionó antes, la interfase aire/agua tiene un exceso de energía libre originando la diferencia de entorno entre las moléculas de la superficie y las del bulto. Esta energía libre interfacial es accesible por mediciones de tensión superficial, γ . La tensión superficial del agua es alrededor de 73 mN/m a 20°C, que es un valor excepcionalmente alto comparado con otros líquidos y hace al agua una muy buena subfase para estudios de monocapa.

Cuando una solución de un anfifilo en un solvente insoluble en agua se deposita en la superficie del agua con una microjeringa, la solución se distribuye rápidamente para cubrir toda el área disponible. La monocapa se forma cuando el solvente se evapora (ver figura 3). Cuando el área disponible para la monocapa es grande, la distancia entre moléculas adyacentes es grande y sus interacciones son débiles. La monocapa puede considerarse como un gas en dos dimensiones. Bajo estas condiciones la monocapa tiene un pequeño efecto en la tensión superficial del agua. Si el área superficial disponible de la monocapa es reducida por un sistema de barreras (ver Figura 4) las moléculas empiezan a ejercer un efecto repulsión sobre las otras. Este análogo en dos dimensiones de presión es llamado presión superficial, Π , y es dado por la siguiente relación:

$$\Pi = \gamma - \gamma_0$$

Donde γ es la tensión superficial en ausencia de monocapa y γ_0 la tensión superficial con la monocapa presente.

La Balanza de Langmuir

La Figura 4 muestra una imagen esquemática de la balanza de Langmuir. La tina que contiene la subfase es usualmente hecha de teflón para prevenir cualquier

fuga de la subfase sobre los bordes. La tina es controlada térmicamente por agua que circula en canales colocados debajo de la tina de teflón. El área superficial de la tina

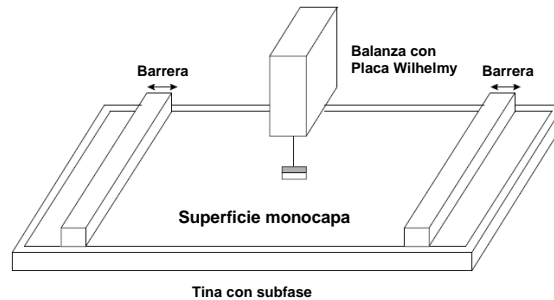


Figura 4. Esquema de la balanza de Langmuir con electrobalanza con placa de Wilhelmy medidor de la presión superficial, y barreras para reducir el área de superficie disponible.

se puede variar haciendo un barrido de las barreras sobre la superficie de la tina. La barrera esta hecha de Delrin un material hidrofílico, y suficientemente pesado para prevenir cualquier fuga de la monocapa debajo de la barrera. La presión superficial del material y el área molecular es continuamente monitoreada durante el proceso de compresión.

La presión superficial se mide por el método de placa de Wilhelmy. En este método se mide la fuerza debida a la tensión superficial en la placa suspendida tal que esta parcialmente inmersa en la subfase (ver Figura 5). La fuerza es convertida en tensión superficial (mN/m o dinas/cm) con la ayuda de las dimensiones de la placa.

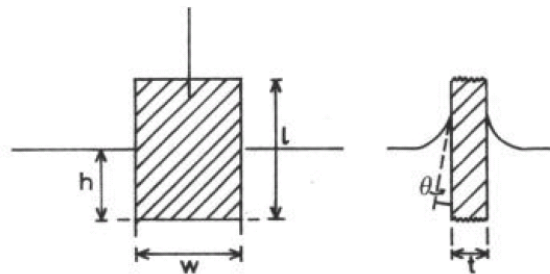


Figura 5. Placa de Wilhelmy parcialmente inmersa en la superficie del agua.

La placa es generalmente muy delgada y hecha de platino, pero algunas placas pueden ser hechas de vidrio, cuarzo, mica y papel filtro. Las fuerzas que actúan sobre la placa son gravedad, tensión superficial y flotación debido al agua desplazada hacia abajo. Para una placa rectangular las dimensiones l_p , w_p y t_p de material ρ_p , inmersa en una profundidad h_l en un líquido de densidad ρ_l , la fuerza neta hacia abajo es dada por la siguiente ecuación:

$$F = \rho_p g l_p w_p t_p + 2\gamma (t_p w_p) (\cos\theta) - \rho_l g t_l w_l h_l,$$

Donde γ es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto del líquido en la placa sólida y g es la constante gravitacional. La presión superficial se determina midiendo el cambio de F para una placa estacionaria entre una superficie limpia y la misma con la monocapa presente. Si la placa esta mojada completamente por el líquido (por ejemplo $\cos\theta=1$) la presión superficial se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\Pi = -\Delta\gamma = -[\Delta F / 2(t_p + w_p)] = -\Delta F / 2w_p, \text{ si } w_p \gg t_p.$$

La sensibilidad se puede aumentar usando placas muy delgadas. La fuerza es determinada por la medición de los cambios en la masa de la placa, que es directamente acoplada a una electrobalanza. La monocapa puede también ser mantenida a una presión superficial constante, que es permitido por un sistema de reacción entre la electrobalanza y el motor responsable de los movimientos de la barrera de compresión controlado por computadora. Esto es útil cuando se producen películas de LB por ejemplo cuando la monocapa es depositada en un substrato sólido. Hay aun otras formas de controlar el área de la monocapa y para calcular la presión superficial, pero las mencionadas antes son las más utilizadas.

Presión superficial- isotermas de área

El indicador más importante de las propiedades de las monocapas de un material anfílico está dado por la medición de la presión superficial en función del área de la superficie del agua disponible para cada molécula. Esto se realiza a temperatura constante y es conocido como presión superficial-isoterma área o simplemente “isoterma”.

Usualmente una isoterma se obtiene por compresión de la película (reduciendo el área con las barreras) a velocidad constante mientras se monitorea la presión superficial. Dependiendo del material que esta siendo estudiado, pueden ser necesarias repetidas compresiones y expansiones para lograr líneas reproducibles. En la Figura 6, se muestra un esquema de isoterma Π -A.

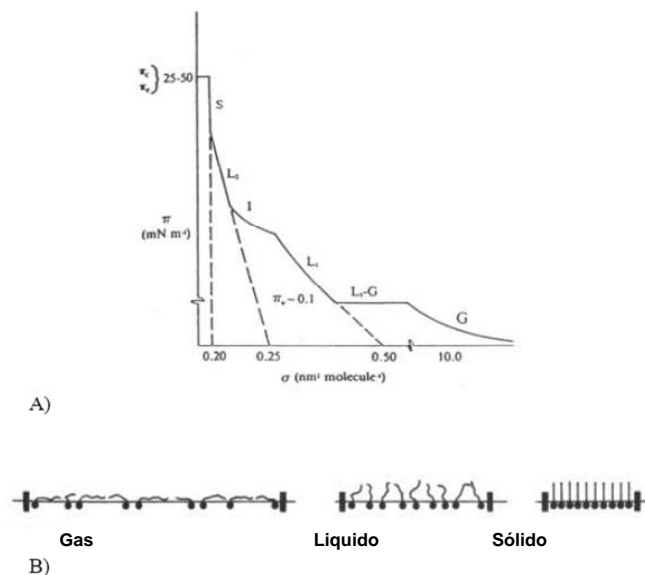


Figura 6. A) Esquema de isoterma Π -A y B) orientación de las moléculas en diferentes fases.

Se pueden observar varias regiones inmediatamente al examinar la isoterma. Estas regiones son llamadas fases. Como se puede ver cuando la monocapa se comprime pasa a través de algunas fases distintas que son identificadas como discontinuidades en la isoterma. El comportamiento de la fase de la monocapa es

principalmente determinado por las propiedades físicas y químicas del anfifilo, la temperatura de subfase y la composición de la subfase. Por ejemplo, varios estados existentes de monocapas dependen de la longitud de la cadena de carbono y la magnitud de otras fuerzas cohesivas y repulsivas existentes entre los grupos de la cabeza. Un incremento en la longitud de la cadena aumenta la atracción entre moléculas condensando la isoterma Π -A. Si se utiliza un anfifilo ionizable, la ionización de los grupos de la cabeza induce fuerzas repulsivas tendiendo a transiciones de fase opuestas.

W. D. Harkins propuso terminología simple introducida para clasificar las diferentes fases de las monocapas de ácidos grasos a principios de 1952. cuando las moléculas están expandidas en la subfase las monocapas existen en estado gaseoso (G) y pueden con compresión alcanzar una fase de transición a estado de liquido expandido (L_1). Al seguir la compresión, la fase L_1 tiene una transición a estado liquido-condensado (L_2), y a mayores densidades la monocapa finalmente alcanza el estado sólido (S). Si la monocapa se comprime después de alcanzar el estado S, la monocapa colapsará en estructuras tridimensionales. El colapso es generalmente visto como una rápida disminución en la presión superficial o como una ruptura horizontal en la isoterma, si la monocapa es en estado liquido.

Hay algunos otros puntos críticos en una isoterma Π -A como el área molecular a la cual en inicio se observa un incremento pronunciado en la presión superficial, A_1 , y las presiones superficiales a las que las transiciones de fase ocurren entre el estado L_1 y L_2 y entre en estado L_2 y el estado S.

Deposición de películas Langmuir Blodgett

La balanza de películas de Langmuir además de utilizarse como herramienta para estudios de monocapas puede también ser utilizada para preparar multicapas altamente organizadas del anfifilo. Esto se complementa con la sucesiva inmersión de un sustrato sólido, se baja y sube a través de la monocapa mientras simultáneamente se mantiene la presión superficial constante por un sistema de reacción entre la medición de la presión superficial de la electrobalanza y el mecanismo de movimiento de barrera controlado por computadora. Consecuentemente la monocapa flotante es adsorbida hacia el sustrato sólido. De esta manera se pueden producir multicapas de cientos de capas. Estas estructuras de multicapas son comúnmente llamadas Langmuir-Blodgett o simplemente películas LB. El proceso de deposición es esquemáticamente mostrado en la Figura 8.

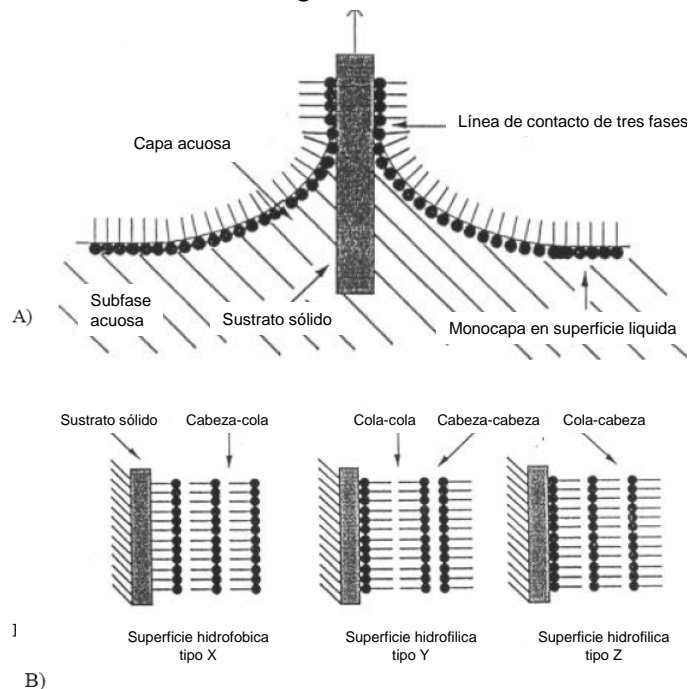


Figura 8. A) Deposición de una monocapa flotante en un sustrato sólido y B) diferentes tipos de depósitos de películas LB.

La deposición LB es tradicionalmente a cabo en fase sólida. La presión superficial es suficientemente alta para asegurar suficiente cohesión en la monocapa por ejemplo la atracción entre moléculas en la monocapa es suficientemente alta tal que la monocapa no se separa durante la transferencia a el sustrato sólido. Esto refuerza el apilamiento de multicapas homogéneas. El valor de presión superficial que da mejores resultados depende de la naturaleza de la monocapa y usualmente se establece de manera empírica. Los anfífilos pueden rara vez ser depositados exitosamente a presiones menores de 10 mN/m y a presiones superficiales mayores de 40 mN/m colapsa y la rigidez de la película a menudo tiene problemas. Cuando el sustrato sólido es hidrofílico (vidrio, SiO₂ etc) la primer capa es depositada levantando el sustrato sólido de la subfase junto con la monocapa a través de la monocapa, mientras que si el sustrato sólido es hidrofóbico (HOPG, silanizado SiO₂ etc.) la primer capa es depositada sumergiendo el sustrato dentro de la subfase a través de la monocapa. Hay muchos parámetros que afectan el tipo de película LB que se produce. Estos son la naturaleza de la película extendida, la composición y temperatura de la subfase, la presión superficial durante la deposición y la velocidad de deposición, el tipo y naturaleza del sustrato sólido y el tiempo de exposición del sustrato sólido al aire o en la subfase entre los ciclos de deposición.

La cantidad y la calidad de la monocapa depositada en un soporte sólido se mide por la relación de transferencia, llamado t.r. este es definido como la relación entre la disminución en el área de la monocapa durante la deposición, A_t , y el área de sustrato A_s . Para una transferencia ideal el t.r. es igual a 1, dependiendo del comportamiento de la molécula el sustrato sólido puede ser mojado a través de la película hasta que se logra el grosor deseado de película. Se pueden producir diferentes tipos de multicapas LB y/o obtenidas por deposiciones sucesivas de monocapas en el mismo sustrato (ver

Figura 8). El más común es la multicapa tipo Y, que es producida cuando la monocapa se deposita en el sustrato sólido hacia abajo y hacia arriba. Cuando la monocapa se deposita solo en dirección hacia arriba o hacia abajo la estructura de la multicapa es llamada tipo Z y tipo X. algunas veces se observan estructuras intermediarias para algunas multicapas LB y se nombren multicapas tipo XY.

La producción de las llamadas capas alternadas que consiste en dos diferentes tipos de anfífilos es posible utilizando instrumentos sofisticados. Este es un instrumento que posee dos compartimentos separados ambos poseen una monocapa flotante de diferente tipo de anfífilo. Estas monocapas pueden ser depositadas alternadamente en el sustrato. Una forma alternativa de depositar monocapas es la técnica Langmuir Schaeffer LS, esta técnica difiere de la técnica vertical descrita antes solo en el sentido del sustrato sólido es horizontalmente sumergido en contacto con la monocapa.

i

-
1. M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge University Press (1996).
 2. Swalen, J.D.; Allara, D.L.; Andrade, J.D.; Chandross, E.A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T.J.; Murray, R.; Pease, R.F.; Rabolt, J.F.; Wynne, K. J.; Yu, H. *Langmuir*, 3 (1987) 932.
 3. C. Boshard, P. Gunter, Ph. Pretre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz y R. Bonnett, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Taylor & Francis. (1995) 67.
 4. Petty, M.C. *Thin Solid Films*, 210/211 (1992) 417.
 5. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 1848.
 6. Blodgett, K.B. *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1007.
 7. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley & Sons, New York (1990)

APENDICE 2

7.2 GENERALIDADES DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y DE ANÁLISIS TERMOMECÁNICO

Calorimetría diferencial de barrido DSC

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la que se suministra calor a la muestra para mantener la misma temperatura que el bloque de referencia. monitorea la cantidad de calor, necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura. Esta técnica se desarrollo a partir de 1963 y se ha convertido en una herramienta muy útil para el análisis cuantitativo de polímeros. En DSC la muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento que trabajan individualmente y el consumo de energía en el lado de la muestra es proporcional a las características intrínsecas de la misma (como la capacidad calorífica), y a los cambios que ocurran en ellas durante la variación de temperatura (Figura 1). La diferencia entre este consumo de energía y el de la referencia es lo que se monitorea.

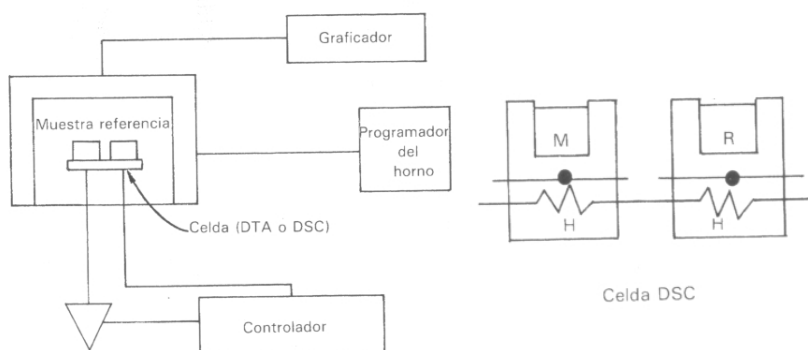


Figura 1. Diagrama del equipo para DSC

La utilidad de esta técnica en los polímeros se debe a que estos sufren cambios en función de la temperatura, en la (Figura 2) se muestra una curva típica de estos cambios (transición vítrea, cristalización, punto de fusión, oxidación, descomposición). Todos estos efectos dependen de la historia térmica del polímero.

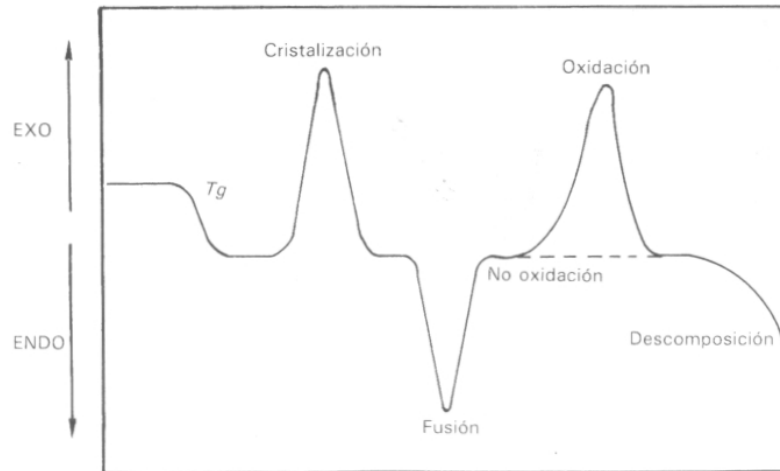


Figura 2. Cambios físicos detectables por DCS.

Análisis termomecánico (TMA)

El tipo de determinaciones que se llevan a cabo con esta técnica, también conocida como diatometría, es el cambio del volumen de la muestra al variar la temperatura. Este cambio se asocia con la formación de cristales, relajación de esfuerzos residuales y transiciones de fase. También se realizan medidas de distorsión, por calor, por carga, módulos tensiles, puntos de reblandecimiento. En la figura 3 se muestra un diagrama del equipo básico para efectuar estas mediciones.

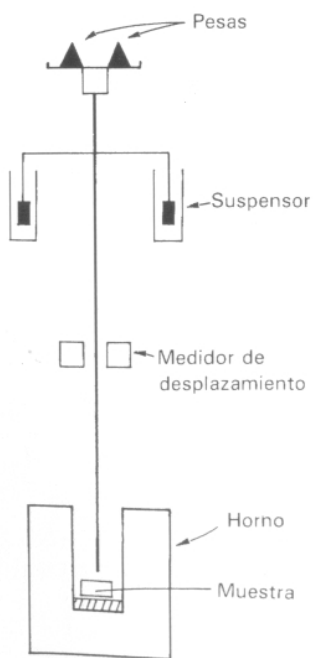
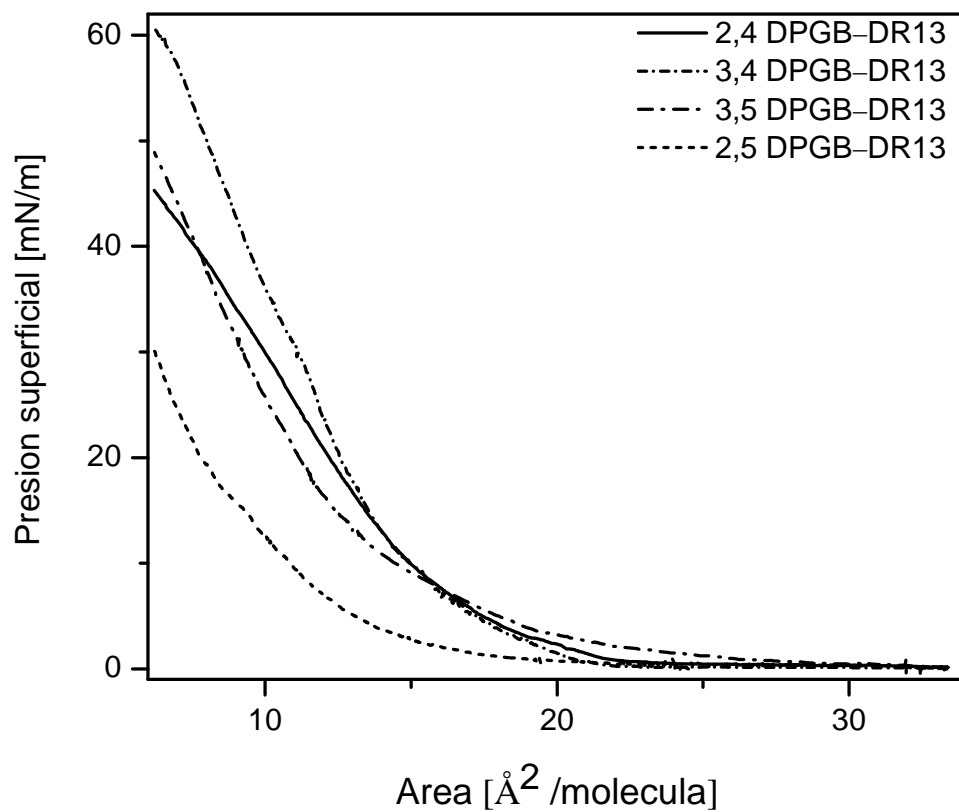


Figura 3. Diagrama de un equipo para análisis termomecánico.

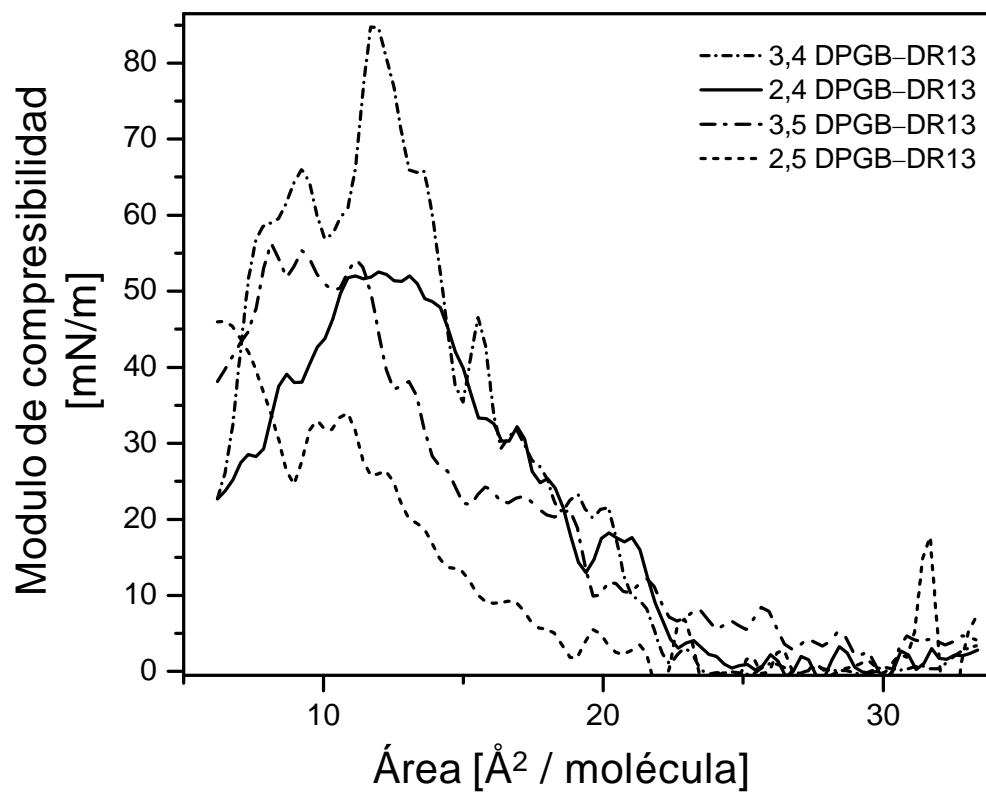
1

¹ Angulo Sánchez, Caracterización Físicoquímica de polímeros, LIMUSA, 1994, México D.F.

APENDICE 3

**7.3 RESULTADOS DE LA PREPARACION DE MONOCAPAS DE LOS
POLÍMEROS DIPROPARGILOXIBENZOATOS CON COLORANTE ROJO
DISPERSO 13**

Isotermas de presión-área de los polímeros dipropargiloxibenzoatos depositadas en una subfase de agua a 25 °C.



Grafica de modulo de compresibilidad-Área de la monocapas de los polímeros dipropargiloxibenzoatos a 25 °C.

Publicaciones relacionadas con el Trabajo de Tesis

1. R. E. Navarro, L. Armenta-Villegas, A. L. Pérez, M. F. Beristain, T. Ogawa, "Synthesis and Characterization of Poly(dipropargyloxynaphtoates) Containig Polar Azo dyes", *Polymer Bulletin*, **58** (2007), 757-765.
2. L. Armenta-Villegas , R. E. Navarro, A. L. Pérez y T. Ogawa, "Synthesis, Characterization and some Optical Properties of Poly(hexa-2,4-diyethylene-1,6-dioxy)dinaphtoates Containig Polar Azo Dye", *Designed Monomers and Polymers*, (2009), 1-9.
- 3 L. Armenta-Villegas , M. Valdez, R. E. Navarro, C. Ramirez, M. F. Beristain, R. E. Estrada-Salas, A. L. Pérez y T. Ogawa, "Effect of Chemical Structures on the Langmuir Membrane Formation of Poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13", *Thin Solid Films*, 2009, enviado.

Synthesis and Characterization of Poly(dipropargyloxynaphtoates) Containing Polar Azo dyes

Rosa Elena Navarro¹, Lorena Armenta-Villegas¹, Ana Laura Pérez-Martínez²,
Miriam Fatima Beristain², Takeshi Ogawa² (✉)

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México
E-mail: ogawa@servidor.unam.mx; Fax: 52-55-5616-1201

Received: 16 January 2006 / Revised version: 27 November 2006 / Accepted: 27 November 2006
Published online: 11 December 2006 – © Springer-Verlag 2006

Summary

In order to study the relationships between the chemical structures of polymer main chains and second order nonlinear optical properties, novel polymers with hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxynaphtoate as a main chain and common azo dyes (*Disperse Red 1* and *13*) in the side chains, were synthesized and characterized. The polymers were soluble in common organic solvents such as chloroform, dimethylformamide, *N*-methylpyrrolidone, etc, and gave films with excellent optical quality by spin coating. Apparent orientation parameters of around 0.25 were observed by the absorption decrease by Corona poling. The steric effect of chlorine atom of the dye on poling was not observed. On heating at 100°C after poling the order parameters did not return to zero but reached a constant. It is thought that some of the chromophores remain orientated permanently.

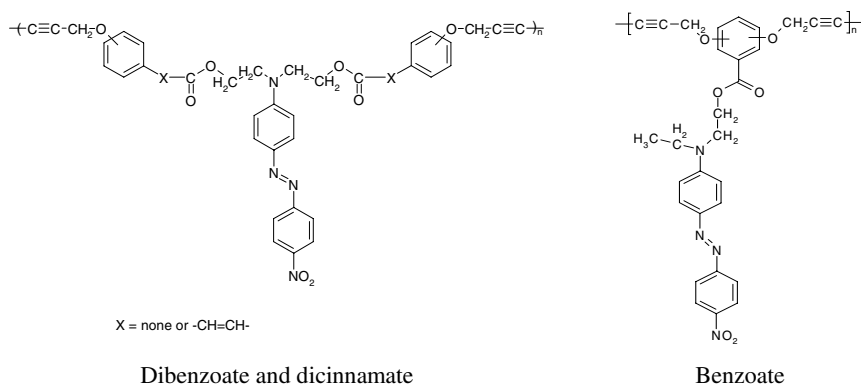
Introduction

It has been considered that high glass transition temperature (T_g) was an essential factor for second order nonlinear optical (2-NLO) susceptibility of dye-containing polymers. However, high T_g polymers such as polyamides and polyimides are rigid molecules and their poling is difficult, and therefore their 2-NLO coefficients are low [1,2].

The present authors have shown that the intensity and stability of 2-NLO susceptibility of dye-containing polymers depend most significantly on the type of polymer main chains rather than T_g and hyperpolarizability [3,4]. It is very important for the chromophore orientation that the polymer main chains have stable conformation when poled. If polymer chains are distorted by poling, the orientation efficiency is low and the relaxation of poled chromophores will take place immediately. It seems that the relaxation takes place more easily when the polymer main chains have more freedom of rotation, as observed for the benzoate and

cinnamate polymers where *para* benzoate and cinnamate have much higher SHG coefficients and stability than the corresponding *meta* analogues [3,4]. The present authors have also reported the poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy)benzoates containing *Disperse Red 1* [5,6] and *I3* [7], and found that the *para* and *ortho* polymers have higher SHG susceptibility than the *meta* polymers. The structures of these polymers are shown in Scheme 1.

It is thought interesting to study the effect of rigidity of main chains on SHG response and stability, the polymers with a naphthoate main chain and polar azo dyes in the side chains, were synthesized and characterized. The SHG response depends on how easily the chromophores are orientated by the Corona poling, and the orientation parameters can be determined from the absorption decrease before and after poling.



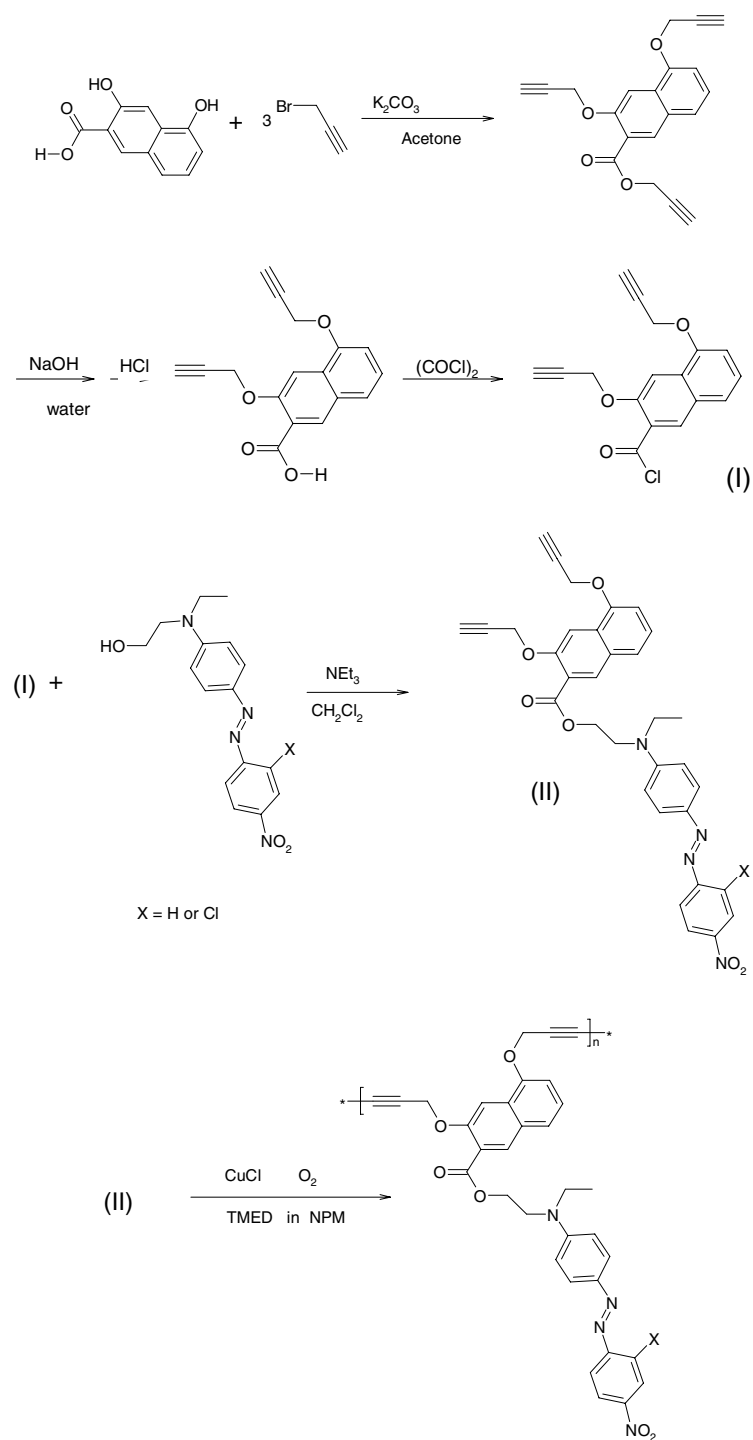
Scheme 1. Structures of poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydibenzoates), poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydicinnamates) and poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxybenzoates) containing polar azo dyes.

Experimental

Synthesis

The synthetic route is shown in Scheme 2. 10 g (0.049 mol) of 3,5-Dihydroxy-2-naphthoic acid (Aldrich), 30 g of potassium carbonate were suspended in 100 ml of acetone, and 17 ml of toluene solution (80%) of propargyl bromide (0.154 mol) (Aldrich) were added. The mixture was heated at 50°C with stirring for 2 weeks. After filtering off excess potassium carbonate and potassium bromide, the acetone was evaporated, and the solid product was washed with HCl acidified water. The repeated recrystallization from toluene gave yellow crystals with mp. 110°C with 73% yield. The propargyl ester was suspended in aqueous solution of KOH, and the solution was filtered and acidified with dilute hydrochloric acid. The acid was purified by recrystallization from toluene to obtain a pale yellow powder melting at 149°C. The acid was then reacted with oxalyl chloride, and the chloride was reacted with dyes in dichloromethane using triethylamine as an acid acceptor.

Disperse Red 1 and *I3* were prepared by the diazo coupling reaction of diazonium salts of 4-nitroaniline and 2-chloro-4-nitroaniline, respectively with 2-(*N*-ethylamino)ethanol (Aldrich), although these dyes are commercially available from Aldrich.



Scheme 2. Synthetic route of poly(3,5-dipropargyloxy-2-benzoates) containing *Disperse Red 1* and *13*.

Their purities were confirmed by ^1H NMR and IR spectroscopy. The oxidative coupling polymerization was carried out in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP). 1.6 g of the monomer was dissolved in 5 ml of NMP and 0.014 g of copper(I) chloride and 3 drops of *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMED) were added, and the system was stirred for 10 hrs at room temperature. The viscosity increased with time, and the solution was poured into methanol and the polymer was precipitated as a fibrous material. The polymers were purified by reprecipitation process from NMP/methanol system. The inherent viscosities of the polymers in NMP at 25°C were in the range of 0.25-0.30 dl/g.

The poly(3,5-naphthoate) containing *Disperse Red 1* and *Disperse Red 13*, are named hereafter as 3,5-DR1 and 3,5-DR13, respectively. *p*-Nitro-*N,N*-diethanolaniline was also used, but the polymer was not soluble.

Characterization

NMR spectra of the intermediates and products were taken using a Bruker Avance 400 Model using CDCl_3 as a solvent. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical analysis (TMA) were carried out using a calorimeter Universal V3.5B of TA Instrument, and a thermo-mechanical analyzer General V4.1C of DuPont Model 2100, respectively. UV/Visible spectra were taken using a Unicam UV320 spectrophotometer.

Corona Poling

The films were prepared by spin coating of NMP solution on an ITO-coated glass substrate. The films were coated on the ITO side, and then dried at 80°C for 1 hr in vacuum oven to remove residual NMP. The poling was carried out with a needle-point cathode at a distance of 1.4 cm from the surface of film with a voltage of 5-6 kV, at the ambient atmosphere on a temperature-controlled hot plate (Dataplate 5-position digital hot plate) at temperatures just above the T_g of the polymers starting from 60°C with a heating rate of 120°C/h. The order parameter ϕ was calculated from the relationship, $\phi=1-(A_2/A_1)$ where A_1 and A_2 are the absorption maxima of film before and after poling, respectively.

Results and Discussion

Fig. 1 shows the ^1H NMR spectra of the monomer with *Disperse red 13*. All the peaks correspond to the structure, showing the compound is the correct one. The ^1H NMR spectrum of the monomer with *Disperse Red 1* was similar to that of *Disperse red 13*. After the polymerization, the peaks at 3273 cm^{-1} due to the terminal acetylenic bond ($\equiv\text{C-H}$) in the FT-IR spectra disappeared indicating that the oxidative coupling polymerization took place.

As can be seen from Fig. 2, DSC did not show the T_g clearly, and they vaguely indicated T_g around 118 and 123°C for 3,5-DR1 and 3,5-DR13, respectively. The TMA which indicates the deformation temperature can be more reliable, and the T_g of 3,5-DR1 and 3,5-DR13 were found to be 134 and 124°C, respectively, as can be seen from Fig. 3. These values are considerable higher than about 80°C of those polymers with benzoate main chains and *Disperse Red 1* in the side chains [5], indicating that the naphthoate main chain is more rigid than that of the benzoate (Scheme 1).

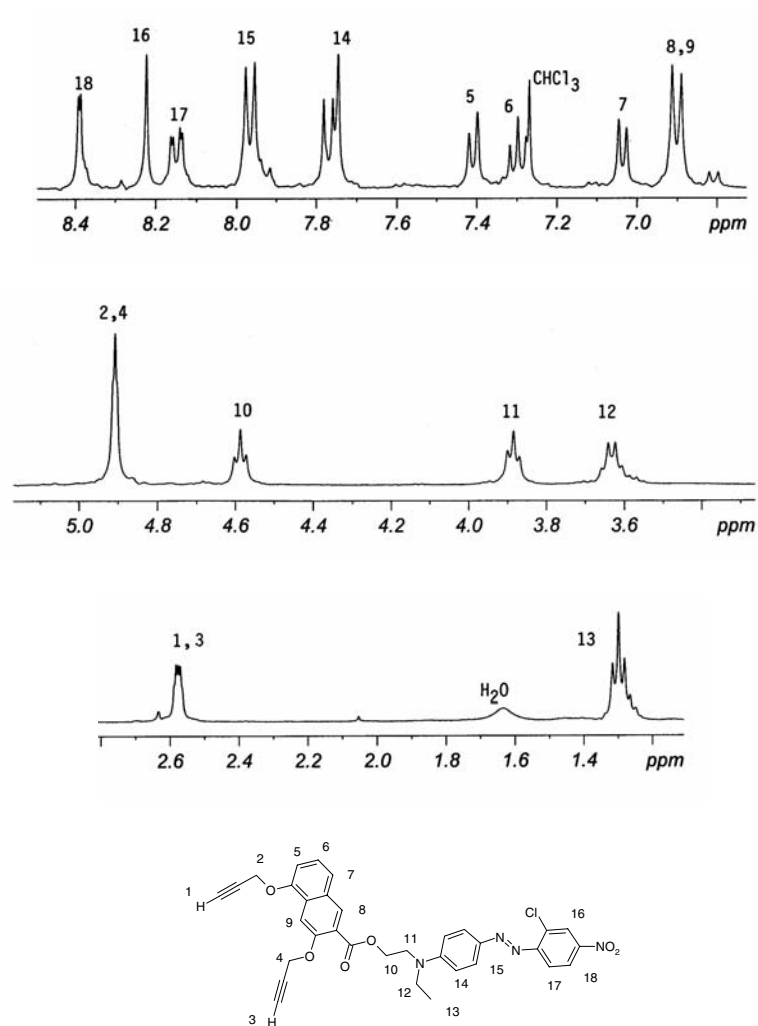


Fig. 1. ^1H NMR spectra of dipropargyloxynaphthoate containing *Disperse Red 13*.

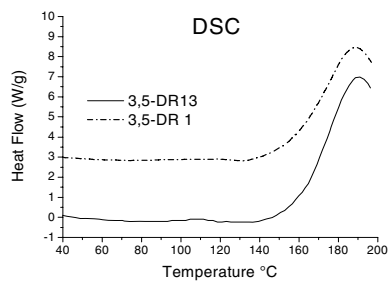


Fig. 2. DSC curves of the two polymers.

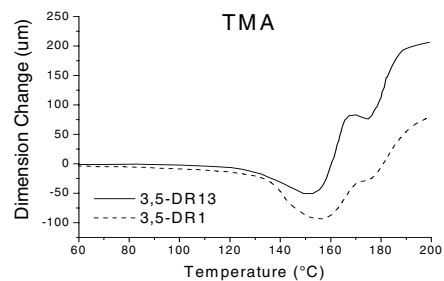


Fig. 3. TMA Curves of the two polymers.

The poling results are shown in Table 1. There was no significant change in the order parameters between the two, indicating that there is no effect of chlorine atom on the poling. In the case of the benzoate with *Disperse Red 13* (Scheme 1 type) the order parameters were fairly low being 0.12 – 0.14, showing the effect of chlorine atom on the poling [7].

Table 1. Poling results of two polymer films

Polymer	Poling Temp (°C)	Discharge (kV)	Poling time (min)	Order parameter (ϕ)*
3,5-DR13	135	5.5	145	0.23
3,5-DR1	128	6.0	105	0.22

* Average of two sets of experiments.

The absorption changes with poling are shown in Fig. 4. The order parameters in the Table 1 are smaller than those of the *para*-benzoate and *para*-cinnamate (Scheme 1) which showed the order parameters of around 0.45 [8]. Therefore the 2-NLO coefficients of these polymers will be lower than 200-250 pm/V (1064nm) of the *para*-polymers of dibenzoate and of dicinnamate (Scheme 1) [3], and may be similar to those of the benzoates [6].

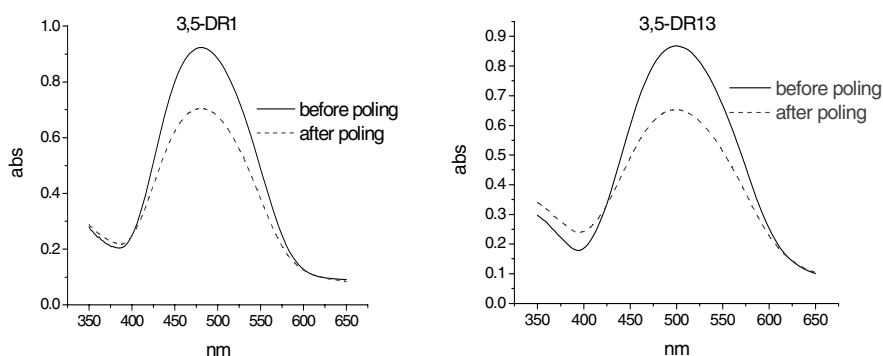


Fig. 4. Decrease in the absorption maxima with poling under the conditions shown in Table 1.

In order to see thermal relaxation behaviors, the poled films were subjected to heating at 100°C for 500 min, monitoring the changes in absorption spectra. The results are shown in Figs. 5 and 6. Both polymers rapidly decreased their orientation but after 100 minutes further decrease was not observed and the orientation apparently remained constant. This might be due to the change in chemical composition during the poling. FTIR-ATR (attenuated total reflection) spectra of poled film surfaces were taken but there were no appreciable changes in the spectra before and after poling. Change in the chemical compositions of the films, were analyzed by the Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) using a Van der Graff accelerator with H^+ 700 kV beam and a scattering angle of 145°. This technique allows the determination of the C:N, C:O and C:Cl ratio through the scattering of energetic particles with energies that

depend on the atomic weight and position of the elements. However, no significant changes in elemental composition were observed, indicating that there was no chemical reaction during poling. When positive charges accumulate on the film surface, the surface area increases due to the repulsion among the positive charges, and at the temperature of T_g a surface pattern with numerous micro-spots is formed [9, 10] and the film thickness will change. In order to see if thermal decomposition might take place at the poling temperatures, thermogravimetric analysis (TGA) was performed and the results are shown in Fig. 7. Both polymers do not show any sign of decomposition, a very slight weight loss can be seen at temperatures above 150°C. The color of the films did not change by heating at the poling temperatures. The thermal reactions of diacetylene groups start to take place above 140°C (Figs. 2 and 3). Therefore, thermal decomposition during poling is unlikely.

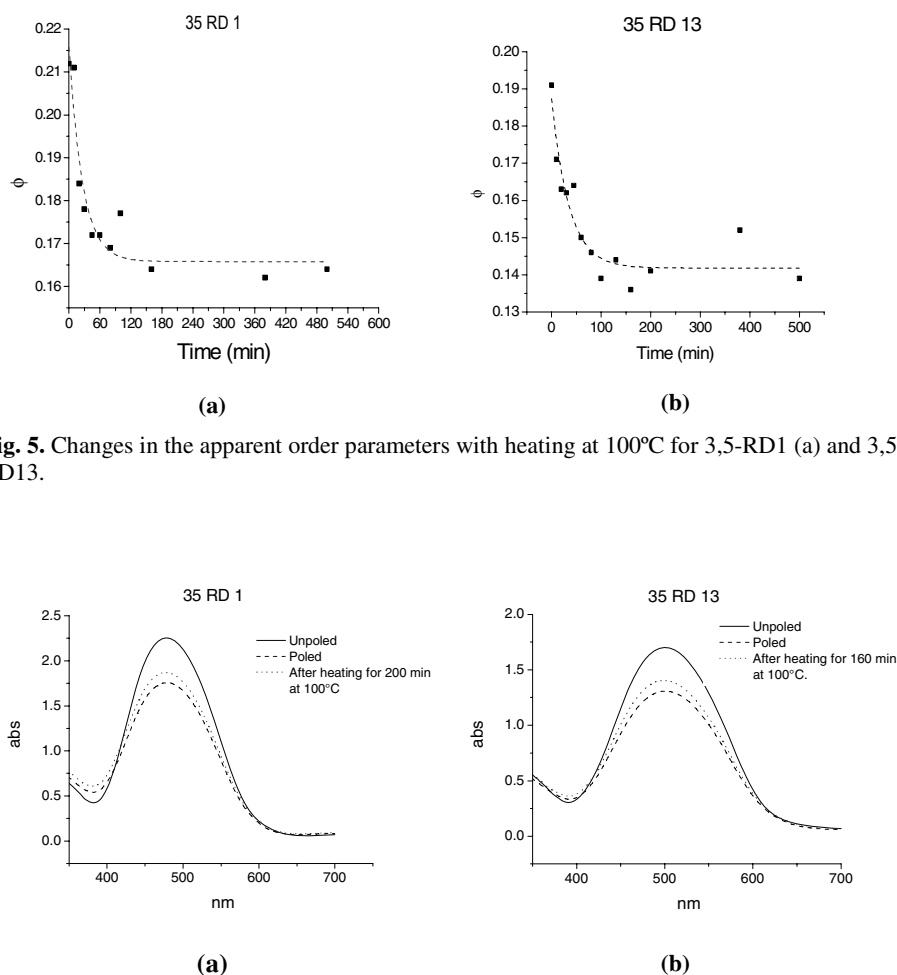


Fig. 5. Changes in the apparent order parameters with heating at 100°C for 3,5-RD1 (a) and 3,5-RD13.

Fig. 6. Decrease in absorption on heating of poled polymer films: (a) 3,5-RD1 and (b) 3,5-RD13.

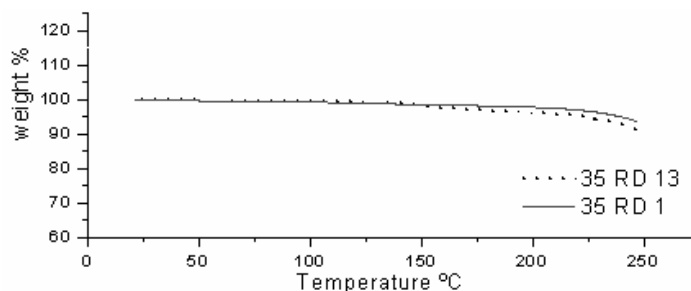


Fig. 7. Thermogravimetric analysis of the two polymers. Under N₂.

However, considering from these possible effects, the simple calculation of order parameters from absorption spectra is in general not completely reliable. The decay of order parameters with time are shown in Fig. 5. The relatively large remaining order parameters after 100 minutes (Fig. 6) could be due to some chemical changes caused during poling, or it is possible that the orientation is very stable and the chromophores in the polymers are remain orientated. The poled polymers from *para*-dibenzoate and *para*-dicinnamate were much more stable than the corresponding *meta*-polymers [8]. The order parameters of *meta*-polymers returned to nearly zero on heating, indicating that there was no change in chemical composition during poling, while the *para*-polymers maintained their minimum order parameters at around 0.13 (benzoate) and 0.19 (cinnamate). It is thought that in some polymers having main chain conformation without distortion when poled, parts of the chromophores remain orientated permanently, as in the cases of the *para* polymers [8]. In the case of the polynaphthoates, probably they behave similarly to the above, and because of their rigid structure orientation can be maintained. The another possible reason for this remaining orientation is partial cross-linking during poling, because the poling temperature is not very far from the thermal reaction of the diacetylenic groups in the main chains. In order to see if cross-linking occurred, the poled and unpoled polymer films were dissolved in NMP. The unpoled films were soluble although they were left to stand for four months at room temperature, indicating they do not cross-link. The 3,5-RD1 film poled at 128°C was still soluble, but the 3,5-RD13 poled at 135°C was partially insoluble showing the film was cross-linked. The higher temperature of poling (135°C) can be the reason of cross-linking. However, 3,5-RD1 also showed remaining orientation although it is not cross-linked. Therefore, this remaining orientation cannot be solely attributed to the possible cross-linking.

It is concluded that the poly(dipropargyloxynaphthoates) can have order parameter of around 0.20. These values are much lower than those of the polydibenzoates and cinnamates. But the steric effect of chlorine on the chromophore orientation was not observed.

Acknowledgements. This work was supported by the grant from DGAPA, UNAM No. IN104605. The authors are also grateful to the UNAM-UniSon exchange program. Thanks are also due to Mr. Miguel Canseco and Mr. Esteban Fregoso for their assistance in the thermal analyses, and also to Mr. Gerardo Cedillo for NMR spectra. The authors are also grateful to Mr. Juan Carlos Pineda of Instituto de Física of our university for RBS experiments and Mr. Lazaro Huerta of our institute for the analysis of RBS data.

References

1. Miller RD, Burland DM, Jurich M, Lee VY, Lundquist PM, Moylan CR, Twieg RJ, Thackara JI, Verbiest T, Sakkat Z, Wood J, Aust EF, and Knoll W, "High-temperature nonlinear optical chromophores and polymers." in *Photonic and Optoelectronic Polymers*, pp. 100-122, ACS Symp. Ser. 672, Am. Chem. Soc., Washington, DC. (1995).
2. Wenije DY, Gharavi LA, and Yu L, "Highly stable copolyimides for second order nonlinear optics" *ibid.*, pp. 123-132.
3. Hernández S, Ogawa T, Watanabe T, Miyata S, "Novel diacetylene- and dye-containing polymers and their second order nonlinear optical properties." *Mol Cryst Liq Cryst*, 374, 503-512 (2002).
4. Hernandez S, Miura H, Beristain MF, Ogawa T, Watanabe T, Miyata S, "Novel Diacetylene-Containing Polymers for Second Order NLO Applications: Effect of Main Chains and Structure Property Relationships. *Macromol Sym*, 192, 123-133 (2003).
5. Ramirez C, Beristain MF, Ogawa T, "Diacetylene-containing polymers.XV. Synthesis and characterization of poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 1." *Designed Monomers and Polymers*, 7, No. 1-2, 85-99 (2004).
6. Aoyama T, Wada T, Ramirez C, Beristain MF, and Ogawa T, "Second Order Nonlinear Optical Susceptibility of Poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 1" *Mol Cryst Liq Cryst*, 446, 55-60 (2006).
7. Ramirez C, Pérez-Martínez AL, Ogawa T, Unpublished results.
8. Perez-Martinez AL, Gomez-Sosa G, Ogawa T, "The orientation stability and UN irradiation of poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy)benzoates and cinnamates containing Disperse Red 19." *J. Macromol. Sci., PtA, Chemistry*, 42, 1561-1572 (2005).
9. Isoshima T, Gomez-Sosa G, Nagamine Y, Ogawa T, Hara M, *Abstract Book*, 8th ICFPAM, page 120, April 2005, Cancún, Mexico.
10. Muzikante I, Fonavs E, Brehmer L, B-Stiller, *Ad. Colloid and Interface Sci.*, 116, 133-141 (2005).

Synthesis, Characterization and Some Optical Properties of Poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy)dinaphthoates Containing Polar Azo Dye

Lorena Armenta-Villegas^a, Ana L. Perez-Martinez^b, Rosa Elena Navarro^a
and Takeshi Ogawa^{b,*}

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México, DF 04510, Mexico

Abstract

In order to study the effect of main-chain conformation on the second-order non-linear optical properties, two novel isomeric polymers, consisting of hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydinaphthoates main-chains containing a polar azo dye, Disperse Red 19, were synthesized and characterized. The 1,2- and 3,2-polymers had a T_g of 134 and 143°C, respectively. Their spin-coated films were exposed to corona poling, and the orientation behavior was studied. The order parameters of the two polymers were similar, around 0.2. The 3,2-polymer underwent cross-linking during poling. Neither polymer did cross-link when irradiated by UV light during poling, indicating that their chemical structures are not apt to cross-link.

© Koninklijke Brill NV, Leiden, 2009

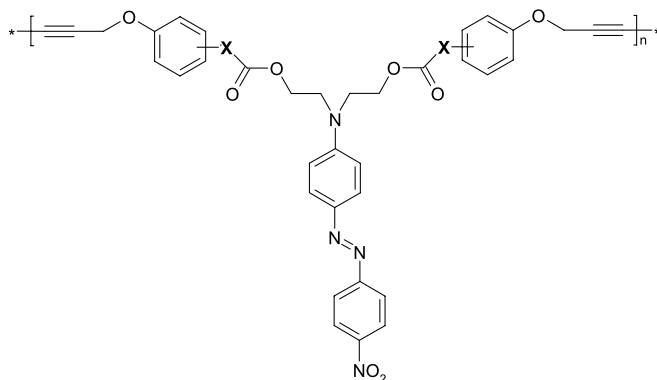
Keywords

Diacetylene-containing polymers, corona poling, poly(propargyloxynaphthoates), photonic polymer

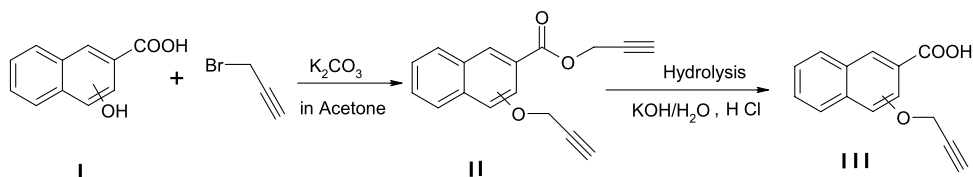
1. Introduction

Organic polymers which have non-linear optical properties have been intensively investigated in the last decades, and many different types of polymers have been synthesized [1–4]. In the case of second-order non-linear optical (2-NLO) polymers, the non-centrosymmetric orientation of chromophores is essential, and high hyperpolarizability of chromophores and high glass-transition temperature (T_g) were thought to be the most important factors, and many novel chromophores have been synthesized. However, even if a chromophore with an extremely high hyperpolarizability was employed, there will be no appreciable 2-NLO effect if they are not properly orientated. High- T_g polymers such as polyimides suffer a drawback in poling, and in general 2-NLO susceptibilities are not high [5, 6]. The present

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: ogawa@servidor.unam.mx



Scheme 1. Poly(2,4-hexadiynylene-1,6-dioxydibenzoate)s (X = none) and poly(2,4-hexadiynylene-1,6-dioxydicinnamate)s (X = $-\text{CH}=\text{CH}-$).



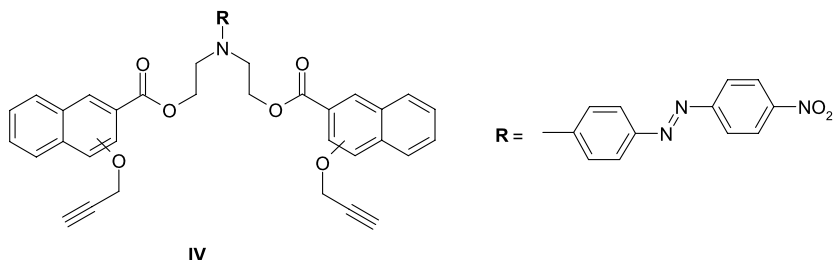
Scheme 2. Synthesis of propargyloxynaphthoates.

authors have studied the effect of polymer main chain on the 2-NLO susceptibility of dye-containing polymers, and found that the main-chain conformation is very important for the orientation of polar dyes linked to the main chains. For example, the *para*-polymers shown in Scheme 1 showed much higher 2-NLO susceptibilities [7, 8] and orientation stability [9] than the corresponding *meta*-polymers. Thus the main-chain conformation has a strong influence on the orientation and its stability of chromophores by corona poling. In this study as a continuation of previous work, two isomeric bispropargyloxynaphthoates were chosen, and their polymers containing an azo chromophore, Disperse Red 19, were synthesized and characterized. Their films were poled by corona discharge and the orientation behavior was studied in order to see the effect of main-chain conformation on the second-order non-linear susceptibility.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The reagents used were supplied by Aldrich unless otherwise mentioned. 3-Hydroxy-2-naphthoic acid and 1-hydroxy-2-naphthoic acid were reacted with propargyl bromide in acetone by the following manner. The synthetic route is shown in Scheme 2.



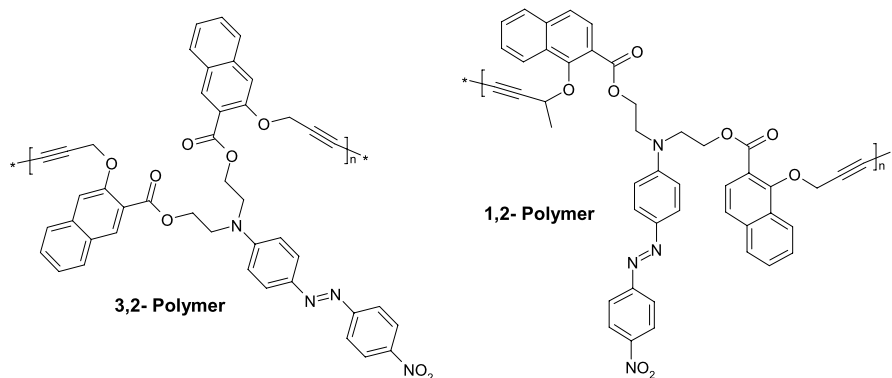
Scheme 3. Monomers (bispropargyloxynaphthoates).

Of each acid, 10.0 g (53.19 mmol) was dissolved in 100 ml acetone, and 9.45 g (69.14 mmol) of potassium carbonate and 10.58 ml (106.38 mmol) of propargyl bromide in 80% toluene solution were added. The reaction mixture was stirred for 3 weeks at room temperature. The solid was filtered off and washed with acetone. The mother liquor was then evaporated with a rotary evaporator, and the remaining solid was washed with water until the pH reached 7. The pale brown solid was then recrystallized from toluene. **(II)** 3-Propargyloxy-2-propargylnaphthoate; mp 86°C, yield 83%. 1-Propargyloxy-2-propargylnaphthoate; mp. 77°C, yield. 80%. The esters were hydrolyzed with KOH solution stirring for 72 h until clear solutions were obtained, which were then filtered and dilute hydrochloric acid was added to precipitate the acids. A pale yellow solid was obtained. **(III)** 3-Propargyloxy-2-naphthoic acid: mp 133°C, yield 65%; 1-propargyloxy-2-naphthoic acid; mp 128°C, yield 68%. Compounds **(III)** were then converted to the corresponding chlorides by the reaction with oxalyl chloride, and then reacted with Disperse Red 19 in dichloromethane at 40°C, stirring with a magnetic stirrer for a week using triethylamine as an acid acceptor. Disperse Red 19 was prepared by the coupling of diazonium salt of *p*-nitroaniline with *N*-phenyldiethanolamine. After evaporation of the solvent, the product was separated from ethylacetate/water system. The products (Scheme 3) were then recrystallized from toluene and the bisacetylenic monomers **(IV)** were obtained. 3,2-Monomer: mp 115°C, yield 59%; 1,2-monomer: mp 110°C, yield 69%.

The oxidative coupling polymerization was performed as follows: 1 g of each monomer was dissolved in 5 ml NMP and 0.067 g CuCl and 3 drops of *N,N,N',N'*-tetramethylethylene diamine were added, and the system was stirred at room temperature for 4 days under slow bubbling of oxygen gas. The polymerization was monitored by the viscosity increase. The system was poured into acetone, and the fibrous precipitated was washed with acidified methanol, and with water and dried in vacuum. The polymers (Scheme 4) were purified by re-precipitation from their NMP solution by methanol.

2.2. Characterization

NMR spectra were recorded using a Bruker Avance 400. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed using a Universal V3.5B calorimeter (TA In-



Scheme 4. Poly[(hexa-2,4-diyne)-1,6-dioxy]dinaphthoates] containing Disperse Red 19.

struments). Thermal mechanical analysis (TMA) was carried out using a General V4.1C Model 2100 thermo-mechanical analyzer (DuPont). Average molecular weights were determined by GPC in THF, the chromatographic set-up consisting of an Alliance HPLC Waters 2695 separation module having a vacuum degassing facility on online, auto-sampler, a quaternary pump, a column thermostat and Waters 2414 differential refractometer for determining the distribution of molecular weight.

2.3. Film Preparation and Corona Poling

Polymer films were prepared by spin-coating from 10% *N*-methylpyrrolidone solution 60°C at 1300 rpm for 60 s on ITO-covered glass substrate. The films were then dried in vacuum at 80°C for 120 min. Thereafter, the films were subjected to poling at temperatures around T_g (130–140°C) with a needlepoint cathode at a distance of 15 mm from the film surface with voltage of 7.0–9.0 kV. The order parameter (ϕ), which is a measure for the 2-NLO response, was calculated from the relationship $\phi = 1 - (A_2/A_1)$ where A_1 and A_2 are the absorption maxima of film before and after poling, respectively. UV-Vis spectra were taken using a Cary 400Conc. spectrophotometer. The films were placed perpendicular to the beam. A 400 W medium pressure mercury lamp (AceGlass) was employed for irradiation of films at a distance of 30 cm at 10°C above their T_g for 30 min with poling.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows $^1\text{H-NMR}$ spectra of the 3-propargyloxy-2-propargylnaphthoate, and that of 1-propargyloxy-2-naphthoate is shown in Fig. 2. The $^1\text{H-NMR}$ spectra of 3-propargyloxy-2-naphthoic acid and 1-propargyloxy-2-naphthoic acid are shown in Figs 3 and 4, respectively. The $^1\text{H-NMR}$ spectra of the 3,2-monomer and 1,2-monomer are shown in Figs 5 and 6, respectively. It can be seen from these spectra that the required products were obtained. The polymer formation was confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectra in which the peak due to the terminal acetylene proton

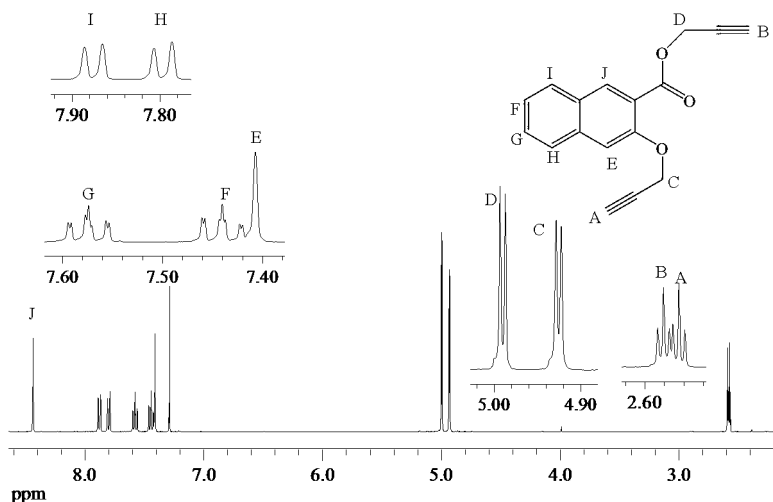


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of 3-propargyloxy-2-propargylnaphthoate in CDCl_3 .

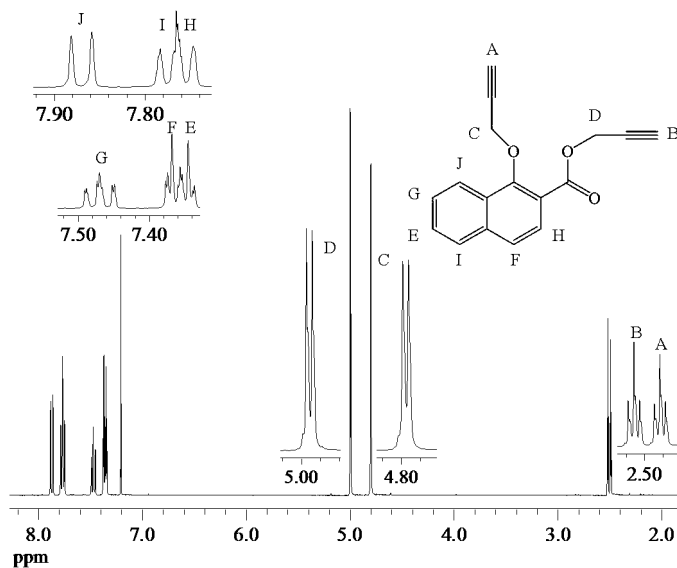


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of 1-propargyloxy-2-propargylnaphthoate in CDCl_3 .

(2.3 ppm) disappeared. In the FT-IR spectra also, the characteristic absorption peaks of the terminal acetylene, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, at 3285 cm^{-1} of the monomers disappeared when polymerized. The molecular weights of these polymers were found to be in the range of 1×10^4 . They were not very high, but sufficient to prepare films by spin coating. If the polymerization was allowed to continue the molecular weight increased and the solubility decreased.

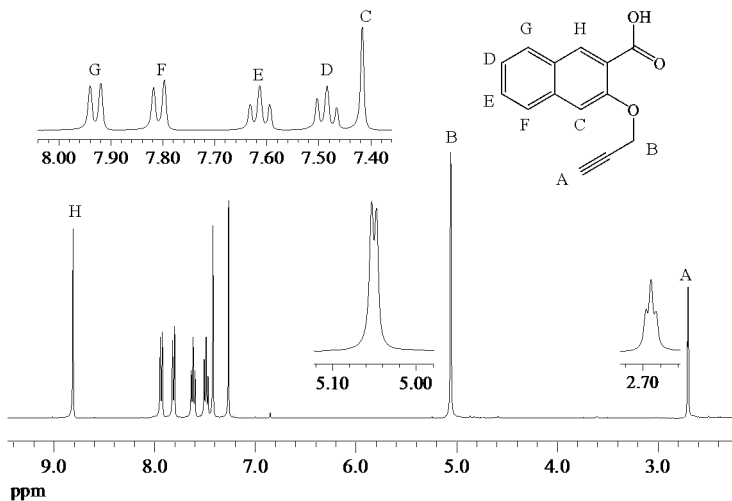


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of 3-propargyloxy-2-naphthoic acid in CDCl_3 .

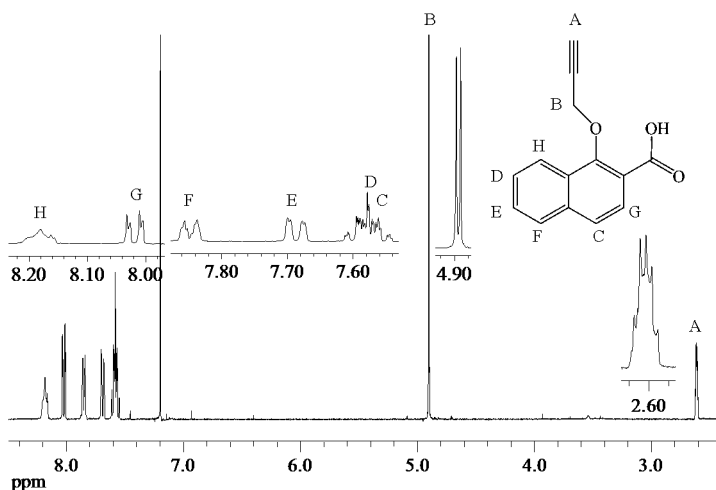
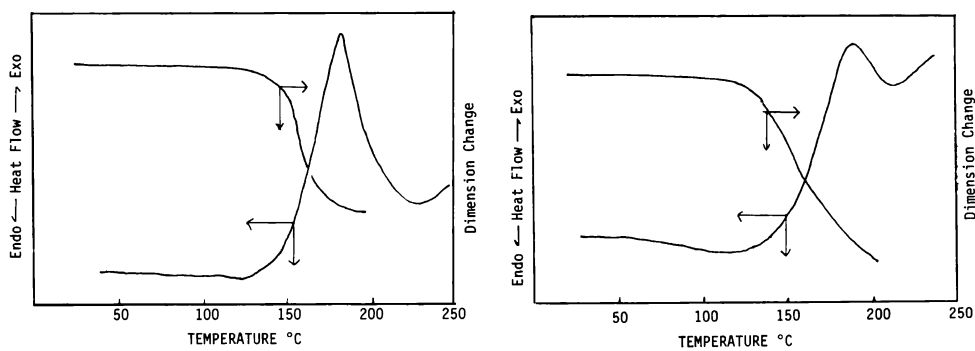
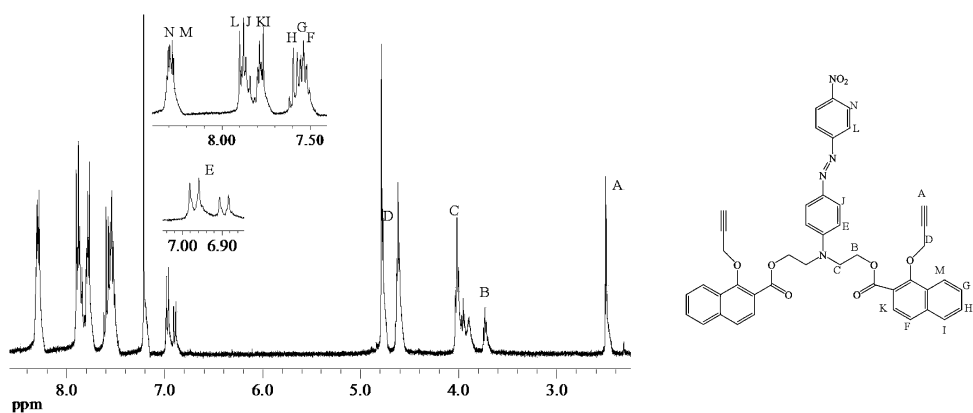
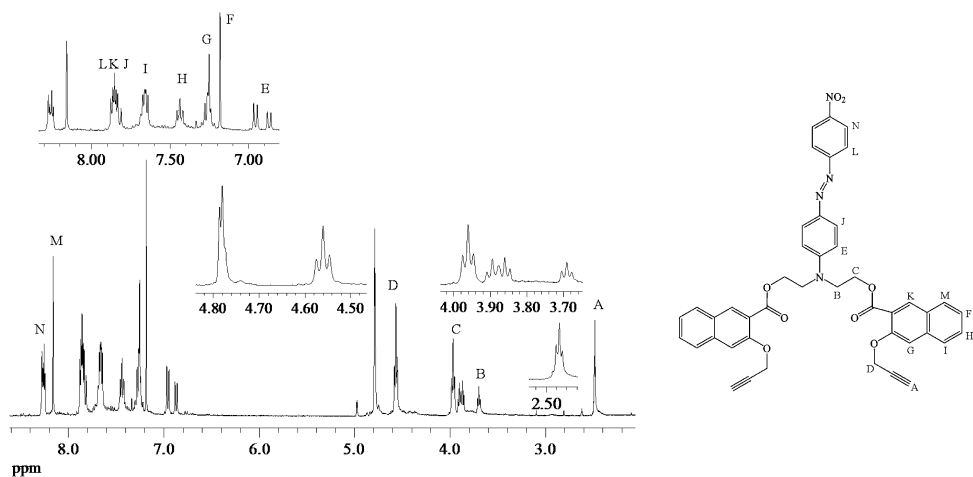


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of 1-propargyloxy-2-naphthoic acid in CDCl_3 .

Figure 7 shows the DSC and thermo-mechanical analysis (TMA) results. It was rather difficult to observe the T_g by DSC. The TMA indicated the approximate T_g in the range 134–144°C for the both polymers, higher than those of their analogues of benzoate and cinnamate polymers, which are around 100–110°C [7, 8]. This is due to the bulky naphthalene ring. The T_g values were also higher than those of poly(dipropargyloxynaphthoates) containing polar azo dyes, which were around 120°C [10]. The huge exothermic peaks that start at around 140°C are due to the reaction of diacetylene groups in the main chains, which are always observed for diacetylene-containing polymers forming highly cross-linked structures. The starting temperature varies depending on the type of polymers.



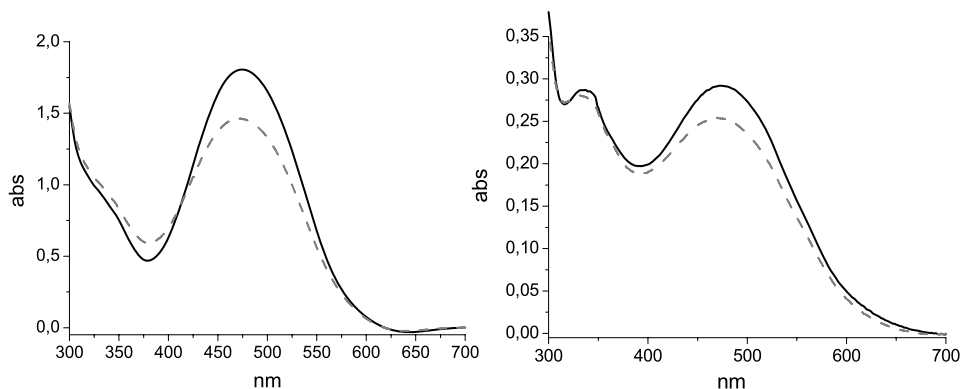


Figure 8. The poling effect of 3,2-polymer (left) and 1,2-polymer (right). (—) Before poling, (---) after poling.

Table 1.

Poling conditions and relaxation of orientation

Polymer	Poling temperature (°C)	Heating rate (°C/h)	Discharge (kV)	Poling time (min)	Order parameter (ϕ)	
					After poling	After 30 days*
3P2NA	135	100	9–9.5	90	0.19	0.17
1P2N	130	120	9–9.5	160	0.17	0.17

* At room temperature.

Figure 8 shows the visible absorption spectra of the films before and after poling. The poling conditions are shown in Table 1. The decrease in absorption peak height is considered to be due to the orientation of the chromophore, although surface burning by the corona discharge (poling) could be involved in a small extent. When the poled films were left to stand at room temperature for 30 days, the order parameters did not decrease appreciable as shown in Table 1. The poled films were left at 80°C for 3 h but the order parameters did not decrease drastically and maintained 80–90% orientation. However, when heated at 100°C for 13 h, the orientation of chromophores was almost lost the order parameters becoming 0.12 (3,2-polymer) and 0.07 (1,2-polymer). In order to see if UV irradiation might cause the cross-linking through the diacetylene groups, the films were irradiated with UV light at the poling temperatures for 30 min. However, no cross-linking took place under the irradiation conditions. It seems that the bulky naphthalene rings inhibit the cross-linking. The observed initial orientation factors of around 0.2 of these polymers are smaller than those of the benzoates and cinnamates analogues [7, 8]. This might be also due to the bulky naphthalene rings. The rigid polymers are usually less susceptible to poling and, therefore, the 2-NLO susceptibilities of aromatic polyamides [5] and polyimides [6] are poor. The 3,2-polymer became insoluble during poling

for 90 min, while the 1,2-polymer remained soluble. It is obvious that the former cross-linked, maintaining its orientation.

4. Conclusion

Novel polymers consisting of naphthalene, polar dye and diacetylene groups were synthesized, and their orientation by corona poling was studied. The order parameters were found to be around 0.2, which is a common value for many polymers with second order non-linear optical property. The 3,2-polymer cross-links during poling and maintained its orientation better than the 1,2-polymer.

Acknowledgements

This work is a part of project supported by CONACYT under the contract number 49849 R. L. A. V. thanks CONACYT for her graduate scholarship. Thanks are due to M. Canseco and S. Lopez for their assistance in thermal analysis and molecular weight measurements, respectively.

References

1. G. A. Lindsay and K. D. Singer (Eds), *ACS Symposium Series*, Vol. 601 (1995).
2. S. Miyata and H. Sasabe (Eds), *Advances in Non-Linear Optics*, Vol. 4. Gordon & Breach, Amsterdam (1997).
3. N. S. Nalwa and S. Miyata (Eds), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, Boca Raton, FL (1997).
4. S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai and N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.* **29**, 45 (2004).
5. R. D. Miller, D. M. Burland, M. Jurich, V. Y. Lee, P. M. Lundquist, C. R. Maylan, R. J. Twieg, J. I. Thackeray, T. Verbiest, Z. Sekkat, J. Wood, E. F. Aust and W. Knoll, *ACS Symp. Ser.* **672**, 100 (1995).
6. W. D. Yu, L. A. Gharavi and L. Yu, *ACS Symp. Ser.* **672**, 123 (1995).
7. S. Hernández, T. Ogawa, T. Watanabe and S. Miyata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 503 (2002).
8. S. Hernandez, H. Miura, M. F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe and S. Miyata, *Macromol. Symp.* **192**, 123 (2003).
9. A. L. Perez-Martinez, G. Gomez-Sosa and T. Ogawa, *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* **42**, 1561 (2005).
10. R. E. Navarro, L. Armenta-Villegas, A. L. Perez-Martinez, M. F. Beristain and T. Ogawa, *Polym. Bull.* **58**, 757 (2007).

Dear Professor Ogawa,

We have received your article "Effect of Chemical Structures on the Langmuir Monolayer Formation of Poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13" for consideration for publication in the Thin Solid Films as a Full Length article.

Your manuscript will be given a reference number once an editor has been assigned.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <http://ees.elsevier.com/tsf/>

2. Enter these login details:

Your username is: ogawa

If you need to retrieve password details, please go to:

http://ees.elsevier.com/TSF/automail_query.asp

3. Click [Author Login]

This takes you to the Author Main Menu.

4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System

Thin Solid Films

For further assistance, please visit our customer support site at <http://epsupport.elsevier.com>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

**Effect of Chemical Structures on the Langmuir Membrane Formation of
Poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13.**

Lorena Armenta-Villegas^a, Miguel Valdez^b, Rosa Elena Navarro^a, Claudia Ramirez^c,
Miriam F. Beristain^c, Ruben E. Estrada-Salas^c, Ana Laura Pérez-Martínez^c,
and Takeshi Ogawa^{*c}

^aDepartamento de Investigación en Polímeros y Materiales, and ^bDepartamento de Física,
Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.

^cInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México.

Abstract

The formation of Langmuir monolayers of four isomeric poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13 was studied in order to find any correlation between monolayer formation and geometrical molecular structures. The *para*-polymer (2,5-) formed more extended and hydrophilic monolayers, while the *ortho*-polymer (3,4-) gave most hydrophobic and more compact monolayer. The behaviors of the *meta*-polymers (2,4- and 3,5-) were between the above two (*para*- and *ortho*-). The results of the monolayer formation were in good agreement with geometry optimized molecular structures. The second order nonlinear optical susceptibilities (spin coated and poled films) of 3,5- and 3,4- were greater than those of 2,4- and 2,5- polymers, indicating that there is a relation between the optical property and the compactness of monolayer.

Keywords: Langmuir monolayer; Poly(dipropargyloxybenzoates); Disperse Red 13; Polymer chain conformation.

1. Introduction

Langmuir-Blodgett (LB) membranes of polymers containing polar chromophores have been investigated with interest in second order nonlinear optical (2-NLO) applications, and many studies on this subject have been reported. Oliveira and coworkers have studied in detail the LB films consisting of polymethacrylates and polar chromophores [1-5]. Kajikawa *et al.* [6] have reported the orientation of pendant chromophores in the monolayers by second harmonic generation. Richter and coworkers have recently studied the formation of LB membranes of methacrylate and polyphenylenevinylene containing Disperse Red 1 by atomic force microscopy [7]. Kimkes *et al.* [8] have reported monolayers and LB films of conjugated polymers containing azo groups in the main chain. Jin *et al.* [9] have also reported characterization and structure of side-on azo copolymers in Langmuir-Blodgett films. Shimazaki *et al.* [10] have reported 2-NLO properties of layer-by-layer LB films of polymethacrylates containing carbazol, Disperse Red 1 and an electron accepting group. The present authors have also reported 32 layer X-type LB films of poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydibenzoates) and poly(hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxydicinnamates) containing a chromophore Disperse Red 19, and found that the *para*-polymers showed 2-NLO responses while the *meta*-polymers did not [11]. In the case of their spin-coated and poled films, the *para*-polymers showed 2-NLO coefficients 4–5 times greater than the corresponding *meta*-polymers [12, 13]. In this work, therefore, in order to

see if there exists relationships between the 2-NLO properties, polymer structures and Langmuir monolayer formation, Langmuir membranes of non-amphiphilic, isomeric poly(dipropargyloxy benzoates) consisting of hexa-2,4-diynylene-1,6-dioxy main chains and polar azo chromophore, Disperse Red 13, were investigated, and the results are reported.

2. Experimental

2.1. Materials

The polymers were synthesized by the oxidative coupling polymerization of dipropargyloxybenzoates containing Disperse Red 13 (Scheme 1). Their synthesis has been reported previously [14]. The four isomers were employed and they had molecular weights of 8,000 (2,4-), 14,000 (2,5-), 12,000 (3,4-) and 19,000 (3,5-) [14]. They were soluble in polar solvents such as dimethylformamide, but poorly soluble in chloroform. Therefore, oligomers soluble in chloroform were extracted and used for Langmuir membrane formation. They had molecular weights (M_n) of around 3,000 determined by GPC.

2.2. Monolayer formation.

A Langmuir balance (Nima, Langmuir Blodgett through, model type 611, Coventry, England), with surface tension precision is 0.1 mN/m, was used to determine two-dimensional isotherms of the four samples at the air-water interface. Each sample was dissolved in chloroform (HPLC grade) (Sigma-Aldrich, USA), and a required amount (50 -

75 μ L) of a 1 mg/ml solution was deposited on the clean water surface (milli-Q water) with a Hamilton micro syringe. After 15 minutes the chloroform was evaporated, followed by the isotherm compression at 20 cm^2/min . Temperature was kept at 25 ± 0.1 C.

Brewster Angle Microscopy (BAM) observations were performed in a Mini BAM (Nanofilm Technology) with a spatial resolution ca. 4 μm . The interface was illuminated at the Brewster angle (53°) with a vertical polarized laser beam (632.8 nm). A microscope objective (10x) received the reflected beam which was analyzed by a vertical analyzer. The signals were received by a CCD video camera to obtain images of the monolayers at the air-water interface. Compressional modulus was calculated from $\pi - A$ curves using the OriginPro-7 (OriginLab. Co., Northampton, MA, U.S.A.) Software, using 100 points obtained at equally spaced molecular areas along the isotherms.

The molecular structures were optimized by means of a classical molecular mechanics model using a universal force field (UFF) [15, 16], as implemented in the Forcite module of the Materials Studio software package [17]. The non-bonding interactions between atoms with a distance surrounding 18Å were only taken into account.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the isotherms of the four isomeric poly(dipropargyloxybenzoates). The 2,5- showed rather abnormal behavior while the isotherms of other three were similar to each other. The low surface pressure when compressed of the 2,5-polymer indicate that this polymer is less hydrophobic. This is probably because the polymer chain is more extended over the water surface and the hydrophilic nitro groups are on the water surface. It

seems that a phase transition to the condensed phase was observed at the area about 9.44 \AA^2 . It is assumed that a liquid condensed phase was reached at the highest pressure. Fig. 2 shows the compressional modulus of the polymers. It was found to be 47 mN/m , which was the lowest among the other four isomers. This indicates that the monolayer is more extended and flexible, as can be seen from its molecular structure shown in Fig. 3 (a). The BAM images of the 2,5-polymer are shown in Fig. 4. At surface pressure of 0.2 mN/m , the presence of homogeneous and stable domains of gas and liquid expanded (LE) phases were formed. With increase in the pressure ($10\text{-}30 \text{ mN/m}$) a homogeneous film of liquid condensed (LC) phase was formed. However, there can be seen parts with different tones indicating that there is more than one phase; probably the LE phase is mixed with the LC phases. No film collapse was observed at 30 mN/m .

The isotherm of the 2,4-polymer has a similar behavior as the 2,5-polymer (Fig. 1), and its optimized molecular structure [Fig. 3 (b)] resembles to that of 2,5-, although it is less linear than the 2,5-, and the difference corresponds to the decrease in hydrophilic nature. Therefore the surface pressure of the 2,4-polymer is higher than that of the 2,5-. On the other hand, the slope of the isotherm starts to decrease at relatively large area when compressed at about $9.39 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$. This is probably due to that a collapse-like phenomenon is taking place without reaching solid phase, as can be seen from its curve of compressional modulus (Fig. 2) and BAM images (Fig. 5). At surface pressure 0 mN/m (a), small domains were formed in gas phase, where the molecules were in equilibrium between the gas and LE phases, which then lead to LE phase [(b): 0.4 mN/m] and a stable and homogeneous domain of LC was being formed, in accordance with the compressional modulus (Fig. 2). At 20 mN/m (c) (Area $15 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$) the monolayer formed was stable and homogeneous. The domain corresponds to the LC phase. At 30 mN/m (d) the film

started to show a rise because of over-compression, and at 44 mN/m the film started to crack (e).

The isotherm of the 3,5-polymer is very smooth without showing any appreciable phase transition. It is similar to that of the 2,4-polymer, as can be seen from Fig. 1. The both polymers have *meta*-substituted main chains. The geometry optimized structures also resemble to each other as can be seen from Fig. 3 (b and c). The BAM images in Fig. 6 showed the gas phase at low surface pressure [(a): 0.1 mN/m] and the LE phase started to form at 0.2 mN/m (b). At 1 mN/m (c) the LE phase is formed from gas phase and at 10mN/m (d) the film consisted of two distinct tones which correspond to the LE–LC phase transition. The LC phase was formed at around 30 mN/m (e) and then at over 40 mN/m the film started to collapse (f).

In the case of 3,4-polymer the isotherm showed the highest pressure among the four polymers (Fig. 1). This is the consequence of high hydrophobicity of the molecule. As observed in Fig.1, it can be seen that the isotherm of the 3,4-polymer rise at lower areas ($18 - 20.63 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$) in comparison with the 2,4- and 3,5- where the pressure is about 1 mN/m. This suggests that the molecule of 3,4- is more compact than the others and the area exposed to the air is smaller. This can be seen by the molecular structure shown in Fig. 3(d). The *ortho* substitution (3,4-polymer) cannot have straight main chain conformation, and a more round polymer conformation is formed. Not all of the nitro groups of the polymer are contact on the water surface, and thus the monolayer is less hydrophilic. This agrees with the isotherm behavior and the compressional modulus and rigidity. The BAM images of the 3,4-polymer are shown in Fig. 7, and at a surface pressure of 0.3 mN/m (a) some domains were formed in the gas phase, and at 7 mN/m (b) the LE–LC transition was

observed. However film was not homogeneous probably due to the hydrophobic nature of monolayer and it started to collapse at 60 mN/m (c).

Table 1 shows some physical properties of the four isomeric polymers. The characteristics of each monolayer agree with the corresponding geometry optimized molecular structures. The glass transition temperature, T_g , did not influence the monolayer formation. The high compressional modulus of 3,4-polymer is probably due to the formation of monolayer in which the polymer molecules take less extended conformation, due to the *ortho*-main chain. The 2,5-polymer having most extended polymer chain conformation due to its *para*-substitution, and the 2,4- and 3,5-polymers with *meta*-substitution have moderately extended structures. Thus the order of magnitude of compressional modulus is in good agreement with the molecular conformation, the more extended structure the lower the compressional modulus.

The second order nonlinear optical (2-NLO) susceptibilities of these polymers are shown in Table 1 [14]. The 2-NLO properties were determined for the spin-coated films, which were then poled to orientate the chromophores, and therefore morphology is different from the Langmuir monolayers. However, higher 2-NLO susceptibilities were observed for the polymers forming more rigid monolayers and having optimized geometry with less extended chain conformation. It is possible that the morphology of the spin-coated films may change to more stable conformation by the thermal motion during drying and poling at temperatures above their T_g . The 2-NLO of spin-coated films depends significantly on the degree of orientation, which depends on polymer structures.

4. Conclusions

Langmuir monolayers of four isomeric polymers containing Disperse Red 13 in their side chains were investigated in order to find relationships between monolayer formation, the chemical structure and some physical properties. The behaviors of monolayers were in good agreement with the geometry optimized molecular structures. The *para*-polymer gave more linear and hydrophilic monolayer, having low surface pressure and compressional modulus, while the *ortho*-polymer gave hydrophobic monolayer with high compressional modulus. The *meta*-polymers were found to situate between the above two. The 2-NLO susceptibility also appeared to relate in some extent with the behaviors of monolayer formation.

Acknowledgement

This work is a part of the project supported by CONACYT with the contract No. 49849. Its financial support is appreciated. LAV is grateful to CONACYT for the scholarship for her postgraduate studies.

References

- [1] A. Dhanabalan, D. T. Balogh, A. Riul Jr., J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr., *Thin Solid Films* 323 (1998) 257
- [2] A. Dhanabalan, D. T. Balogh, C. R. Mendonça, A. Riul, Jr., C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, Jr., *Langmuir* 14 (1998) 3614
- [3] A. Dhanabalan, C. R. Mendonça, D. T. Balogh, L. Misoguti, C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, Jr., *Macromolecules* 32 (1999) 5277

- [4] D. S. dos Santos Jr., F. J. Pavinatto, D. T. Balogh, L. Misoguti, O. N. Oliveira Jr., C. R. Mendonça, *J. Colloid. Interf. Sci.* 276 (2004) 138
- [5] F. J. Pavinatto, J. Y. Barletta, R. C. Sanfelice, M. R. Cardoso, D. T. Balogh, C. R. Mendonça, O. N. Oliveira, Jr., *Polymer* 50 (2009) 491
- [6] K. Kajikawa, T. Yamada, S. Yokoyama, S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kakimoto, Y. Imai, H. Takezoe, A. Fukuda, *Langmuir* 12 (1996) 580
- [7] H. Gojzewski, A. Richter, D. Wrobel, A. Apostoluk, P. Siejak, P. Raimond, *Surf. Sci.* 603 (2009) 237
- [8] P. Kimkes, A. de Jong, G. T. Oostergetel, A. J. Schouten, G. Challa. *Thin Solid Films* 344 (1994) 705
- [9] J. Jin, L. S. Li, Y. J. Zhang, Y. Q. Tian, S. Jiang, Y. Zhao, Y. Bai, T.J. Li, *Langmuir* 14 (1998) 5231
- [10] Y. Shimazaki, S. Ito, N. Tsutsumi, *Langmuir* 16 (2000) 9478
- [11] M. Carreon-Castro, J. Ramirez, M. Rivera, T. Ogawa, Y. Kawazu, T. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 446 (2006) 209
- [12] S. Hernández, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 374 (2002) 503
- [13] S. Hernandez, H. Miura, M. F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, *Macromol. Symp.* 192 (2003) 123
- [14] A. L. Perez-Ramirez, T. Ogawa, T. Aoyama, T. Wada, *Opt. Mat.* 31 (2009) 912
- [15] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skid, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024
- [16] C. J. Casewit, K. S. Colwell, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10035
- [17] *Materials Studio Release 4.4*, San Diego: Accelrys Software Inc., 2008.

Legends of figures, table and scheme.

Fig. 1. Surface pressure-area isotherm of four isomeric poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13 at the air-water interface.

Fig. 2. Compressional modulus of four isomeric poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13.

Fig. 3. Geometry optimizes structures of the four poly(dipropargyloxibenzoates) containing Disperse Red 13. (a) : 2,5-polymer, (b) : 2,4-polymer, (c) : 3,5-polymer, (d): 3,4-polymer.

Fig. 4. BAM images for poly(2,5-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0.2, (b) 10, (c) 30

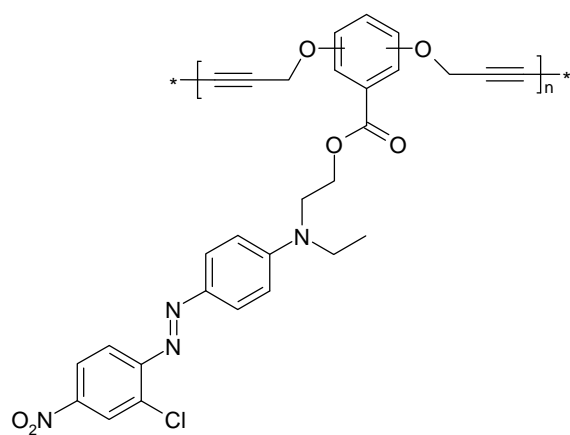
Fig. 5. BAM images for poly(2,4-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0, (b) 0.4, (c) 20, (d) 30, (e) 44

Fig. 6. BAM images for poly(3,5-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 1, (d) 10, (e) 30, (f) 40

Fig. 7. BAM images for poly(3,4-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0.3, (b) 7, (c) 60

Table 1. Physical properties and characteristics of monolayer formation.

Scheme 1. Poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13.



Scheme 1. Poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13.

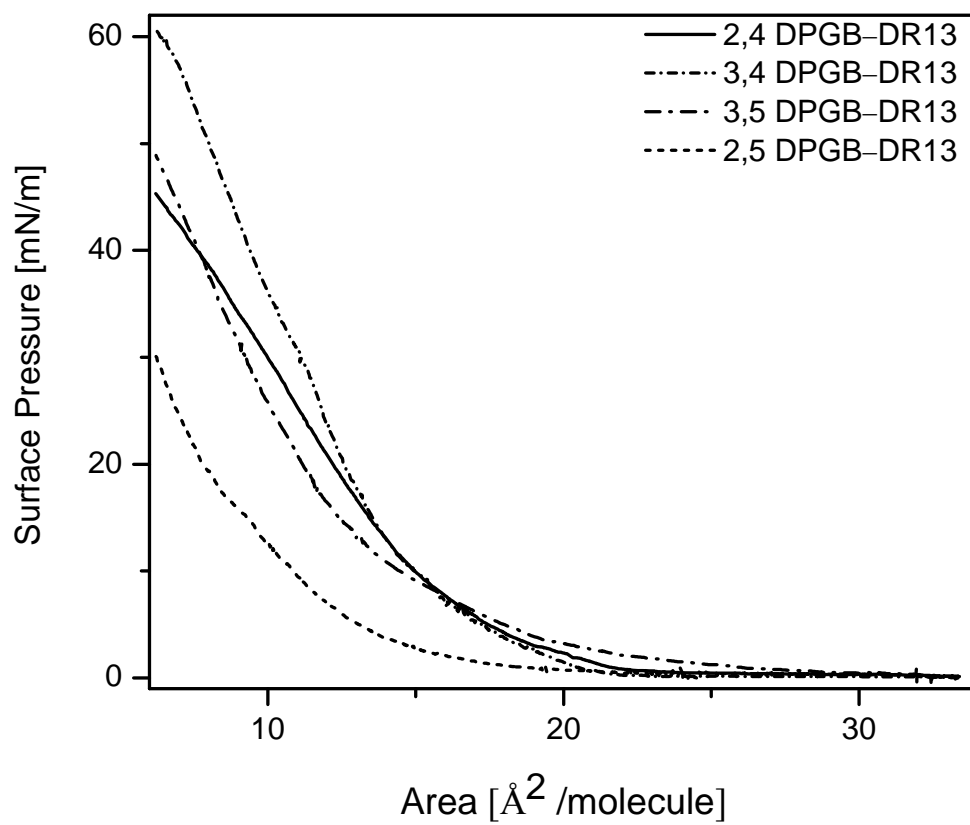


Fig. 1. Surface pressure-area isotherm of four isomeric poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13 at the air-water interface.

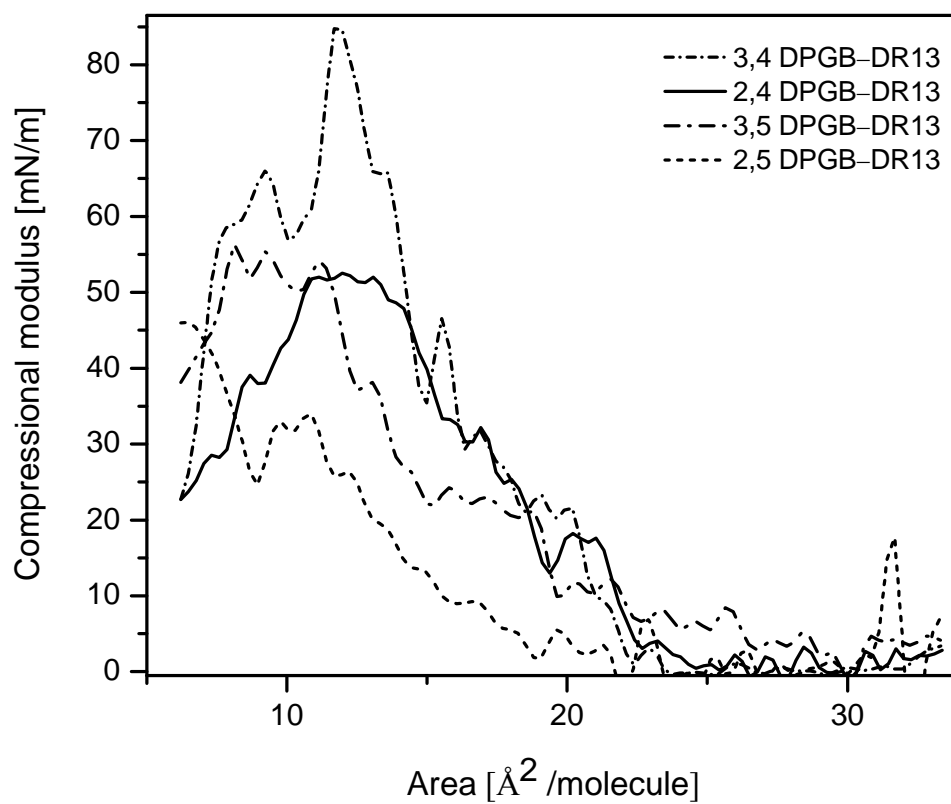
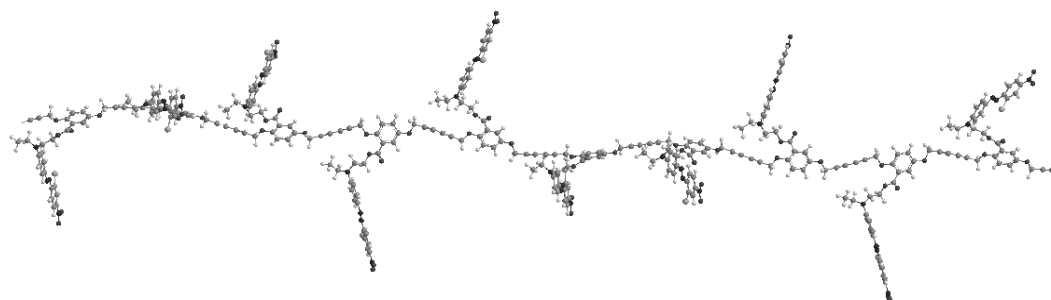
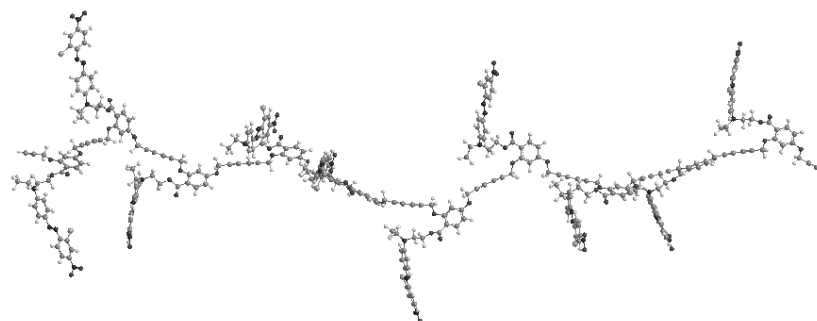


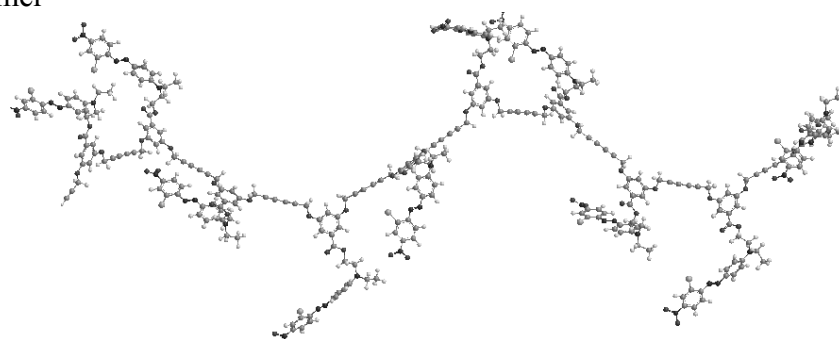
Fig. 2. Compressional modulus of four isomeric poly(dipropargyloxybenzoates) containing Disperse Red 13.



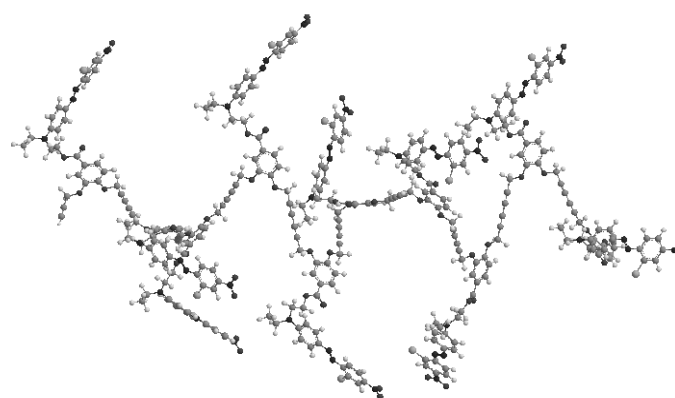
(a) 2,5-Polymer



(b) 2,4-Polymer



(c) 3,5-Polymer



(d) 3,4-Polymer

Fig. 3. Geometry optimizes structures of the four poly(dipropargyloxibenzoates) containing Disperse Red 13.

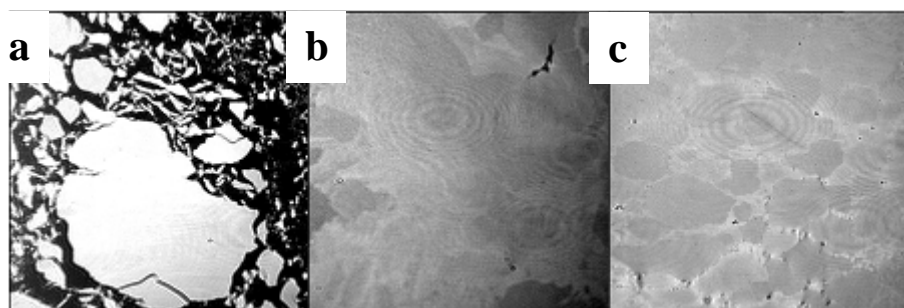


Fig. 4. BAM images for poly(2,5-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0.2, (b) 10, (c) 30

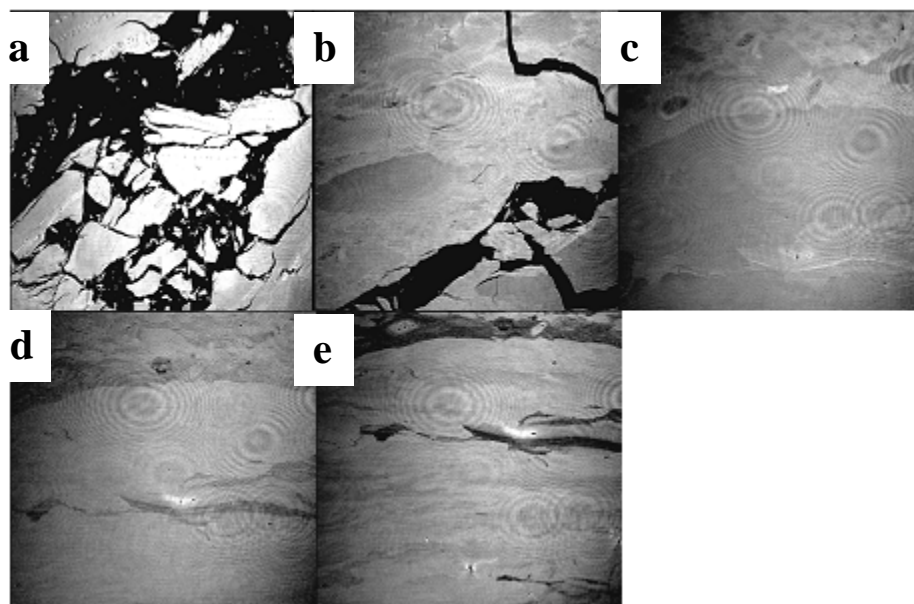


Fig. 5. BAM images for poly(2,4-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0, (b) 0.4, (c) 20, (d) 30, (e) 44

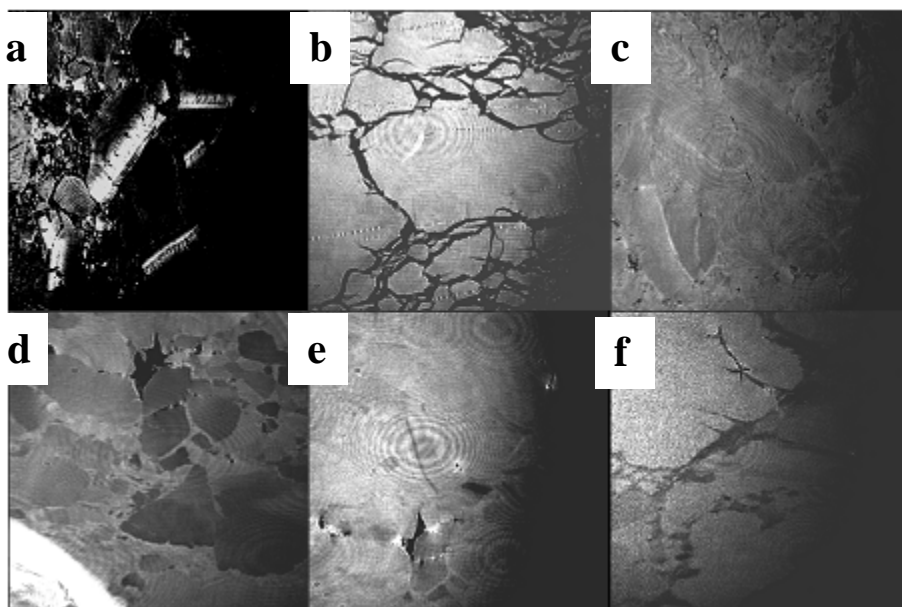


Fig. 6. BAM images for poly(3,5-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 1, (d) 10, (e) 30, (f) 40

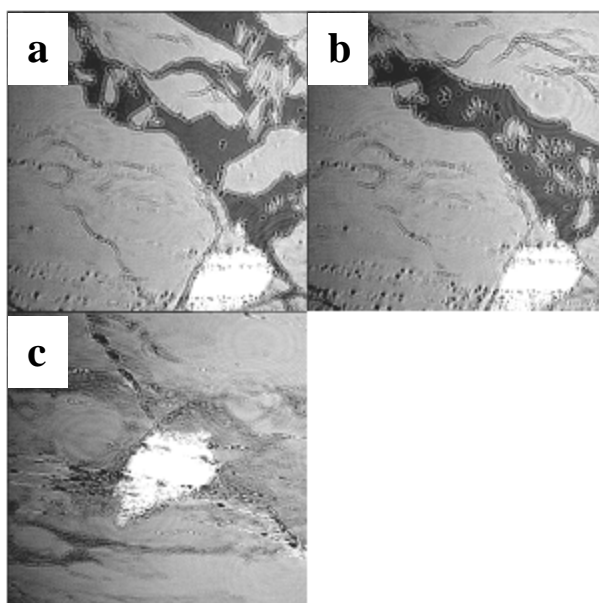


Fig. 7. BAM images for poly(3,4-dipropargyloxybenzoate) at π (mN/m) = (a) 0.3, (b) 7, (c) 60

Polymer		3,5-	3,4-	2,4-	2,5-
Tg*		124	82	87	94
Extrapolated Area ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$)		22.5	25	27	15
Compressional modulus (mN/m)		55	83	52	42
Order of hydrophylicity		3	4	2	1
Second order nonlinear	d ₃₃	87	74	54	62
Optical Response (pm/V)	d ₃₁	27	32	19	26

*Determined by TMA