

00521
23

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS Y ESTUDIO DE LA AGREGACION DE
NUEVOS CRISTALES LIQUIDOS DERIVADOS DEL
AZOBENCENO Y COMPUESTOS PRECURSORES,
POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y ¹H-RMN.

TESIS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

PRESENTA

IGNACIO BUENDIA VILLAR

México, D. F.



2003.

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

I



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal: Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario: Prof. Ernesto Rivera García
1er. Suplente: Prof. José Alfredo Vázquez Martínez
2do. Suplente: Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales
UNAM



Dr. Ernesto Rivera García
Asesor



Ignacio Buendía Villar
Sustentante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo, reconociendo:
NOMBRE: IGNACIO BUENDIA V

FECHA: 28 / OCT / 2003

FIRMA: 

II

Agradecimientos

A La realización de esta tesis han contribuido directa o indirectamente algunas personas e instituciones, de las cuales quiero mencionar sus nombres:

Mi agradecimiento al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su supervisión y tiempo en el *"Ultravioleta-visible"*.

Al I. Q. Gerardo Cedillo Valverde por sus espectros de RMN e instrucción en *"su Bruker Advanced 400"*.

A la Srita. Katia Castañeda por el apoyo y sus *"saludos cordiales o cordiales saludos"*.

A NSERC Canadá por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Y en especial al Dr. Ernesto Rivera, asesor de este trabajo; por su apoyo, tiempo, dedicación y sobre todo por su confianza.

Mis Agradecimientos y dedicatoria

.....y finalmente después de este muy "largo y sinuoso camino"...
...*"de 19 días y 500 noches"*.....
... *"if I was a train I'd be late"*.....

A mi madre, que sólo hay una y justo vino a tocarme a mi; por tus cuidados, tu confianza y tu paciencia....

A mi padre (†), por tus consejos, que me *"hubiera"* gustado que fueran más...

A mis hermanas, Claudia y "Lupita", a Emilio, prometo no enfermarme del *"síndrome Humberto"*...

A mi abuelita, a Laura y Laurita, a Paco con hijas incluidas, a Poncho igualmente...

A Rosa Luz y Yolanda por su confianza, a Juan Mario Morales por hacernos sentir Ingenieros, a Carlos Guzmán por ese último y fantástico 9 que marcó la diferencia, a Manuel Vázquez y Enrique Solís y demás maestros de la gloriosa Facultad de Química...

A mis amigos Víctor "H" Arredondo y *"compañía"*, a Luis Robledo por enseñarme a *"vivir"* y a ser insolente y meterme en problemas, a los que faltan y saben que lo son...

A Ángeles Casales, porque no necesito decirte que eres importante, además de acompañarme y brindarme tu apoyo incondicional en los momentos mas importantes de este proyecto y ser mi mejor *"amigo"*...

A Iván Aguirre, Gabriela, "Martita", Alfonso, Columba y Compañía por todos esos momentos que ustedes conocen...

A Arturo Márquez por ese extraordinario danzón (que no bailo), a Tomasso Albioni, Joaquín, Roger Waters, Pablo, Silvio, Oscar, a Tania, a David Gilmur y compañía, a Eric, al "hombre del traje gris", a Stoker, a "ti que estás metido en mi pellejo", a Sophie D. Coe por ese exquisito chocolate, a Mark Pendergrast por ese *idem* café, a Isaac, Voltaire, George Orwell, Henry Miller, a Don Juan y Carlos, a Gabriel, Bernal Díaz, Oscar, al Márquez y Kierkegard, a los "vencidos", a Mario y Sabines, a los que faltan y a los hijos de Sánchez por acompañarme durante todo este tiempo...

A mi familia...

Y finalmente a Liliana, *"mi compañera de toda la vida"*, porque durante mucho tiempo viajaste conmigo en este tren en el que cambias de asiento y a veces de vagón...

..... y también a Athziri.

..... a todos, Gracias. Sigam invirtiendo...

ÍNDICE

I	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
	Objetivos particulares	3
II	ANTECEDENTES	4
	2.1 Colorantes Azoicos	4
	2.2 El azobenceno	9
	2.3 Cristales Líquidos	13
	2.3.1 El orden de la materia	13
	2.3.2 Tipos de cristales líquidos	14
	2.3.3 Fases líquido-cristalinas	17
	2.3.4 Polímeros cristales-líquidos	18
	2.4 Azopolímeros	20
	2.5 El Fenómeno de Agregación	25
	2.6 Posibles aplicaciones	31
	2.6.1 Termo y fotocromismo en azopolímeros	31
III	PARTE EXPERIMENTAL	33
	3.1 Condiciones Generales	33
	3.2 Síntesis de RED-PEGM-3 y RED-PEGM-8	34
	3.3 Síntesis de RED-CH ₃	39
	3.4 Espectroscopia UV-vis en solución y estado sólido	42
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
	4.1 Modelado Molecular	43
	4.2 Síntesis y caracterización de RED-PEGM-3 y RED-PEGM-8	45
	4.3 Síntesis y caracterización de RED-CH ₃	50
	4.4 Agregación de los azocompuestos en solución	53
	4.5 Agregación de los azocompuestos en estado sólido	60

V	CONCLUSIONES	64
VI	GLOSARIO	66
VII	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	69

Introducción y objetivos

Los derivados de azobenceno **Ph-N=N-Ph'**, también conocidos como azocompuestos, poseen propiedades ópticas interesantes desde el punto de vista de aplicaciones. El primer uso que se dio a los azocompuestos fue como colorantes y su fotoquímica ha sido estudiada desde los años 50's.

En este trabajo se abordan los aspectos más importantes de los azobencenos dentro del contexto de los colorantes azoicos. Se da una breve descripción de lo que son los cristales-líquidos así como de las fases que pueden formar y la descripción de las mismas, ya que ciertos azobencenos sustituidos presentan estructuras líquido-cristalinas.

Se describen los azopolímeros, polímeros que contienen el grupo azo "**N=N**" o bien al mismo grupo azobenceno ya sea en la cadena principal o como grupo pendiente. Los azopolímeros son ampliamente utilizados en óptica y fotónica debido a los movimientos fotoinducidos que tienen lugar en ellos al ser irradiados con luz lineal polarizada. Los compuestos más detalladamente estudiados son los pertenecientes a la serie pnMAN. Sin embargo de manera ilustrativa, se describen someramente otros tipos de azopolímeros con diferentes estructuras.

Finalmente, se hace énfasis en el tema central de este proyecto que es la agregación. Un agregado puede definirse como la unión de dos o más moléculas formando una nueva especie o cuerpo.

Los agregados se estudian en el presente trabajo, dadas las características y la complejidad que presentan sus espectros, los cuales comprenden nuevos niveles de energía. El interés por los agregados surge debido a que éstos juegan un papel muy importante en la naturaleza y poseen un gran potencial en aplicaciones tecnológicas.

En este trabajo se presentan las condiciones generales empleadas para la síntesis de **RED-PEGM-3**, **RED-PEGM-8** y **RED-CH₃**, así como las técnicas desarrolladas para los estudios espectroscópicos de los compuestos anteriormente nombrados y de **RED-H** que había sido previamente sintetizado por nuestro grupo de trabajo y de **DO-3** que es un compuesto comercial marca Aldrich.

En resumen, en el presente trabajo de tesis, se llevaron a cabo estudios de propiedades ópticas y agregación en una serie de colorantes azoicos: 1-amino-4'-nitroazobenceno (Naranja Disperso 3, **DO-3**), 1-N-metilamino-4'-nitroazobenceno (**RED-H**), 1-N,N-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (**RED-CH₃**), N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9-trioxadecas-1-il)amina (**RED-PEGM-3**) y del N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaoxapentacos-1-il)amina (**RED-PEGM-8**) en solución y en estado sólido por espectroscopia UV-vis. Con los resultados obtenidos, se realizó un estudio comparativo de los patrones de agregación para los diferentes azocompuestos involucrados.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo, es la síntesis y caracterización de nuevos cristales líquidos a base de azobenceno que contienen una cadena lateral de polietilenglicol metil éter, así como el estudio de la agregación de estos cromóforos y de sus compuestos precursores por espectroscopia UV-vis, y particularmente:

- Sintetizar **RED-PEGM-3**, **RED-PEGM-8** y **RED-CH₃**.
- Estudiar las propiedades ópticas y la agregación de los compuestos sintetizados, además de **RED-H** y **DO-3** obtenidos previamente.
- Identificar el tipo de agregados formados por el efecto de la concentración del monómero y de la polaridad del medio.

Antecedentes

2.1 COLORANTES AZOICOS

El uso de colorantes es una práctica muy antigua y existen evidencias de que estos compuestos eran conocidos desde la prehistoria. Los colorantes se extraían de plantas o animales y la técnica era una práctica complicada que se transmitía de generación en generación. Hasta antes del siglo XX, los colorantes se obtenían por maceración de plantas, principalmente raíces, y el extracto era frecuentemente hervido y utilizado. En algunos casos, era necesario hacer una extracción con mezclas ácidas o básicas.¹

Cuenta la historia que Alejandro Magno en una batalla contra los Persas usó "*Rubia*" con el fin de hacer creer a sus adversarios que sus soldados se encontraban heridos, éstos al ver la condición aparentemente grave del ejército griego se confiaron y fueron derrotados. La "*Rubia*" es uno de los colorantes más antiguos que se conoce y a través de análisis químicos modernos se determinó la estructura de este colorante encontrado en la raíz de la planta "*Rubia Tintorum*", al cual también se le nombró Alizarina [Figura 1a], que es muy similar a otro colorante rojo también conocido desde la antigüedad llamado "*Henna*" (*Lawsonia alba lam*) responsable del cabello rubio artificial y aislado de la planta del mismo nombre [Figura 1b].¹

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

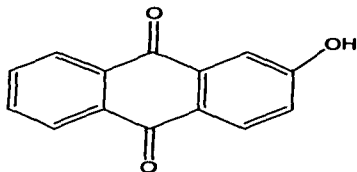


Figura 1a. Alizarina
Aislada de "*Rubia Tintorum*"

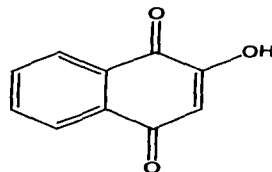


Figura 1b. "Henna" (*Lawsonia alba lam*)
Aislada de "Henna"

Antes de 1856, todos los colorantes provenían de fuentes naturales, sin embargo, algunos fueron descubiertos accidentalmente por W. H. Perkin, un químico inglés, quien pensaba que era posible sintetizar quinina por oxidación de la alitolidina. Perkin sintetizó este compuesto y luego lo trató con $K_2Cr_2O_7$. Aunque la reacción no fue muy satisfactoria, obtuvo un precipitado café-rojizo con propiedades que le parecieron interesantes. Posteriormente, intentó la misma reacción con anilina (sulfato de anilina), la cual se hizo reaccionar con $K_2Cr_2O_7$, obteniendo un precipitado negro que podía ser extraído con metanol para dar una solución de color púrpura que resultó ser un buen colorante para tela. Este colorante se conoce hoy en día con el nombre de "*Mauve*". (morado en francés) y su estructura se muestra en la Figura 2. Así pues, *Mauve* es considerado como el primer colorante sintético, que data de 1856, aunque posteriormente se sintetizaron muchos otros en Francia.¹

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

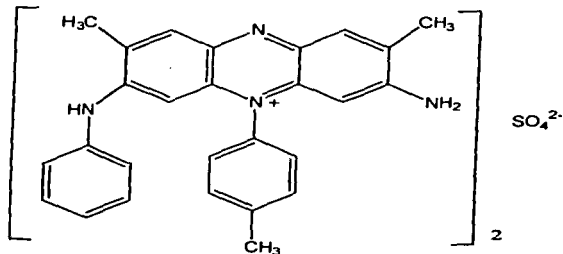


Figura 2. Estructura de "Mauve"

Los colorantes Azoicos son el tipo de colorantes más comúnmente usados en la actualidad ya sea en telas, alimentos, pigmentos, como tintas de impresión y en algunos procesos de impresión a color. Su estructura básica se muestra en la Figura 3.¹

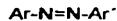


Figura 3. Estructura general de un colorante azoico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Algunos de los colorantes azoicos más conocidos se muestran en la Figura 4:

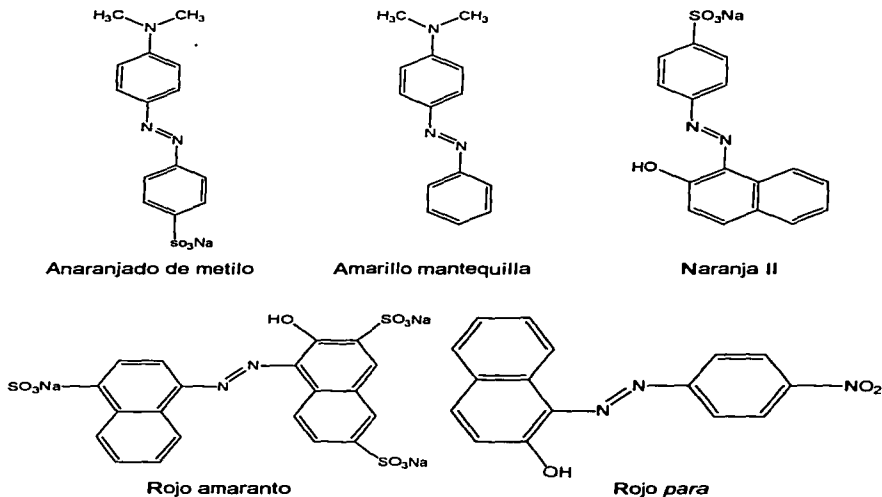


Figura 4. Colorantes Azoicos

El doble enlace nitrógeno-nitrógeno se conoce con el nombre de grupo azo, el cual es un cromóforo fuerte, responsable del color brillante de estos compuestos. Los colorantes azoicos se sintetizan haciendo reaccionar un compuesto aromático altamente activado y una sal de diazonio. ²

Para producir una sal de diazonio, se hace reaccionar una amina aromática con ácido nitroso, esta reacción se conoce como reacción de diazoación.³



Dado que el grupo diazonio es deficiente en electrones puede actuar como un electrófilo, un compuesto aromático altamente activado puede reaccionar con él vía una reacción de copulación o acoplamiento para dar un azocompuesto. Los compuestos aromáticos más comúnmente empleados para este fin son fenoles, feniléteres y aminas aromáticas disustituidas [Figura 5].⁴

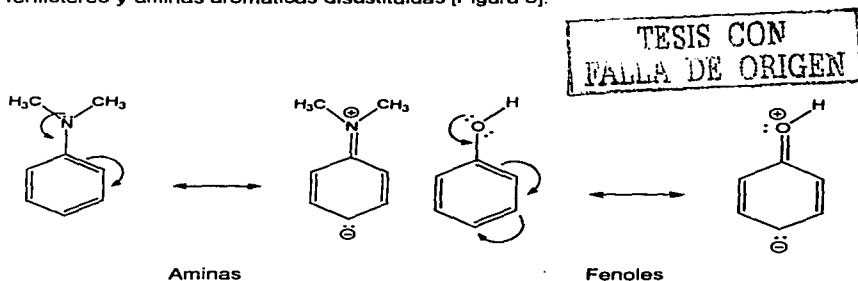


Figura 5. Compuestos aromáticos empleados en reacciones de copulación con sales de diazonio.

Los colorantes azoicos constituyen la categoría más grande y más importante de colorantes sintéticos. En la formación del grupo azo ($\text{N}=\text{N}$) muchas combinaciones de aminas aromáticas y fenoles con sales de diazonio son posibles, lo que da origen a una amplia gama de colores abarcando amarillos, naranjas, rojos, cafés y azules.¹

2.2 EL AZOBENCENO

El azobenceno [Figura 6] es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. También se le conoce como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno y presenta una apariencia física cristalina en forma de pajaritas color amarillo. El azobenceno puede adoptar tonalidades del naranja al rojo púrpura dependiendo de los sustituyentes presentes en él. Dicho compuesto presenta un peso molecular de 182.22; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%. Posee un punto de fusión de $68.0^{\circ}C$, una temperatura de ebullición de $293.0^{\circ}C$, una densidad de $1.1-1.2g/cm^3$, una presión de vapor 1 mmHg a $104^{\circ}C$ y un punto flash de $476.0^{\circ}C$.⁵

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzono con Fe en NaOH en solución o por reducción electrolítica de éste en álcalis diluida. Es insoluble en agua, completamente soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible, incompatible con oxidantes fuertes y sensible a la luz. El azobenceno puede obtenerse también como un subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual es intermediario en la síntesis de colorantes azoicos.⁵

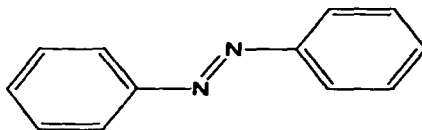


Figura 6. Estructura del azobenceno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromico ya que tiene dos isómeros, *trans* y *cis* [Figura 7], que absorben a diferentes longitudes de onda. La longitud de onda de absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en él. Así, el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta dos bandas de absorción una λ_{max} a 313 nm debida a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo $-N=N-$ y otra a 436 nm debido a la transición $n-\pi^*$ del mismo. La primera banda es más intensa y característica para el isómero *trans*, mientras que la segunda es más prominente y característica para el isómero *cis*. Cualquier azobenceno sustituido de bajo momento dipolar presenta estas dos bandas en su espectro de absorción [Figura 8].⁶ El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse térmicamente a la forma *trans*. En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis*, que se lleva a cabo a una velocidad relativamente lenta y guardar información hasta la desactivación o isomerización en sentido opuesto *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio en el color no es notable dada la absorptividad más baja del isómero *cis*; segundo, ya que el isómero *cis* es muy inestable y puede conservarse o almacenarse hasta por un máximo de dos horas. En azobencenos con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción características de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, por lo que dichos compuestos ya no son fotocromicos. Además, el tiempo de vida media del isómero *cis* es mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo como sean iluminados con luz UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es rapidísima, del orden de los picosegundos.⁷⁻⁹

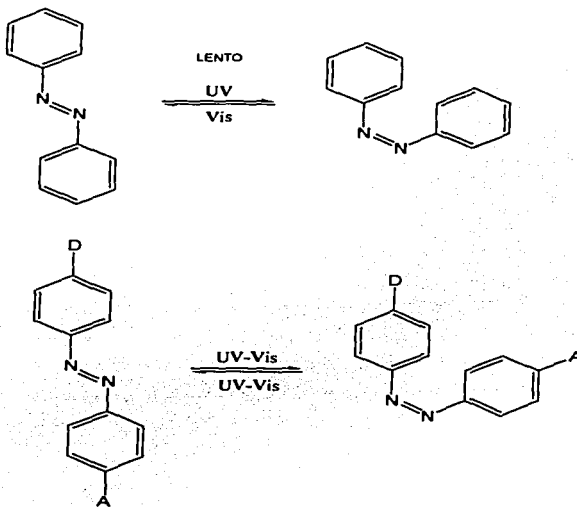
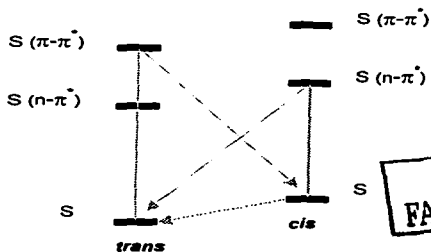
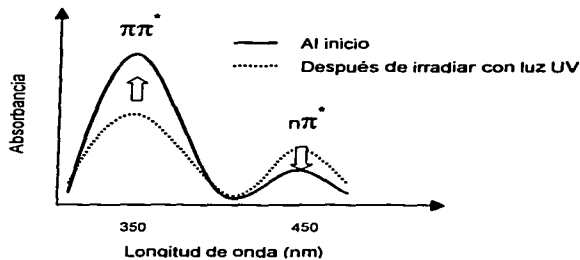


Figura 7. Fotoisomerización del azobenceno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FIGURA 8. Espectro de absorción de un azobenceno sustituido de bajo momento dipolar y su diagrama de energía

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

2.3 CRISTALES LÍQUIDOS

2.3.1 EL ORDEN DE LA MATERIA

La diferencia entre los cristales y los líquidos, los dos estados condensados de la materia más comunes, es que en un cristal las moléculas están ordenadas y ocupan un sitio específico en el espacio. Además, en los cristales los centros de masa de las moléculas están localizados en un espacio definido de tres dimensiones mientras que en un líquido las moléculas se encuentran en movimiento constante y aleatorio dentro del contenedor en el que están confinadas. Existe en la naturaleza un cuarto estado de la materia que presenta un grado de orden mayor al de los líquidos pero menor al de los cristales. Dicho estado se conoce como el estado líquido-cristalino y los compuestos que pertenecen a él se denominan cristales líquidos.⁹⁻¹⁰

Dado que la fase líquido-cristalina es un estado de la materia que se encuentra entre los sólidos cristalinos y los líquidos isotrópicos, un cristal líquido puede fluir como un líquido ordinario. No obstante, todas las moléculas de un cristal-líquido tienden a estar orientadas del mismo modo, algo similar a la estructura molecular de un cristal sólido. Dichos compuestos exhiben propiedades tales como la birrefringencia que son características de la fase líquido-cristalina.⁹⁻¹⁰

Los cristales líquidos (CL), sólo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado rango de temperaturas y presiones [Figura 9]. A temperaturas suficientemente altas o presiones bastante bajas el orden de la orientación da paso a las rotaciones moleculares aleatorias, con lo que el cristal líquido se convierte en un líquido normal. Cuando la temperatura es suficientemente baja o la presión es bastante alta, las moléculas de un cristal líquido ya no pueden desplazarse entre sí con facilidad y el cristal líquido pasa a ser un sólido normal.⁹⁻¹⁰

Muchas veces es posible manipular las propiedades ópticas de un cristal líquido sometiéndolo a un campo magnético o eléctrico, el cual cambia la orientación de sus moléculas. Así pues, cuando se les aplica un campo eléctrico pequeño, algunos cristales líquidos pasan de claros a opacos, o adquieren la capacidad de desviar la luz polarizada. Este tipo de cristales líquidos se emplean en las pantallas de relojes digitales, calculadoras, televisiones en miniatura, computadoras portátiles y otros dispositivos. Las pantallas a base de un cristal-líquido son más nítidas, y frecuentemente consumen menos energía que otros sistemas tales como los diodos electroluminiscentes.⁹⁻¹⁰

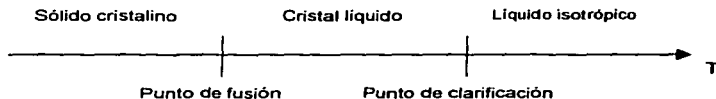


Figura 9. Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura

2.3.2 TIPOS DE CRISTALES LÍQUIDOS

Un gran número de moléculas pueden formar fases líquido-cristalinas, teniendo en común que todas son anisotrópicas, es decir, alguna de sus propiedades depende de la orientación de uno de sus ejes moleculares. Cualquiera de sus formas es tal que uno de sus ejes es muy diferente a los otros dos o en algunos casos, las diferentes partes de la molécula poseen solubilidades distintas. En cada caso, las interacciones entre estas moléculas anisotrópicas promueven un orden en la orientación y algunas veces en la posición.⁹⁻¹⁰

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El tipo de molécula más común que forma cristales-líquidos es la tipo "vara" en la que uno de sus ejes moleculares es mucho más grande que los otros dos. Estos compuestos son llamados CL calamíticos y pueden formar varias fases [Figura 10].

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

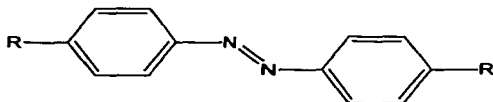


Figura 10. Molécula CL calamítica típica

Las moléculas tipo "disco" forman parte de otro tipo de CL; éstas se caracterizan por tener sólo uno de sus ejes más corto que los otros dos y los compuestos que pertenecen a este grupo se conocen como CL discóticos. La figura 11 ilustra un ejemplo de una molécula que forma CL discóticos.⁹⁻¹⁰

Ambos cristales-líquidos, calamíticos y discóticos, se conocen también como CL termotrópicos debido a que son estables en un cierto intervalo de temperatura. Sin embargo, existe otro tipo de moléculas que pueden formar CL cuando se encuentran mezcladas con un solvente. Para éstos compuestos la concentración de la solución es muy importante y se les conoce como CL liotrópicos.⁹⁻¹⁰

Los CL liotrópicos están formados por un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico; estas moléculas anfifílicas, forman estructuras ordenadas tanto en solventes polares

como no polares. Un buen ejemplo de este tipo de moléculas son los jabones y los fosfolípidos.⁹⁻¹⁰

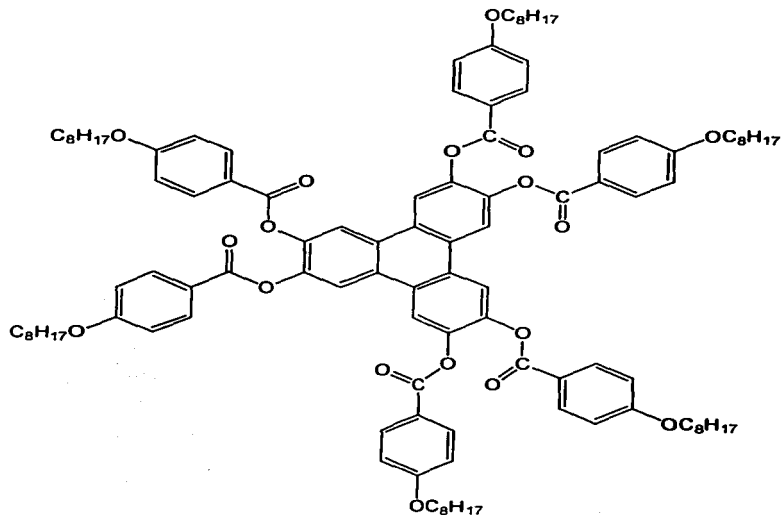


Figura 11. Molécula de CL discótico

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2.3.3 FASES LÍQUIDO CRISTALINAS

Los cristales-líquidos calamíticos se pueden agregar de distintas formas llamadas fases, la más sencilla es la fase nemática. En ésta, las moléculas mantienen una dirección preferida a través de la muestra. Su nombre proviene del latín *nema*, y éste del griego *nemos* que significa hilo, ya que presenta muchas líneas oscuras parecidas a hilos al ser observada en un microscopio de luz polarizada. Existen otras dos fases formadas por los CL; en ellas las moléculas además de presentar una dirección, presentan una posición respecto a los centros de masa de cada una de sus vecinas y van formando capas. Si trazamos un vector perpendicular a las capas formadas por las moléculas y resulta ser paralelo al eje de éstas, la fase se denomina esméctica A, pero si el eje molecular presenta un pequeño ángulo respecto al mismo vector se denomina esméctica C [Figura 12].⁹⁻¹⁰

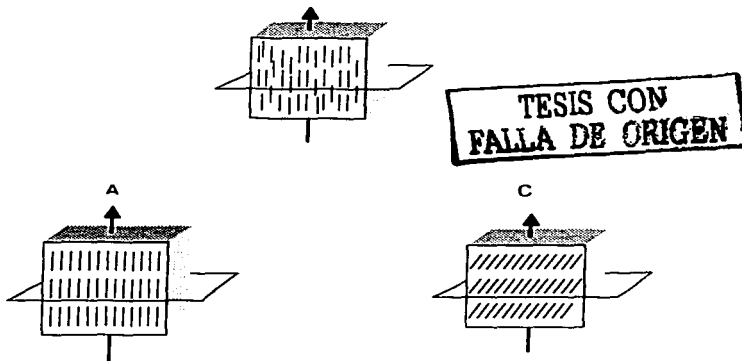


Figura 12. Fases nemática, esméctica A y esméctica C formadas por los CL

En los CL calamíticos, la fase nemática se denomina *nemática quirale*; esta fase se denomina frecuentemente fase colestérica [Figura 13], debido a que muchos de los compuestos que poseen esta estructura son derivados del colesterol. Existen también versiones quirales de todas las fases esmécticas inclinadas.⁹⁻¹⁰

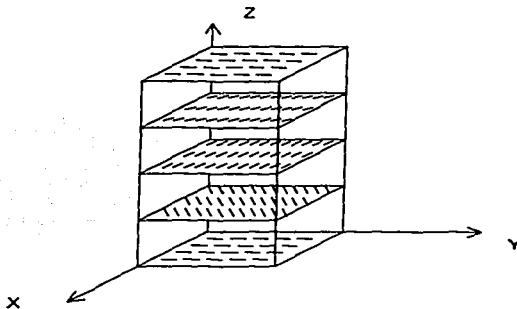


Figura 13. Fase colestérica de los cristales líquidos

2.3.4 POLÍMEROS CRISTALES LÍQUIDOS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Los polímeros cristales-líquidos son estructuras que están formadas por una unidad rígida conocida como grupo mesogénico (grupos aromáticos: por ejemplo azobenceno) y un espaciador flexible (cadena alquílica); los polímeros CL poseen predominantemente dos estructuras típicas, lineal y tipo peine [Figura 14].

La primera esta formada por un grupo mesogénico-espaciador-grupo mesogénico y así sucesivamente, mientras que en la tipo peine los grupos mesogénicos pendientes están unidos a la cadena principal vía un espaciador flexible.

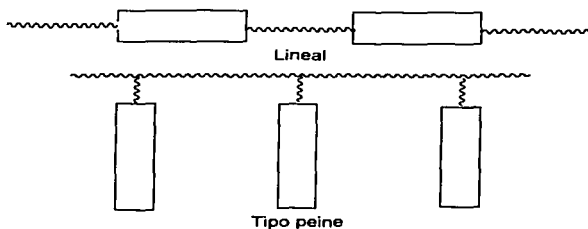


Figura 14. Estructuras típicas de los cristales líquidos

Las estructuras líquido-cristalinas se pueden diferenciar por medio de patrones obtenidos por difracción de rayos X presentando las siguientes formas [Figura 15]. La fase nemática presenta un halo fino, mientras la fase esméctica presenta dos halos concéntricos, uno bien definido y sólido seguido de uno más fino.⁹⁻¹⁰

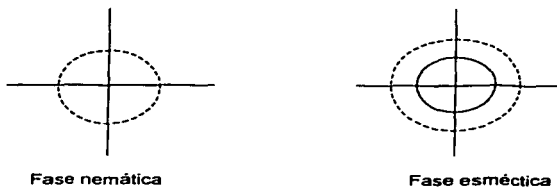
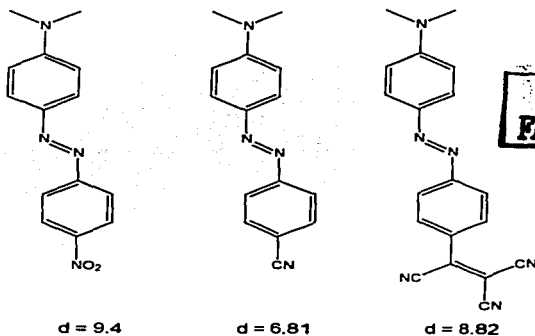


Figura 15. Patrones de difracción para los CL

2.4 AZOPOLÍMEROS

Los azopolímeros son polímeros que contienen el grupo azo "N=N" o bien al mismo grupo azobenceno ya sea en la cadena principal o como grupo pendiente. Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura.¹¹ Algunos de ellos contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal flexible, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad facilita su movimiento al ser irradiados.¹²

La cadena principal flexible más utilizada es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno que poseen grupos donador-aceptor, algunas de las cuales se muestran en la Figura 16 con sus respectivos momentos dipolares calculados por el método AM1.



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura 16. Azobencenos con grupos donador-aceptor

La unidad de azobenceno más utilizada es la amino-nitro sustituida ya que presenta un alto momento dipolar y a diferencia del grupo tricrianovinilo, el grupo nitro no es susceptible de polimerizarse. El primer polímero sintetizado de este tipo incluía unidades de rojo disperso-1 [Figura 17] por ser éste un compuesto comercial.¹¹

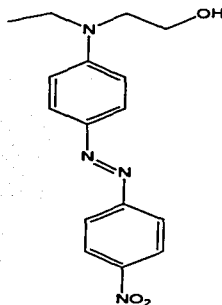


Figura 17. Rojo disperso

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

No obstante, se encontró que remplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. Así, se desarrolló la serie de polímeros pnMAN, cuya estructura general se muestra en la Figura 18, donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituido.¹¹

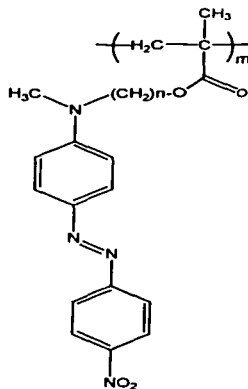


Figura 18. Estructura de los polimeros de la serie pNMAN

La síntesis del monómero 2MAN y del polímero p2MAN¹³ se ilustran en la Figura 19. El monómero 2MAN puede sintetizarse a partir de *N*-metilanilina **1**, ésta se hace reaccionar con 2-yodoetanol en presencia de Na_2CO_3 y DMF para dar el 2-(*N*-metil-*N*-fenil)etanol **2**. Este compuesto se diazoa en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzendiazonio en ácido acético al 50% para dar el 4'-nitro-1-(*N*-metil-*N*-(2-hidroxi)etil)azobenceno correspondiente **3**. Finalmente **3** se hace reaccionar con cloruro de metacrililo en presencia de trietilamina en THF para producir el monómero 2MAN **4**. Dicho monómero se polimeriza utilizando AIBN como iniciador y THF anhidro como disolvente para dar el polímero correspondiente p2MAN.

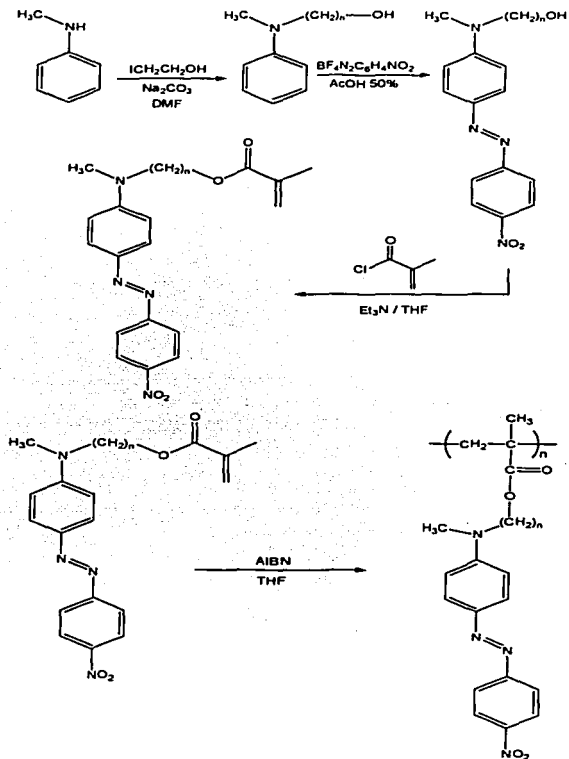


Figura 19. Síntesis de 2MAN y p2MAN

Por otro lado, se pueden sintetizar azopolímeros lineales ¹⁴ con pesos moleculares elevados por medio de acoplamiento oxidativo de diaminas aromáticas [Figura 20], usando catalizadores similares a los empleados en la preparación de polioxido de fenileno, o bien, por acoplamiento reductivo de compuestos dinitrados [Figura 21].¹⁴

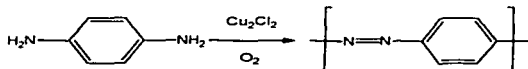


Figura 20. Acoplamiento de diaminas



Figura 21. Acoplamiento de compuestos dinitrados

Dichos azopolímeros presentan múltiples limitaciones desde el punto de vista de aplicaciones opto-electrónicas si se les compara con los azopolímeros tipo peine, debido a las restricciones de flexibilidad que presentan. ¹¹

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2.5 EL FENÓMENO DE AGREGACIÓN

La estructura y comportamiento de los agregados moleculares ha sido y es objeto de importantes investigaciones. Desde un punto de vista básico, este interés deriva del hecho que estas estructuras facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares reduciendo los grados de libertad. A un nivel más desarrollado, el interés por los agregados se debe a que éstos juegan un papel muy importante en la naturaleza, en relación a los procesos que intervienen con la vida misma tales como la captación de luz y los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas, que son facilitados por especies agregadas. Además la agregación tiene un gran potencial en aplicaciones tecnológicas; por ejemplo, los agregados formados por moléculas de colorantes se usan como fotoconductores, sondas ópticas en membranas, iniciadores en fotopolimerizaciones, materiales ópticos no lineales y más recientemente para almacenaje óptico. El conocimiento que se tiene en estas áreas es de gran ayuda en el desarrollo, diseño y explotación de sistemas artificiales de agregados para el impulso de futuras aplicaciones tanto en la superconductividad como en la conversión de frecuencias ópticas además del procesamiento, transmisión y almacenamiento de información.¹⁵

Un agregado puede definirse como la reunión de dos o más moléculas en un cuerpo formando una segunda especie, pero a falta de una definición adecuada del concepto, éstos pueden considerarse como un "complejo" que presenta espectros de absorción diferentes a los del cromóforo en estado no asociado debido a los nuevos niveles de energía involucrados, la variabilidad de sus geometrías y las manifestaciones que exhiben en sus interacciones con los alrededores. Los colorantes azoicos son moléculas que forman agregados y frecuentemente son utilizados como sondas ópticas.¹⁵⁻¹⁷

Los agregados moleculares se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de las transiciones dipolares de las moléculas que los constituyen, y éstos son tipo H, tipo J,

y oblicuos [Figura 22]. Es necesaria una introducción detallada de los diferentes tipos de interacciones electrónicas intermoleculares para poder explicar la formación de este tipo de estructuras.¹⁵⁻¹⁷

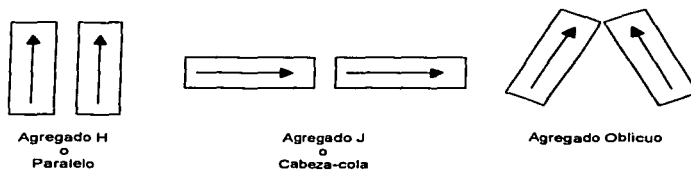


Figura 22. Estructuras geométricas para arreglos de transiciones dipolares

El fenómeno de la transferencia de energía ha sido estudiado desde hace tiempo por diversas disciplinas, por lo que existen numerosos experimentos encaminados a demostrar la presencia de transferencia de energía de excitación. En el estado actual del desarrollo de la teoría de tales procesos, el objetivo no es solamente la demostración de dicha transferencia sino el establecimiento de los mecanismos que operan en ésta. La literatura está plagada de términos relativos a la transferencia de energía de excitación, entre éstos, los autores citan *mecanismos de transferencia de energía*, *transferencia de excitón*, *transferencia de resonancia*, *transferencia dipolo-dipolo*, *resonancia inductiva*, *fotones virtuales*, *excitación difusa*, entre otros.¹⁵

El *modelo del excitón* para acoplamientos fuertes es el que se emplea a continuación y éste puede definirse como el manejo de la interacción resonante entre dos estados excitados resultado del acoplamiento en sistemas agregados. Este modelo depende de si el sistema consiste de iones o moléculas así como de la naturaleza de la interacción y la estructura del agregado. Se abordará únicamente la descripción de sistemas excitados ópticamente.¹⁵

Un excitón puede describirse como la excitación en paquetes sobre una onda viajera, esto es, una cuasipartícula de activación en forma de una estructura ligada electrón-hueco, algo similar a la dualidad de la luz; así los excitones transversales son aquellos cuyo vector eléctrico perturba al sistema de manera perpendicular a la propagación del fotón. En general, el tratamiento puede ser usado tanto en sólidos cristalinos, agregados tales como láminas mono o multicapas y polímeros, así como en sistemas más simples como dímeros y trímeros. Cabe mencionar que existen dentro de éste modelo excitones longitudinales, atómicos y moleculares.¹⁸

La aplicación de este modelo a problemas de geometría establecida como por ejemplo en cristales moleculares fue realizada por Davidov¹⁹ obteniendo como resultado característico una banda de excitón cuyo ancho depende directamente de la intensidad de oscilación de la transición electrónica correspondiente e inversamente proporcional al cubo de la distancia a los centros intermoleculares y a una función geométrica de los dipolos de transición. Davidov propone para este modelo dos tipos de acoplamiento, un fuerte y uno débil; el primero se caracteriza por generar desplazamientos y divisiones de banda, al cual nos enfocaremos [Figura 23].¹⁹

La interacción intermolecular en agregados puede ser expresada en términos de potenciales coulombicos entre los electrones y los núcleos de las moléculas de un agregado, pero resulta de una complejidad matemática insuperable por lo que es transformada en una expansión multipolar. Aunque los estados electrónicamente excitados del tipo dipolo-eléctrico son permitidos, solamente el potencial intermolecular del tipo dipolo-dipolo es empleado como una aproximación en el modelo molecular del excitón; así entonces, uno puede entender éste en términos de un modelo de tipo vectorial clásico.¹⁵

Ciertos dímeros de moléculas de colorantes han sido estudiados empleando el modelo del excitón.

La figura 24 muestra los niveles de energía de las bandas de excitón para cada arreglo de las transiciones, las líneas continuas indican los estados permitidos mientras que las líneas discontinuas los no permitidos. Aunque podría pensarse que un arreglo antiparalelo esta permitido no es así, y como se explica más adelante es debido a un defazamiento de las longitudes de onda de las transiciones intermoleculares.¹⁵

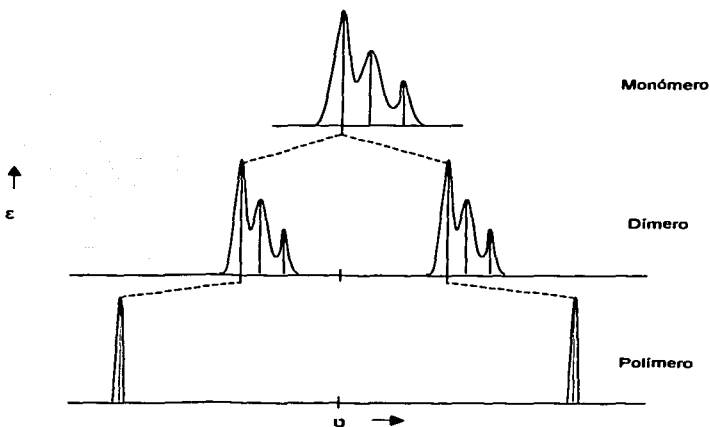


Figura 23. Efectos espectrales ocasionados por acoplamientos fuertes

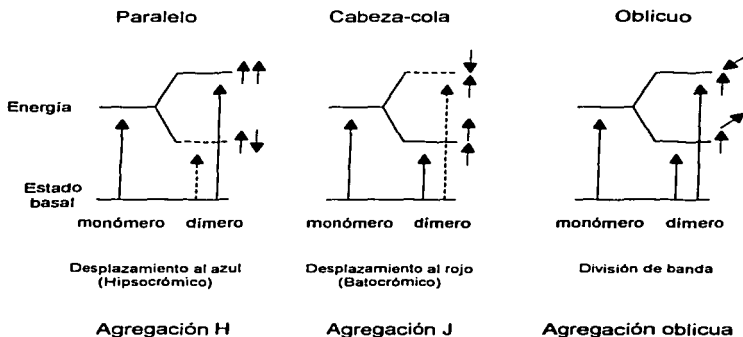


Figura 24. Diagramas de niveles de energía para arreglos de bandas de excitón

Observando las figuras 22 y 24 se asume que el vector de polarización por la luz absorbida puede ser paralelo al eje largo o al eje corto de una molécula plana cuya representación es una placa rectangular extendida o bien oblicua. Para deducir la energía de los estados de excitación permitidos del dímero relativos al monómero debemos preguntarnos si las interacciones dipolo-dipolo son de repulsión o atracción. Así entonces, se toma la suma de los vectores de los dipolos de transición para los estados de excitones dados, esto naturalmente resulta ser que sólo los arreglos en fase de dipolos dados da excitones permitidos, lo cual es obvio ya que la longitud de onda de la luz utilizada para la excitación de las moléculas es mucho más grande que las dimensiones de las moléculas ordinarias, y así las moléculas de un dímero intermolecular pueden estar simultáneamente en fase con la perturbación.¹⁵

De acuerdo al esquema representado en la figura 24, pueden ocurrir fundamentalmente tres tipos de agregación posibles: ¹⁵

Agregación tipo H. Se presenta cuando los cromóforos están alineados en un arreglo paralelo, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que el arreglo antiparalelo presenta una transición prohibida por lo que sólo el primer arreglo es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan mayor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{\max} hacia el azul o efecto hipsocrómico.

Agregación tipo J. Es en la cual los cromóforos están alineados en un arreglo cabeza-cola, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que la opción cabeza-cabeza para pasar al estado excitado presenta una transición prohibida, por lo que no es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan menor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{\max} hacia el rojo o efecto batocrómico.

Agregación oblicua. Se presenta cuando los cromóforos se asocian de forma oblicua ya sea de manera cabeza-cabeza o cabeza-cola. Dado que al excitar ambas transiciones están permitidas esto da origen a una división de banda o "band splitting".

2.6 POSIBLES APLICACIONES

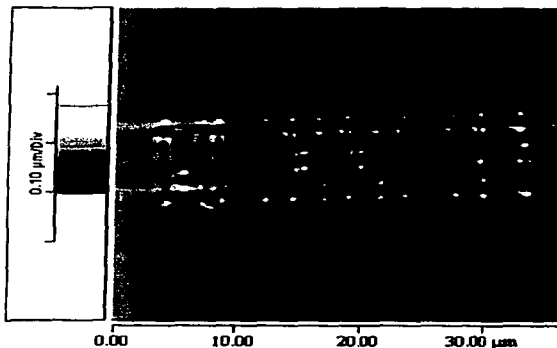
2.6.1 TERMO Y FOTOCROMISMO EN AZOPOLÍMEROS

Natansohn y col. estudiaron sistemáticamente varios de polímeros cristalinos líquidos de la serie pnMAN, cuya fórmula general y síntesis ya fue discutida anteriormente. El compuesto modelo contiene un grupo etilo, ya que fue preparado a partir del colorante comercial Rojo disperso-1, y el polímero líquido-cristalino equivalente así como los otros miembros de esta serie, poseen un grupo metilo lo que permite un mejor empaque de los cromóforos mesógenos. p2MAN es líquido-cristalino, Todos los polímeros de la serie pnMAN poseen un estado vítreo, seguido por una región esmética. Las temperaturas de transición (vítreo-esmética y esmética-isotrópica) dependen de la longitud del espaciador.

Estos polímeros muestran un comportamiento termocrómico y fotocromático ¹¹ y ambos dependen de la longitud del espaciador, con dos tipos principales de polímeros. El primero posee un espaciador hasta nueve grupos metileno, forma películas rojizas amorfas. Los cambios de color a naranja son irreversibles después de calentar las películas por encima de la T_g . Sin embargo, en la fase emética, la película se vuelve opaca y el color es de nuevo más rojo que naranja. El segundo tipo, posee espaciadores más largos de nueve grupos metileno, forman películas naranja y sus colores cambian reversiblemente a rojo con calentamiento. En ambos casos, el color naranja es más estable, lo cual se atribuye a un apareamiento antiparalelo (agregación tipo H) de los azocromóforos substituidos con grupos donador-aceptor. Este cambio de color está acompañado por supuesto por un desplazamiento de la absorción en el espectro electrónico hacia el rojo.

Cuando una película naranja de un polímero de espaciador más corto es irradiada con luz lineal polarizada, el color cambia de nuevo a rojo. Este cambio es irreversible si la muestra se conserva en la oscuridad.

La explicación a este efecto fotocromico es la siguiente: en una película naranja, los cromóforos están en su mayoría apareados en una forma antiparalela (agregación tipo H). La luz lineal polarizada induce la isomerización y reorientación del grupo azobenceno, rompiendo así los pares. Los cromóforos aislados, que son el resultado de la iluminación, absorben preferentemente a longitudes de onda más altas, así el color de la película cambia de naranja a rojo [Fotolitografía]. El cambio es muy específico y el contraste es lo suficientemente bueno para permitir el uso de máscaras para escribir sobre estas películas de polímero. Obviamente, esto requiere de un espaciador que sea lo suficientemente largo para permitir el movimiento independiente del mesógeno-cromóforo y producir un apareamiento antiparalelo.



Fotolitografía

Parte experimental

3.1 CONDICIONES GENERALES

Todos los solventes y reactivos empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y fueron utilizados como se recibieron. La N-metilaniлина se purificó por destilación a presión reducida antes de ser usada. El naranja disperso 3 (DO3) es un compuesto comercial de Aldrich y RED-H fue previamente preparado por nuestro grupo de investigación.²⁰ Todos los colorantes se disolvieron en disolventes calidad espectro marca Aldrich para espectroscopia UV-vis. Los espectros FT-IR se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510P en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN de los compuestos en solución se corrieron en espectrofotómetro Bruker Ultra Shield 400 operado a 400 y 100 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Las propiedades térmicas de los compuestos tales como estabilidad térmica (T₁₀), temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 800 °C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC), de -150 a 300 °C. Los espectros de absorción de los colorantes se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300 usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, empleando el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0,01 y un máximo de 5000 iteraciones.

3.2 SÍNTESIS DE RED-PEGM-3 Y RED-PEGM-8

La síntesis de N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9-trioxadecas-1-il)amina (RED-PEGM-3) y del N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaoxapentacos-1-il)amina (RED-PEGM-8),²¹ se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética [Figura 25]:

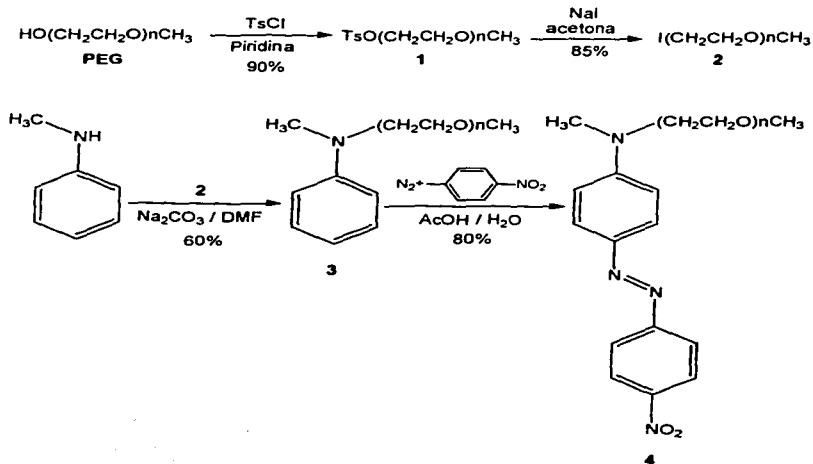


Figura 25. Síntesis de RED-PEGM

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PEGM-Ts (1).

A una mezcla de polietilenglicol metil eter (PEGM) con un peso molecular promedio $M_w = 350$ (52.5 g, 150 mmol) en 170 ml de piridina, enfriada con baño de hielo y sal, se agregó cloruro de tosilato (29.6 g, 155 mmol). La mezcla se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilato se solubilizó completamente. La mezcla se dejó en refrigeración de un día a otro, se vertió en 500 ml de HCl 50% y se extrajo con CHCl_3 . Los extractos orgánicos combinados se lavaron con una solución saturada de Na_2CO_3 y luego con agua. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se concentró a presión reducida. PEGM-Ts se obtuvo como un líquido transparente (72.8g, 135 mmol). Rendimiento 90% [Figura 26].

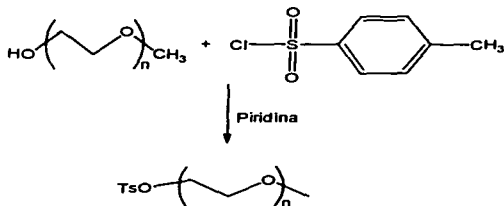


Figura 26

PEGM-I (2)

A una solución de **1** (43.8 g, 81.2 mmol) en 98 ml de acetona, se adicionó NaI (26 g, 173 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. Al cabo de este tiempo la solución se filtró para remover el TsONa generado durante la reacción y el filtrado se concentró a presión reducida. PEGM-I bajo la forma de producto crudo (37.9g, 79.6mmol) se obtuvo como un aceite amarillento viscoso y debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa. Rendimiento 85% [Figura 27].

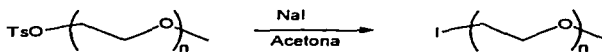


Figura 27

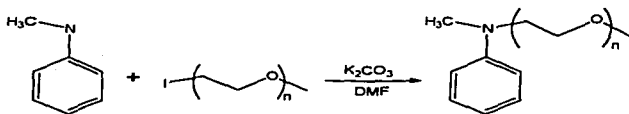
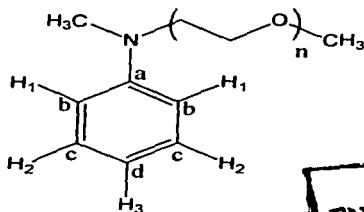


Figura 28

TESIS CON
 SELLA DE ORIGEN

N-PEGM-N-Metilanilina (3)

A una solución de N-metilanilina (8.5 g, 79.5 mmol) y Na_2CO_3 (8.6 g, 81 mmol) en DMF (120 ml), se adicionó una solución de **2** (37.9 g, 79.6 mmol) en 20 ml de DMF y la mezcla se calentó con agitación a 70 °C por 24 horas. La mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se concentró a vacío. El producto crudo se purificó por cromatografía flash en columna, primero eluyendo con acetato de etilo 100% para remover la materia prima remanente y luego con una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1. La N-PEGM-N-metilanilina **3** se obtuvo como un líquido anaranjado (20.9 g, 47.7 mmol). Rendimiento 60% [Figura 28].



Esquema 1



IR (película): 3092 (s, C-H aromático), 2873 (s, CH₂ y CH₃), 1600, 1507, 1451 (s, C=C anillo aromático), 1350 (s, C-N), 1111 (s, O-CH₂), 750, 694 cm⁻¹ (C=C-H aromático fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) (ver esquema 1): δ = 7.17 (t, 2H, H²), 6.67 (m, 3H, H¹ and H³), 3.61-3.33 (m, 28.6H, todos los -CH₂-), 3.34 (s, 3H, -OCH₃), 2.93 ppm (s, 3H, CH₃-N). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 149.81 (C⁶), 129.76 (2C, C⁵), 116.82 (1C, C⁴), 112.71 (2C, C^b), 72.56, 71.32, 71.27, 71.21, 71.13, 69.18 (15C, todos los O-CH₂); 59.62 (1C, O-CH₃), 52.96 (1C, N-CH₂-), 39.52 ppm (1C, CH₃-N).

RED-PEGM (4)

A una suspensión de tetrafluoroborato de *p*-nitrobencediazonio (0.85 g, 3.58 mmol) en ácido acético al 50% (13 ml), se agregó gota a gota una solución de **3** (1.5 g, 3.41 mmol) en ácido acético al 50% (2.5 ml) manteniendo la temperatura alrededor de 0°C. Una vez que la adición se completó, la mezcla de reacción se dejó durante una hora con agitación vigorosa a esta temperatura y luego a temperatura ambiente por 4 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de Na₂CO₃ y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con Na₂SO₄ anhidro y se concentró a presión reducida. El producto bruto RED-PEGM se obtuvo como un líquido viscoso rojo púrpura intenso (1.74 g, 2.88 mmol). Rendimiento 80 % [Figura 29].

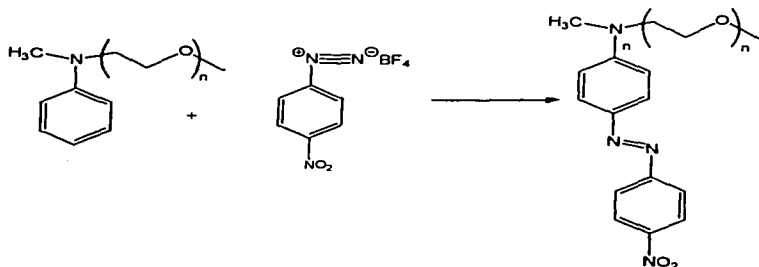
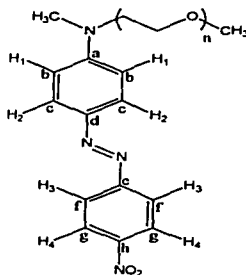


Figura 29

Dado que el producto bruto es una mezcla de compuestos con una variedad de cadenas de oligoetilenglicol metil eter que poseen diferentes valores de n , todos estos compuestos se separaron por cromatografía en columna en sílica gel usando como eluyente una mezcla hexano:acetona 1:1. RED-PEGM con $n = 8$ o N-metil-N-[4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil]-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaopentacos-1-il)amina (nombrado aquí RED-PEGM-8) se aisló y posteriormente se purificó por cromatografía flash en columna usando como eluyente una mezcla hexano:acetona 1:4.

Para **RED-PEGM-8** (ver esquema 2): IR (KBr, pastilla): 3102 (s, C-H aromático), 2923 (s, CH₂ y CH₃), 1606, 1509 (s, NO₂), 1465 (s, C=C aromático), 1430 (s, N=N), 1383, 1341, 1115 (s, O-CH₂), 958, 827 cm⁻¹ (C=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.34$ (d, J=8.7Hz, 2H, H^a); 7.95 (d, J= 6.9Hz, 2H, H^b); 7.94 (d, 2H, J= 3.6 Hz, H²), 6.81 (d, 2H, J=9.3Hz, H¹), 3.73-3.55 (m, 32H, todos los CH₂); 3.39 (s, 3H, OCH₃) y 3.17 (s, 3H, CH₃-N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 157.40$ (1C, C^e), 153.22(1C, C^a), 147.92 (1C, C^h), 144.34 (1C, C^d), 126.77 (2C, C^c), 125.28 (2C, C^o), 123.22 (2C, C^f), 112.14 (2C, C^b), 72.56, 71.47, 71.28, 71.13, 69.18 (todos los OCH₂), 59.65 (1C, OCH₃), 52.84 (1C, N-CH₂), 40.02 (1C, CH₃-N) ppm.

Análisis elemental $(C_{30}H_{46}N_4O_{10})_n$ $(622)_n$: Calculado: C 57.86, H 7.44, N 8.99; obtenido: C 57.84, H 7.41, N 9.00. P^{of} = 45 °C.

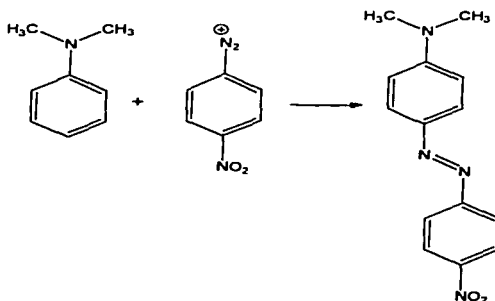


Esquema 2

CON
ORIGEN

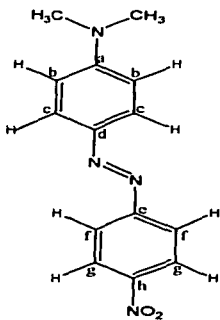
3.3 SÍNTESIS DE RED-CH₃²¹

A una suspensión de tetrafluoroborato de *p*-nitrobenzendiazonio (7.16 mmol, 1.7 g) en ácido acético al 50% (26 ml), se agregó gota a gota una solución de *N,N*-dimetilaniлина (6.82 mmol, 0.84 g, $d = 0.956$ g/ml, 0.88 ml) en ácido acético al 50% (5 ml) por espacio de 30 minutos, en baño de hielo para mantener la temperatura alrededor de 0°C. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó vigorosamente por 1 hora a esta temperatura y luego se dejó a temperatura ambiente por 4 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se neutralizó con una solución saturada de Na₂CO₃ y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y finalmente se concentró a presión reducida. RED-CH₃ se obtuvo como producto bruto en forma de polvo de color rojo púrpura (1.62 g). Éste se purificó por cromatografía en columna en sílica gel usando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo 4:1. Rendimiento 80% [Figura 30].

Figura 30. Síntesis de RED-CH₃

IR (KBr, pastilla): 3102 (s, C-H aromático), 2906 (s, CH₃), 1603.5 (s, N-CH₃), 1514.16 (s, NO₂), 1465 (s, C=C aromático), 1430 (s, N=N), 1324, 1088, 1088, 809 cm⁻¹ (C=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) (ver esquema 3): δ=8.32 (2H, J=8.241Hz, H^a); 7.93 (2H, J=5.6Hz, H³); 7.9 (2H, J=6.4Hz, H²); 6.76 (2H, J=9.2Hz, H¹); 3.13 (6H, CH₃) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ=157.07 (1C, C^a); 153.61 (1C, C^b); 147.63 (1C, C^b); 143.99 (1C, C^d); 126.26 (2C, C^c); 124.89 (2C, C^e); 122.82 (2C, C^f); 111.72 (2C, C^b); 40.49 (CH₃) ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 3

3.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN SOLUCIÓN Y ESTADO SÓLIDO

Se prepararon soluciones "madre" de cada compuesto utilizando como solvente metanol 100% y mezclas metanol/agua 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 y 10:90 a una concentración de 0.001mol, de las cuales se partió para obtener las siguientes concentraciones: 0.0005 , 2.5×10^{-4} , 1.25×10^{-4} , 7.5×10^{-5} , 3.75×10^{-5} , 1.82×10^{-5} , 0.93×10^{-5} y 0.46×10^{-5} M. Los espectros UV-vis se registraron en un espectrofotómetro UNICAM modelo UV-300 usando celdas de cuarzo de 1 cm. Para el estudio en estado sólido se prepararon películas por "casting", esto es haciendo una solución saturada del colorante y depositando un poco sobre una superficie plana, en este caso en un portaobjetos de vidrio a manera de soporte, para posteriormente dejar evaporar el disolvente.

Resultados y discusión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1 MODELADO MOLECULAR

Con ayuda del modelado molecular, se calcularon los momentos dipolares para cada uno de los colorantes en estudio a partir de las geometrías optimizadas obtenidas en HyperChem™, los resultados se muestran en la tabla 1:

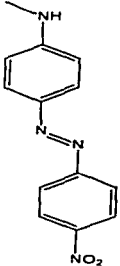
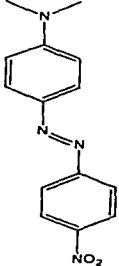
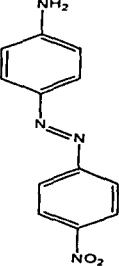
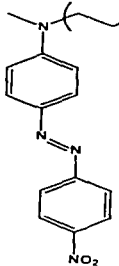
RED-H	RED-CH ₃	DO-3	RED-PEGM-3	RED-PEGM-8
				
a) $\mu = 9.27$ D b) $\mu = 7.54$ D	a) $\mu = 9.40$ D b) $\mu = 9.02$ D	a) $\mu = 9.11$ D b) $\mu = 8.88$ D	a) $\mu = 9.48$ D b) $\mu = 8.15$ D	a) $\mu = 8.83$ D b) $\mu = 7.59$ D

Tabla 1. Momentos dipolares de las especies estudiadas calculados por: a) el método AM1, b) el método PM3.

El cálculo del momento dipolar nos permitirá (sección 4.4) comprender con mayor claridad la tendencia de estas moléculas hacia la formación de agregados. De acuerdo a los resultados obtenidos por el método PM3, que es el método semi-empírico más preciso para este fin, el orden de polaridad de los cromóforos en estudio es el siguiente: RED-CH₃ > DO3 > RED-PEGM-3 > RED-PEGM-8 > RED-H

4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RED-PEGM-3 Y RED-PEGM-8

RED-PEGM se preparó a partir de *N*-metilanilina de acuerdo a la secuencia sintética que se muestra en la Figura 31 (pag. 42). Polietilénglicol metil éter con $M_w = 350$ g/mol aproximadamente se hizo reaccionar en presencia de cloruro de tosilato y piridina para dar el tosilato correspondiente PEGM-Ts (**1**). Este compuesto se trató con NaI para dar el agente alquilante PEGM-I (**2**) con un rendimiento global del 76%. Posteriormente, **2** se hizo reaccionar con *N*-metilanilina en presencia de Na_2CO_3 para dar *N*-PEGM-*N*-metilanilina (**3**) con un rendimiento del 60%. Se llevó a cabo una comparación entre el espectro 1H -RMN del PEGM utilizado como materia prima y el del compuesto **3** y ambos compuestos mostraron tener el mismo número de metilenos promedio. Finalmente, **3** se acopló de acuerdo al procedimiento previamente descrito en la literatura,²¹ con tetrafluoroborato de *p*-nitrobenzendiazonio a 0 °C, usando ácido acético al 50% como disolvente para dar **RED-PEGM (4)** con un rendimiento del 90%. El compuesto **4** contiene una distribución de productos que poseen un diferente número de metilenos (de 2 a 11). El producto bruto de **RED-PEGM** se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla $CH_3OH:CHCl_3$ 9:1 como eluyente. El espectro de 1H -RMN mostró que **4** consiste en una mezcla de los isómeros *para* y *orto* para cada valor de *n* de la distribución, esto se confirmó por cromatografía en capa fina (TLC). Se observó una distribución alternada y bien definida de los isómeros *orto* y *para* (con valores de *n* de 2 a 11) cuando se usó como eluyente una mezcla hexano/acetona 1:1. Dado que no fue posible obtener la distribución completa de productos conteniendo únicamente los isómeros *para* deseados, se aislaron únicamente dos productos conteniendo un número de metilenos exacto en la cadena **RED-PEGM** ($n = 3$ y $n = 8$) para nuestro estudio. En una primera etapa, los diferentes productos de la distribución se separaron por cromatografía en columna usando una mezcla hexano/acetona 1:1 como eluyente. En una segunda etapa, el isómero *para* de **RED-PEGM** con $n = 8$ (**RED-PEGM-8**) fue separado del subproducto *orto* por cromatografía en columna eluyendo con una mezcla hexano/acetona 1:4.

En el caso de **RED-PEGM-3** el isómero *para* se purificó por cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla hexano/acetona 1:1

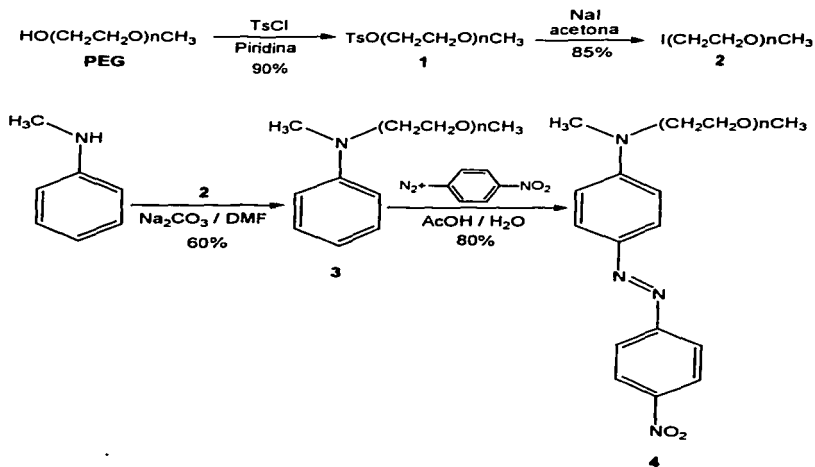


Figura 31. Síntesis de RED-PEGM.

El espectro $^1\text{H-RMN}$ de **RED-PEGM-8** en cloroformo [Figura 32], muestra dos dobletes a 8.43 y 7.95 ppm que pertenecen a los protones H^4 y H^3 presentes en el anillo aromático que contiene el grupo nitro (ver esquema 2, pag. 35), así como dos dobletes adicionales a 7.94 y 6.81 ppm perteneciendo a los protones H^2 y H^1 presentes en el anillo que contiene el grupo **N-PEGM-N**-metilamino.

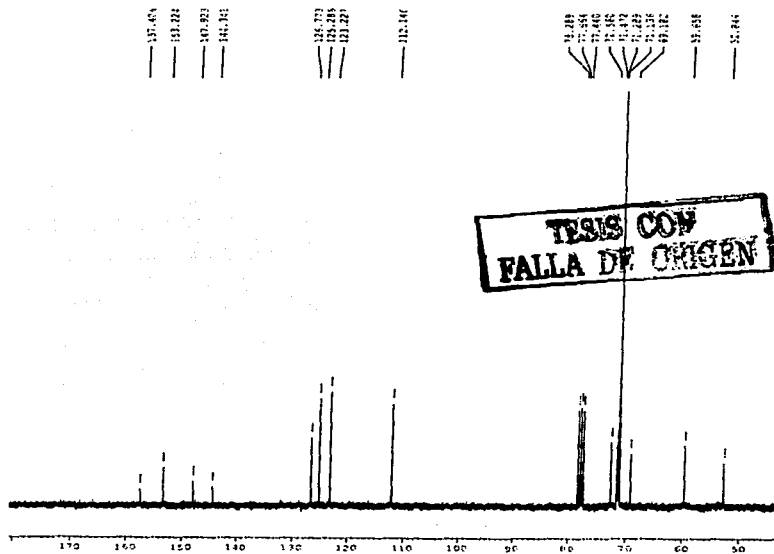


Figura 33. ^{13}C -RMN de RED-PEGM-8

RED-PEGM-3 presentó espectros de resonancia ^1H -RMN y ^{13}C -RMN similares a los de **RED-PEGM-8** sólo que en el primero la señal que aparece a 3.73-3.55ppm integra para 12 protones y en el segundo se observa un menor número de señales de carbonos en la región comprendida entre 72.56 y 69.18 ppm.

El análisis termogravimétrico (TGA), mostró que RED-PEGM-8 presenta una estabilidad térmica media con una T_{10} (temperatura a la que el polímero pierde 10% de su peso) a 179°C. De acuerdo a la calorimetría de barrido diferencial (DSC) RED-PEGM-8 posee una temperatura de transición vítrea (T_g) a -18°C, un punto de cristalización a 10°C y un punto de fusión (T_m) a 45°C. De acuerdo a estos datos podemos afirmar que RED-PEGM-8 presenta un comportamiento térmico propio de un cristal líquido.²³⁻²⁴

4.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RED-CH₃

RED-CH₃ se sintetizó vía una reacción de acoplamiento entre la N-N-dimetilanilina y el tetrafluorborato de *p*-nitrobencdiazonio.²¹ El compuesto obtenido se purificó por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano/acetato de etilo 4:1 como eluente. Rendimiento 80%. El análisis por calorimetría diferencial de barrido mostró un punto de fusión de 231 °C, mientras que el observado en el instrumento Fisher-Jones dio un valor de 227°C [Figura 34].

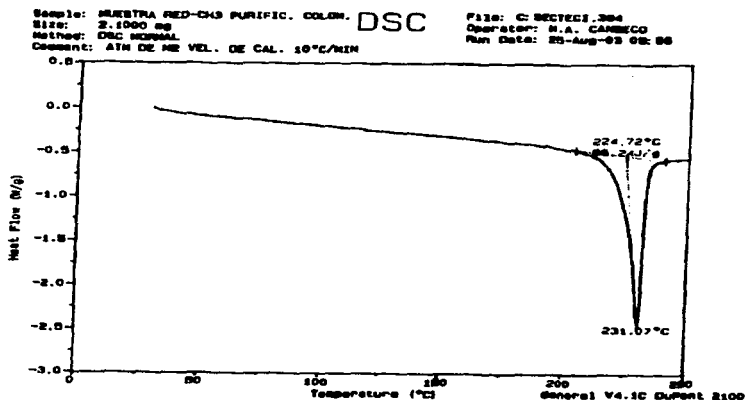


Figura 34. Punto de fusión de RED-CH₃ por DSC

El espectro ¹H-RMN de RED-CH₃ en cloroformo [Figura 34], mostró dos dobletes entre 8.32 y 7.93 ppm pertenecientes a los protones H⁴ y H³ presentes en el anillo aromático que contiene el grupo nitro (esquema 3, pag. 37) y dos dobletes más a 7.9

4.4 AGREGACIÓN DE LOS AZOCOMPUESTOS EN SOLUCIÓN

Se llevaron a cabo estudios de propiedades ópticas y agregación en una serie de colorantes azoicos: 1-amino-4'-nitroazobenceno (**Naranja Disperso 3**, **DO-3**), 1-N-metilamino-4'-nitroazobenceno (**RED-H**), 1-N,N-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (**RED-CH₃**), N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9-trioxadec-1-il)amina (**RED-PEGM-3**) y del N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaoxapentacos-1-il)amina (**RED-PEGM-8**).

Espectroscópicamente, la molécula de azobenceno se caracteriza por la presencia de una banda de baja intensidad $n \rightarrow \pi^*$ en la región visible del espectro y una banda de alta intensidad $\pi \rightarrow \pi^*$ en la región UV.^{6,25} Al ser sustituidos con grupos donador y aceptor, los azobencenos tales como el 4-dimetilamino-4'-nitroazobenceno aumentan su carácter de transferencia de carga (CT) de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ a lo largo del eje molecular más largo y esto desplaza la banda de absorción correspondiente hacia el rojo, sobreponiéndola con la banda débil $n \rightarrow \pi^*$. El CT causa una fuerte dependencia de la posición de la banda en función de la polaridad del disolvente.²⁶

Los espectros de absorción de **DO-3**, **RED-H**, **RED-CH₃**, **RED-PEGM-3** y **RED-PEGM-8** se corrieron en CHCl_3 , THF, CH_3OH y los resultados se muestran en la Tabla 2. **DO-3** muestra una longitud de onda máxima de absorción en CHCl_3 a 412 nm, la cual se ve desplazada hacia el rojo alrededor de 438-440 nm en CH_3OH y THF respectivamente debido a efectos de polaridad y de carácter de transferencia de carga (CT) en la molécula. Un comportamiento similar se observa para **RED-H**, el cual muestra una λ_{max} a 446 nm en CHCl_3 , la cual se vió desplazada hacia el rojo a 458-464nm en THF y CH_3OH respectivamente. Sin embargo, para colorantes azoicos N,N-disustituídos tales como **RED-CH₃**, **RED-PEGM-3** y **RED-PEGM-8** el carácter CT aumenta ya que cada uno de estos compuestos exhibe una longitud de onda máxima de absorción muy desplazada hacia el rojo y casi del mismo valor en los tres solventes [Tabla 2, pag. 50].

Dado que estos colorantes no contienen ningún átomo de H en los grupos amino, no es posible la formación de puentes de H con el disolvente. El único colorante que es razonablemente soluble en agua es **RED-PEGM-8** y exhibe una λ_{max} a 500 nm en este disolvente, 23 nm desplazada hacia el rojo comparada con la que se observó en CHCl_3 ($\lambda_{\text{max}}=477$ nm), lo cual confirma el fuerte carácter CT de esta molécula.

Sistema	DO-3	RED-H	RED-CH ₃	RED-PEGM-3	RED-PEGM-8
CHCl_3	412 nm	446 nm	478 nm	480 nm	477 nm
THF	440 nm	458 nm	474 nm	478 nm	479 nm
CH_3OH	438 nm	464 nm	472 nm	476 nm	480 nm
$\text{CH}_3\text{OH}: \text{H}_2\text{O}$ 80:20	438 nm	476 nm	488 nm	488 nm	490 nm
$\text{CH}_3\text{OH}: \text{H}_2\text{O}$ 60:40	438 nm	421 nm ^a 480 nm	492 nm	492 nm	492 nm
$\text{CH}_3\text{OH}: \text{H}_2\text{O}$ 40:60	438 nm	418 nm ^a 484 nm	512 nm	498 nm	498 nm
$\text{CH}_3\text{OH}: \text{H}_2\text{O}$ 20:80	404 nm ^a 438 nm	414 nm ^a 488 nm	-	402 nm ^a 500 nm	500 nm
H_2O	-	-	-	-	402 nm ^a 500 nm
Película (CHCl_3)	402-403 nm	402 nm ^a 500 nm	450- nm	407 nm ^a 506 nm 530 nm ^b	404 nm ^a 520 nm

Tabla 2. Longitudes de onda de absorción para los diferentes colorantes
a) banda desplazada hacia el azul debida a la presencia de agregados tipo H
b) banda desplazada hacia el rojo debida a la presencia de agregados J

Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de agregación para todos estos colorantes en mezclas $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ con el fin de estudiar la formación de agregados en función de la polaridad del medio y ver el efecto de los sustituyentes presentes en el grupo amino en la agregación. Se corrieron diferentes espectros de absorción para **DO-3** en CH_3OH 100% a diferentes concentraciones. Este colorante muestra una λ_{max} a 438 nm y no se observó agregación en este disolvente. **DO-3** se comportó de manera similar en mezclas $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 80:20, 60:40 y 40:60 y no se detectó agregación bajo estas condiciones. No obstante, en $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 20:80 a alta concentración [Figura 28] la aparición de una banda adicional desplazada hacia el azul a 404nm reveló la formación de agregados tipo H para este colorante.

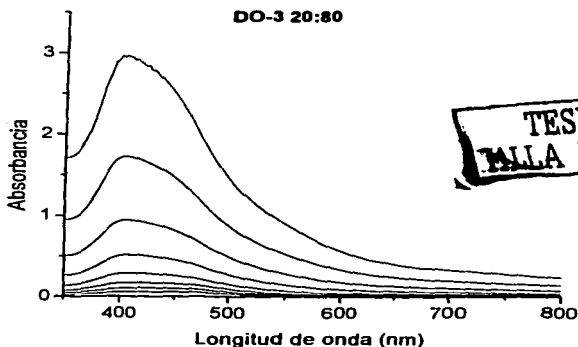


Figura 28. Espectro UV-vis de DO-3 a distintas concentraciones: de arriba abajo: a) 2.5×10^{-4} M, b) 1.87×10^{-4} M, c) 1.25×10^{-4} M, d) 7.5×10^{-5} M, e) 3.75×10^{-5} M, f) 1.82×10^{-5} M, g) 0.93×10^{-5} M, h) 0.46×10^{-5} M

Por otro lado en soluciones diluidas, **RED-H** mostró una λ_{max} a 434 nm en metanol y en $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 80:20 ésta se vio desplazada hacia el rojo a 476 nm debido a efectos de polaridad. No se observó agregación en ninguno de los sistemas anteriores, no obstante en $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 60:40, 40:60, 20:80 [Figura 29], la aparición de una banda adicional desplazada hacia el azul entre 414–421 nm reveló la presencia de agregados tipo H para este azocompuesto en todos estos solventes. Mientras más polar es el medio, mayor es la intensidad de la banda del complejo de agregación y por ende mayor es su concentración.

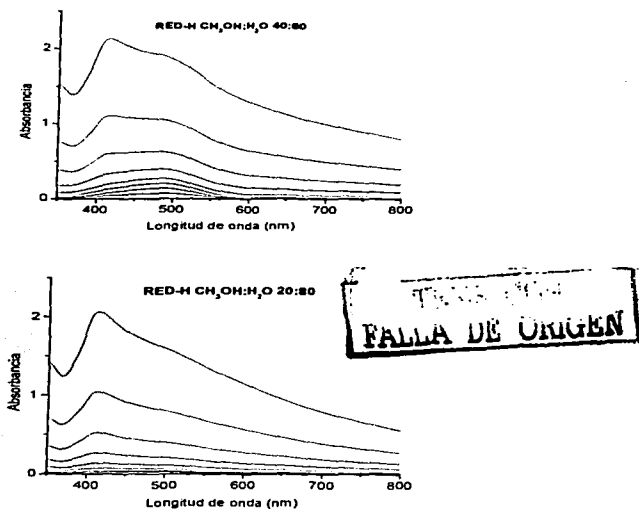


Figura 30. Espectros UV-vis para RED-H, de arriba a bajo: a) 0.0005 M, b) 2.5×10^{-4} M, c) 1.87×10^{-4} M, d) 1.25×10^{-4} M, e) 7.5×10^{-5} M, f) 3.75×10^{-5} M, g) 1.82×10^{-5} M, h) 0.93×10^{-5} M, i) 0.46×10^{-5} M

RED-CH₃ en CH₃OH 100% mostró una λ_{max} a 472 nm al parecer sin indicios de agregación. Este compuesto se comportó de manera similar en CH₃OH:H₂O 80:20 y 60:40. Sin embargo, en CH₃OH:H₂O 40:60 (λ_{max} = 476 nm) la aparición de un hombro desplazado hacia el azul reveló la presencia de trazas de agregados tipo H [Figura 30]. Cabe señalar que en este sistema se observó separación de fase lo cual muestra limitaciones de solubilidad en los sistemas más polares, y por consiguiente conlleva a la formación de agregación física.

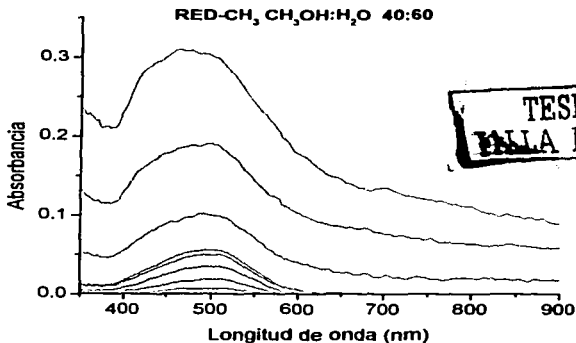


Figura 30. Espectro UV-VIS en CH₃OH:H₂O 40:60, de arriba abajo: a) 0.0005 M, b) 2.5×10^{-4} M, c) 1.87×10^{-4} M, d) 1.25×10^{-4} M, e) 7.5×10^{-5} M, f) 3.75×10^{-5} M, g) 1.82×10^{-5} M, h) 0.93×10^{-5} M, i) 0.46×10^{-5} M

RED-PEGM-3 en metanol 100% mostró una λ_{max} a 476 nm para el compuesto en el estado no asociado y no se observaron trazas de agregación en CH₃OH:H₂O 80:20, 60:40 o 40:60. En CH₃OH:H₂O 20:80 (λ_{max} = 500 nm) a alta concentración, la aparición de una banda adicional desplazada hacia el azul a 402 nm, menos intensa

que λ_{max} confirmó la presencia de agregados H [figura 31]. No obstante, se puede observar una disminución apreciable en la absorbancia como resultado de la separación de fase al ir aumentando la concentración.

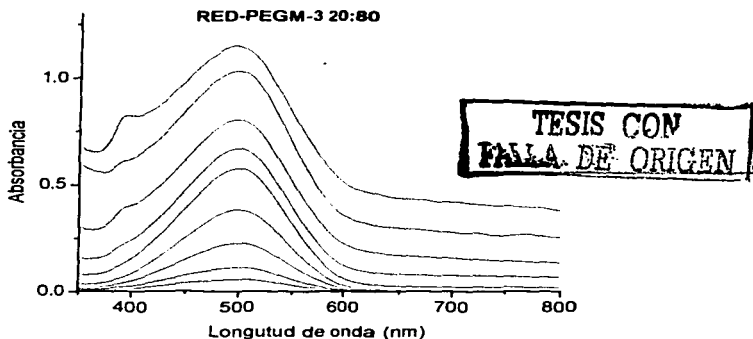


Figura 31. Espectro del RED-PEGM-3 20:80, de arriba abajo: a) 0.0005 M , b) $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, c) $1.87 \times 10^{-4} \text{ M}$, d) $1.25 \times 10^{-4} \text{ M}$, e) $7.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, f) $3.75 \times 10^{-5} \text{ M}$, g) $1.82 \times 10^{-5} \text{ M}$, h) $0.93 \times 10^{-5} \text{ M}$, i) $0.46 \times 10^{-5} \text{ M}$

Finalmente, **RED-PEGM-8** en CH_3OH 100% exhibió una λ_{max} a 480 nm, sin mostrar indicios de agregación. En mezclas $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 80:20, 60:40, 40:60 y 20:80 este colorante no mostró agregación alguna ya que la cadena de polietilenglicol metilada PEGM, que es lo suficientemente larga, confiere solubilidad en agua a este compuesto. Así pues, en $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 10:90 a alta concentración la aparición de un hombro desplazado hacia el azul, reveló la presencia de trazas de agregados H para este colorante. **RED-PEGM-8** en agua a concentración diluida mostró una λ_{max} a 500nm [Figura 32].

No obstante, el aumentar la concentración del cromóforo dio origen a la aparición de una banda adicional desplazada hacia el azul a 402 nm, que indica claramente la presencia de agregados tipo H.

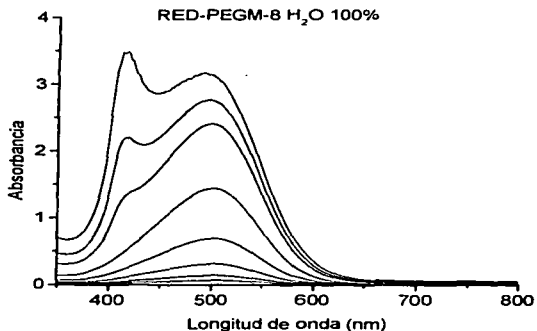


Figura 32. RED-PEGM-8 en agua, de arriba abajo: a) 0.0005 M, b) 2.5×10^{-4} M, c) 1.87×10^{-4} M, d) 1.25×10^{-4} M, e) 7.5×10^{-5} M, f) 3.75×10^{-5} M, g) 1.82×10^{-5} M, h) 0.93×10^{-5} M, i) 0.46×10^{-5} M

En síntesis, en solución todos estos colorantes mostraron agregación tipo H a alta concentración en medios altamente polares. Sorpresivamente, no se observó la presencia de agregados J para ninguno de estos compuestos bajo estas condiciones, a pesar de su elevado momento dipolar.²⁷

4.5 AGREGACIÓN DE LOS AZOCOMPUESTOS EN ESTADO SÓLIDO

A excepción de **DO-3**, los espectros de absorción de estos colorantes en el estado sólido mostraron una λ_{max} desplazada hacia el rojo comparado con la que mostraron en los diferentes disolventes orgánicos (ver tabla 2, pag. 50). Por otro lado, se observó en todos los casos una banda adicional desplazada hacia el azul, que revela la presencia de agregados H para estos compuestos en película. **DO-3** en estado sólido exhibió únicamente una banda ancha entre 422 y 430 nm. **RED-H** en película mostró una λ_{max} a 500 nm y una banda desplazada hacia el azul a 402 nm la cual revela la presencia de agregados H. Aparte, se pudo apreciar una cola larga "tail" con un cut off mas allá de 600 nm que es una indicación de la presencia de agregación física para este colorante. **RED-CH₃** en película mostró una banda de absorción muy ancha con una λ_{max} aproximadamente a 570 nm, la cual es difícil de interpretar ya que existe un alto porcentaje de agregación física en solución para este colorante.

RED-PEGM-3 en estado sólido [Figura 33] mostró una λ_{max} a 506 nm y una segunda banda desplazada hacia el azul a 402 nm debida a la formación de agregados tipo H. Cabe señalar que una tercera banda adicional alrededor de 530 nm, que se sobrepone parcialmente con el máximo de absorción, seguida por una cola larga y un cut off mas allá de 600 nm mostraron la existencia de agregados tipo J para este colorante en película. Esto puede explicarse en términos de alineamiento. En película los cromóforos se encuentran presentes en mayor concentración y el estar confinados a una superficie plana favorece el alineamiento. No obstante el arreglo de los cromóforos comienza desde que el compuesto se encuentra en solución y culmina cuando el solvente se evaporó dejando agregados bien definidos en película. La cadena de tri(etilénglicol) metil éter confiere a este colorante solubilidad en medio polares, sin llegar a hacerlo soluble en agua. Además el efecto estérico no es tan elevado lo que permite el arreglo cabeza-cola de los cromóforos, lo que explica la clara formación de agregados J.

RED-PEGM-8 [Figura 33] se comportó de manera similar a su análogo **RED-PEGM-3** y mostró una λ_{max} a 520 nm precedida por una banda desplazada hacia el azul a 404 nm la cual pone en evidencia claramente la formación de agregados tipo H. La cola larga y el cut off más allá de 700 nm pueden atribuirse a la presencia de trazas de agregados tipo J para este compuesto. Dado que la cadena lateral de octa(etilenglicol) metil éter es más voluminosa el efecto estérico dificulta la formación de arreglos cabeza-cola o agregados J.

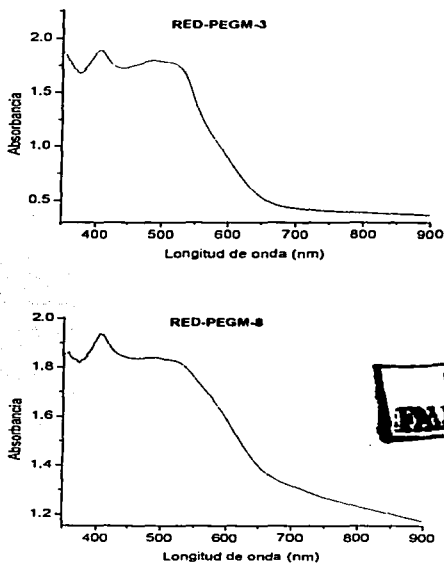


Figura 33. Espectros UV-vis en estado sólido de RED-PEGM-3 y RED-PEGM-8

Los espectros de absorción de **DO-3** [Figura 34] y **RED-CH₃** [Figura 35] no mostraron la formación de agregados tipo H y tipo J tan claramente como sus homólogos **RED-H**, **RED-PEGM-3** y **RED-PEGM-8**. No obstante tomando en cuenta la λ_{max} de absorción previamente observada en solución, es evidente que la agregación tipo H puede ocurrir. Desafortunadamente el porcentaje de agregación física en **RED-CH₃** es excesivamente alto.

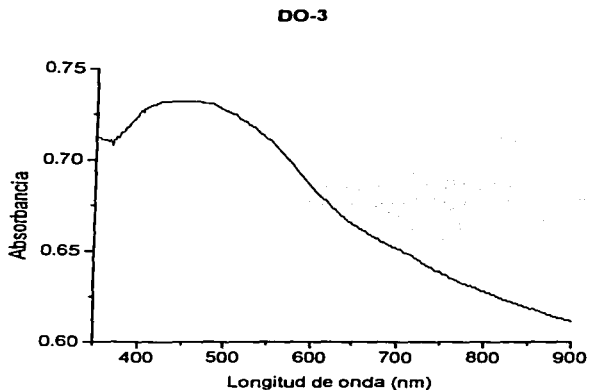


Figura 34. Espectro de absorción de DO-3 en estado sólido

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

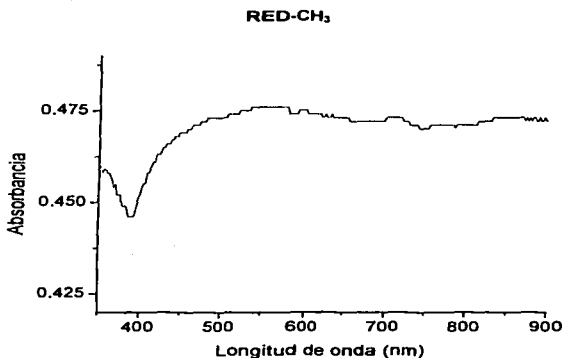


Figura 35. Espectro UV-vis en estado sólido de RED-CH₃

De acuerdo a los resultados obtenidos, la agregación tipo H se ve favorecida para todos los colorantes azoicos aquí estudiados, tanto en solución como en estado sólido. El arreglo paralelo (tipo H) a pesar de ser de mayor energía, se ve favorecido sobre el arreglo cabeza-cola (tipo J). Esto puede deberse a efectos de solvatación y puentes de hidrógeno con el disolvente en solución. En el estado sólido se detectó agregación tipo J para RED-PEG-3 y RED-PEG-8, esto puede explicarse ya que en película existe una tendencia natural al alineamiento y la presencia de las moléculas de disolvente ya no interfiere. No obstante, la formación de agregados J en película no fue evidente para los demás colorantes, pero es posible la presencia discreta, casi indetectable de trazas de éstas.²⁷

Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron 3 nuevos colorantes azoicos: 1-N,N-dimetilamino-4'-nitrozobenceno (**RED-CH₃**), N-metil-N-[4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil]-N-(3, 6, 9-trioxadecas-1-il)amina (**RED-PEGM-3**) y del N-metil-N-[4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil]-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaoxapentacos-1-il)amina (**RED-PEGM-8**).
- Se llevaron a cabo estudios de propiedades ópticas y agregación en dichos colorantes y en dos colorantes azoicos adicionales: 1-amino-4'-nitrozobenceno (Naranja Disperso 3, **DO-3**) y 1-N-metilamino-4'-nitrozobenceno (**RED-H**), donde el primero es comercial y el segundo fue previamente sintetizado por nuestro grupo de investigación.
- En solución, todos estos colorantes mostraron agregación tipo H a alta concentración en medios altamente polares con alto contenido de agua. Sin embargo, no se observó la presencia de agregados J para ninguno de estos compuestos bajo estas condiciones.
- En estado sólido, los espectros de absorción de **DO-3** y **RED-CH₃** no mostraron la formación de agregados tipo H y tipo J tan claramente como sus homólogos **RED-H**, **RED-PEGM-3** y **RED-PEGM-8**. No obstante, la formación

de agregados tipo H puede ocurrir. El porcentaje de agregación física en **RED-CH₃** es excesivamente alto.

- **RED-H, RED-PEGM-3 y RED-PEGM-8** presentan agregación tipo H tanto en solución a alta concentración como en estado sólido. Sólo **RED-PEGM-3 y RED-PEGM-8** mostraron la presencia de agregados J en película.

Glosario

Agregación	Fenómeno por el cual dos o más moléculas se agrupan dando origen a una nueva especie.
AIBN	2,2'-Azobisisobutironitrilo CAS: [78-67-1]
AM1	<p>AUSTIN MODEL 1</p> <p>La química computacional estudia caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando diferencias de energía entre diferentes estados para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos usados en los cálculos son: mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos <i>ab initio</i>.</p> <p>Cada uno de estos métodos no sólo optimiza la geometría de los sistemas químicos, proporcionan también sus niveles energéticos buscando los mínimos.</p> <p>El método AM1 fue desarrollado por el grupo del Dr. Dejar en la Universidad de Texas en Austin, es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.</p>
Anisotropía	Cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un grupo mesogénico.

Birrefringencia.	Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.
"Casting"	Técnica de preparación de películas que consiste en depositar una solución de un polímero sobre un sustrato plano dejando evaporar el disolvente.
"Cut-off"	Longitud de onda a la cual se extingue la absorción.
Esméctico	Fase liquido-cristalina donde los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en dos dimensiones.
Isotropía	Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección de los grupos mesogénicos, ya que estos se encuentran desordenados totalmente.
meso-	Significa 'medio' o 'intermedio'.
Nemático	Fase liquido-cristalina donde se encuentran los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en una dimensión.
PM3	<i>PARAMETRIC METHOD NUMBER 3</i> Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, es una reparametrización del AM1, la única diferencia con éste es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. PM3 se usa principalmente para moléculas orgánicas.

- pnMAN** Serie de nuevos polímeros sintetizados por el grupo de investigación de Almeria Natansohn en Queen's University, donde: "p" significa polímero, "n" se refiere al número de metilos en el espaciador flexible, "M" significa metacrilato y "AN" se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro sustituido.
- Splitting** División de una banda de absorción en dos picos.

Referencias bibliográficas

01. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, R.G. Engel. *Introduction to Organic Laboratory Techniques a Small Scale approach* 1st Edition, Saunders College Publishing, USA 1998.
02. J. McMurry. *Química Orgánica* 5a Edición, International Thompson Editores 2001, p. 1006-1007.
03. F.A. Carey, R.S. Sundberg. *Advanced Organic Chemistry* Part B, 3rd Edition, 1990, p. 589.
04. M.B. Smith, J. March. *March's Advanced Organic Chemistry* 5th Edition, John Wiley and Sons, Inc. 2001, p. 700.
05. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
06. H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
07. E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2004** (en prensa).
08. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1093.
09. P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, 1/e, Taylor & Francis Ltd, UK 1997. p. 1-16, 93-100.

10. W.H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach Science Publishers Ltd, London 1980, p. 1-15.
11. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
12. G.S. Kumar, D.C. Neckers. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915.
13. S. Freiberg, F. Lagugn -Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2680.
14. M.P. Stevens, *Polymer Chemistry, an Introduction*; 3rd Edition, Oxford University Press, New York 1999. p. 450-451.
15. M. Kasha, *Radiation Research*, **1963**, *20*, 55.
16. J. Schmelzer, G. R pke, R. Mahnke, *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, 1/e, Wiley-VCH, Weinheim FRG 1999. p. 1-8.
17. T. Kobayashi, *J-Aggregates*, 1/e, World Scientific, Singapore 1996. p. 1-3, 67-95, 95-110.
18. A.S. Davidov. *Theory of Molecular Excitons*. McGraw Hill, New York 1962.
19. A.S. Davidov. *Theory of Absorption Spectra of Molecular Crystals*, *Zhur. Ekspl. Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210.
20. E. Rivera, I. Buendia, L. Fomina, S. Fomine. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004** (aceptado).
21. E. Rivera, M. Bellet te, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1076.
22. Para las asignaciones espectrales se consult : J. Castells, F. Camps. *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, Alambra, Madrid 1985.

23. K. Ichimura. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847
24. A. Natansohn, P. Rochon. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1387.
25. L. Yu, W. Chan, Z. Bao. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5609.
26. D.M. Shin, K.S. Schanze, D.G. Whitten. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8494.
27. I. Buendía, G. Cedillo, M.P. Carreón, E. Rivera. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* (manuscrito en preparación)