

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS CRISTALES
LÍQUIDOS DERIVADOS DEL AZOBENCENO QUE
CONTIENEN UNA CADENA LATERAL DE POLIETILÉNGLICOL
METIL ÉTER.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

FERNANDO TONATIUH GARCÍA TENORIO



MEXICO, D. F.

2004

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



FACULTAD DE QUIMICA
UNIVERSIDAD DE CHILE

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal: Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario: Prof. Ernesto Rivera García
1er. Suplente: Prof. Blas Flores Pérez
2do. Suplente: Prof. Margarita Romero Ávila

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM



Dr. Ernesto Rivera García
Asesor



Fernando Tonatiuh García Tenorio
Sustentante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: García Tenorio

Fernando Tonatiuh

FECHA: 31/08-04

FIRMA: 

Agradecimientos

Esta tesis que está justo ahora en tus manos no podría haber sido posible sin la colaboración de estas grandes personas:

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su gran ayuda registrando todos los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por toda su valiosa ayuda en el análisis térmico, y las espectroscopías IR y UV-vis.

A la M. en C. Margarita Romero Ávila por su ayuda en las purificaciones en placa preparativa.

A Lorena S. Rodríguez Sandoval por su gran ayuda en una de las técnicas experimentales.

A DGAPA-UNAM por el apoyo económico brindado para la realización de esta tesis por medio del proyecto PAPIIT-IN-112203-3

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Y sobre todo, gracias al Dr. Ernesto Rivera García por toda su asesoría, todo su tiempo y esfuerzo para que este trabajo saliera a tiempo. Merci beaucoup.

DEDICATORIAS

Este es justo el momento de tu vida en que te das cuenta que existen muchas personas a quien agradecer por este tiempo. Y también es cuando te das cuenta que por más que recuerdes, habrá algunas personas que se te olvidarán; pero eso no significa que no son importantes. Sólo significa que tu mente está ausente de ellos por un momento, no por siempre.

He aquí hay mucho por agradecer. De cualquier forma la vida es eso, momentos; y todos ustedes me han brindado los mejores.

Mi primer agradecimiento siempre es para ti mi Dios. Tú haz estado ahí a cada momento y tú ya bien sabes que nunca me canso de decir que eres todo para mí.

A ti papá. A ese gran licenciado porque me brindaste todo el apoyo que necesité. No más ni menos. Sin ti es seguro que no lo hubiera hecho. Sé que muchas veces puedo ser un payaso pero este es mi regalo por soportarme tanto tiempo. Eres un ejemplo para mí.

A ti mamita. Porque yo no sería la persona que soy en estos momentos si no fuera por ti. Es curioso pero muchas reglas de la vida las aprendí de ti, ya sea que me las dijeras o no. Y la última prueba que pasamos juntos fue la más difícil, pero creo que al final los dos estamos contentos. Tú estas contenta porque yo estoy creciendo cada día más y yo estoy contento porque la muerte quita el cuerpo más no el corazón y el tuyo lo siento siempre cerca de mí.

A ti Cuau. Porque tú me entiendes cuando hablo. Porque tal vez seamos distintos, pero compartimos mucho en común. No hay nadie más con el que quisiera pasar una

tarde que contigo. Esta tesis es el primer paso, no impidas para nada que tú seas el segundo paso. No hay mejor hermano que tú.

A ti Itzumi. Porque aunque no lo creas de ti he aprendido cosas y estoy orgulloso de ti. No por el pasado sino por el presente, porque estas convirtiéndote en alguien que nada ni nadie va a poder parar. Tú lograrás lo que te propongas. Me gusta estar contigo.

A ustedes Heto y Chelito. Porque cuando he necesitado decir algo, ustedes han estado ahí para escucharme. Eso es invaluable.

A toda esta gran familia. Esto es de todos porque todos estamos juntos, incluso los más lejanos. Creo que es momento de poner un aparador donde vayamos poniendo cada uno su trabajo. Gracias a todos.

Esto va con dedicatoria para Pollo, Chava, Marlen, Pato, Cuic, Cuauhtli, Marco, Wendy, Gabi, mi tío Raúl, Raúl, Miguel, Minerva, Paty, Sandra, Alma, Bety, María Fernanda, Erick Santiago, Leilani Aremy, mi abuelita consuelo, mi abuelita Sarita, etc., etc., etc. Son muchos que yo creo que ni conozco, pero todos son familia y por eso esto es importante para todos.

A ustedes Pastores Abraham y Carmelita. Porque son ejemplo en todo tiempo. Las semillas en su justo tiempo dan fruto. Aquí está uno.

Y por último gracias a todos los que en algún momento han estado conmigo y me han ayudado. Mis amigos. Algunos van a estar más cerca de mí toda la vida, y algunos tal vez nunca más los vuelva a ver. Pero siempre los recuerdo con una sonrisa en mi rostro. Gracias.

*“Todo tiene su tiempo,
y cada cosa que se quiere debajo del cielo
tiene su hora”*

Ec. 3:1

...esta es mi hora

1.- Introducción y Objetivos.	1
2.- Antecedentes.	3
2.1 Azobenceno.	3
2.2 Cristales líquidos.	4
2.3 Azopolímeros.	11
2.3.1 Reseña histórica.	11
2.3.2 Síntesis de azopolímeros.	12
2.3.3 Movimientos fotoinducidos.	14
2.3.4 Primer movimiento fotoinducido: la fotoisomerización trans-cis del azobenceno.	15
2.3.5 Segundo movimiento fotoinducido: el foto alineamiento.	19
2.3.6 Tercer movimiento fotoinducido: movimiento de cantidades masivas de material polimérico.	21
2.3.7 Posibles aplicaciones fotónicas.	22
2.4 Azo-colorantes que contienen una cadena lateral de polietilenglicol metil éter.	23
3.- Parte Experimental.	30
3.1 Condiciones Generales.	30
3.2 Síntesis y caracterización de RED-PEGM-PYR.	31
3.3 Síntesis y caracterización de RED-DIPEGM.	36
3.4 Síntesis de RED-PEGM.	38
4.- Resultados y Discusión.	40
4.1 Modelado molecular.	40
4.2 Síntesis y caracterización de RED-PEGM-PYR.	42
4.3 Síntesis y caracterización de RED-DIPEGM.	45
4.4 Síntesis de RED-PEGM	48
4.5 Propiedades térmicas de los nuevos azo-colorantes.	51
4.6 Propiedades ópticas de los nuevos azo-colorantes.	52

5.- Conclusiones.	55
6.- Glosario.	57
7.- Referencias Bibliográficas.	59

Introducción y objetivos **1**

Los derivados de azobenceno **Ph-N=N-Ph'** fueron utilizados como colorantes y su fotoquímica ha sido estudiada extensamente desde los años 50's. Estos compuestos al ser incorporados en polímeros presentan múltiples aplicaciones en óptica y fotónica entre las que destacan el switching, almacenaje óptico y holográfico elaboración de guías de onda y acopladores de luz.

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron dos nuevos colorantes azoicos, los cuales son cristales líquidos que contienen cadenas laterales de polietilenglicol metil éter: **RED-PEGM-PYR** y **RED-DIPEGM**. Asimismo, se resintetizó la serie **RED-PEGM**, pero esta vez se aislaron los diferentes componentes con diferentes valores de n para la cadena lateral de polietilenglicol metil éter, es decir desde n = 4 hasta n = 10. Todos estos colorantes se caracterizaron por espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear ($^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$). Además, dichos compuestos se estudiaron térmicamente mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Finalmente sus propiedades ópticas se evaluaron mediante espectroscopía UV-visible y los resultados obtenidos se correlacionaron con datos obtenidos de estudios de modelado molecular efectuados en dichos compuestos. Estos nuevos cristales líquidos presentan varias aplicaciones opto-fotónicas potenciales donde las más importantes son el almacenaje óptico y la microlitografía.

OBJETIVOS:

- Sintetizar y caracterizar dos nuevos colorantes azoicos RED-PEGM-PYR y RED-DIPEGM.
- Sintetizar y caracterizar varios compuestos de la serie RED-PEGM (con $n = 4$ hasta $n = 10$).
- Estudiar las propiedades térmicas y ópticas de estos compuestos.

2.1 EL AZOBENCENO

El azobenceno (Figura 1) 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 pajuelas color amarillo. El azobenceno puede adoptar tonalidades del naranja al rojo púrpura dependiendo de los sustituyentes presentes en él. Dicho compuesto tiene un peso molecular de 182.22 y su composición es C 79.09%, H 5.53% N 15.38%. Posee un punto de fusión de $68^{\circ}C$, una temperatura de ebullición de $293^{\circ}C$, una densidad de $1.1-1.2g/cm^3$, una presión de vapor 1 mmHg a $104^{\circ}C$ y un punto flash de $476^{\circ}C$.¹

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzono con Fe en solución de NaOH 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 un intermediario en la síntesis de colorantes azoicos.¹

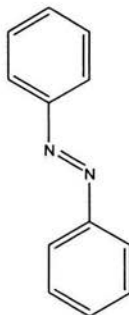


Figura 1. Estructura del azobenceno

2.2 CRISTALES LÍQUIDOS

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.²⁻³

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.²⁻³

Los cristales líquidos (CL), sólo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado rango de temperaturas y presiones (Figura 2). 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.²⁻³

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.²⁻³



Figura 2. Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura

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.²⁻³

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 3).

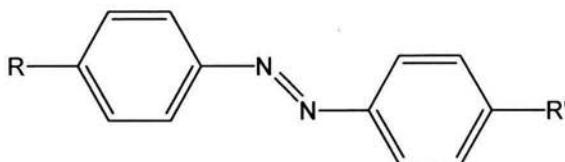


Figura 3. Molécula CL calamítica típica

Las moléculas tipo "disco" forman parte de otro tipo de CL y éstas se caracterizan por tener sólo uno de sus ejes más corto que los otros dos de manera que los compuestos que pertenecen a este grupo se conocen como CL discóticos. La Figura 4 ilustra un ejemplo de una molécula CL discótica.²⁻³

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, existen algunas moléculas orgánicas rígidas que pueden formar CL cuando se encuentran disueltas en un disolvente. Para estos compuestos la concentración de la solución es muy importante y se les conoce como CL liotrópicos.²⁻³

En algunos casos 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.²⁻³

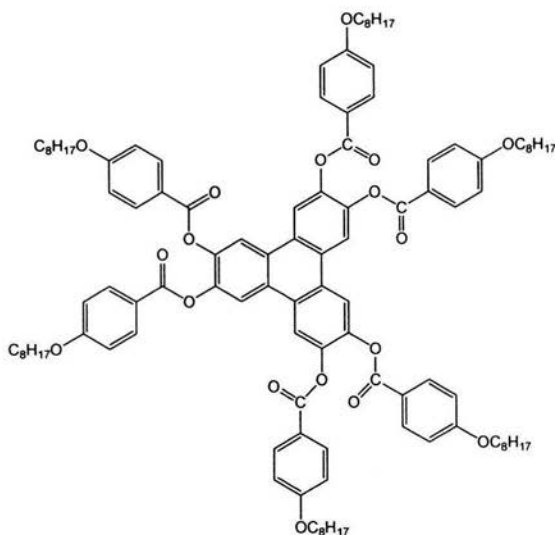


Figura 4. Molécula CL discótica

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 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 5).²⁻³

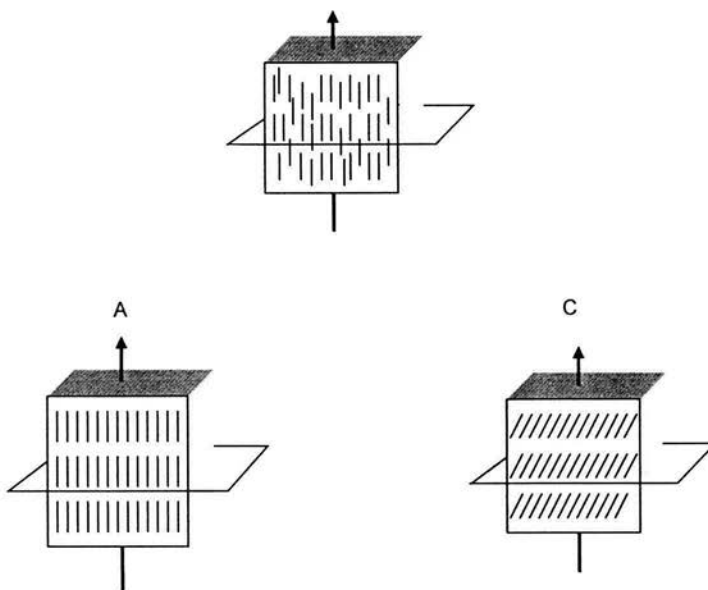


Figura 5. Fases nemática, esméctica A y esméctica C formadas por los CL

En los CL calamíticos, la fase nemática se denomina *nemática quiral*; o bien fase colestérica (Figura 6), 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.²⁻³

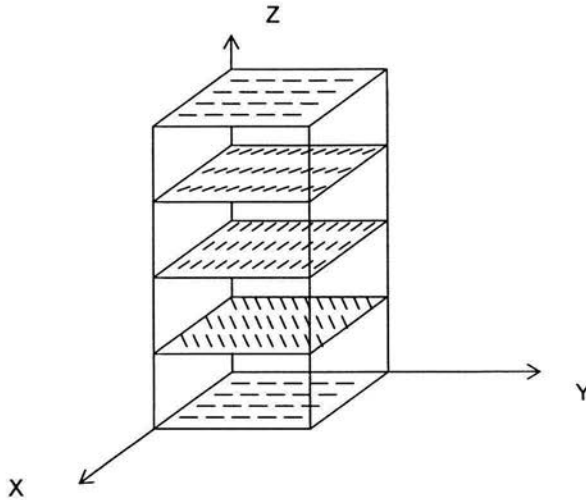


Figura 6. Fase colestérica de los cristales líquidos

Polímeros cristales líquidos

Los polímeros cristales-líquidos presentan estructuras que están integradas 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 7). La primera está 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.

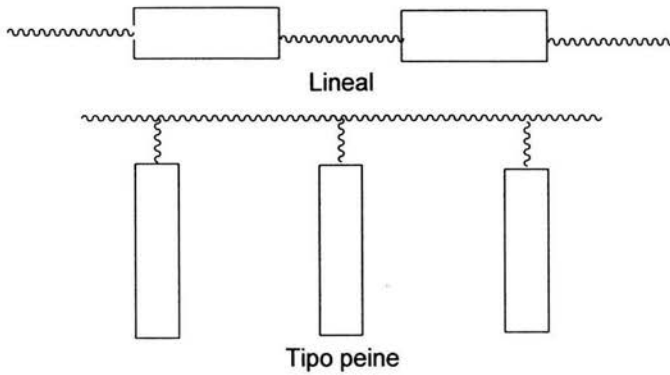


Figura 7. Estructuras típicas de los polímeros cristales líquidos

Las estructuras líquido-cristalinas se pueden diferenciar por medio de patrones obtenidos por difracción de rayos X presentando patrones muy particulares (Figura 8). 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.²⁻³

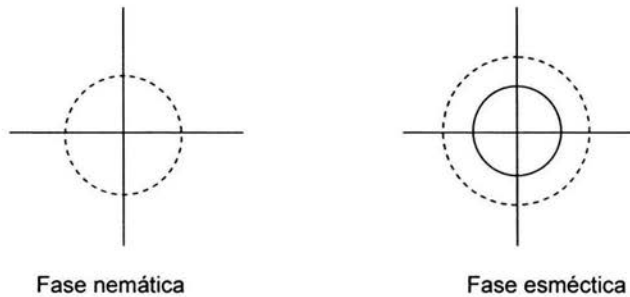


Figura 8. Patrones de difracción de Rayos X para las distintas fases

2.3 AZOPOLÍMEROS

2.3.1 Reseña histórica

Los azobencenos son compuestos muy conocidos y han sido estudiados durante varios años; al principio su uso fue exclusivamente como colorantes. Así, el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en él puede adoptar tonalidades que van de naranja a rojo púrpura. La fotoisomerización del azobenceno, se conoce desde los años 50 y ha sido ampliamente revisada en la literatura.⁴ Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas que han sido discutidas en algunas revisiones recientes.⁵

A mediados de los 80's, Todorov y col. descubrieron que cuando ciertos grupos azobenceno se encontraban disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* en presencia de luz lineal polarizada y eventualmente se orientaban perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero. Años más tarde, los laboratorios Ringdorff y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos con unidades de azobenceno. Estos grupos jugaban un papel doble, ya que actuaban como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas, es decir, excitables al ser irradiadas. Contemporáneamente, Ichimura y colaboradores en Japón para explicar este comportamiento propusieron el concepto de "comandante de superficies", donde el azobenceno fungía como el comandante móvil y las películas líquido-cristalinas Langmuir-Blodgett como los soldados que se alineaban con el *trans* o con el *cis*-azobenceno; el intercambio entre ambos isómeros "switching" era promovido por iluminación.

En 1991 Natansohn y col. en Canadá entre otros grupos de investigación se involucraron en este campo de investigación. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos 12 años, la actividad de investigación, creció exponencialmente, y se cuenta con algunas revisiones útiles de los trabajos efectuados. No obstante la revisión más reciente y más completa con que se cuenta hasta la fecha, es la de Natansohn y Rochon⁶ que aborda todos los aspectos sobre movimientos fotoinducidos.

2.3.2 Síntesis de azopolímeros

Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, algunos de ellos con el grupo azobenceno formando parte de la cadena principal y otros teniéndolo como grupo pendiente. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal no rígida, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.⁶

La cadena principal flexible más utilizada es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento dipolar (μ) que poseen grupos donador-aceptor, de las cuales la más utilizada es la amino-nitro sustituida, cuyo momento dipolar es aproximadamente $\mu = 9.02$ D calculado por el método semi-empírico PM3. El primer polímero sintetizado de este tipo incluía unidades de Rojo Disperso-1 (Figura 9) por ser éste un compuesto comercial.⁶

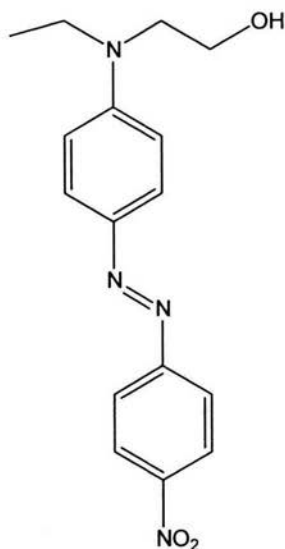


Figura 9. Estructura del Rojo Disperso-1

Posteriormente se encontró que reemplazar 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 10. 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 sustituida.⁶

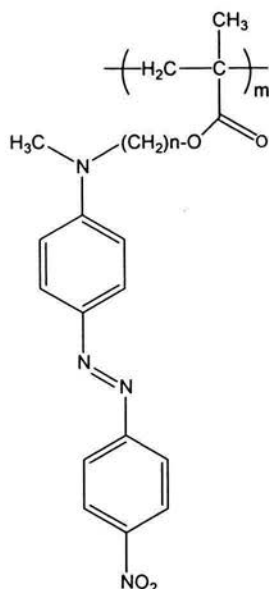


Figura 10. Estructura general de los azopolímeros de la serie pnMAN

2.3.3 Movimientos fotoinducidos⁷

Los azopolímeros con grupos azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con luz lineal polarizada dan origen a tres movimientos fotoinducidos. El primero es la fotoisomerización *trans-cis* continua de los grupos azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo movimiento fotoinducido es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz láser con que son irradiados, el cual se da a nivel de microdominios. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades. Estos movimientos fotoinducidos se explican a continuación.⁷

2.3.4 Primer movimiento fotoinducido: la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno⁷

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromático (que cambia de color al ser irradiado con luz) ya que presenta dos isómeros *trans* y *cis* (Figura 11) que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos, así el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción a 313 nm debida a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo N=N y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición $n-\pi^*$ del mismo (Figura 12A).¹ En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *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, porque el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad hasta por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente (Figura 12B). La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas). Con sustituyentes donador-aceptor, las absorbancias de ambos isómeros *trans* y *cis* se sobreponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromáticos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además 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 polarizada y la velocidad de fotoisomerización es rapidísima, del orden de los picosegundos. La ilustración esquemática de la fotoisomerización del azobenceno se muestra en la Figura 13.⁷

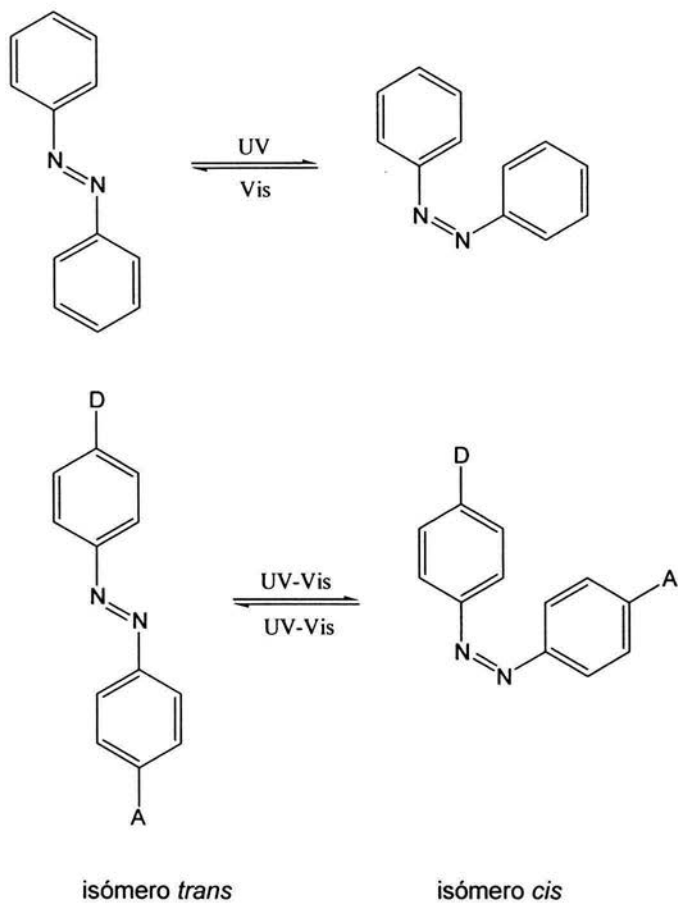
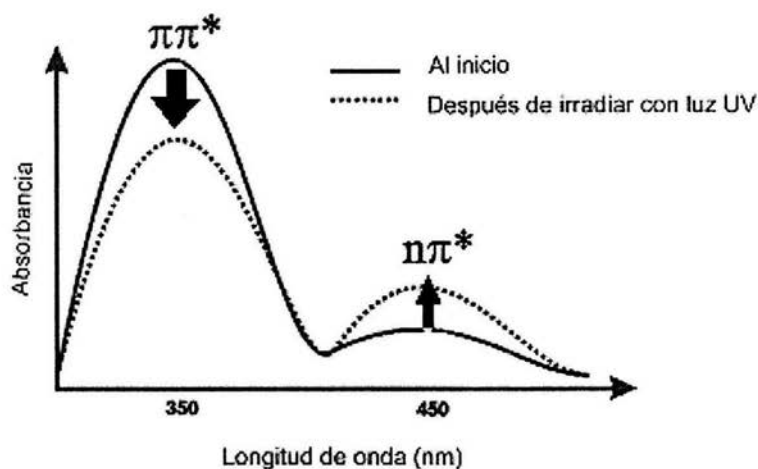


Figura 11. Estructura de los dos isómeros del azobenceno

A)



B)

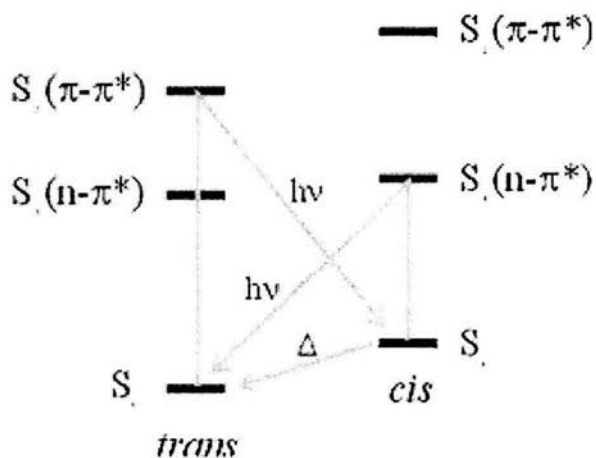


Figura 12. Espectro UV-vis y diagramas de energía para la isomerización trans-cis del azobenceno

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico. El primer grupo "azobencenos" presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ (Figura 12A) y el tiempo de vida media del isómero *cis* relativamente largo (horas). En el segundo grupo "aminoazobencenos" hay una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es más corto. El tercer grupo "pseudoesstilbenos" incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se sobreponen (Figura 13) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es cortísimo (de segundos a picosegundos).⁴

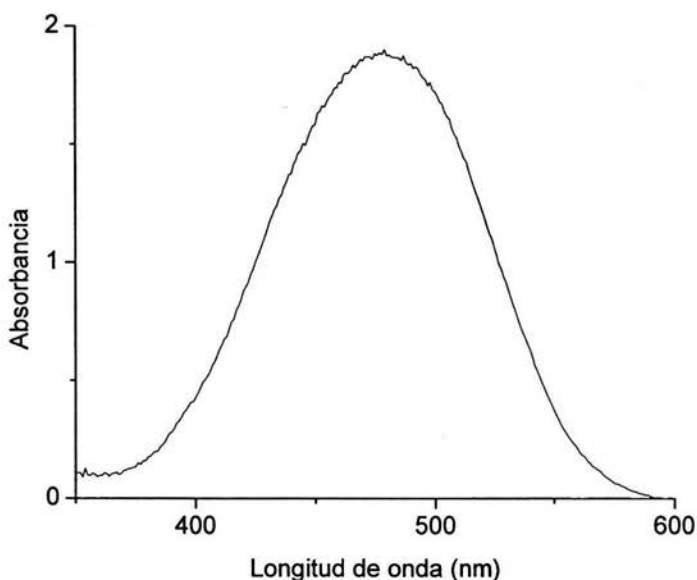


Figura 13 Espectro de absorción de un azobenceno amino-nitro sustituido

2.3.5 Segundo movimiento fotoinducido: el fotoalineamiento.⁷

En una película amorfa de azopolímero con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y temperatura de transición vítrea (T_g , temperatura a la que un polímero comienza a moverse) alta, los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar dicha película con luz lineal polarizada se activa la fotoisomerización *trans-cis* de los grupos azobenceno que tienen un componente de su dipolo paralelo a la dirección de polarización de la luz. En otras palabras, si los grupos azobenceno están orientados perpendicularmente a la polarización de la luz no se fotoisomerizarán. Por el contrario, los grupos azobenceno que no estén orientados perpendicularmente sí se fotoisomerizarán *trans-cis-trans* de manera continua y por consiguiente se moverán ligeramente en el proceso cambiando su posición paulatinamente, y si al final del ciclo de fotoisomerización caen perpendiculares al eje de polarización de la luz se volverán inertes a ésta dejando de moverse. La concentración de grupos azobenceno que caen perpendiculares a la polarización de la luz crecerá continuamente y eventualmente alcanzará un valor estacionario (Figura 14). Por lo tanto al final, el número de cromóforos azobenceno alineados perpendiculares al eje de polarización de la luz habrá aumentado.⁷

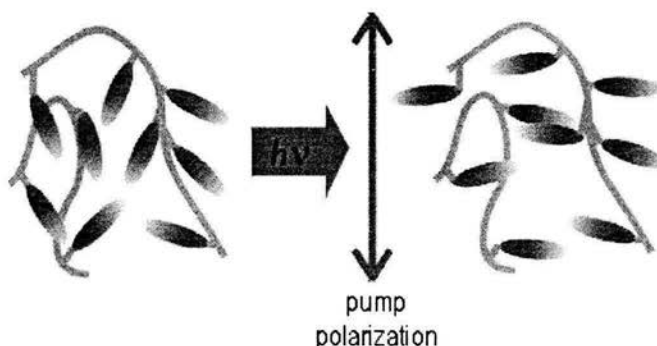


Figura 14. Fotoalineamiento de las unidades de azobenceno de manera perpendicular al eje de polarización de la luz

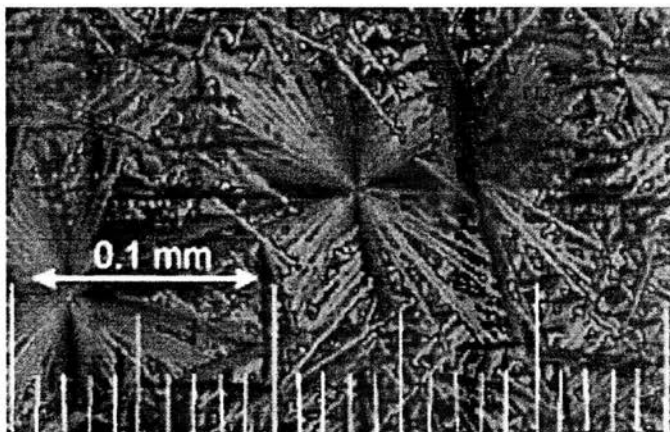


Figura 15. Muestra fotoalineada birrefringente.

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles. Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz lineal polarizada se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopía de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) formados presentan una apariencia similar a una estrella (Figura 15). El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la muestra fotoalineada con luz circular polarizada los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis-trans* y el cambio continuo de eje de polarización de la luz circular polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.⁷

2.3.6 Tercer movimiento fotoinducido: movimiento de cantidades masivas de material polimérico.⁷

Otro tipo de movimiento mucho más sorprendente a nivel masivo, ocurre al mismo tiempo en que la fotoisomerización *trans-cis* tiene lugar. Si la intensidad del láser de luz es modulada y golpea la superficie de una película de polímero a diferentes intensidades, es decir en ciertas zonas con mayor intensidad y en otras con menor, un movimiento masivo de material polimérico puede acompañar a la fotoisomerización. Así pues, estos movimientos no están limitados al grupo azobenceno rígido, sino que involucran varias cadenas poliméricas. Para explicar este fenómeno, podríamos hacer una analogía entre un azopolímero y un tren. En este caso, las unidades de azobenceno, que son los únicos grupos móviles fotoquímicamente, actúan como las locomotoras mientras que el resto del polímero actúa como los vagones que se mueven en concierto arrastrados por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo de movimiento son hasta del orden de micrones cúbicos, lo que da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos (Figura 16).⁷

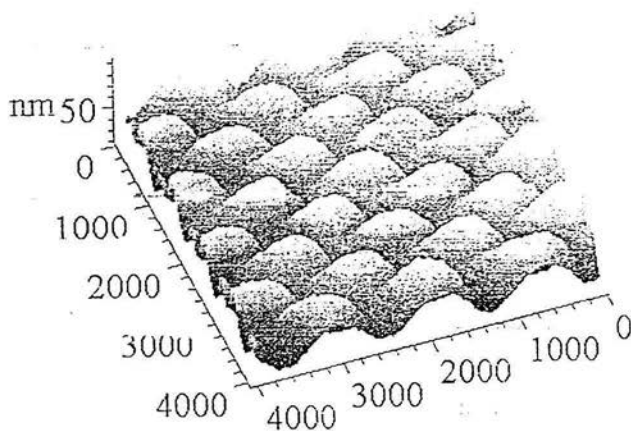


Figura 16. Relieve grabado de superficie fotoinducido sobre una película de azopolímeros de la serie pnMAN

Dichos grabados no son borrables ópticamente al ser irradiados con luz, pero es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales. La microscopía de fuerza atómica (MFA) mostró que la corrugación obtenida con luz láser en películas de polímero de T_g alta era profunda, del orden de cientos de nanómetros, incluso al nivel de micrones.⁶⁻⁷

2.3.7 Posibles aplicaciones fotónicas

Existen varias aplicaciones fotónicas posibles de los fenómenos aquí reportados, de los cuales el almacenaje óptico reversible, tanto digital como holográfico, es el más obvio. Con ayuda de una máscara es posible inducir el fotoalineamiento en ciertas zonas de una película de azopolímero dejando inertes otras. Esta aplicación es muy atractiva ya que el procedimiento de escritura es relativamente rápido y fácil. La estabilidad a largo plazo y el borrado son procedimientos muy sencillos y eficientes. El almacenaje digital puede ser perfeccionado punto por punto, lo que permite flexibilidad para el proceso, mientras que el almacenaje holográfico puede ser pretendido en escala tridimensional, dada la posibilidad de almacenar más de una imagen en la misma película de polímero, rotando la película bajo exposición.^{5,7}

Aún más atractiva es la posibilidad de construir un dispositivo fotónico completo en una simple película de polímero. El segundo movimiento fotoinducido permite líneas de escritura, así como puntos, y estas líneas pueden actuar como guías de onda, confinando una señal óptica dentro de ellas. Los grabados de superficie, resultado del tercer movimiento fotoinducido, pueden actuar como acopladores de luz dentro y fuera de estas guías de onda, y la fotorefractividad permite el switching de las señales de luz entre dos diferentes caminos ópticamente trazados en la película de polímero. Aparte de estas aplicaciones principales, los filtros fotónicos, separadores de polarización, reconocimiento de forma, orientación de cristales líquidos y switching, existen

muchas otras posibles aplicaciones fotónicas, algunas de las cuales ya han sido estudiadas.^{5,7}

2.4 AZO-COLORANTES QUE CONTIENEN UNA CADENA LATERAL DE POLIETILÉNGLICOL METIL ÉTER.⁸

En un estudio reciente, el grupo de Natansohn reportó la síntesis y caracterización de una serie de nuevos colorantes azoicos que contenía una cadena lateral de polietilénglicol metil éter (RED-PEGM). De éstos RED-PEGM-8 fue estudiado en detalle.⁸

RED-PEGM se preparó a partir de N-metilanilina de acuerdo a la secuencia sintética que se muestra en la Figura 17. Polietilénglicol metil éter con un peso molecular promedio $M_w = 350$ g/mol se hizo reaccionar en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosionato 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%. Finalmente, **3** se acopló de con tetrafluoroborato de *p*-nitrobencendiazonio a 0°C, utilizando ácido acético al 50% como disolvente para dar **RED-PEGM** (**4**) con un rendimiento del 90%.²¹ El compuesto **4** contenía una distribución de productos con diferente número de metilenos (desde $n = 2$ a 11). El producto bruto **RED-PEGM** se purificó por cromatografía en columna usando como eluente una mezcla $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CHCl}_3$ 9:1. El espectro de $^1\text{H-RMN}$ mostró que **4** consistía de una mezcla alternada de los isómeros *orto* y *para* para cada valor de n de la distribución, esto se confirmó por cromatografía en capa fina (CCF). Se observó también una distribución alternada y bien definida de los isómeros *orto* y *para* (con valores de $n = 2-11$) cuando se usó como eluente una mezcla hexano: acetona 1:1.

Dado que no fue posible obtener la distribución completa de productos conteniendo únicamente los isómeros *para* deseados, se aisló únicamente un

producto conteniendo un número de metilenos exacto en la cadena **RED-PEGM** ($n = 8$). 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. Dicho compuesto se caracterizó por espectroscopia FTIR, $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$.⁸

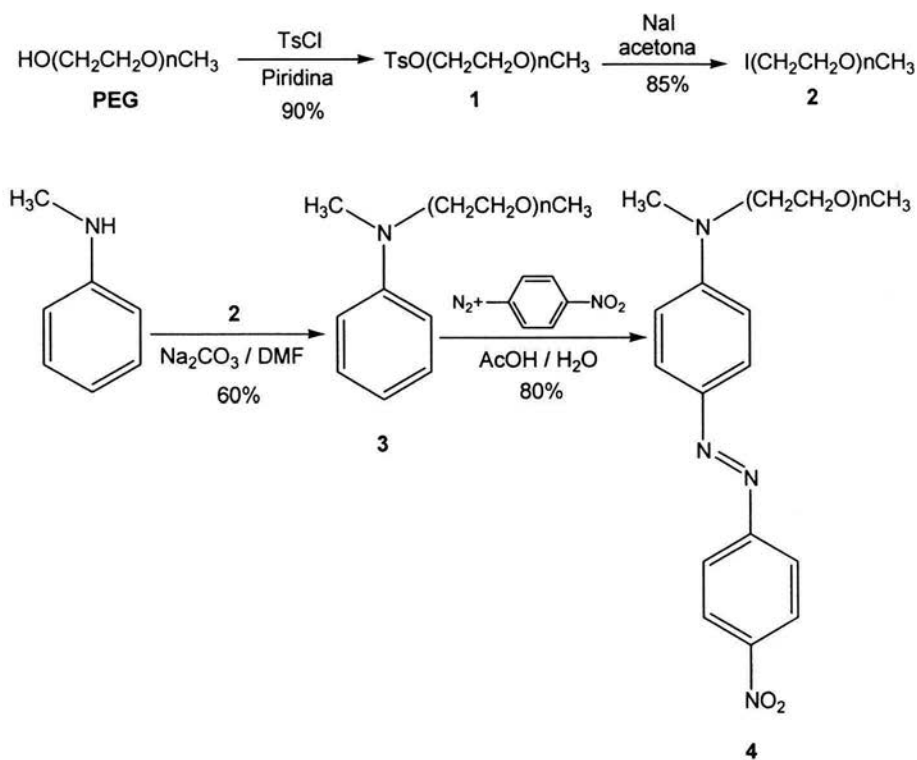


Figura 17. Síntesis de RED-PEGM.

RED-PEGM-8 mostró ser un azocolorante totalmente soluble en cloroformo, acetona, acetato de etilo, metanol y bastante soluble en agua. Es

bien sabido que el grupo azobenceno es hidrofóbico mientras que la cadena PEGM es altamente hidrofílica.⁸

Propiedades térmicas de RED-PEGM-8

De acuerdo al análisis termogravimétrico (TGA) llevado a cabo de 20 a 800° C (Figura 18) **RED-PEGM-8** mostró una buena estabilidad térmica con una T_{10} (temperatura a la cual el compuesto pierde 10% de su peso) a 268° C. Esta estabilidad térmica mostró ser más baja que la medida para un compuesto análogo Rojo Disperso-1 (T_{10} = 273°C), y mucho mas alta que la del polietilenglicol metil éter utilizado en la síntesis (T_{10} = 179°C). **RED-PEGM-8** mostró una degradación rápida alrededor de 300°C, alcanzando una pérdida del 90% de su peso a 500°C. El Rojo Disperso-1 se comportó de manera similar y mostró también degradación rápida alrededor de esta temperatura, pero para este colorante la degradación tuvo lugar en dos pasos, alcanzando una pérdida del 90% de su peso a 749°C. Por otro lado, **PEGM** se degrada rápidamente entre 200-300°C, alcanzando una pérdida del 90% de su peso a 300°C y conservando 1.5 % de residuos a 400°C. Se pudo ver que la presencia del segmento **PEGM** disminuye la estabilidad térmica del colorante hacia la descomposición.⁸

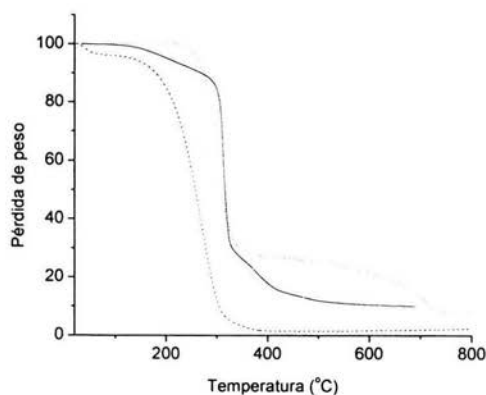


Figura 18. TGA de RED-PEGM-8 (—), Rojo Disperso-1 (.....) y PEGM (-----)

Experimentos de calorimetría de barrido diferencial (DSC) llevados a cabo de -150 a 300°C (Figura 19), mostraron que **RED-PEGM-8** (Figura 23 A) poseía una T_g (temperatura de transición vítrea) a -18°C, mucho más baja que la del Rojo Disperso-1 (142°C) y más alta que la del **PEGM** usado como materia prima (-87°C). **RED-PEGM-8** mostró también una T_c (temperatura de cristalización) a 10°C. Este compuesto también mostró un punto de fusión (T_m a 45°C que es más bajo que el del Rojo Disperso-1 (T_m = 168°C) pero notablemente más alto que el del **PEGM** (-3.4°C seguido por dos endotermas adicionales más débiles T_m a -28 y -47°C) (Figura 23 B). Como era de esperarse, **RED-PEGM-8** presentó un comportamiento típico de una estructura líquido-cristalina. La presencia de cristalización se puede atribuir al empaque del segmento **PEGM** alrededor de la unidad de azobenceno. La baja temperatura de transición vítrea y el bajo punto de fusión muestran la influencia del oligómero **PEGM** en las propiedades térmicas y que la presencia de esta cadena disminuye significativamente los valores de T_g y T_m si se les compara con los del Rojo Disperso-1.⁸

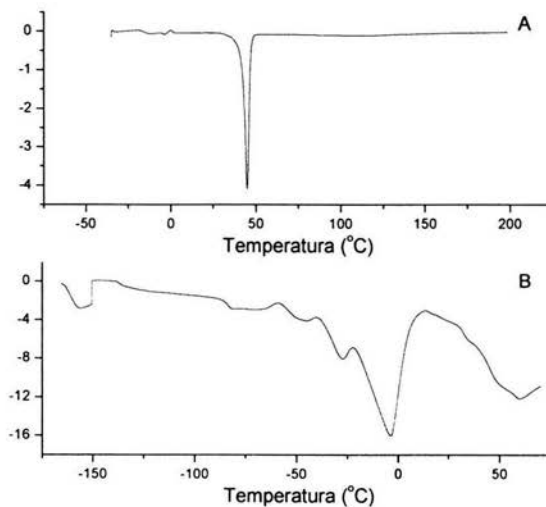


Figura 19. DSC A)RED-PEGM-8, B) PEGM

Propiedades ópticas de RED-PEGM-8

El espectro de absorción de **RED-PEGM-8** en cloroformo a varias concentraciones mostró un máximo de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}$ (Figura 20) al igual que en tetrahidrofurano (THF).

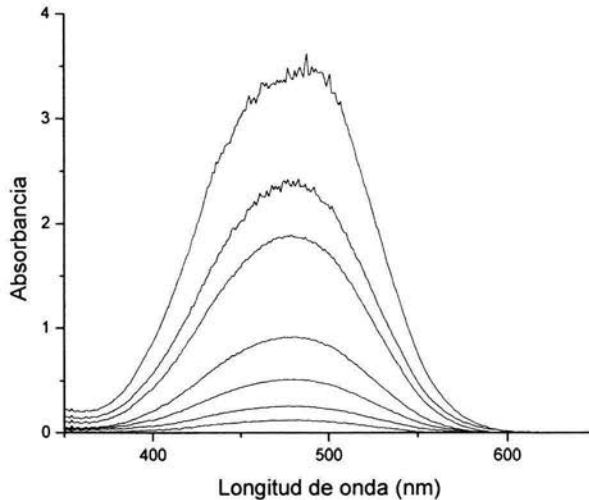


Figura 20. Espectro de absorción de RED-PEGM-8 en cloroformo.

El espectro de **RED-PEGM-8** en agua a varias concentraciones (Figura 21) mostró un máximo de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$, el cual está desplazado hacia el rojo alrededor de 23 nm comparado con el espectro registrado en cloroformo. Esta sensibilidad a la polaridad del medio se debe al carácter de transferencia de carga de la molécula.⁹ Al aumentar la concentración de este cromóforo en agua se observó la aparición de una nueva banda a 415 nm la cual reveló la presencia de agregados H para este compuesto a altas concentraciones. El espectro de **RED-PEGM-8** en estado sólido (película delgada) obtenida a partir de una solución de cloroformo a temperatura ambiente

(Figura 22) es muy similar al espectro obtenido en agua a alta concentraciones ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$). En éste también se pudo apreciar una banda adicional $\lambda = 405 \text{ nm}$ que revela la presencia de agregados H y una cola en la región del rojo que puede deberse a la formación de agregados J en película delgada.⁸

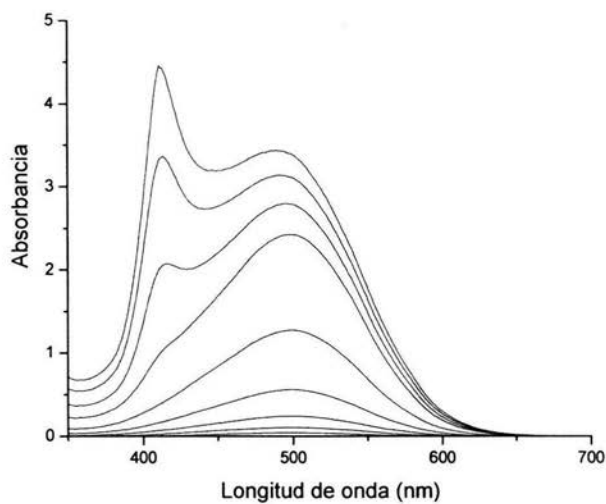


Figura 21. Espectro de absorción de RED-PEGM8 en agua a diferentes concentraciones

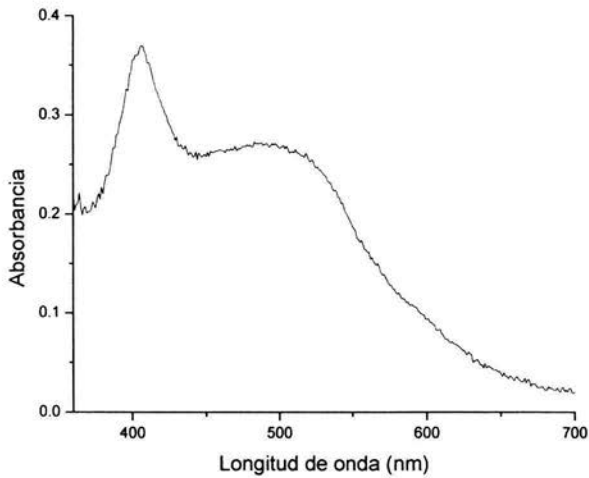


Figura 22. Espectro de absorción de RED-PEGM-8 en estado sólido

En un estudio anterior realizado en nuestro grupo de investigación, se estudió en detalle el fenómeno de agregación en **RED-PEGM-3**, **RED-PEGM-8** y algunos compuestos precursores tales como **DO3**, **RED-H** y **RED-Me** en diferentes solventes y película delgada.¹⁰⁻¹¹ No obstante, el fenómeno de agregación no se estudiará para los compuestos sintetizados en el presente trabajo de tesis.

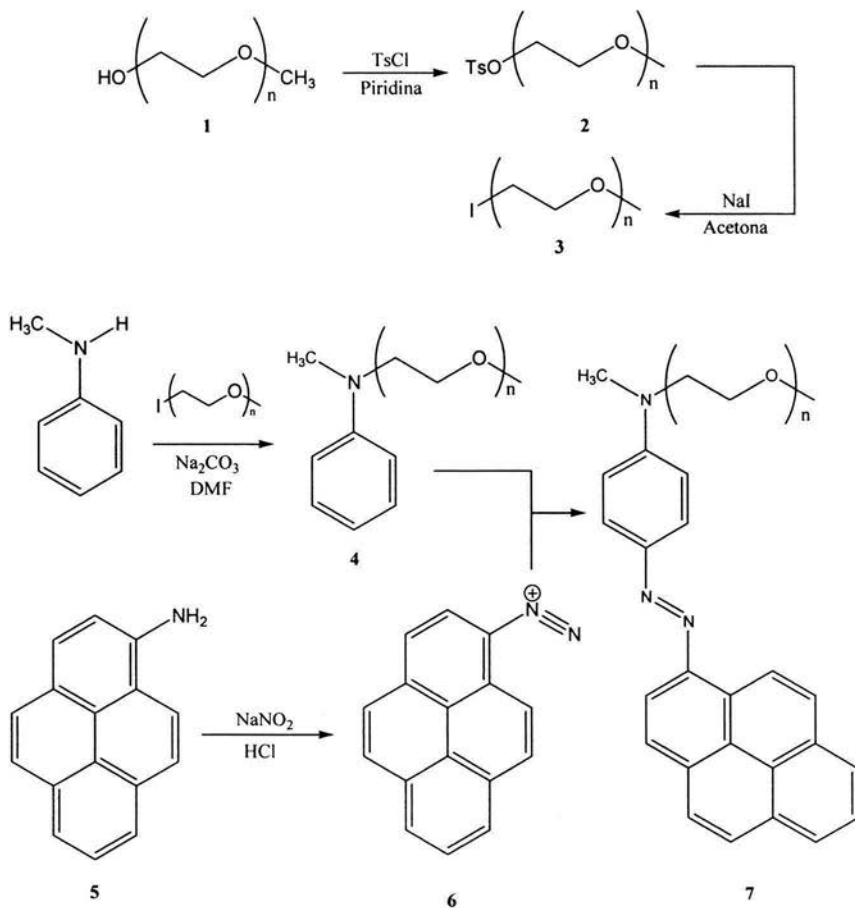
3.1 CONDICIONES GENERALES

Los solventes y reactivos empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y casi todos fueron utilizados como se recibieron. La N-metilnilina se purificó por destilación a presión reducida antes de ser usada. El naranja disperso 3 (DO3) es un compuesto comercial de Aldrich. Los colorantes obtenidos se disolvieron en CHCl_3 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 ^{13}C -RMN de los compuestos en solución se corrieron en espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 y 100 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Las propiedades térmicas de los compuestos tales como estabilidad térmica (T_{10}), 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 azocompuestos 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, usando los métodos AM1 y PM3. Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

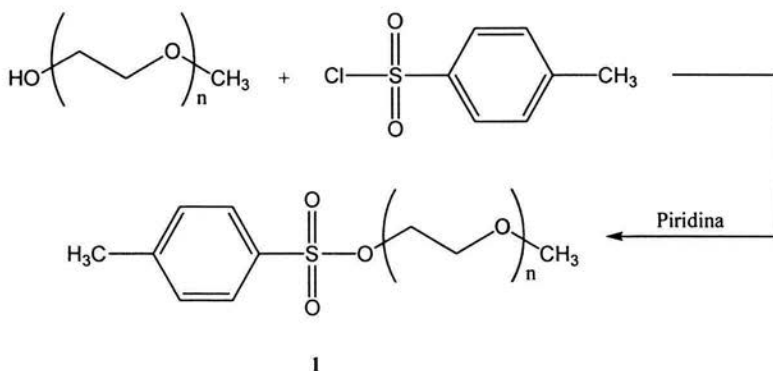
3.2 SÍNTESIS DE RED-PEGM-PYR

La síntesis de N-metil-N-PEGM-4-(1-azopirenil)anilina (**RED-PEGM-PYR**) se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética:

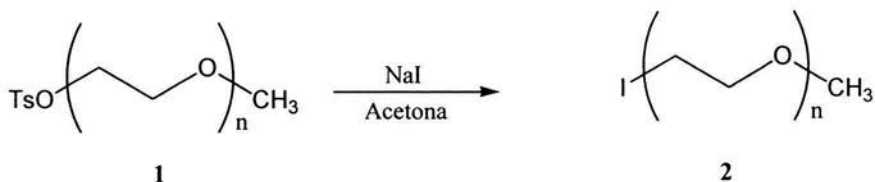


PEGM-Ts (1).

A una mezcla de polietilenglicol metil éter (PEGM) con un peso molecular promedio $M_w = 350$ (26.25 g, 75 mmol) en 85 ml de piridina, enfriada con baño de hielo y sal, se agregó cloruro de tosilo (14.8 g, 77.5 mmol). La mezcla se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente. La mezcla se dejó en refrigeración de un día a otro, se vertió en 250 ml de HCl 25% 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 naranja claro (36.4 g, 67.5 mmol). Rendimiento 90%.

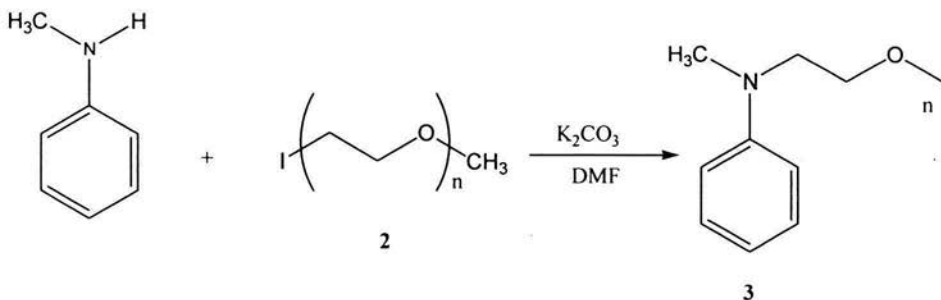
**PEGM-I (2)**

A una solución de **1** (21.9 g, 40.6 mmol) en 49 ml de acetona, se adicionó NaI (13 g, 86.5 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 (18.95 g, 39.8 mmol) se obtuvo como un aceite amarillento viscoso y debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa. Rendimiento 85%.



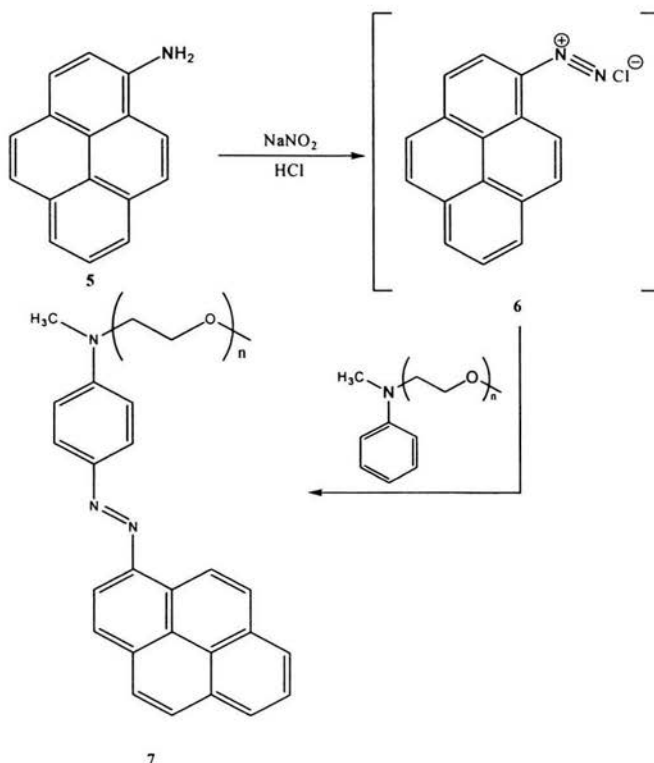
N-PEGM-N-Metilanilina (3)

A una solución de N-metilanilina (8.5 g, 79.5 mmol) y K_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 CHCl_3 MeOH 10:1. La N-PEGM-N-metilanilina **3** se obtuvo como un líquido anaranjado (20.9 g, 47.7mmol). Rendimiento 60%. Los espectros de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN para este compuesto coinciden con los previamente reportados en la literatura.⁸

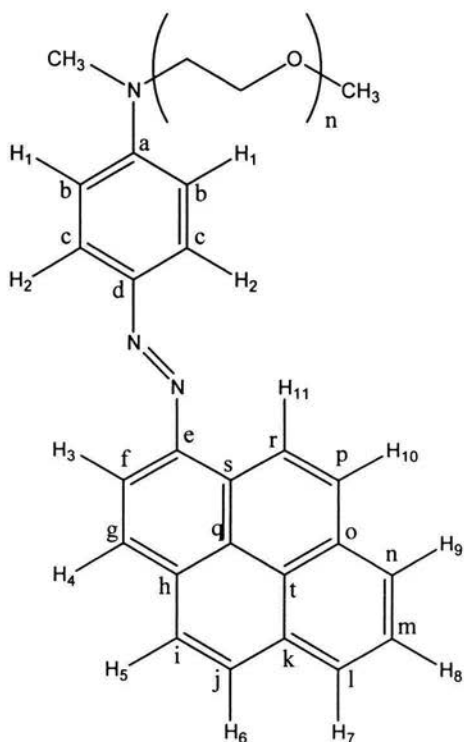


RED-PEGM-PYR(4)

A una solución de 1-aminopireno **5** (0.629 g, 2.9 mmol) en 15 mL de HCl al 25% se agregó nitrito de sodio (0.220 g, 3.2 mmol) en agua a 0°C. La solución se agitó a esta temperatura y al cabo de 5 min. se adicionó N-PEGM-N-metilnilina (1.517 g, 3.3 mmol). La mezcla se dejó reaccionar durante 4 h a temperatura ambiente, y se neutralizó con Na₂CO₃ 10% hasta pH=8. El producto formado es un sólido suspendido el cual se colectó por filtración. El sólido se secó y se purificó por cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de Hexano: acetato de Etilo 1:1. Se obtuvo RED-PEGM-PYR **7** (0.99 g, 1.45 mmol). Rendimiento 50%.



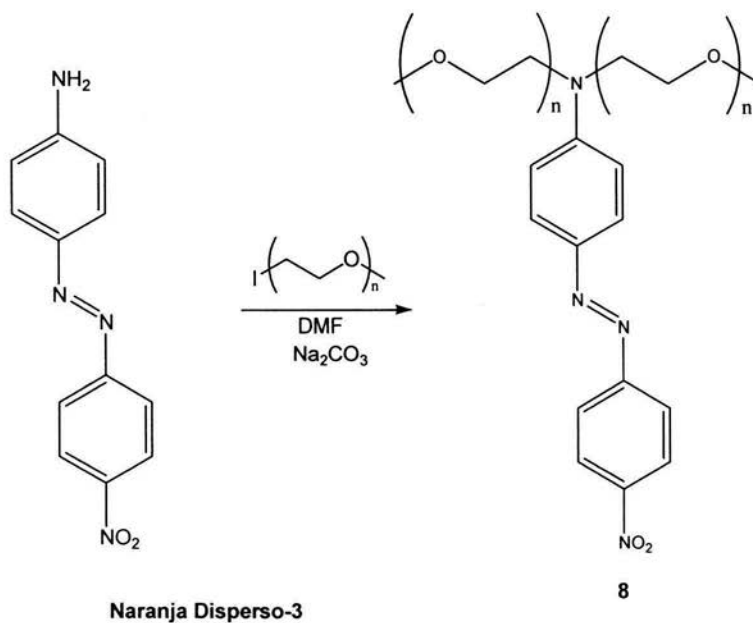
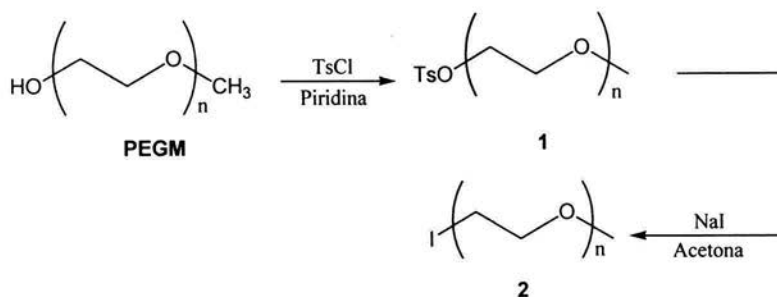
IR (KBr, pastilla): 3036 (s, C-H aromático), 2918 (s, CH₂ y CH₃), 1606, 1590 (s, NO₂), 1457 (s, C=C aromático), 1430 (s, N=N), 1386, 1279, 1127 (s, O-CH₂), 838 (fuera de plano C-H aromático) cm⁻¹. ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (ver esquema 1): δ = 8.35-8.0 (m, 9H, H³-H¹¹ del grupo pireno), 7.89 (d, 2H, J = 9.28 Hz, H²), 7.67 (d, 2H, J = 9.2 Hz, H¹), 3.65-3.54 (m, 26H, todos los OCH₂), 3.39 (s, 3H, OCH₃), 2.98 (s, N-CH₃) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 157.40 (1C, C^e), 153.22 (1C, C^a), 147.92 (1C, C^h), 144.34 (1C, C^d), 126.77 (2C, C^o), 125.28-125.24 (13C, C⁹-C¹), 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.



Esquema 1

3.3 SÍNTESIS DE RED-DIPEGM

La síntesis de 1-N,N-di(PEGM)amino-4'-nitroazobenceno (**RED-DIPEGM**) se llevó a cabo de la siguiente manera:



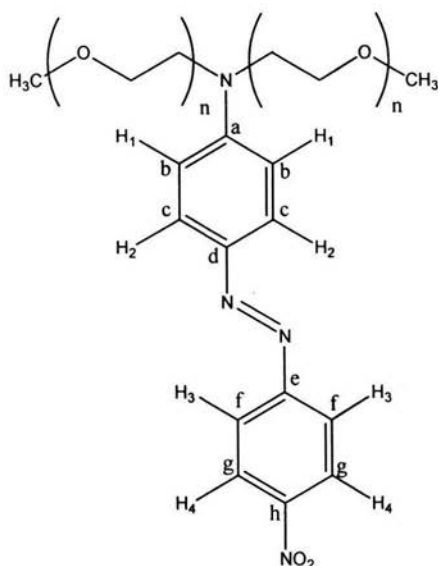
La síntesis de los intermediarios PEGM-Ts y PEGM-I y N-PEGM-N-metilanilina ya fueron descritas en la síntesis anterior.⁸

RED-DIPEGM (8)

A una solución de Naranja disperso-3 (2.96 g, 12.26 mmol) en DMF (90 mL) enfriada con baño de hielo y sal se adicionó K_2CO_3 (2.601 g, 24.5 mmol) y PEGM-I (2) (11.62 g, 24.41 mmol). La mezcla se dejó reaccionar durante 24 h y al cabo de ese tiempo se neutralizó con carbonato de sodio 10% hasta pH=8. El producto formado es un sólido suspendido el cual se colectó por filtración, se secó y se purificó por cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla hexano: acetona 1:1. Se obtuvo RED-DIPEGM (9.52 g, 10.15 mmol). Rendimiento 60%.

Dado que el producto obtenido es una mezcla vasta de diferentes colorantes azoicos con distintos valores de *n* en las cadenas laterales de polietilenglicol y que éstos presentan polaridades muy similares, lo cual dificulta su separación por cromatografía en columna. Por esta razón se reporta la espectroscopia para la mezcla total de productos haciendo hincapié en las señales del producto o productos predominantes en la mezcla:

IR (KBr, pastilla): 3120 (s, C-H aromático), 2925 (s, CH_2 y CH_3), 1724, 1667, 1600, 1516 (s, NO_2), 1453 (s, N=N), 1387 (s, C=C aromático), 1338, 1290, 1106(s, OCH_2), 943, 847 (fuera de plano, =C-H aromático) cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) (ver esquema 2, pag. 38): δ = 8.34 (d, J = 9.07 Hz, 2H, H^4); 7.87 (d, J = 8.96 Hz, 2H, H^3); 7.78 (d, 2H, J = 8.78 Hz, H^2), 6.70 (d, 2H, J = 8.98 Hz, H^1), 3.78-3.74, 3.69-3.64, 3.57-3.55 (m, 37H, todos los OCH_2); 3.27 (s, 6H, OCH_3) y 3.17ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 132.44 (1C, C^e), 130.90 (1C, C^a), 128.80 (1C, C^h), 127.92 (1C, C^d), 126.38 (2C, C^c), 124.69 (2C, C^g), 122.62 (2C, C^f), 112.34 (2C, C^b), 72.76, 71.98, 71.91, 71.19, 70.64, 70.55, 70.50, 70.47, 70.33, 70.20, 70.08, 69.58, 69.44, 69.37, 69.20, 68.18, 66.83, 66.78 (todos los OCH_2), 59.01, 58.43 (2C, OCH_3), 54.80, 53.79 (2C, N- CH_2) ppm.



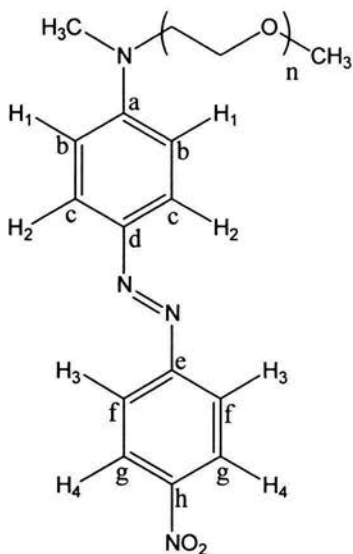
Esquema 2

3.4 SÍNTESIS DE RED-PEGM

La síntesis de RED-PEGM se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita previamente en la literatura.⁸⁻¹¹ No obstante, esta vez los diferentes productos con distintos valores de n se separaron en placa preparativa utilizando hexano: acetona 1:1 como eluyente. Así, se aislaron los productos con $n = 4$ (RED-PEGM-4), $n = 5$ (RED-PEGM-5), $n = 6$ (RED-PEGM-6), $n = 7$ (RED-PEGM-7), $n = 8$ (RED-PEGM-8), $n = 9$ (RED-PEGM-9) y $n = 10$ (RED-PEGM-10). A continuación se muestran los resultados espectroscópicos obtenidos para RED-PEGM-6.

Para RED-PEGM-6 (ver esquema 3): IR (KBr, pastilla): 3102 (s, C-H aromático), 2923 (b, 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-H aromático, fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.34$ (d, J=8.7Hz, 2H, H⁴); 7.95 (d, J= 6.9Hz, 2H, H³); 7.94 (d, 2H, J= 3.6 Hz, H²), 6.81 (d, 2H, J=9.3Hz, H¹), 3.73-3.55 (m, 24H, todos los CH₂); 3.39 (s, 3H, OCH₃) y 3.17 (s, 3H, CH₃-N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100

MHz): δ = 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^g), 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.



Esquema 3

4.1 MODELADO MOLECULAR.

Se realizaron estudios de modelado molecular en una serie de colorantes azoicos que se agrupan principalmente en cuatro grupos: AZO-PEGM, AZO-PEGM-N, AZO-DIPEGM, AZO-DIPEGM-N y AZO-PEGM-PYR cuyas estructuras generales se muestran en la Figura 23.

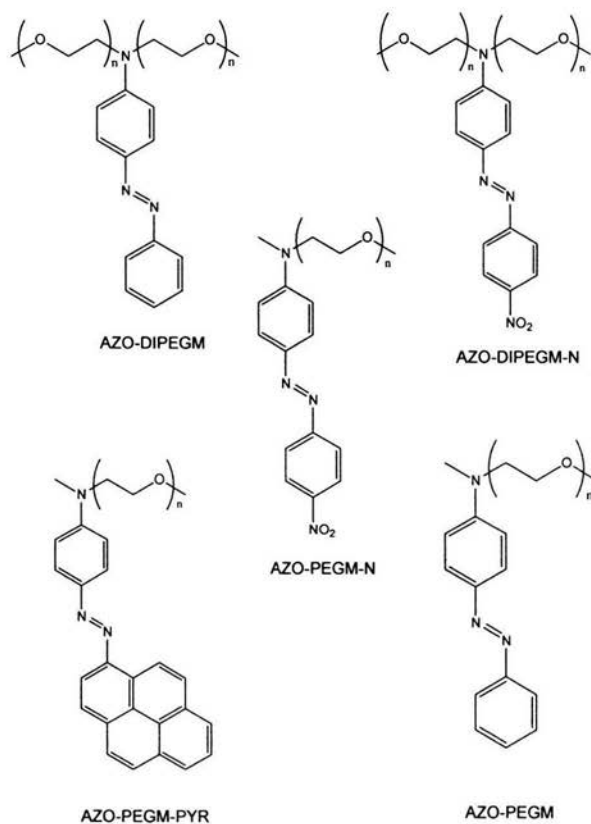


Figura 23. Estructuras generales de los colorantes azoicos

Se evaluaron los momentos dipolares y las energías totales de todas estas moléculas por los métodos AM1 y PM3. El número adicional en la clave indica el número de unidades de etilenglicol presentes en la estructura. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Momentos dipolares y energías totales calculadas para los diferentes azocompuestos.

Molécula	AM1		PM3	
	Energía Total (kcal/mol)	μ (D)	Energía Total (kcal/mol)	μ (D)
Azobenceno	-48095.1	0	-43772.45	0
Azo-PEGM2	-89492.81	2.18	-82078.73	1.27
Azo-PEGM6	-147768.5	2.34	-136706.6	1.29
Azo-PEGM8	-176905.7	2.95	-164020.4	1.29
Azo-PEGM-N-2	-108652.8	9.55	-98945.4	7.41
Azo-PEGM-N-6	-166928.3	9.72	-153573.1	7.63
Azo-PEGM-N-8	-196724.6	9.98	-180887.5	7.43
Azo-diPEGM-2	-118624.7	1.69	-109393.7	0.89
Azo-diPEGM-6	-235167.2	3.28	-218648.5	0.93
Azo-diPEGM-8	-293443.8	3.27	-273276.6	0.86
Azo-diPEGM-N-2	-137783.8	9.46	-126263.3	7.74
Azo-diPEGM-N-6	-254326.7	10.07	-235670.8	7.46
Azo-diPEGM-N-8	-312602.5	10.13	-290134.1	7.85
Azo-PEGM2-pyr	-120275.4	3.06	-110810.2	1.14
Azo-PEGM6-pyr	-178551.2	3.12	-165437.9	1.34
Azo-PEGM8-pyr	-207977.2	3.1	-192744.5	2.72

4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RED-PEGM-PYR.

El colorante azoico RED-PEGM-PYR se preparó de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 24):

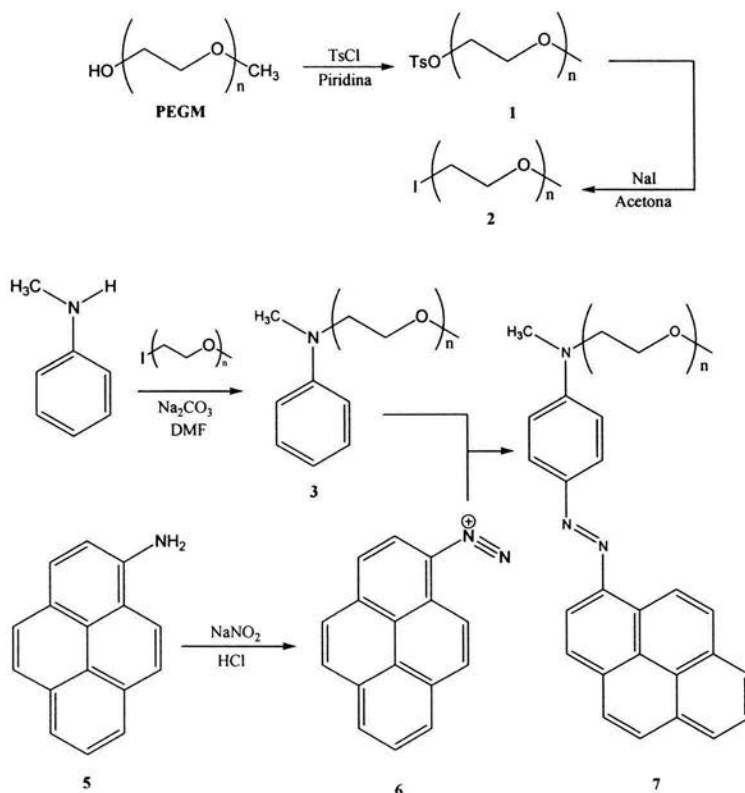


Figura 24. Síntesis de RED-PEGM-PYR

Polietilenglicol metil éter con un peso molecular promedio $M_w = 350$ (PEGM) se hizo reaccionar con cloruro de tosilo en piridina para dar el tosilato correspondiente **1**. Este compuesto se hizo reaccionar con NaI en acetona para dar

el Yoduro correspondiente **2**. Posteriormente N-Metilanilina se alquiló en presencia del compuesto **2** utilizando carbonato de sodio como base y DMF como solvente para darnos la N-PEG-N-metilanilina **3**. Finalmente el 1-aminopireno **5** se diazóó en presencia de NaNO_2 y HCl para producir la sal de diazonio correspondiente, la cual se copuló en presencia del compuesto **3**, para darnos el producto deseado **RED-PEGM-PYR**.

Este compuesto se caracterizó por espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear ($^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$). El espectro IR de **RED-PEGM-PYR** mostró una banda a 2918 cm^{-1} debida a los metilenos y metilos presentes en la molécula. Además se observaron dos bandas una stretching a 1457 y una "fuera de plano" a 838 cm^{-1} debidas a los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $=\text{C}-\text{H}$ presentes en los grupos aromáticos de la molécula. Finalmente se aprecian tres bandas stretching a 1590 , 1430 y 1127 cm^{-1} que se atribuyen a los grupos NO_2 , $\text{N}=\text{N}$ y $\text{O}-\text{CH}_2$ presentes en el colorante.

El espectro $^1\text{H-RMN}$ del **RED-PEGM-PYR** (Figura 25) (ver esquema 1, Pag 35) mostró un multiplete entre $8.35-8.0$ ppm debido a los protones presentes en el grupo pirenilo. Adicionalmente, se observaron dos dobletes a 7.89 y 7.67 debidos a los protones orto al grupo amino (H^1) y los protones orto al grupo azo (H^2). En la zona alifática del espectro, se observó un multiplete entre 3.65 y 3.54 ppm debido a los hidrógenos presentes en todos los metilenos (OCH_2) de la cadena lateral de polietilén glicol metil éter. Así mismo se observaron dos singuletes bien definidos a 3.39 y 2.98 ppm debidos a los hidrógenos presentes en el metilo terminal de la cadena PEGM y en el metilo del grupo amino.

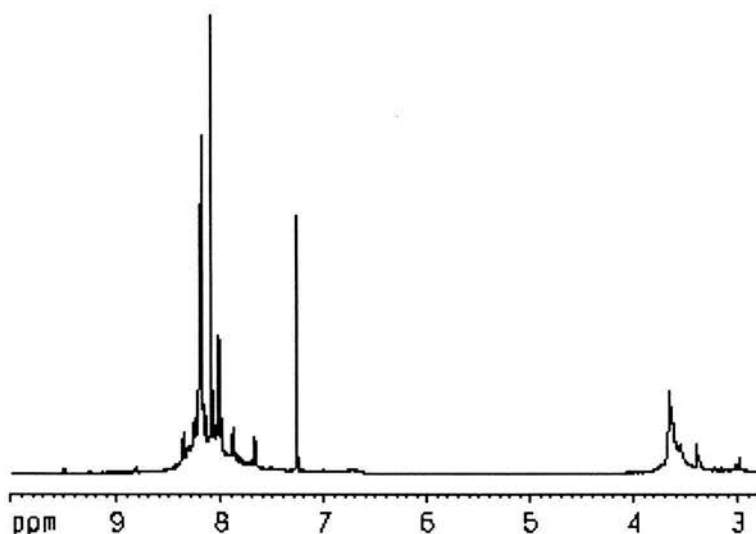


Figura 25. Espectro de ^1H -RMN de RED-PEGM-PYR

El espectro ^{13}C -RMN de este compuesto mostró 19 señales entre 157.40 y 112.14 ppm debidas a todos los carbonos aromáticos presentes en la molécula. Además, se observaron cinco señales entre 72.56 y 69.18 ppm debidos a los metilenos presentes en la cadena de PEGM. Finalmente, se observaron 3 señales a 59.65, 52.84 y 40.02 debidas al metilo terminal de la cadena PEGM (O-CH₃), al metileno unido al grupo amino (N-CH₂), y al metilo presente en el grupo amino (CH₃-N).

4.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RED-DIPEGM.

La síntesis de 1,1-N,N-(DIPEGM)amino-4'-nitrozobenceno (**RED-DIPEGM**) se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 26):

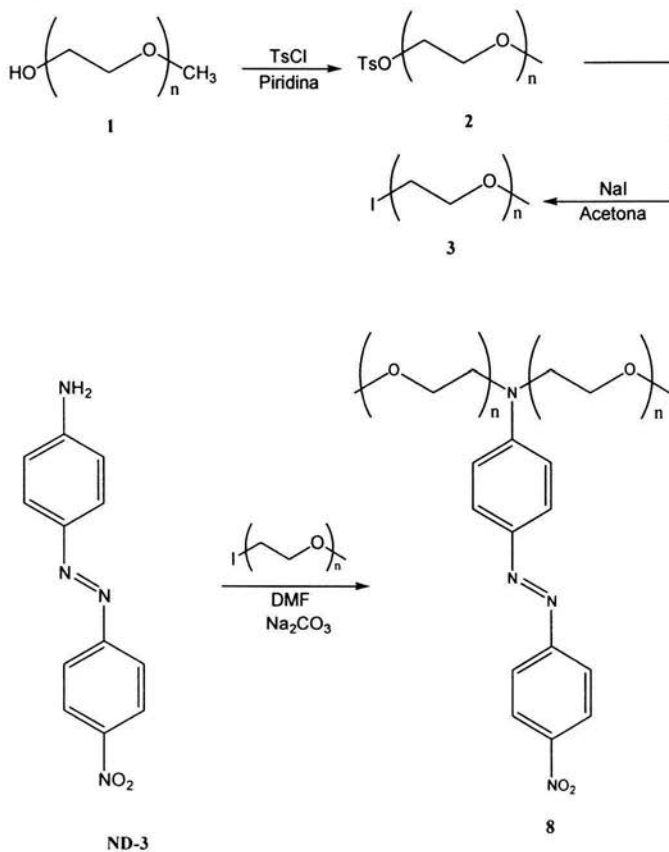


Figura 26. Síntesis de RED-DIPEGM

RED-DIPEGM se sintetizó a partir del naranja disperso-3 (ND-3), que es un producto comercial de Aldrich. El ND-3 se alquiló en presencia del Yoduro de alquilo 2 empleado en la síntesis anterior, utilizando Na_2CO_3 como base y DMF como disolvente. El producto deseado se obtuvo con un rendimiento satisfactorio del 60%.

Dado que el producto obtenido es una mezcla de compuestos con segmentos de PEGM con distintos valores de n que presentan polaridades muy similares. No fue posible separar cada uno de los compuestos, por lo que se caracterizó la distribución completa de estos. Dicha distribución se caracterizó espectroscópicamente haciendo énfasis en las señales más intensas debidas a los productos predominantes.

El espectro IR de RED-DIPEGM mostró 2 señales stretching a 1320 y 1387 cm^{-1} debidas a los enlaces C-H y C=C presentes en los grupos fenilos de este colorante, seguidas de una banda intensa “fuera de plano” a 847 cm^{-1} debida al enlace =C-H presente en los grupos aromáticos. Además se observó banda stretching a 2925 cm^{-1} debida a todos los metilenos y metilos presentes en el colorante. Igualmente se observaron 3 bandas stretching características a 1516, 1453 y 1106 cm^{-1} que se atribuyen a los grupos NO_2 , N=N y O- CH_2 respectivamente.

El espectro ^1H -RMN del **RED-DIPEGM** (Figura 27) (ver esquema 2, pag 38) mostró 4 dobletes intensos en la zona aromática a 8.34, 7.87, 7.78 y 6.70 ppm, el primero debido a los protones orto al grupo nitro (H^4), el último debido a los protones orto al grupo amino y los dos restantes debidos a los 4 protones orto al grupo azo. En la zona alifática del espectro se observaron 3 multipletes a 3.78-3.74, 3.69-3.64, 3.54-3.55 ppm debidos a todos los hidrógenos presentes en los metilenos (OCH_2) de las cadenas PEGM. Finalmente se observaron dos singuletes bien definidos a 3.27 y 3.17 ppm debidos a los metilos terminales de las cadenas PEGM del colorante. El hecho de que se observen 2 señales diferentes para los metilos terminales se atribuye al hecho de que se tienen diferentes longitudes de cadena en la distribución

de compuestos. Asimismo, en la zona aromática del espectro se observan otros dobletes de menor intensidad debidos a compuestos de esta distribución que se encuentran en menor concentración.

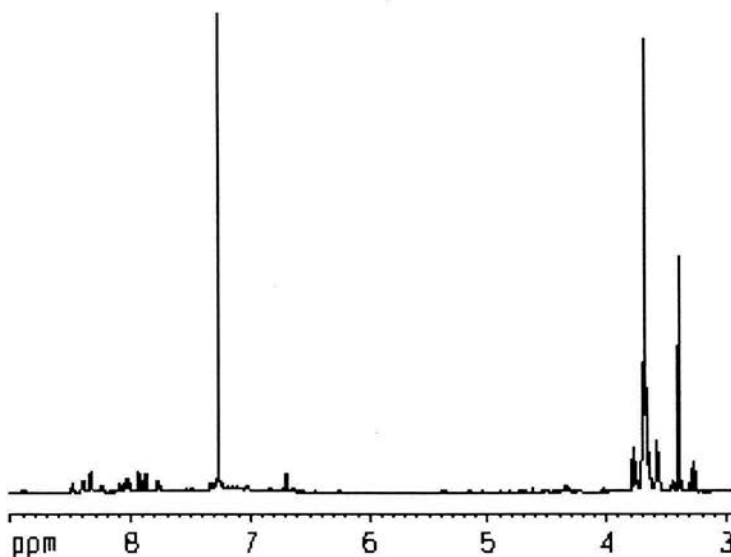


Figura 27. Espectro de ^1H -RMN para RED-DIPEGM

El espectro de ^{13}C -RMN de este colorante mostró 8 señales bien definidas en la zona aromática, entre 132.44 y 112.34 ppm (Figura 28) debidas a los 8 tipos de carbonos presentes en la unidad de azobenceno. Además se observó una vasta serie de señales entre 72.76 y 66.78 ppm debidas a todos los metilenos (OCH_2) presentes en las cadenas laterales PEGM. Aparte, se observaron 2 señales a 59.01 y 58.43 ppm que pueden atribuirse a los metilos terminales presentes en dichas cadenas (O-CH_3). Finalmente se observaron 2 señales a 54.8 y 53.79 ppm debidas a los metilenos unidos al grupo amino (N-CH_2). El hecho de observar dos señales

distintas para los metilos terminales y para los metilenos unidos al grupo amino es debido a la amplia gama de compuestos presente en esta mezcla de colorantes (aproximadamente 50 combinaciones).

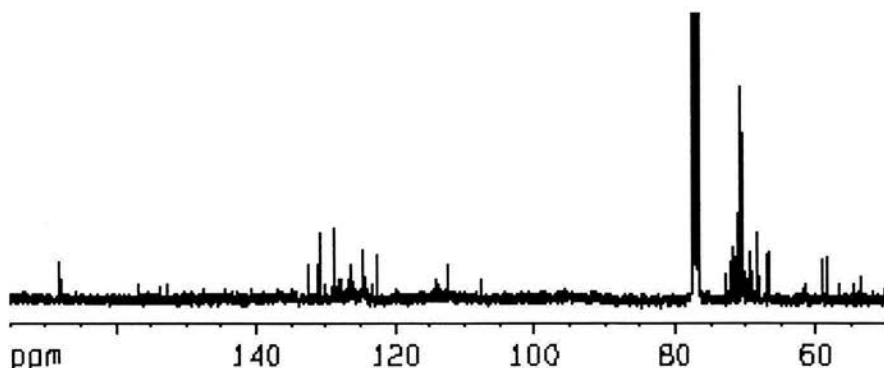


Figura 28. Espectro de ^{13}C -RMN para RED-DIPEGM

4.4 SÍNTESIS DE RED-PEGM

La síntesis de RED-PEGM se llevó a cabo de acuerdo a la metodología previamente descrita en la literatura.⁸⁻¹¹ No obstante, esta vez los diferentes productos con distintos valores de n se separaron por placa preparativa utilizando hexano: acetona 1:1 como eluyente. Se aislaron los productos con $n = 4$ (RED-PEGM-4), $n = 5$ (RED-PEGM-5), $n = 6$ (RED-PEGM-6), $n = 7$ (RED-PEGM-7), $n = 8$ (RED-PEGM-8), $n = 9$ (RED-PEGM-9) y $n = 10$ (RED-PEGM-10).

Los espectros IR de todos estos compuestos mostraron ser prácticamente iguales con algunas ligeras diferencias en la proporción de intensidades de las bandas. Por ejemplo el espectro IR del PEGM-6 mostró dos bandas stretching a 3102 y 1465 cm^{-1} debidas a los enlaces C-H y C=C, seguidas de una banda intensa “fuera de plano” a 827 cm^{-1} debida al enlace =C-H, presentes en los grupos fenilo de este compuestos. Además se observó una banda stretching intensa a 2923 cm^{-1}

debida a los metilos y metilenos presentes en la molécula. Al igual que para los compuestos anteriores se observaron tres bandas stretching 1509, 1430 y 1115 cm^{-1} debidas a los grupos NO_2 , $\text{N}=\text{N}$ y $\text{O}-\text{CH}_2$ respectivamente.

El espectro ^1H -RMN del RED-PEGM-6 (Figura 29) (ver esquema 3, pag 39) mostró 4 dobletes en la zona aromática a 8.34, 7.95, 7.94 y 6.81 ppm, el primero debido a los protones orto al grupo nitro (H^4), el ultimo debido a los protones orto al grupo amino (H^1) y los dos dobletes restantes se atribuyen a los 4 hidrógenos orto al grupo azo (H^2 y H^3). En la zona alifática se observa un multiplete a 3.73-3.55 ppm que integra para 24 hidrógenos debido a los protones presentes en los metilenos de la cadena PEGM. Además se observan dos singuletes bien definidos a 3.39 y 3.17 ppm debidos a los hidrógenos presentes en el metilo terminal (OCH_3) de la cadena PEGM y el metileno unido al grupo amino ($\text{N}-\text{CH}_2$) respectivamente. La manera más factible de distinguir entre los diferentes compuestos de la serie es viendo el valor de la integral del multiplete que aparece alrededor de 3.73-3.55 ppm, ya que los espectros de ^{13}C -RMN de todos estos compuestos son muy similares.

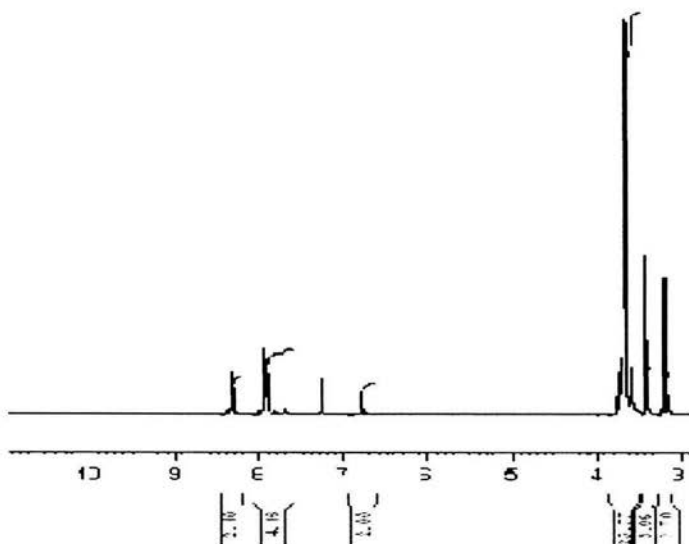


Figura 29. Espectro ^1H -RMN de RED-PEGM-6

El espectro ^{13}C -RMN del RED-PEGM-6 se ilustra en la Figura 30. En la zona aromática se observan 8 señales entre 157.4 y 112.14 que corresponden a los 8 tipos de carbonos aromáticos presentes en la unidad de azobenceno del colorante. En la región alifática del espectro se observaron 5 señales entre 72.56 y 69.18 debidas a todos los metilenos (OCH_2) presentes en la cadena PEGM. Finalmente se observaron tres señales adicionales a 59.65, 52.84 y 40.02 debidas al metilo terminal de la cadena PEGM (OCH_3), el metileno unido al grupo amino (N-CH_2) y el metilo unido al grupo amino (N-CH_3).

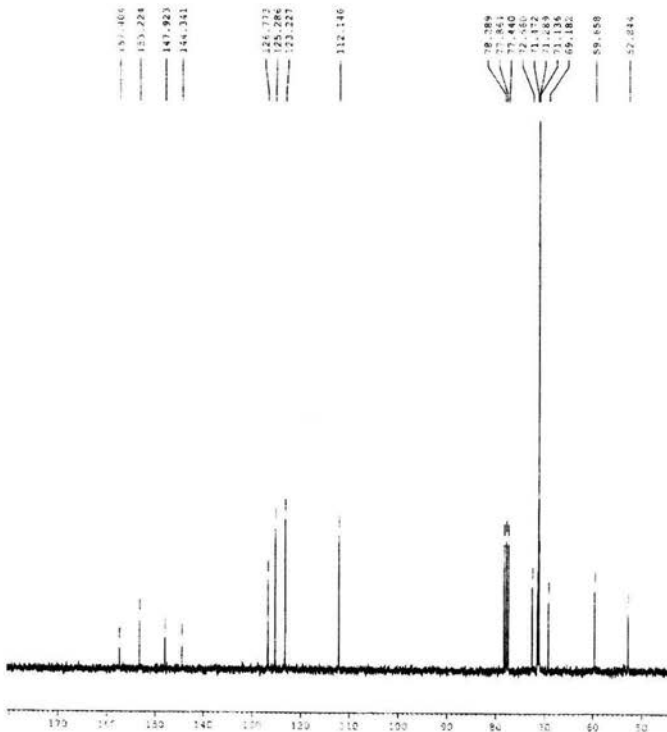


Figura 30. Espectro ^{13}C -RMN de RED-PEGM-6

4.5 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS NUEVOS AZO-COLORANTES.

Las propiedades térmicas de los colorantes con distintos valores de n se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) y algunas T_g 's y T_m 's se determinaron por calorimetría de barrido diferencial (DSC) dando los siguientes resultados (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades térmicas de los diferentes colorantes azoicos obtenidos

	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{10} (°C)
RED-PEGM-4	-	-	220.06
RED-PEGM-5	-	-	242.05
RED-PEGM-6	-	-	254.19
RED-PEGM-7	-12.67	49.72	261.34
RED-PEGM-8	-18.45	45.50	266.33
RED-PEGM-9	-	-	268.60
RED-PEGM-10	-	-	279.98
RED-DIPEGM	-10.98	39.80-78.31	149.51

De acuerdo a los resultados obtenidos por el TGA de los azocompuestos de la serie RED-PEGM observamos que al aumentar la longitud de la cadena de polietilenglicol metil éter, aumenta la T_{10} del cristal líquido correspondiente es decir es más termoestable. Por ejemplo, RED-PEGM-5 presenta una T_{10} a 242.05°C mientras que su homólogo RED-PEGM-10 lo hace a 279.98°C. No obstante, el reemplazar el grupo metilo presente en éstos por una cadena adicional de polietilenglicol metil éter disminuye drásticamente la estabilidad térmica del compuesto, haciéndolo más susceptible a la descomposición. Como podemos observar la mezcla RED-DIPEGM (con un promedio de $n = 6-7$) presenta una T_{10} a 149.51°C mientras que los colorantes azoicos de la serie RED-PEGM presentan una

T_{10} entre 220.06 y 279.98°C. Esto puede atribuirse a que el PEGM mismo presenta una baja estabilidad térmica con una $T_{10} = 179^\circ\text{C}$.¹²

Las temperaturas de transición vítreas (T_g) de algunos de los compuestos de la serie RED-PEGM se determinaron por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Se observó que al aumentar el valor de n en la cadena lateral de polietilenglicol, el valor de T_g disminuía. Esto se atribuye a que el polietilenglicol metil éter utilizado en la síntesis de estos compuestos presenta una T_g muy baja (-87°C), y su presencia disminuye la T_g del azocompuesto. Este fenómeno se puede observar en RED-DIPEGM observándose una T_g promedio para la mezcla de -10.98°C .

Los puntos de fusión de algunos de los compuestos de la serie RED-PEGM y de la mezcla RED-DIPEGM se determinaron por DSC. En general, se observó que al aumentar el valor de n en la cadena de polietilenglicol metil éter el valor del punto de fusión aumentaba. No obstante, se observó también el efecto par-impar sobre la estabilidad de los cristales-líquidos, es decir, cuando el número de átomos en el segmento flexible es par, confiere estabilidad al cristal-líquido aumentando su cristalinidad y por lo tanto su punto de fusión (T_m). Cuando este número es impar la estabilidad y T_m disminuyen.¹³

4.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS NUEVOS AZO-COLORANTES.

Las propiedades ópticas de los colorantes RED-PEGM y RED-DIPEGM se evaluaron por espectroscopia UV-vis. La cadena de polietilenglicol confiere a los colorantes mayor carácter hidrofílico,¹⁴ lo cual los vuelve anfífilicos, es decir, solubles en agua y en solventes orgánicos. Dado que el colorante RED-PEGM-PYR resultó ser un colorante no fluorescente lo descartamos de nuestro estudio ya que nuestro propósito era sintetizar un cristal líquido de azobenceno apropiado para ser utilizado como sonda fluorescente.¹⁵

Los azobencenos amino-nitro sustituidos de acuerdo a la clasificación de Rau⁴ pertenecen al tercer grupo "pseudostilbenos", es decir, las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ se superponen y solo se observa una sola banda en la región visible del espectro. Para el RED-PEGM en CHCl_3 se observó una banda de absorción a 477 nm (Figura 31), 41 nm desplazada hacia el rojo comparada con la banda $n-\pi^*$ (436 nm) reportada para el azobenceno no sustituido.⁵ Esto es una indicación de que esta molécula es altamente polar y presenta un carácter de transferencia de carga elevado.¹⁶ Estos resultados concuerdan con los valores de los momentos dipolares estimados para estos compuestos estimados entre 9 y 10 D.

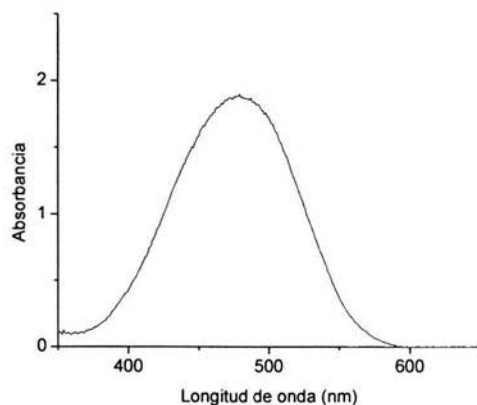


Figura 31. Espectro de absorción de RED-PEGM en CHCl_3

Por su parte, el RED-DIPEGM en CHCl_3 presentó una banda de absorción máxima a 450 nm (Figura 32), 27 nm desplazada hacia el azul comparada con la observada para RED-PEGM. Whitten y colaboradores reportaron una $\lambda_{\text{max}} = 489$ nm para el 4-dietilamino-4'-nitroazobenceno.⁹ Esto sugiere que el hecho de reemplazar los grupos alquilo por cadenas de polietilenglicol disminuye la polaridad y el carácter de transferencia de carga en los compuestos desplazando λ_{max} hacia el azul. Esto se debe a que la presencia de oxígenos de las cadenas presentes en el grupo amino presentan un efecto inductivo electroatractor, lo que disminuye la polaridad en RED-PEGM y aun más en RED-DIPEGM. No obstante, para el RED-DIPEGM la

modelización molecular por PM3 indicaba una mayor polaridad para esta serie que para RED-PEGM, por lo que se cree que estos cálculos presentan limitaciones en este caso particular.

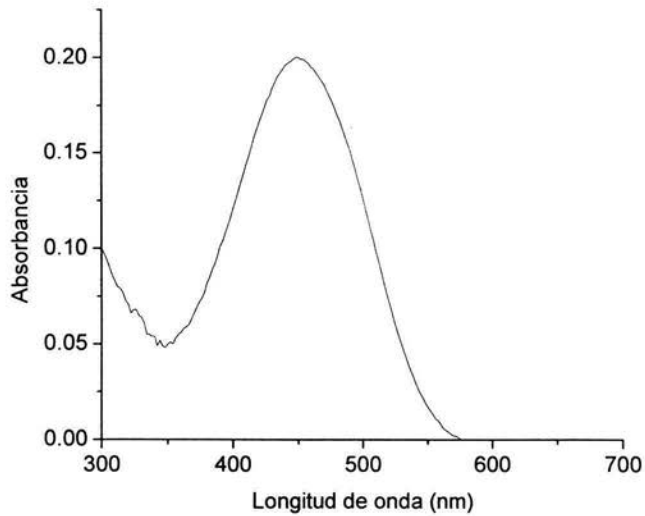


Figura 32. Espectro de absorción de RED-DIPEGM

Conclusiones **5**

- 1.- Se sintetizaron exitosamente dos nuevos colorantes azoicos que contienen cadenas laterales de polietilenglicol metil éter RED-PEGM-PYR y RED-DIPEGM, con rendimientos del 50 y el 60 % respectivamente. Asimismo se preparó el colorante RED-PEGM previamente reportado en la literatura, aislándose los compuestos con diferentes valores de n: RED-PEGM-4, RED-PEGM-5, RED-PEGM-6, RED-PEGM-7, RED-PEGM-8, RED-PEGM-9 y RED-PEGM-10.
- 2.- Los colorantes obtenidos resultaron ser solubles en una amplia gama de solventes orgánicos tales como CHCl_3 , THF, acetato de etilo, acetona, etanol, metanol y aceptablemente solubles en agua.
- 3.- RED-PEGM-PYR mostró ser un colorante no fluorescente por lo que no resultó de interés para estudiar sus propiedades ópticas.
- 4.- Todos los colorantes presentaron una buena estabilidad térmica. Mientras mayor es el segmento de PEGM presente en las moléculas mayor es la estabilidad térmica (T_{10}).
- 5.- Todos los colorantes de la serie RED-PEGM mostraron un máximo de absorción en CHCl_3 alrededor de 477 nm, por lo que no se observó una influencia significativa de la longitud de cadena PEGM en las propiedades ópticas.

6.- RED-DIPEGM en CHCl_3 mostró un máximo de absorción a 450 nm, 27 nm desplazado hacia el azul comparado con el observado para RED-PEGM ($\lambda = 477$ nm), lo cual indica que el reemplazar un grupo metilo por un segmento adicional de PEGM disminuye la polaridad de la molécula y por tanto su carácter de transferencia de carga. Esto demuestra que RED-PEGM posee un momento dipolar mayor que su análogo RED-DIPEGM.



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.
Esméctico	Fase líquido-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 líquido-cristalina donde 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.

Referencias bibliográficas **7**

01. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
02. P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, 1/e, Taylor & Francis Ltd, UK 1997. p. 1-16, 93-100.
03. W.H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach Science Publishers Ltd, London 1980. p. 1-15.
04. H. Rau en *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
05. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
06. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
07. E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2003**, 2, 23-30.
08. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076.
09. D.M. Shin, K.S. Schanze, D.G. Whitten. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8494.
10. E. Rivera, I. Buendía, M.P. Carreón, G. Cedillo. *Dyes and Pigments* **2004** (submitted).
11. I. Buendía "Síntesis y estudio de la agregación de nuevos cristales líquidos derivados del azobenceno y compuestos precursores por espectroscopía UV-vis y ¹H-RMN." Tesis de Licenciatura Facultad de Química UNAM, 2003.

12. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grolke. *Polymer Handbook*. 4th Ed. Edited by John Wiley and Sons, New York 1999.
13. E. Rivera. "*Materiales funcionales orgánicos*" Notas de curso. IIM-UNAM, 2003.
14. G. Cojocariu, A. Natansohn. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3827.
15. F. M. Winnik. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.