



Universidad Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

“Síntesis de sistemas Anilina- π -Aceptor para Óptica No Lineal: Moléculas y Películas Poliméricas.”



AUTORA: M^a Teresa Jiménez Ruiz

DIRECTORAS: M^a Jesús Blesa Moreno

Belén Villacampa Naverac

ESPECIALIDAD: Química Industrial

CONVOCATORIA: DICIEMBRE 2013



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

El Proyecto Fin de Carrera: “***Síntesis de sistemas Anilina- π -Aceptor para Óptica No Lineal: Moléculas y Películas Poliméricas.***” ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica y en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección de las Dras. M^a Jesús Blesa Moreno y Belén Villacampa Naverac, Profesoras titulares de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de Zaragoza.

Zaragoza, 22 de Noviembre de 2013

M^a Jesús Blesa Moreno

Belén Villacampa Naverac

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mi directora de Proyecto, M^a Jesús Blesa, todo el esfuerzo y ayuda. Gracias por toda tu dedicación durante estos meses, por todo lo que me has enseñado, por tus consejos y todo el apoyo que me has ofrecido en todo momento. Mil gracias.

A mi directora Belén Villacampa, por todo tu incondicional apoyo y ayuda. Todo el tiempo dedicado y todo tu esfuerzo. Tengo muchísimo que agradecerte. Todo lo aprendido, todo lo que me llevo de esta experiencia, no tiene precio.

En segundo lugar, agradecer a todo el grupo de TTF's por la calurosísima acogida que me habéis ofrecido. Todos habéis estado dispuestos a ayudarme en lo que hiciera falta en el día a día. Gracias a cada uno de vosotros: M^a Jesús Blesa, Javier Garín, Jesús Orduna, Santiago Franco, Raquel Andreu, Belén Marco, Raquel Pérez. Todos habéis hecho que sea genial el trabajo diario.

A mis compañeras de clase, Bea y Rebeca. Por todo lo compartido durante estos años. Habéis sido un gran apoyo y ha sido toda una suerte teneros cerca cada día de la carrera.

A mis agredañas Saras. Sara Campos, Sara Rubio, Sara Hernández. Mis amigas de toda la vida. Vosotras habéis estado a mi lado siempre. A mi gran amiga Ester. De una manera especial, quiero desearte con todo mi cariño, lo mejor en esta etapa maravillosa que estás a punto de comenzar. A Miri y Lau, las olagueñas compis de clase, aunque estemos lejos, siempre os siento cerca. A María Muniesa, por toda tu ayuda y ánimo en el día a día. Y por supuesto, a mi imprescindible Paula, mi amiga de la universidad. Todo lo vivido, lo compartido durante estos años, es en gran parte gracias a ti. Mucho de este trabajo, os lo debo a cada una de vosotras.

A mis compañeros de Máster. Todo el ánimo y ayuda que he recibido por vuestra parte estos últimos meses ha sido impresionante. Muchísimas gracias.

A mi maravillosa familia. De una manera especial a mi tía Jesu, porque siempre estás cerca, siempre. A cada uno de mis hermanos. Juan Pablo, Laura, Ana, Luis y David. Cada uno de vosotros único, cada uno de vosotros fantástico. Sois mi tesoro.

Y como no, a mis padres. A vosotros os debo todo. Siempre he sentido vuestro cariño, vuestra confianza, vuestra fuerza. Sois fundamentales en cada paso que doy.

Sé lo afortunada que soy de teneros cerca. Doy gracias a Dios, porque todas estas personas que ha puesto en mi camino, han sido un auténtico regalo. Suyo.

Gracias de corazón.

ÍNDICE:	Página
1. ANTECEDENTES	3
1.1. Introducción a la Óptica No Lineal	3
1.1.1. Óptica no Lineal. Generalidades	3
1.1.2. Fenómenos ópticos no lineales	5
1.1.3. Aplicaciones para la ONL	5
1.1.4. Materiales Ópticos No Lineales	6
1.2. Sistemas D-π-A para la óptica no lineal de 2º orden	8
1.2.1. Ingeniería de materiales ONL. Diseño a nivel macroscópico.	13
1.2.2. Métodos de medida	14
1.2.3. Unidades y medidas	16
1.2.4. Voltametría Cíclica: evidencia electroquímica de la conjugación de un sistema <i>push-pull</i>	17
1.3. Películas Poliméricas con Propiedades Ópticas No Lineales.	19
1.3.1. Introducción	19
1.3.2. Conceptos básicos	20
2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	25
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
3.1. Síntesis de sistemas D-π-A	29
3.1.1. Síntesis de sistemas D- π -A con grupo protector sililado	29
3.1.2. Comparativa de rendimientos de reacciones	34

3.2. Caracterización	34
3.2.1. Caracterización mediante RMN	34
3.2.2. Caracterización mediante espectrometría de masas (EM)	36
3.2.3. Propiedades ópticas lineales	37
3.2.4. Propiedades ópticas no lineales	41
3.2.5. Propiedades fluorescentes	43
3.2.6. Propiedades electroquímicas	44
3.2.7. Análisis termogravimétrico	47
3.2.8. Propiedades en láminas poliméricas	48
3.2.8.1. Estudio de las Propiedades Ópticas Lineales	48
3.2.8.2. Estudio de la Respuesta Óptica No Lineal de 2º Orden	51
A. Proceso de Orientación Polar con Campo a Alta Temperatura (Descarga en Corona)	51
B. Generación del Segundo Armónico	54
4. PARTE EXPERIMENTAL	57
4.1. Síntesis de sistemas D- π -A	57
4.2. Preparación de láminas poliméricas	67
4.2.1. Medidas de los índices de refracción	68
4.2.2. Generación de Segundo Armónico en Películas Orientadas Mediante Descarga en Corona	69
5. CONCLUSIONES	73
6. ANEXOS	75
6.1. Instrumentación	75
6.2. Colección de espectros	77

1. ANTECEDENTES

1.1. Introducción a la Óptica No Lineal

1.1.1. Óptica no Lineal. Generalidades

La Óptica No Lineal^[1] (ONL) se define como la ciencia que estudia una serie de fenómenos ópticos, tales como las modificaciones en frecuencia, fase o amplitud, que experimenta un campo electromagnético intenso (como el de un láser) al interactuar con la materia.

En general, cuando una onda electromagnética incide sobre un átomo o una molécula, el campo eléctrico E asociado a la misma hace que los electrones que se encuentran en las capas más externas vibren y se redistribuyan a lo largo de la molécula. Esto es, el campo eléctrico perturba los orbitales electrónicos π dando lugar a un movimiento de cargas a través de la molécula en sentido contrario al campo eléctrico aplicado, lo que genera una variación del momento dipolar, es decir, la molécula se polariza.

Cuando la intensidad del campo eléctrico es baja, la molécula sufre una polarización que es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado **Ecuación (1)** y esta provoca una reemisión de la radiación a la misma frecuencia y fase que la radiación incidente.

$$\mu(\omega) = \mu_0 + \alpha_{ij}(\omega) \cdot E(\omega) \quad (1)$$

donde, $\mu(\omega)$ es la polarización, μ_0 el momento dipolar de la molécula, α_{ij} el tensor de la polarizabilidad lineal a frecuencia ω y E el campo eléctrico aplicado.

Asimismo, cuando un material es irradiado con campos de baja intensidad, éste sufre una redistribución de cargas proporcional al campo eléctrico aplicado **Ecuación (2)**. Esta polarización da lugar a una nueva radiación que tiene la misma frecuencia que la radiación incidente pero, en este caso, se desplaza a una velocidad diferente a través del materia, debido a una variación en el índice de refracción.

$$P(\omega) = P_0 + \chi_{ij}(\omega) \cdot E(\omega) \quad (2)$$

¹ a) Cho, M. J.; Choi, D. H.; Sullivan, P. A.; Akelaitis, A. J. P.; Dalton, L. R. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33, 1013-1058;

b) Marder, S. R. *Número especial dedicado a la Óptica No lineal. J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 7381-7568.
Li, Z.; Li, Q.; Qin, J. *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 2723-2740;

c) Nalwa, H. S.; Miyata, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press Ed., **1997**

donde, $P(\omega)$ es la polarización, P_0 la polarización intrínseca del material, χ_{ij} la susceptibilidad lineal del mismo, la cual depende del índice de refracción del material (n) ($\chi_{ij}=n^2-1$), y E el campo eléctrico aplicado.

Estos materiales se denominan materiales ópticos lineales, ya que muestran una respuesta lineal con la luz y dan lugar a diversos fenómenos ópticos, como la refracción o la birrefringencia (doble refracción). Estos fenómenos dependen únicamente del índice de refracción del material y no provocan cambios en los parámetros de la radiación electromagnética.

Sin embargo, cuando una radiación de alta intensidad (pero no suficientemente intensa como para alterar las fuerzas de unión entre el núcleo y los electrones del entorno), como por ejemplo la luz de un láser, interacciona con una molécula o un material, las densidades electrónicas son polarizadas y provocan variaciones en las propiedades de la onda electromagnética incidente. En este caso, desaparece la proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico aplicado y ahora la polarización depende de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica y es representada, tanto a nivel molecular como macromolecular, por las **Ecuaciones (3) y (4)** respectivamente.

$$\mu(\omega) = \mu_0 + \alpha_{ij}(\omega) \cdot E(\omega) + \beta_{ijk} \cdot E \cdot E + \gamma_{ijk} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (3)$$

donde, μ_ω es el momento dipolar, μ_0 el momento dipolar permanente de la molécula, α_{ij} la polarización lineal, E el campo eléctrico aplicado y β_{ijk} y γ_{ijk} las denominadas hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden, respectivamente. Ambos coeficientes son tensores que dependen de la dirección de emisión de la onda incidente y son los responsables de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente.

$$P(\omega) = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} \cdot E + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi_{ijk}^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (4)$$

Siendo $\chi_{ij}^{(1)}$ la susceptibilidad lineal del material y $\chi_{ij}^{(n>1)}$ las susceptibilidades no lineales.

Los coeficientes microscópicos α_{ij} , β_{ijk} y γ_{ijk} y sus análogos macroscópicos $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$ y $\chi_{ijk}^{(3)}$ son magnitudes tensoriales y están formados por 9, 27 y 71 componentes respectivamente. Además, los tensores de orden par (por ejemplo β_{ijk}) se anulan en un medio centrosimétrico, sin embargo los de orden impar no presentan dicha restricción. La no centrosimetría es en consecuencia el primer requisito a tener en cuenta en el diseño de materiales ONL de segundo orden (los más estudiados hasta la fecha) y por el contrario no influye en fenómenos de tercer orden.

1.1.2. Fenómenos ópticos no lineales

La generación de segundo armónico (SHG, del inglés *Second Harmonic Generation*) es el efecto ONL más ampliamente usado para la evaluación de los elementos tensoriales de β . Es un proceso de segundo orden en el que dos fotones de frecuencia ω se transforman en uno de frecuencia 2ω . La distribución de carga originada en un material por la luz incidente produce una emisión de radiación, pero la luz emitida no contiene únicamente la frecuencia de la onda inicial porque además se presenta el segundo armónico, a una frecuencia doble de la original (**Figura 1**).

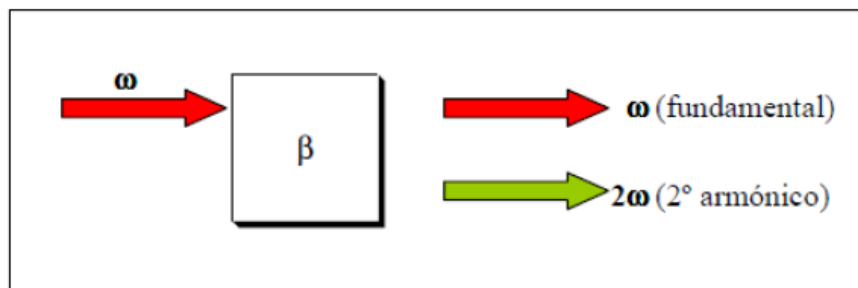


Figura 1. Generación del segundo armónico

La SHG ha sido usada ampliamente para la conversión de la radiación láser (que es accesible para longitudes de onda relativamente grandes) y su demanda se ha incrementado por la importancia práctica que han cobrado el láser azul y sus aplicaciones tecnológicas.

1.1.3. Aplicaciones para la ONL

Con carácter general, la posibilidad de manipular la luz a través de materiales ONL tiene amplias y muy prometedoras aplicaciones tecnológicas en el procesamiento optoelectrónico y óptico de datos, modulación de señales ópticas, microfabricación, sistemas de detección, formación y procesamiento de imágenes, computación óptica, bio y nanofotónica y en la terapia fotodinámica contra el cáncer. Para que estos procesos ópticos resulten de interés, es necesario disponer de sistemas que permitan una modulación o combinación fotónica y que la respuesta óptica tenga una magnitud y velocidad adecuadas para que estos fenómenos ópticos puedan ser controlados. De esta cuestión surge el carácter multidisciplinar de este campo, que de forma necesaria requiere el esfuerzo y colaboración de químicos (en la preparación de los materiales), físicos (medida de propiedades ONL) e ingenieros (diseño de dispositivos).

Uno de los ejemplos que mejor ilustra las aplicaciones de este campo es la tecnología del láser azul, que es la base de los dispositivos de almacenamiento óptico

de nueva generación, los conocidos HD-DVD y Blu-Ray^[2]. Ambos formatos trabajan con un láser azulvioleta de 405 nm, a diferencia del DVD convencional que utiliza un láser rojo de 650 nm o el usado por el CD que es de 780 nm. El láser azul puede obtenerse (entre otras formas) mediante doblado de frecuencias y debido a su longitud de onda más corta puede almacenar sustancialmente mayor cantidad de información en la misma superficie que los formatos anteriores (**Figura 2**), calculada en 25 GB por capa para Blu-Ray y 15 GB en HD-DVD.

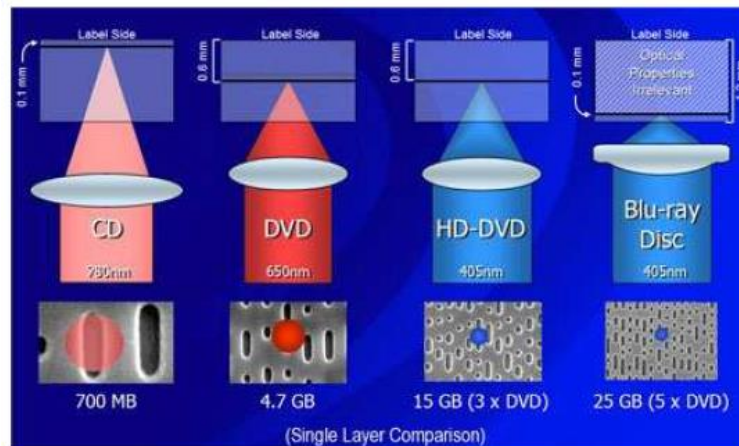


Figura 2. Comparación entre los métodos de lectura/escritura y capacidad de los formatos CD, DVD, HD-DVD y Blu Ray

Pero probablemente ya existe el sucesor a largo plazo de estos formatos basados en el láser azul. Recientemente se ha desarrollado como prototipo un dispositivo de almacenamiento óptico que es capaz de almacenar eventualmente hasta 1 Terabyte de datos (lo que supone unos 250.000 archivos mp3 o más de 100 películas en formato DVD por cada disco)^[3]. La tecnología que utiliza este nuevo formato *TeraDisc™* está basada en la absorción de dos fotones, fenómeno óptico no lineal de tercer orden conocido desde hace bastante tiempo que surge actualmente como la base de dispositivos ópticos y en este caso del almacenamiento óptico de alta capacidad.

1.1.4. Materiales Ópticos No Lineales

Desde que Peter Franken observó por primera vez, hace más de 50 años, el fenómeno de la generación de segundo armónico (SHG) al irradiar cristal de cuarzo con

² http://en.wikipedia.org/wiki/HD_DVD b) http://en.wikipedia.org/wiki/Blu-ray_Disc

³ <http://www.mempile.com>

luz láser^[4], el campo de la óptica no lineal ha experimentado una gran evolución, con algunos altibajos en función de las necesidades tecnológicas de cada momento.

Durante los primeros años fueron demostrados algunos fenómenos ópticos no lineales, como la rectificación óptica, la suma y diferencia de frecuencias, la generación del tercer armónico, el efecto óptico Kerr o la amplificación paramétrica óptica, y se desarrollaron diversas técnicas para el estudio y la caracterización de materiales con propiedades ópticas no lineales.

A finales de los años 70, con la llegada de la fibra óptica en el área de las telecomunicaciones, se impulsó enormemente la investigación de nuevos materiales con mejores propiedades ópticas no lineales, como los sistemas semiconductores (GaAs, GaSb), los basados en metales o en materiales orgánicos. Estos últimos fueron cobrando especial interés a partir de los años 80-90 y, a día de hoy, este tipo de materiales se encuentran en el mercado y se consideran una buena alternativa a los materiales inorgánicos clásicos. Pero, ¿por qué ese gran interés hacia los materiales orgánicos?.

En general, para que un material tenga utilidad en el campo de la óptica no lineal debe combinar una serie de propiedades físico-químicas, tales como:

- una rápida y elevada respuesta óptica no lineal al ser irradiado con un láser de una determinada frecuencia,^[5]
- una alta estabilidad frente a una determinada radiación láser,
- una elevada estabilidad térmica, fotoquímica y mecánica,
- una alta transparencia óptica, esto es, una elevada zona del espectro donde la absorción por parte del material sea nula,
- y una buena procesabilidad, con el fin de que su integración en dispositivos ópticos o electroópticos sea sencilla y de bajo coste.

Los materiales inorgánicos, en general, presentan una gran resistencia a las altas potencias de la radiación láser, así como una elevada transparencia en la zona del UV-vis, sin embargo, muestran bajas respuestas ópticas no lineales (niobato de litio: ~ 30 pm/V), constantes dieléctricas elevadas, lo que disminuye su tiempo de respuesta (niobato de litio: $\epsilon \sim 28$), y una deficiente procesabilidad.

Los materiales orgánicos, sin embargo, reúnen prácticamente todos los requerimientos técnicos anteriormente mencionados. Por un lado, presentan elevadas respuestas ópticas no lineales (se han llegado a alcanzar respuestas de ~ 500 pm/V en láminas orientadas con campo eléctrico) en tiempos muy cortos (alrededor de los femtosegundos), gracias a sus bajas constantes dieléctricas. Y por otro, muestran una

⁴ Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 7, 118-119

⁵ New, G. H. C. *Contemporary Physics*, **2011**, 52, 281-292

buena procesabilidad y un bajo coste, lo que los hace muy interesantes a la hora de integrarlos en un determinado dispositivo. Además, poseen amplias posibilidades de diseño, lo que hace que sus propiedades puedan ser moduladas mediante simples cambios estructurales.

Por todo ello, durante los últimos años se han preparado numerosos sistemas orgánicos con propiedades ópticas no lineales y se han estudiado exhaustivamente la relación que existe entre su estructura y su actividad óptica no lineal, de manera que a día de hoy se conoce mucho mejor qué estructuras son las más apropiadas para una determinada aplicación y qué modificaciones estructurales son las más adecuadas para mejorar las propiedades físico-químicas de un material orgánico ya existente.

Por ello no es de extrañar que en la práctica los materiales orgánicos se consideren unos buenos candidatos para la preparación de dispositivos ópticos y electroópticos. Sin embargo, hay que tener presente que quedan todavía por mejorar algunos requerimientos, como su transparencia o su baja estabilidad frente a la radiación láser.

1.2. Sistemas D- π -A para la óptica no lineal de 2º orden

Con carácter general, un compuesto orgánico con potenciales propiedades ópticas no lineales de segundo orden tiene que presentar una estructura polarizable de forma asimétrica. Teniendo en cuenta que la primera hiperpolarizabilidad β representa la eficacia de una molécula en ser polarizada asimétricamente, valores grandes de β están relacionados con sistemas altamente polarizables. De ahí que los compuestos de tipo *push-pull*, es decir, sistemas π -conjugados sustituidos con grupos dadores y aceptores electrónicos (para inducir la asimetría) sean los más usados hasta la fecha como estructuras NLO-foras^[6]. Además de estas consideraciones estructurales también se tienen que cumplir los requisitos siguientes:

- la molécula tiene que ser no centrosimétrica, condición matemática que ya se ha adelantado en el apartado 1.1.1.

- la diferencia entre los momentos dipolares del estado excitado y fundamental $\Delta\mu_{01}$ tiene que ser la mayor posible. Esta diferencia de momento dipolar está relacionada directamente con la actividad ONL (β) a través del modelo a dos niveles que establece que la respuesta ONL es función del estado fundamental y del primer estado excitado de la molécula^[7], según la **Ecuación (5)**:

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu_{01}^2 \cdot \mu_{01}^2}{E^2} \propto \frac{\Delta\mu_{01}^2 \cdot f_{01}}{E^3} \quad (5)$$

⁶ NLO-foros: Compuestos cromóforos con propiedades para la Óptica No Lineal

⁷ Oudar, J.L.; Chemla. D.S. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664-2668

donde $\Delta\mu_{01}$ es la diferencia entre el momento dipolar del primer estado excitado y del fundamental, E es la diferencia de energía entre los dos estados y μ_{01} y f_{01} son el momento dipolar de la transición y la fuerza del oscilador respectivamente, dos términos que están relacionados con el área que presenta la absorción en el espectro Uv-Vis.

Estos requisitos se cumplen por ejemplo en la *p*-nitroanilina, molécula dipolar arquetipo para ONL, que al tener un grupo dador (amino) y otro aceptor (nitro) en posiciones *para* presenta una elevada polarización en el estado fundamental (**Figura 3**).

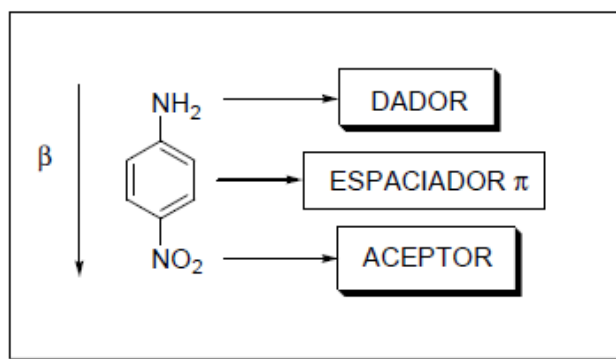


Figura 3. Sistema D- π -Aceptor “clásico”

La *p*-nitroanilina es un ejemplo clásico de NLO-foro en el que la transferencia de carga se corresponde con la geometría lineal. Estos NLO-foros lineales presentan en general actividades β bastante elevadas, sin embargo de cara a la incorporación a un material existen serios inconvenientes. Un primer problema reside en el elevado momento dipolar de estas moléculas que hace que en el material tiendan a alinearse de forma antiparalela, haciendo que la hiperpolarizabilidad molecular quede anulada en el conjunto del mismo. Un segundo problema reside en la reabsorción de la radiación producida en la generación de segundo armónico que da lugar al calentamiento, degradación y posterior destrucción del material.

Por todo ello, hay interés en encontrar moléculas que tengan un menor momento dipolar y que generen luz de frecuencia doble polarizada en un plano perpendicular a la luz incidente y que, por tanto, no pueda ser reabsorbida.

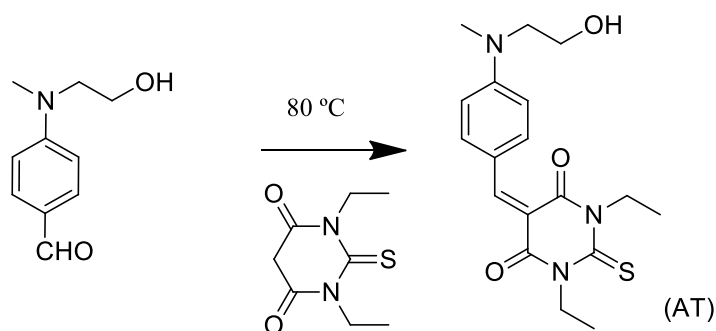
Además de los compuestos puramente orgánicos, el empleo de diferentes centros metálicos para la coordinación con ligandos convenientemente funcionalizados abre nuevas posibilidades desde el punto de vista estructural y electrónico, difícilmente accesibles en especies totalmente orgánicas^[8].

⁸a) Di Bella, S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 355-366;

b) Coe, B. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. Eds; Elsevier Pergamon, Oxford **2004**, vol. 9, 621-687

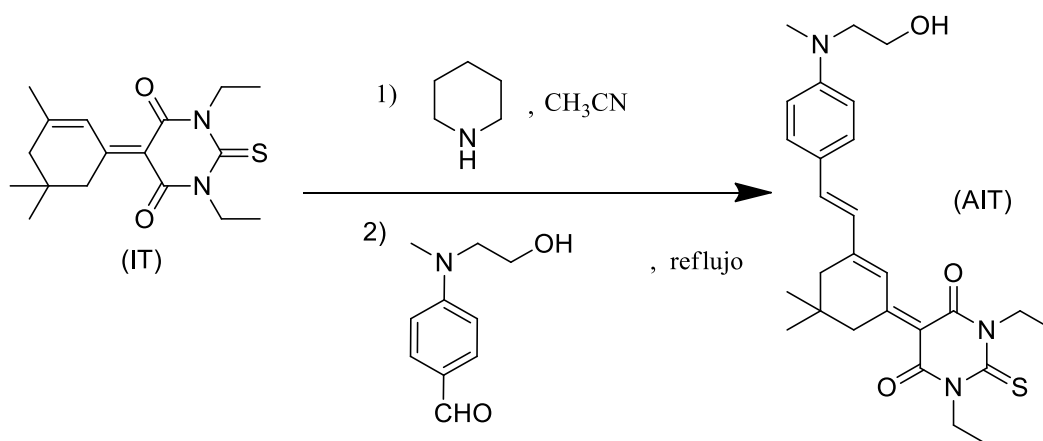
En particular, en el grupo de investigación se ha trabajado recientemente en la síntesis de derivados D- π -A, y se han descrito las reacciones que se indican a continuación y que sirven de experiencia previa para la realización de este proyecto fin de carrera.

El compuesto **(AT)** fue sintetizado a partir de ácido 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico y de *N*-metil-*N*-(2-hidroxietil)-4-aminobenzaldehído^[9] mediante una condensación de Knoevenagel tal y como muestra el **Esquema (1)**:



Esquema (1): Síntesis del sistema D- π -A (AT)

El compuesto **(AIT)** fue sintetizado según se muestra en el **Esquema (2)** haciendo reaccionar el aceptor **(IT)**^[10] (cuya síntesis se describe en la parte experimental de esta memoria (**Esquema (10)**)) con el *N*-metil-*N*-(2-hidroxietil)-4-aminobenzaldehído mediante una adición nucleófila al aldehído.



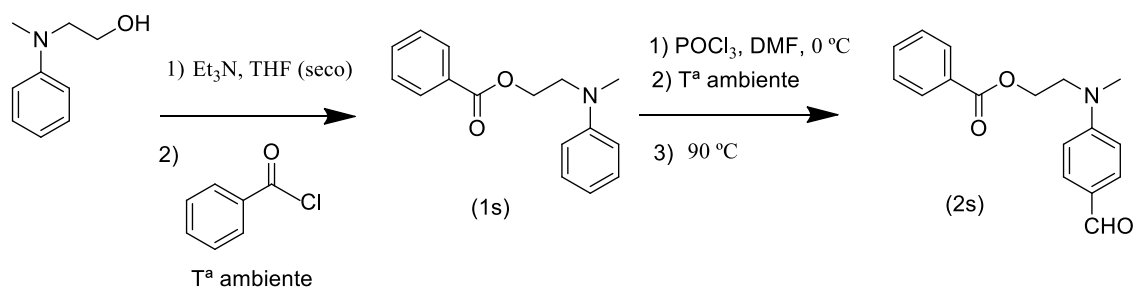
Esquema (2): Síntesis del sistema D- π -A (AIT)

El sistema funcionalizado **(ATT)**, se sintetizó mediante una síntesis convergente. Según el **Esquema (3)**, se sintetizó el compuesto **(2s)**, aldehído de la anilina

⁹ Gubblemans, E.; Verbiest, T.; Van Beylen, M.; Persoons, A.; Samsyn, C.; *Polymer*. **2002**, 43, 1581-1585

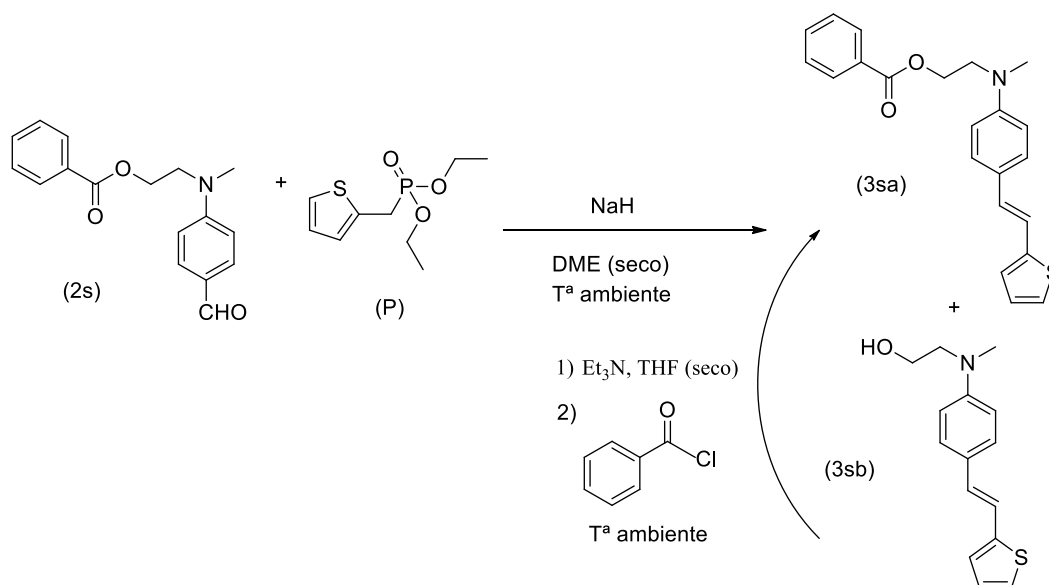
¹⁰ Brooker, L.G.S.; Craig, A.C.; Heseltine, D.W.; Jenkins, P.W.; Lincoln, L.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2443-2450

funcionalizada previamente protegida en el grupo alcohol^[11] para evitar posibles problemas de autocondensación a lo largo de toda la ruta sintética. Primero se protegió el alcohol de la anilina funcionalizada mediante la formación de un éster bencílico utilizando cloruro de benzoilo y se obtuvo el compuesto **(1s)**. Posteriormente se alcanzó el compuesto **(2s)** mediante una reacción de Vilsmeier-Haack utilizando tricloruro de fosforilo y dimetilformamida.



Esquema (3): Síntesis del aldehído (2s)

Este aldehído **(2s)**, se hizo reaccionar con el compuesto **(P)**, sintetizado en este trabajo y cuya síntesis se describe en la parte experimental (**Esquema (12)**). Ambos compuestos se acoplaron^[12] sintetizando el compuesto **(3sa)** mediante una reacción de Horner-Wadsworth-Emmons. En esta reacción, se desprotegia el éster bencílico en presencia de la base utilizada (hidruro de sodio) y además del producto deseado (compuesto **(3sa)**), se obtenía el subproducto **(3sb)**. Para aprovechar este subproducto se llevó a cabo una etapa adicional de protección del alcohol mediante la formación de un éster bencílico en condiciones similares a las descritas para la preparación del compuesto **(1s)**. Estas reacciones se describen en el **Esquema (4)**.



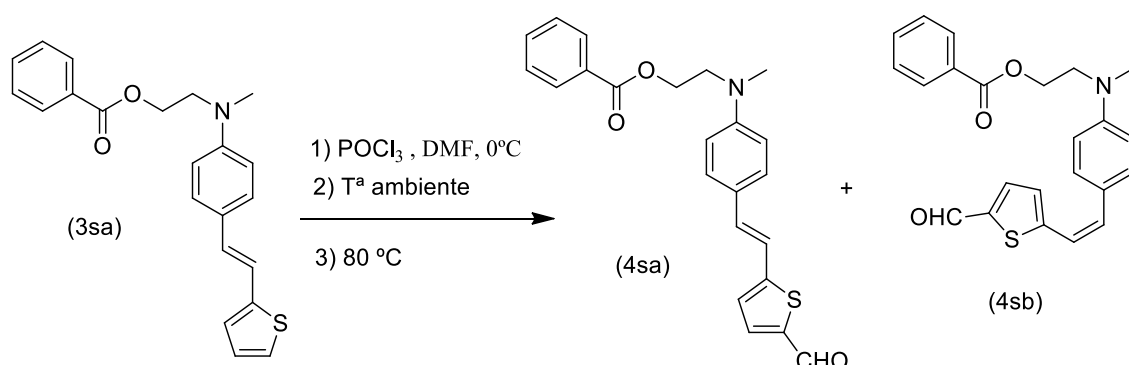
Esquema (4): Síntesis del derivado de anilina (3sa)

¹¹ Yu, L.; Chan, W.; Bao, Z.; *Macromolecules*. **1993**, 26, 2216-2221

¹² Mingquian, He.; Thomas, M.L.; Sinicropi, J.A.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4662-4668

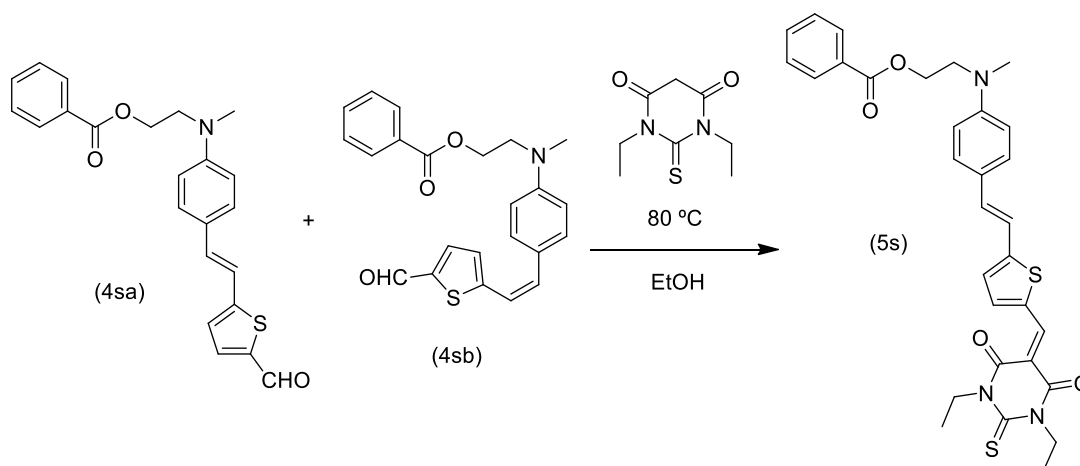
Los **Esquemas (5), (6) y (7)** muestran las tres últimas reacciones de esta ruta sintética. Estas reacciones consistieron en una formilación Vilsmeier-Haack del compuesto **(3sa)**^[13] para obtener los compuestos **(4sa)** y **(4sb)** en condiciones similares a las descritas en la preparación del compuesto **(2s)**.

Mediante una condensación de Knoevenagel se obtuvo el compuesto **(5s)**^[14] en condiciones similares a las descritas en la preparación del compuesto **(AT)** utilizando 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico y los compuestos **(4sa)** y **(4sb)**. Por último, el sistema D- π -A funcionalizado **(ATT)** se obtuvo mediante la desprotección del compuesto **(5s)** en condiciones básicas suaves.



Esquema (5): Síntesis de los aldehídos *trans*, *cis* derivados de la anilina **(4sa)** y **(4sb)**

En la reacción de formilación del compuesto **(3sa)** se obtuvo una mezcla de isómero *cis* **(4sb)** e isómero *trans* **(4sa)**. Ambos isómeros no se pudieron separar por cromatografía de columna.

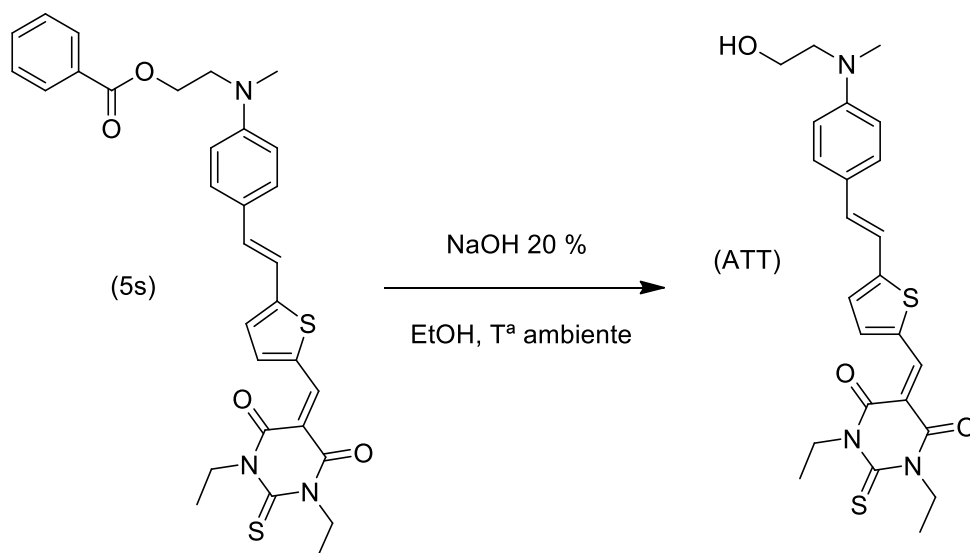


Esquema (6): Síntesis del compuesto **(5s)**

¹³ Marszałek, M.; Nagane, S.; Ichake, A.; Humphry-Baker, R.; Paul, V.; M. Zakeeruddin, S.; Grätzel, M.; *J. Mater Chem.* **2012**, 22, 889-894

¹⁴ Saadeh, H.; Wang, L.; Yu, L.; *Macromolecules.* **2000**, 33, 1570-1576

A pesar de haber introducido una mezcla de isómeros en la reacción como reactivos **(4sa)** y **(4sb)**, el producto obtenido **(5s)** es exclusivamente el isómero *trans*. Esto puede ser debido a que ambos isómeros se interconvierten al elevar la temperatura pero que sólo el *trans* reacciona con el aceptor desplazando así el equilibrio y obteniendo exclusivamente el compuesto **(5s)** o a una isomerización de **(4sb)** a **(4sa)**.



Esquema (7): Síntesis del sistema D- π -A (ATT)

El sistema D- π -A **(ATT)** fue obtenido por hidrólisis básica. Es un compuesto cuyo color es dependiente del pH, así en medio ácido y básico es de color amarillo, mientras que en medio neutro es de color azul oscuro.

1.2.1. Ingeniería de materiales ONL. Diseño a nivel macroscópico.

Los dispositivos ópticos y las aplicaciones desde el punto de vista tecnológico basadas en ONL requieren la utilización de ordenaciones macroscópicas (materiales) y no de moléculas aisladas. Por tanto, es necesario realizar el paso de la molécula al material mediante la agregación de las unidades moleculares (que son activas individualmente en ONL) de tal forma que el conjunto presente igualmente actividad ONL.

Como se ha comentado anteriormente, el tensor susceptibilidad $\chi_{ijk}^{(2)}$ se anula en medios centrosimétricos (al igual que β_{ijk}), por tanto, como sucede a nivel microscópico, la no centrosimetría es también el primer requisito de cara al diseño de sistemas activos en ONL de segundo orden desde el punto de vista macroscópico.

Esta condición es, sin embargo, bastante difícil de conseguir en sólidos cristalinos (monocristales) debido a que la mayor parte de las especies orgánicas cristalizan en grupos espaciales centrosimétricos. La utilización de compuestos quirales, así como el empleo de sales y de compuestos que puedan formar puentes de hidrógeno intermoleculares, favorecen la orientación no centrosimétrica de las moléculas en el cristal y forman parte de las posibles estrategias a seguir si se quieren obtener materiales ONL. Sin embargo, los cristales orgánicos presentan importantes problemas de resistencia y de procesabilidad, lo que limita enormemente su posterior uso en dispositivos.

Desde hace algunos años se vienen desarrollando nuevas aproximaciones en el diseño de materiales ONL que combinan la generación de organizaciones no centrosimétricas con una fácil procesabilidad (en forma de fibras, láminas finas, etc.). Entre éstas cabe destacar sobre todo los materiales poliméricos, debido a que son los que presentan un mayor presente y futuro en el campo de los dispositivos ONL. En comparación con otros tipos de materiales posibles (materiales de intercalación, films de Langmuir-Blodgett, etc.) son los que mayores ventajas ofrecen tanto desde el punto de vista de la actividad óptica no lineal como del puramente económico. Además permiten la orientación de los NLO-foros a una temperatura $T > T_g$ mediante la aplicación de un campo eléctrico (*poling*). Estructuralmente pueden utilizarse mezclas del NLO-foro correspondiente con una matriz polimérica, o bien, incorporar la unidad fotoactiva en la cadena (resultando polímeros de cadena principal, de cadena lateral o reticulados).

1.2.2. Métodos de medida

A continuación se muestran los métodos de medida más importantes de cara a la evaluación de las propiedades ONL de segundo orden. Entre éstos, la generación de segundo armónico inducida por campo eléctrico (EFISHG, *Electric Field-Induced Second Harmonic Generation*) y el *Hyper Rayleigh Scattering* (HRS) son técnicas en disolución y ambas dan información complementaria acerca de los componentes de β . Otros métodos de medida como la electroabsorción (espectroscopia Stark) o el método de Kurtz utilizan fases condensadas con el fin de determinar la actividad ONL de segundo orden.

A lo largo de este trabajo, para la medida de las propiedades ONL, se utilizó el método EFISHG.

La técnica EFISHG es el método estándar para la determinación de hiperpolarizabilidades de segundo orden^[15]. La idea básica del método es la medida de la eficiencia en el doblado de frecuencias de moléculas con actividad ONL en disoluciones diluidas (para reducir efectos intermoleculares). Debido a la simetría isotrópica de un líquido, la susceptibilidad macroscópica $\chi_{ijk}^{(2)}$ se anula y no se observa luz coherente de frecuencia doble. Este problema se soluciona aplicando un campo eléctrico estático que orienta parcialmente las moléculas dipolares y en consecuencia rompe la centrosimetría. EFISHG no es aplicable, por lo tanto, en el caso de moléculas sin momento dipolar ni para materiales conductores, como es el caso de las sales. Experimentalmente, lo que se mide en EFISHG es el producto escalar de la hiperpolarizabilidad por el momento dipolar de la molécula ($\mu\beta$), que viene dado por la **Ecuación (6)**:

$$\mu\beta = \mu_x\beta_x + \mu_y\beta_y + \mu_z\beta_z \quad (6)$$

donde β_x se define como la combinación lineal de las siguientes componentes tensoriales (**Ecuación (7)**):

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz} \quad (7)$$

Y de forma idéntica (**Ecuación (8) y Ecuación (9)**):

$$\beta_y = \beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz} \quad (8)$$

$$\beta_z = \beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz} \quad (9)$$

Se introduce además el concepto de β_{vec} , que es la proyección de β sobre el momento dipolar y viene dado por la **Ecuación (10)**:

$$\beta_{vec} = \frac{\mu\beta}{|\mu|} = \frac{\mu_x\beta_x + \mu_y\beta_y + \mu_z\beta_z}{\sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}} \quad (10)$$

Definiéndose la hiperpolarizabilidad total β_{tot} según la **Ecuación (11)**:

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (11)$$

Los resultados de los experimentos HRS o EFISHG pueden ser corregidos utilizando el ya conocido modelo a dos niveles, que es razonablemente adecuado para moléculas dipolares en las que β esté asociada con una excitación de transferencia de carga intramolecular simple. Recordando la **Ecuación (5)**:

¹⁵ Oudar, J. L. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446-457; b) Burland, D. M.; Walsh, C. A.; Kajzar, F.; Sentein, C. J. *Opt. Soc. Am. B* **1991**, 8, 2269-2281.

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu_{01}^2 \cdot \mu_{01}^2}{E^2} \propto \frac{\Delta\mu_{01}^2 \cdot f_{01}}{E^3} \quad (5)$$

Según el modelo a dos niveles se cumple además la siguiente relación (**Ecuación (12)**):

$$\beta = \beta_0 \frac{E_{\max}^2}{\left[1 - \frac{(2E_f)^2}{E_{\max}^2}\right] [E_{\max}^2 - E_f^2]} \quad (12)$$

donde E_f es la energía fundamental del láser y E_{\max} es la energía de absorción máxima. La aplicación de esta ecuación a valores de β medidos con un láser de 1907 nm (β_{1907}) u otra longitud de onda, permite obtener β_0 , también denominada hiperpolarizabilidad estática o a frecuencia cero, que proporciona una estimación de la hiperpolarizabilidad molecular intrínseca, en ausencia de cualquier efecto de resonancia.

1.2.3. Unidades y medidas

En realidad, a ciertos niveles todos los materiales pueden mostrar efectos ópticos no lineales, por muy pequeños que sean. Su consideración en el campo de la ONL está determinada por la magnitud de su actividad. Como ya se ha dicho, dicha actividad está gobernada por los correspondientes coeficientes no lineales que aparecían en los desarrollos en serie anteriores (**Ecuación (3)** y **Ecuación (4)**), bien sean propios de la molécula (β , γ ,...) (hiperpolarizabilidades) o los relativos al material ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$,...) (susceptibilidades). En cuanto a las unidades en las que se miden estos coeficientes, se utiliza con frecuencia el sistema de unidades cegesimal (cgs), muy usado en el campo de la ONL, especialmente en la caracterización de hiperpolarizabilidades moleculares. Es la unidad *esu* (unidad electrostática) la que habitualmente se utiliza en el sistema cgs para las hiperpolarizabilidades pero también se puede aplicar a otras magnitudes (carga, α , momento dipolar,...). Fundamentalmente se usa para la simplificación de unidades.

A partir de la **Ecuación (3)** se puede deducir las unidades en las que se mide β (**Ecuación (13)**):

$$[\beta_{ijk} \cdot E^2] = [\mu] \rightarrow [\beta] = \frac{[\mu]}{[E^2]} = \frac{[Q \cdot L]}{\left[\frac{Q^2}{L^4}\right]} = \frac{[L^5]}{[Q]} = \frac{\text{cm}^5}{\text{u. e. q.}} = \text{esu} \quad (13)$$

Esu (al hablar de β) tiene pues las unidades arriba expresadas en el sistema cegesimal (u.e.q.=unidad electrostática de carga). Habitualmente β se expresa en (10^{-30}) esu y el valor resultante da una medida de la actividad ONL de segundo orden a nivel molecular. Sin embargo, como se acaba de ver, en la técnica EFISHG se obtiene experimentalmente $\mu\beta$, que es el producto escalar entre los vectores momento dipolar y β . Este producto escalar también se mide en esu y es necesario definir para ello una

unidad esu de carga y de momento dipolar. Teniendo en cuenta la relación entre las unidades de carga en el sistema cegesimal (1 esu de carga = 1 statC) y que 1 Debye (D) = 10^{-18} statC·cm se deduce que 1 D = 10^{-18} esu (de momento dipolar). Normalmente el momento dipolar se expresa como (10^{-18}) esu y en consecuencia $\mu\beta$ tiene habitualmente unidades de 10^{-48} esu.

1.2.4. Voltametría Cíclica: evidencia electroquímica de la conjugación de un sistema *push-pull*

La Voltametría Cíclica (VC) es posiblemente la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas y su efectividad resulta de la capacidad para observar el comportamiento redox de numerosas especies en un amplio rango de potenciales^[16]. Se trata de una técnica interfacial (el fenómeno a estudiar sucede en la interfase electrodo-disolución), en la que la medida se realiza con paso de corriente (método dinámico) y con potencial controlado (método potencioestático).

La VC consiste en la variación lineal del potencial de un electrodo fijo entre un potencial inicial (E_1) y un segundo potencial (E_2), con lo que las especies presentes se van a oxidar o a reducir, para posteriormente variar el potencial de E_2 a E_1 , con lo que las especies reducidas u oxidadas en el proceso anterior se van a oxidar o a reducir siempre que dichas especies no evolucionen (descompongan, reaccionen, etc.). El *voltamograma* o *voltamperograma* es una representación de la intensidad de corriente frente al potencial y proporciona información sobre la mayor o menor tendencia del compuesto a oxidarse o a reducirse en disolución, el número de procesos de oxidación o reducción que puede sufrir este compuesto, el nº de electrones que están involucrados en el proceso y sobre la reversibilidad o irreversibilidad de éste. Este dato está relacionado con la estabilidad de las especies generadas.

En el siguiente voltamograma se indican los parámetros más importantes en la Voltametría Cíclica (**Figura 4**):

¹⁶ Evans, D. H.; O'Connell, K. M.; Petersen, R. A.; Kelly, M. J. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 290-292; b) Mabbott, G. A. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697-702

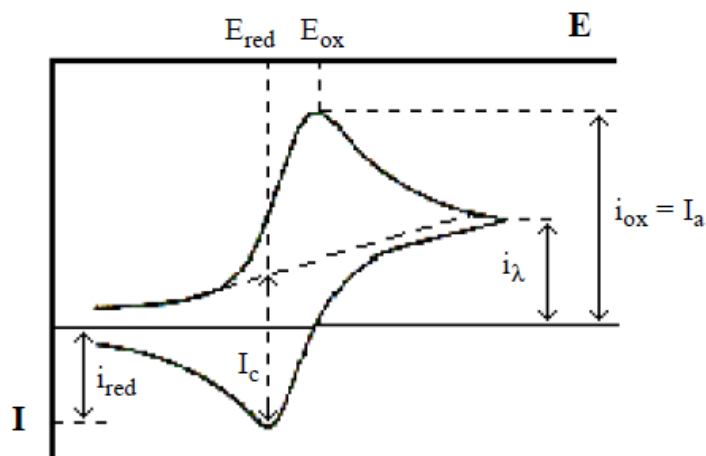


Figura 4. Voltamograma y parámetros característicos

i_c = Máximo de corriente catódica.

E_{red} = Máximo de potencial catódico.

i_a = Máximo de corriente anódica.

E_{ox} = Máximo de potencial anódico.

El estudio de las propiedades electroquímicas mediante VC pone de manifiesto de manera inequívoca la interacción entre los grupos aceptor (que actúa como oxidante) y dador (que actúa como reductor) de un sistema *push-pull* y, por tanto, es de gran utilidad para establecer la relación estructura-actividad óptica no lineal.

La conjugación produce en términos generales un desdoblamiento de los niveles energéticos π y π^* y como consecuencia de ello se reduce el *gap*^[17] HOMO-LUMO. Las manifestaciones más evidentes de este fenómeno son el desplazamiento batocrómico y el ensanchamiento del espectro de absorción del compuesto. Este *gap* HOMO-LUMO puede ser aproximado a la energía de la banda de absorción o emisión de mayor longitud de onda. Esto es a lo que se denomina *gap* óptico o E_g .

Pero asimismo, este *gap* HOMO-LUMO puede estimarse a través de la diferencia entre los potenciales de oxidación y reducción ($E_{ox}-E_{red}$), el llamado *gap* electroquímico, existiendo además muy buenas correlaciones entre los *gaps* ópticos y los electroquímicos.

Es conocido que la utilización de dadores electrónicos más efectivos en un compuesto *push-pull* produce una disminución del potencial de oxidación del mismo y un aumento de la energía del orbital HOMO. Por el contrario, si se emplean aceptores más fuertes se obtienen potenciales de reducción menos negativos y la consecuente disminución de la energía del LUMO. Además, para un dador y un aceptor fijos, cuanto mayor es la longitud del espaciador poliénico, los procesos oxidación y reducción son más fáciles, lo que supone un incremento de la energía del HOMO y al tiempo una

¹⁷ Gap HOMO-LUMO: diferencia de energía entre HOMO y LUMO

disminución de la del LUMO. La reducción del valor del *gap* (bien sea óptico o electroquímico) se relaciona en términos generales con una cada vez mayor actividad en la SHG puesto que β es inversamente proporcional a la energía de excitación E **Ecuación (5)**. La obtención de sistemas de bajo *gap* es por consiguiente uno de los desafíos más importantes en la búsqueda de NLO-foros de mayor actividad óptica no lineal de segundo orden.

1.3. Películas Poliméricas con Propiedades Ópticas No Lineales.

1.3.1. Introducción

La preparación de un material orgánico con propiedades ópticas no lineales requiere disponer, en primer lugar, de moléculas con buenas respuestas ópticas no lineales (condición necesaria, pero no suficiente). Estas moléculas deben organizarse o ensamblarse en el espacio para formar sistemas macromoleculares que puedan mantener, en la medida de lo posible, las buenas propiedades moleculares y que, además, se puedan procesar convenientemente. Esto último resulta imprescindible de cara a la posibilidad de que puedan ser incorporados en dispositivos ópticos o electroópticos.

En el caso concreto de los materiales objeto de nuestro estudio será necesario organizar las moléculas de forma no centrosimétrica. Tradicionalmente esto se conseguía mediante la formación de cristales,^{[18],[19]} los cuales se consideraban unos buenos materiales gracias a sus elevadas respuestas ópticas no lineales de segundo orden, altas densidades moleculares, buena estabilidad de la orientación de las moléculas en la red cristalina, adecuada estabilidad fotoquímica y buena transparencia óptica.

Sin embargo, la mayoría de las moléculas orgánicas no quirales cristalizan de manera centrosimétrica y proporcionan materiales sin actividad óptica no lineal. Con el fin de conseguir cristalizaciones no centrosimétricas se han desarrollado numerosos protocolos químicos y físicos, como la incorporación de quiralidad,^{[20],[21]} la formación de sales,^[22] la co-cristalización^[23] o la introducción de grupos funcionales que creen interacciones débiles entre las distintas moléculas y las ordenen en el espacio de forma no simétrica.

¹⁸ Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 511-522

¹⁹ Radhakrishnan, T. P. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 367-376

²⁰ Rieckhoff, K. E.; Peticolas, W. L. *Science*, **1965**, *147*, 610-611

²¹ Gangopadhyay, P.; Rao, D. N.; Agranat, I.; Radhakrishnan, T. P. *Enantiomer*, **2002**, *7*, 119-127

²² Marder, S. R.; Perry, J. W.; Yakymyshyn, C. P. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1137-1147

²³ Koshima, H.; Miyamoto, H.; Yagi, I.; Uosaki, K. *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 807-811

A pesar de estas mejoras, a día de hoy, los cristales orgánicos carecen de utilidad práctica debido a la dificultad para obtener cristales de un tamaño concreto, su baja procesabilidad y su pobre estabilidad mecánica, características que son necesarias a la hora de incorporarlos en dispositivos ópticos y electroópticos.

A lo largo de los últimos años los polímeros han cobrado un especial interés en este campo, ya que se pueden procesar fácilmente en láminas delgadas, lo que mejora su integración en distintos tipos de dispositivos, y además poseen un coste de producción relativamente bajo.^{[24],[25]} Asimismo, permiten incorporar un número elevado de moléculas con propiedades ópticas no lineales y orientarlas en una disposición no centrosimétrica.

Las moléculas de tipo D- π -A han sido y son las más estudiadas y utilizadas para la preparación de materiales con propiedades ópticas no lineales de segundo orden. Estas moléculas poseen una estructura altamente polar y al organizarlas en el espacio o incorporarlas en sistemas más complejos, como son los polímeros, tienden a interactuar entre sí formando estructuras simétricas, de tal manera que el material en su conjunto pierde la no centrosimetría y, por tanto, sus propiedades ópticas no lineales de segundo orden. En la actualidad, se han descrito distintas técnicas para orientar asimétricamente a las moléculas en el seno del material, como por ejemplo la aplicación de un campo eléctrico externo a temperaturas elevadas.^[26] Sin embargo, en la mayoría de los casos, estas moléculas tienden a relajarse con el paso del tiempo y pierden su orientación debido a la fuerte tendencia que tienen a unirse mediante interacciones dipolares intermoleculares. Así, a la hora de diseñar un material no solo basta con sintetizar moléculas con elevadas respuestas ópticas no lineales y organizarlas en el espacio en una disposición no centrosimétrica, sino que además es necesario que esa orientación, adquirida inicialmente, se mantenga estable con el paso del tiempo y frente a pequeñas variaciones de la temperatura.

1.3.2. Conceptos básicos

En la mayoría de los casos, la organización no centrosimétrica de los cromóforos dentro de una matriz polimérica se consigue calentando estos sistemas por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g), en presencia de un campo eléctrico externo. En estas condiciones la matriz adquiere un estado viscoso y

²⁴ Cho, M. J.; Choi, D. H.; Sullivan, P. A.; Akelaitis, A. J. P.; Dalton, L. R. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33, 1013-1058

²⁵ Dalton, L. R.; Sullivan, P. A.; Bale, D. H. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 25-55

²⁶ a) Kajzar, F.; Lee, K. -S.; Jen, A. K. -Y. *Adv. Polym. Sci.*, **2003**, 161, 1-85

b) Vembris, A.; Rutkis, M.; Laizane, E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2008**, 485, 873-880

los cromóforos pueden moverse libremente en su interior y orientarse en la dirección contraria al campo eléctrico aplicado. Si posteriormente se lleva a cabo un enfriamiento lento en presencia de este campo eléctrico se “congelará” la orientación no centrosimétrica adquirida por los cromóforos en el seno del material. Sin embargo, estos cromóforos pueden perder su orientación si se calienta nuevamente por encima de su temperatura de transición vítrea. Por ello, en la práctica es importante disponer de matrices poliméricas o sistemas macromoleculares con temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura de trabajo del dispositivo al que se quieren incorporar, con el fin de impedir la movilidad de los cromóforos y por tanto la pérdida de su orientación. Asimismo, estas temperaturas deben ser inferiores a las temperaturas de descomposición de los cromóforos incorporados (**Figura 5**).

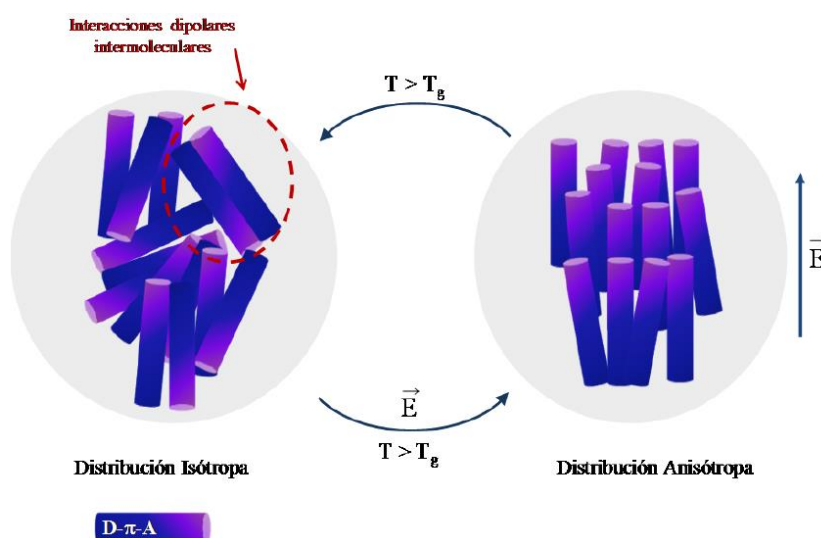


Figura 5. Esquema representativo de la orientación de los cromóforos en una matriz polimérica calentando por encima de la T_g en presencia de un campo eléctrico.

El material preparado, además de incorporar cromóforos con elevadas respuestas ópticas no lineales de segundo orden y altamente orientados, debe tener una buena estabilidad térmica, fotoquímica y mecánica y poseer un rango de longitudes de onda en el que la absorción sea máxima y prácticamente nula en el resto. Así por ejemplo, las longitudes de onda más utilizadas en la industria de las telecomunicaciones son $1,55 \mu\text{m}$ ($\omega = 1,9 \times 10^{14} \text{ Hz}$) y $1,3 \mu\text{m}$ ($\omega = 2,3 \times 10^{14} \text{ Hz}$), por lo que en estos casos sería interesante contar con materiales que absorban sobre $0,75\text{-}0,80 \mu\text{m}$ y que posean una banda de absorción que extienda como mucho hasta $1 \mu\text{m}$. Asimismo, no hay que olvidar que estos materiales deben tener una buena procesabilidad y ser compatibles con las distintas partes del dispositivo óptico o electroóptico al que se quiere incorporar.

Las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de un material van a venir determinadas, entre otros, por el coeficiente no lineal d_{33} . Según el modelo de

gas rígido orientado, desarrollado por Meredith y colaboradores en los años 80,^[27] el conjunto de moléculas en una película de polímero puede ser tratado como un gas rígido orientado, de tal manera que el coeficiente macroscópico no lineal d_{33} se puede relacionar con la hiperpolarizabilidad de primer orden (β) mediante la siguiente expresión:

$$d_{33} = \frac{1}{2} N \beta f^{2\omega} (f^\omega)^2 \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (14)$$

donde, N es la densidad de cromóforos, β la hiperpolarizabilidad de primer orden, f el factor de campo local, 2ω la frecuencia doble del láser, ω la frecuencia fundamental y $\langle \cos^3 \theta \rangle$ el parámetro de orden no centrosimétrico, esto es, el parámetro que hace referencia a la orientación promedio que adquieren los cromóforos en la lámina polimérica una vez que han sido sometidos a un proceso de orientación.^{[28],[29]} θ es el ángulo que forman el cromóforo y la dirección de la orientación.

Cuando el campo eléctrico se aplica al polímero a una temperatura próxima a la temperatura de transición vítrea del mismo (T_g) el parámetro de orden no centrosimétrico $\langle \cos^3 \theta \rangle$ vendrá dado por la expresión:

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{\mu f^{2\omega} E}{5kT} \quad (15)$$

donde, k es la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ esu) y μ representa el momento dipolar del cromóforo.

De acuerdo con la **Ecuación (14)**, el coeficiente no lineal d_{33} aumenta linealmente con el el valor de N , esto es, a mayor número de cromóforos incorporados en la matriz polimérica, y dispuestos asimétricamente, mayores respuestas ópticas no lineales de segundo orden. Sin embargo, se ha observado experimentalmente que a partir de un cierto valor de N la respuesta del material disminuye. Esto se debe a que los cromóforos no se pueden tratar como moléculas aisladas, tal como los considera el modelo de gas rígido orientado, ya que poseen elevados momentos dipolares y tienden a interactuar entre sí mediante interacciones dipolares intermoleculares

²⁷ a) Meredith, G. R.; VanDusen, J.; Williams, D. J. *Macromolecules*, **1982**, *15*, 1385-1389

b) Williams, J. D. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Ed., New York, **1987**

c) Moylan, C. R.; Miller, R. D.; Twieg, R. J.; Lee, V. Y.; McComb, I. H.; Ermer, S.; Lovejoy, S. M.; Leung, D. S. *Proc. SPIE*, **1995**, 2527, 150-162

²⁸ Burland, D. M.; Miller, R. D.; Walsh, C. A. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 31-75

²⁹ Dalton, L. R.; Steier, W. H.; Robinson, B. H.; Zhang, C.; Ren, A.; Garner, S.; Chen, A.; Londergan, T.; Irwin, L.; Carlson, B.; Fifield, L.; Phelan, G.; Kincaid, C.; Amend, J.; Jen, A. *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1905-1920

fuertes, formando agregados y estructuras centrosimétricas que disminuyen la respuesta óptica no lineal del material.

Por otro lado, estas interacciones intermoleculares van a repercutir en la pérdida óptica del material asociada con la absorción. Al aumentar la densidad de los cromóforos (N) aumenta el número de interacciones intermoleculares y el entorno dieléctrico que siente un cromóforo se modifica dando lugar a un desplazamiento solvatocrómico (en general, batocrómico) de la banda de absorción. Normalmente este desplazamiento va asociado a un ensanchamiento de la banda, lo que genera un aumento en la pérdida óptica del material.^[30]

En la literatura se ha demostrado que controlando la forma de los cromóforos se pueden minimizar estas interacciones y aumentar así la eficiencia en el proceso de orientación de los cromóforos. Dalton y colaboradores propusieron que las moléculas con forma esférica son las más efectivas para minimizar este tipo de interacciones y mejorar la respuesta óptica no lineal del material.^[31] Asimismo, otros autores han confirmado este hecho incorporando grupos o sustituyentes “pasivos” en diferentes partes del cromóforo, los cuales no perturban la respuesta óptica no lineal del mismo (β), pero sí contribuyen a que éste adopte una forma más esférica, disminuyendo las interacciones con otros cromóforos en el seno del material^[32] (Figura 6).

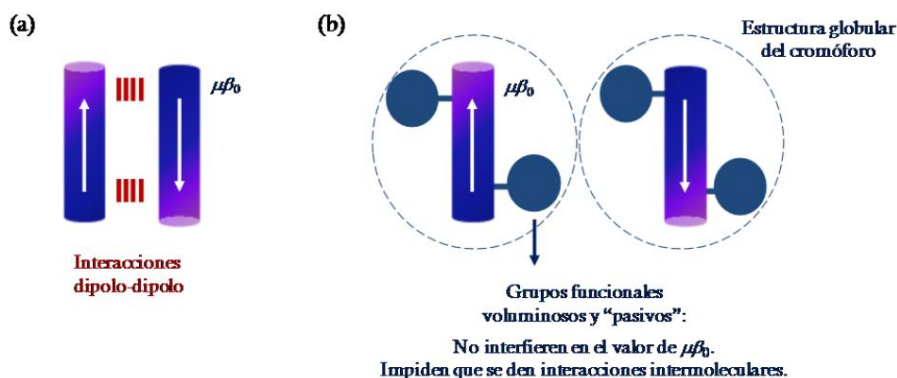


Figura 6. Incorporación de grupos voluminosos y “pasivos” en la estructura de un cromóforo para evitar interacciones intermoleculares indeseadas.

³⁰ a) Barto, R. R. Jr.; Frank, C. W.; Bedworth, P. V.; Ermer, S.; Taylor, R. E. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 234907-1-14

b) Barto, R. R. Jr.; Frank, C. W.; Bedworth, P. V.; Ermer, S.; Taylor, R. E. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 8702-8715

c) Sullivan, P. A.; Olbricht, B. C.; Dalton, L. R. *J. Lightwave Technol.*, **2008**, *26*, 2345-2354

³¹ a) Robinson, B. H.; Dalton, L. R. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4785-4795

b) Robinson, B. H.; Dalton, L. R.; Harper, A. W.; Ren, A.; Wang, F.; Zhang, C.; Todorova, G.; Lee, M.; Anisfeld, R.; Garner, S.; Chen, A.; Steier, W. H.; Houbrecht, S.; Persoons, A.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Jen, A. K. *Chem. Phys.*, **1999**, *245*, 35-50

³² Li, Z.; Li, Q.; Qin, J. *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2723-2740

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, a la hora de diseñar un material orgánico con una buenas respuestas ópticas no lineales de segundo orden es necesario, en primer lugar, diseñar cromóforos con buenos valores de β . En segundo lugar, se debe encontrar una matriz que sea estable térmica, fotoquímica y mecánicamente, que permita incorporar a los cromóforos, que posea una alta procesabilidad y que sea compatible con las distintas partes del dispositivo en el que se vaya a incorporar. En tercer lugar, es necesario incorporar el mayor número de cromóforos posible en la matriz seleccionada, ya sea mediante dispersión o unión covalente, y orientarlos de forma no centrosimétrica impidiendo a su vez que interaccionen entre sí. Y por último, conseguir que esta orientación se mantenga estable con el tiempo y en las condiciones de procesado y trabajo del material final.

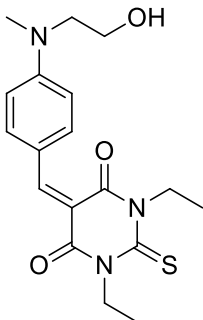
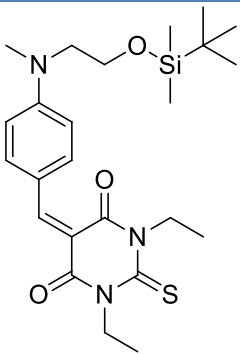
2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

Como consecuencia de los antecedentes expuestos, surge el interés de la introducción del silicio en los cromóforos ya que nos permite: 1) aumentar la solubilidad de los sistemas D- π -A (que debido a su polaridad, presentan interacciones electrostáticas entre cromóforos muy fuertes), 2) evitar tanto la interacción dipolar entre cromóforos como la agregación en la formación de láminas debido al tamaño del grupo *tert*-butilililo introducido y 3) utilizar un grupo protector no sensible a la base (para evitar el problema que surge con el éster bencílico que desplaza el equilibrio hacia el correspondiente ácido benzoico y alcohol (**Esquema 4**) y que hacía disminuir el rendimiento de la síntesis.

Por tanto, en este trabajo nos vamos a centrar en la preparación de dadores basados en la anilina con un grupo voluminoso de silicio. Se utilizan estos dadores dada la facilidad que proporcionan en la síntesis y debido a la experiencia que tiene el grupo en la preparación de este tipo de sistemas.

Optimizaremos las propiedades ópticas no lineales a nivel molecular y a continuación se prepararán láminas poliméricas tipo matriz con los cromóforos de los que mejores propiedades no lineales se obtengan, para ver el comportamiento de estas moléculas a nivel macroscópico.

La **Tabla 1** muestra las moléculas sintetizadas* previamente en el grupo y las que se plantean preparar durante este trabajo con objeto de poder establecer comparación de interés en la relación estructura-propiedad ONL de este tipo de moléculas.

	
AT*	AT-SIL

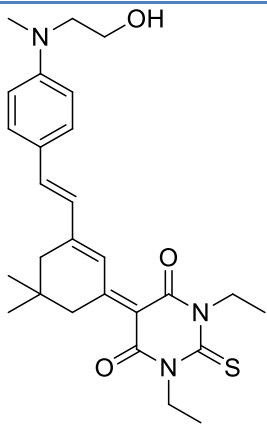
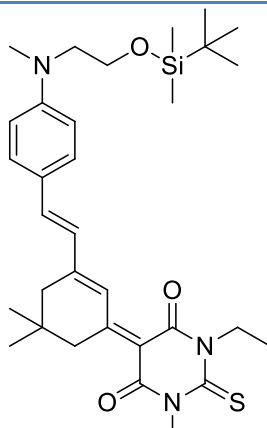
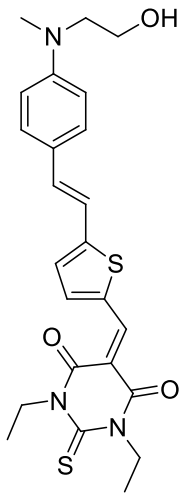
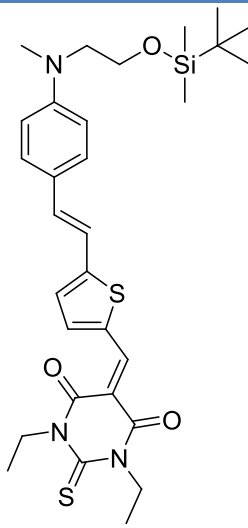
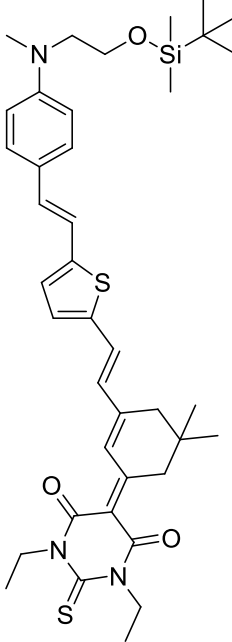
	
AIT*	AIT-SIL
	
ATT*	ATT-SIL
<p style="text-align: center;">—</p>	
<p style="text-align: center;">—</p>	ATIT-SIL

Tabla 1. Sistemas D- π -A funcionalizados

Todos los sistemas D- π -A tienen el mismo grupo dador, la anilina; sin embargo difieren en los anillos introducidos en la cadena espaciadora así como en la naturaleza de los mismos.

Además será interesante llevar a cabo la comparación entre los compuestos D- π -A previamente preparados* y los compuestos con el grupo protector de silicio (**D- π -A-SIL**).

A nivel macromolecular, se estudiará el comportamiento de los cromóforos preparados en películas al variar el anillo espaciador introducido y empleando el grupo protector de silicio.

Así, se plantean como **objetivos** de este proyecto fin de carrera:

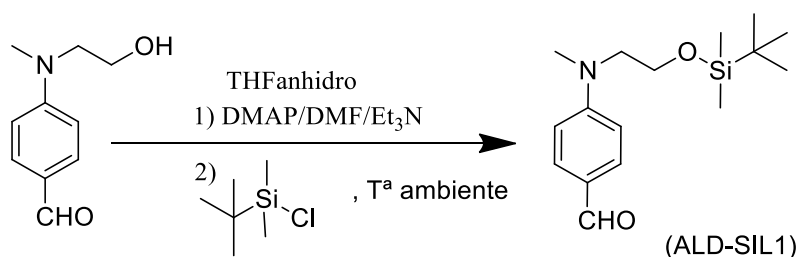
- La preparación y caracterización de sistemas D- π -A derivados de la anilina con un grupo voluminoso derivado del tercbutildimetilsilil.
- Las medidas de las propiedades de las moléculas preparadas: propiedades ópticas lineales mediante Ultravioleta Visible, propiedades redox mediante Voltametría Cíclica y propiedades ópticas no lineales mediante la técnica EFISH.
- Las medidas de las películas preparadas: propiedades ópticas lineales mediante Ultravioleta Visible, estudio de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden sometiénolas a un proceso de orientación polar mediante la aplicación de un campo eléctrico, proceso de orientación polar con campo a alta temperatura (Descarga en Corona) y generación del segundo armónico en las películas midiendo la señal generada por las mismas para dos polarizaciones ortogonales de la luz de excitación: P^ω (polarización de la luz incidente paralela al plano de incidencia) y S^ω (polarización de la luz incidente perpendicular al plano de incidencia).

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

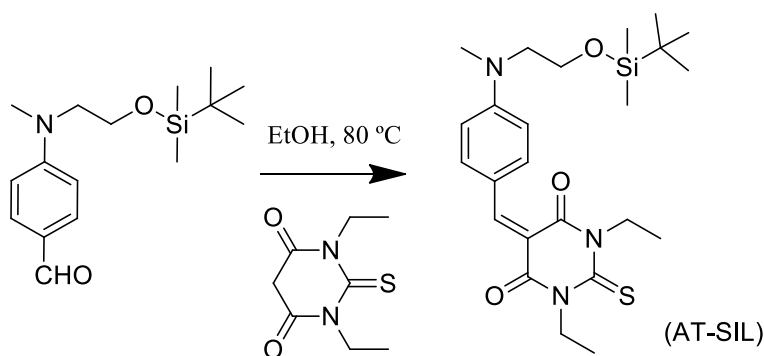
3.1. Síntesis de sistemas D- π -A

3.1.1. Síntesis de sistemas D- π -A con grupo protector sililado

El compuesto (**AT-SIL**) se sintetizó en dos etapas sucesivas según se muestra en los *Esquemas (8)* y *(9)*. En la primera de ellas, mediante una reacción de Williamson, se hizo reaccionar el alcóxido del *N*-metil-*N*-2-(2-hidroxietil)-4-aminobenzaldehído, resultado de la desprotonación del correspondiente alcohol, con el cloruro de *ter*butildimetilisililo tal y como se muestra en el *Esquema (8)*, dando lugar al compuesto (**ALD-SIL1**)^[33]. Una vez sintetizado el aldehído (**ALD-SIL1**), se hizo reaccionar mediante una condensación de Knoevenagel^[34] con el ácido 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico, según el *Esquema (9)*.



Esquema (8): Síntesis del aldehído (ALD-SIL1)



Esquema (9): Síntesis del sistema D- π -A (AT-SIL)

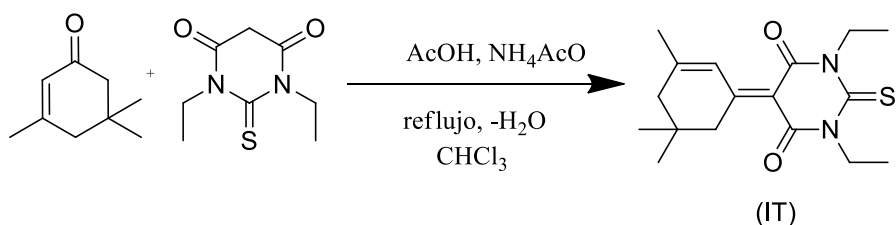
³³ Bradley, D.; Williams, G.; *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 22, 4532-4533

³⁴ a) Muñoz Torcal, M; *Trabajo fin de máster.* **2010**

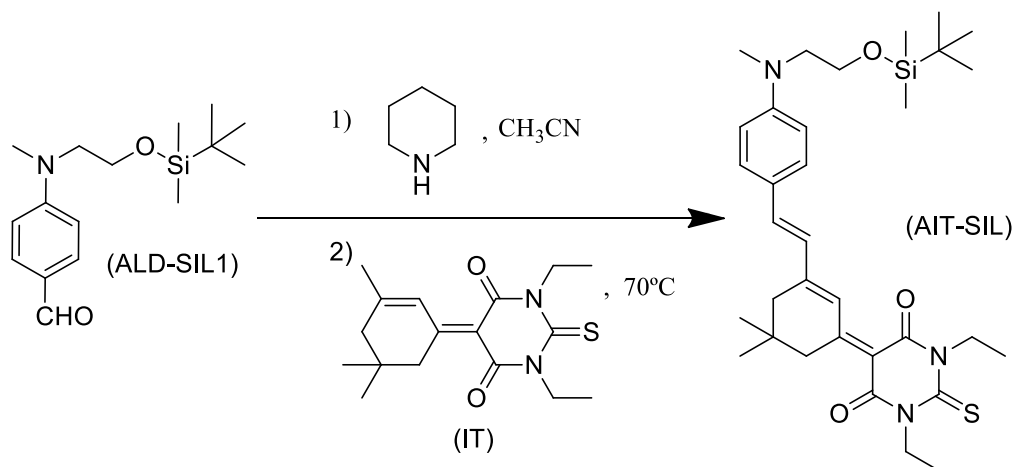
b) Cho, M.J.; Choi, D.H.; Sullivan, P. A.; *Progress in Polymer Science.* **2008**, 33, 1013-1058

c) Andreu, R.; Garín, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; *Org. Lett.* **2003**, 5, 3143-3146

El compuesto **(AIT-SIL)**, también se sintetizó en dos etapas sucesivas, tal y como se muestra en los **Esquemas (10)** y **(11)**. En la primera de ellas se sintetizó el aceptor **(IT)**^[35] mediante la condensación de Knoevenagel de la isoforona con el ácido 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico. A continuación este aceptor **(IT)**, se hizo reaccionar con el aldehído **(ALD-SIL1)** mediante una adición nucleófila al aldehído.



Esquema (10): Síntesis del aceptor (IT)



Esquema (11): Síntesis del sistema D-π-A (AIT-SIL)

En la primera etapa de esta síntesis, **Esquema (10)**, fue necesario un sistema capaz de retirar agua cuando el disolvente de la reacción es más denso (Dean-Stark inverso). En la segunda etapa de la síntesis, **Esquema (11)**, el rendimiento fue bajo (24 %), ya que el aceptor **(IT)** no tiene protones muy ácidos.

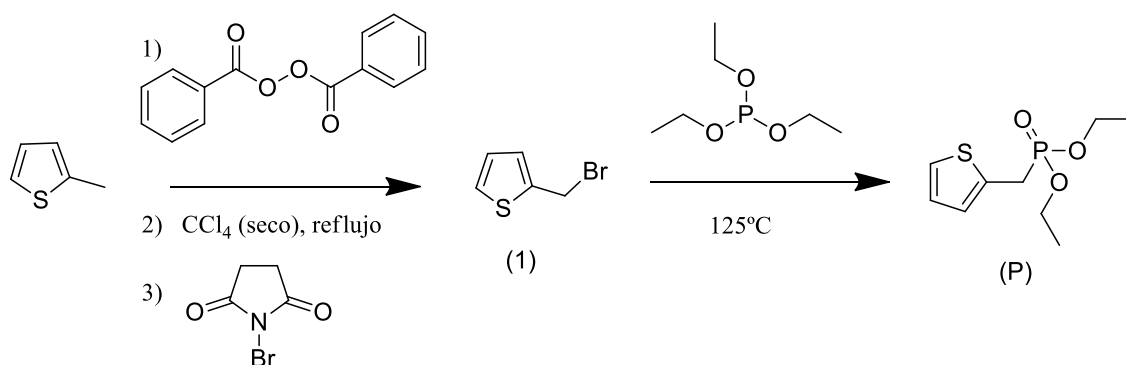
La preparación de los compuestos **(ATT-SIL)** y **(ATIT-SIL)** se realizó mediante una síntesis convergente. Se sintetizó el compuesto **(P)**, fosfonato derivado del metil tiofeno^{[36][37]}, a través de dos reacciones tal y como se indica en el **Esquema (12)**. La primera es una halogenación radicalaria del metiltiofeno que da el compuesto **(1)**. En

³⁵ Brooker, L.G.S.; Craig, A.C.; Heseltine, D.W.; Jenkins, P.W.; Lincoln, L.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2443-2450

³⁶ Jang, H.N.; No, H.J.; Lee, J.-Y.; Rhee, B.K.; Cho, K.-H.; Choi, H.-D.; *Dyes and Pigments*. **2009**, 82, 209-215

³⁷ Younes, A.H.; Zhang, L.; Clark, R.J.; Davidson, M.W.; Zhu, L.; *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 5431-5441

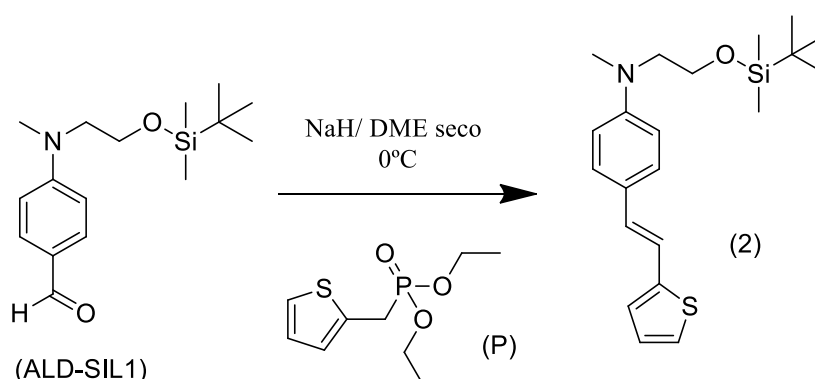
la segunda reacción se hace reaccionar el compuesto **(1)** con trietilfosfito para obtener el fosfonato correspondiente **(P)**.



Esquema (12): Síntesis del fosfonato (P)

Ambas reacciones transcurrieron con rendimientos bastante buenos, aunque el compuesto **(1)** se tiene que utilizar lo antes posible, ya que se degrada espontáneamente.

Una vez obtenidos los compuestos **(ALD-SIL1)** y **(P)**, ambos compuestos se acoplaron^[38] sintetizando el compuesto **(2)**^{[39][40]} mediante una reacción de Horner-Wadsworth-Emmons como se muestra en el **Esquema (13)**.



Esquema (13): Síntesis del compuesto (2)

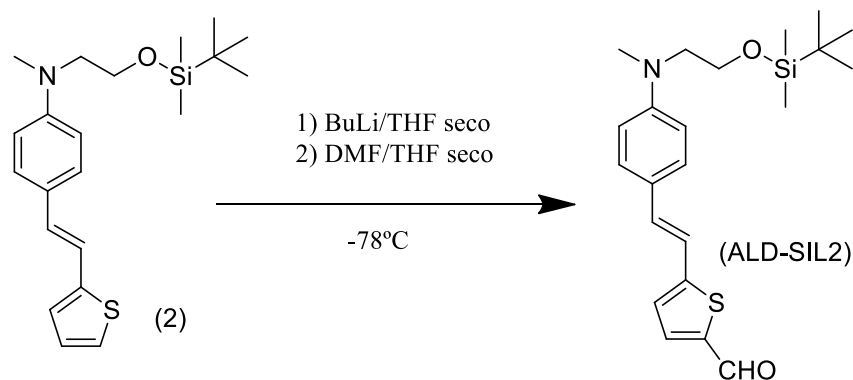
El **Esquema (14)** muestra la preparación del aldehído **(ALD-SIL2)**^[41] que se utiliza para la obtención de los compuestos **(ATT-SIL)** y **(ATIT-SIL)**. Se realiza la litiación con butillitio en tetrahidrurfurano (THF) a -78 °C y el compuesto **(2)** se formula para dar el compuesto **(ALD-SIL2)**.

³⁸ Mingqian H.; Thomas M. L.; John A. Sinicropi; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4662-4668.

³⁹ Yu, L.; Chan, W.; Bao, Z.; *Macromolecules*. 33, 5, **2000**, 1575-1576

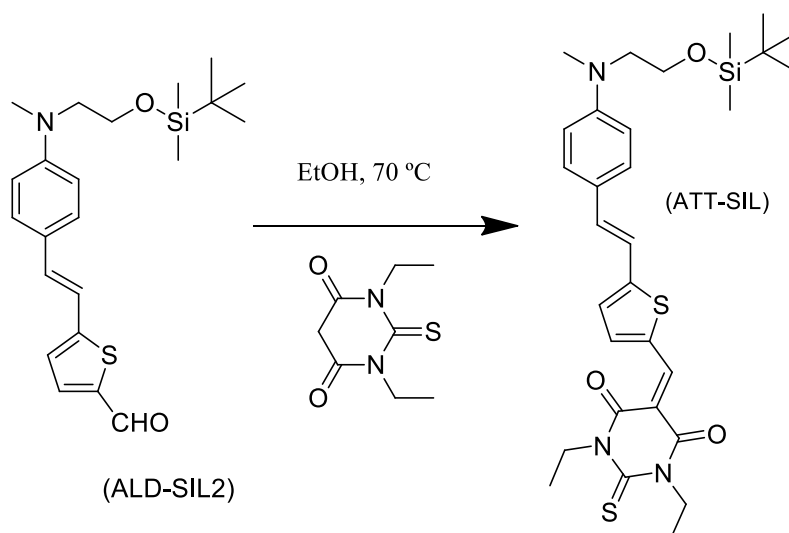
⁴⁰ Younes, A.; Zhang, L.; Clark, R.J.; Davidson, M.; Zhu, L.; *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2010**, 23, 5431-5441.

⁴¹ Marco, B.; *Trabajo Fin de Máster*. **2008**



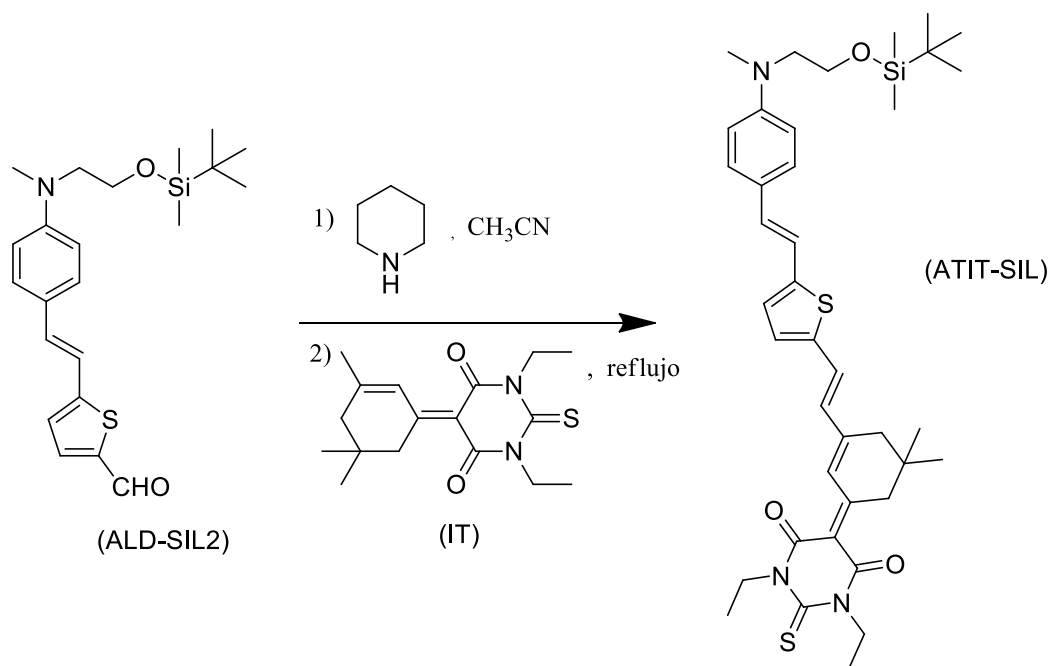
Esquema (14): Síntesis del aldehído (ALD-SIL2)

Para la síntesis del compuesto **(ATT-SIL)**, se hizo reaccionar el aldehído **(ALD-SIL2)** con el aceptor 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico mediante una condensación de Knoevenagel tal y como muestra el **Esquema (15)**. Se llevó a cabo en unas condiciones de temperatura de 70 °C ya que el punto de fusión del aldehído es de 84 °C.



Esquema (15): Síntesis del sistema D-π-A (ATT-SIL)

Para preparar el compuesto **(ATIT-SIL)**, se hizo reaccionar el aceptor **(IT)** mediante una adición nucleófila al aldehído **(ALD-SIL2)** empleando acetonitrilo seco como disolvente, tal y como se muestra en el **Esquema (16)**.



Esquema (16): Síntesis del sistema D- π -A (ATIT-SIL)

3.1.2. Comparativa de rendimientos de reacciones

Tal y como se describe en el apartado de Antecedentes, se observa que se produce la desprotección del éster bencílico para la síntesis del producto **ATT**, por lo que el rendimiento disminuye.

Se hace un estudio de los rendimientos de las dos series de sistemas **D- π -A**.

En la **Tabla 2** se muestra la comparación de los rendimientos globales obtenidos para la preparación de los sistemas.

D-π-A-OH	Rendimiento	D-π-A-SIL	Rendimiento
AT	89%	AT-SIL	74%
AIT	35%	AIT-SIL	19%
ATT	5%	ATT-SIL	26%
—	—	ATIT-SIL	2%

Tabla 2. Rendimientos **D- π -A-sililados** y **D- π -A-alcoholes**

En la ruta sintética de los compuestos **D- π -A-SIL**, se añade un paso más al funcionalizar el aldehído, lo que hace que el rendimiento de estas reacciones sea en líneas generales menor. A pesar de esto, se comprueba que en la síntesis del compuesto **ATT-SIL** al que se le introduce un anillo de tiofeno como espaciador, se consigue mejorar el rendimiento considerablemente, ya que en la síntesis del producto **ATT**, se añadía una etapa adicional para proteger el alcohol formado como subproducto de la desprotección del éster tal y como se muestra en los **Esquemas (3)** y **(4)**. Mientras que en la síntesis del compuesto **ATT-SIL**, tras funcionalizar el aldehído, se obtenía únicamente el producto deseado, como se define en los **Esquemas (14)** y **(15)**.

3.2. Caracterización

3.2.1. Caracterización mediante RMN

La caracterización del producto de partida 1,3-dietiltiobarbitúrico para estos derivados, facilitará la asignación de señales en los espectros correspondientes. La estructura se representa en la **Figura 7**.

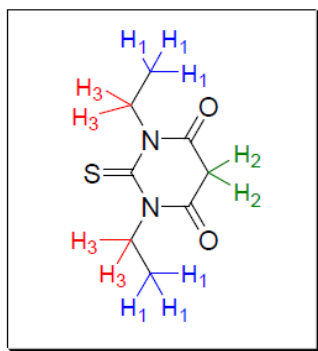


Figura 7. Estructura del ácido 1,3-dietiltiobarbitúrico

El espectro ^1H -RMN se muestra en la **Figura 8** a continuación.

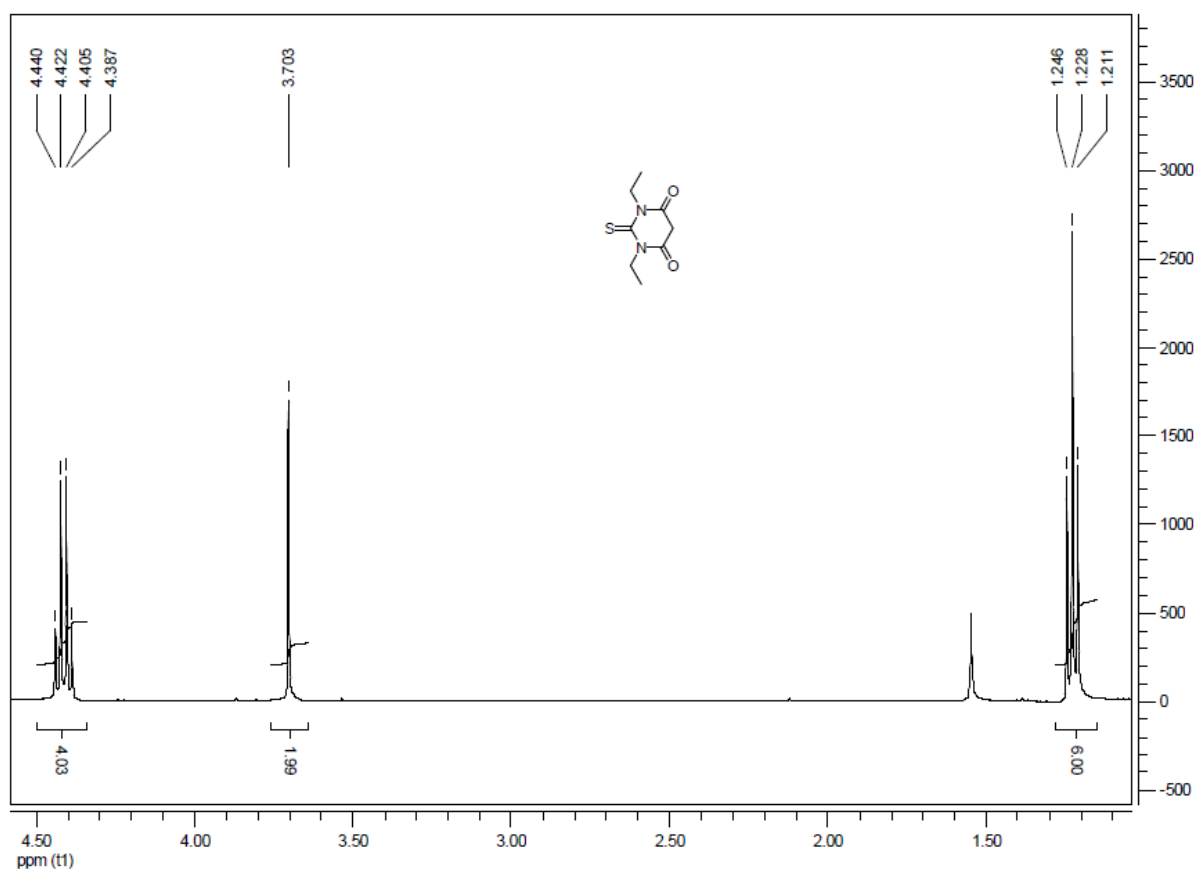


Figura 8. Espectro ^1H -RMN 400 MHz en DCM del ácido 1,3-dietiltiobarbitúrico

Los hidrógenos tipo 1 (H_1) son los más apantallados, aparecen a un desplazamiento de 1,23 ppm seguidos de los hidrógenos tipo 2 (H_2) a 3,70 ppm, y por último los tipo 3 (H_3) a 4,41 ppm. Los hidrógenos tipo 1 (H_1) aparecen como triplete dado que se acoplan con los dos hidrógenos tipo 3 (H_3), están relacionados, y por tanto ambas señales poseen idéntica constante de acoplamiento $J=7\text{Hz}$.

3.2.2. Caracterización mediante espectrometría de masas (EM)

La espectrometría de masas (EM) proporciona la masa molecular e información importante sobre la fórmula molecular, utilizando una pequeña cantidad de sustancia. La espectrometría de masas de alta resolución (EMAR) (en inglés HRMS: High Resolution Mass Spectrometry), puede proporcionar la fórmula molecular real.

Un espectrómetro de masas ioniza moléculas a alto vacío, separa los iones de acuerdo con su relación masa/carga (m/z) y mide la abundancia de los diferentes iones.

La EMAR con analizadores de tiempo de vuelo (TOF) permite la medida de la m/z con una precisión de menos de 5 ppm.

Existen diversas técnicas de análisis en la EM y la EMAR, siendo la técnica ESI la empleada en este proyecto.

En la técnica ESI la ionización consiste en nebulizar la muestra y evaporar el disolvente, los iones están en fase gas, por lo que no es una ionización propiamente dicha. Es una ionización suave, se producen pocas fragmentaciones.

En la **Tabla 3** se muestran los resultados de los ensayos de Espectrometría de Masas y el cálculo de la fórmula molecular a partir de la masa exacta obtenida.

Producto	EM	Fórmula molecular
ALD-SIL1	294,1883 $[M+H]^+$ ESI ⁺	C ₁₆ H ₂₈ NO ₂ Si
IT	321,1624 $[M+H]^+$ ESI ⁺	C ₁₇ H ₂₅ N ₂ O ₂ S
(1)	—	—
(P)	257,0388 $[M+Na]^+$ ESI ⁺	C ₉ H ₁₅ NaN ₂ O ₃ PS
AT-SIL	476,2401 $[M+H]^+$ ESI ⁺	C ₂₄ H ₃₈ N ₃ O ₃ SSi
AIT-SIL	596,3342 $[M+H]^+$ ESI ⁺	C ₃₃ H ₅₀ N ₃ O ₃ SSi

(2)	374,1977 [M+H] ⁺ ESI ⁺	C ₂₁ H ₃₂ NOSSi
ALD-SIL2	402,1942 [M+H] ⁺ ESI ⁺	C ₂₂ H ₃₂ NO ₂ SSi
ATT-SIL	584,2392 [M+H] ⁺ ESI ⁺	C ₃₀ H ₄₂ N ₃ O ₃ S ₂ Si
ATIT-SIL	704,3351 [M+H] ⁺ ESI ⁺	C ₃₉ H ₅₄ N ₃ O ₃ S ₂ Si

Tabla 3. Resultados de los ensayos de espectrometría de masa

3.2.3. Propiedades ópticas lineales

Se han medido las propiedades ópticas lineales de los diferentes sistemas D- π -A mediante Espectroscopía Ultravioleta Visible, empleando como disolventes CH₂Cl₂ y dimetilformamida (DMF).

Los espectros UV-vis de los compuestos sililados se representan en las **Figuras 9, 10, 11 y 12**.

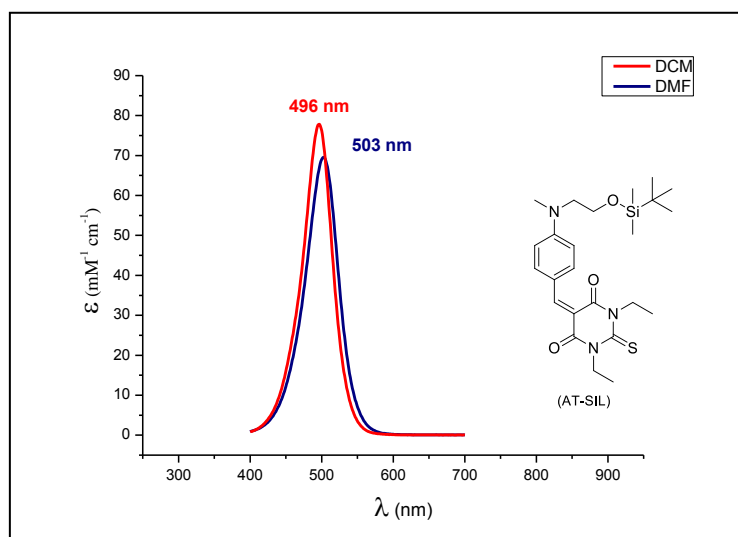


Figura 9. Espectro UV-vis del compuesto (AT-SIL)

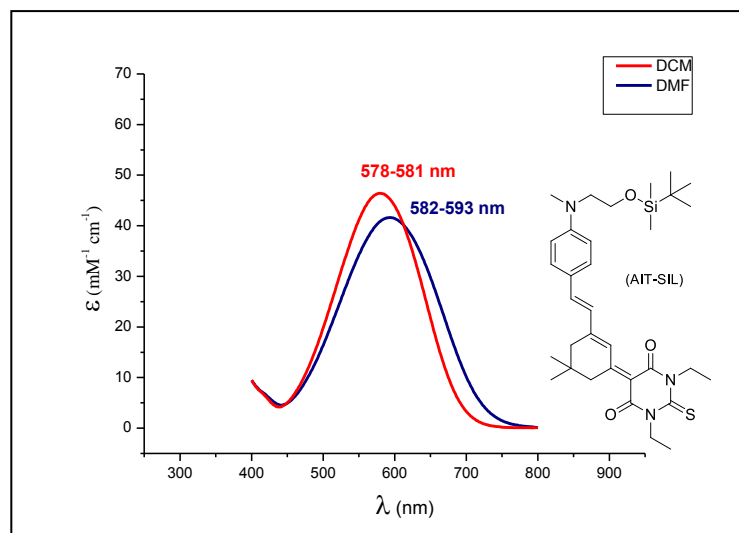


Figura 10. Espectro UV-vis del compuesto (AIT-SIL)

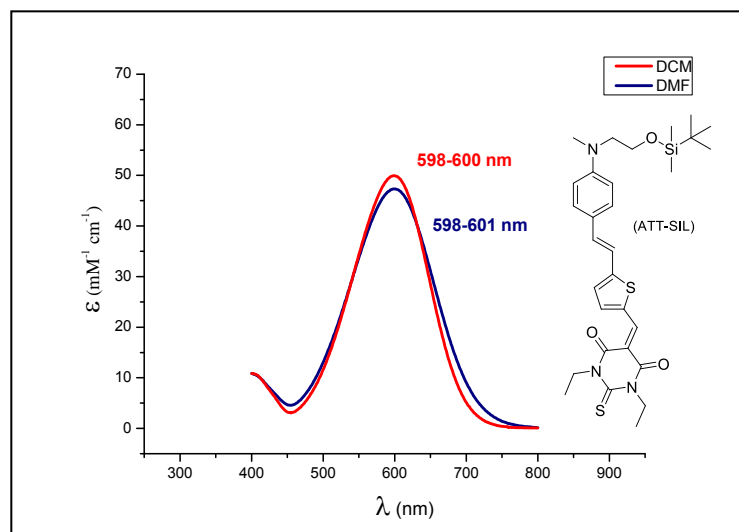


Figura 11. Espectro UV-vis del compuesto (ATT-SIL)

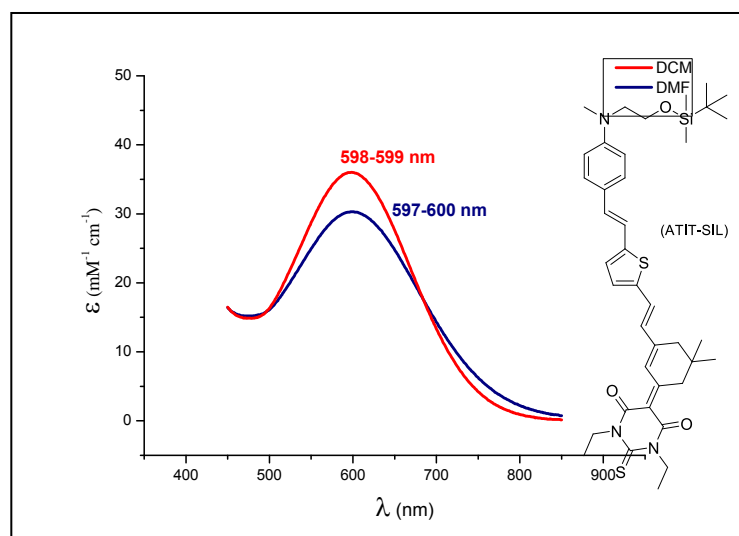


Figura 12. Espectro UV-vis del compuesto (ATIT-SIL)

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En general, los compuestos preparados presentan bandas de absorción anchas, correspondientes a la transferencia de carga entre el dador y el aceptor, todos ellos en la zona del espectro visible (400-700nm).

La longitud de onda de máxima absorción $\lambda_{\text{máx}}$ de los distintos compuestos se recoge en la **Tabla 4**:

Sistema D- π -A-OH	(CH ₂ Cl ₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	(DMF) $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Sistema D- π -A-SIL	(CH ₂ Cl ₂) $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	(DMF) $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
AT	493	504	AT-SIL	496	503
AIT	564	597	AIT-SIL	578-581	592-593
ATT	587	602	ATT-SIL	598-600	598-601
—	—	—	ATIT-SIL	598-599	597-601

Tabla 4. Propiedades ópticas lineales de los sistemas D- π -A

Analizando los datos de la tabla, se llega a las siguientes conclusiones:

- En los compuestos **(AT)**, **(AIT)**, **(ATT)**, **(AT-SIL)** y **(AIT-SIL)** se produce un desplazamiento de $\lambda_{\text{máx}}$ hacia mayores longitudes de onda al aumentar la polaridad del disolvente (al pasar de diclorometano (DCM) a dimetilformamida (DMF)), lo que indica que las moléculas tienen mayor momento dipolar en el estado excitado que en el fundamental y que la especie que predomina en estado fundamental es la neutra (solvatocromismo positivo), **(Figura 13)**:

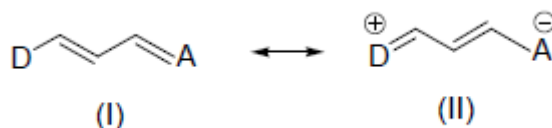


Figura 13. Formas resonantes en sistemas D- π -A

- Al alargar la longitud del sistema π -conjugado, en particular al introducir un anillo de isoforona **(I)** o de tiofeno **(T)** y pasar de los sistemas funcionalizados **(AT)** a **(AIT)** o **(ATT)**, se produce un desplazamiento batocrómico en los sistemas D- π -A, es decir un aumento en las $\lambda_{\text{máx}}$.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Al comparar compuestos D- π -A funcionalizados con un alcohol con los compuestos sililados (**D- π -A-SIL**), se observa un efecto batocrómico en DCM mientras que en DMF puede observarse un efecto hipsocrómico.
- Al introducir un anillo de isoforona (**I**); en la molécula (**ATIT-SIL**) se observa que no se produce ningún cambio en la $\lambda_{\text{máx}}$ de este producto con respecto a (**ATT-SIL**).
- Al introducir un anillo de tiofeno (**T**) en los sistemas **D- π -A-OH** y **D- π -A-SIL** se observa que aumenta $\lambda_{\text{máx}}$.
- En los productos (**ATT-SIL**) y (**ATIT-SIL**), se puede comprobar en las **Figuras 11 y 12** que no se produce variación de las $\lambda_{\text{máx}}$ al cambiar a un disolvente más polar. Por lo que se volvió a hacer el estudio en el UV-*vis* cambiando el disolvente a acetonitrilo (ACN). Los espectros UV-*vis* de estos compuestos se muestran en las **Figuras 14 y 15**.

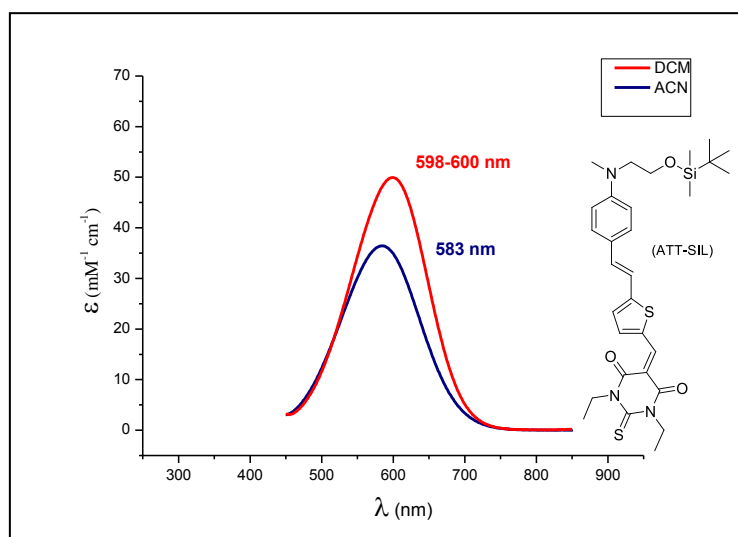


Figura 14. Espectro UV-*vis* del compuesto (ATT-SIL)

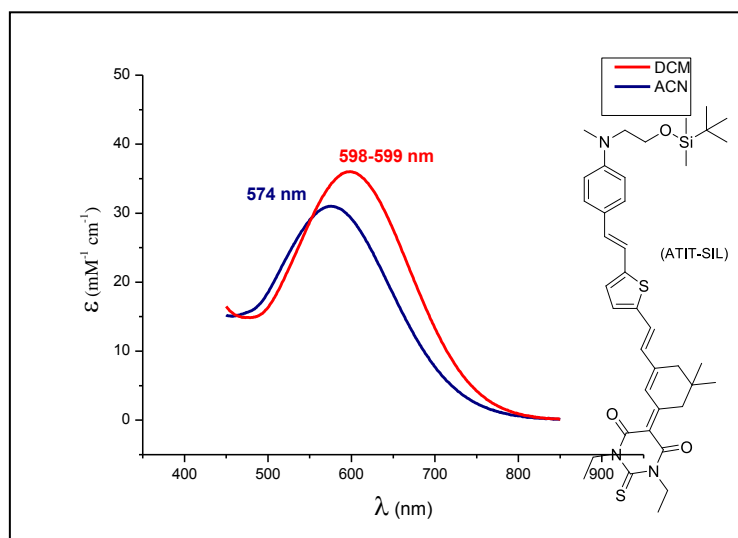


Figura 15. Espectro UV-vis del compuesto (ATIT-SIL)

La longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$ obtenida comparando los disolventes CH_2Cl_2 y ACN para **ATT-SIL** y **ATIT-SIL** se recogen en la **Tabla 5**:

Sistema D- π -A-Sil	(CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	(ACN) $\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$
ATT-SIL	598-600	583
ATIT-SIL	598-599	574

Tabla 5. Propiedades ópticas lineales de los sistemas (ATT-SIL) y (ATIT-SIL)

- Se observa que, al contrario del resto de compuestos, en **ATT-SIL** y **ATIT-SIL** se produce un desplazamiento de $\lambda_{\text{máx}}$ hacia menores longitudes de onda al pasar de diclorometano a acetonitrilo, o lo que es lo mismo, al aumentar la polaridad del disolvente (solvatocromismo negativo).

3.2.4. Propiedades ópticas no lineales

Las medidas de óptica no lineal de los siete compuestos D- π -A se han realizado utilizando la técnica EFISH (*generación de segundo armónico inducido por campo eléctrico*) con un láser de 1907 nm. Dichos análisis se han hecho con la Dra. Belén Villacampa, que pertenece al Departamento de Física de la Materia Condensada.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se considera en este tipo de medidas que puede haber un error de precisión experimental de $\pm 10\%$. Señalar que las medidas de los compuestos funcionalizados con un grupo alcohol D- π -A-OH y las medidas de los compuestos sililados, D- π -A-SIL, se llevaron a cabo en celdas diferentes.

Los valores obtenidos mediante esta técnica se recogen en la **Tabla 6**:

Sistema D- π -A-OH	$\mu\beta$ (10^{-48} esu)	$\mu\beta_0$ (10^{-48} esu)	Sistema D- π -A-SIL	$\mu\beta$ (10^{-48} esu)	$\mu\beta_0$ (10^{-48} esu)
AT	340	230	AT-SIL	330	222
AIT	1320	780	AIT-SIL	1900	1095
ATT	1660	935	ATT-SIL	2520	1373
—	—	—	ATIT-SIL	2540	1391

Tabla 6. Propiedades ópticas no lineales de los sistemas D- π -A

De los datos presentados en la tabla se deduce:

- Si comparamos los valores de los cromóforos preparados tanto con grupo funcional sililado D- π -A-SIL como alcohol D- π -A-OH, observamos que al introducir un anillo en el espaciador π -conjugado y alargar la conjugación aumenta el valor de $\mu\beta_0$. Lo que indica que mejora sus propiedades aplicadas a la ONL.
- Al comparar los compuestos (**ATT-SIL**) y (**ATIT-SIL**), se observa que los valores de $\mu\beta_0$ apenas se modifican, lo que indica que como ya se anticipaba en el estudio de propiedades ópticas lineales al comparar sus $\lambda_{\text{máx}}$, las propiedades para la ONL de estos compuestos son muy semejantes. Se sabe que cuando se comparan sistemas de igual longitud y se introduce un anillo de isoforona en el espaciador, en algún caso se ha observado un aumento o un descenso del valor de $\mu\beta_0$. En bastantes casos se observa una disminución (en nuestro caso particular al pasar de **ATT** a **ATIT** a pesar de aumentar un poco la longitud del espaciador, se mantiene el valor de $\mu\beta_0$ aproximadamente constante) y se explica por la modificación estructural

que supone la introducción de un anillo de isoforona, se distorsiona la planaridad y no se da el alineamiento esperado de los vectores μ y β .^[42]

- Por otro lado si comparamos los sistemas D- π -A-OH y D- π -A-SiL, observamos que al introducir un grupo sililado, se obtienen mejores valores de $\mu\beta_0$ y por lo tanto mejores propiedades aplicadas en este campo.

3.2.5. Propiedades fluorescentes

Para los productos **(2)** y **(ALD-SIL2)** se determinó también el espectro de emisión (fluorescencia) en CH₂Cl₂, ya que al disolverlos se apreciaba un brillo iridiscente en la disolución característico de productos que poseen propiedades fluorescentes.

Al realizar este estudio, para el producto **(ALD-SIL2)**, se observó que es fotosensible, por lo que no pudo realizarse su espectro de fluorescencia ya que su absorción iba variando en función del tiempo.

Para el compuesto **(2)** se determinó el espectro de emisión tal y como se muestra en la **Figura 16** observándose que el producto emite a una longitud de onda relativamente próxima a la que absorbe ($\lambda_{em} = 442$).

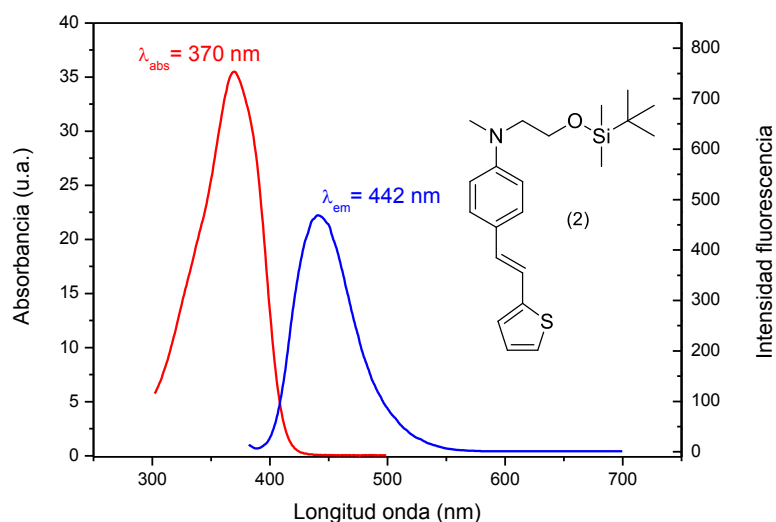


Figura 16. Espectros de absorción y emisión del compuesto (2)

⁴² Alias, S.; Andreu, R.; Blesa, M. J.; Cardán, M. A.; Franco, S.; Garín, J.; López, C.; Orduna, J.; Sanz, J.; Alicante, R.; Villacampa, B.; Allain, M. J. *Org. Chem.*, **2008**, 73, 5890-5898

3.2.6. Propiedades electroquímicas

El estudio de las propiedades electroquímicas se llevó a cabo mediante la técnica de Voltametría Cíclica (VC), con ella se puede observar el comportamiento redox de las especies químicas.

Las condiciones experimentales para obtener las medidas fueron las siguientes: *Electrolito:* $(C_4H_9)_4NPF_6$ 0,1M; *Disolvente:* CH_2Cl_2 ; *Temperatura ambiente*; *Electrodos utilizados:* Contraelectrodo: Pt; Electrodo de trabajo: Grafito; Electrodo de referencia; Ag/AgCl; *Concentración de producto:* 10^{-3} M; *Velocidad de barrido:* 100 mV/s.

Todos los sistemas **D- π -A-SIL** estudiados presentan un sistema cuasirreversible correspondiente a la unidad dadora y una onda de reducción correspondiente a la unidad aceptora.

Los voltamogramas de los compuestos sililados se representan en las **Figuras 17, 18, 19 y 10**.

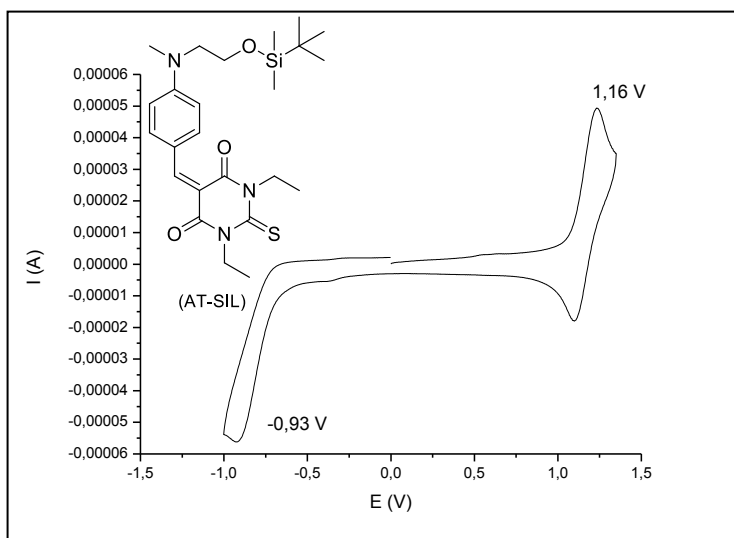


Figura 17. Voltamograma del compuesto (AT-SIL)

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

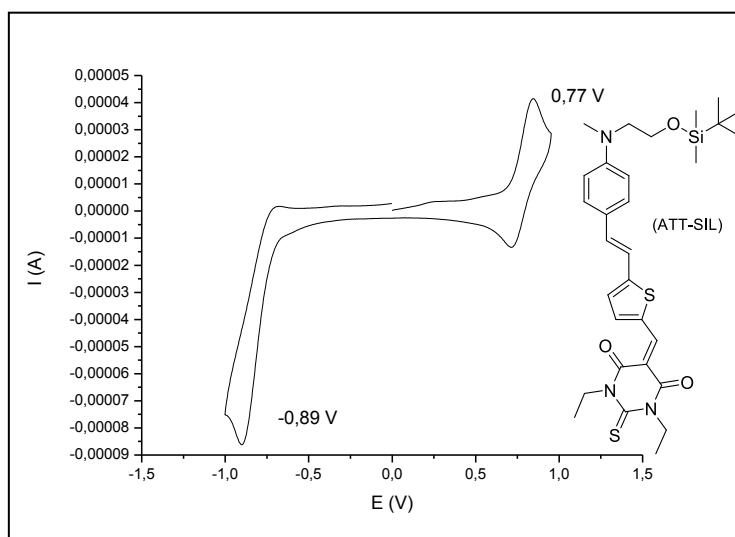


Figura 18. Voltamograma del compuesto (AIT-SIL)

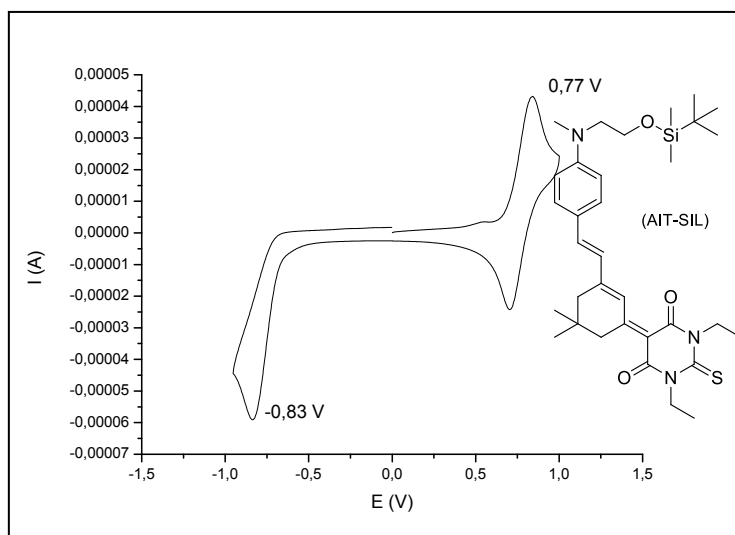


Figura 19. Voltamograma del compuesto (AIT-SIL)

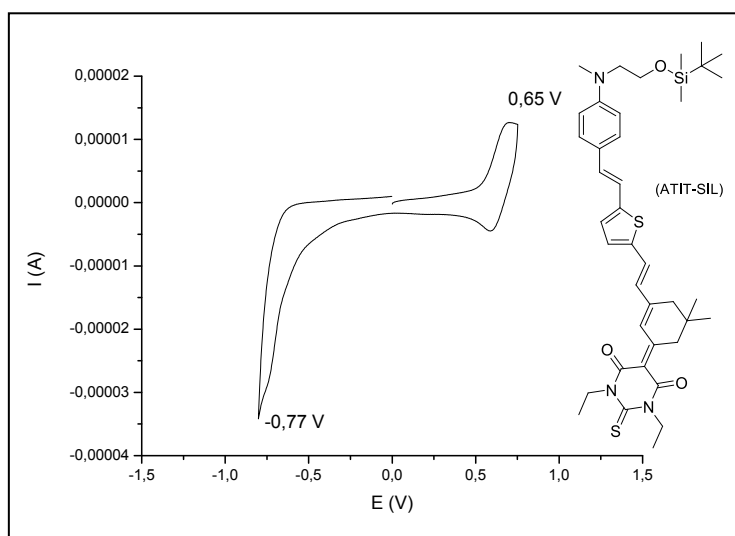


Figura 20. Voltamograma del compuesto (ATT-SIL)

Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 7**.

Sistema D- π -A-OH	E_{ox} (V) ^[a]	E_{red} (V)	Sistema D- π -A-SIL	E_{ox} (V) ^[a]	E_{red} (V)
AT	1,13	-1,08	AT-SIL	1,16	-0,93
AIT	0,74	-0,85	AIT-SIL	0,77	-0,89
ATT	0,74	-0,81	ATT-SIL	0,77	-0,83
—	—	—	ATIT-SIL	0,65	-0,77
[a]: $E_{ox}=E_{1/2}$					

Tabla 7. Propiedades electroquímicas de los sistemas D- π -A

De los valores presentados se deduce:

- Los procesos de oxidación y reducción están más favorecidos en los cromóforos para la óptica no lineal con el espaciador π -conjugado más largo.
- En lo que se refiere al proceso de oxidación de los sistemas D- π -A funcionalizados, se observa que está más favorecido en los compuestos que incorporan un anillo de isoforona o de tiofeno en el espaciador π -conjugado **(AIT)**, **(AIT-SIL)**, **(ATT)** y **(ATT-SIL)** frente a los sistemas más cortos **(AT)** y **(AT-SIL)**, ya que se consigue deslocalizar mejor la carga, disminuyendo $|E_{ox}|$ y favoreciéndose por tanto la oxidación. Del mismo modo, se comprueba, que el proceso está más favorecido en el compuesto **(ATIT-SIL)**, a que incorpora tanto un anillo de isoforona como de tiofeno.
- Al estudiar el proceso de reducción, se observan variaciones análogas con respecto a estudiar el proceso de oxidación y se deduce que el proceso de reducción está más favorecido en los compuestos **(AIT)**, **(AIT-SIL)**, **(ATT)** y **(ATT-SIL)**, que en los sistemas cortos **(AT)** y **(AT-SIL)**, por el mismo razonamiento que en el punto anterior. De la misma forma, en el compuesto **(ATIT-SIL)**, está aún más favorecido el proceso de reducción que en el resto de compuestos.
- Al comparar las moléculas D- π -A funcionalizadas con un grupo alcohol y las medidas de los compuestos D- π -A sililados, se observa que presentan propiedades redox similares.

3.2.7. Análisis termogravimétrico

Con esta técnica se estudia la pérdida de masa al someter una muestra a un calentamiento gradual en ausencia de oxígeno (Ver anexo, apartado de Instrumentación para conocer las condiciones utilizadas). Este estudio nos permite conocer la estabilidad térmica de los compuestos estudiados. Los resultados obtenidos están en la **Tabla 8**.

Sistema D- π -A-OH	T _d (°C)	Sistema D- π -A-SIL	T _d (°C)
AT	220	AT-SIL	258
AIT	266	AIT-SIL	296
ATT	248	ATT-SIL	246
—	—	ATIT-SIL	284

Tabla 8 . Datos del análisis termogravimétrico

Revisando los datos en conjunto, podemos decir que los sistemas evaluados presentan una buena estabilidad térmica. Además se puede observar que la estabilidad térmica mejora en los derivados con silicio.

También, al introducir un anillo de isoforona en el espaciador, aumentan las temperaturas de descomposición de las muestras. Este hecho se había observado en la literatura.^{[43][44]}

⁴³ a) Shu, C.-F.; Shu, Y.-C; Gong, Z.-H; Peng, S. M.; Lee, G.-H.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3284-3286

b) Zhang, C.; Ren, A. S.; Wang, F.; Zhu, J.; Dalton, L.R.; Woodford, J. N.; Wang, C. H. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1966-1968

⁴⁴ a) Shu, C.-F.; Tsai, W.-J.; Jen, A. K.-Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7055-7058

b) Shu, Y.-C; Gong, Z.-H.; Shu, C.-F; Breitung, E.M.; McMahon, R. J.; Lee, G.-H.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1628-1632

3.2.8. Propiedades en láminas poliméricas

La preparación de las láminas poliméricas que contienen los cromóforos **AIT-SIL** y **ATT-SIL**, se obtuvieron depositando una disolución de cromóforo y policarbonato en diclorometano (DCM) sobre un sustrato de vidrio recubierto con óxido de indio y estaño (ITO, del inglés *Indium Tin Oxide*) mediante la técnica *spin coating*^[45] tal y como se describe en la parte experimental.

La caracterización óptica, tanto lineal como no lineal, fue posible gracias a la incorporación de una cantidad de cromóforo suficiente para poder ser detectada por las técnicas de caracterización habituales.

En la **Figura 21** se muestran las películas preparadas sometidas a orientación polar:

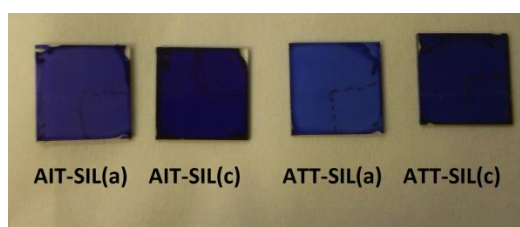


Figura 21. Películas de policarbonato bisfenol A dopadas con los cromóforos AIT-SIL y ATT-SIL

3.2.8.1. Estudio de las Propiedades Ópticas Lineales

En general, un estudio previo de los espectros de absorción de las películas poliméricas preparadas permite obtener información sobre la cantidad de cromóforo incorporada en la matriz polimérica y permite detectar la presencia de agregados mediante el análisis de la forma de las bandas, un hecho que tiene gran influencia (negativa) en el grado de orientación polar que puede alcanzarse en el polímero.

En la **Figura 22** se muestran los espectros de absorción de las láminas de policarbonato dopadas con los cromóforos de **ATT-SIL** a distintas concentraciones. Tal y como se observa, todas tienen un contenido de cromóforo suficiente para poder realizar un estudio de sus propiedades ópticas no lineales. Así pues, se escogieron las láminas de menor y mayor contenido de cromóforo (**ATT-SIL(a)** y **ATT-SIL(b)**) para realizar dicho estudio. Se muestran los espectros de uno de ellos (**ATT-SIL**), ya que la discusión cualitativa en ambos casos es semejante.

⁴⁵ a) Dalton, L.R. *Adv. Polym. Sci.*, **2002**, 158, 1-86

b) Jiang, P.; McFarland, M.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13778-13786

c) Wang, T.; Keddie, J.L. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 147-148, 319-332

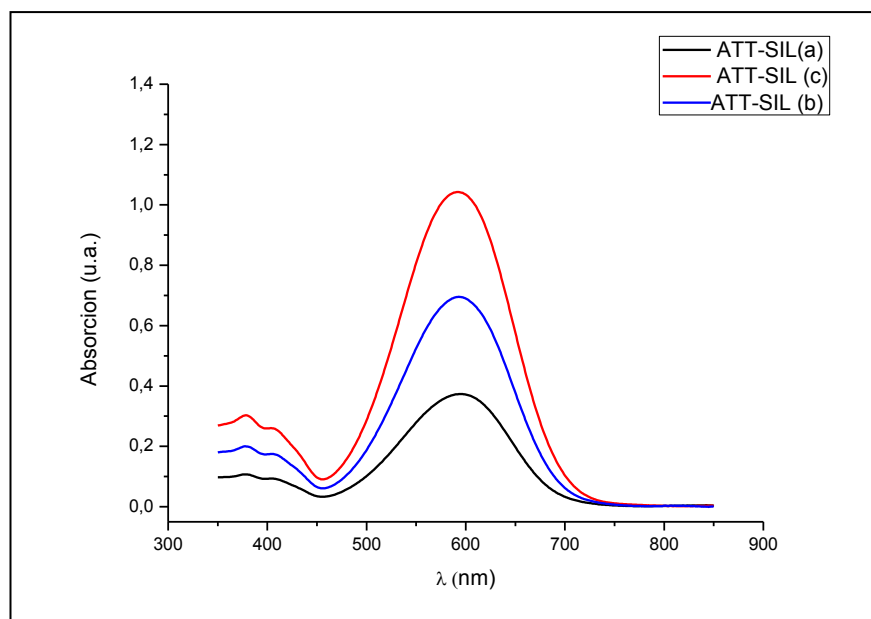


Figura 22. Espectros de absorción de las películas ATT-SIL a distintas concentraciones de cromóforo. Los valores de absorción se han escalado a un espesor de 1 μm

En la **Figura 23** se muestran los espectros que presenta el cromóforo **ATT-SIL** en disolución con DCM, en comparación con el espectro resultante del análisis de la películas de **ATT-SIL(c)**.

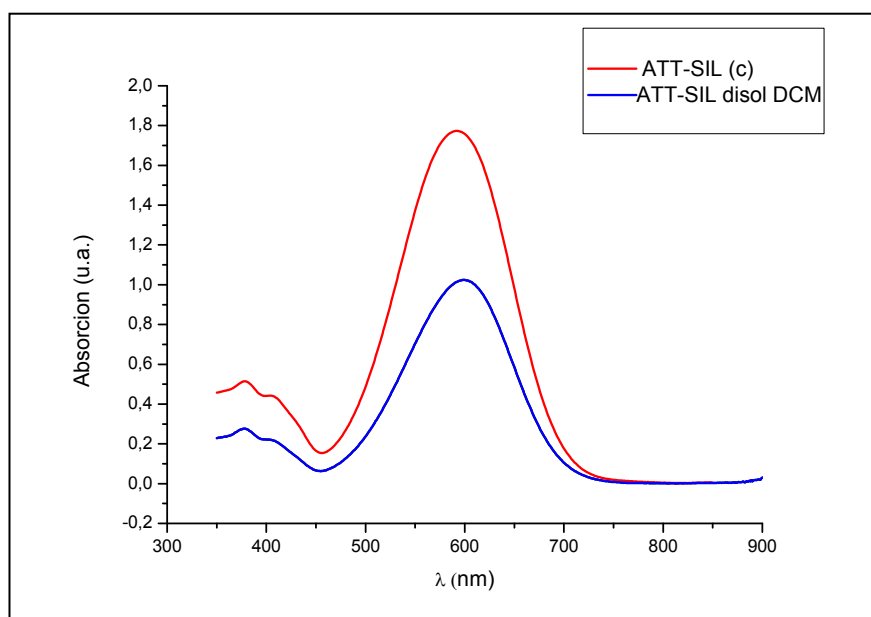


Figura 23. Espectros de absorción de ATT-SIL en disolución y de la película ATT-SIL(c)

El ensanchamiento y desplazamiento de las bandas de absorción de los cromóforos, cuando están dispersos en una matriz polimérica, respecto a las que tienen en disolución se puede asociar a diversos factores. Por una parte, estarían los efectos de ensanchamiento inhomogéneo debido a los distintos entornos que ven los cromóforos^[46]. Cuando se tienen cromóforos con un elevado momento dipolar, la posición de la banda de absorción también depende de la polaridad de la matriz^[47]. Por otra parte, las interacciones entre los cromóforos pueden manifestarse en la formación de agregados que dan lugar a cambios en el espectro, en forma de picos adicionales a menores o mayores longitudes de onda (dependiendo de la naturaleza del agregado) respecto al máximo de absorción de los cromóforos aislados^[48].

Por otro lado, los polímeros con cromóforos dispersos sometidos a procesos de orientación con un campo eléctrico presentan anisotropía óptica. Esta anisotropía se pone de manifiesto en los distintos valores de los índices de refracción para distintas polarizaciones de la luz que inciden en la película, n_o y n_e .

A la hora de calcular los coeficientes no lineales de las películas poliméricas es necesario determinar los valores de los índices de refracción (n_o y n_e). Además, estos valores van a aportar una medida directa de la anisotropía óptica de las películas.

En la **Tabla 9** se recogen los valores de los índices de refracción n_o y n_e medidos a 1306 nm antes del poling, de las películas **AIT-SIL(a)**, **AIT-SIL(c)**, **ATT-SIL(a)** y **ATT-SIL(c)**.

Muestra	Contenido en cromóforo (% peso)	Espesor ^a	n_o	n_e	$\Delta n=(n_e-n_o)$
AIT-SIL(a)	4	1,7	1,564	1,550	-0,014
AIT-SIL(c)	12	1,8	1,579	1,567	-0,012
ATT-SIL(a)	4	1,6	1,571	1,558	-0,013
ATT-SIL(c)	12	1,7	1,585	1,572	-0,013
^a En μm .					

Como se puede observar, las muestras preparadas, presentan una ligera anisotropía ($n_o > n_e$), que indica una disposición preferente de los dipolos moleculares

⁴⁶ a) Leontidis, E.; Suter, U. W.; Schuetz, M.; Luethi, H. P.; Renn, A.; Wild, U.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7493-7507

b) Le, D. A. C.; Ricci, V.; Pliska, T.; Canva, M.; Stegeman, G.I.; Chan, K. P.; Twieg, T. *Appl. Opt.*, **2000**, 39, 947-953

⁴⁷ Xiong, Y.; Tang, H.; Zhang, J.; Wang, Z. Y.; Campo, J.; Wenseleers, W.; Goovaerts, E. *Chem. Mater.*, **2008**, 13, 1665-1668

⁴⁸ Cariati, E.; Ugo, R.; Cariati, F.; Roberto, D.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1665-1668

en el plano de la película. Se puede comprobar, que un aumento de la concentración del cromóforo en cada una de las series se traduce en un aumento del índice de refracción debido al efecto de la absorción. Esta anisotropía obtenida antes de someter a las láminas poliméricas a ningún tipo de tratamiento puede relacionarse directamente con la dinámica del proceso de preparación de las mismas.

3.2.8.2. Estudio de la Respuesta Óptica No Lineal de 2º Orden

Una vez estudiadas las propiedades ópticas de las láminas, se pasó a evaluar sus respuestas ópticas no lineales. Para ello fue necesario someterlas a un proceso de orientación polar mediante la aplicación de un campo eléctrico para determinar, posteriormente, el valor de los coeficientes no lineales d_{31} y d_{33} , a partir de medidas de generación de segundo armónico.

A. Proceso de Orientación Polar con Campo a Alta Temperatura (Descarga en Corona)

El proceso empleado para romper la centrosimetría de las películas consistió en aplicar un campo eléctrico a alta temperatura y después enfriar en presencia del mismo para conservar la orientación de los cromóforos. Concretamente se utilizó una descarga en corona, esto es, se aplicó un voltaje elevado (en torno a 5 kV) a una aguja que apunta a la superficie de la película y ésta a su vez se encuentra depositada sobre un vidrio recubierto de ITO que actúa como electrodo tierra. Este voltaje elevado entre los dos conductores (aguja y vidrio recubierto de ITO) produce la ionización del aire circundante y los iones positivos buscan la zona de menor potencial, como es la superficie de la película de polímero, y se sitúan en ella. Como consecuencia de este proceso se crea un campo eléctrico en dirección perpendicular a la película y los cromóforos pueden entonces orientarse debido a la tendencia que posee su momento dipolar a alinearse con el campo. Sin embargo, esto sólo es posible si la temperatura de la muestra es la adecuada para permitir la movilidad de los cromóforos, por lo que las muestras fueron calentadas a una temperatura, T_p (temperatura de poling), igual o superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) del policarbonato bisfenol A.

El seguimiento del proceso de orientación de los cromóforos en las láminas se llevó a cabo iluminando las películas poliméricas con luz láser de 1907 nm y midiendo simultáneamente la intensidad de segundo armónico generada ($I^{2\omega}$).

En las **Figuras 24 y 25** se ilustra el registro de los procesos de orientación polar a alta temperatura, correspondientes a las películas de policarbonato que contienen a los cromóforos **AIT-SIL(a)** y **ATT-Sil(c)**. Puede verse que la intensidad de segundo armónico generado es claramente mayor en la segunda, como corresponde a la mayor eficiencia molecular del cromóforo y a la mayor concentración del mismo.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En estos se observa la evolución de la señal del segundo armónico generada por las películas [intensidad de luz detectada a 2ω ($\lambda = 953$ nm)] y se muestran, simultáneamente, el perfil de calentamiento al que fueron sometidas, así como los instantes en que se conecta y desconecta el alto voltaje que induce la descarga en corona sobre las muestras.

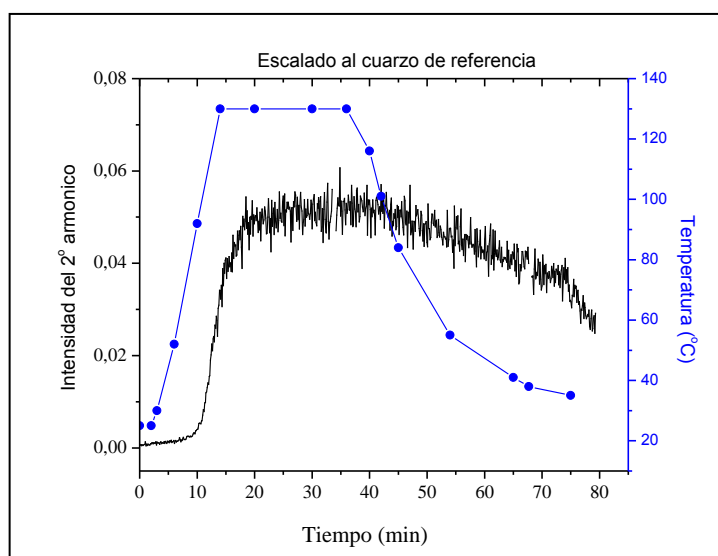


Figura 24. Seguimiento *in-situ* de la intensidad del segundo armónico generado durante el proceso de orientación polar a alta temperatura de la película AIT-SIL(a)

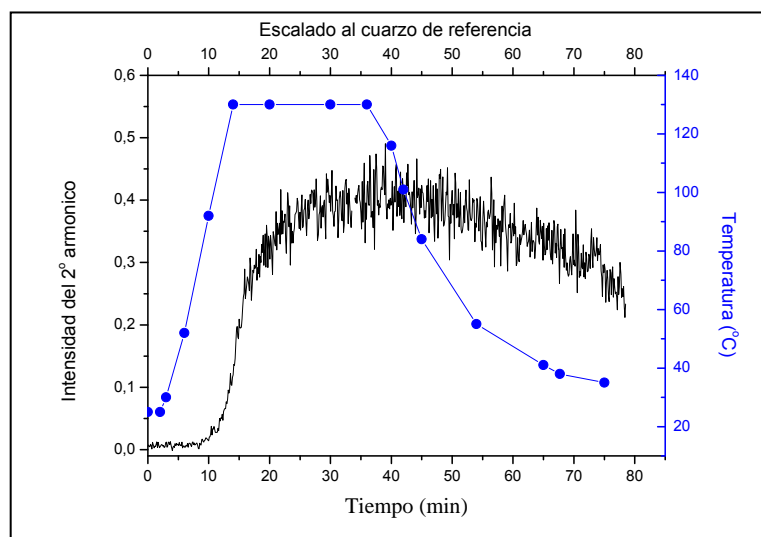


Figura 25. Seguimiento *in-situ* de la intensidad del segundo armónico generado durante el proceso de orientación polar a alta temperatura de la película ATT-SIL(c)

Tal y como se muestra en las **Figuras 24 y 25**, el proceso de enfriamiento es lento y se realiza con el campo eléctrico aplicado con el fin de evitar la relajación de la

orientación de los dipolos conseguida a altas temperaturas^[49]. Asimismo, se muestra la caída de la señal de segundo armónico al quitar el campo eléctrico que está relacionada con la neutralización de las cargas depositadas sobre la superficie de la lámina en el proceso de orientación térmico y con diversos procesos de relajación^[50].

En ambos procesos de orientación se aplicó la descarga en corona de 5 kV mientras se calentaron las muestras progresivamente desde la temperatura de ambiente hasta alcanzar los 130 °C (T_p). Seguidamente se mantuvo la descarga durante 25 minutos, como mínimo, a esa misma temperatura, y se dejó que las películas alcanzaran de nuevo la temperatura ambiente en presencia de campo eléctrico.

Tras el proceso de orientación polar se midió la absorción óptica de las películas, así como los índices de refracción. En todos los casos se observó una disminución del valor de n_o y un aumento de n_e , lo que pone de manifiesto el cambio de la disposición de los cromóforos en la matriz polimérica. Por ejemplo, en el caso de **AIT-SIL(c)**, en el que inicialmente se tenía una anisotropía de -0.12, después del poling alcanza un valor de +0.01.

La **Figura 26** muestra la diferencia en el valor de absorción que se da en las películas antes y después del proceso de orientación.

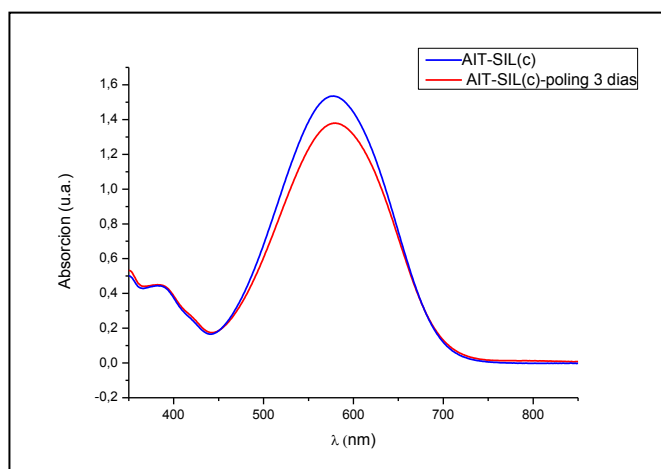


Figura 26. Espectro de absorción de la película AIT-SIL (c) antes y después del proceso de orientación

Dada la nueva disposición de los cromóforos, se produce un descenso en la absorción de la película sometida al poling.

⁴⁹ Williams, D. J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press Ed., Orlando, **1987**

⁵⁰ a) Hampsch, H. L.; Torkelson, J. M.; Bethke, S. J.; Grubb, S. G. *Appl. Phys.*, **1990**, 67, 1037-1041

b) Wang, H.; Jarnagin, R. C.; Samulski, E. T. *Macromolecules*, **1994**, 27, 4705-4713

c) Weyrauch, T. *Relaxation Phenomena Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Gasses*, Springer Ed., Berlin, **2003**

B. Generación del Segundo Armónico

Una vez orientadas las películas se pasó a la caracterización de su respuesta óptica no lineal mediante la determinación de los valores de los coeficientes no lineales d_{13} y d_{33} . Para ello se midió la señal del segundo armónico generada por las mismas para dos polarizaciones ortogonales de la luz de excitación (1907 nm): P^ω (polarización de la luz incidente paralela al plano de incidencia) y S^ω (polarización de la luz incidente perpendicular al plano de incidencia) a diferentes ángulos de incidencia. Estas medidas dan lugar a las curvas denominadas franjas de Maker de la **Figura 27**, donde a modo de ejemplo se muestran los registros correspondientes a la película **AIT-SIL(c)**.

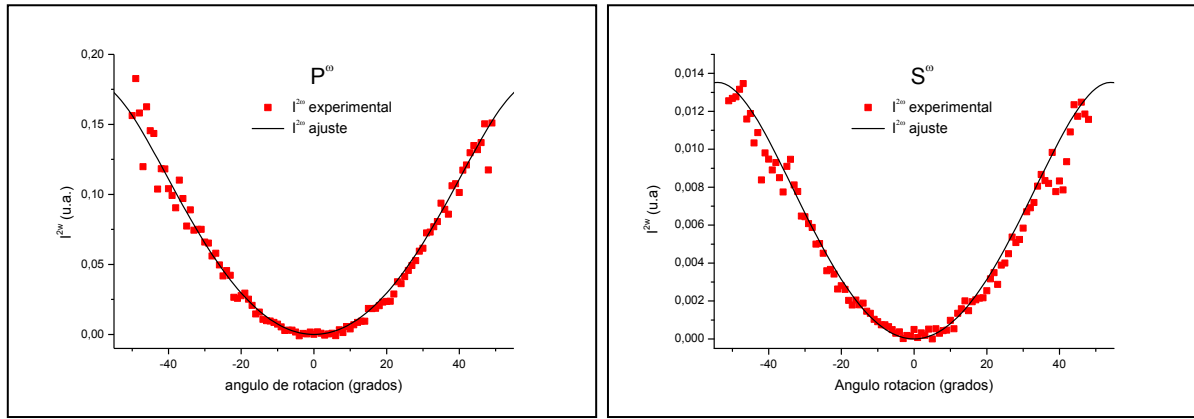


Figura 27. Franjas de Maker de la película polimérica dopada con el cromóforo AIT-SIL(c)

Por otro lado, la **Ecuación (16)**, obtenida a partir del modelo desarrollado por Jerphagon y Kurtz^[51], relaciona la intensidad del segundo armónico a la salida del material con los coeficientes no lineales y el ajuste de la misma a las curvas experimentales permite obtener los coeficientes no lineales d_{13} y d_{33} . El coeficiente d_{13} se obtiene del ajuste de la ecuación a la curva medida con la polarización S^ω , mientras que el segundo d_{33} se obtiene del ajuste de la curva medida con polarización P^ω , que depende de los dos coeficientes.

$$I^{2\omega} = \left\{ \frac{8pc}{[(n^\omega)^2 - (n^{2\omega})^2]^2} \right\} d^2 p^2(\theta) |E'_\omega|^4 t''_\omega T''_{2\omega} \sin^2 \psi \quad (16)$$

donde, t''_ω es el coeficiente de transmisión aire/muestra de la onda incidente, $T''_{2\omega}$ el factor de transmisión muestra/aire de la luz armónica, d los coeficientes no lineales, $p(\theta)$ el factor de proyección, propio de la configuración medida, n_ω y $n_{2\omega}$ los índices de refracción de la onda fundamental y armónica, respectivamente, E'_ω la amplitud de la onda fundamental, ψ la función que depende de la distancia recorrida por la luz en el

⁵¹ Jerphagon, J.; Kurtz, S. K. *J. Appl. Phys.*, **1970**, 41, 1667-1681

medio (L) y c la velocidad de la luz (3×10^8 m/s). El uso de esta expresión implica que la birrefringencia y la dispersión del material no son apreciables.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la **Tabla 10**, en la que el contenido en cromóforo se expresa como densidad N . Los valores se mantienen esencialmente estables en los tres días que se han medido.

Muestra	Densidad N^a	$\mu\beta^b$	d_{31}^c	d_{33}^c
AIT-SIL(a)	$0,48 \times 10^{20}$	1100	0,9	2,8
AIT-SIL(c)	$1,45 \times 10^{20}$	1100	2,3	6,8
ATT-SIL(a)	$0,49 \times 10^{20}$	2500	1,1	3,3
ATT-SIL(c)	$1,48 \times 10^{20}$	2500	2,8	8,7

^a Moléculas de cromóforo·cm⁻³. ^b En 10⁻⁴⁸ esu. ^c En pm·V⁻¹. Los coeficientes d_{31} y d_{33} han sido calculados a partir de las franjas de Maker medidas 2, 22, 44 horas tras el poling.

Tabla 10. Coeficientes no lineales para las películas

De los datos obtenidos, puede observarse que cuanto mayor es la cantidad de cromóforo, mayor es la respuesta óptica no lineal. Asimismo, un aumento de la cantidad de cromóforo disperso en el policarbonato da lugar a un aumento de la actividad óptica no lineal de segundo orden. La respuesta macroscópica no se mantiene exactamente proporcional a la concentración del cromóforo (lo que implicaría un cociente 3 entre los valores de las películas (c)/(a)) lo que puede indicar una orientación de los mismos en la matriz polimérica algo menos eficiente.

El cociente d_{33}/d_{31} obtenido es cercano a 3 como se espera de un sistema de dipolos orientados en condiciones de bajo campo en una matriz polimérica.

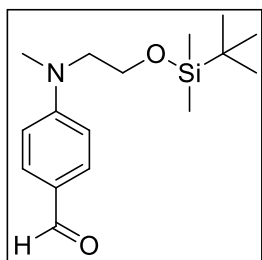
En cuanto a la estabilidad del orden polar inducido, se observó que la señal de segundo armónico, generada por las películas tras el poling, se mantenía esencialmente constante durante los dos días siguientes al proceso de orientación.

Se observa, que las películas dopadas con el cromóforo **ATT-SIL**, presentan una actividad óptica no lineal, ligeramente superior que la observada en las películas con el cromóforo **AIT-SIL**. Este resultando indica que la mejor respuesta a nivel molecular del cromóforo se mantiene al incorporarlo a la matriz polimérica, siendo más favorable el espaciador tiofeno frente a la isoforona.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis de sistemas D- π -A

5-(4-((2-((*tert*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)benziliden)-1,3-dietil-2-tioxodihidropirimidina-4,6 (1H, 5H)-diona (AT-SIL)



A una disolución de 1,528 g (10,14 mmol) de cloruro de *tert*-butildimetilsilil (TBDMS-Cl) y 0,124 g (10,24 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP) en dimetilformamida seca (DMF) se añaden 16 ml (114,58 mmol) de trietilamina bajo atmósfera de argón. Tras esperar diez minutos se añaden 1,625 g (9,22 mmol) de 4-((2-hidroxietil)(metil)amino)benzaldehído disuelto en 25 ml de THF seco. La mezcla de reacción se deja a temperatura ambiente en ausencia de luz durante una hora.

Se evapora la DMF, se añaden 40 ml de cloruro amónico y se lava con éter (3x50 ml), se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente.

La purificación se lleva a cabo por cromatografía de columna (silicagel 40-60 μ m) usando como eluyente hexano-acetato de etilo (8:2). Se obtienen 2,110 g (7,19 mmol) de un aceite rojo oscuro (Rdto: 80%). Peso molecular (g/mol): 293,05.

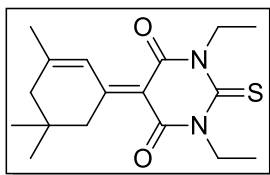
I.R. (Nujol) cm^{-1} : 835 y 1114 (Si-H), 1683 (C=O).

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,00 (s, 6H), 0,86 (s, 9H), 3,10 (s, 3H), 3,60 (t, $J=5,8$ Hz, 2H), 3,80 (t, $J=5,8$ Hz, 2H), 6,72 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,72 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 9,73 (s, 1H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : -5,5; 18,2; 25,8; 39,5; 54,5; 60,4; 111,0; 125,1; 132,0; 153,6; 190,2.

E.M. (HR-ESI $^+$) m/z 294,1883 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{Si}$: 294,1889).

Ácido 1,3-dietil-5-(3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-iliden)-2-tiobarbitúrico (IT)



A una disolución de 0,250 g (4,86 mmol) de acetato de amonio y 0,6 ml (10,50 mmol) de ácido acético en 30 ml de cloroformo, se añaden 4,000 g (20,00 mmol) de ácido 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico y 3,040 g (22,00 mmol) de isoforona. La mezcla se calienta a reflujo durante 48 h con un sistema de extracción de agua (Dean-Stark inverso), en atmósfera de argón y ausencia de luz, observándose un color marrón claro.

Se deja enfriar y se añade sobre 100 ml de agua. La fase orgánica se lava con agua (3x100 ml), se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente.

La purificación se lleva a cabo por cromatografía de columna (silicagel 40-60 μm) usando como eluyente hexano-acetato de etilo (9:1). Se obtienen 3,315 g (10,34 mmol) de un sólido amarillo (Rdto: 52%). Peso molecular (g/mol): 320,45.

P.Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 111

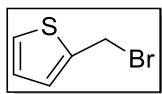
I.R. (Nujol) cm^{-1} : 1108 (C=S), 1686 (C=O).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,98 (s, 6H), 1,26 (dd, $J_1=6,9$ Hz, $J_2=5,0$ Hz, 6H), 2,03 (s, 3H), 2,14 (s, 2H), 2,98 (s, 2H), 4,45-4,51 (m, 4H), 7,96 (s, 1H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ : 12,5; 26,4; 28,3; 32,1; 43,4; 43,5; 43,6; 45,5; 113,0; 124,1; 160,5; 161,2; 162,0; 171,0; 178,4.

E.M. (HR-ESI $^{+}$) m/z 321,1624 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$ (Calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 321,1637).

2-bromometiltiofeno (1)



Una disolución de 2 ml (20,00 mmol) de 2-metiltiofeno en 150 ml tetracloruro de carbono anhidro, se calienta a reflujo en atmósfera de argón. Posteriormente se añaden 40 mg (0,17 mmol) de peróxido de benzoilo. Pasados 10 minutos se vuelven a añadir 40 mg (0,17 mmol) de peróxido de benzoilo y 3,560 g (20,00 mmol) de *N*-bromosuccinimida. Al cabo de una hora, se deja enfriar a temperatura ambiente.

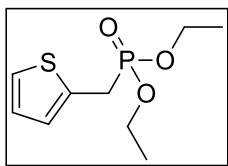
La mezcla de reacción se filtra para eliminar las posibles sales formadas. Se recuperan las aguas madres y se elimina el disolvente. El aceite obtenido se añade sobre 60 ml de éter y se lava con agua (3x60 ml), con bicarbonato sódico (1x60 ml) y con cloruro de sodio (1x60 ml). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente obteniendo 3,388 g (19,13 mmol) de un aceite amarillo (Rdto: 96%). Peso molecular (g/mol): 177,06.

I.R. (KBr) cm^{-1} : 696 (C-Br), 2959 (CH-Hal).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,76 (s, 2H), 6,94 (dd, $J_1=5,2$ Hz, $J_2=3,5$ Hz, 1H), 7,11-7,13 (m, 1H), 7,33 (dd, $J_1=5,2$ Hz, $J_2=1,2$ Hz, 1H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ : 26,7; 127,1; 128,1; 140,4.

Dietil(tiofen-2-metil)fosfonato (P)



A 2,2 ml (12,9 mmol) de trietilfosfito (previamente destilado a vacío), se añade 1 ml (12 mmol) de compuesto **(1)** en atmósfera de argón y ausencia de luz. La mezcla se calienta a 125 °C durante 14 horas en ausencia de luz.

La mezcla de reacción se destiló y se purificó por cromatografía de columna (silicagel 40-60 µm) usando como eluyente hexano-acetato (1:1). Se obtiene una masa de 2,092 g (8,93 mmol) de un aceite amarillento (Rdto: 76%). Peso molecular (g/mol): 234,25.

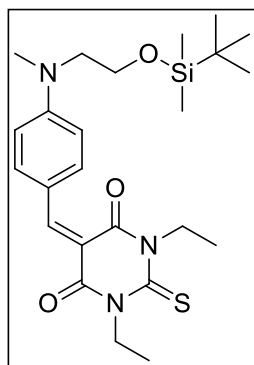
I.R. (KBr) cm^{-1} : 1250 (P=O).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ : 1,28 (t, $J=7,1$ Hz, 6H), 3,37 (d, $J=20,8$ Hz, 2H), 4,03-4,10 (m, 4H), 6,94-6,97 (m, 1H), 6,99-6,98 (m, 1H), 7,14-7,20 (m, 1H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ : 16,3 (d, $J=6,0$ Hz); 27,9 (d, $J=143,8$ Hz); 62,3 (d, $J=6,8$ Hz); 124,6 (d, $J=4,1$ Hz); 126,9 (d, $J=3,1$ Hz); 127,3 (d, $J=8,5$ Hz); 132,4 (d, $J=10,1$ Hz).

E.M. (HR-ESI $^+$) m/z 257,0388 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NaN}_2\text{O}_3\text{PS}$: 257,0371).

5-(4-((2-*terc*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)benziliden)-1,3-dietil-2-tioxodihidropirimidina-4,6(1H,5H)-diona. (AT-SIL)



Se disuelven 100,13 mg (0,5 mmol) de ácido 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico en 5 ml de etanol absoluto, en atmósfera inerte, ausencia de luz y calentando a 80°C. A esa mezcla se le añaden 146 mg (0,5 mmol) del producto **(ALD-SIL1)** disueltos en 4 ml de etanol. Se mantiene en estas condiciones durante 1 hora y 15 minutos.

La disolución resultante se filtra obteniendo 232,8 mg (0,4893 mmol) de un sólido rojo (Rdto: 98%). Peso molecular (g/mol): 475,72.

P.Fusión (°C): 151

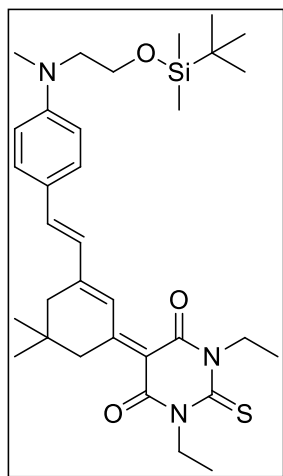
I.R. (Nujol) cm^{-1} : 820 (Si-(CH₃)₂), 1653 (C=O).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ : 0,00 (s, 6H), 0,86 (s, 9H), 1,29-1,34 (m, 6H), 3,19 (s, 3H), 3,64 (t, *J*= 5,6 Hz, 2H), 3,84 (t, *J*= 5,6 Hz, 2H), 4,55-4,62 (m, 4H), 6,74 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 8,41-8,42 (t, *J*= 8,8 Hz, 3H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ : -5,5; 12,4; 12,5; 18,1; 25,8; 39,8; 43,4; 43,9; 54,7; 60,5; 110,4; 111,4; 121,8; 139,9; 154,2; 159,6; 162,2; 178,8.

E.M. (HR-ESI⁺) *m/z* 476,2401 [M+H]⁺ (Calculado para C₂₄H₃₈N₃O₃SSi: 476,2403).

(E)-5-(3-(4-((2-((*terc*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)estiril)-5,5-dimetilciclohex-2-en-1-iliden)-1,3-dietil-2-tioxodihidropirimidina-4,6(1H,5H)-diona (AIT-SIL)



A una una disolución que contiene 8 ml de acetonitrilo (ACN) seco y 586,95 mg (2 mmol) de **(ALD-SIL1)**, se le añaden 0,1975 ml (2 mmol) de piperidina. Al cabo de 15 minutos, se añaden 640,9 mg (2 mmol) del aceptor **(IT)**. Tras añadir este último, se calienta a refluxo a 70 °C durante 1 hora. A los 10 minutos de añadir **(IT)** la disolución comienza a oscurecer hasta evolucionar a un azul oscuro.

A continuación se deja enfriar y se evapora el disolvente. El sólido obtenido se disuelve en 200 ml de diclorometano y se lava con H₂O-HCl (9:1) (2x70 ml) y posteriormente se vuelve a lavar con H₂O (2x70 ml). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente.

La purificación se lleva a cabo por cromatografía de columna (silicagel 40-60 µm) usando como eluyente hexano-acetato (1:0,1). Se obtienen 0,280 g (0,470 mmol) de un sólido azul oscuro (Rdto: 24%). Peso Molecular (g/mol): 595,33.

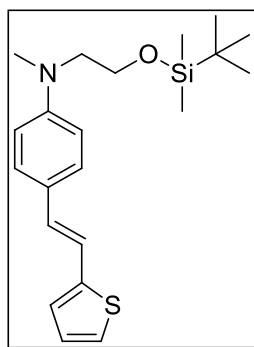
P.Fusión (°C): 76

I.R. (KBr) cm⁻¹: 861 (Si-(CH₃)₂), 1180 (C=S), 1657 (C=O).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 0,02 (s, 6H), 0,87 (s, 9H), 1,07 (s, 6H), 1,28-1,35 (t, 6H), 2,46 (s, 2H), 3,11 (s, 2H), 3,13 (s, 3H), 3,55 (t, 2H), 3,87 (t, 2H), 4,47-4,60 (m, 4H), 6,95-7,10 (m, 4H), 7,48 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 8,39 (s, 1H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ: -5,5; 12,6; 25,8; 28,6; 31,9; 39,1; 43,6; 43,6; 43,6; 44,8; 60,1; 129,5; 172,2; 173,9; 174,2; 177,5; 178,9; 179,9.

E.M. (HR-ESI⁺) *m/z* 596,3342 [M+H]⁺ (Calculado para C₃₃H₅₀N₃O₃SSi: 596,3342).

(E)-N-(2-((*tert*-butildimetilsilil)oxi)etil)-N-metil-4-(2-(tiofen-2-il)vinil)anilina (2)

Se dispersan 136 mg (3,4 mmol) de hidruro de sodio (al 60%) en 4 ml de dimetoxietano anhidro (DME) previamente destilado. La adición de reactivos se lleva a cabo a 0°C, en ausencia de luz y en atmósfera de argón. Se añaden 520 mg (2,22 mmol) del fosfonato del tiofeno (**P**) disuelto en 5 ml de DME. Al cabo de 5 minutos, se añaden 500 mg (1,7 mmol) del aldehído (**ALD-SIL1**) disueltos en 4 ml de DME. Se añaden 3 ml más de DME. Se deja remontar a temperatura ambiente desde la adición del último reactivo y se deja durante 24 horas.

A la mezcla de reacción se le añaden 20 g de hielo y se deja agitar durante 5 min. Se lava con diclorometano (3x150 ml). La fase orgánica se lava con agua (3x100 ml), se seca con sulfato de magnesio y se evapora el disolvente.

La purificación se lleva a cabo por cromatografía de columna (silicagel 40-60 µm). Para separar nuestro compuesto, se emplea como eluyente una relación diclorometano-hexano (1-1,2). Se obtienen 364,7 mg (0,97 mmol) de un sólido amarillo (Rdto: 44%). Peso molecular (g/mol): 373,63.

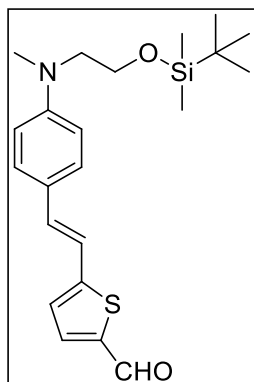
P.Fusión (°C): 73

I.R. (Nujol) cm⁻¹: 1100 (C-O); 2980 (C-H);

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 0,02 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 3,03 (s, 3H), 3,49 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 3,79 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 6,86 (d, *J*=16 Hz, 1H), 6,97 (m, 2H), 7,04 (d, *J*=16 Hz, 1H), 7,11 (d, *J*=4,4 Hz, 1H), 7,35 (d, *J*=8,8 Hz, 2H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ: -5,4; 18,3; 25,9; 39,2; 54,8; 60,5; 111,9; 117,3; 122,9; 124,4; 124,9; 127,4; 127,5; 128,7; 144,0; 148,8.

E.M. (HR-ESI⁺) *m/z* 374,1977 [M+H]⁺ (Calculado para C₂₁H₃₂NOSSi: 374,1974).

(E)-5-(4-((2-((*terc*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)estiril)tiofen-2-carboaldehído (ALD-SIL2)

Se disuelven 250 mg (0,669 mmol) del producto **(2)** en 10 ml de THF anhidro previamente destilado. La reacción se lleva a cabo en un cooler a una temperatura de -78°C , en atmósfera de argón. Se añaden muy pausadamente 0,70 ml (1,184 mmol) de N-butillitio. Tras una hora, se añaden 0,157 ml (2,027 mmol) de DMF (dimetilformamida). Se deja la reacción a -78°C y en ausencia de luz, durante 2 horas. Tras este tiempo, se remonta la temperatura a 0°C y se para la reacción con agua. Se deja remontar a temperatura ambiente.

Se añade cloruro de amonio y agua, y se lava la fase acuosa con diclorometano (3x150 ml). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente.

La purificación se lleva a cabo por cromatografía de columna (silicagel 40-60 μm) usando como eluyente hexano-diclorometano (2:1), para recuperar el producto de partida, y después se cambia el eluyente a hexano-diclorometano (1-1,2) para obtener el producto deseado. Se obtienen en total (suma de las dos reacciones) 241,15 mg (0,6 mmol) de un sólido (ligeramente aceitoso) rojo. (Rdto: 89%). Peso molecular (g/mol): 401,64.

P.Fusión ($^{\circ}\text{C}$): 84

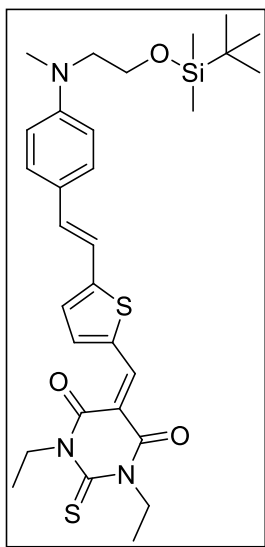
I.R. (Nujol) cm^{-1} : 1256 (C-O), 1662 (C=O).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) mezcla *E/Z* δ : 0,02 (s, 6H), 0,03 (s, 6H), 0,88 (s, 9H), 0,88 (s, 9H), 3,03 (s, 3H), 3,04 (s, 3H), 3,40-3,55 (m, 4H), 3,70-3,81 (m, 4H), 6,48 (d, $J=12$ Hz, 1H), 6,63-6,68 (m, 2H), 6,68 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,00 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7,04 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7,07-7,09 (m, 2H), 7,13 (d, $J=12$ Hz, 1H), 7,24 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,37 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,55 (d, $J=4$ Hz, 1H), 7,62 (d, $J=4$ Hz, 1H), 9,82 (s, 1H), 9,79 (s, 1H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ : -5,4; 25,8; 39,3; 54,7; 60,4; 111,9; 124,9; 128,4; 129,9; 133,5; 137,5; 182,3.

E.M. (HR-ESI $^{+}$) m/z 402,1942[M+H] $^{+}$ (Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{SSi}$: 402,1923).

(E)-5-((5-(4-((2-((*tert*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)estiril)tiofen-2-il)metilen)-1,3-dimetil-2-tioxodihidropirimidina-4,6(1H,5H)-diona.(ATT-SIL)



Se disuelven 50 mg (0,250 mmol) de ácido 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico en 6 ml de etanol absoluto. Se añaden 100 mg (0,250 mmol) del compuesto **(ALD-SIL2)** disueltos en 12 ml de etanol. La mezcla de reacción se calienta a 70 °C durante 2 horas en atmósfera de argón y ausencia de luz.

La mezcla de reacción se deja enfriar y se filtra a vacío lavando con etanol frío. Se obtiene un total de 0,120 g (0,205 mmol) de un sólido azul grisáceo (Rdto: 82%). Peso molecular (g/mol): 583,88.

P.Fusión (°C): 140 (descompone)

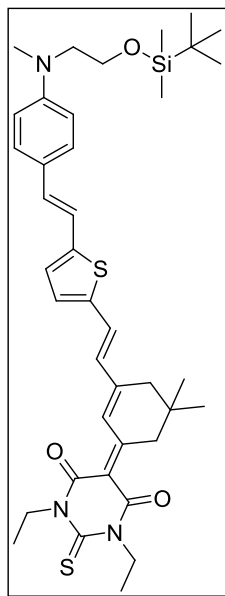
I.R. (Nujol) cm^{-1} : 1266 (C-O), 1382 (C=S), 1652 (C=O).

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,02 (s, 6H), 0,87 (s, 9H), 1,32 (t, $J=7,2$ Hz, 3H), 1,36 (t, $J=7,2$ Hz, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,54 (t, $J=5,6$ Hz, 2H), 3,87 (t, $J=5,6$ Hz, 2H), 4,58 (c, $J=6,8$ Hz, 2H), 4,63 (c, $J=6,8$ Hz, 2H), 7,00-7,10 (m, 2H), 7,13 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7,23 (d, $J=4,4$ Hz, 1H), 7,37 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7,49 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,78 (d, $J=4,4$ Hz, 1H), 8,61 (s, 1H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : -5,4; 12,4; 12,6; 25,8; 39,4; 43,1; 43,9; 54,7; 60,4; 112,2; 116,1; 126,1; 129,1; 136,1; 147,9; 148,8; 160,0; 161,3; 178,7.

E.M. (HR-ESI $^+$) m/z 584,2392 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2\text{Si}$: 584,2437).

5-(3-((E)-2-(5-((E)-4-((2-((*tert*-butildimetilsilil)oxi)etil)(metil)amino)estiril)tiofen-2-il)vinil)-5,5-dimetilciclohex-2-en-1-iliden)-1,3-dietil-2-tioxodihidropirimidina-4,6(1H,5H)-diona (ATIT-SIL)



A una una disolución que contiene 8 ml de acetonitrilo (ACN) seco y 150 mg (0,373 mmol) de **(ALD-SIL2)**, se le añaden 0,037 ml (0,373 mmol) de piperidina. Al cabo de 15 minutos, se añaden 119,68 mg no disueltos (0,373 mmol) del aceptor **(IT)**. Tras añadir este último, se calienta a refujo a 70 °C durante 1 hora. A los 10 minutos de añadir **(IT)** la disolución comienza a oscurecer hasta evolucionar a un azul oscuro.

A continuación se deja enfriar y se evapora el disolvente. El sólido obtenido se disuelve en 200 ml de diclorometano y se lava con H₂O-HCl (9:1) (2x70 ml) y posteriormente se vuelve a lavar con H₂O (2x70 ml). Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente.

La purificación se lleva a cabo por cromatografía de columna (silicagel 40-60 µm) usando como eluyente hexano-acetato (8:1). Parece que el producto deseado, descompone en sílice ya que conforme avanza la columna, se va formando un subproducto amarillento junto con ATIT-SIL. Se obtiene una masa de 0,018 g (0,025 mmol) de un sólido azul oscuro (Rdto: 6%). Peso molecular (g/mol): 704,07.

P.Fusión (°C): 97

I.R. (KBr) cm⁻¹: 1361 (C=S).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 0,02 (s, 6H), 0,07 (s, 9H), 1,05 (s, 6H), 1,25-1,35 (m, 6H), 2,44 (s, 2H), 3,08 (s, 3H), 3,09 (s, 2H), 3,52 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 3,83 (t, *J*=5,6 Hz, 2H), 4,50-4,60 (m, 4H), 6,87 (d, *J*=16 Hz, 2H), 6,92 (s, 1H), 6,93 (d, *J*=4,4 Hz, 1H), 7,02 (d, *J*=16 Hz, 2H), 7,06 (d, *J*=4,4 Hz, 1H), 7,15 (d, *J*=15,6 Hz, 1H), 7,39 (d, *J*=8,8 Hz, 2H), 8,38 (s, 1H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ: -5,40; 12,6; 18,2; 25,9; 28,6; 29,7; 31,8; 38,9; 43,6; 44,6; 60,0; 112,6; 124,1; 126,4; 128,0; 128,6; 129,4; 130,4; 131,0; 139,4; 140,1; 140,5; 156,8; 160,7; 161,1; 170,1; 178,1.

E.M. (HR-ESI⁺) *m/z* 704,3351 [M+H]⁺ (Calculado para C₃₉H₅₄N₃O₃S₂Si: 705,3374).

4.2. Preparación de láminas poliméricas

Las láminas delgadas de polímero^[52] presentadas en esta memoria se obtuvieron mediante la técnica de *spin coating*. Una disolución de cromóforo/polímero (policarbonato bisfenol A (PC, $M_w = 64000$ g/mol, $T_g = 150$ °C)) en cloroformo se filtra y se deposita mediante giro sobre un sustrato de vidrio recubierto con óxido de indio y estaño (ITO) (superficie de 2×2 cm²). El espesor y la calidad de las películas dependen de la concentración de la disolución y de la velocidad de evaporación del disolvente.

En la **Tabla 11** se indican las condiciones experimentales empleadas para la preparación de las láminas presentadas:

Muestra	Contenido en cromóforo (% peso)	Espesor ^a	Etapa 1 ^b	Etapa 2 ^b
AIT-SIL(a)	4	1,7	v: 12 a: 3 t: 30	v: 20 a: 3 t: 30
AIT-SIL(b)	8	1,6	v: 12 a: 3 t: 30	v: 20 a: 3 t: 30
AIT-SIL(c)	12	1,8	v: 12 a: 3 t: 30	v: 20 a: 3 t: 30
ATT-SIL(a)	4	1,6	v: 12 a: 3 t: 30	v: 20 a: 3 t: 30
ATT-SIL(b)	8	1,9	v: 12 a: 3 t: 30	v: 20 a: 3 t: 30
ATT-SIL(c)	12	1,7	v: 12 a: 3 t: 30	v: 20 a: 3 t: 30
^a En μm . ^b v: velocidad de giro, rpm. a: tiempo de aceleración, s. : tiempo de giro, s.				

Tabla 11. Condiciones experimentales

Antes de preparar las correspondientes láminas fue necesario limpiar los sustratos de vidrio (ITO) para obtener películas homogéneas y de buena calidad óptica. Esta **limpieza** consistió, en primer lugar, en frotar cada uno de los sustratos con agua y jabón y, en segundo lugar, en introducirlos en diferentes baños de ultrasonido:

- Baño con disolución jabonosa (20 minutos).
- Baño con agua destilada (20 minutos).
- Baño con alcohol (metanol) (20 minutos).

Posteriormente se secaron con aire comprimido y se sometieron a una irradiación UV en un fotorreactor de ozono. Con esta etapa se eliminó, mediante oxidación, cualquier resto orgánico (disolventes, grasas o determinados contaminantes debido a su exposición al aire) que pueda contener la superficie del sustrato.

⁵² Martínez de Baroja, N.; *Tesis doctoral*, **2012**, 183-85

El **espesor** de las láminas se midió con un perfilómetro (de contacto Veeco Dektak ST) que permite medir el relieve superficial de las muestras a lo largo de una línea recta de hasta 50 mm de longitud. En primer lugar, mediante un punzón se realizó un surco en la película que atraviesa la lámina llegando a la superficie del sustrato. Posteriormente, una aguja con punta de diamante de 2,5 mm de radio realizó un barrido sobre la superficie de la película. Las irregularidades de la superficie hacen que la aguja se desplace verticalmente y envíe una señal eléctrica a un transformador diferencial. Las señales eléctricas son registradas e interpretadas en un ordenador.

4.2.1. Medidas de los índices de refracción

Los índices de refracción se midieron mediante una técnica basada en el guiado de la luz a través de la película, utilizando un Metricon 2010 (equipo que incorpora un instrumento de acoplamiento por prisma de los modos guiados) **Figura 28**. La lámina polimérica, con un determinado espesor e índice de refracción, es irradiada con un haz de láser a diferentes ángulos de incidencia. Esta radiación al llegar a la superficie de la lámina se refleja totalmente excepto para ciertos valores del ángulo de incidencia (los denominados modos de propagación), en los que es guiada a través de la lámina. En estas circunstancias se cumple la condición de acoplamiento y el detector registra una caída grande en la intensidad de la luz que le llega.

Una vez que el equipo encuentra los modos de propagación éste calcula el índice de refracción y el espesor mediante un algoritmo^[53]. Con obtener el ángulo del primer modo y la separación angular entre dos modos es suficiente para determinar de forma unívoca ambos parámetros.

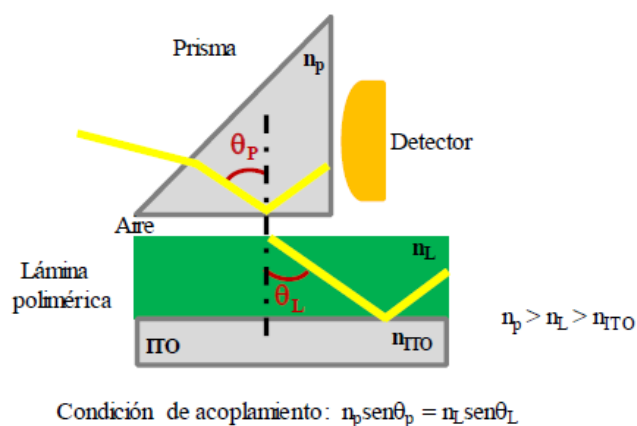


Figura 28. Esquema de un sistema experimental para la medida de los índices de refracción de una película polimérica

⁵³ Ulrich, R.; Torge, R. *Appl Opt*, **1973**, 12, 2901-2908

La luz que incide puede estar polarizada perpendicular o paralelamente al plano de incidencia. Dependiendo de esto se obtendrán unos ángulos, para los que tiene lugar el guiado de la luz, diferentes y, por tanto, unos índices de refracción determinados: índice ordinario, n_o (índice de refracción para la luz polarizada en dirección paralela al plano de la película) e índice extraordinario, n_e (índice de refracción para la luz polarizada en dirección perpendicular al plano de la película). En la **Figura 29** se muestran los índices de refracción ordinario y extraordinario para una película polimérica.

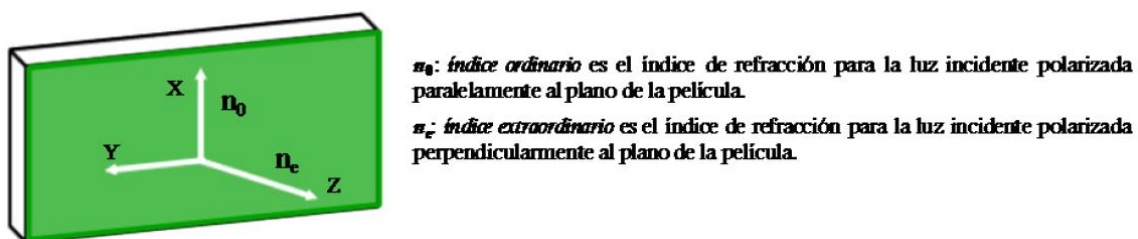


Figura 29. Definición de los índices de refracción ordinario y extraordinario en una película polimérica

4.2.2. Generación de Segundo Armónico en Películas Orientadas Mediante Descarga en Corona

Esta caracterización permite determinar los parámetros d_{13} y d_{33} midiendo la luz de segundo armónico que genera una lámina polimérica al irradiarla con un haz de láser intenso y aplicarle un campo eléctrico estático perpendicular al haz incidente.

En todos los casos las películas poliméricas fueron irradiadas con un láser Nd:YAG pulsado de la marca Quantel "YG780 Q-switched" que emite a una longitud de onda de 1064 nm con una duración de pulso de 8 ns y una energía máxima de 1 J/pulso.

En primer lugar, la luz de excitación entra a un espectrómetro (marca Sopra) y mediante dos prismas el 10% de la intensidad de la luz se dirige a una muestra de NPP (N-(4-nitrofenil)-L-prolinol), cuya señal de segundo armónico se utiliza como referencia para corregir fluctuaciones de la intensidad de la luz del láser. El resto de la luz se dirige a la lámina polimérica pasando por una lámina que permite controlar el ángulo al que se quiere incidir la lámina y por un polarizador que determina la polarización de la luz de excitación (P^ω : paralela al plano de incidencia y S^ω : perpendicular).

Posteriormente se centra la luz mediante una lente focalizadora en la lámina y la luz procedente de la lámina se detecta mediante un fotomultiplicador (Hamatsu R406), cuya señal es integrada y procesada.

Antes de realizar las correspondientes medidas fue necesario llevar a cabo un **proceso de orientación polar** con campo a alta temperatura para romper la centrosimetría de la lámina a estudiar. Este proceso consiste en orientar a los cromóforos que se encuentran en la lámina polimérica aplicando un campo eléctrico a alta temperatura y posteriormente mantener esta orientación a través de un proceso de enfriamiento en presencia de campo.

En todos los casos descritos en esta memoria se utilizó una descarga en corona, esto es, se aplicó un voltaje elevado (5000 V) a una aguja, de 1 mm de diámetro, que apunta hacia la película depositada sobre un vidrio recubierto de ITO que actúa como electrodo. La descarga entre la aguja y la película (distancia entre ellas fue de 1 cm) genera la ionización del aire circundante y los iones positivos producidos buscan una zona de menor potencial y llegan a la superficie de la película. Esto da lugar a un campo eléctrico en dirección perpendicular a la película y los cromóforos pueden orientarse debido a la tendencia que posee su momento dipolar a alinearse con el campo. Sin embargo, las moléculas polares de una lámina polimérica solo pueden alinearse si estas pueden moverse dentro de la matriz de polímero. Así que las muestras fueron calentadas a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz polimérica empleada. Este proceso se llevó a cabo en unos soportes de latón fijos y termorregulados.

Inicialmente fue aplicado a las muestras un campo eléctrico a temperatura ambiente mientras la señal de segundo armónico fue simultáneamente detectada (la radiación empleada fue de $1,9\ \mu\text{m}$ e incidió sobre la película con un ángulo de 45°). Al cabo de dos minutos las láminas fueron calentadas a una velocidad de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ con el campo eléctrico encendido y una vez se alcanzaron los $130\ ^\circ\text{C}$ las láminas se mantuvieron a esta temperatura durante 20 minutos. Seguidamente fueron enfriadas hasta alcanzar temperatura ambiente y fue desconectado el campo eléctrico.

Una vez orientadas las películas se llevó a cabo la determinación de los valores de los coeficientes no lineales d_{31} y d_{33} midiendo la señal de segundo armónico generada por las mismas para dos polarizaciones ortogonales de la luz de excitación ($1,9\ \mu\text{m}$), P^ω (polarización de la luz incidente paralela al plano de incidencia) y S^ω (polarización de la luz incidente perpendicular al plano de incidencia) a diferentes ángulos de incidencia. El coeficiente d_{31} se obtiene del ajuste de la ecuación a la curva medida con una

polarización S^ω , mientras que el segundo d_{33} se obtiene del ajuste de la curva medida con polarización P^ω , que depende de los dos coeficientes.

Estas medidas dieron lugar a las curvas denominadas franjas de Maker. El ajuste de la expresión desarrollada por Jerphagon y Kurtz^[54] que relaciona la intensidad de segundo armónico a la salida del material con los coeficientes no lineales a estas curvas permitieron obtener los coeficientes no lineales d_{31} y d_{33} . El coeficiente d_{31} se obtiene del ajuste de la ecuación a la curva medida con una polarización S^ω , mientras que el segundo d_{33} se obtiene del ajuste de la curva medida con polarización P^ω , que depende de los dos coeficientes.

⁵⁴ Jerphagnon, J.; Kurtz, S. K. *J. Appl. Phys.*, **1970**, *41*, 1667-1681

5. CONCLUSIONES

El trabajo realizado en esta memoria ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado nuevos sistemas D- π -A derivados de la anilina, funcionalizados con un grupo de silicio y que tienen como aceptor un derivado del ácido tiobarbitúrico.

Los comóforos preparados han sido caracterizados por las técnicas habituales:

- El estudio de las propiedades electroquímicas de los compuestos permite deducir que los procesos de oxidación y reducción están más favorecidos en los cromóforos con espaciador π -conjugado más largo.

- El estudio de las propiedades ópticas lineales muestra que al aumentar la longitud del espaciador aumenta la longitud de máxima absorción y se observa un solvatocromismo positivo para las moléculas **AT-SIL** y **AIT-SIL**, lo que indica que en el estado fundamental predomina la forma neutra. Sin embargo, en el caso de las moléculas **ATT-SIL** y **ATIT-SIL** se observa solvatocromismo negativo, lo que indica que en el estado fundamental predomina la forma zwitteriónica.

- El desplazamiento batocrómico observado al alargar la longitud del espaciador, es mayor en el caso del tiofeno que si se introduce un grupo espaciador de isoforona.

- El estudio de las propiedades ópticas no lineales muestran que: a) al alargar la molécula incorporando tanto la isoforona como el tiofeno mejora la respuesta no lineal de segundo orden. (330 \rightarrow 1900 \rightarrow 2520). El aumento de $\mu\beta$ es mayor en el caso del **ATT-SIL**, como se espera a la vista del espectro de absorción de esta molécula, que presenta un mayor desplazamiento batocrómico, respecto a **AIT-SIL**. b) Al introducir dos espaciadores en la molécula **ATIT-SIL**, la respuesta no lineal no mejora de forma apreciable respecto al **ATT-SIL**, observándose asimismo que la banda de absorción no se desplaza de forma significativa. c) En general, al introducir un átomo de silicio en las moléculas, las propiedades ópticas no lineales mejoran.

- Las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de las películas de policarbonato bisfenol A dopadas con los cromóforos **AIT-SIL** y **ATT-SIL** se realizaron mediante el análisis de la intensidad de segundo armónico generada tras ser sometidas a un proceso de orientación polar térmico y se ha evaluado su estabilidad con el tiempo. Las medidas realizadas a los dos días del poling muestran que la orientación polar se mantiene esencialmente estable. La actividad óptica no lineal de segundo orden obtenida en estas películas ha resultado ser superior en las dopadas con el

5. CONCLUSIONES

cromóforo que contiene tiofeno como espaciador, de acuerdo con los resultados obtenidos a nivel molecular.

6. ANEXOS

6.1. Instrumentación

Los puntos de fusión se han medido en un Gallenkamp.

Los espectros de IR se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 1600FT en suspensión de Nujol o KBr. Las vibraciones se expresan en número de ondas (cm^{-1}).

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han registrado en un Bruker AV-400, a 400MHz para ^1H -RMN y a 100 MHz para ^{13}C -RMN. Los desplazamientos químicos se expresan en ppm.

Los espectros de masas ESI^+ de baja resolución se registraron en un Esquire 3000⁺. Los espectros HRMS- ESI^+ se registraron en un Bruker MicroTOF-Q, usando formiato de sodio como referencia externa.

La purificación de los productos finales por cromatografía en columna se ha llevado a cabo empleando una bomba de media presión, modelo Buchi C-605 con controlador C-615 y columnas Buchi de diferentes diámetros.

Los espectros de absorción UV-Vis se han realizado en un espectrofotómetro UNICAM UV4. Los resultados se expresan en nm.

Los espectros de emisión se han realizado en un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS 50B. Los resultados se expresan en nm.

Los experimentos de Voltametría Cíclica (VC) se han llevado a cabo en un potenciostato μ -Autolab ECO-Chemie, utilizando como electrodo de trabajo uno de grafito, electrodo de referencia Ag/AgCl en KCl 3M y un electrodo de platino como contraelectrodo.

Las medidas de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden se han realizado con la técnica EFISH (generación de segundo armónico por inducción de un campo eléctrico) usando un láser que trabaja a 1907 nm. Las medidas se han realizado en diclorometano. Como norma general, para cada muestra se han medido 3 disoluciones de concentración comprendida entre $3 \times 10^{-3}\text{M}$ y $5 \times 10^{-4}\text{M}$. Los valores de $\mu\beta_0$ fueron deducidos utilizando el modelo a dos niveles:

$$\beta_0 = \beta \left[1 - 5 \left(\frac{\lambda_{m\acute{a}x}}{\lambda} \right)^2 + 4 \left(\frac{\lambda_{m\acute{a}x}}{\lambda} \right)^4 \right]$$

$\lambda_{m\acute{a}x}$ = Longitud de onda de máxima absorción del compuesto estudiado.

λ = Longitud de onda del láser (1907 nm).

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo TA Instruments TGA Q5000, utilizando cápsulas abiertas de platino: una de referencia y otra con 2-6 mg aproximadamente de muestra en polvo. Se trabajó en condiciones dinámicas con un programa de calentamiento a 10 °C/min, en atmósfera inerte (nitrógeno) desde 40 °C hasta 600 °C. A esta temperatura se cambió la atmósfera a oxidante y se continuó el calentamiento hasta 750 °C a la misma velocidad.

Las láminas delgadas de polímero presentadas en esta memoria se obtuvieron mediante la técnica de *spin coating*. K.L.M. Spin Coater.

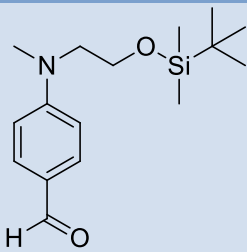
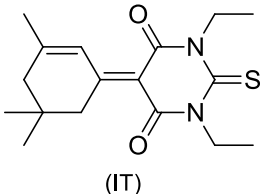
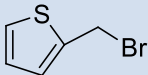
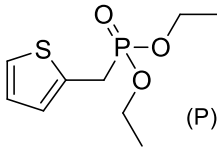
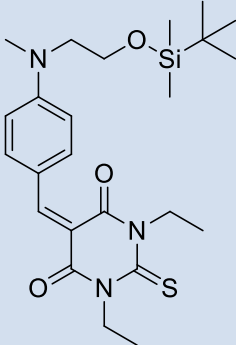
Los índices de refracción de las películas se midieron mediante una técnica basada en el guiado de la luz a través de la película, utilizando un Metricon 2010.

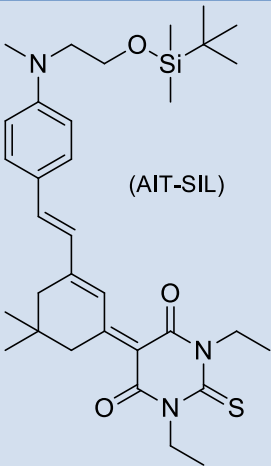
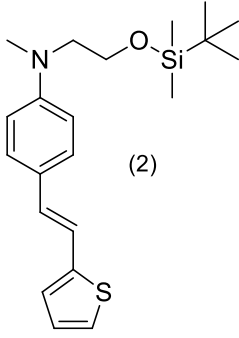
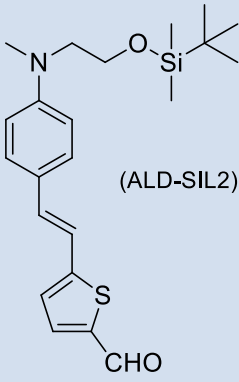
Los espectros de absorción UV-Vis de las películas poliméricas se han realizado en un espectrofotómetro CARY 5000 SCAN UV-vis NIR *espectrofotometer* VARIAN. Los resultados se expresan en nm.

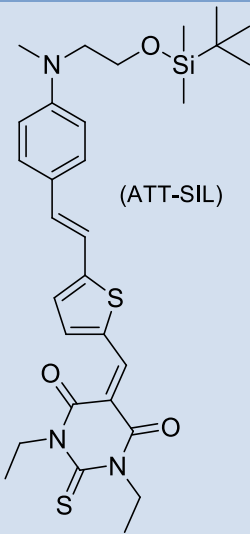
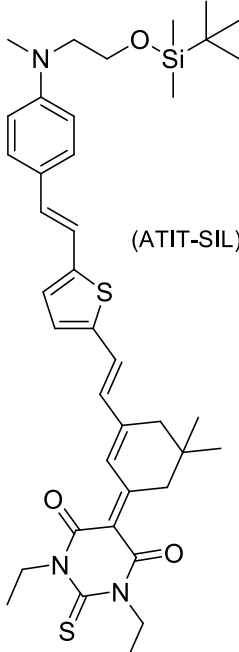
El espesor de las láminas se midió con un perfilómetro de contacto (Veeco Dektak 3ST).

Las películas poliméricas fueron irradiadas con un láser Nd:YAG pulsado de la marca Quantel “YG780 Q-switched” que emite a una longitud de onda de 1064 nm con una duración de pulso de 8 ns y una energía máxima de 1 J/pulso.

6.2. Colección de espectros

COMPUESTO	ESPECTROS	PÁGINA
 <p>(ALD-SIL1)</p>	<p>IR</p> <p>¹H-RMN</p> <p>¹³C-RMN (APT)</p> <p>E.M. (HR-ESI)</p>	<p>80</p> <p>80</p> <p>81</p> <p>81</p>
 <p>(IT)</p>	<p>IR</p> <p>¹H-RMN</p> <p>¹³C-RMN (APT)</p> <p>E.M. (HR-ESI)</p>	<p>82</p> <p>82</p> <p>83</p> <p>83</p>
 <p>(1)</p>	<p>IR</p> <p>¹H-RMN</p> <p>¹³C-RMN (APT)</p>	<p>84</p> <p>84</p> <p>85</p>
 <p>(P)</p>	<p>IR</p> <p>¹H-RMN</p> <p>¹³C-RMN (APT)</p> <p>E.M. (HR-ESI)</p>	<p>86</p> <p>86</p> <p>87</p> <p>87</p>
 <p>(AT-SIL)</p>	<p>IR</p> <p>¹H-RMN</p> <p>¹³C-RMN (APT)</p> <p>E.M. (HR-ESI)</p>	<p>88</p> <p>88</p> <p>89</p> <p>89</p>

COMPUESTO	ESPECTROS	PÁGINA
 (AIT-SIL)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN (APT) E.M. (HR-ESI)	90 90 91 91
 (2)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN (APT) E.M. (HR-ESI)	92 92 93 93
 (ALD-SIL2)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN (APT) E.M. (HR-ESI)	94 94 95 95

COMPUESTO	ESPECTROS	PÁGINA
 (ATT-SIL)	IR ¹H-RMN ¹³C-RMN (APT) E.M. (HR-ESI)	96 96 97 97
 (ATIT-SIL)	IR ¹H-RMN ¹³C-RMN (APT) E.M. (HR-ESI)	98 98 99 99

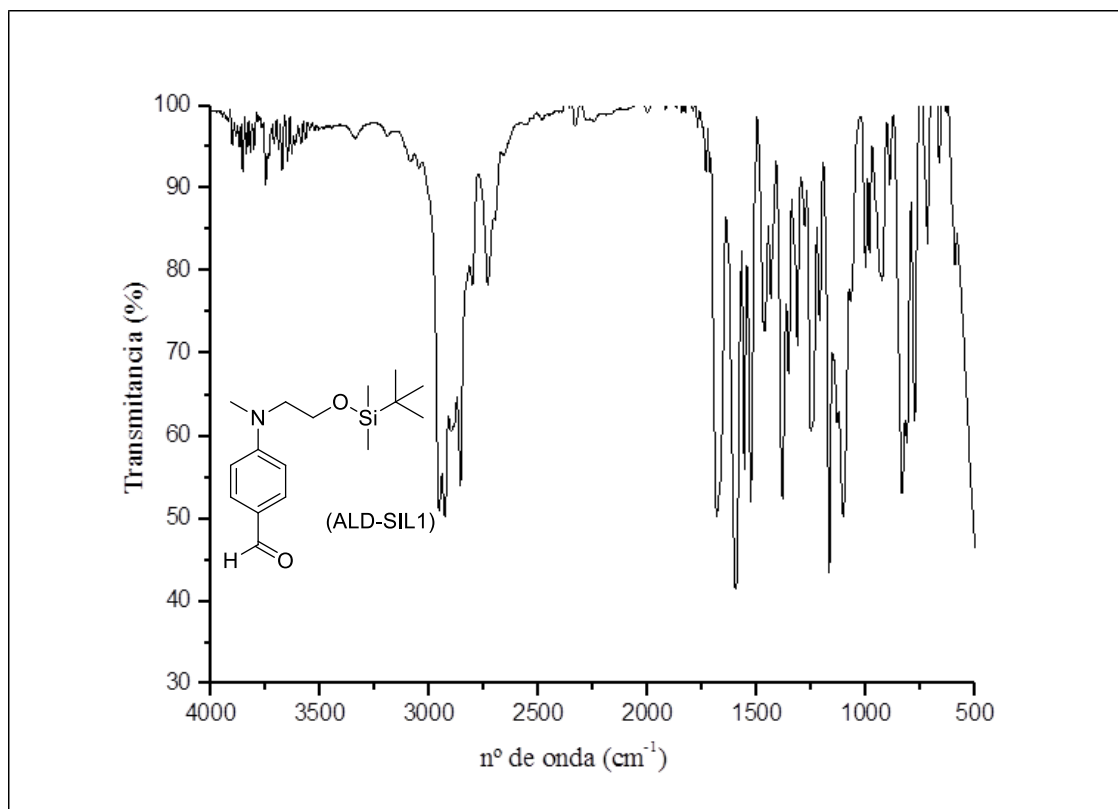


Figura 30. Espectro IR del compuesto (ALD-SIL1)

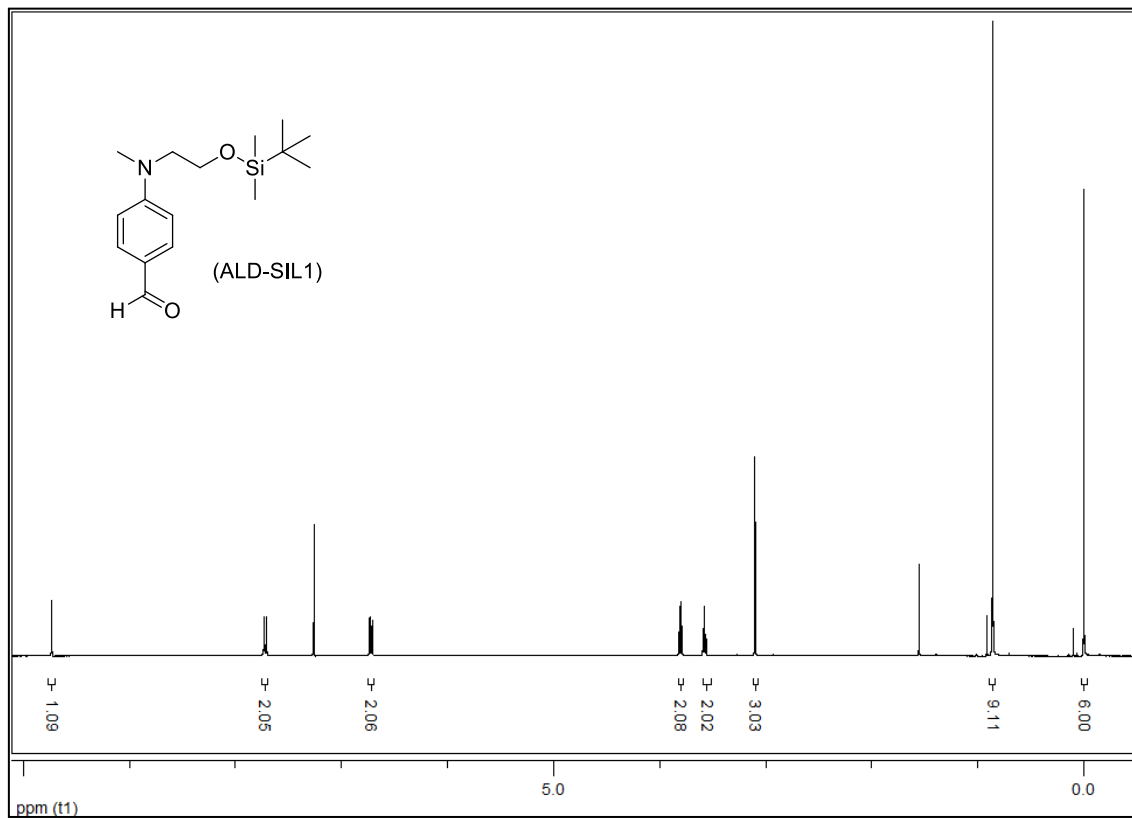


Figura 31. Espectro ¹H-RMN del compuesto (ALD-SIL1)

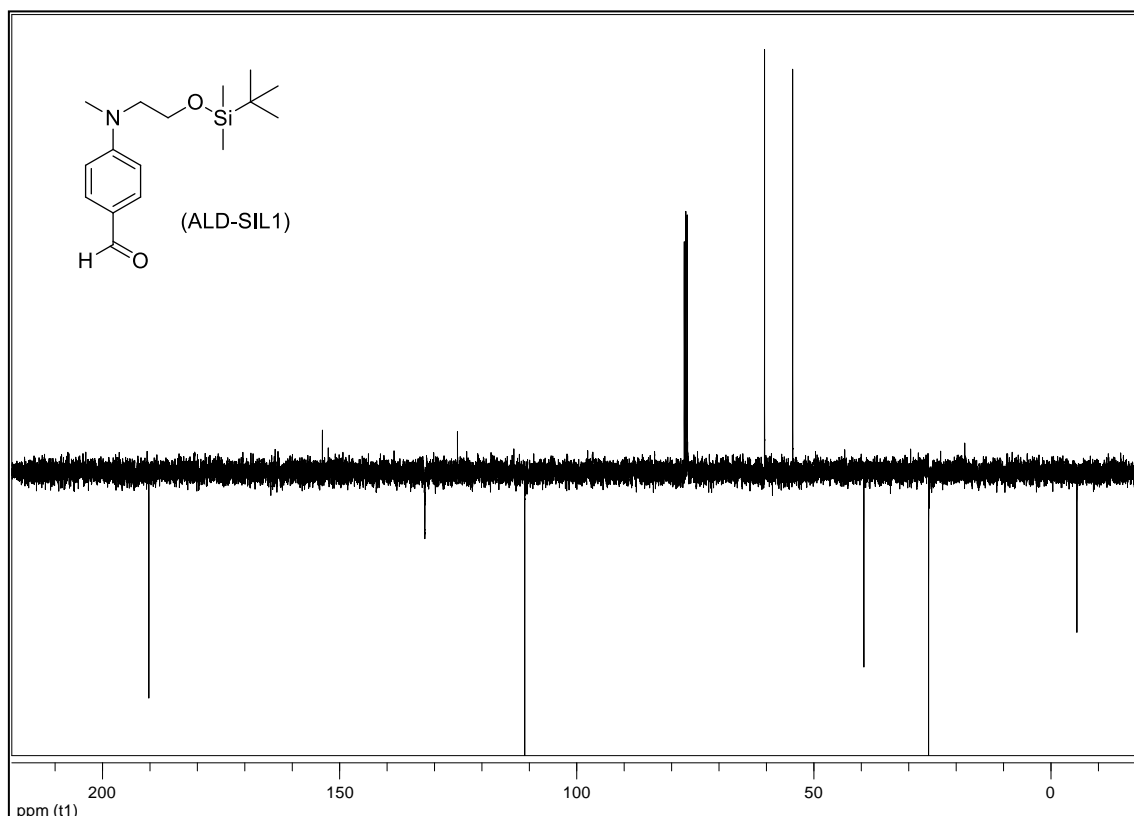


Figura 32. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (ALD-SIL1)

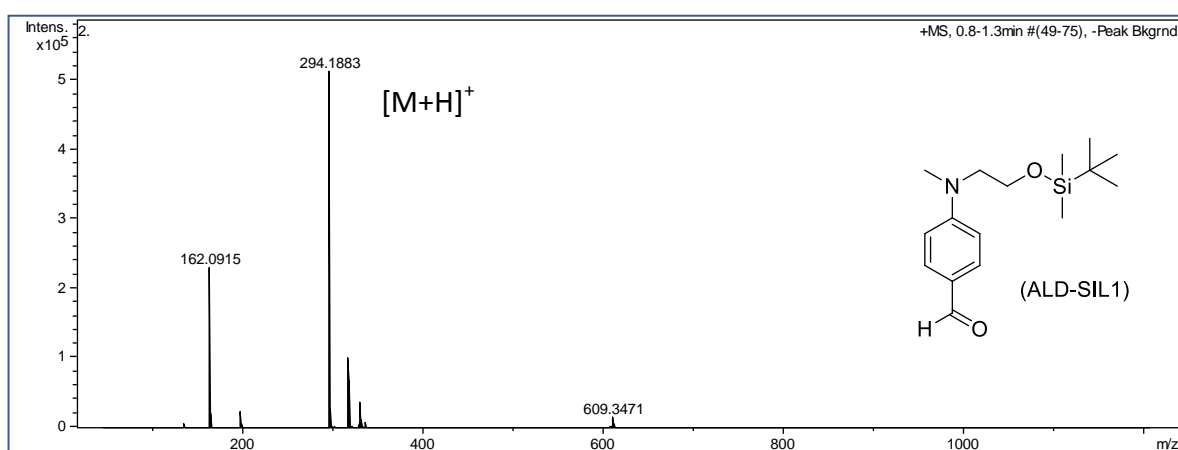
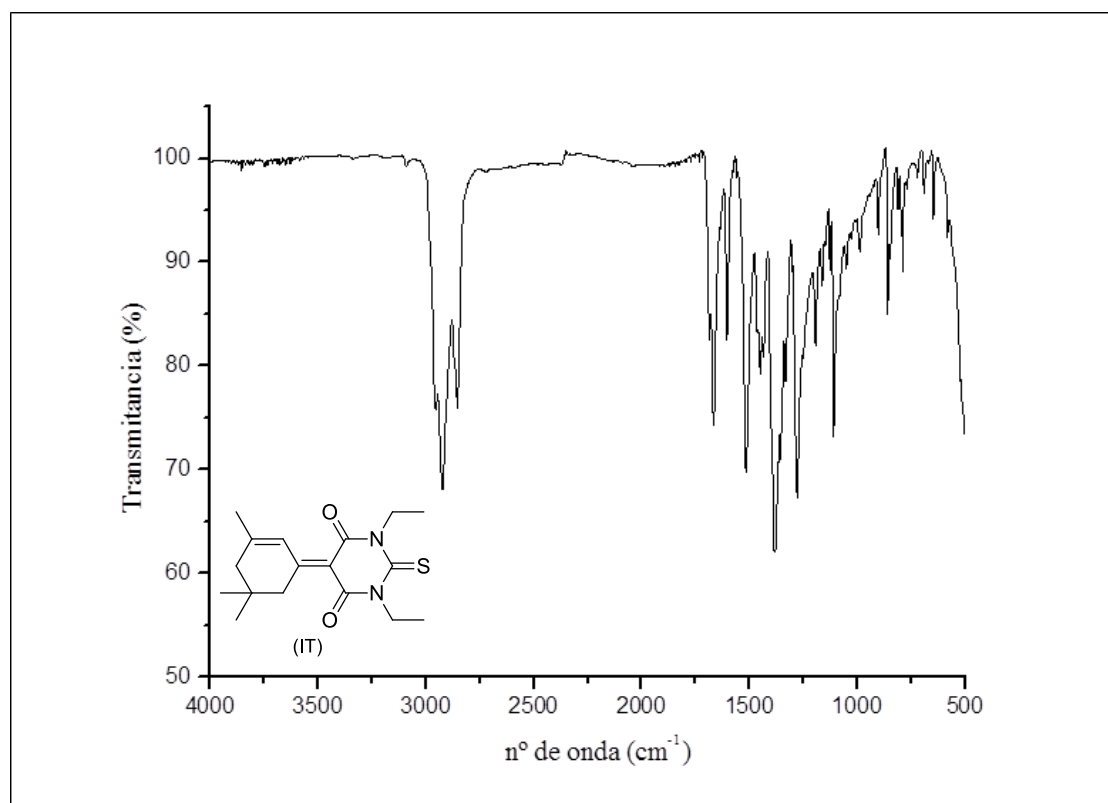
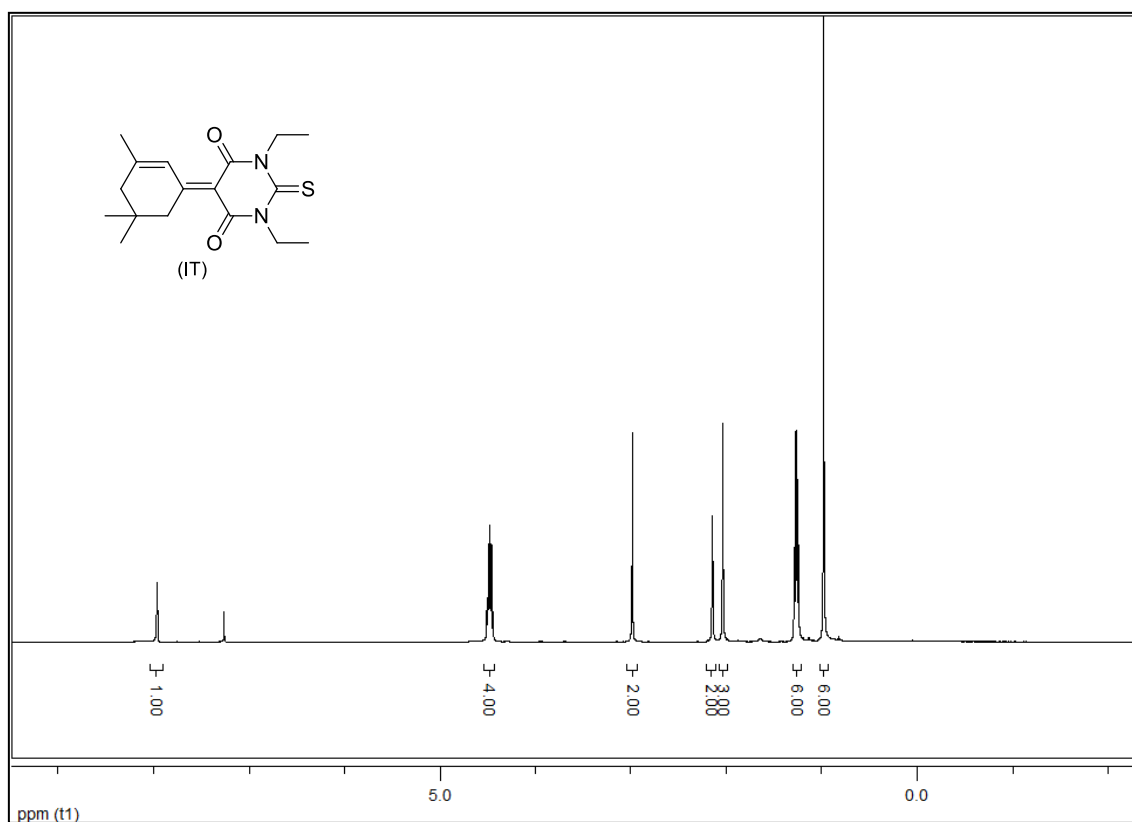


Figura 33. Espectro EM (ESI^+) del compuesto (ALD-SIL1)

**Figura 34. Espectro IR del compuesto (IT)****Figura 35. Espectro ¹H-RMN del compuesto (IT)**

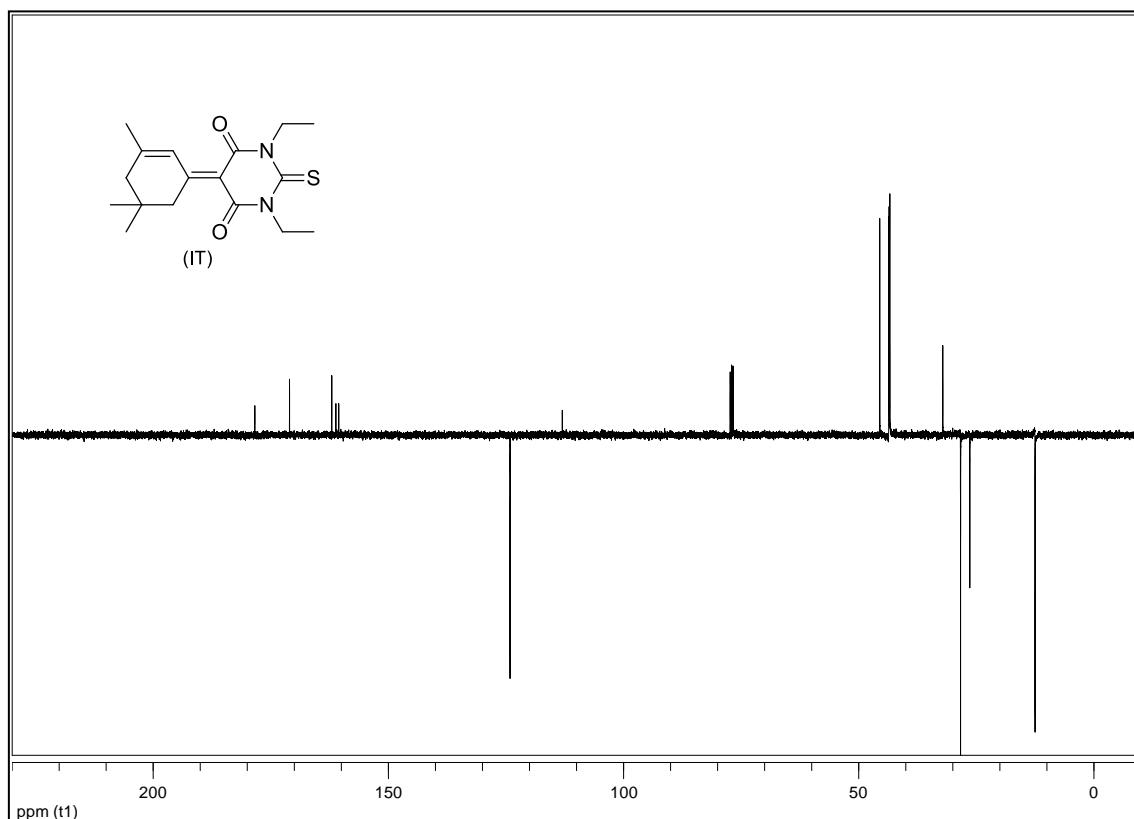


Figura 36. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (IT)

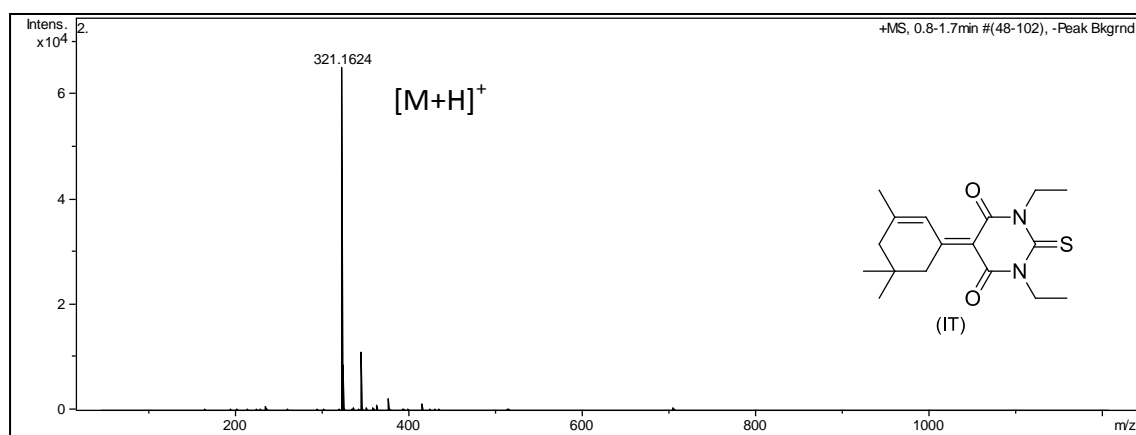


Figura 37. Espectro EM (ESI $^{+}$) del compuesto (IT)

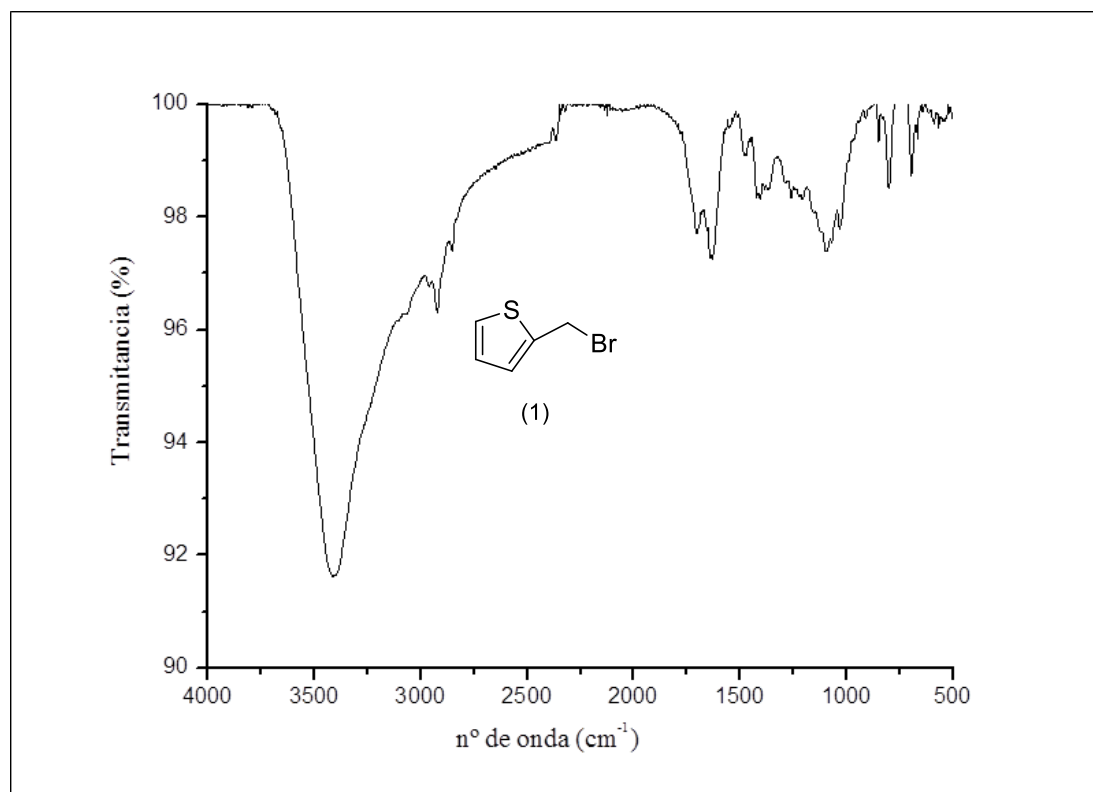


Figura 38. Espectro IR del compuesto (1)

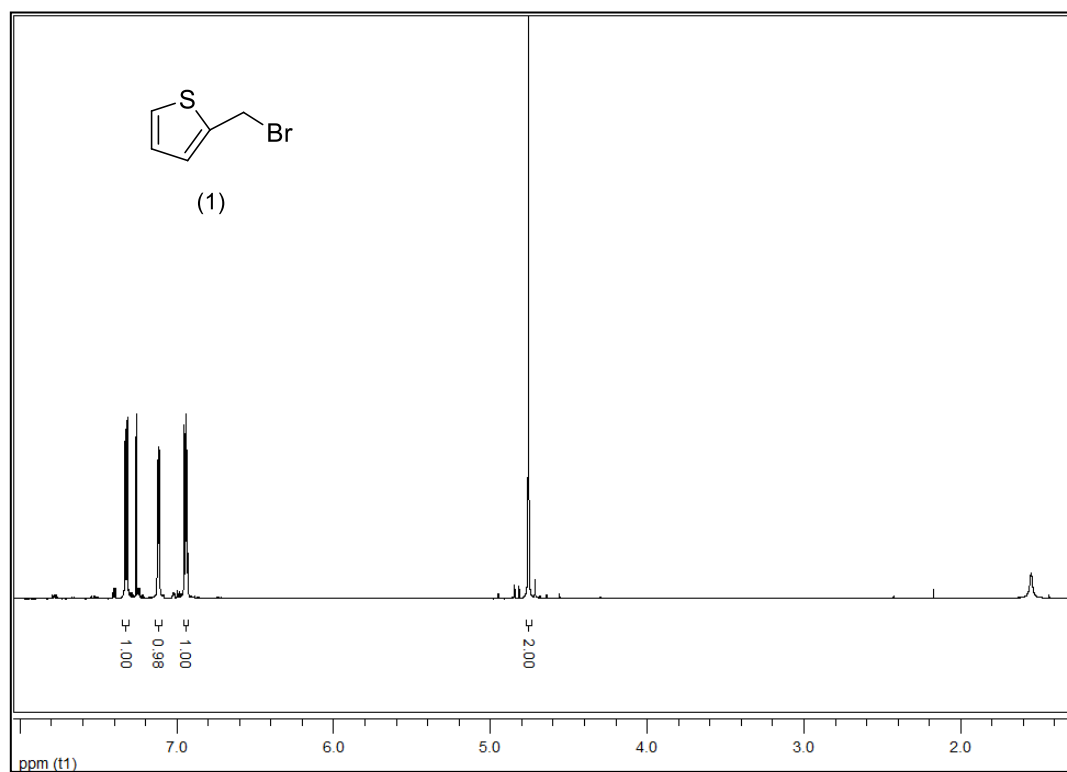


Figura 39. Espectro ¹H-RMN del compuesto (1)

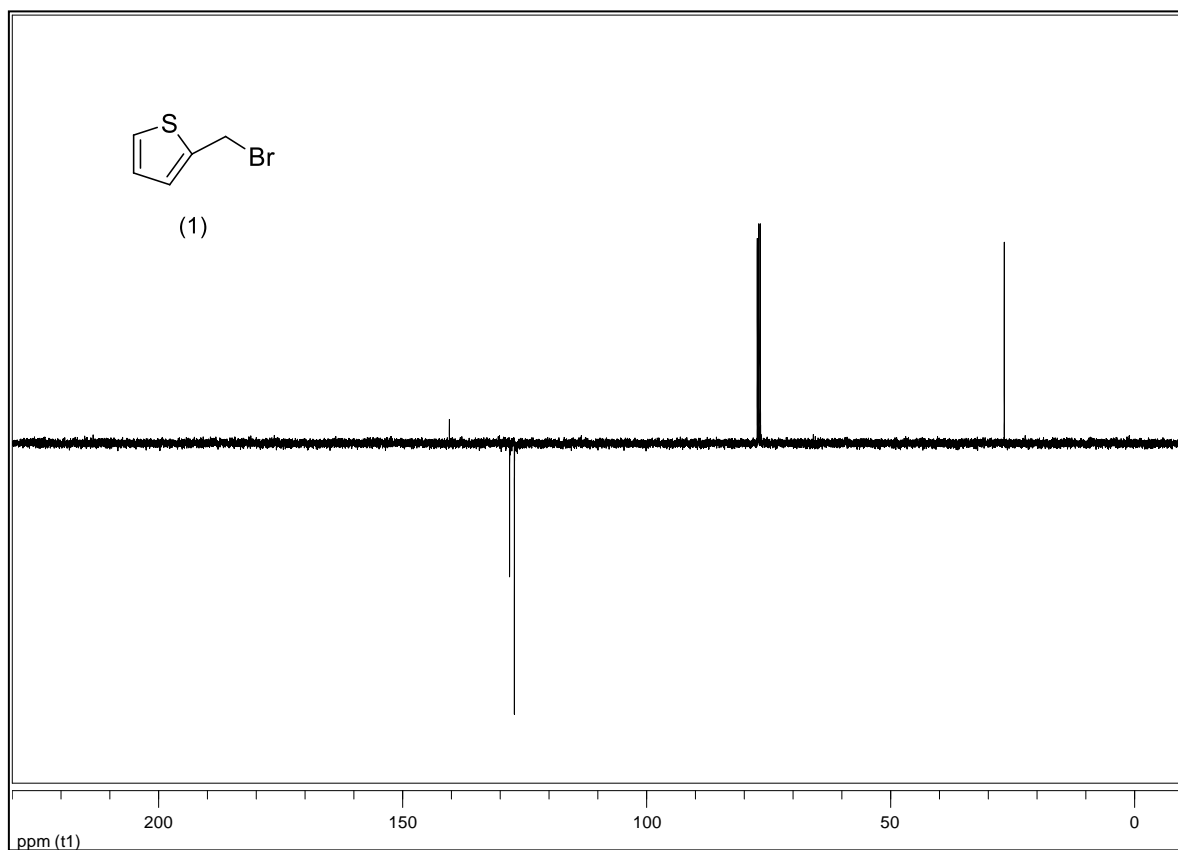


Figura 40. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (1)

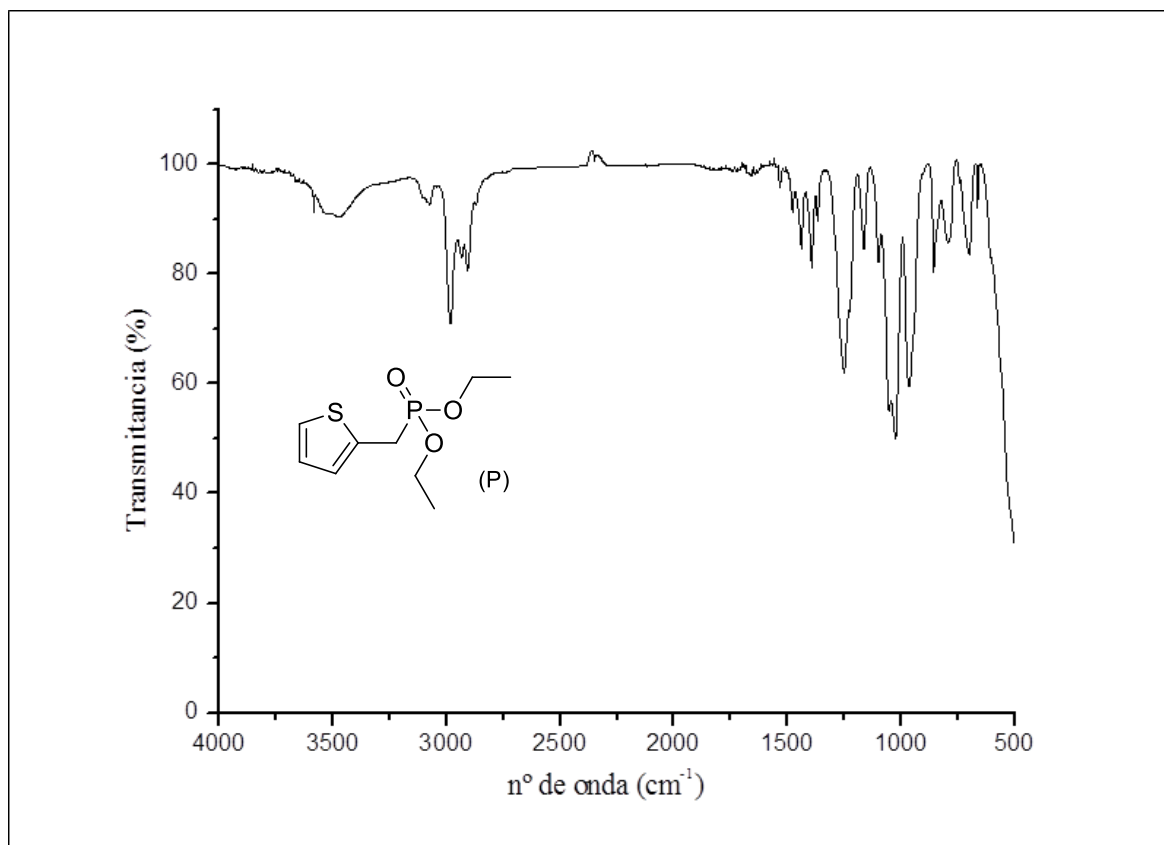


Figura 41. Espectro IR del compuesto (P)

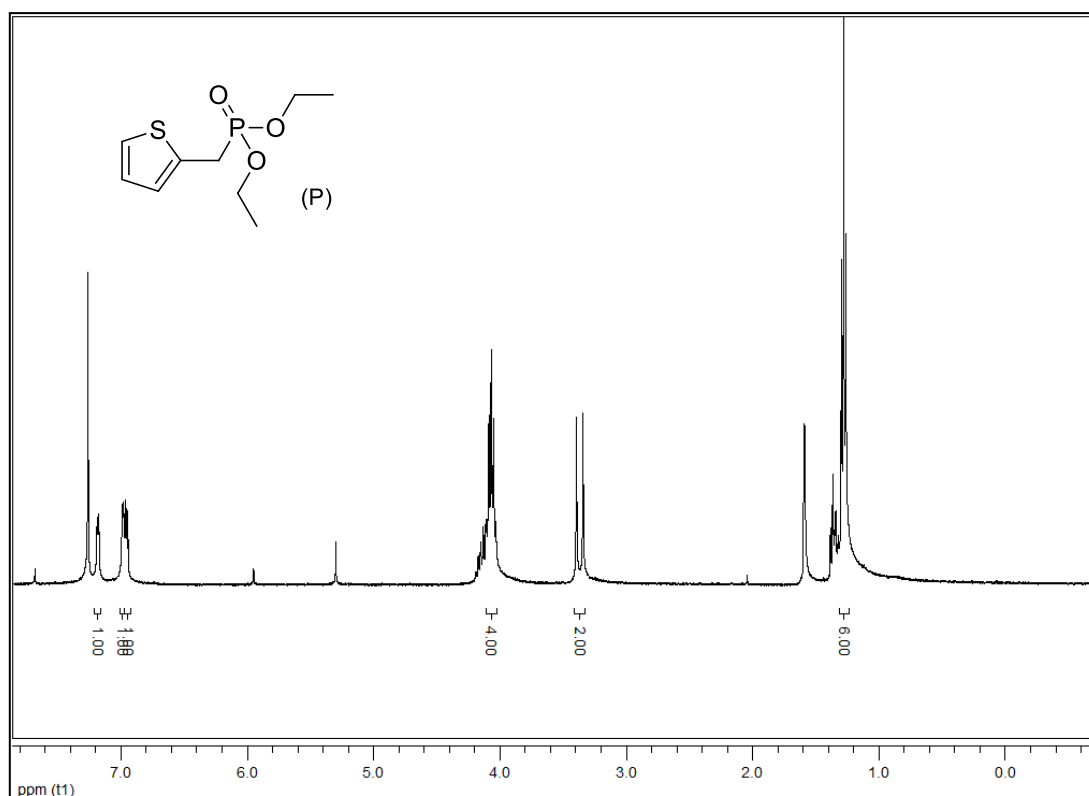


Figura 42. Espectro ¹H-RMN del compuesto (P)

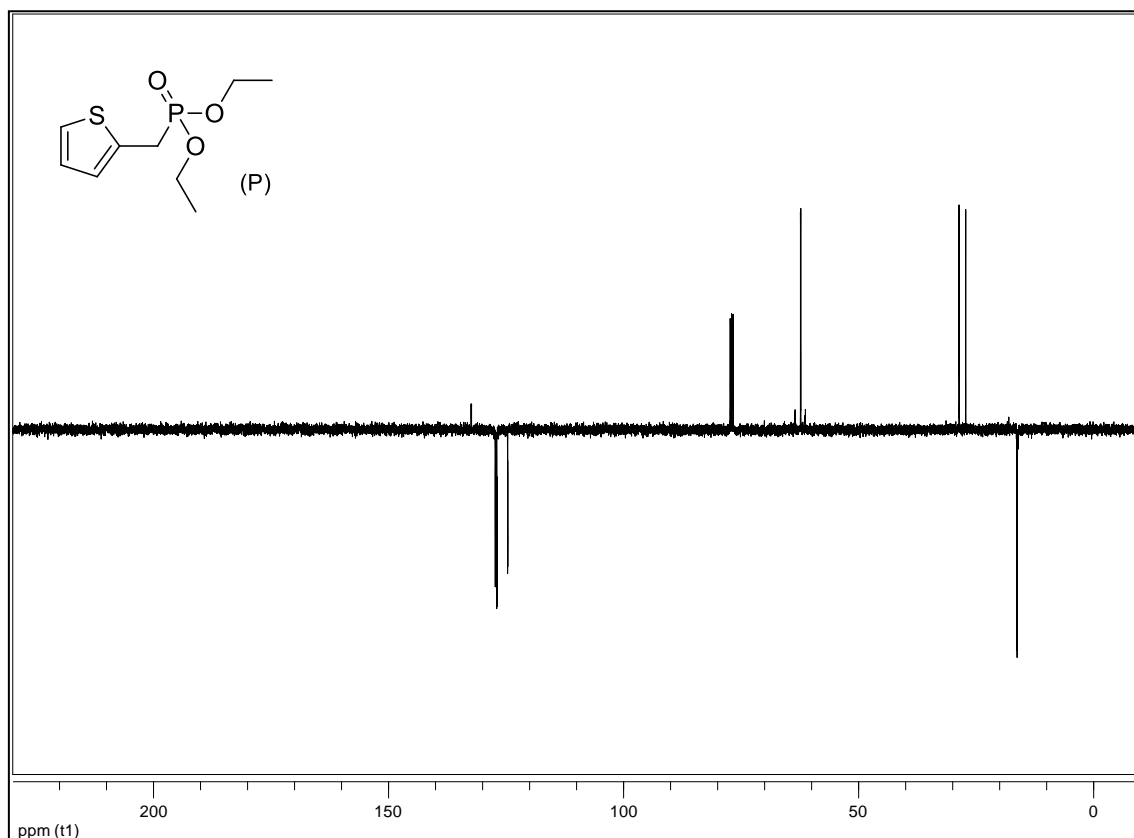


Figura 43. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (P)

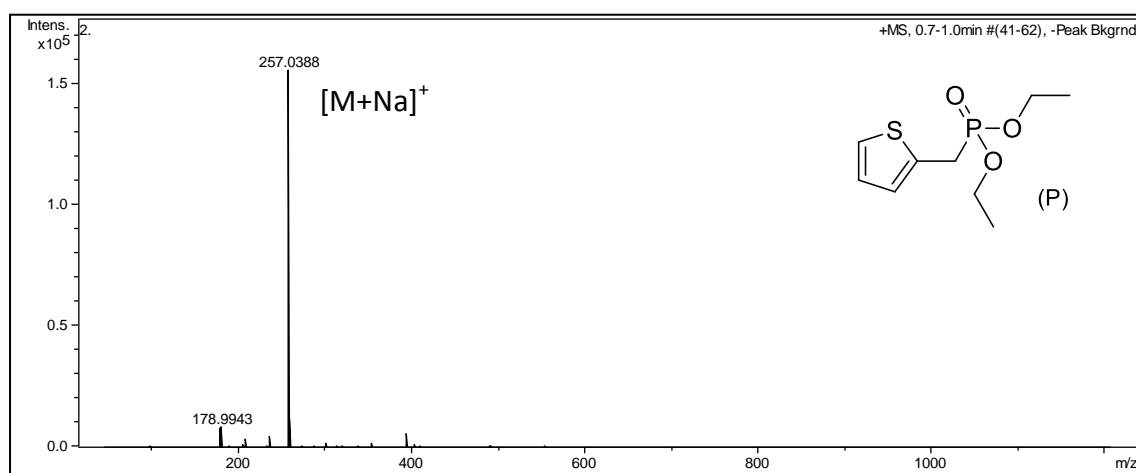


Figura 44. Espectro EM (ESI $^{+}$) del compuesto (P)

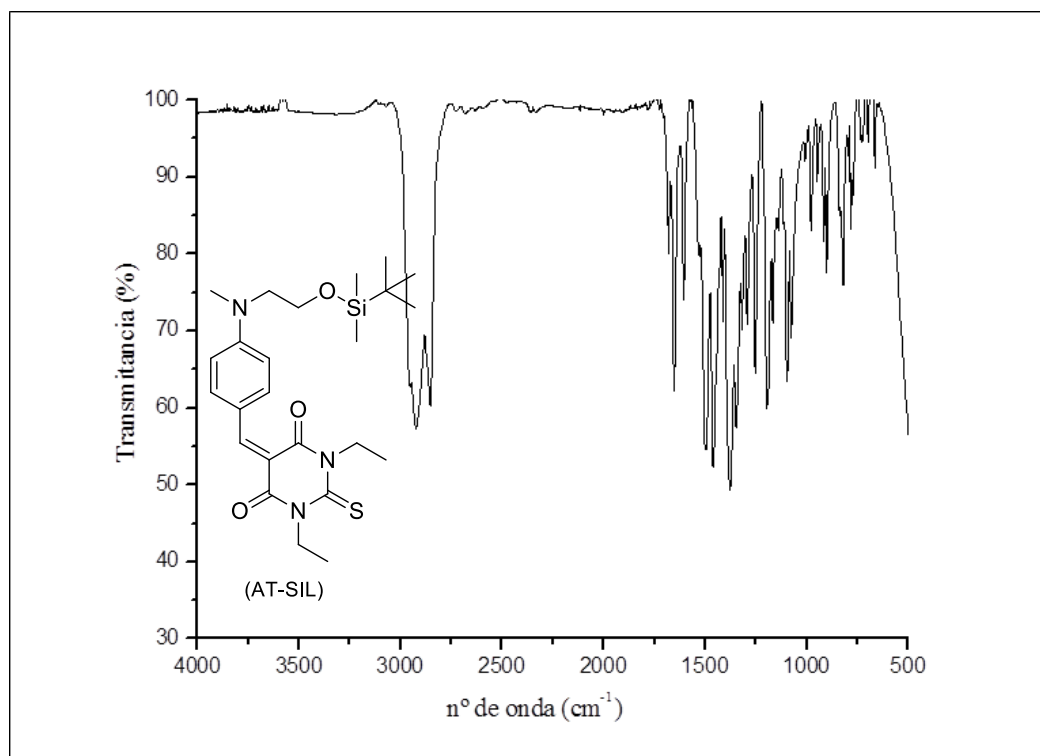


Figura 45. Espectro IR del compuesto (AT-SIL)

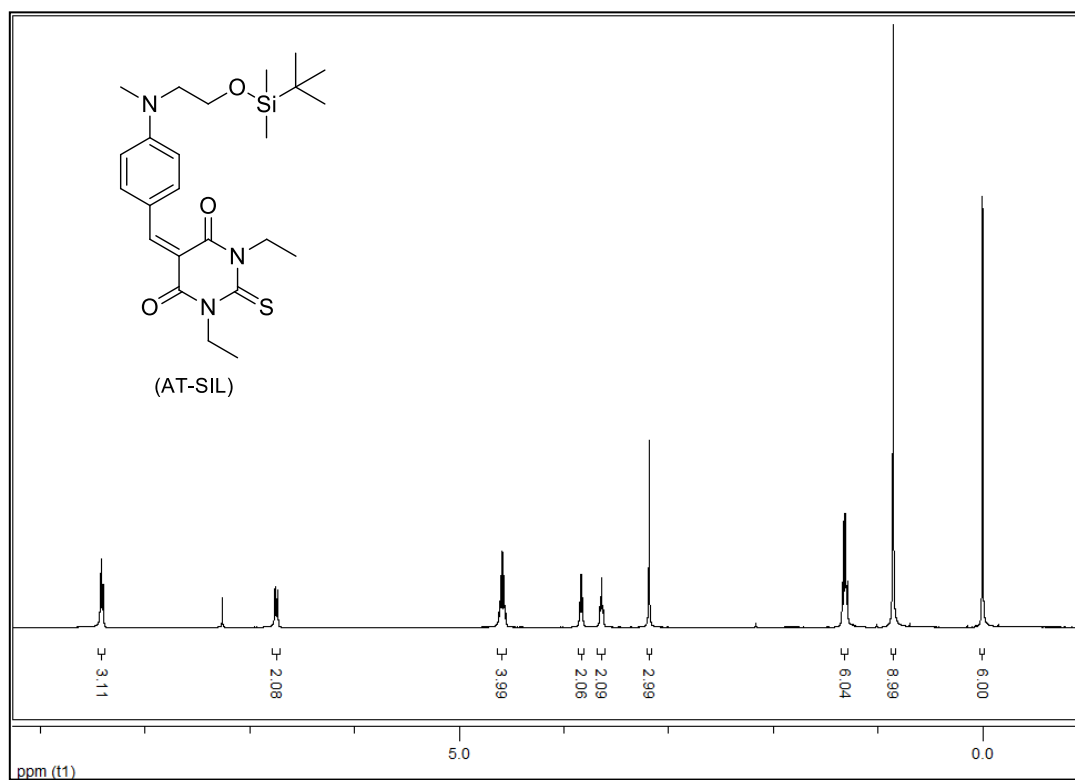


Figura 46. Espectro ¹H-RMN del compuesto (AT-SIL)

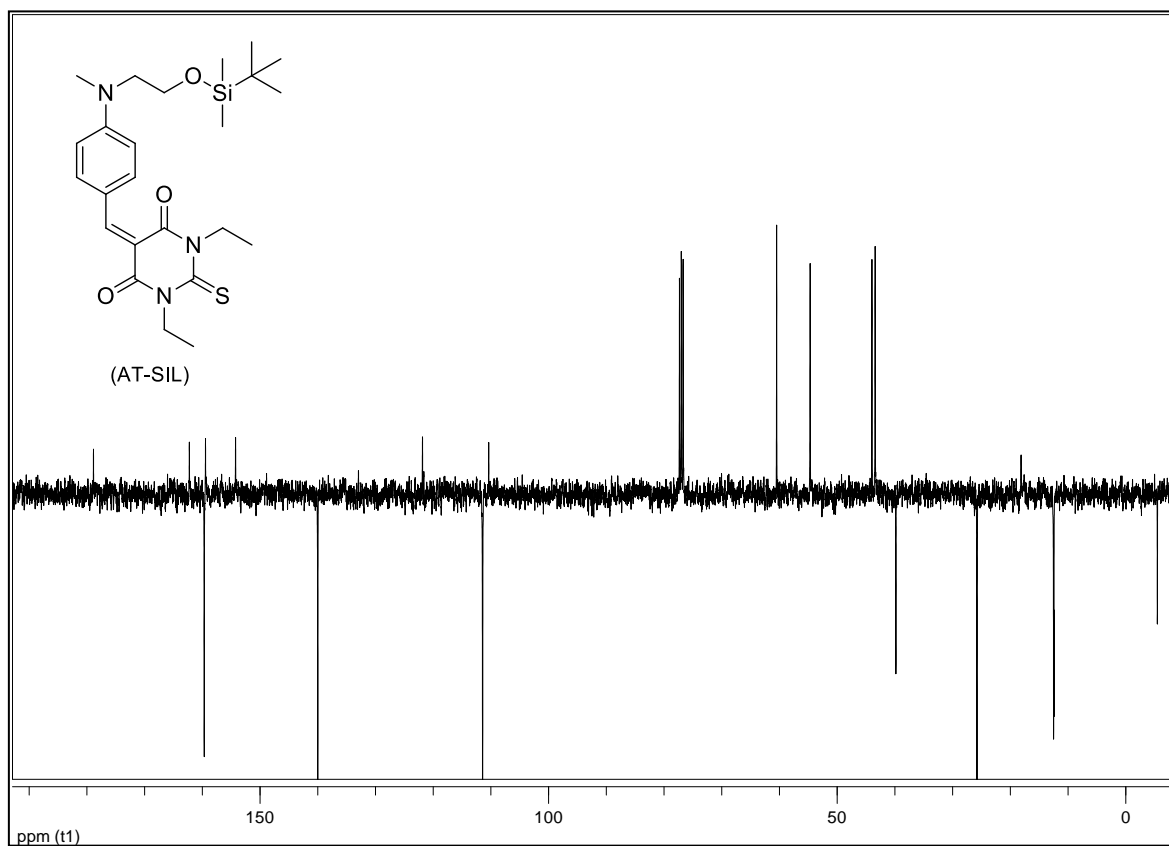


Figura 47. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (AT-SIL)

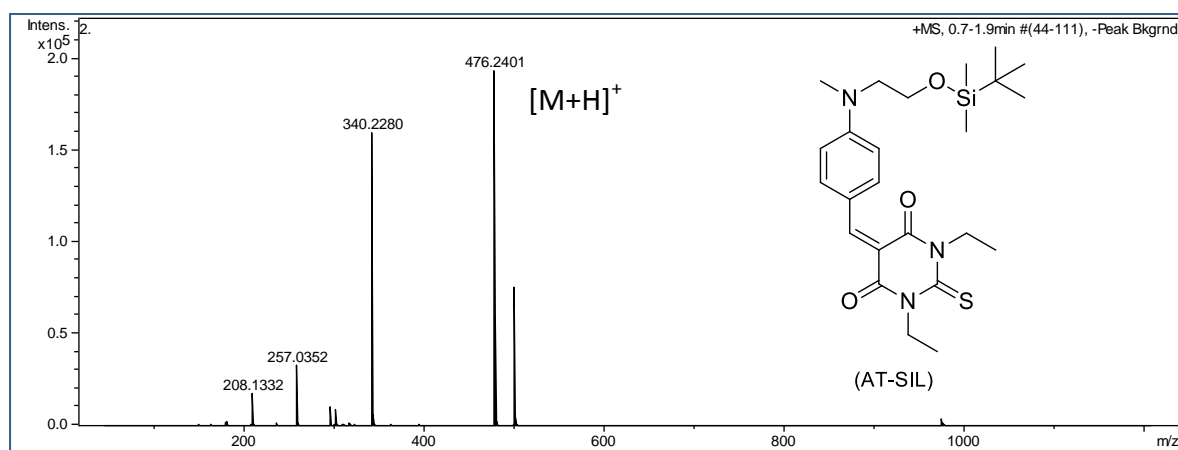


Figura 48. Espectro EM (ESI $^{+}$) del compuesto (AT-SIL)

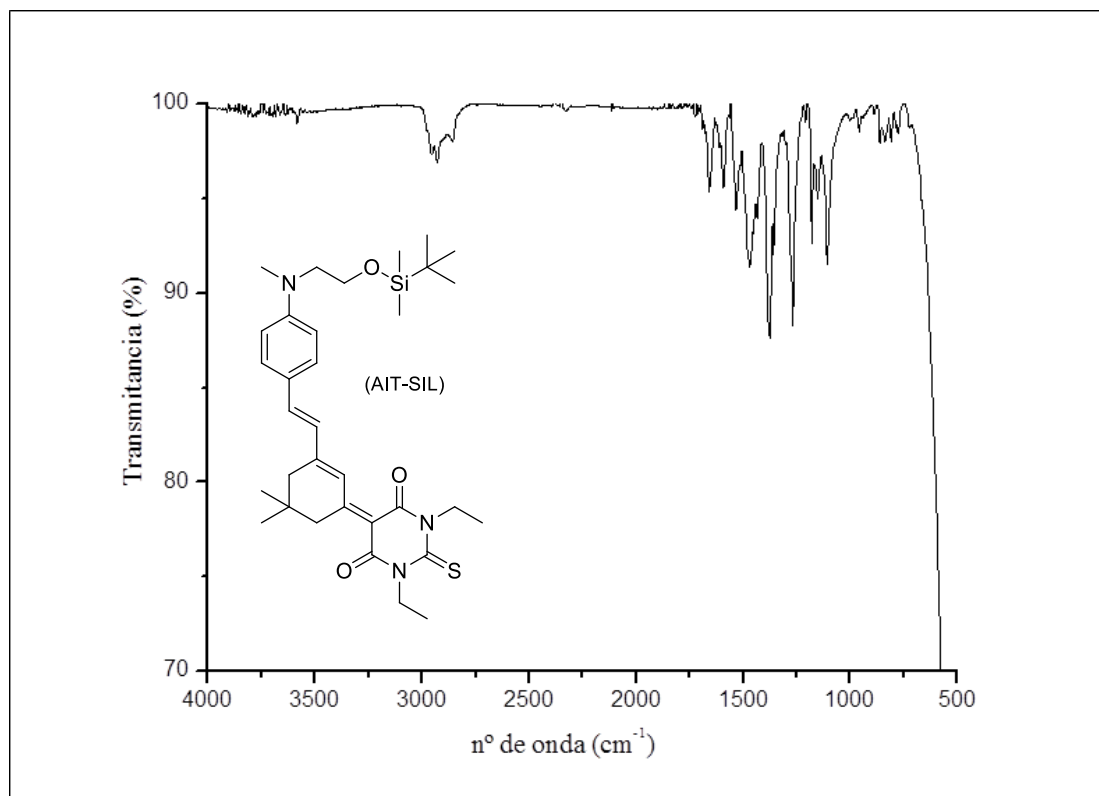


Figura 49. Espectro IR del compuesto (AIT-SIL)

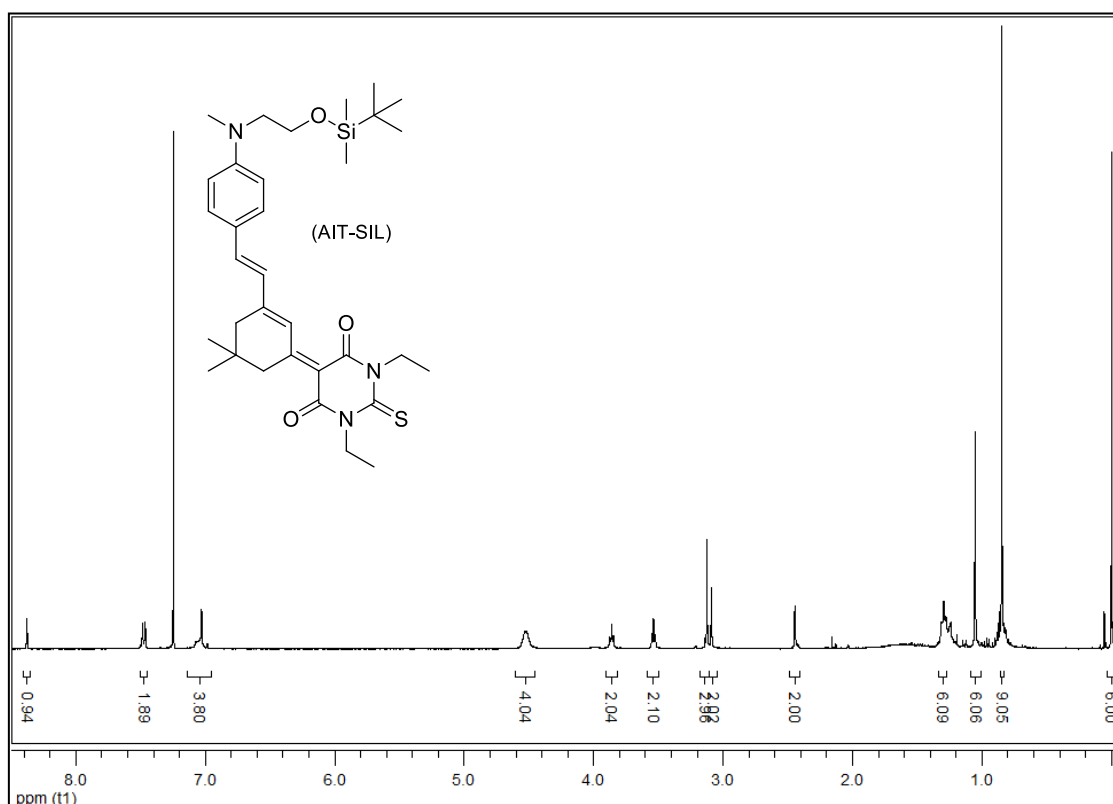


Figura 50. Espectro ¹H-RMN del compuesto (AIT-SIL)

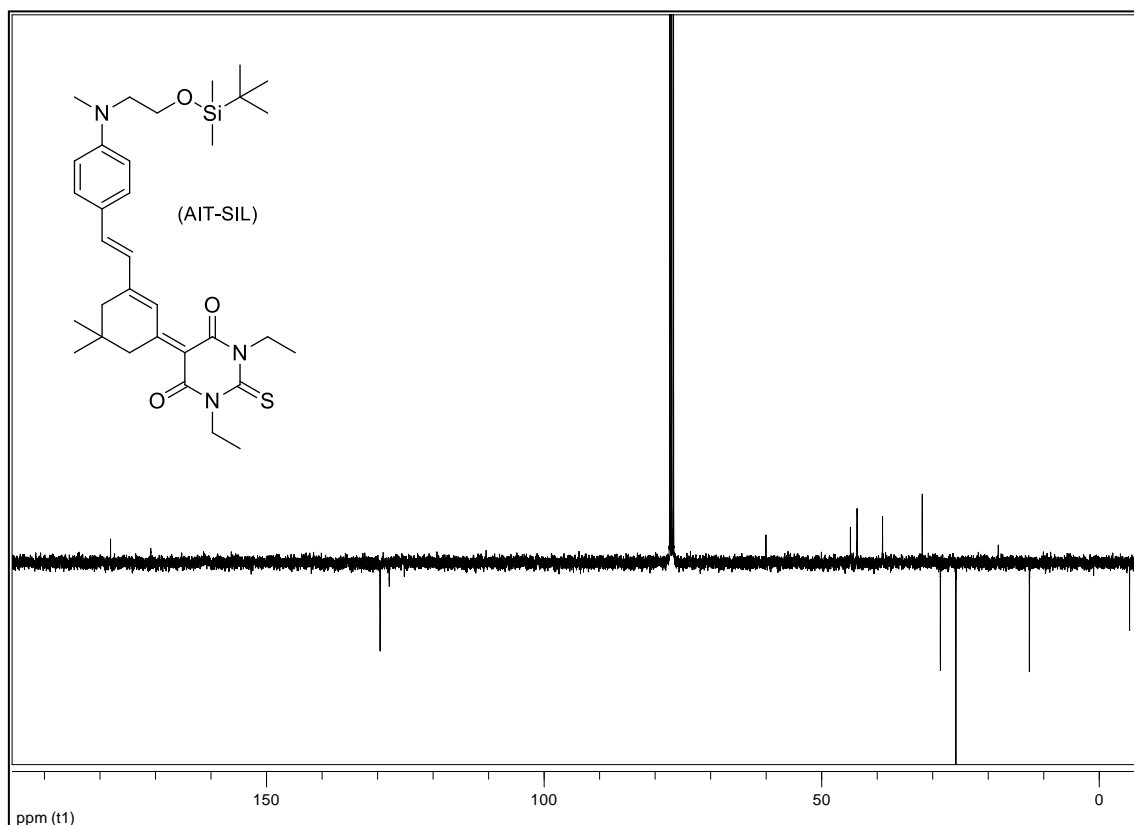


Figura 51. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (AIT-SIL)

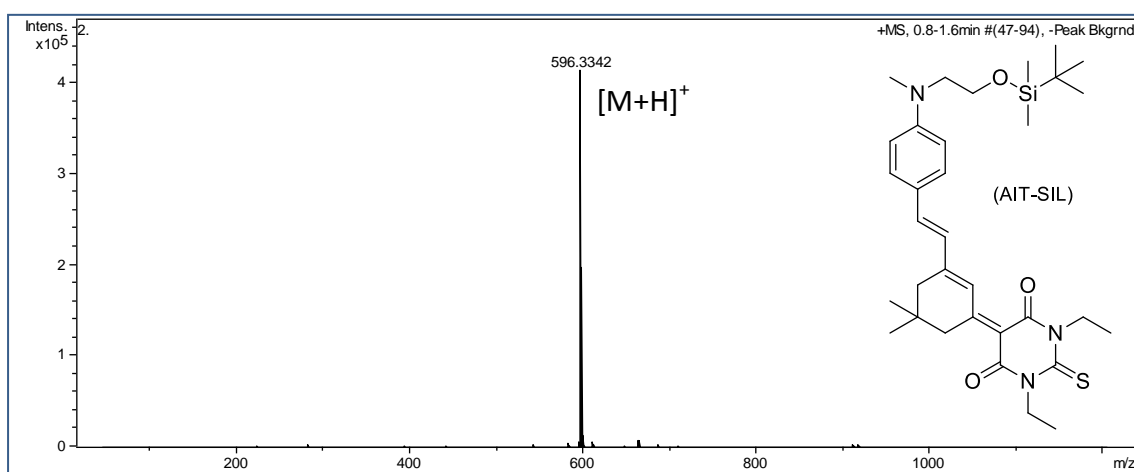


Figura 52. Espectro EM (ESI⁺) del compuesto (AIT-SIL)

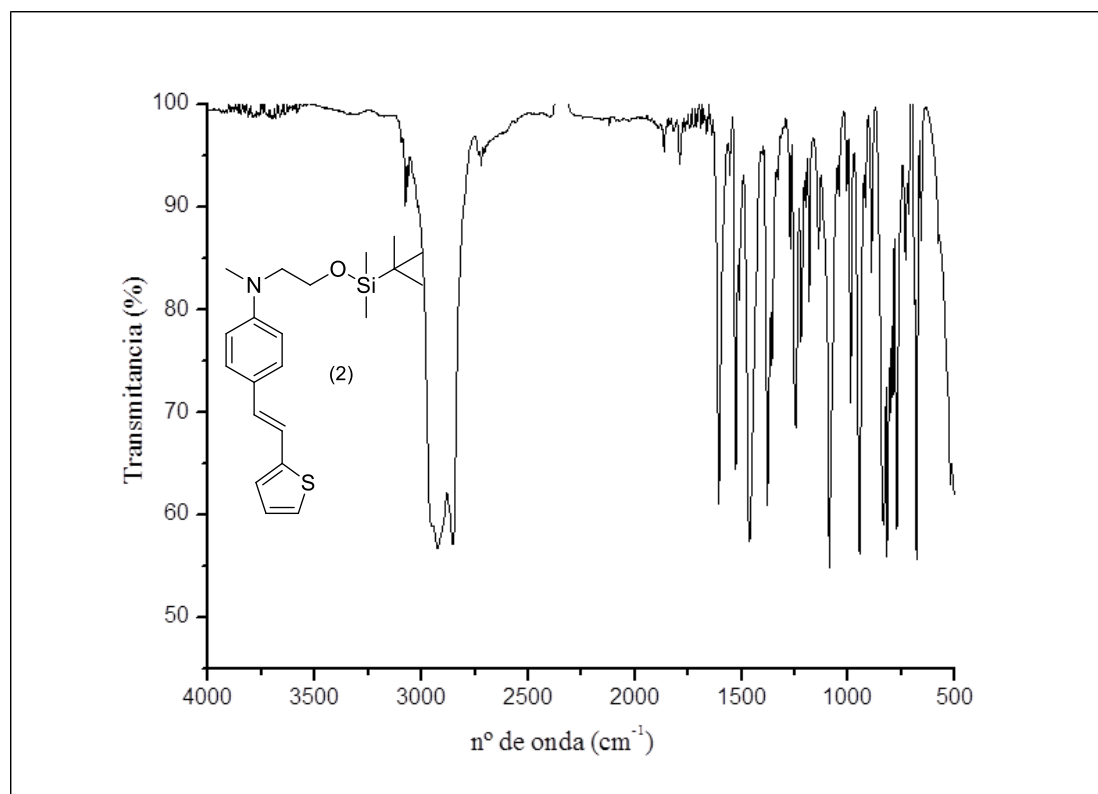


Figura 53. Espectro IR del compuesto (2)

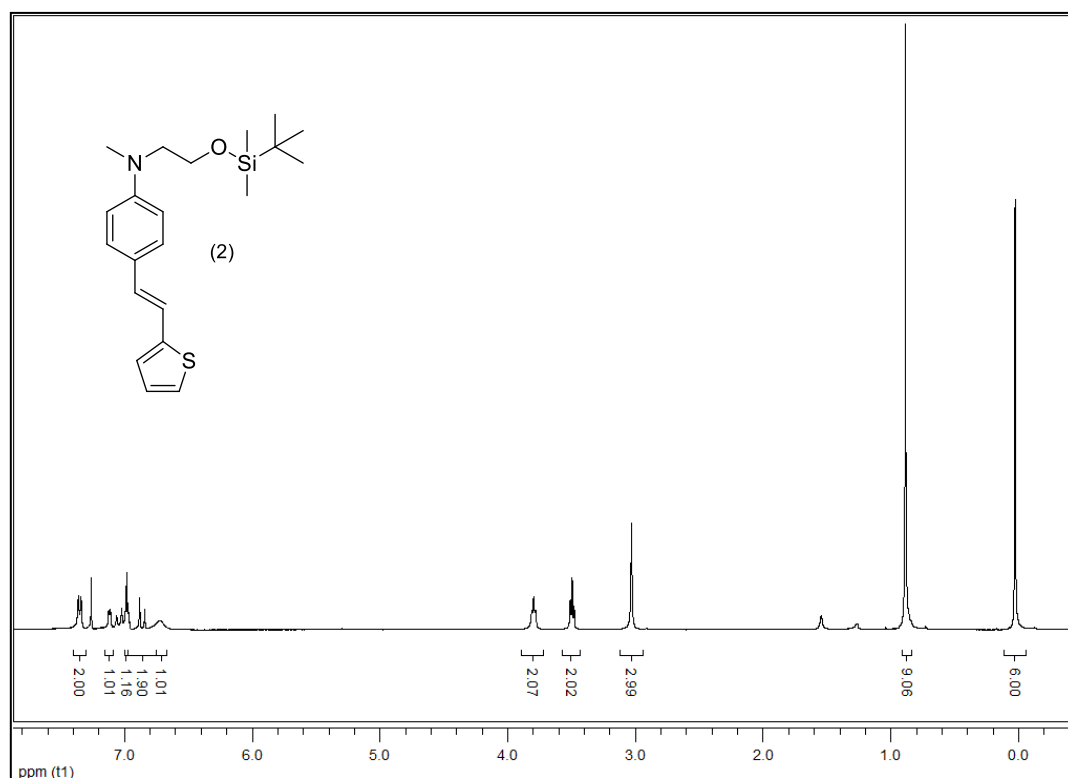
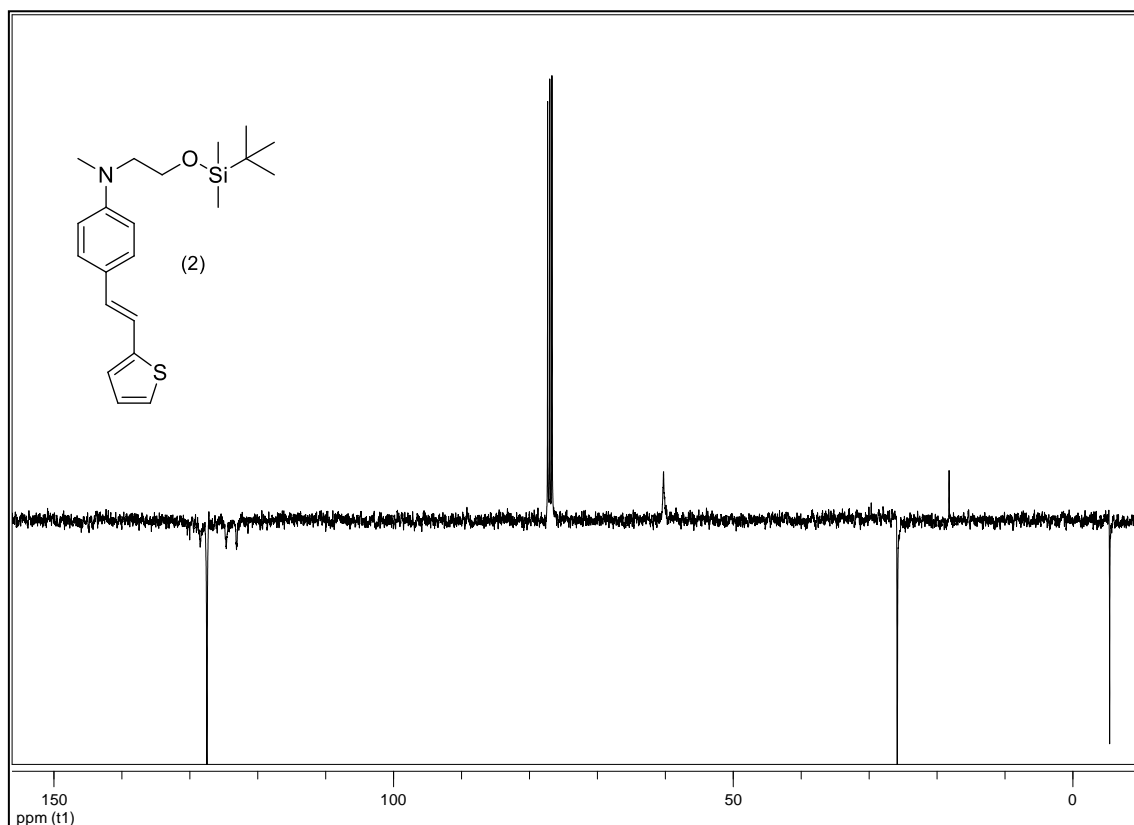
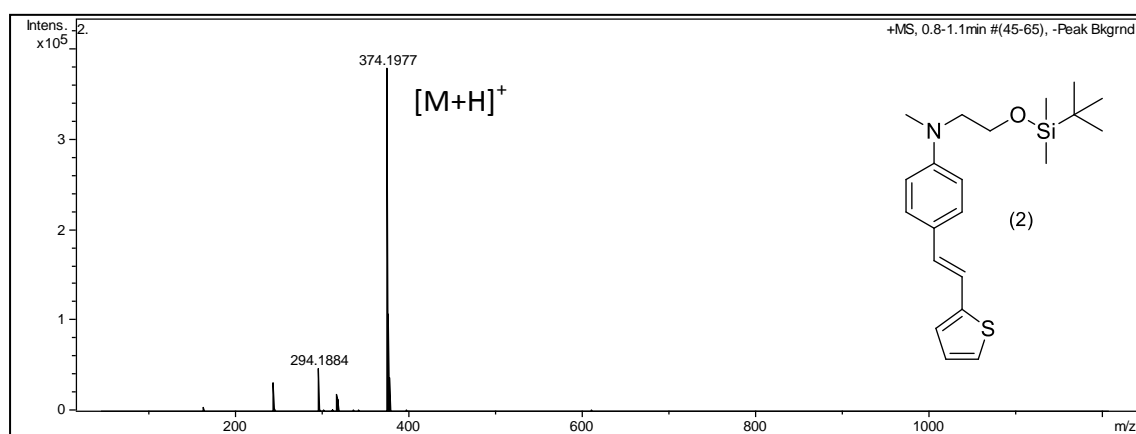
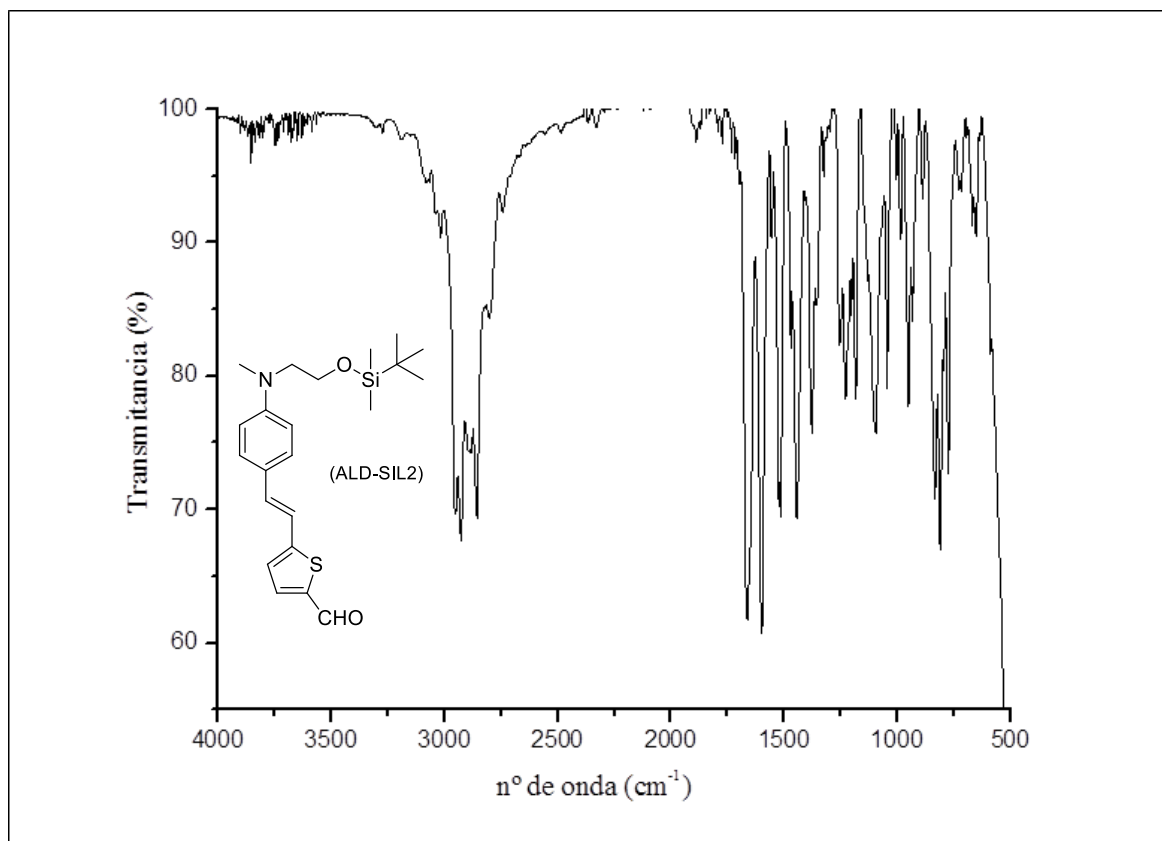
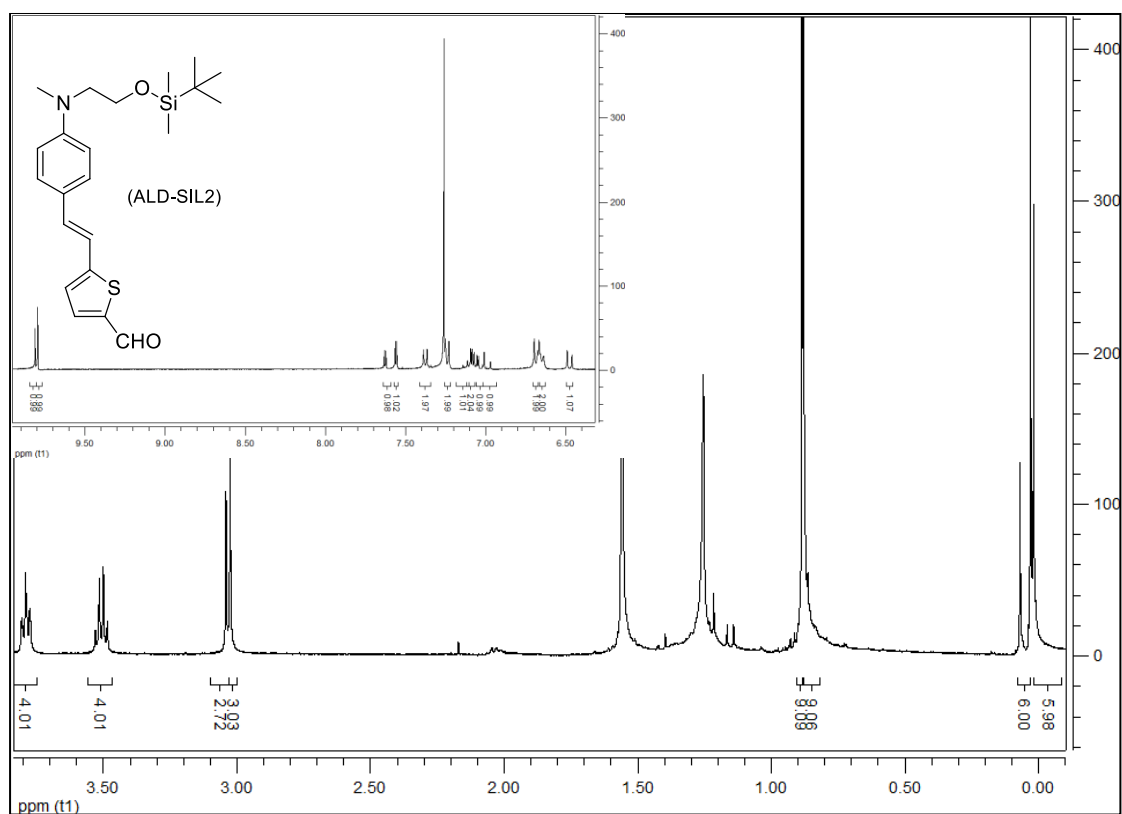


Figura 54. Espectro ¹H-RMN del compuesto (2)

Figura 55. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (2)Figura 56. Espectro EM (ESI $^{+}$) del compuesto (2)

**Figura 57. Espectro IR del compuesto (ALD-SIL2)****Figura 58. Espectro ^1H -RMN del compuesto (ALD-SIL2)**

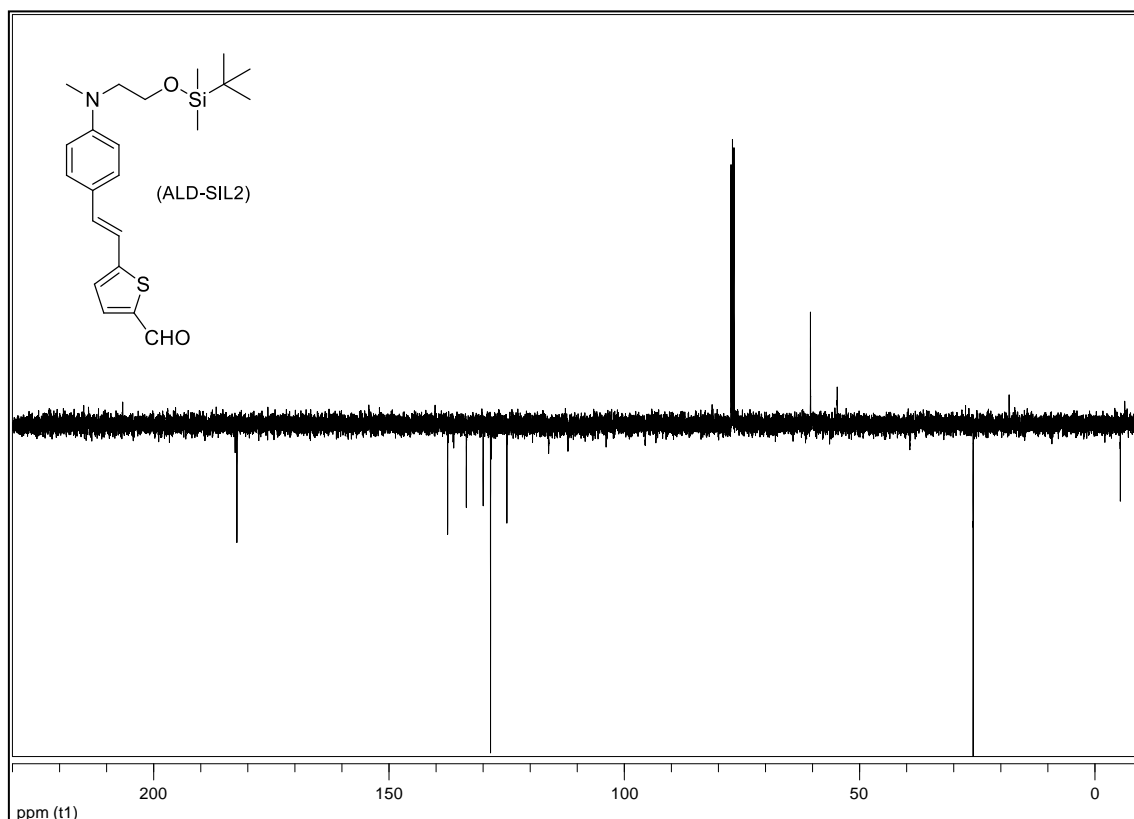


Figura 59. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (ALD-SIL2)

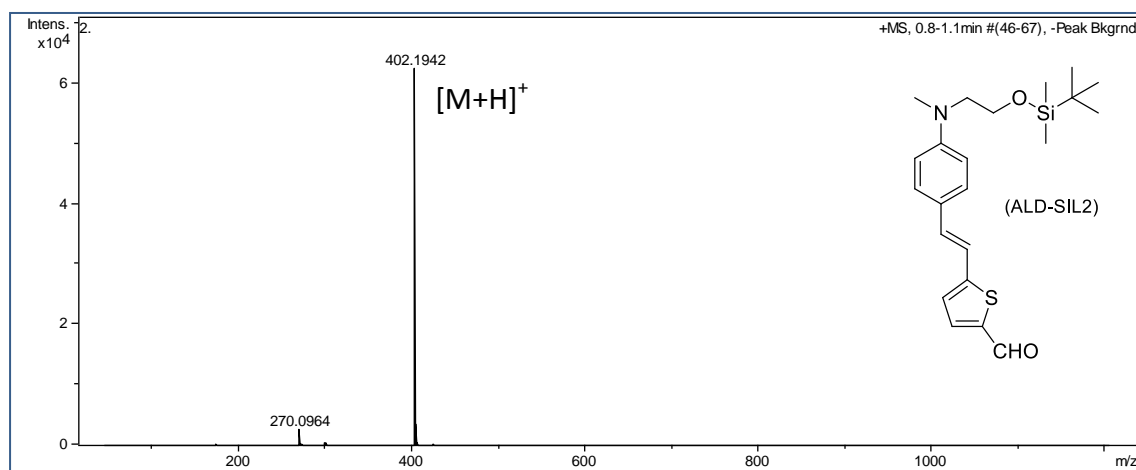


Figura 60. Espectro EM (ESI^+) del compuesto (ALD-SIL2)

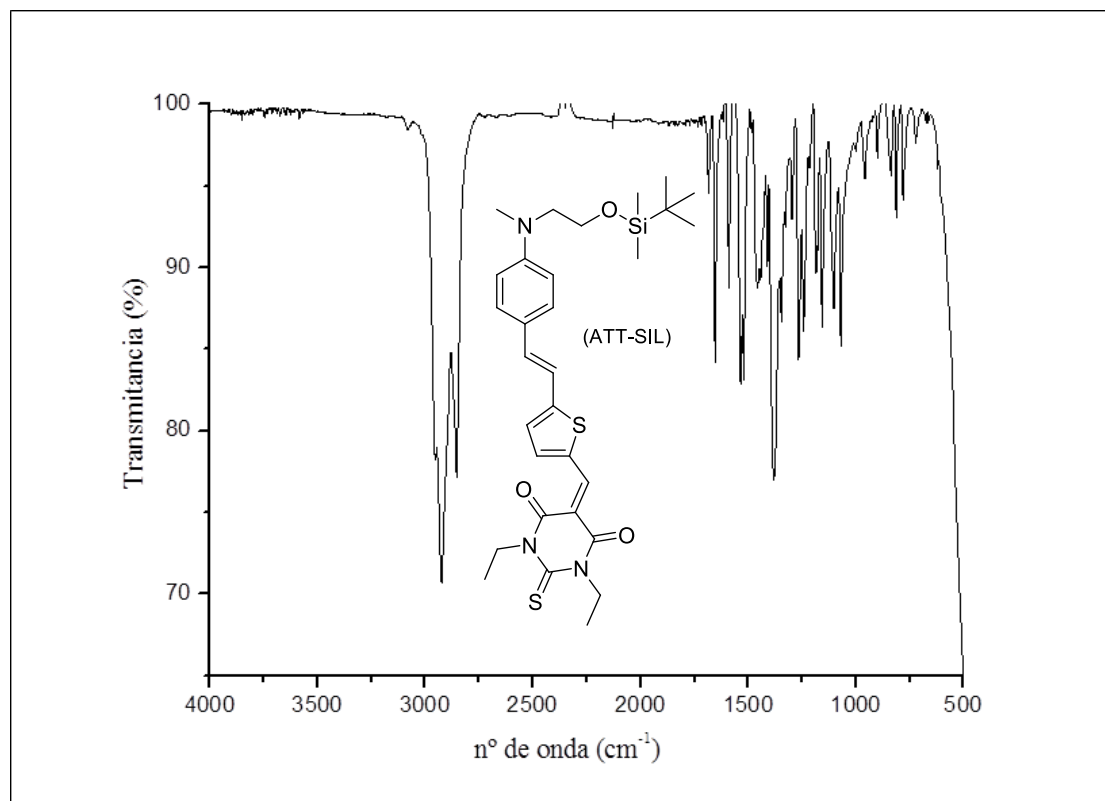
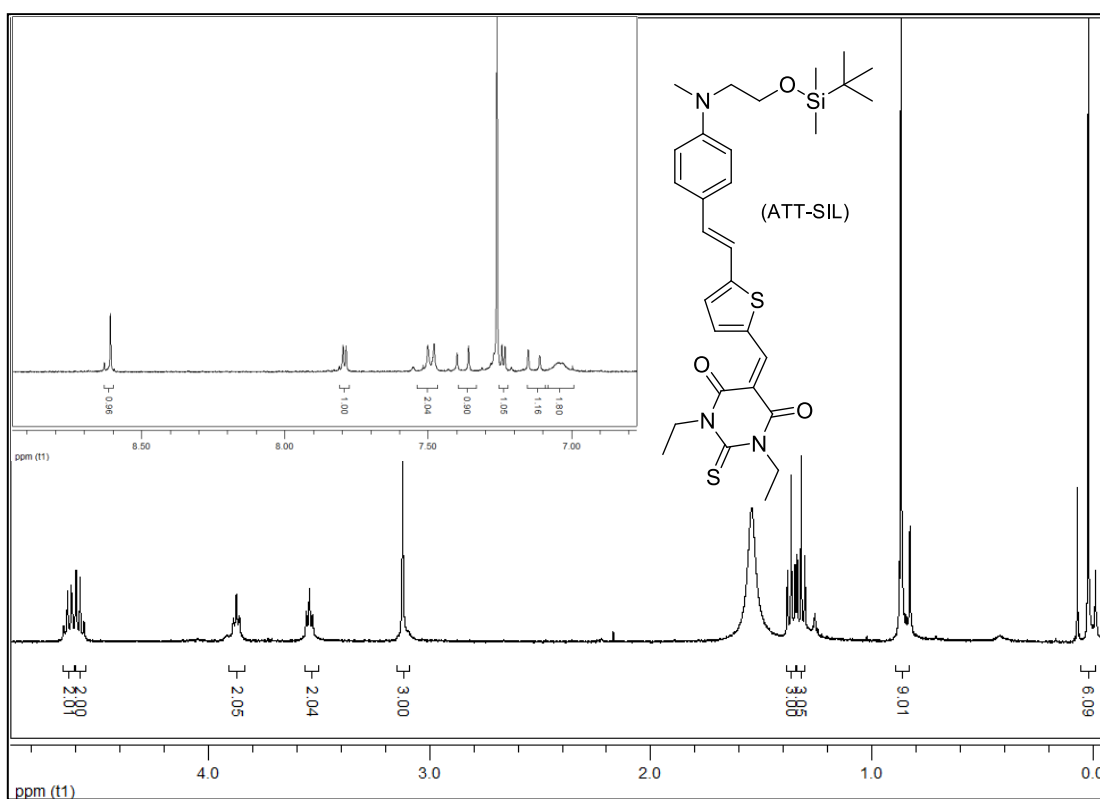


Figura 61. Espectro IR del compuesto (ATT-SIL)

Figura 62. Espectro ¹H-RMN del compuesto (ATT-SIL)

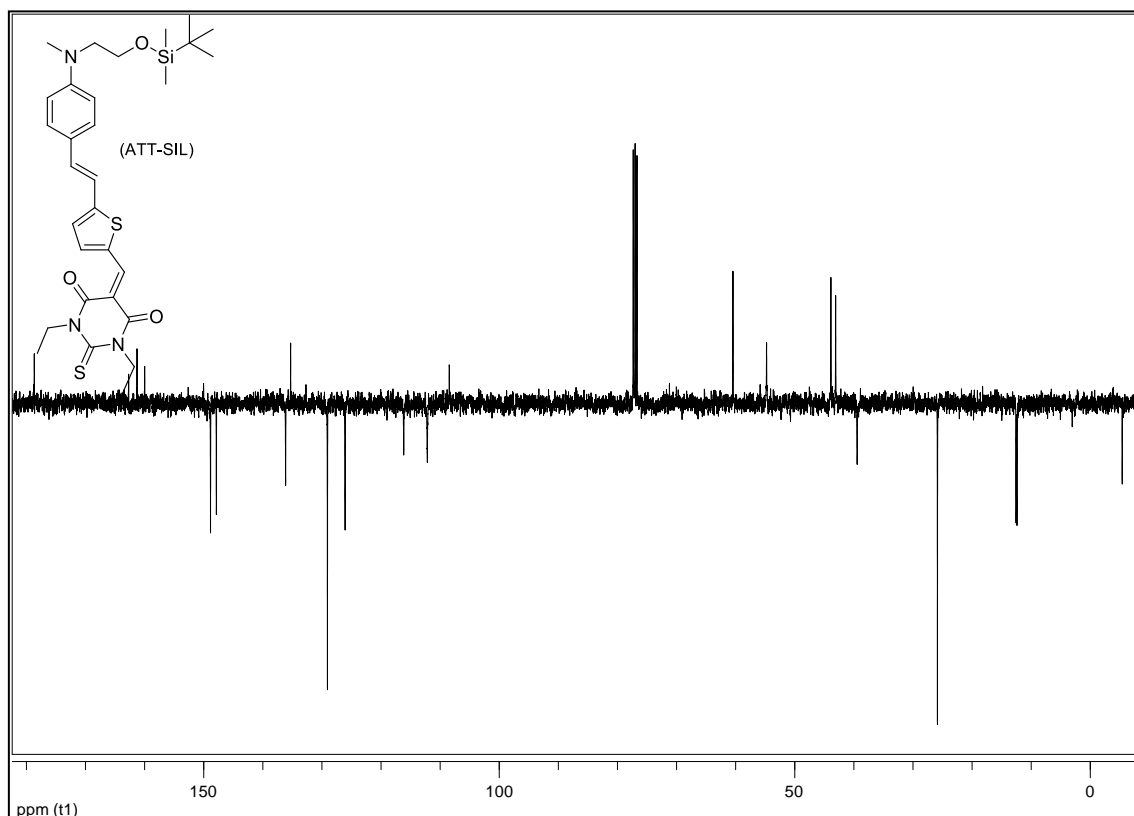


Figura 63. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (ATT-SIL)

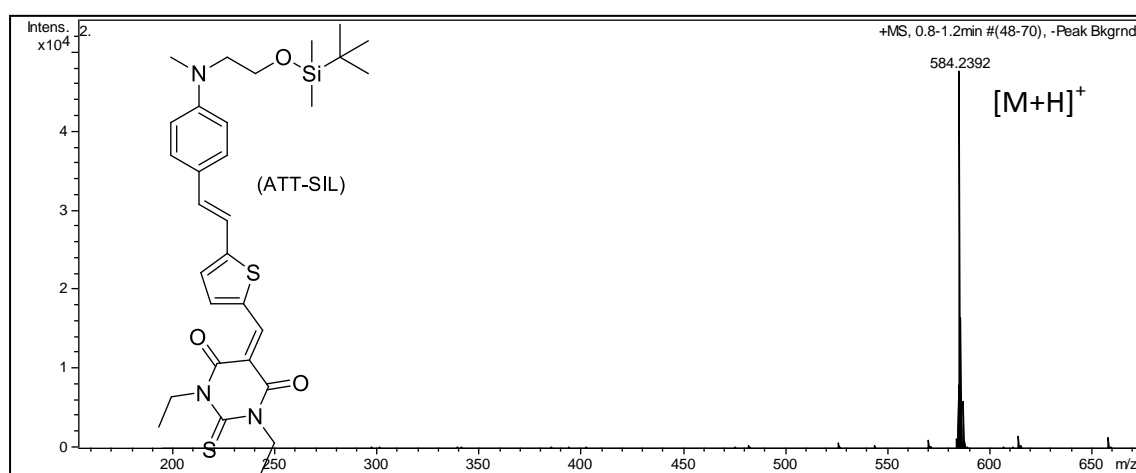


Figura 64. Espectro EM (ESI $^{+}$) del compuesto (ATT-SIL)

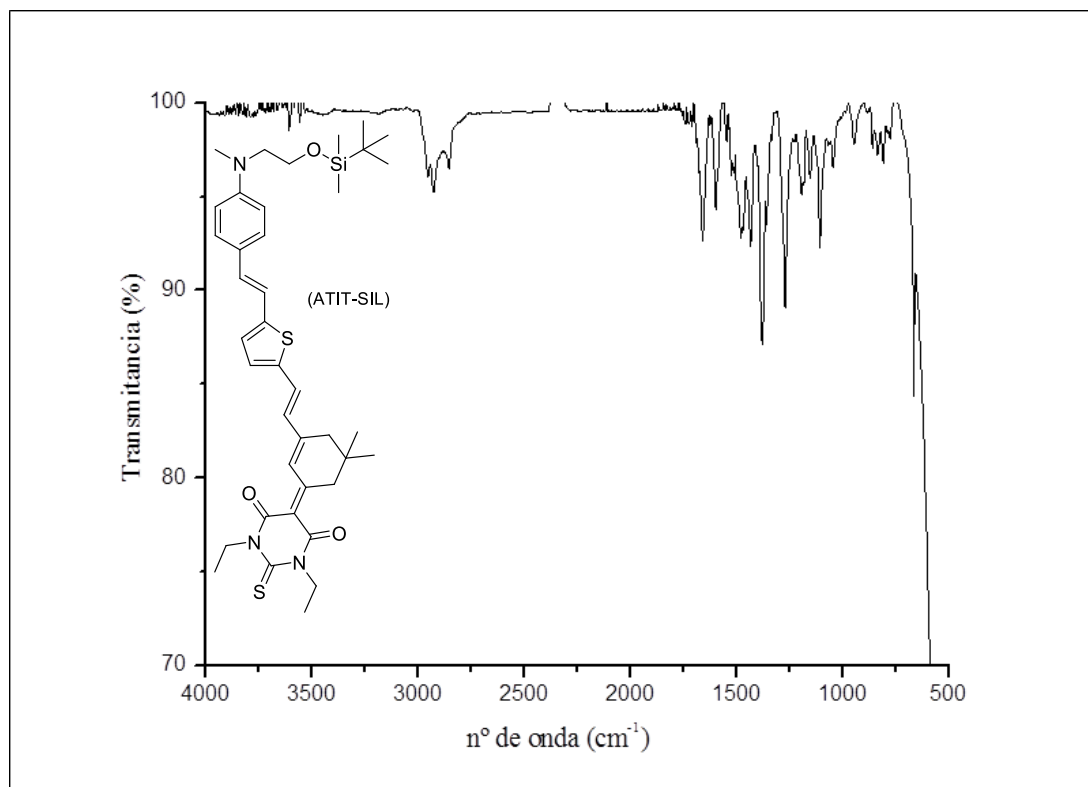


Figura 65. Espectro IR del compuesto (ATIT-SIL)

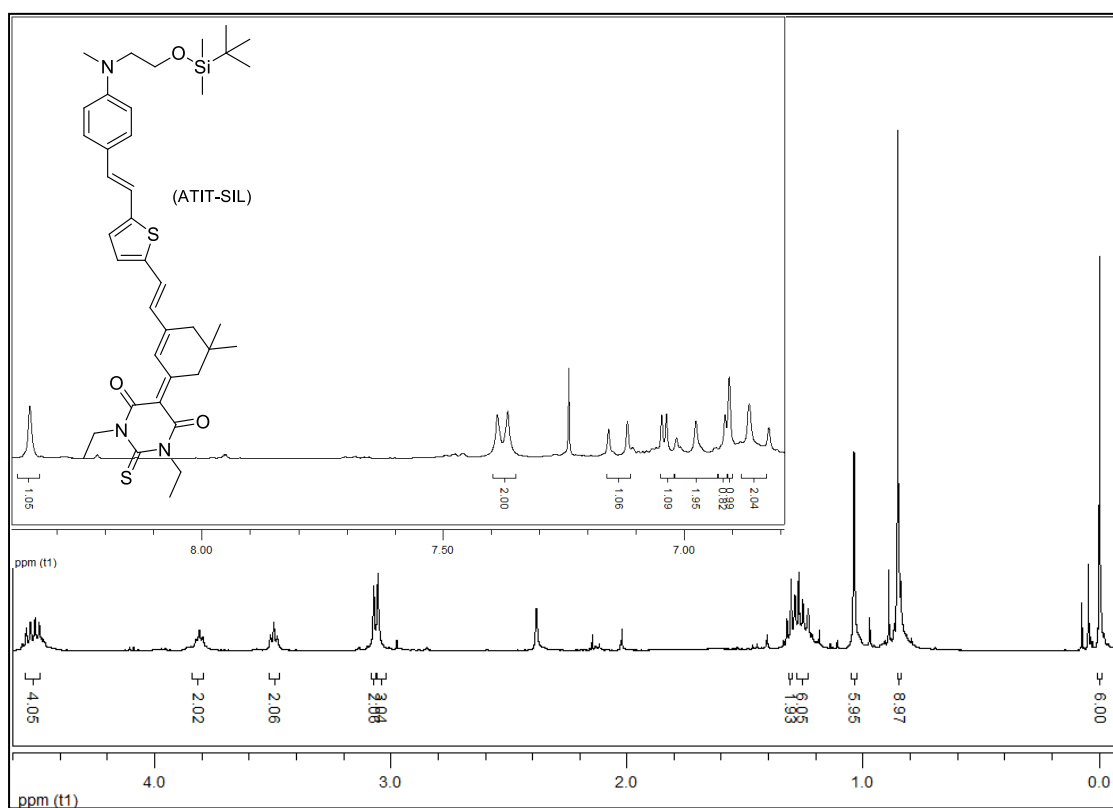


Figura 66. Espectro ¹H-RMN del compuesto (ATIT-SIL)

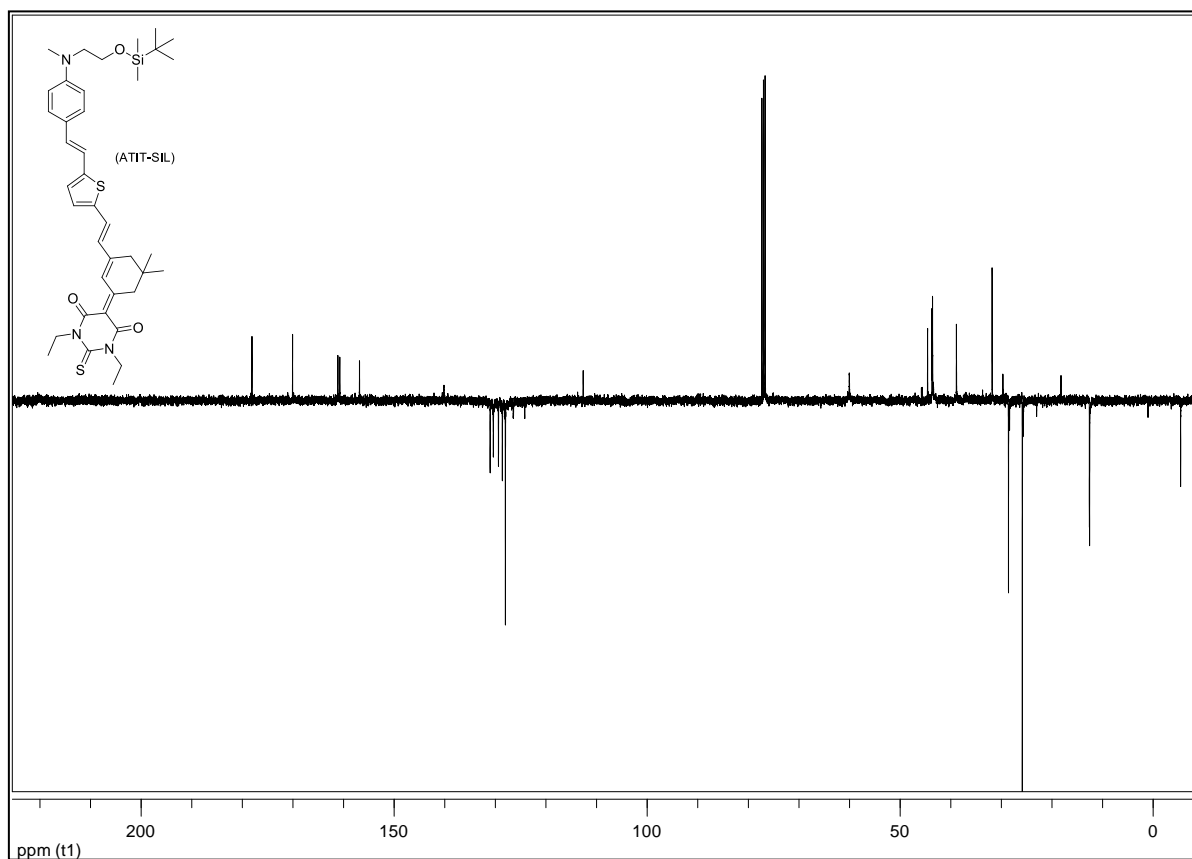


Figura 67. Espectro ^{13}C -RMN (APT) del compuesto (ATIT-SIL)

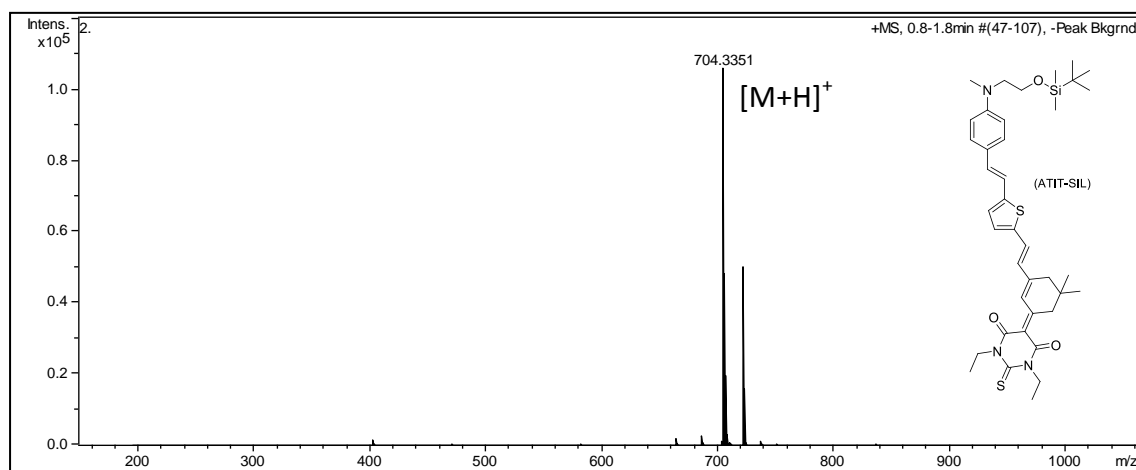


Figura 68. Espectro EM (ESI^+) del compuesto (ATIT-SIL)

