
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE
NUEVOS AZO-POLIMEROS Y
CRISTALES LIQUIDOS DE
AZOBENCENO CON APLICACIONES
OPTOELECTRONICAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. FERNANDO TONATIUH GARCIA TENORIO

Tutor: Dr. Ernesto Rivera García



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.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ernesto Rivera García por toda su asesoría para la realización de esta tesis. Eres un buen asesor y un buen amigo.

Al Q. Miguel Angel Canseco Martinez por todo su apoyo para los espectros de UV-Vis, IR y estudios de TGA y DSC

Al I.Q. Esteban Fregoso Israel por su apoyo en TGA y DSC.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por el apoyo para espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Al M. en C. Salvador López Morales por su apoyo para el análisis por GPC.

A la M. en C. Margarita Romero Ávila por todo su apoyo en la parte experimental y espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. Muchas gracias Mago.

Gracias al apoyo de PAPIIT IN101207 para la realización de esta tesis.

Y gracias al CONACYT por todo su apoyo para la obtención de este grado.

DEDICATORIAS

No hay mejor forma de agradecer que regalando un poco de vida.

Y la vida nos va llevando por tan diversos lugares y en tan distintas circunstancias que solo deteniendo un poco la marcha es cuando logramos ver todo aquello que hemos recorrido, todo aquello que hemos dejado y todo aquello que hay por recorrer.

Y en este camino donde sigo andando hay tanta gente que me ha regalado vida que no tengo con que agradecer. Tal vez este título, esta tesis, sea solo una pequeña forma de demostrar mi aprecio por aquellos que lo demostraron hacia mi en primer lugar.

Mi papá me ha ayudado de formas en que alguien normal no podría entender. Es en aquellas cosas en donde hemos hecho mal donde aprendemos el bien. Mis hermanos han sido el eterno refugio. Solo con ellos soy quien realmente soy.

Cuauti es el lugar de la felicidad, de las experiencias y de la filosofía, es ahí donde cada encuentro, cada reunión, es un llamado a la unidad. Cada miembro, cada primo, tío, sobrino, nieto, cada uno forma parte de un plan mas grande que sólo el individual.

Mi escuela ha sido mi Universidad, no solo de título sino de hechos, ha sido el lugar donde aprendí la amistad, el conocimiento, la decepción y la actitud. No sería parte de lo que soy ahora de no haber sido por la UNAM. Por sus amigos, por sus asesores, por sus alumnos, por sus campos... por ser la mejor.

Mi trabajo me ha enseñado la dicha y la decepción, la interminable tarea de acabar y volver a empezar. Nunca valoras tanto el tiempo hasta que lo pierdes.

Mi iglesia me ha enseñado a orar, a acercarme a Dios. La escuela atrajo mi mente, pero Dios atrapó mi corazón.

Mi Dios me enseñó que el mejor camino es aquel donde estoy, porque Él guiará todo lo que yo haga y me dará lo mejor.

Mi novia me enseñó a ser lo suficientemente loco como para querer a alguien sin saber que pueda el futuro deparar.

Mi mamá me enseñó que en la ausencia a veces está la enseñanza. (Te sigo recordando toda mi vida. Como quisiera que estuvieras conmigo sentada en primer lugar. Te apartaré una silla, solo para ti, y cuando te volteé a ver sabré que me escucharás y llorarás tal como lo hago yo, porque te mereces todo lo que yo te pueda dar).

La vida me está enseñando que lo mas importante es nunca dejar de avanzar.

Sigamos avanzando entonces.

*“Blessed is the man who trusts in the LORD,
and whose hope is the LORD”
Jer. 17:7*

Para ti.

INDICE

1.-Introducción

2.- Antecedentes

2.1 Fotoquímica de los azobencenos

2.2. Síntesis de azopolímeros

2.3 Movimientos fotoinducidos

2.3.1 A nivel de dominios

2.3.1.1 Transiciones de fase fotoinducidas

2.3.1.2 Estructura helicoidal de macromoléculas

2.3.1.3 Quiralidad y switching fotoinducidos

2.3.1.4 Aplicaciones

2.3.2 Movimientos masivos macroscópicos

2.3.2.1 Mecanismo

2.3.2.2 Irradiación pulsada

2.3.2.3 Aplicaciones

2.4 La serie PnMAN

2.4.1 Síntesis

2.4.2 Propiedades térmicas

2.4.3 Propiedades ópticas y microscopía óptica polarizada

3. Resultados y Discusión

3.1 Serie PnPEGMAN

4. Parte experimental

5. Conclusiones

6. Bibliografía

SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS AZO-POLIMEROS Y CRISTALES LIQUIDOS DE AZOBENCENO CON APLICACIONES OPTOELECTRONICAS.

Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

I.Q. García Tenorio Fernando Tonatiuh

Primavera 2007

Introducción

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. Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una variedad de consecuencias inesperadas.

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 orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser,

produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero. Años más tarde, los laboratorios Ringdorf y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos (polímeros que contienen unidades rígidas llamadas mesógenos o grupos mesogénicos y unidades flexibles) 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 algunos 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.

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-trans* 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 permiten el uso de estos materiales para almacenamiento óptico, elaboración de guías de onda, circuitos fotónicos y elaboración de hologramas.

En un trabajo previo, el grupo de Natansohn reporto una familia de polímeros conocida como la serie pnMAN, que presenta espaciadores flexibles de cadena alifática, cuya estructura se describirá posteriormente. En el presente trabajo de tesis, reportamos la síntesis y caracterización de una nueva serie de azopolímeros análoga a la serie pnMAN pero que contiene espaciadores flexibles de polietilenglicol. Además se estudiaron las propiedades térmicas y ópticas de dicha serie comparándolas con las reportadas para los polímeros de la serie pnMAN.

OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar una nueva serie de azopolimeros con una cadena principal de polimetacrilato, espaciadores flexibles de polietilenglicol y unidades de azobenceno amino-nitrosustituidas.

Estudiar las propiedades térmicas y ópticas de dichos materiales, haciendo una comparación con una serie de polímeros análoga, que contienen espaciadores flexibles alifáticos.

ANTECEDENTES

El Azobenceno

El azobenceno (Figura 1) es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. También se le conoce como difenildiaceno (nombre IUPAC), 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 $1.1-1.2 g/cm^3$, 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

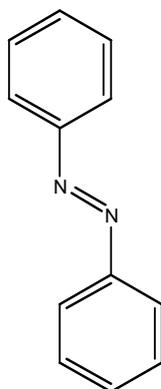


Figura 1. Estructura del azobenceno

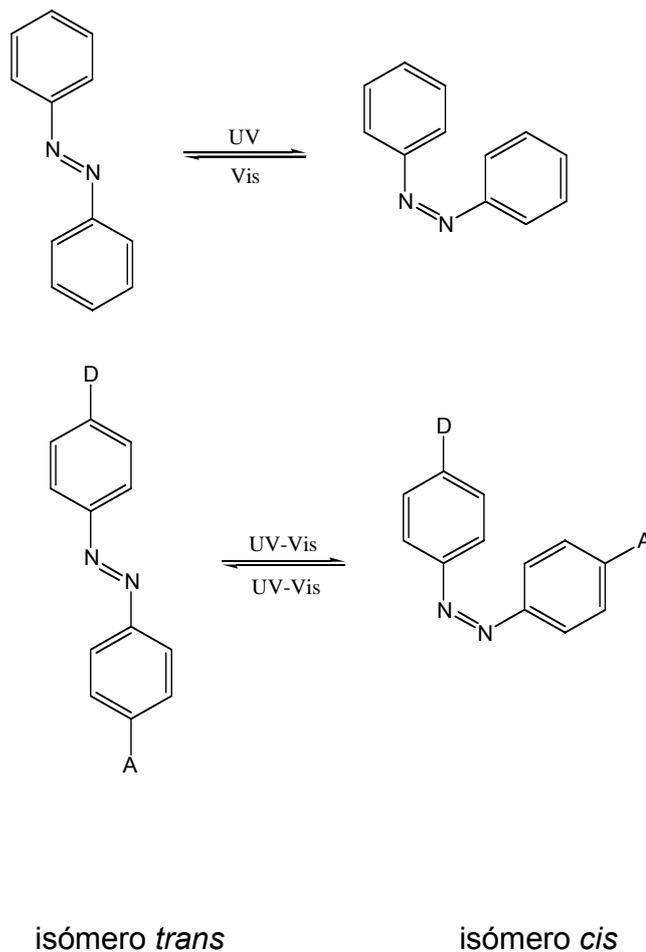
Fotoquímica del azobenceno

Al ser irradiado con luz lineal polarizada, el azobenceno presenta el fenómeno conocido como fotoisomerización. Si el azobenceno está unido a una cadena polimérica, la consecuencia de esta isomerización repetida es una serie de movimientos fotoinducidos en dicha molécula. Incluso azobencenos no enlazantes afectan su entorno si están disueltos en una matriz de polímero. Los polímeros que contienen unidades de azobenceno, azopolímeros, presentan tres tipos de movimientos fotoinducidos al ser irradiados con luz lineal polarizada como se explica a continuación.

Primer movimiento fotoinducido: La fotoisomerización trans-cis del azobenceno.²

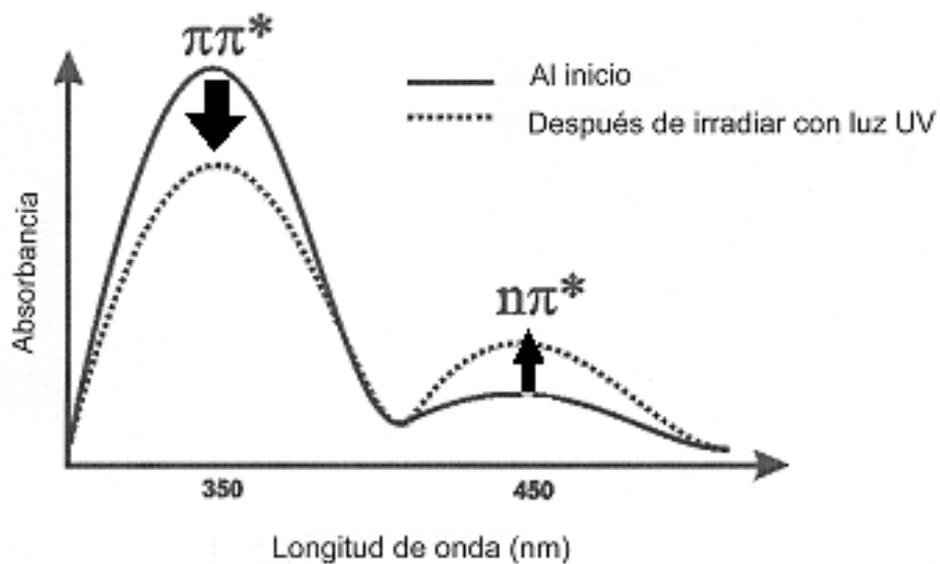
El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromático (que cambia de color al ser irradiado con luz) ya que presenta dos isómeros *trans* y *cis* (Esquema 1) que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos, así 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 (Esquema 2A).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 (Esquema 2B). 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 superponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromicos. 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.²

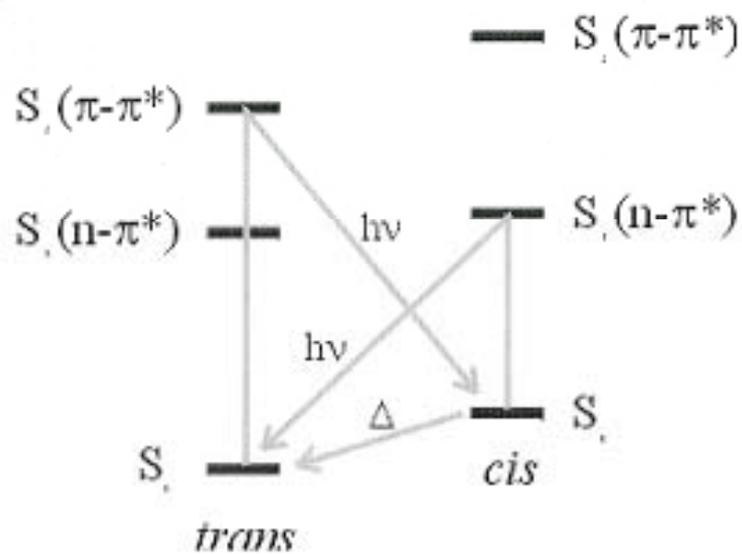


Esquema 1. Estructura de los dos isómeros del azobenceno

A)



B)



Esquema 2. A) Espectro UV-vis y B) Diagramas de energía para la isomerización *trans-cis* del azobenceno

H. Rau³ 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 $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ (Figura 3A) y el tiempo de vida media del isómero *cis* relativamente largo (horas). En el segundo grupo “aminoazobencenos” existe una sobreposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es más corto. El tercer grupo “pseudostilbenos” incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos las bandas $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se sobreponen (Figura 2) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es muy corto (de segundos a picosegundos).³

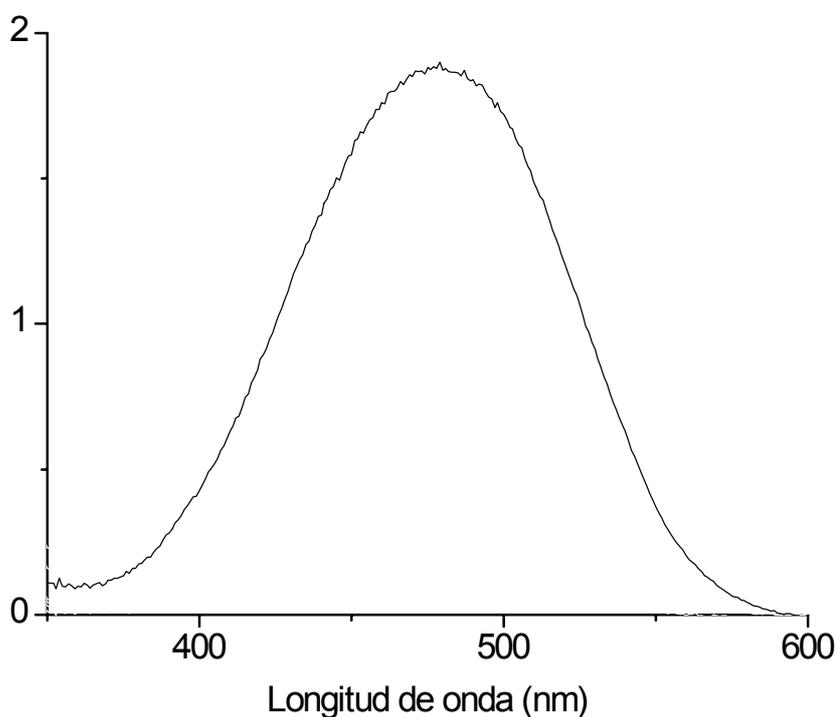


Figura 2. Espectro de absorción de un azobenceno pseudostilbeno.

Segundo movimiento fotoinducido: el fotoalineamiento.²

El segundo movimiento fotoinducido ocurre a nivel de dominios, casi a escala nanométrica. Este tipo de movimiento, así como el siguiente, requiere que el cromóforo esté ligado a una matriz de polímero o ser parte de una estructura firmemente ordenada (líquido-cristalina, Langmuir-Blodgett o películas tipo monocapa). También requiere que la matriz tenga algún grado de orden intrínseco, el cual puede ser líquido-cristalino o semicristalino. Otra forma de explicar este movimiento sería el movimiento de un cromóforo bajo cierta restricción. La restricción puede ser ya sea un dominio líquido cristalino, o una película tipo monocapa de Langmuir-Blodgett, o cualquier otra en esta escala de dominio. Cuando los cromóforos se alinean a si mismos en una estructura ordenada, la fotoisomerización y el primer tipo de movimiento están obstaculizados, debido a que destruirían el orden intrínseco. Aún así los azobencenos tienen un rendimiento cuántico alto para la fotoisomerización, y la fuerza conductora para la selección a lo largo de la orientación perpendicular “ciega” es muy fuerte, y entonces lo que sucede es una completa reorientación de los dominios cristalinos o líquido cristalinos en la dirección perpendicular al eje de polarización de la luz. Esto es conocido como un movimiento cooperativo y es muy común en materiales ordenados (Esquema 3). El parámetro de orden dentro del dominio no cambia, pero una reorientación completa de todos los dominios ocurre, y por ello se crea una orientación total muy fuerte, mucho mas fuerte que en polímeros amorfos. Debido a que estos movimientos ocurren a nivel de dominios cristalinos o líquidos cristalinos dentro del material, la cantidad de material que se mueve es mucho mayor que en el caso del primer movimiento. Este tamaño de dominio varía de acuerdo a la historia térmica del material, pero es usualmente a escala nanométrica. Este

segundo movimiento tiene consecuencias muy interesantes para las estructuras helicoidales de macromoléculas, en transiciones de fase fotoinducidas, para fenómenos de amplificación e inclusive para quiralidad fotoinducida y fotoactivada en moléculas aquirales.

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles. Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferencial 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 3). 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.²

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

*Esquema 3. Fotoalineamiento de las unidades de azobenceno de
manera perpendicular al eje de polarización de la luz.*

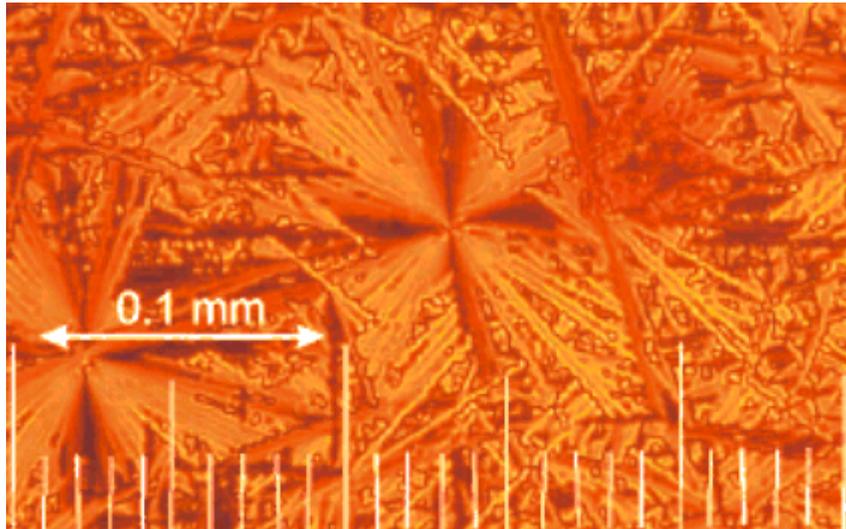


Figura 3. Muestra fotoalineada birrefringente.

TERCER MOVIMIENTO FOTOINDUCIDO:

MOVIMIENTO DE CANTIDADES MASIVAS DE MATERIAL POLIMÉRICO.²

El tercer tipo de movimiento ocurre a un escala mucho mayor; puede llamarse un movimiento macroscópico, también requiere que el cromóforo esté ligado a un polímero e involucra el movimiento masivo de material polimérico. Las fuerzas conductoras aquí son los gradientes de presión creados por la interferencia de la luz y por patrones de isomerización asimétricos, o por el campo eléctrico de la luz; todo depende desde que nivel se observa a este mecanismo. Este movimiento produce patrones en la superficie de la película que son observados a simple vista. Su profundidad y espaciamiento ocurre a escala micrométrica.

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 4).²

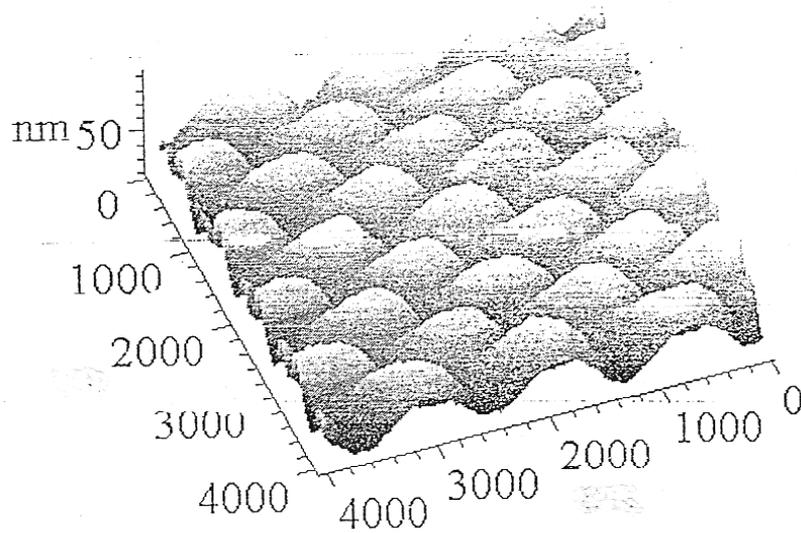


Figura 4. Relieve grabado de superficie fotoinducido sobre una película de azopolímeros de la serie pnMAN

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.²⁴

Movimientos fotoinducidos

A nivel de dominios

Transiciones de fase fotoinducidas.⁴

La diferencia en forma entre el isómero *trans* del azobenceno (*E*) y el *cis* (*Z*) es que uno provee un poderoso mesógeno (*E*) mientras que el otro presenta un efectivo interruptor de la fase líquido cristalina (*Z*, con algunas excepciones)⁵. Así, la fotoisomerización puede actuar como un gatillo que, ya sea que interrumpa una fase ordenada, caso más común encontrado en la literatura, o restaure o produzca un arreglo ordenado.

Se reportó por primera vez en moléculas pequeñas que adición de pequeñas cantidades relativas de azobenceno (1%) induce la transición nemática-isotrópica bajo iluminación a temperaturas justo abajo de la temperatura de transición "normal".^{6,7} Esto se atribuye al cambio en la geometría asociada con la isomerización fotoinducida *trans-cis*. Incluso diminutas cantidades de azobenceno pueden interrumpir la fase líquido cristalina ordenada mientras cambian su forma mesogénica (*trans*) a una forma doblada (*cis*). Este fenómeno se conoce como isotropización por luz inducida, o transición de fase isotérmica, y puede ser explotada en sistemas poliméricos.

Se sintetizó una serie de poliacrilatos (Figura 5) que contienen mesógenos azobenceno y éster y sus copolímeros, así también como pequeñas cantidades de sistemas de moléculas dopadas.⁸

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 5. Serie de poliacrilatos que contienen mesógenos azobenceno y éster.

Incluso menos de un 6% mol de azobenceno permite la transición de fase isotérmica fotoquímicamente inducida, bajo irradiación con 366 nm (N → I, la fotoisomerización trans-cis perturba el orden líquido cristalino) y con 525 nm (I → N, la fotoisomerización cis-trans restaura el orden al restaurar la forma de vara de los mesógenos). (Figura 6)⁹

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 6. Comportamiento de la transición de fase fotoquímicamente inducida del compuesto de la figura 1 (izquierda $n = 3$) dopado con un 5 % mol de un mesógeno azo. La transmitancia entre un par de polarizadores cruzados es dibujado como una función del tiempo de irradiación ($\lambda_{ex} = 366$ o 525 nm). La fotoirradiación fue realizada a temperatura reducida, $T_{red} (T/T_{NI})$, de 0.99.

En la ausencia de iluminación con luz visible, la cual restaura el orden líquido cristalino, la fase isotrópica es de larga duración abajo de la temperatura de transición vítrea de la película (en este caso alrededor de 20 °C). Así, una fotomáscara puede ser usada para probar el almacenaje óptico con una resolución entre 2 y 4 μm . Un hecho interesante es que al parecer el único polímero que presenta este fenómeno es aquel que contiene un espaciador de 3 metilenos ($n=3$). Un fenómeno de almacenaje similar ha sido demostrado en copolímeros que contienen grupos mesogénicos bifenílicos y grupos mesogénicos de azobenceno.¹⁰

Un desarrollo interesante de la transición de fase fotoquímica descrita arriba es la introducción de un láser pulsado y el análisis de tiempo de respuesta del polímero líquido cristalino a éste. Trabajando ligeramente abajo de la temperatura de isotropización ($T/T_{NI}=0.999$), los homopolímeros líquido cristalinos (ya sea éster o con mesógenos bifenílicos, y otra vez, sólo el

espaciador de 3 metilenos es el que se muestra) dopados con compuestos de azobenceno,¹¹ o copolímeros,¹² responden rápido a un pulso láser de 10 ns, los homopolímeros dopados en cerca de 200 ms, los copolímeros un orden de magnitud más rápido (casi 10 ms). La aplicación obvia de un interruptor óptico y de almacenaje de imágenes de esta transición de fase fotoinducida fue explicada en un artículo publicado en la revista Science.¹³ (Esquema 4).

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Esquema 4. Orientación de los mesógenos trans-azobenceno después de los ciclos de fotoisomerización trans-cis-trans. La orientación de los mesógenos trans-azobenceno es aleatoria después de la retro-isomerización cis a trans térmica, y esta orientación aleatoria se ordena debajo de la T_g del polímero. La fase nemática puede ser restaurada si la temperatura se incrementa arriba de la T_g .

Mientras que en la mayoría de los trabajos sobre la transición de fase fotoinducida usan un mesógeno similar a la unidad azobenceno, es decir, un grupo azobenceno alcoxi-alcoxi disustituido, otros azo-cromofóros han mostrado trabajar bajo el mismo principio. Algunos ejemplos son grupos azobencenos monosustituidos (con oxígeno),¹⁴ grupos azobenceno alcoxi sustituidos¹⁵ e

incluso azobencenos con sustituyentes donador-aceptor, empezando con sustituyentes alcoxi-ciano.¹⁶ Las transiciones de fase nemática a isotrópica inducida por un tiempo de respuesta fotoquímico han sido estudiadas en poliacrilatos¹⁷ y copoliacrilatos que contiene espaciadores de siloxano.¹⁸

Una mejora en el tiempo de respuesta (abajo de 200 μ s) se alcanzó cuando la concentración del segmento de la unidad de azobenceno se incrementa a una por unidad estructural. El problema restante era el restablecimiento de la fase nemática la cual era extremadamente lenta. Esto fue resuelto al usar azobencenos con sustituyentes donador-aceptor fuertes en lugar de los sustituyentes con oxígeno.

El mesógeno polar de hecho estabiliza la fase líquido cristalina y la transición $N \rightarrow I$ podría llevarse a cabo en cerca de 300 μ s, mientras que la recuperación de la transición $I \rightarrow N$ tomó unos pocos milisegundos a altas temperaturas.¹⁹ El rango de milisegundos es todavía relativamente lento, pero mucho mejor que en segundos lo cual pasaba con el tiempo de recuperación anterior.

Estos materiales demostraron ser muy prometedores para la formación de grabados holográficos dinámicos (de tipo de fase) usando esta transición de fase fotoinducida.

El copolímero sobre el cual se han hecho más estudios se muestra en la Figura 7.^{20,21}

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 7. Copolímero del azobenceno.

Algunos otros homoazopolímeros y copolímeros han sido utilizados.²²⁻²⁴ El grabado holográfico obtenido por transición de fase estaba acompañado por un relieve grabado de superficie, pero este relieve de superficie no era el factor más importante en el fenómeno total. Si se prendía y apagaba el rayo de escritura, los rayos de difracción podían cambiar sin una fatiga significativa.²⁵ Por supuesto, los grabados holográficos dinámicos pueden ser obtenidos por un simple proceso de orientación fotoinducida. Entonces, el grabado consiste de áreas ordenadas y desordenadas alternadamente, y pueden ser inscritas en el estado isotrópico del polímero.²⁶

Un copolisiloxano que contiene un mesógeno azobenceno se estudió por espectroscopía de pérdida dieléctrica para obtener evidencia de una transición de fase desde S_C hasta S_A .²⁷ El principio es similar, y está basado en las pérdidas de orden cuando la isomerización trans-cis es fotoinducida, en este caso por una lámpara de UV. Así, la iluminación en este caso apaga las propiedades

ferroeléctricas del material. Pueden ser fotoquímicamente extraídos por iluminación con luz visible, los cuales fotoinducen la fotoisomerización cis-trans y restauran la fase S_c . Una transición de fase de N a I por irradiación también ha sido observado desde el lado del azopolímero líquido-cristalino.²⁸

Una clase especial de materiales donde la isomerización fotoinducida produce un efecto potencialmente útil, llamado en inglés “switching”, es en materiales ferroeléctricos. En el rango Esméctico C de un cristal líquido, hay dos posibles orientaciones del mesógeno en un monodominio de celda fotoeléctrica. Las orientaciones pueden cambiar extremadamente rápido al cambiar la polaridad de un campo eléctrico externo, y esto puede ser la base para las pantallas de cristal-líquido.²⁹ La idea de usar la fotoisomerización del azobenceno para modular la polarización espontánea de un cristal líquido ferroeléctrico fue reportada por primera vez por Ikeda, Sasaki e Ichimura. (Esquema 5).³⁰

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Esquema 5. Ilustración esquemática del movimiento fotoquímico de la polarización. El ciclo de histeresis óptica cambia en la fotoisomerización del azobenceno. (1) La polarización de FLC es alineada en una dirección con la ayuda del campo eléctrico externo (< 10 V). (2) Un campo eléctrico (E) es

aplicado en la dirección opuesta al campo eléctrico original; el campo es lo suficientemente pequeño para dejar sin cambio la polarización inicial. (3) La celda es irradiada con luz lo que causa la fotoisomerización trans-cis. (<360 nm). (4) La reacción fotoquímica simultáneamente baja la fuerza coerciva de la mezcla, y cuando la fuerza coerciva cae debajo de E, la polarización cambia en la dirección opuesta. La dirección diferente de P produce diferentes propiedades ópticas; así, una imagen puede ser almacenada en la mezcla.

La dependencia de la polarización espontánea de un cristal-líquido ferroeléctrico bajo la acción de un campo eléctrico se presenta en el esquema 5 para una mezcla (3% mol) con una molécula basada en el *trans* azobenceno (línea sólida) y con la molécula *cis* (línea punteada). Debido a que las dos curvas son tan diferentes, la iluminación de la mezcla de equilibrio producirá isomerización *trans-cis* y moverá la polarización de un estado positivo a un estado negativo, es decir, revertirá la orientación del dipolo como se muestra en celda esquemática en la parte inferior de la figura. Esto pareció trabajar para el sistema escogido en particular, y el tiempo de cambio estuvo en el orden de unos cuantos cientos de milisegundos en respuesta a un pulso de 10 ns. La principal desventaja del llamado cambio óptico propuesto de una pantalla de cristal-líquido ferroeléctrico era la dependencia de la temperatura de trabajo en la estructura de la fase del cristal líquido en particular, en este caso la celda tenía que trabajar a 58° C. El compuesto de azobenceno puede ser un dopante quiral^{30,31} o puede ser en si mismo un cristal-líquido³² (en este caso antiferroeléctrico), pero el principio del método y la limitación de la temperatura son las mismas.

El cambio óptico “optical switching”, controlado por un voltaje bias, puede ser combinado con efectos de fotoalineamiento de una luz láser polarizada para producir todavía otras posibilidades de almacenaje óptico.³³ La extensión lógica de este principio a los polímeros, los cuales pueden ser mucho más fácilmente manejados para manejar fases quirales esmécticas C, propuesto por Zentel et al.³⁴ En este caso la fotomodulación de la polarización espontánea no estaba destinada a producir el cambio (cambiando el signo de la polarización

espontánea), en vez de eso la isomerización del azobenceno estaba produciendo un disturbio de la fase ordenada, similar a lo que se describió previamente bajo las transiciones de fase isotérmicas en cristales líquidos. (Esquema 6).

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Esquema 6. Alteración de la fase líquido cristalina vía un colorante azo.

En este caso el polímero era un polisiloxano con 30% de unidades substituidas con un grupo éster que exhibía una fase líquido cristalina ferroeléctrica y un grupo tipo azobenceno dopante quiral (el radio molar del éster al azo era de alrededor de 15.7 Å). La longitud del espaciador que separaba la cadena principal de polisiloxano de los grupos laterales era de 11 metilenos. La isomerización fotoinducida de los grupos azobenceno es muy poderosa en cambiar la polarización espontánea, como se muestra en la Figura 8.³⁴

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 8. Medidas de la dependencia de temperatura P_s de un azo copolímero en el estado oscuro (M), bajo irradiación UV (\square) y después de la irradiación UV irradiación VIS constante (\diamond).

Esto muestra que la irradiación UV produce un cambio significativo en la polarización espontánea, debido a la interrupción de la fase esméctica C*, y la irradiación visible (la cual fotoactiva la isomerización trans-cis, y así puede restaurarse el orden inicial) es bastante eficiente para la restauración de la polarización inicial. Debe notarse sin embargo, que en la ausencia de iluminación visible, la isomerización térmica del cis-trans es también bastante eficiente en el restablecimiento del valor de polarización espontánea original. De hecho, debido a los impedimentos estéricos, la isomerización térmica cis-trans en la oscuridad toma lugar en un tiempo de 30 min dentro del polímero, lo opuesto a 7 h fuera del polímero.

La propiedad opuesta obvia, es decir, obtener una fase cristal-líquido, ordenada por iluminación de una fase desordenada es un fenómeno menos común. Hay sólo unos cuantos ejemplos en la literatura, algunos de ellos necesitan pruebas más concluyentes. Un ejemplo, obtenido en un sistema molecular pequeño, usa la irradiación UV para crear una fase cristal-líquida más ordenada (SmA) mientras que la relajación térmica produce una fase nemática re-entrante.³⁵ Como se muestra en el esquema 7.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Esquema 7. Diagrama esquemático ilustrando la segregación de nanofase fotoinducida y la resultante transición N_{re} - S_m . Los moléculas azo en su forma trans que tienen una forma de vara pueden permear libremente, justo como las moléculas huésped, y por ello permitiendo la formación de una fase re-entrante. Sin embargo, en la fotoconducción de la forma cis las moléculas azo con su forma doblada están en una nanofase segregada, una situación menos conductiva para la formación de la fase N_{re} , llevando a la aparición y la estabilización de una fase S_m A.

Los ejemplos más comunes usan orientación fotonducida como un mecanismo de siembra. El calentamiento subsecuente, o incluso el calentamiento a temperaturas más bajas, permite el crecimiento de la fase líquido-cristalina.

Estructura helicoidal de macromoléculas

Si el grupo azobenceno es parte de una estructura helicoidal, su fotoisomerización puede afectar el arreglo helicoidal supramolecular en una variedad de formas. El primer ejemplo de un cambio en la intensidad de un cristal líquido colestérico fue publicado en 1971.³⁶ Este es acompañado por un cambio en el color, lo cual lo hace muy interesante y útil para un fotocromismo reversible. El fenómeno ha sido reportado en una variedad de materiales poliméricos y líquido cristalinos. Por ejemplo, uno puede acoplar el colorante de azobenceno a un colorante dicroico y monitorear su orientación como una función de la irradiación que promueve la isomerización *trans-cis* del grupo azobenceno.^{37,38} El grupo sustituyente en el azobenceno ha resultado ser crucial para el cambio de color por fotoisomerización. Azobencenos 3,3'-disustituidos casi no tienen efectos debido a que este tipo de sustitución minimiza el cambio geométrico sobre la isomerización. En contraste, azobencenos 4,4'-disustituidos son muy efectivos.³⁹ Sin embargo, si los grupos quirales están unidos al azobenceno 3,3'-disustituido, al menos en un ejemplo ⁵ su isómero *cis* es más poderoso para inducir una fase colestérica en un cristal líquido nemático que en un azobenceno 4,4'-disustituido. El cambio en la intensidad y color puede traducirse en un cambio de transmitancia a una cierta longitud de onda, de esta manera se permite un dispositivo completo de cambio, muy eficiente y elegante. Tal polímero es sobresalientemente resistente a la fatiga como se muestra en la Figura 9.²³⁷

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 9. Propiedades de resistencia a la fatiga de una película de azo copolímero bajo condiciones de grabado y borrado. En cada ciclo, la película del copolímero fue irradiada por 30 min por una luz UV a 90° C, entonces fue enrollada por 20 min a la misma temperatura.

La temperatura también puede ser un factor que afecte el cambio de color. En un sistema no polimérico se ha demostrado que el cambio de color tiene lugar arriba de los 87° C, y es arreglado por medio de un enfriamiento rápido.⁴² El uso de dopantes quirales basados en el azobenceno permiten también el fotocambio reversible.⁴³⁻⁴⁵ El segmento de azobenceno puede ser incorporado en un copolímero quiral dibloque, y el resultado es una transferencia de quiralidad desde la matriz hacia el colorante agregado.⁴⁶

Polipéptidos helicoidales (Figura 10) pueden contener grupos azobenceno en la cadena lateral.⁴⁷ La isomerización fotoinducida de los grupos azobenceno pueden así cambiar la helicoidicidad de la cadena principal.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 10. Polipéptido.

Este polipéptido consiste en un 60% de una hélice con dirección de la mano derecha en solución en la oscuridad, pero la irradiación a 360 induce la fotoisomerización de los grupos azobenceno y cambia la conformación a una forma aleatoria (sólo 15% helicoidal). Este cambio es revertido mediante la irradiación a 460 nm (fotoisomerización *trans-cis*).⁴⁷ Debido a que uno puede medir la señal de dicroísmo circular a una cierta longitud de onda y cambiar esa señal al iluminar la muestra, este procedimiento se ha propuesto como un tipo de fotograbado quiro-óptico.⁴⁸ Si el azobenceno se introduce en la cadena principal de algún polipéptido anfifílico, la irradiación irreversible destruye la estructura miscelar inicial en solución,⁴⁹ pero una estructura transmembrana puede revertirlo a su arreglo original.⁵⁰

Las estructuras helicoidales, u otras estructuras supramoleculares organizadas, no están restringidas a polipéptidos, y el azobenceno ha sido incorporado en una variedad de otros polímeros para fotoactivar su organización supramolecular. Por ejemplo, los poliisocianatos son conocidos por poseer una estructura helicoidal. Si uno introduce grupos azobencenos laterales a estos grupos helicoidales, se espera que la fotoisomerización del azobenceno pueda afectar la estructura helicoidal del polímero. Sin embargo, esto no es siempre cierto, ⁵¹ el enlace con la cadena principal tiene que ser muy fuerte y el grupo azobenceno debe preferiblemente ser quiral también. ⁵² Entonces el mecanismo de una conformación helicoidal fotocambiante se muestra en el esquema 8.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Esquema 8. (a) Representación esquemática del movimiento en el equilibrio entre las hélices P y M de un poliisocianato por medio de cadenas laterales quirales fotoisomerizables. (b) Representación esquemática de la transición de poliisocianatos helicoidales de M a P iniciado por una isomerización fotoquímica trans-cis del colorante azobenceno. Ambas conformaciones helicoidales

(enantiómeros) se vuelven diaestereómeros para el caso en que las cadenas laterales tengan centros quirales. Diferencias en la interacción entre los centros asimétricos en las cadenas laterales y en la cadena principal del polímero (dependiendo en el estado de isomerización del cromóforo azo) lleva a una preferencia por la conformación helicoidal M o P.

Como se muestra en la segunda parte del esquema 8, puede tener lugar una inversión completa del sentido de giro helicoidal.⁵³

Copolimetacrilatos y de bloque que contienen trietilmetacrilato como el componente generador de hélice y un grupo azobenceno fotoisomerizable en el otro lado también muestran la racemización de un arreglo helicoidal por fotoisomerización, aunque éste es más fácil en solución que en estado sólido.⁵⁴ Un caso muy interesante es cuando la cadena principal es un politiofeno, el cual en sí mismo muestra un fotocroísmo que se explica por el cambio en la conformación de la cadena principal. El fotocroísmo del azobenceno en estos polímeros nuevamente ayuda a cambiar la conformación de la cadena principal; así, estos sistemas exhiben fotocroísmo dual.⁵⁵

La fotoisomerización de grupos azobencenos fue estudiada en relación al espectro del dicroísmo circular en solución. Los enlaces de hidrógeno y las interacciones dipolares (en este caso los sustituyentes donador aceptor de los azobencenos) juegan un papel importante en el fenómeno fotoinducido. El azobenceno puede también ser incorporado en algunas cadenas principales de polimidas. Los polímeros están diseñados de tal forma que los doblamientos estructurales y los enrollamientos están incluidos, así se permite una conformación helicoidal cuando los grupos azobenceno se encuentran en la forma *trans*. La fotoisomerización disminuye significativamente las intensidades de banda del dicroísmo circular, indicando un colapso de la estructura helicoidal macromolecular. El fenómeno es completamente reversible.^{56,57} Finalmente, algunos cambios de conformación fueron descubiertos incluso en poliestireno cuando se usan cadenas laterales de azobenceno.⁵⁸

QUIRALIDAD Y CAMBIO FOTOINDUCIDOS

Un caso especial del cambio en la estructura helicoidal de macromoléculas cuando la fotoisomerización del azobenceno está envuelta es el caso en la cual inicialmente no hay ninguna estructura helicoidal presente. Esta es una transición desordenada-ordenada activada por luz, excepto que la estructura helicoidal formada es supramolecular. Este fenómeno fue reportado por primera vez por Nikolova et al.⁵⁹ Una película fue sujeta a luz circular polarizada, y simultáneamente medida a 488 y 633 nm revela que la actividad óptica (más de 10^4 deg/cm) se crea en una película que no tenía inicialmente actividad óptica, ni tenía ningunas razones estructurales para presentar esta propiedad. Estos resultados fueron después reproducidos en un polímero similar⁶⁰ y en un copolímero amorfo (Figura 11).⁶¹

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 11. Copolímero amorfo.

A diferencia de los dos casos previos, los cuales eran polímeros líquido cristalinos esmécticos a temperatura ambiente, el copolímero amorfo mostrado en la Figura 11 requiere una preorientación con luz lineal polarizada para después fotoinducir el dicroísmo circular. El mecanismo propuesto en todos los casos fue una transferencia de momento circular desde la luz circular polarizada a los cromóforos de azobenceno.

MOVIMIENTOS MASIVOS MACROSCÓPICOS

Los primeros trabajos que presentaron el movimiento masivo de material polimérico a temperatura ambiente (o bien debajo de su T_g) bajo iluminación no aparecieron sino hasta 1995.^{62,63} Un dispositivo típico para la inscripción de grabados de superficie se muestra en el esquema 9.⁶⁴

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Esquema 9. Esquema experimental para la inscripción del grabado.

La irradiación de una película de azopolímero por un periodo de tiempo más largo que el requerido para fotoinducir la orientación, produce una modificación inesperada en la superficie de la película (Figura 12). Grabados con profundidades de hasta 1 micrón pueden ser obtenidos y más de un grabado puede ser inscrito consecutivamente en el mismo punto en la película de azopolímero (Figura 13).

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 12. Perfil de superficie por microscopía de fuerza atómica de un grabado inscrito ópticamente en una película de azopolímero.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 13. Perfil de superficie por microscopía de fuerza atómica de dos grabados inscritos consecutivamente después de una rotación la muestra de 90°.

Una clara dependencia en la profundidad del grabado (y por ello en la eficiencia de la difracción) en la polarización del rayo incidente fue establecida a finales de los años 90.^{65,66} Este relieve grabado de superficie (SRG por sus siglas en inglés) puede ser inscrito en cualquier polímero que contiene grupos enlazantes de azobenceno, mientras que ningún otro grupo fotocrómico o fotosensible sería favorable para tal inscripción. Un estudio muy interesante usó una variedad de rayos gaussianos incidiendo en una superficie de azopolímero para crear deformaciones de superficie muy diferentes (Figura 14).⁶⁷

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 14. (1) Deformación de la superficie inducida por un rayo unidimensional Gaussiano; $I_0 = 314 \text{ mW/cm}^2$, $t = 70 \text{ min}$. (2) Deformación de la superficie inducida por rayos Gaussianos ($\omega = 2.1 \text{ }\mu\text{m}$) con (a) polarización lineal, $I_0 = 238 \text{ mW/cm}^2$, $t = 50 \text{ min}$; y (b) polarización circular; $I_0 = 230 \text{ mW/cm}^2$, $t = 50 \text{ min}$.

La profundidad del relieve de superficie se mostró que dependía, al menos para algunas películas de azopolímeros, del peso molecular del polímero.⁶⁴ Una interferencia entre el rayo principal y el rayo difractado de primer orden fue señalado como la causa de la aparición de un relieve de superficie con una frecuencia duplicada.⁶⁸ El borrado óptico del relieve grabado de superficie se encontró que depende de la polarización del rayo usado para borrar, y entonces uno puede asumir que el grabado “memoriza” los estados de polarización de la luz que los crea.⁶⁹ La eficiencia del grabado depende también del espesor de la película, lo cual tiene muchísimas implicaciones todavía no explicadas sobre el rol del sustrato en el mecanismo del movimiento masivo.⁷⁰

Como se mencionó arriba, una variedad de materiales son factibles para la inscripción de SRG, en tanto que éstos contengan grupos azobenceno que isomericen e induzcan el movimiento masivo de material.⁷¹ Varios copolímeros han sido investigados.^{72,73} Un material sol-gel que contiene carbazol y derivados de DR1 se mostró que produce un SRG altamente eficiente y extremadamente estable.⁷⁴ Poliureas de alta T_g con grupos de azobenceno en la cadena principal son buenos candidatos para un relieve grabado de superficie, y así hay también algunos poliésteres con grupos de azobenceno con una T_g baja. Algunos polidiacetilenos, obtenidos por polimerización en estado sólido de monómeros funcionalizados autoensamblados⁷⁵ o por postfuncionalización,⁷⁶ también son favorables para la inscripción de SRG. Además el relieve grabado de superficie puede ser inscrito en polielectrolitos⁷⁷ o en películas de compuestos polión/colorante autoensamblados. Incluso ha sido explorado el poli(4-fenilazofenol) sintetizado enzimáticamente.⁷⁹ Dopando un copolímero que contiene el grupo azobenceno con una pequeña molécula líquido cristalina (produciendo así un compuesto supramolecular huésped-anfitrión) se provee de una mejora significativa en la eficiencia basada en la composición del compuesto.⁸⁰

Ramanujam et al.⁸¹ reportaron un fenómeno único. La mayor parte de la literatura concuerda que bajo irradiación, el material es desplazado del área de

iluminación más intensa. Sin embargo, esto parece depender de la estructura del polímero, y se han obtenido picos, en vez de fosos para un polímero líquido-cristalino. En un intento por explicar este comportamiento, los autores idearon un experimento en el cual ellos inscriben grabados en una película flotando en agua, y muestran que una película de polímero líquido-cristalino se comporta de manera diferente en una película amorfa.⁸² Algunos detalles experimentales entre las dos muestras también difieren, y por ello es necesario más investigación para clarificar estos descubrimientos.

La orientación de los grupos azobenceno en un SRG obtenido por el movimiento de material masivo, puede ser estudiado por algunos métodos muy sensibles, siendo el primero la microscopía confocal Raman.⁸³ Estos estudios han sido extendidos a algunos pocos sistemas poliméricos,^{84,85} y el análisis con respecto a su dependencia en el tiempo usado.⁸⁶ El análisis con respecto al tiempo ha probado ser útil para investigar el periodo medio para la formación del relieve grabado de superficie.⁸⁷ Investigaciones con Rayos X han sido también muy poderosas en el análisis de la morfología de la superficie y la movilidad molecular.^{88,89}

Algunos resultados muy interesantes han aparecido en la literatura reciente. En una serie de artículos recientes, investigadores japoneses de Toyota demostraron que el campo óptico cercano inducido al depositar una serie de esferas de poliestireno en una película de azopolímero permite la creación de patrones muy regulares en la superficie de la película.^{90,91} Los tamaños de tales patrones (abolladuras) puede regularse mediante el tamaño de las esferas iniciales de poliestireno, así se permite un grado significativo de control para la modificación de la superficie deseada (Figura 15).

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 15. Efecto del diámetro de la esfera de PS en la modificación de la profundidad y el diámetro de las rugosidades formadas al irradiar con luz lineal polarizada a 488 nm y un poder de 150 mW/cm² por 5 min.

Wendorff et al.⁹² mostraron que los efectos de amplificación conocidos por la orientación también son válidos para los relieves grabados de superficie. La Figura 16 muestra como el grabado y su eficiencia de difracción se desarrollan por tratamiento térmico cuando es inducida una líquido-cristalinidad en la película.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 16. Desarrollo térmico de un grabado fotoinducido (velocidad de calentamiento 15° C/h).

Un descubrimiento sorprendente cuando se investigó el borrado del relieve grabado de superficie al calentar ligeramente arriba de la T_g bajo un láser de prueba.⁹³ Aunque la superficie de la película del polímero se volvió plana, un gradiente de densidad de eficiencia significativa es creada debajo de la superficie. Este hecho, junto con las penetraciones en las primeras etapas de la formación del grabado,⁹⁴ pueden ayudarnos a entender un poco mejor el mecanismo de la formación del grabado.

M E C A N I S M O S

Varios modelos han sido propuestos para explicar la formación del relieve grabado de superficie en películas de polímeros que contienen el grupo azobenceno. En general, estos modelos consisten de dos partes: la primera es la generación de una fuerza interna o gradiente de presión como el mecanismo conductor que iniciaría el transporte de masa del polímero, y el segundo modelo describe el flujo de material resultante por la aplicación de esta fuerza interna. Asumamos que una fuerza sinusoidal es ópticamente generada en la película del polímero por el rayo de inscripción holográfico. El flujo de material puede entonces ser descrito usando las ecuaciones de Navier-Stokes para un flujo viscoso. En este modelo uno asume que los gradientes de fuerza interna son suficientemente altos como para que el punto de fluencia del polímero sea excedido y así uno obtiene un flujo viscoelástico. Se propone que uno pueda producir un gradiente de presión interna que sea suficientemente alto como para exceder el punto de fluencia de los polímeros. Se propuso desde entonces que la isomerización *trans-cis-trans* puede reducir la viscosidad del material en la región de la absorción de la luz sustancialmente haciendo el gradiente de presión requerido incluso más bajo de lo que se esperaba.⁹⁵ Entonces, usando un análisis dimensional, reducimos las ecuaciones de Navier-Stokes a los términos dominantes y resueltos para la formación de los relieves grabados de superficie, así modelando la formación del relieve de superficie al inicio del proceso. Sumaru et al.⁹⁶ desarrollaron desde entonces esta aproximación para describir con éxito la evolución del relieve grabado de superficie por periodos de

tiempo más largos. Durante el flujo del material polimérico que contiene los cromóforos anisotrópicos, uno puede esperar que ocurra algún alineamiento molecular y pueda ser generado algún nuevo orden. El siguiente desarrollo en esta aproximación sería el incluir la tensión superficial como un mecanismo de contribución.

Incluso si uno puede describir razonablemente el flujo de material, se requiere un modelo que explique el origen de las presiones internas o fuerzas generadas por intensidades de luz bajas o medias en la película de azopolímero. Parece que este proceso no es de origen térmico o de ablación. En la actualidad, cuatro modelos han sido propuestos para explicar el origen de esta fuerza. Inicialmente se sugirió que el incremento en el volumen requerido durante la fotoisomerización del azobenceno nos lleva a un incremento en la presión dentro de la película. Si la fotoisomerización es periódica espacialmente entonces los gradientes de presión resultantes serían suficientemente altos para inducir el flujo de polímero y generar el relieve grabado de superficie. Este modelo sin embargo, no explica muy bien la influencia dramática de los estados de polarización de los rayos de inscripción. Se requieren estudios posteriores para entender este efecto dentro del contexto de este modelo.

Otro modelo, sugerido por Kumar et al.,⁹⁷ involucra a la fuerza generada en una molécula polar que está en el gradiente de un campo eléctrico. Este modelo explica muy bien la dependencia de la polarización observada para la formación de los relieves grabados de superficie. Sin embargo, un análisis más completo del comportamiento de un medio polarizable en un gradiente de campo eléctrico muestra que la fuerza neta es dependiente del gradiente de la intensidad de luz y no de la polarización.⁹⁸ Además, este modelo usualmente podría predecir que el relieve de superficie se eleva cuando la intensidad máxima ocurre, mientras que observaciones experimentales para inscripciones a baja intensidad indican que lo opuesto es cierto. Sin embargo observaciones recientes muestran que el polímero se eleva a intensidades máximas cuando esta intensidad es suficientemente alta. Estos resultados indican que el modelo de gradiente de

campo podría explicar los resultados observados a intensidades altas.⁹⁹

Un tercer modelo¹⁰⁰ sugiere que las moléculas que experimentan fotoisomerización están también sujetas a una difusión de traslación isotrópica en una dirección que es paralela a la dirección de la polarización de la del rayo de escritura. Este modelo explica muy bien la dependencia de la polarización observada en las películas de azopolímero y predice que el material se difundirá fuera de las regiones de alta intensidad. Este modelo también sugiere que cuando las moléculas de azobenceno están unidas a la cadena principal del polímero estas actúan como tractores que jalan el material polimérico. Esto, en esencia, genera una fuerza interna que puede entonces ser usada en el modelo de flujo viscoso.

El cuarto modelo¹⁰¹ está basado en la interacción entre moléculas polares y está formulada usando la teoría de campo medio. En este modelo las moléculas están orientadas durante la fotoisomerización y la interacción entre las moléculas orientadas genera una fuerza atractiva que puede ser interpretada como una presión interna. Esto lleva a la generación de un relieve grabado de superficie donde el máximo está otra vez en áreas de alta intensidad de luz. Este modelo explica bien los resultados observados en azopolímeros líquido-cristalinos.¹⁰²

Los modelos para explicar la formación del relieve de superficie están todavía en evolución mientras más resultados experimentales se sigan agregando a la vasta información concerniente a este proceso. La explicación completa probablemente incluirá elementos de los cuatro modelos arriba explicados y algunos otros nuevos dependiendo del azopolímero a ser estudiado.

PELÍCULAS LANGMUIR-BLODGETT (LB)

Aunque la literatura en orientación fotoinducida en películas Langmuir-Blodgett (LB) es enorme, mucho menos ha sido investigado en términos de usar películas LB y monocapas como sustrato para el relieve grabado de superficie. Dos reportes muestran que tales grabados pueden ser formados, mucho menos eficientemente que en el caso de películas más delgadas, y estas pueden ser analizadas usando dispersión Raman.^{103,104}

IRRADIACIÓN PULSADA

La orientación fotoinducida puede ser fácilmente alcanzada por irradiación pulsada, pero se creía que el inscribir un relieve grabado de superficie era más una operación que consumía tiempo debido a la necesidad para el movimiento masivo de una gran cantidad de material. El primer reporte en que se usó un láser YAG para producir SRG en polímeros basados en azobenceno aparecieron en 1997.¹⁰⁵ Los autores al parecer no estaban conscientes que el mecanismo de la inscripción en el grabado, al menos a los niveles de poder usados, no era por ablación, sino por el movimiento fotoinducido. El reporte más excitante apareció en 1999,¹⁰⁶ donde un pulso (tan corto como 5 ns) de un láser YAG produjo un holograma instantáneo con profundidades de alrededor de 90 nm. Esto es obvio decirlo puso los cimientos para una réplica en masa barata de los hologramas. La pregunta más grande es ¿cómo uno puede alcanzar el flujo de material en tan poco tiempo?, porque el mecanismo se supone que es el mismo a cuando irradiamos continuamente. Dos estudios subsecuentes mostraron que el proceso térmico no puede ser ignorado en esos tiempos tan cortos, sino que de hecho, el SRG es creado por medio de un efecto térmico,¹⁰⁷ en lugar de una irradiación continua de ondas. La evidencia más clara viene cuando polímeros que absorben, pero que no se isomerizan, los cromóforos producen exactamente el mismo SRG.¹⁰⁸ Los autores demostraron que, como una función del poder de irradiación, un umbral de nivel de ablación es alcanzado y sólo una irradiación con un nivel de poder menor al nivel del umbral puede crear grabados por

movimiento del material.

APLICACIONES

Desde su primer reporte, la forma de inscripción de SRG y su estabilidad han producido una gran cantidad de aplicaciones propuestas. La primera y más obvia es su uso en el almacenaje de imágenes holográficas en un solo paso. Es bastante obvio como un holograma puede estar inscrito en la superficie de una película. Es posible también el inscribir más de un holograma en la misma superficie de la película al rotar la película a un ángulo conveniente, debido a que la inscripción del segundo, y los subsecuentes hologramas no borrarán al primero. Ocho hologramas han sido reportados en un mismo espacio, pero este obviamente no es el límite.

Una luz acoplada dentro y fuera de guías de onda es otra posible función fotónica de los relieves grabados de superficie. Estos pueden ser inscritos ya sea en una película completa de azopolímero o bien al final de una guía de onda más "clásica"; esto se hace al gotear una pequeña cantidad de solución de azopolímero, evaporando el solvente y sometiendo la película a una luz de interferencia.¹⁰⁹ Otra posible aplicación del SRG es relacionado a su habilidad para acoplar la luz fuera de su camino normal cuando el ángulo longitud de onda satisfacen las condiciones apropiadas. Así, el SRG puede funcionar como filtros ópticos, ya sea en ángulos de incidencia seleccionados¹¹⁰ o a longitudes de onda seleccionadas.

Otra posible aplicación muy interesante es como una capa de orientación en una celda de cristal-líquido. La celda tiene que ser recubierta adentro con una película de azopolímero, el SRG tiene que ser inscrito en la película, y ellos tienen luego que actuar como surcos dirigiendo el alineamiento de los cristales líquidos entre ellos. La inscripción puede ser hecha antes o después de que la celda ha sido obtenida, con el último a ser preferido, porque permite un excelente acoplamiento de los surcos en ambos lados de la celda.¹¹¹ Después de

que la celda ha sido llenada con el cristal-líquido, la orientación puede ser manipulada por luz para producir un alineamiento volteado que puede ser borrado por luz circular polarizada. ¹¹²

La Serie pnMAN

Natansohn et al. ¹¹³ reportaron la síntesis y caracterización de la serie pnMAN (Figura 26) donde p significa polímero, n es el número de unidades de metileno y varía de 2 a 12, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida. Estos polímeros presentaron propiedades líquido cristalinas.

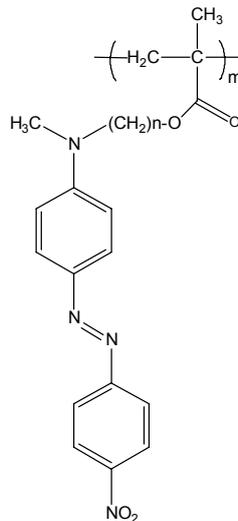
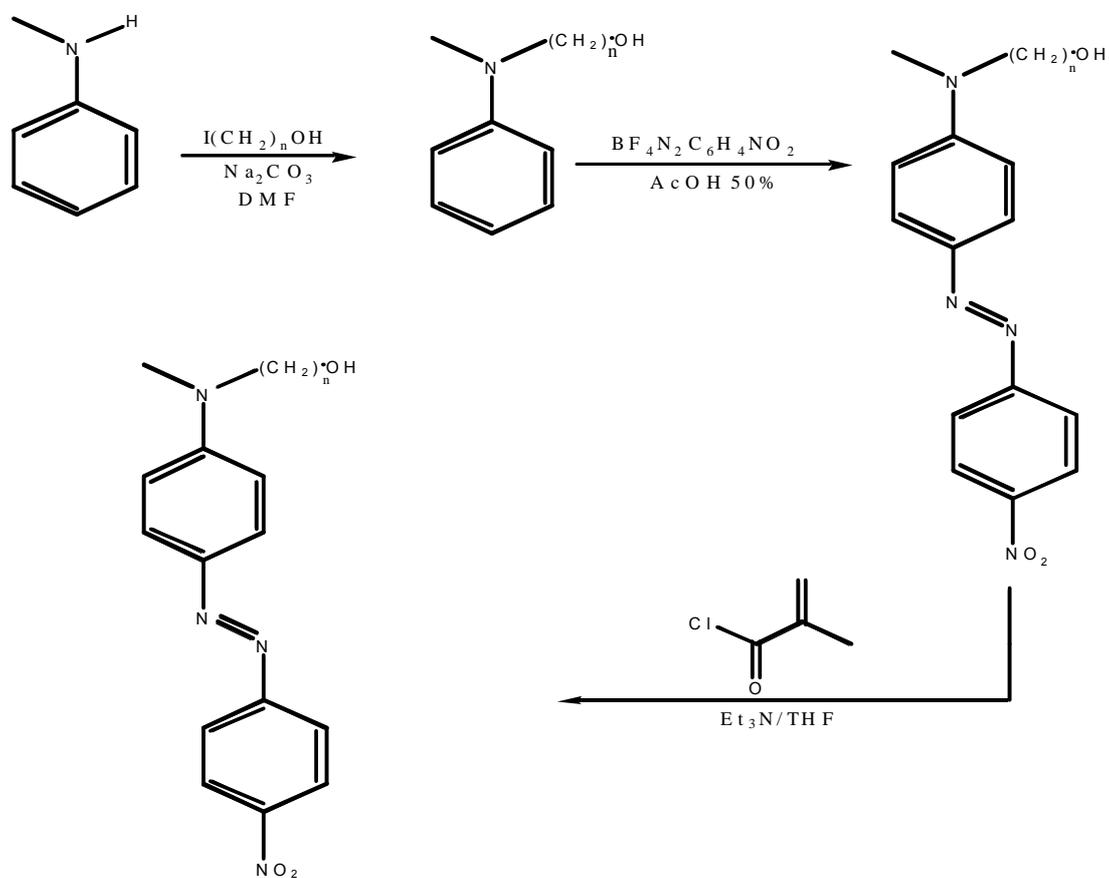


Figura 17. Estructura azopolímeros de la serie pnMAN

SÍNTESIS DE LA SERIE pnMAN

La ruta de síntesis para la serie pnMAN se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Esquema 10):



Esquema 10. Ruta de síntesis serie pnMAN

PROPIEDADES TÉRMICAS

Las propiedades físicas y térmicas de la serie pnMAN se resumen en la Tabla 1. Los datos típicos para DSC del segundo calentamiento se muestra en la Figura 28a,b. p2MAN exhibe al menos dos transiciones de primer orden como se muestra en la Figura 1a; una pequeña transición ocurre justo después de la T_g (441 J/mol) seguida muy de cerca por una transición de fusión (331 J/mol). Polímeros entre p3MAN y p6MAN exhiben amplias transiciones de “clearing”, un rasgo típico de polímeros liquido-cristalinos esmécticos (SCLCP, por sus siglas en inglés) que contienen espaciadores cortos. Todos estos polímeros se descomponen antes de alcanzar la isotropización, lo cual limita el rango de temperatura a la cual pueden ser utilizados en el laboratorio. Como se muestra en la Figura 28b, p7MAN y p8MAN presentan amplias transiciones de “clearing” y, sorprendentemente, p9MAN y p10MAN no exhiben ninguna transición de primer orden durante los procedimientos, ya sea de enfriamiento o de calentamiento. Una transición ordenada es observada para el calentamiento de p11MAN, seguida de una transición de “clearing”, y p12MAN sólo muestra una transición de “clearing”.

Polímero	Rendimiento (%)	M_n	dp	pd	T_g (°C)	$T_{descomposición}$ (°C)	$\Delta H_{cristalización}$ (J/mol)	$\Delta H_{fusión}$ (J/mol)
p2MAN	60	5000	14	1.4	110	225	NA	441,331
p3MAN	30	4400	12	1.5	80	217	684 ^a	NA
p4MAN	77	4400	11	1.6	85	210	1300 ^a	2350
p5MAN	85	3500	9	1.5	68	183	2300 ^a	3400
p6MAN	59	4000	10	1.4	70	185	2600 ^a	3000
p7MAN	89	8600	20	1.6	57		2300	3250
p8MAN	96	4600	10	1.9	45		3300	3900
p9MAN	79	3500	8	2.2	31		NA	NA
p10MAN	56	3200	7	1.3	25		NA	NA
p11MAN	54	4000	8	1.5	30		4000	8000
p12MAN	88	4800	9	1.7	25		4700	9800

^a La temperatura de isotropización no fue alcanzada durante las primeras corridas de calentamiento para prevenir la descomposición de la muestra

Tabla 1. Datos físicos para la serie pnMAN

La entalpía de clearing de p4MAN a p6MAN fue estimada tomando el área de la porción existente en la amplia transición de “clearing” de primer orden de su DSC que ocurre antes de que estos polímeros se descompongan como se muestra en la Figura 19a. Las entalpías de transición de “clearing” estimadas permiten la comparación de todas las transiciones de cristalización y de “clearing” como se muestra en la Tabla 1. Las entalpías de las transiciones de cristalización y de “clearing” se incrementan con la longitud del espaciador, lo cual es representativo de la autonomía del mesógeno de la cadena principal del polímero con el incremento de la longitud del espaciador. El efecto par-impar para las transiciones de clearing no se observa para esta serie de polímeros.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 18. Curvas del segundo calentamiento para el DSC de p2MAN a p6MAN (a) y para p7MAN a p12MAN (b).

El efecto es más fuerte típicamente para polímeros con espaciadores más cortos y no puede ser observado aquí debido a que estos materiales se descomponen antes de alcanzar su temperatura de “clearing”. Las transiciones observadas para estos polímeros se muestran en el diagrama de fase en la Figura 19.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 19. Diagrama de fase para la serie PnMAN

Microscopía óptica polarizada

Películas molde frescas de la serie pnMAN sin ningún tratamiento de calor están oscuras entre polarizadores cruzados, revelando un estado vítreo, pero exhiben dominios de birrefringencia cuando son calentados arriba de la temperatura de transición vítrea. A tiempos de anelación cortos ($t \approx 15$ min), la birrefringencia aparece como motas pequeñas de luz entre polarizadores cruzados. Después que la muestra fue tratada por un tiempo más largo ($t = 6-24$ h), algunos de los polímeros forman texturas reminiscentes de bajo peso molecular de cristales-líquidos; sin embargo, algunos nunca exhiben alguna textura reconocible.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

*Figura 20. Micrografías ópticas polarizadas de (a) p5MAN, (b) p7MAN , y (c)
p9MAN.*

p2MAN muestra una textura no clásica entre polarizadores cruzados, probablemente debido a la movilidad reducida de la cadena lateral debido a impedimento estérico. Polímeros de p3MAN a p6MAN exhiben muy pocas texturas en forma de estrellas después de un tratamiento por 24 h como se muestra en la figura 20a para p5MAN. p7MAN muestra estrellas grandes y reconocibles como se muestra en la figura 20b, sin embargo, p8MAN a p12MAN exhiben texturas no identificables (Figura 20c). Es peculiar que p7MAN exhiba una estructura grande y rápidamente reconocible mientras que las estructuras de los otros polímeros no son clásicas. Tal diferencia puede deberse al peso molecular más alto de p7MAN ($M_n = 8600$), cuando se le compara con el M_n de otros polímeros en la serie ($M_n = 3200$ a 4800). La dependencia del M_n de las propiedades líquido cristalinas en polímeros es significativa a bajos pesos moleculares, lo cual podría explicar la falta de texturas reconocibles para los otros polímeros de la serie pnMAN.

PROPIEDADES TÉRMICAS Y ÓPTICAS

Como se reportó para el monómero de p6MAN por Robello, en los monómeros usados para la síntesis de los polímeros de la serie pnMAN no se encontró ninguna propiedad líquido-cristalina por microscopía óptica polarizada (POM por sus siglas en inglés); resultados similares han sido reportados para compuestos similares por Li et al.

Los polímeros no son líquido cristalinos, probablemente porque el carácter en forma de vara de estas moléculas es interrumpido por las unidades de metileno unidas al primer nitrógeno y por el grupo espacioso que es el carbonil(metil)vinil

al final de la cadena lateral; estos grupos interrumpen la linealidad de las moléculas, lo cual no es favorable para la formación de cristales líquidos. Compuestos similares sin estos grupos estéricos son líquido cristalinos y tal como es confirmado por Peterov, con alguna dependencia en la estructura, el grupo nitro en dos y tres anillos derivativos no crea o promueve la formación de una mesofase. El carácter polimérico de estos SCLCP probablemente hace la líquido-cristalinidad posible debido a que las cadenas principales pueden estabilizar los mesógenos en fases líquido-cristalinas.

Robello obtiene diferentes resultados de DSC para p6MAN que los que se obtuvieron para esta serie. Más que una transición de “clearing” amplia que finaliza antes de la descomposición, su material se transparenta sostenidamente alrededor de 160-175° C, pero una textura cónica focal razonable es también observada, sugiriendo la presencia de una fase esméctica A.

El polímero que exhibe la textura cónica focal más grande y más reconocible es p7MAN. Las estrellas obtenidas en los polímeros de p3MAN-p6MAN son considerablemente más pequeñas y los polímeros de p8MAN-p12MAN no forman texturas reconocibles. Otra discrepancia es que p9MAN y p10MAN no muestran ninguna transición de primer orden por DSC aunque estos polímeros exhiben birrefringencia y pequeños picos de ángulos de difracción arriba de la Tg. La falta de alguna transición de primer orden en el DSC es una evidencia de la formación lenta de una fase líquido cristalina.

Las discrepancias pueden estar relacionadas al grado de polimerización de los polímeros. La literatura confirma que el grado de polimerización de los polímeros afecta las propiedades mesogénicas de los SCLCP debajo de un grado de polimerización alrededor de 12-40, y la dependencia en este rango es fuerte al principio pero disminuye rápidamente. En este caso, el inicio de la fase líquido-cristalina de bajo peso molecular p6MAN es menos que aquel de alto peso molecular sintetizado por Robello (Mn = 10500) pero su rango de transición es incrementado.

Contrariamente a lo pensado, p10MAN y p9MAN toman un tiempo mayor para formar fases líquido cristalinas que sus contrapartes con espaciadores mas cortos, y p9MAN-p12MAN forman particularmente texturas oscuras no reconocibles aún cuando sus mesógenos están más desacoplados de la cadena principal que en p2MAN-p7MAN, lo cual debería incrementar su carácter líquido-cristalino. Interesantemente, la entalpía de fusión obtenida para estos polímeros concuerda con un incremento en el desacoplamiento para espaciadores más largos ya que la entalpía de isotropización se incrementa al aumentar la longitud del espaciador. Polímeros de p4MAN-p8MAN tienen entalpías de isotropización esmécticas, entre 2 y 4kJ/mol, comparables con otros polímeros similares. Sin embargo, p11MAN y p12MAN tienen entalpía de isotropización mucho más altas (entre 7.9 y 9.8 kJ/mol) que aquellos polímeros estructuralmente similares reportados por Craig (3.7 y 3.9 kJ/mol) pero no más altas que aquellas esperadas para una fase esméctica A SCLCP. Los polímeros sintetizados por Craig y colaboradores difieren de la serie pnMAN por la sustitución de un grupo nitro con un grupo ciano y la sustitución de un grupo metil(amino) por un átomo de oxígeno. La alta entalpía asociada con las entalpías de isotropización de p11MAN y p12MAN es indicativo del desacoplamiento de los mesogénos de la cadena principal también presente en la serie de polímeros de Craig. Sin embargo, la entalpía adicional obtenida por p11MAN y p12MAN pueden venir de interacciones intermoleculares debidas a la gran transferencia de carga del grupo nitro junto a la unidad de azobenceno.

El bajo peso molecular de los polímeros p9MAN-p12MAN reduce el efecto de la estabilización de la cadena principal asociado con estos SCLCP, posiblemente incrementando el tiempo requerido para ordenar y reducir el tamaño de los dominios líquido cristalinos como se observó por POM pero no decrece la estabilidad de la fase esméctica como se muestra por la entalpía de isotropización de p11MAN y p12MAN.

La fase esméctica es apoyada por interacciones entre el grupo metilamino y el grupo nitro por una interdigitación de los mesógenos donde el espaciamiento de

la capa esméctica es más grande que la longitud calculada de un grupo lateral como se ve en la Figura 21. Interacciones intermoleculares también son confirmadas por análisis de termocromismo por espectroscopía de UV. Después del spin-coating casting, la mayoría de los polímeros pnMAN exhiben una absorción asimétrica. Como un ejemplo representativo, el tratamiento de la Tg de una película recién elaborada por spin-coating de p3MAN (estado A), genera un desplazamiento hipsocrómico significativo ($\Delta\lambda = -19$ nm) debajo de la absorción del azobenceno sugiriendo la presencia de agregación H debida al inicio de un orden esméctico (estado B). El calentamiento dentro del rango de isotropización produce un desplazamiento batocrómico ($\Delta\lambda = +10$ nm) y las dispersiones de luz de la película muestran un aspecto nublado (estado C). Esto sugiere la presencia de grandes dominios agregados con tamaños entre 300 y 700 nm y el movimiento al rojo también indica la presencia de mesógenos libres liberados de los agregados H.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 21. Espaciamiento de capas esmécticas determinadas por difracción de rayos X comparadas con los valores calculados de configuración de cadena lateral completamente interdigitados y configuración no interdigitados.

Recientes experimentos de termocromismo sugieren que el estado original A contiene gran cantidad de cromóforos de azobenceno sin agregar y el estado B es el inicio de una fase esméctica con la agregación de cadenas laterales de azobenceno en un arreglo antiparalelo. El estado nublado C es obtenido después de un calentamiento dentro del rango de isotropización sugiriendo que esta consiste de muchos azobencenos libres pero la nubosidad obtenida en el enfriamiento también prueba la presencia de dominios esmécticos estables más grandes.

PARTE EXPERIMENTAL

Condiciones Generales

El dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, hexaetilenglicol, NaI y tetrafluoroborato de 4-nitrobenzendiazonio empleados en la síntesis se compraron a Aldrich y casi todos fueron utilizados como se recibieron. El cloruro de tosilo es marca Fleka. La N-metilnilina, la piridina, la acetona y el DMF se purificaron por destilación antes de ser utilizados. El rojo disperso (DR1)) es un compuesto comercial de Aldrich.

Los colorantes obtenidos se disolvieron en THF 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 análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo en un aparato Hi-Res TGA 2950 Instrument y las calorimetrías diferenciales de barrido (DSC) en un aparato DSC 2910 Instrument, empleando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. 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.

SINTESIS DEL MONOMERO DR-1 MAN

La síntesis del monómero ha sido previamente reportada en la literatura.⁴ DR-1-MAN se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:

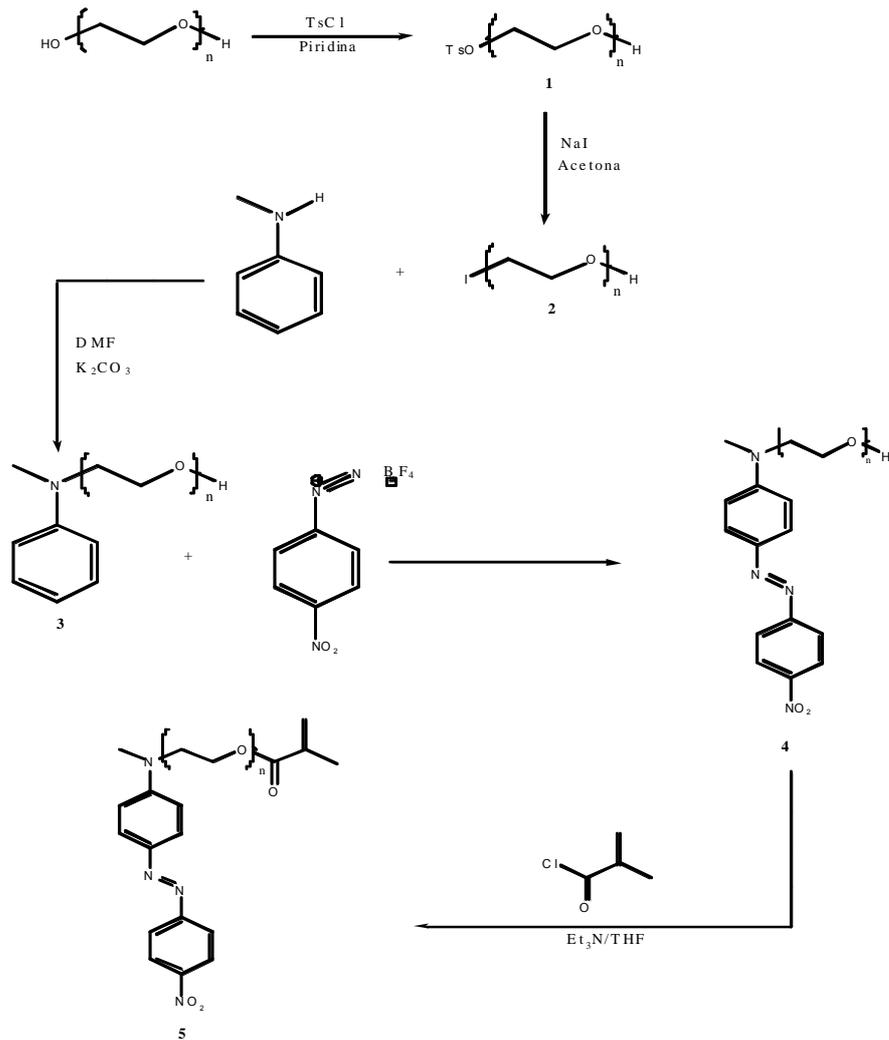
QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

En un matraz de bola se colocó rojo disperso 1 (1 g, 3.33 mmol) y se le adicionó 30 mL de THF destilado para disolver. Se agregó trietilamina recién destilada (0.5 g, 4.1 mmol) fue agregado al matraz de bola por medio de jeringa a través del tapón. Se disolvió cloruro de metacrililo (0.42, 4.02 mmol) en 10 mL de THF recién destilado. La mezcla de reacción fue puesta en baño de hielo y se fue agregando el cloruro de metacrililo gota a gota. La mezcla de reacción fue dejada toda la noche con agitación. Se purificó el compuesto por columna flash utilizando como eluyente Hexano- Acetona 9:1.

La espectroscopia del producto coincide con la reportada en la literatura.⁴

SINTESIS DE LA SERIE pnPEGMAN

La síntesis de la serie pnPEGMAN se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética:



SÍNTESIS DE p2PEGMAN

La metodología de síntesis y caracterización de los derivados tosilados, iodados y las N-alquil-N-metilanilinas involucradas en esta síntesis fue previamente reportada por Rivera et al. en la literatura.¹¹⁴

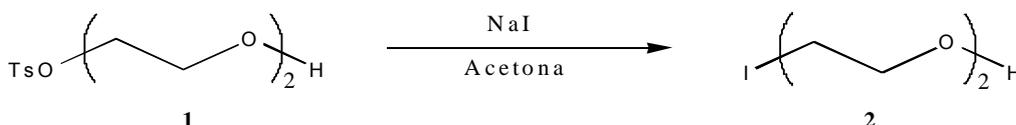
2PEG-Ts (1)

A un matraz de bola enfriado con hielo que contiene dietilenglicol, (5 g, 47 mmol) se adicionaron 20 mL de piridina. A la mezcla se añadió cloruro de tosilo (9.282 g, 48.7 mmol) y se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente. La mezcla se dejó en refrigeración toda la noche. Al día siguiente se adicionaron a la mezcla 60 mL de HCl al 50% para neutralizar la piridina. Se filtró el cloruro de piridinio formado y se extrajo el tosilato obtenido con acetato de etilo. Este se lavó con una solución saturada de Na_2CO_3 y después con agua. Posteriormente se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 y se concentró a presión reducida. 2PEG-Ts se obtuvo como un aceite naranja (2 g, 7.6 mmol). Rendimiento 40%.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

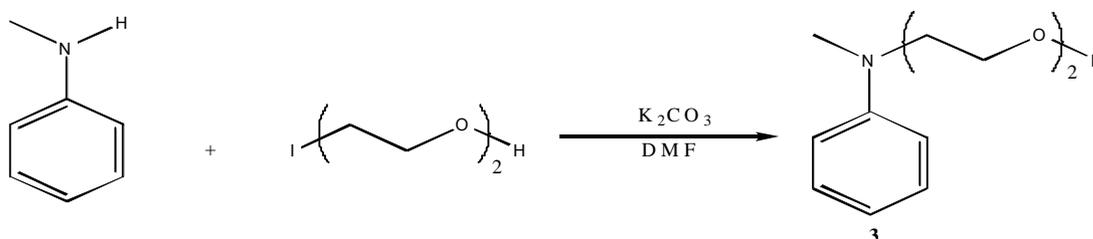
2PEG-I (2)

A una solución de **1** (0.9903 g, 3.8 mmol) en 10 ml de acetona, se adicionó NaI (0.5878, 3.9 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. 2PEG-I bajo la forma de producto crudo (0.8841 g, 4.09 mmol) se obtuvo como un aceite amarillento viscoso y debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa. Rendimiento 89%.



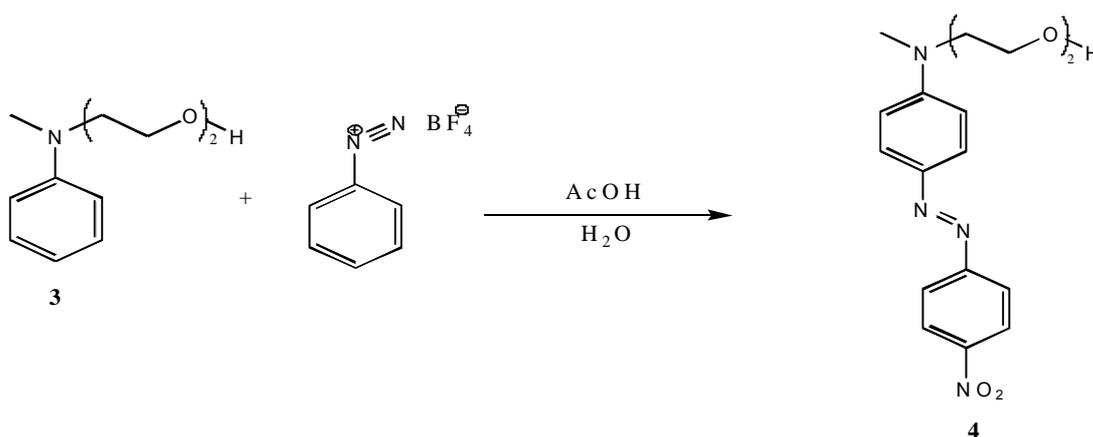
N-2PEG-N-METILANILINA (3)

A una solución que contiene K_2CO_3 (0.2764 g, 2 mmol) y N-metilanilina (0.1896 g, 1.8 mmol) disueltos en 3 mL de DMF se adicionó el producto **2** (0.8452, 3.9 mmol) disuelto en 1 mL de DMF y se dejó a reflujo a por 24 h. Posteriormente, a la mezcla de reacción se agregó agua destilada y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 , se filtró y se concentró a presión reducida. El producto se purificó por columna usando como eluente primero hexano-AcOEt 8:2, después 6:4 y al final solo con Acetato de etilo. El producto se concentró a presión reducida obteniéndose un líquido viscoso amarillo (0.134 g, 0.68 mmol). Rendimiento 70%.



RED-PEG-2 (4)

A una suspensión de tetrafluoroborato p-nitrobenzodiazonio (.0637 g, 0.26 mmol) en ácido acético (1 mL), se agregó una solución de 3 (0.050 g, 0.26 mmol) lentamente gota a gota, manteniendo la temperatura alrededor de 0° C con baño de hielo. Después de que se completó la adición, la mezcla de reacción fue agitada vigorosamente a esa temperatura por 1 h y después a temperatura ambiente por 4 h. La mezcla de reacción fue neutralizada con una solución saturada de Na₂CO₃ y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos fueron combinados y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se concentró a vacío. El producto crudo fue un polvo color rojo oscuro. Rendimiento 80%.



Para RED-PEG-2 (ver Figura 22): ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz): δ = 8.31 (d, J = 8.97 Hz, 2H, H4), 7.91 (d, J = 8.79 Hz, 2H, H3); 7.89 (d, 2H, J = 8.25 Hz, H2), 6.78 (d, 2H, J = 9.22 Hz, H1), 3.72, 3.65 (m, 6H, todos los OCH₂); 3.59 (s, 2H, NCH₂); 3.15 (s, 3H, CH₃-N); 2.3 (1H, OH) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 400 Mhz): δ = 156.7 (1C, Ce), 152.6 (1C, Ca), 147.4 (1C, Ch), 143.9 (1C, Cd), 126.1 (2C, Cc), 124.9 (2C, Cg), 122.6 (2C, Cf), 111.5 (2C, Cb), 72.5, 68.7 (2C, todos los OCH₂), 61.9 (1C, CH₂OH), 52.2 (1C, N-CH₂), 39.3 (1C, CH₃-N) ppm

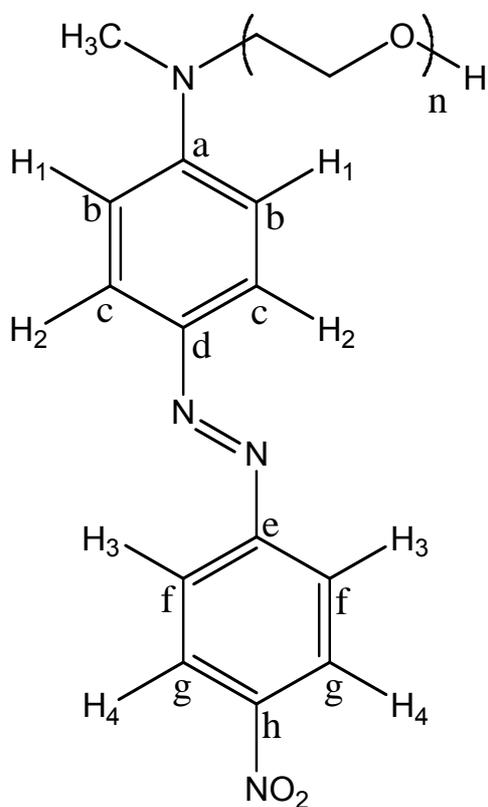
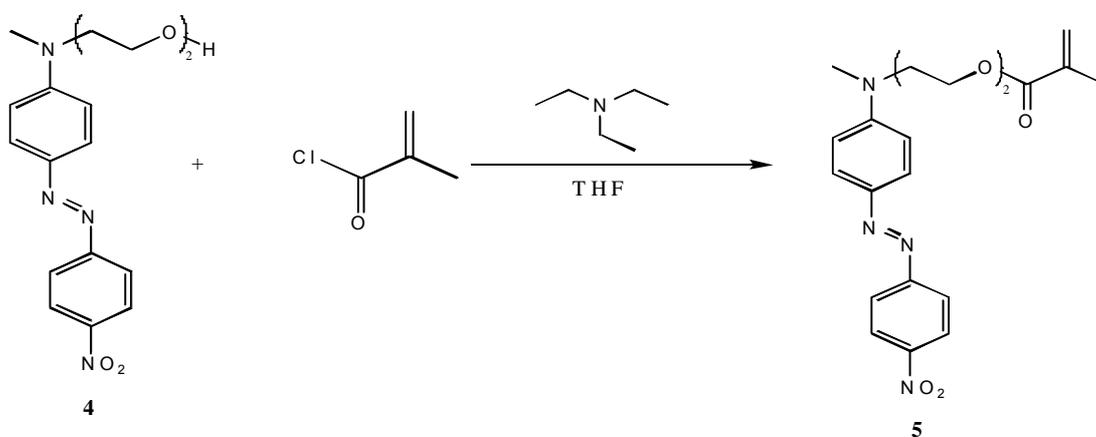


Figura 22

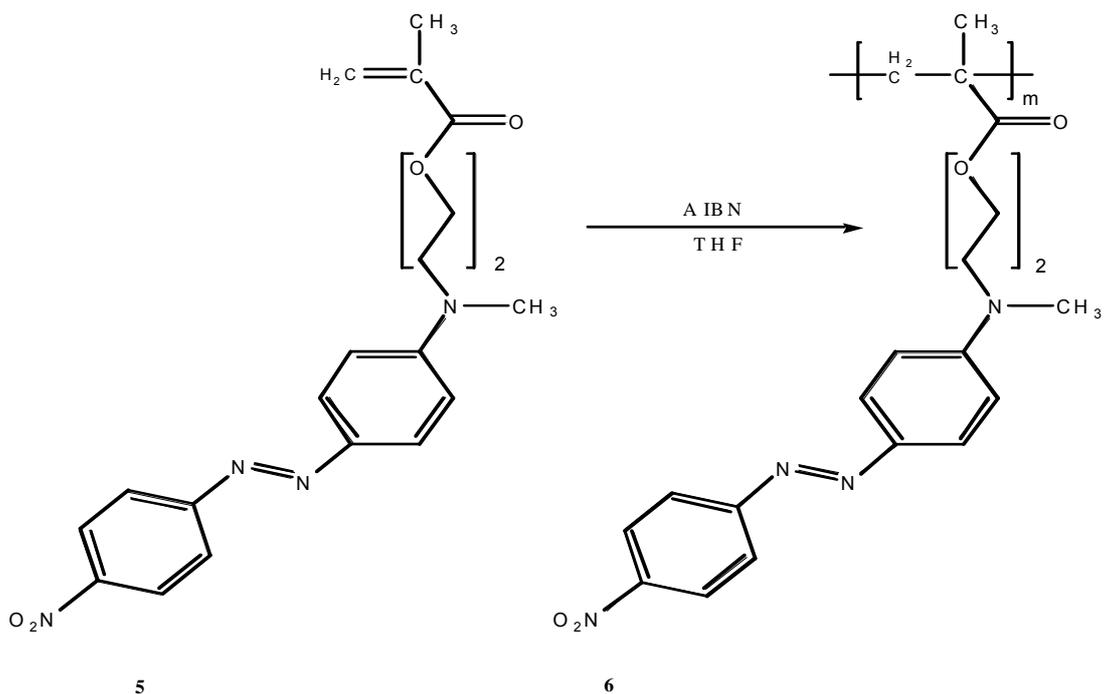
Síntesis del monómero 2PEGMAN (5)

Al RED-PEG-2(0.1 g, 0.23 mmol) se le adicionaron 3 mL de THF recién destilado para disolver. Trietilamina (0.0335 g, 0.331 mmol) fue agregada al matraz por medio de una jeringa a través del septum. Se disolvió cloruro de metacrililo (0.02895 g, .277 mmol) en 1 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en baño de hielo y se agregó el cloruro de metacrililo gota a gota. La mezcla de reacción fue dejada toda la noche con agitación. El producto se purificó utilizando una cromatoplaaca preparativa de 1 metro y utilizando como eluente Hexano-Acetona 9:1.



Síntesis del polímero p2PEGMAN (6)

Se disolvió el monómero 2PEGMAN (0.150 g, 0.36 mmol) en 5 mL de THF seco y se adicionó AIBN (10% W , 0.015 g) y se dejó a reflujo por 24 h. Al día siguiente se adicionó nuevamente (10% W, 0.015 g) de AIBN y se dejó a reflujo por 48 h. A la mezcla de reacción se le adicionó metanol para precipitar el polímero y se filtró. El producto puro fue separado y a la mezcla de reacción se le adicionó nuevamente metanol para precipitar el polímero y se filtró; este procedimiento se realizó cuatro veces. El polímero p2PEGMAN se obtuvo como un polvo rojo muy oscuro. Rendimiento 70%.

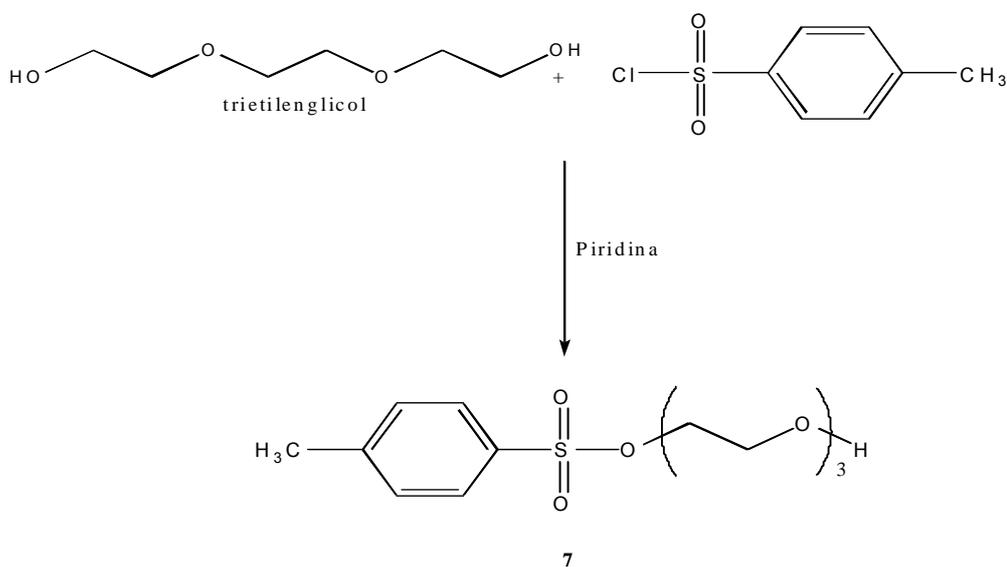


Para p2PEGMAN (ver Figura 23): IR (KBr, pastilla): 2960 (s, C-H aromático), 2875 (b, CH₂ y CH₃), 1724,1594 (s, NO₂), 1516(s, C=C aromático), 1447 (s, N=N), 1342,1261 (s, O-CH₂), 1101,853 cm⁻¹ (=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz); 8.26 (d, J=8.7Hz, 2H, H4); 7.67 (d, J= 6.9Hz, 2H, H3); 7.65 (d, 2H, J= 3.6 Hz, H2), 6.71 (d, 2H, J=9.3Hz, H1), 4.02-3.69 (m, 8H, todos los CH₂); 3.14 (s, 3H, NCH₃) y 2.51 (s, 3H, CH₃) ppm.

SÍNTESIS DE p3PEGMAN

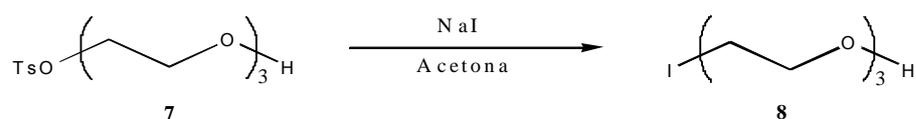
3PEG-Ts (7).

A un matraz de bola enfriado con hielo que contiene trietilenglicol, (5 g, 37.3 mmol) se adicionaron 20 mL de piridina. A la mezcla se le añadió cloruro de tosilo (7.11 g, 37.3 mmol) y se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente. La mezcla se dejó en refrigeración toda la noche. Al día siguiente se adicionó a la mezcla 60 mL de HCl al 50% para neutralizar la piridina. El cloruro de piridinio obtenido se separó por medio de filtración y se extrajo el tosionato con acetato de etilo; posteriormente se lavó con una solución saturada de Na_2CO_3 y después con agua. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se concentró a presión reducida. 3PEG-Ts se obtuvo como un aceite naranja transparente (3 g, 10.4 mmol). Rendimiento 60%.



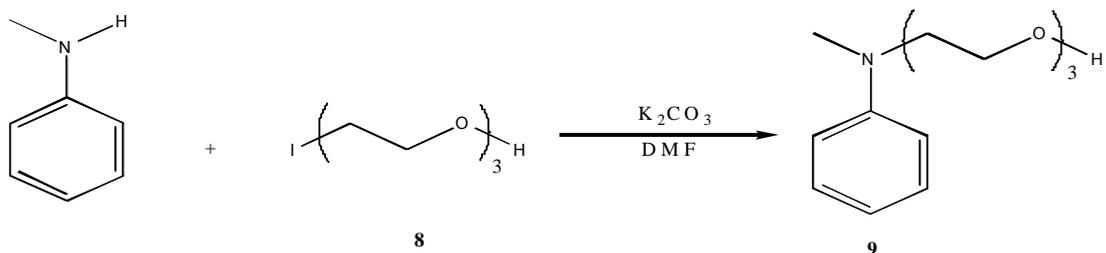
3PEG-I (8)

A una solución de **7** (3 g, 10.4 mmol) en 10 ml de acetona, se adicionó NaI (1.6, 10.5 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. DEG-I bajo la forma de producto crudo (2.55 g, 9.83 mmol) se obtuvo como un aceite amarillento viscoso y debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa. Rendimiento 85%.



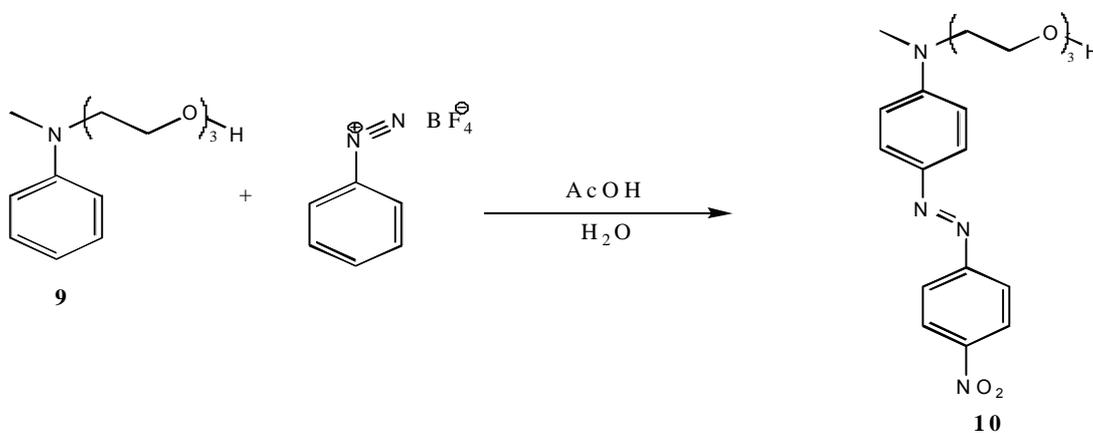
N-3PEG-N-METILANILINA (9)

A una solución que contiene K_2CO_3 (0.1308 g, 9.9 mmol) y N-metilanilina (1.0533 g, 9.84 mmol) disuelto en 3 mL de DMF se adicionó el producto **8** (2.55 g, 9.83 mmol) disuelto en 1 mL de DMF y se dejó a reflujo a 70 °C por 24 h. Posteriormente se agregó agua destilada y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 , se filtró y se concentró a presión reducida. El producto fue purificado por columna usando con eluyente primero hexano:AcOEt 8:2, después hexano:AcOEt 6:4 y al final sólo con acetato de etilo; el producto se concentró a presión reducida obteniéndose un aceite viscoso amarillento (1.86 g, 7.626 mmol). Rendimiento 73%.



RED-PEG-3 (10)

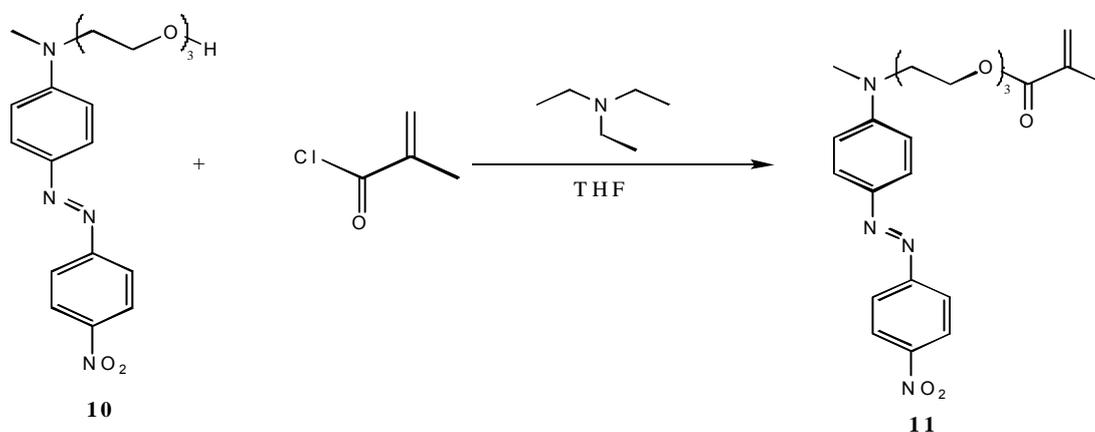
A una suspensión de tetrafluoroborato p-nitrobenzendiazonio (0.9905 g, 4.2 mmol) en ácido acético (1 mL), se agregó una solución de **9** (1 g, 4.1 mmol) lentamente gota a gota, manteniendo la temperatura alrededor de 0 °C con baño de hielo. Después de que se completó la adición, la mezcla de reacción fue agitada vigorosamente a esa temperatura por 1 h y después a temperatura ambiente por 4 h. Después se neutralizó con una solución saturada de Na₂CO₃ y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos fueron combinados y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se concentró a presión reducida. El producto crudo fue un polvo rojo oscuro. Rendimiento 80%.



Para RED-PEG-3: ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz): δ = 8.33 (d, J = 9.07 Hz, 2H, H4), 7.94 (d, J = 6.52 Hz, 2H, H3); 7.91 (d, 2H, J = 6.63 Hz, H2); 6.81 (d, 2H, J = 9.28 Hz, H1), 3.72 (m, 10H, todos los OCH₂); 3.59, (s, 2H, NCH₂) 3.16 (s, 3H, CH₃-N); 2.3 (1H, OH) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 156.8 (1C, Ce), 152.6 (1C, Ca), 147.4 (1C, Ch), 143.8 (1C, Cd), 126.1 (2C, Cc), 124.7 (2C, Cg), 122.9 (2C, Cf), 111.5 (2C, Cb), 72.5, 70.9, 70.5, 68.7 (4C, todos los OCH₂), 61.77 (1C, CH₂OH), 52.20 (1C, N-CH₂), 39.42 (1C, CH₃-N) ppm

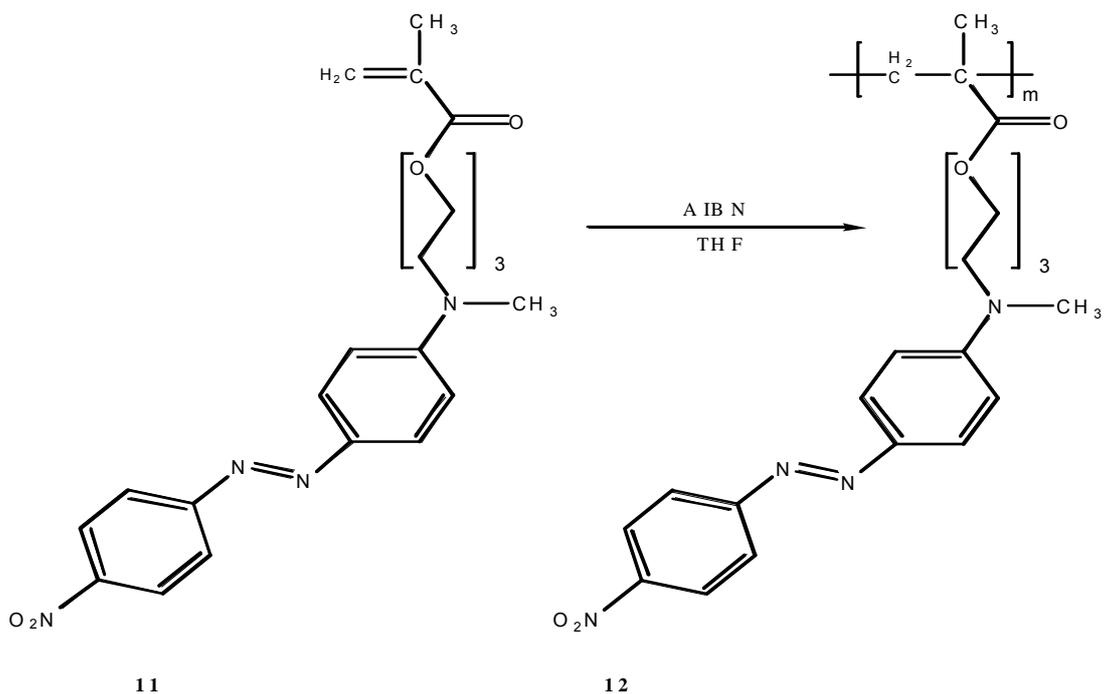
Síntesis del monómero 3PEGMAN (11)

En un matraz de bola se colocó RED-PEG-3 (0.3 g, 0.63 mmol), se le adicionaron 3 mL de THF recién destilado para disolver. Trietilamina (0.0911 g, 0.90 mmol) se agregó al matraz por medio de jeringa a través del septum. Por otro lado, se disolvió cloruro de metacrililo (0.0790 g, 0.756 mmol) en 1 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en baño de hielo y se fue agregando el cloruro de metacrililo gota a gota. La reacción se dejó toda la noche con agitación. El producto se purificó utilizando cromatoplaaca preparativa de 1 metro, utilizando como eluyente hexano-acetona 9:1.



Síntesis del polímero p3PEGMAN (12)

Se disolvió el monómero 3PEGMAN (0.200 g, 0.44 mmol) en 5 mL de THF seco y se adicionó AIBN (10% W, 0.02 g) y se dejó a reflujo por 24 h. Al día siguiente se adicionó nuevamente (10% W, 0.02 g) de AIBN y se dejó a reflujo por 48 h. A la mezcla de reacción se adicionó metanol para precipitar el polímero, el cual se separó por filtración. El polímero p3PEGMAN se obtuvo como un polvo rojo muy oscuro. Rendimiento 60%.

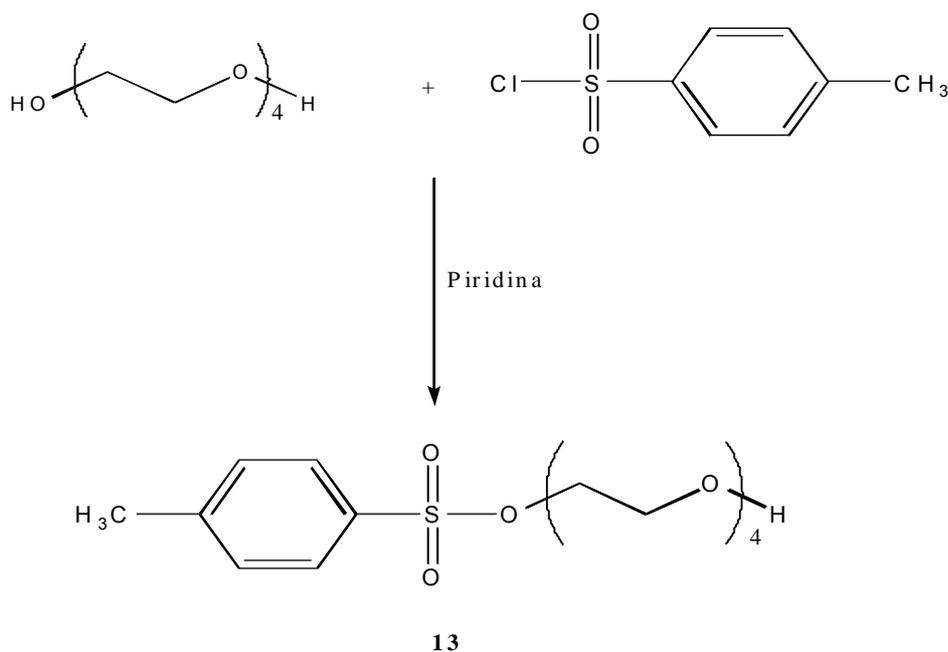


Para p3PEGMAN: IR (KBr, pastilla): 3414, 2917 (s, C-H aromático), 2875 (b, CH₂ y CH₃), 1727, 1603 (s, NO₂), 1516 (s, C=C aromático), 1447 (s, N=N), 1379, 1337, 1253 (s, O-CH₂), 1138, 857 cm⁻¹ (=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): = 8.31 (d, J=8.7Hz, 2H, H₄); 7.90 (d, J= 6.9Hz, 2H, H₃); 7.88 (d, 2H, J= 3.6 Hz, H₂), 6.77 (d, 2H, J=9.3Hz, H₁), 4.15-3.61 (m, 24H, todos los CH₂); 3.14 (s, 3H, NCH₃) y 2.5 (s, 3H, CH₃) ppm.

SÍNTESIS DE p4PEGMAN

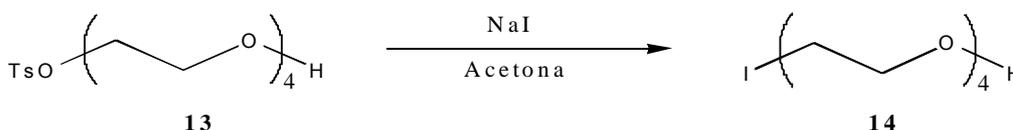
4PEG-Ts (13).

A un matraz de bola enfriado con hielo que contiene tetraetilenglicol, (5 g, 25.7 mmol) se le adicionaron 20 mL de piridina . A la mezcla se le añadió cloruro de tosilo (4.9569 g, 26 mmol) y se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente. La mezcla se dejó en refrigeración toda la noche. Al día siguiente se adicionó a la mezcla 60 mL de HCl al 50% para producir el cloruro de piridinio. Se filtró el sólido y se extrajo el tosionato con acetato de etilo, posteriormente se lavó con una solución saturada de Na_2CO_3 y después con agua. Posteriormente la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se concentró a presión reducida. 4PEG-Ts se obtuvo como un aceite naranja (2.6731 g, 7.6 mmol). Rendimiento 53%



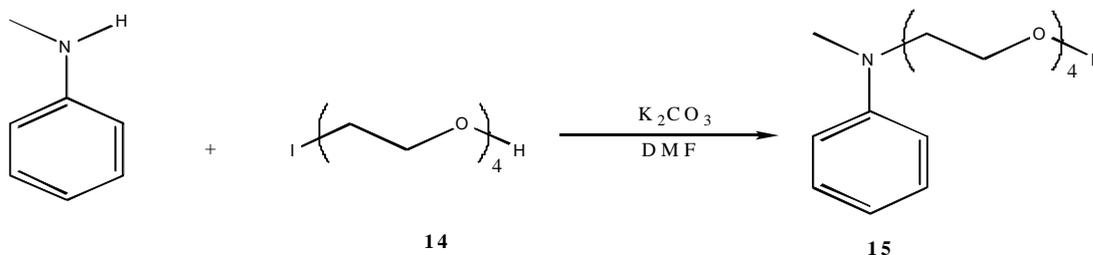
4 P E G - I (1 4)

A una solución de **13** (2.6731 g, 7.67 mmol) en 30 ml de acetona, se adicionó NaI (1.154 g, 7.71 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. 4PEG-I bajo la forma de producto crudo (2.213 g, 7.28 mmol) se obtuvo como un aceite amarillento viscoso y debido a su inestabilidad se usó inmediatamente en la siguiente etapa. Rendimiento 83%.



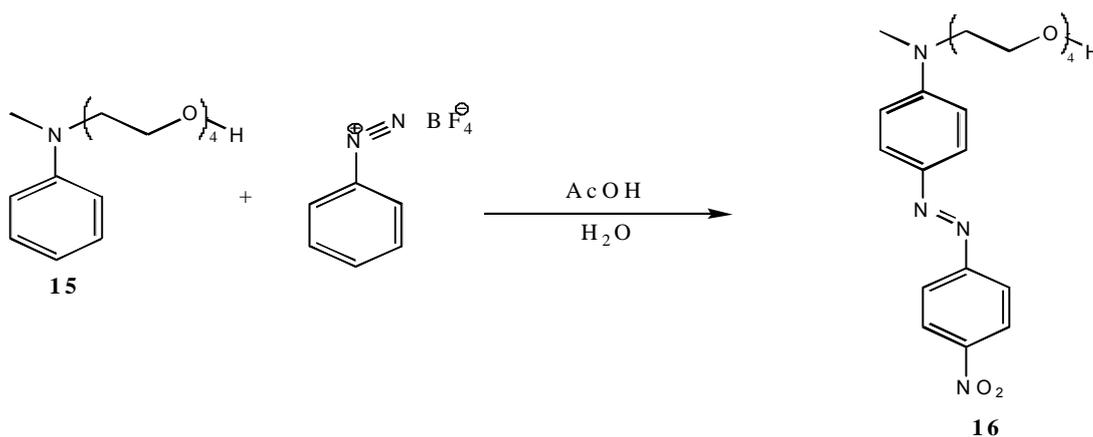
N-4PEG-N-METILANILINA (15)

A una solución que contiene K_2CO_3 (1.03658 g, 7.5 mmol) y N-metilanilina (0.7694 g, 7.18 mmol) disuelto en 3 mL de DMF se adicionó el producto **14** (2.213, 7.28 mmol) disuelto en 1 mL de DMF y se dejó a reflujo a 70° C por 24 h. Posteriormente se agregó agua destilada y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 , se filtró y se concentró a vacío. El producto se purificó en columna usando como eluente primero Hexano-AcOEt 8:2, después Hexano-AcOEt 6:4 y al final sólo con acetato de etilo. El producto se concentró a presión reducida obteniéndose un líquido viscoso amarillento (0.7529 g, 7.02 mmol). Rendimiento 98%.



RED-PEG-4 (16)

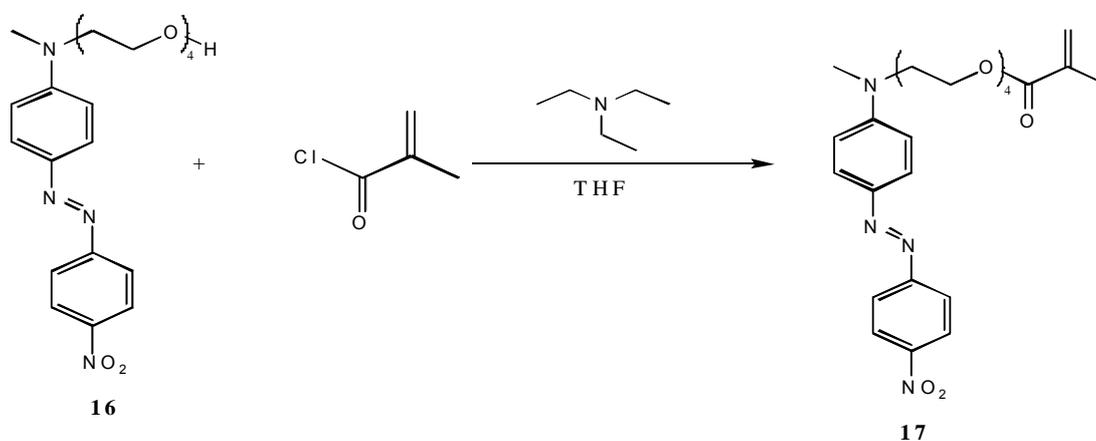
A una suspensión de tetrafluoroborato p-nitrobenzodiazonio (0.63 g, 2.66 mmol) en ácido acético (10 mL), se agregó una solución de **15** (0.7529 g, 2.66 mmol) lentamente gota a gota, manteniendo la temperatura alrededor de 0° C con baño de hielo. Después de que se completó la adición, la mezcla de reacción fue agitada vigorosamente a esa temperatura por 1 h y después a temperatura ambiente por 4 h. Después se neutralizó con una solución saturada de Na₂CO₃ y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos fueron combinados; se secó la fase orgánica con Na₂SO₄ y se concentró a presión reducida. El producto crudo fue un polvo rojo oscuro (0.52 g, 1 mmol) . Rendimiento 82%.



Para RED-PEG-4: ¹H-RMN (CDCl₃, 400MHz): δ = 8.32 (d, J = 8.96 Hz, 2H, H⁴), 7.92 (d, J = 9.28 Hz, 2H, H³); 7.90 (d, 2H, J = 9.54 Hz, H²), 6.79 (d, 2H, J = 9.22 Hz, H¹), 3.71, 3.65 (m, 14H, todos los OCH₂); 3.61 (s, 2H, N-CH₂); 3.15 (s, 3H, CH₃-N), 2.31 (1H, OH) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 156.8 (1C, C^e), 152.6 (1C, C^a), 147.4 (1C, C^b), 143.8 (1C, C^d), 126.1 (2C, C^c), 124.7 (2C, C^g), 122.9 (2C, C^f), 122.6, 111.5 (2C, C^b), 72.4, 70.8, 70.6, 70.6, 70.3, 68.5 (6C, todos los OCH₂), 61.6 (1C, CH₂OH), 52.2 (1C, N-CH₂), 39.3 (1C, CH₃-N) ppm

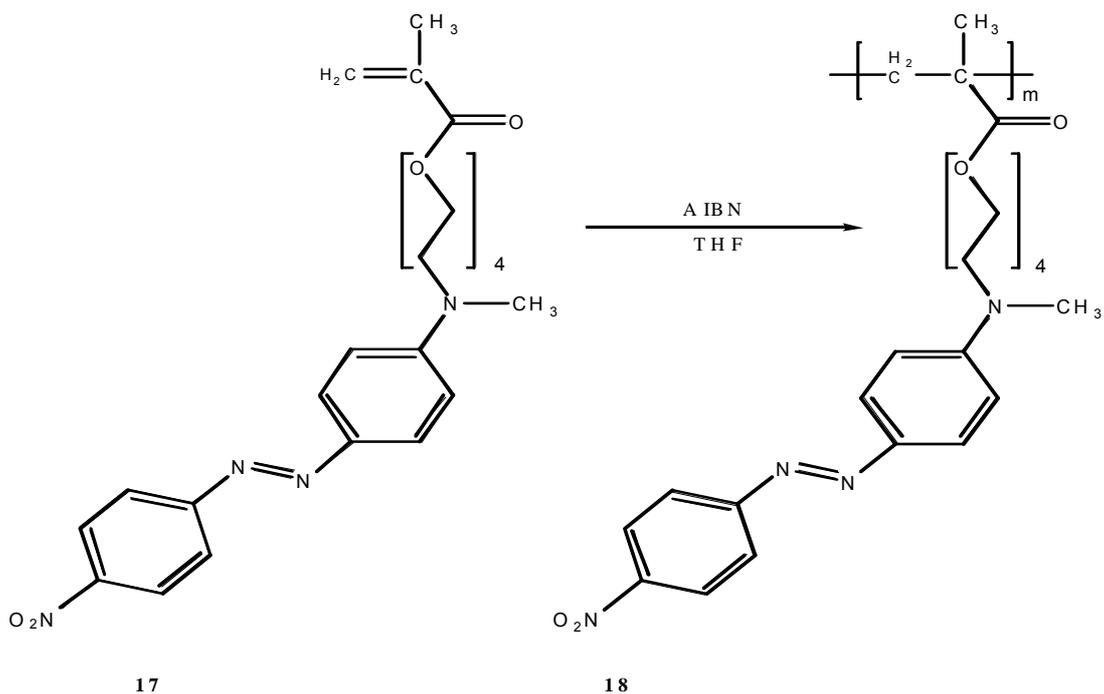
Síntesis del monómero 4PEGMAN (17)

En un matraz de bola se colocó RED-PEG-4 (0.3 g, 0.69 mmol) y se le adicionaron 3 mL de THF recién destilado para disolver. Trietilamina (0.1386 g, .994 mmol) fue agregada al matraz por medio de una jeringa a través del septum. Se disolvió cloruro de metacrililo (0.0813 g, .833 mmol) en 1 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en baño de hielo y se fue agregando el cloruro de metacrililo gota a gota. La reacción se dejó toda la noche con agitación. El producto se purificó utilizando una cromatoplaqa preparativa de 1 metro, usando como eluente Hexano-Acetona 9:1.



Síntesis del polímero p4PEGMAN (18)

Se disolvió el monómero 4PEGMAN (0.200 g, 0.38 mmol) en 5 mL de THF seco; se adicionó AIBN (15% W, 0.030g) y se dejó a reflujo por 24 h. Al día siguiente se adicionó nuevamente (10% W, 0.02 g) de AIBN y se dejó a reflujo por 48 h. A la mezcla de reacción se adicionó metanol para precipitar el polímero el cual se separó por filtración. El polímero p4PEGMAN se obtuvo como un polvo rojo muy oscuro. Rendimiento 70%.

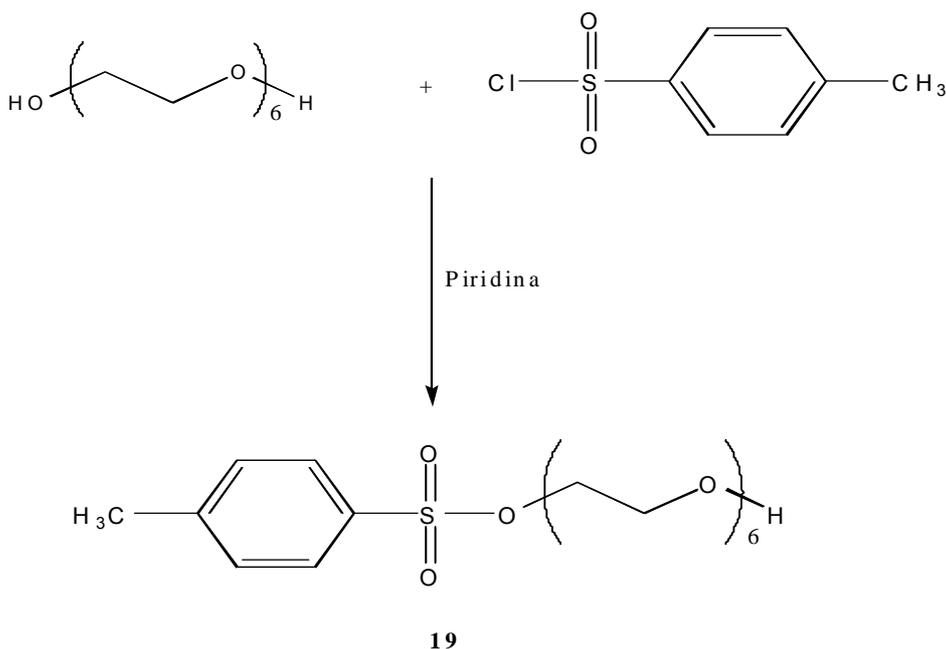


Para p4PEGMAN: IR (KBr, pastilla): 3428, 2961 (s, C-H aromático), 2924 (b, CH₂ y CH₃), 1725, 1603 (s, NO₂), 1516 (s, C=C aromático), 1447 (s, N=N), 1378, 1337, 1261 (s, O-CH₂), 1099, 856 cm⁻¹ (=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): = 8.26 (d, J=8.7Hz, 2H, H4); 7.84 (d, J= 6.9Hz, 2H, H3); 7.88 (d, 2H, J= 3.6 Hz, H2), 6.72 (d, 2H, J=9.3Hz, H1), 4.04-3.58 (m, 24H, todos los CH₂); 3.01 (s, 3H, NCH₃) y 2.52 (s, 3H, CH₃) ppm.

SÍNTESIS DE p6PEGMAN

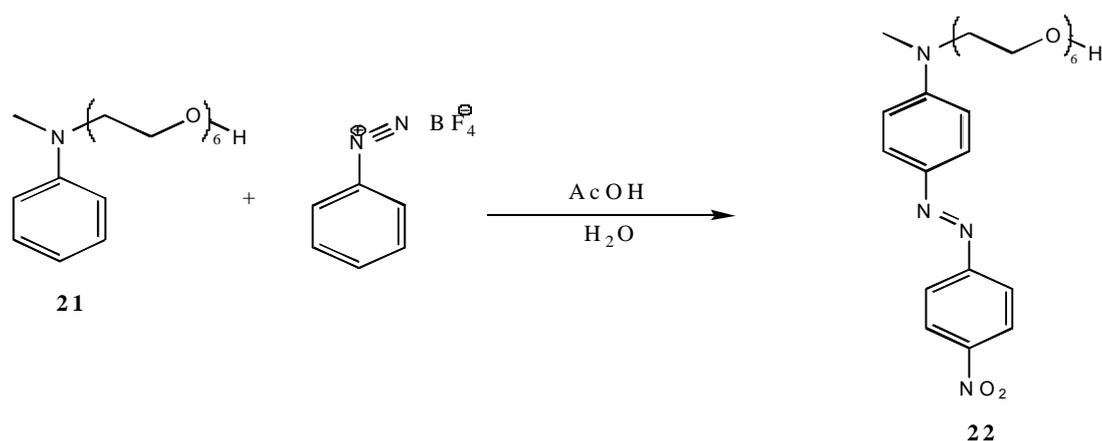
6PEG-Ts (19).

A un matraz de bola enfriado con hielo que contiene hexaetilenglicol, (5 g, 17.7 mmol) se adicionaron 20 mL de piridina . A la mezcla se añadió cloruro de tosilo (3.813 g, 20 mmol) y se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente. La mezcla se dejó en refrigeración toda la noche. Al día siguiente se agregaron 60 mL de HCl al 50% para neutralizar la piridina. El cloruro de tosilo obtenido se separó por filtración. Se extrajo el tosionato obtenido con acetato de etilo, posteriormente se lavó con una solución saturada de Na_2CO_3 y después con agua. Posteriormente se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 y se concentró a presión reducida. 6PEG-Ts se obtuvo como un aceite transparente (3.5 g, 8.02 mmol). Rendimiento 70%.



RED-PEG-6 (22)

A una suspensión de tetrafluoroborato p-nitrobenzodiazonio (0.4502 g, 1.9 mmol) en ácido acético (1 mL), se agregó una solución de **21** (0.7 g, 1.88 mmol) lentamente gota a gota, manteniendo la temperatura alrededor de 0° C con baño de hielo. Después de que se completó la adición, la mezcla de reacción se agitó vigorosamente a esa temperatura por 1 h y después a temperatura ambiente por 4 h. Después se neutralizó con una solución saturada de Na₂CO₃ y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos fueron combinados y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se concentró a presión reducida. El producto crudo fue un polvo rojo oscuro. Rendimiento 80%.



Para RED-PEG-6: ¹H-RMN (CDCl₃, 400Mhz): δ = 8.31 (d, J = 9.06 Hz, 2H, H4), 7.96 (d, J = 8.81 Hz, 4H, H2-H3); 6.82 (d, 2H, J = 9.06 Hz, H1), 3.71 (t, J1 = 1.97 Hz, J2 = 1.87 Hz, 2H, CH₂OH); 3.65-3.18 (m, 6H, todos los OCH₂); 3.18 (s, 3H, CH₃-N); 2.3 (1H, OH) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 400 Mhz): δ = 156.8 (1C, Ce), 152.7 (1C, Ca), 147.3 (1C, Ch), 143.7 (1C, Cd), 126.2 (2C, Cc), 124.7 (2C, Cg), 122.6 (2C, Cf), 111.6 (2C, Cb), 72.7, 71.4, 70.8, 70.7, 70.6, 70.6, 70.6, 70.3, 68.6 (10C, todos los OCH₂), 61.7 (1C, CH₂OH), 52.2 (1C, N-CH₂), 39.4 (1C, CH₃-N) ppm

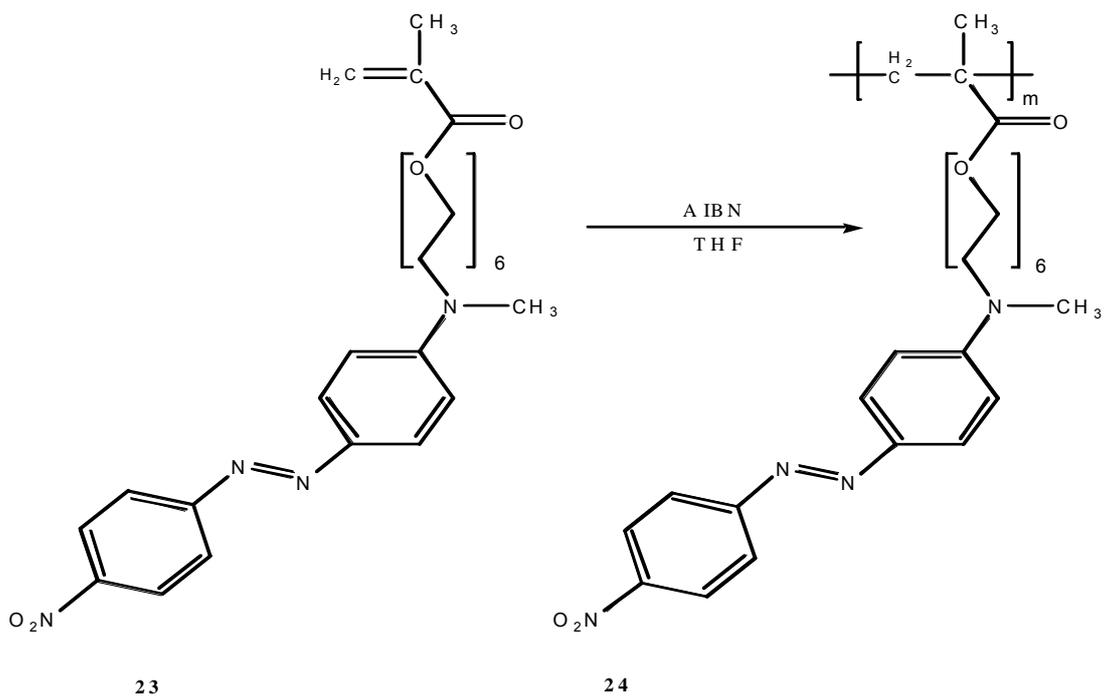
Síntesis del monómero 6PEGMAN (23)

Al RED-PEG-6 (0.3 g, 0.57 mmol) se le adicionó 3 mL de THF recién destilado para disolver. Se agregó trietilamina (0.0836 g, 0.83 mmol) al matraz por medio de una jeringa a través del septum. Se disolvió cloruro de metacrililo (0.0723 g, 0.69 mmol) en 1 mL de THF. La mezcla de reacción fue puesta en baño de hielo y se agregó el cloruro de metacrililo gota a gota. La mezcla de reacción fue dejada toda la noche con agitación. El producto se purificó utilizando una cromatoplaaca preparativa de 1 metro y utilizando como eluyente Hexano-Acetona 9:1.

Para 6PEGMAN: $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.33 (d, 2H, J = 9 Hz, H⁴); 7.926 (d, 2H, J = 9 Hz, H³); 7.8975 (d, 2H, J = 8.1 Hz, H²); 6.7875 (d, 2H, J = 9.3 Hz, H¹); 6.125 (s, 2H, H⁶); 5.570 (s, 2H, H⁵); 4.295 (t, 2H, J₁ = 4.95 Hz, J₂ = 4.8 Hz, COO-CH₂); 3.635 (m, 22H, CH₂); 3.149 (s, 3H, CH₃-N); 1.944 (s, 3H, C-CH₃).

Síntesis del polímero p6PEGMAN (24)

Se disolvió el monómero 6PEGMAN (0.200 g, 0.34 mmol) en 5 mL de THF seco y se adicionó AIBN (15% W , 0.03 g) y se dejó a reflujo por 24 h. Al día siguiente se adicionó nuevamente (10% W, 0.02 g) de AIBN y se dejó a reflujo por 48 h. A la mezcla de reacción se adicionó metanol para precipitar el polímero y se filtró. El polímero p6PEGMAN se obtuvo como un chicle rojo oscuro. Rendimiento 60%.



Para p6PEGMAN: IR (KBr, pastilla): 3447, 2960 (s, C-H aromático), 2871 (b, CH₂ y CH₃), 1726, 1601 (s, NO₂), 1517 (s, C=C aromático), 1376 (s, N=N), 1336, 1269 (s, O-CH₂), 1101, 858 cm⁻¹ (=C-H aromático, fuera de plano). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): = 8.28 (d, J=8.7Hz, 2H, H₄); 7.88 (d, J= 6.9Hz, 2H, H₃); 7.86 (d, 2H, J= 3.6 Hz, H₂), 6.74 (d, 2H, J=9.3Hz, H₁), 4.07-3.61 (m, 24H, todos los CH₂); 3.12 (s, 3H, NCH₃) y 2.48 (s, 3H, CH₃) ppm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MODELADO MOLECULAR

Se realizaron estudios de modelado molecular en una serie de colorantes azoicos cuyas estructuras generales se muestran en la Figura 24:

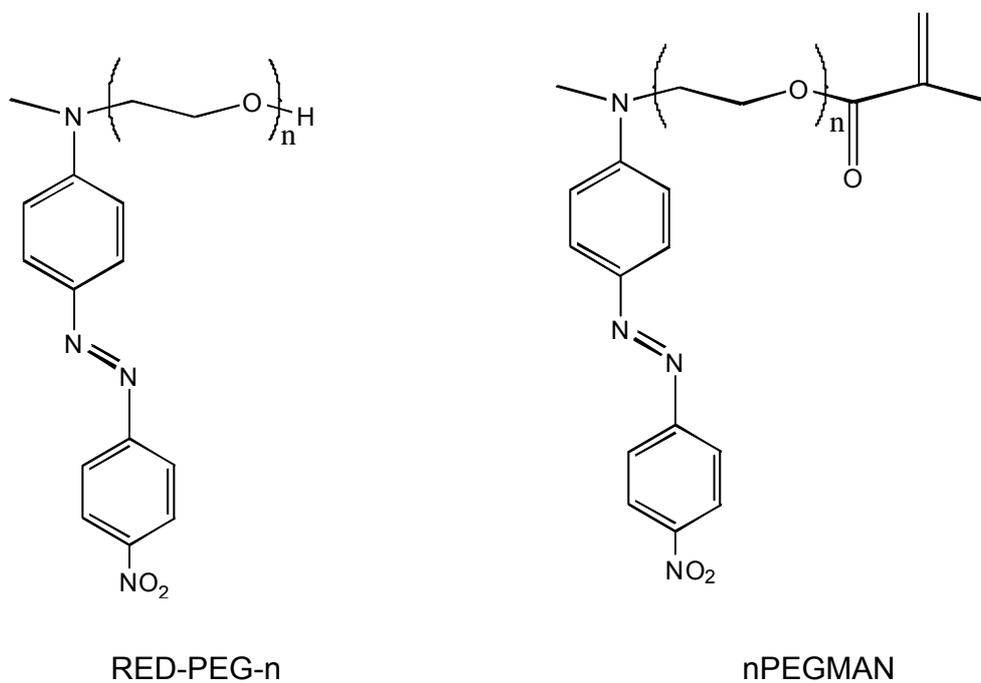


Figura 24. Estructuras de los azopolímeros

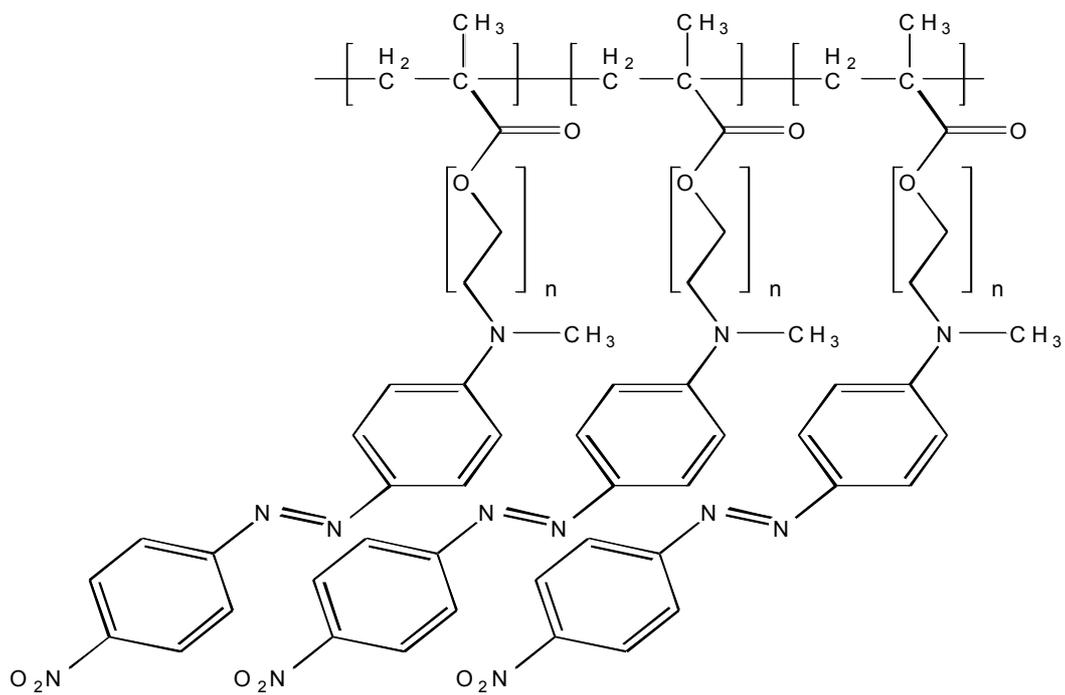
Tanto las energías totales (kcal/mol) como los momentos dipolares de los azoalcoholes RED-PEG-N y los monómeros nPEGMAN se muestran en la Tabla 2.

Molécula	AM 1		P M 3	
	Energía Total (kcal/mol)	μ (D)	Energía Total (kcal/mol)	μ (D)
RED-PEG-2	-105069.9	9.198	-95506.23	7.269
RED-PEG-3	-119638.9	10.32	-112599.7	5.703
RED-PEG-4	-134207.7	9.369	-126259.3	7.585
RED-PEG-6	-163345.6	9.402	-150134.2	7.428
2PEGMAN	-125525.9	11.25	-114618.4	9.478
3PEGMAN	-140094	9.206	-128275.4	6.869
4PEGMAN	-154654.3	6.923	-141932.7	9.435
6PEGMAN	-183801.2	11.72	-169246.8	9.506

Tabla 2. Modelado molecular serie RED-PEG-n y nPEGMAN

Como se puede apreciar en la serie de alcoholes RED-PEG-N estos compuestos presentan un alto momento dipolar que varía entre alrededor de 9.4 D, de acuerdo a los datos obtenidos usando el método semiempírico AM1. En contraste, los monómeros nPEGMAN presentan momentos dipolares mayores que los azoalcoholes precursores con valores entre 9.2 y 11.7 D. Como se puede apreciar, el grupo OH en los alcoholes precursores RED-PEG-N disminuye notablemente el efecto donador del grupo amino, debido al efecto atractor del oxígeno. Este efecto disminuye al esterificar el azoalcohol para dar el monómero correspondiente.

Por otro lado, se hizo modelado molecular para un trímero modelo que simula un fragmento de los polímeros de la serie pnPEGMAN, donde n presenta valores de 2,4 y 6, utilizando el método semiempírico AM1. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.



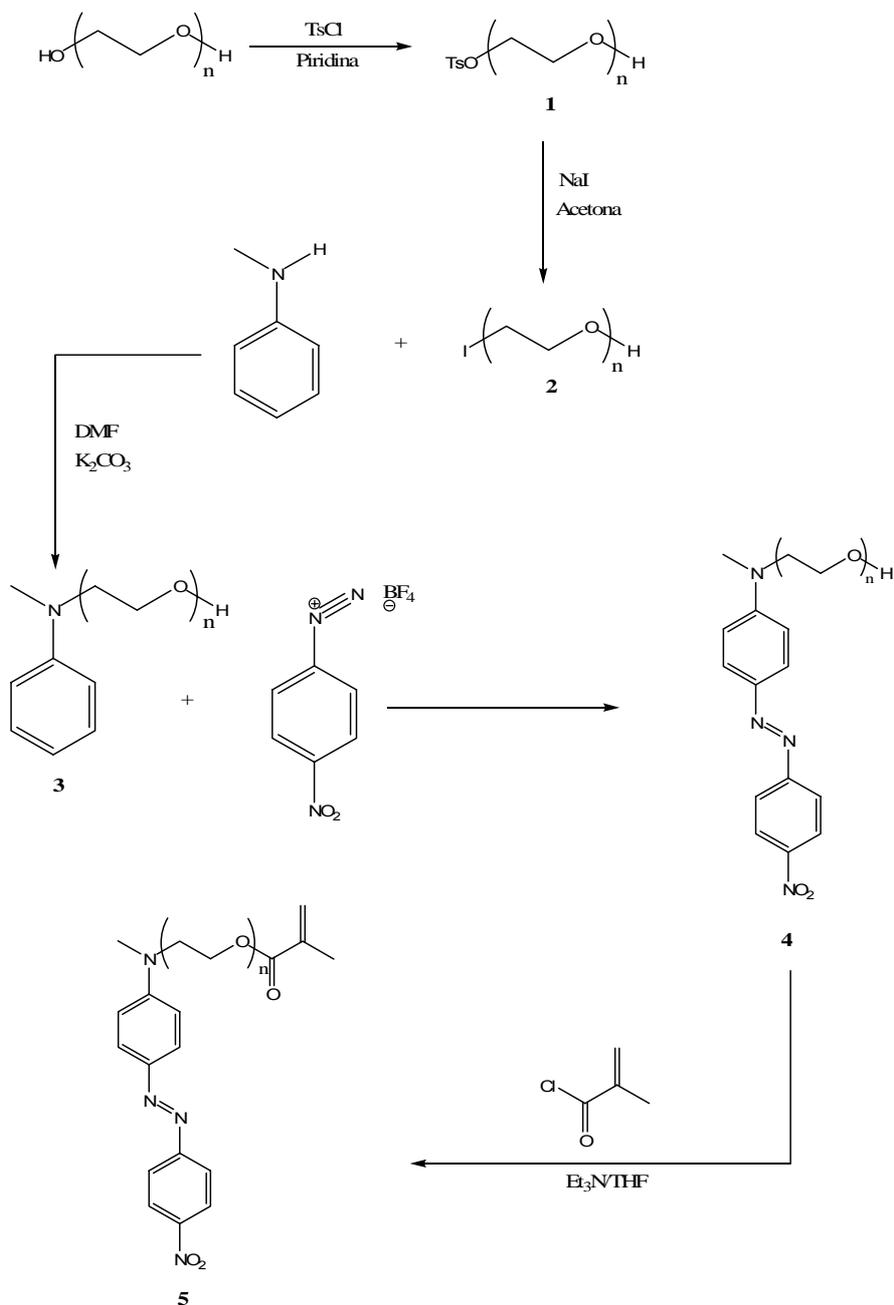
<i>TRIMERO</i>	<i>AM1</i>	
	Energía Total (kcal/mol)	μ (D)
n = 6	-552018.9	6.333
n = 4	-464604	6.687
n = 2	-377180.7	6.505

Tabla 3. Modelado molecular por AM1 para el trimero.

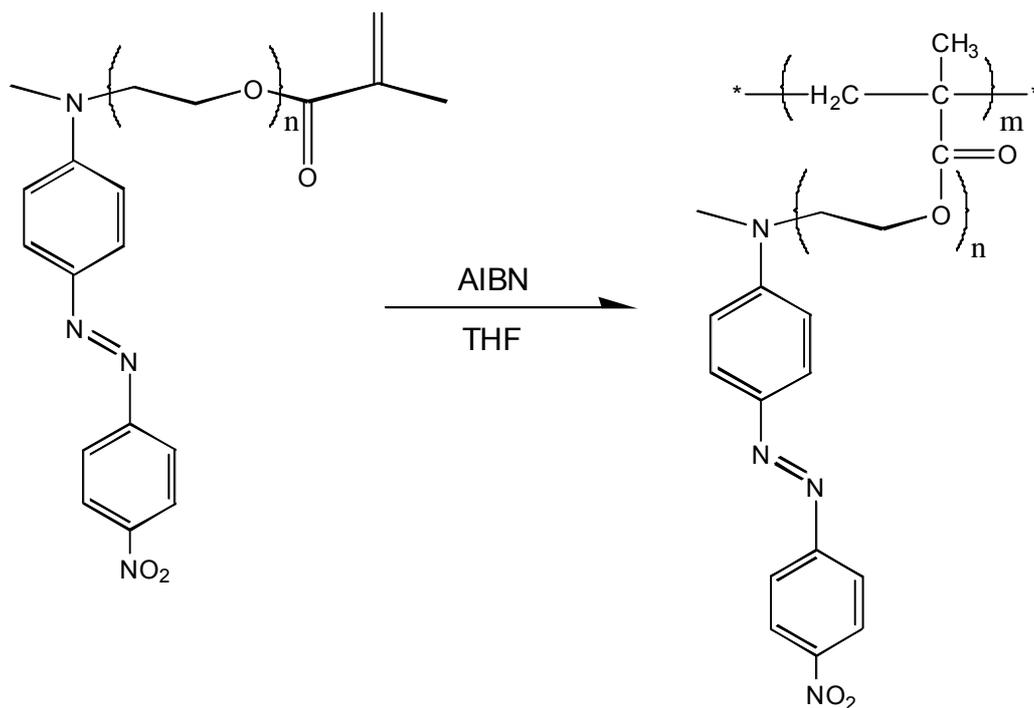
Como se puede apreciar la longitud del espaciador flexible de polietilenglicol en el polímero no cambia significativamente el momento dipolar del mismo, el cual oscila alrededor de 6.5 D. No obstante se puede observar que el polímero que posee un espaciador flexible mas largo presenta una mayor estabilidad. El objetivo de incorpora espaciadores flexibles de polietilenglicol en estos polimeros es el de hacerlos mas hidrofílicos, capaces de absorber agua en su seno con miras a obtener efectos solvatocrómicos para el futuro desarrollo de sensores.

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA SERIE pnPEGMAN.

La serie de azopolímeros pnPEGMAN se preparó de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Esquema 11 y 12):



Esquema 11.. Síntesis de la serie pnPEGMAN



Esquema 12. Reacción de polimerización

Primeramente se hizo reaccionar oligoetilenglicol (con el valor de n requerido) en presencia de cloruro de tosilo y 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 potasio como base y DMF como disolvente para darnos la N-PEG-N-Metilanilina correspondiente 3. La N-PEG-N-Metilanilina se acopló en presencia de la sal de 4-nitrobenzendiazonio, para darnos el azoalcohol deseado RED-PEG-n 4. Posteriormente el intermediario 4 se hizo reaccionar con cloruro de metacrilato, utilizando trietilamina y THF como disolvente para obtener el monómero deseado pnPEGMAN 5. Finalmente los monómeros pnPEGMAN se polimerizaron vía radicales libres, utilizando AIBN como iniciador y THF como disolvente para obtener los polímeros pnPEGMAN correspondientes.

Los intermediarios RED-PEG-n, los monómeros nPEGMAN y los polímeros nPEGMAN se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). Las principales señales con su respectiva asignación para todos estos compuestos se encuentran descritas en la parte experimental. Para ejemplificar, en la presente sección únicamente discutiremos la espectroscopía de RED-PEG-6, 6PEGMAN y 6PEGMAN, ya que la estructura de los distintos monómeros y polímeros es muy similar y únicamente cambia la longitud del espaciador flexible de oligoetilenglicol.

El espectro FT-IR de RED-PEG-6 en pastilla de KBr mostró una serie de señales a 3459 (s, OH), 2923 (b, CH_2 y CH_3) y a 1602 cm^{-1} debida al grupo N-CH_3 presente en la molécula. Además se observaron seis bandas adicionales a 1513 (s, NO_2), 1465 (s, C=C aromático), 1430 (s, N=N), 1338 (s, C=C aromático) 1100 (s, OCH_2) y a 958, 822 cm^{-1} ($=\text{C-H}$ aromático fuera de plano).

Por otro lado, el espectro ^1H -RMN de RED-PEG-6 en CDCl_3 a 400MHz mostró 3 señales en la región aromática a: $\delta = 8.31, 7.96, \text{ y } 6.82$ ppm debidas a los protones aromáticos H4, H2-H3 y H1 respectivamente, (ver esquema 2, pag, 57). Por otro lado, se observaron 4 señales adicionales en la zona alifática, un triplete a 3.71 ppm, un multiplete a 3.65-3.18, un singulete a 3.18 ppm y una banda ancha a 2.3 ppm debidas a los hidrógenos presentes en los grupos CH_2OH , OCH_2 , CH_3N y OH presentes en la molécula.

El espectro ^{13}C -RMN de RED-PEG-6 (ver esquema 2, pag 57) mostró 8 señales en la zona aromática a $\delta = 156.8, 152.7, 147.3, 143.7, 126.2, 124.7, 122.6, \text{ y } 111.6$ ppm debidas a los 8 tipos de carbonos presentes en la unidad de azobenceno. Además se observaron una serie de señales adicionales a 72.7, 71.4, 70.8, 70.7, 70.6, 70.6, 70.6, 70.3, 68.6 ppm debidas a todos los OCH_2 presentes en el espaciador flexible de oligoetilenglicol. Finalmente se observaron 3 señales adicionales a 61.7, 52.2 y 39.4 ppm debidas a los grupos CH_2OH , N-CH_2 y $\text{CH}_3\text{-N}$ respectivamente presentes en la molécula.

El espectro ^1H -RMN de 6PEGMAN en CDCl_3 a 300 MHz (ver esquema 2, pag 59) mostró 4 señales en la zona aromática a $\delta = 8.33, 7.926, 7.8975$ y 6.7875 ppm debidas a los protones H4, H3, H2 y H1 respectivamente. Además se observan una serie de señales a 6.125 (H_6); 5.570 (H_5), 4.295 (COO-CH_2), 3.635 (todos los OCH_2), 3.149 ($\text{CH}_3\text{-N}$) y 1.944 ppm debida al grupo metilo presente en la unidad de metacrilato.

El espectro ^{13}C -RMN de 6-PEGMAN (ver esquema 2, pag 59) mostró una señal a 212.3 ppm debida al grupo carbonilo del metacrilato seguida de 8 señales en la zona aromática a $\delta = 186.2, 167.3, 153.3, 147.2, 143.0, 125.7, 124.7, 122.2$ y 112.2 ppm debidas a los 8 tipos de carbonos presentes en la unidad de azobenceno. Entre estas señales se encuentran intercaladas 2 señales a 136.1 y 127.4 ppm debidas a los carbonos $\text{H}_2\text{C=}$ y $=\text{C}$ de la unidad de metacrilato. En la zona alifática se observan 12 señales entre 70.8 y 52.5 ppm debidas a todos los OCH_2 presentes en la cadena de oligoetilenglicol. Finalmente se observan 2 señales a 39.7 y 18.3 ppm debidas a los grupos N-CH_3 y CH_3 del metacrilato presentes en la molécula.

Para explicar la espectroscopia de los polimeros tomamos como referencia al polimero p6PEGMAN. El espectro FT-IR de dicho polimero en pastilla de KBr mostró una serie de bandas a 2960 (s, C-H aromático), 2871 (b, CH_2 y CH_3), $1726, 1601$ (s, NO_2), 1517 (s, C=C aromático), 1376 (s, N=N), $1336, 1269$ (s, O-CH_2), $1101, 858$ cm^{-1} ($=\text{C-H}$ aromático, fuera de plano). Por otro lado, el espectro ^1H -NMR en CDCl_3 a 400 MHz del polímetro mostró 8 señales en la zona aromática = 8.28 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, H4); 7.88 (d, $J= 6.9\text{Hz}$, 2H, H3); 7.86 (d, 2H, $J= 3.6$ Hz, H2), 6.74 (d, 2H, $J=9.3\text{Hz}$, H1), $4.07\text{-}3.61$ (m, 24H, todos los CH_2); 3.12 (s, 3H, OCH_3) y 2.48 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$) ppm.

El polímero p6PEGMAN fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). El espectro IR del polímero p6PEGMAN mostró una banda a 2960 cm^{-1} debida a los metilenos y metilos presentes en la molécula. Además, se observaron dos bandas, una

stretching a 1601 y una “fuera de plano” a 802 cm^{-1} debidas a los enlaces C=C y =C-H presentes en los grupos aromáticos de la molécula. Se observa además una banda a 1726 cm^{-1} debida al grupo (C=O) presente en la molécula. Finalmente se observan cuatro bandas a 1517, 1430, 1336 y 1101 cm^{-1} que se atribuyen a los grupos NO_2 , N=N, C-N, O- CH_2 respectivamente.

El espectro ^1H -RMN del polímero p6PEGMAN mostró dos dobletes intensos a 8.35 y 6.74 y un triplete a 7.88 ppm, el primer doblete debido a los protones orto al grupo nitro (H4), el segundo doblete debido a los protones orto al grupo amino y el triplete debido a los 4 protones orto al grupo azo. En la zona alifática del espectro se observaron varios multipletes en la región de 4.36-3.12 debida a todos los hidrógenos presentes en los metilenos (OCH_2) de las cadenas de etilenglicol. Finalmente se observa un singulete a 3.61 debido al metilo unido al grupo amino ($\text{CH}_3\text{-N}$) y un singulete a 2.48 debido al metilo unido a la cadena principal de metilmetacrilato. Por último se tiene una señal ancha de 2.51-2.22 debida a los hidrógenos de la cadena principal de polimetilmetacrilato. El espectro de ^1H -RMN para el polímero p6PEGMAN se muestra en la figura 25.

QuickTime™ and a
TIFF (sin comprimir) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 25. Espectro de ¹H-RMN para p6PEGMAN

PROPIEDADES TERMICAS DE LA NUEVA SERIE pnPEGMAN

Las propiedades térmicas de los nuevos polímeros de la serie pnPEGMAN se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) y los distintos valores de T_g se determinaron por calorimetría de barrido diferencial (DSC) dando los siguientes resultados (Tabla 4).

	M_n	pd	T_g	T_{10}	T_m/T_s
p1PEGMAN	-	-	13.12	193.40	54
p2PEGMAN	3343	1.354	41.77	188.43	60
p3PEGMAN	3097	1.364	20	149.95	52.29
p4PEGMAN	3197	1.325	27	256.06	49
p6PEGMAN	4337	1.345	31	227.55	42

Tabla 4. Datos físicos para la serie pnPEGMAN

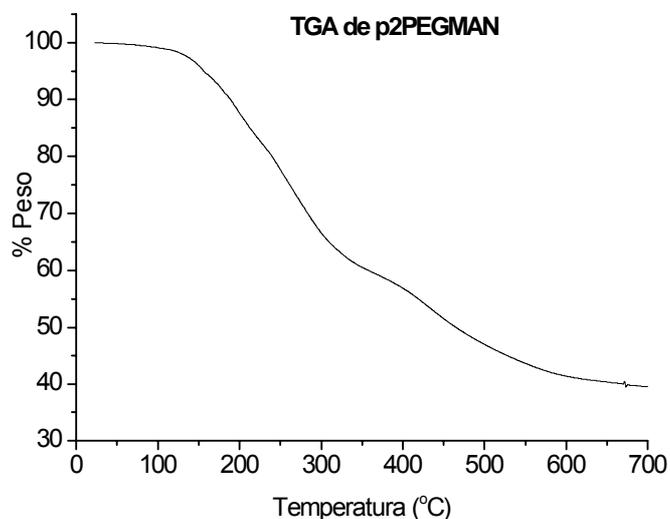


Figura 26. TGA DE p2PEGMAN

El analisis termogravimetrico de p2PEGMAN (Figura 26) mostr6 que este polimero es termoestable hasta alrededor de 130 °C con un valor de T_{10} igual a 188.43 °C. Adem6s dicho polimero mostr6 degradaci6n dr6stica en el intervalo comprendido entre 130 y 500°C dejando 40% de remanentes a 600 °C.

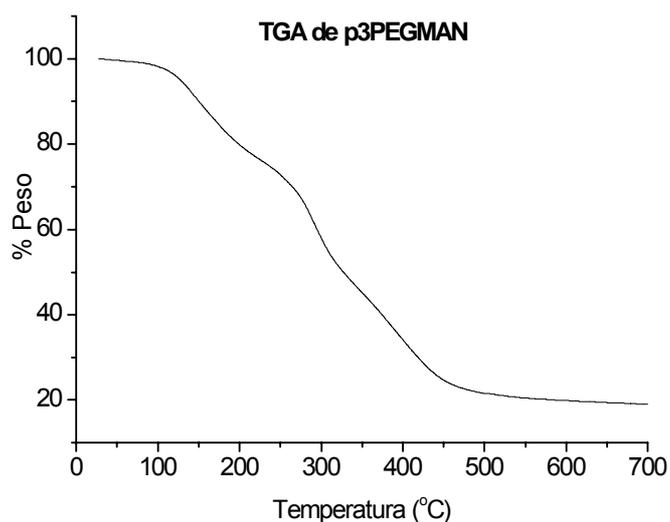


Figura 27. TGA DE p3PEGMAN

El análisis termogravimétrico de p3PEGMAN (Figura 27) mostró que este polímero es termoestable hasta alrededor de 114 °C con un valor de T_{10} igual a 149.95 °C. Por otro lado dicho polímero mostró degradación drástica en el intervalo comprendido entre 114 y 450 °C dejando 20% de remanentes a 500 °C.

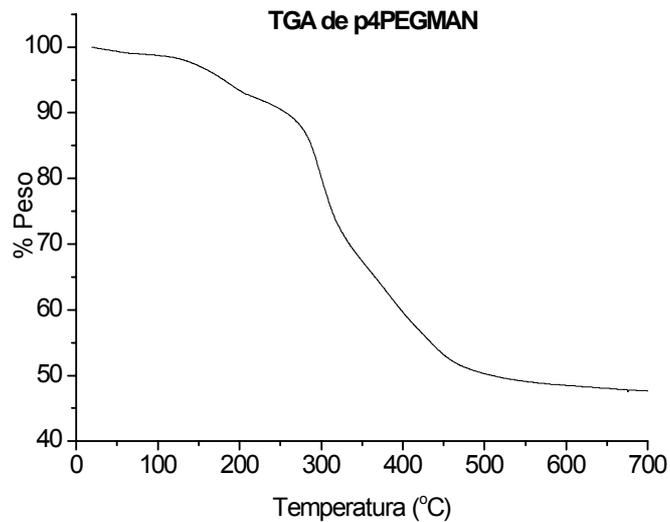


Figura 28. TGA de p4PEGMAN

El análisis termogravimétrico de p4PEGMAN (Figura 28) mostró que este polímero es termoestable hasta alrededor de 139 °C con un valor de T_{10} igual a 256 °C. Además dicho polímero mostró degradación drástica en el intervalo comprendido entre 250 y 460 °C dejando 50% de remanentes a 500 °C.

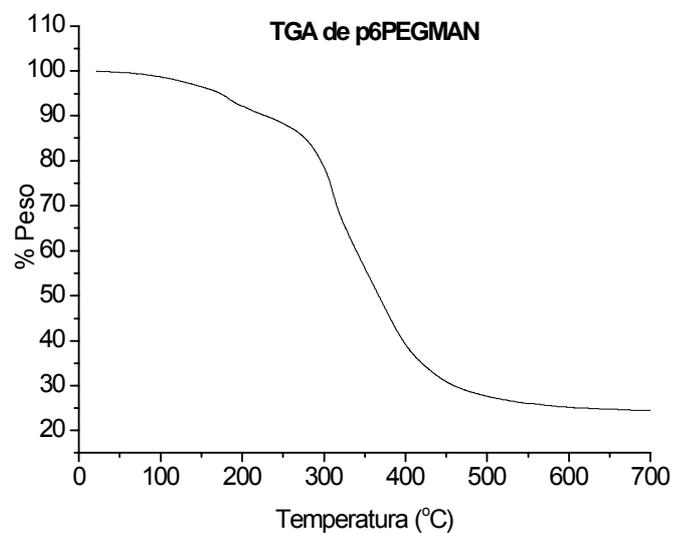


Figura 29. TGA de p6PEGMAN

El análisis termogravimetrico de p6PEGMAN (Figura 29) mostró que este polímero es termoestable hasta alrededor de 158 °C con un valor de T_{10} igual a 227.55 °C. Por otro lado dicho polímero mostró degradación drástica en el intervalo comprendido entre 260 y 460 °C dejando 25% de remanentes a 550 °C.

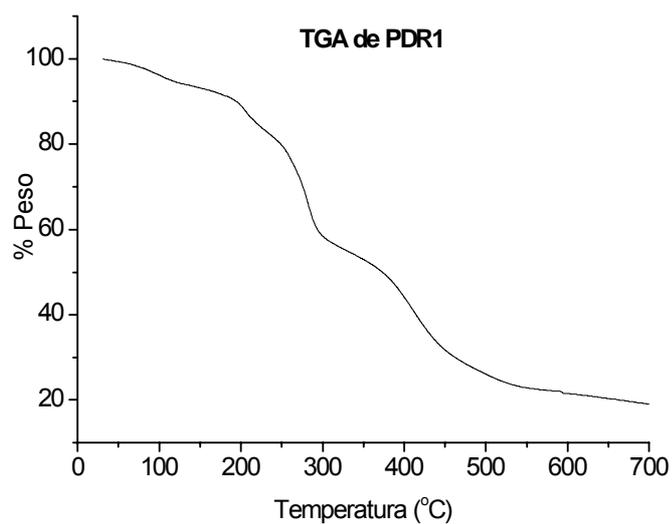


Figura 30. TGA de PDR1

El análisis termogravimétrico de PDR1 (Figura 39) mostró que este polímero es termoestable hasta alrededor de 81 °C con un valor de T_{10} igual a 193.4 °C, dicho polímero mostró degradación drástica en dos etapas. en los intervalos comprendidos entre 170 y 300 °C y 300 a 500 °C dejando 20% de remanentes a 600°C.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el TGA de estos polímeros observamos que al aumentar la longitud de la cadena de etilenglicol, aumenta la T_{10} del azopolímero correspondiente, es decir, es más termoestable. Por ejemplo para p2PEGMAN se tiene una T_{10} de 188.43 °C mientras que para p6PEGMAN se observa una T_{10} de 227.55 °C. Aún así podemos ver que esta relación no se muestra para p3PEGMAN cuya T_{10} comparada con p2PEGMAN disminuyó, esto debido probablemente al efecto par-impar en los cristales líquidos.

Las calorimetrías diferenciales de barrido (DSC) de los polímeros obtenidos se registraron en los intervalos de temperatura en los cuales estos mostraron ser termoestables. Las DSC de los diferentes polímeros se muestran a continuación.

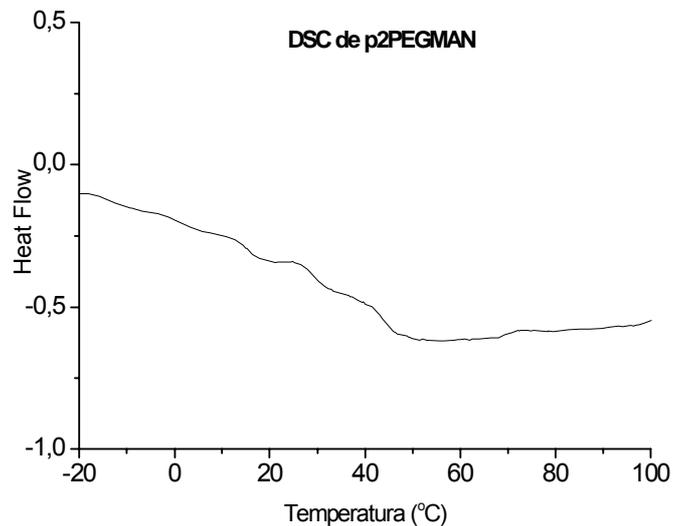


Figura 31. DSC de p2PEGMAN

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) de polímero p2PEGMAN (Figura 31) mostró que este polímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) a 41.77 °C. El polímero aunque puede ser fusible no mostró ningún punto de fusión (T_m) en este intervalo de temperaturas. No obstante se observa un punto de reblandecimiento (T_s) alrededor de 60 °C. Analizando conjuntamente la TGA y la DSC de este compuesto es de esperarse que este polímero presente una estructura amorfa con dominios cristalinos.

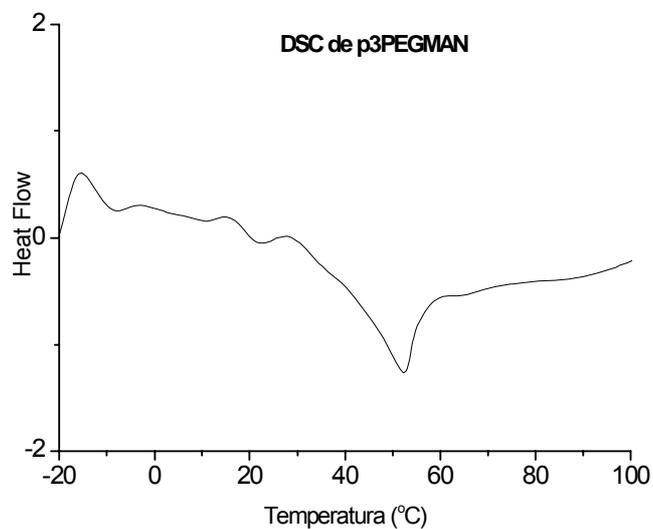


Figura 32. DSC de p3PEGMAN

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) del polímero p3PEGMAN (Figura 32) mostró que este polímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) a 20 °C seguida de un punto de fusión bien definido a 52.29 °C. Analizando conjuntamente los datos de TGA y DSC para este compuesto podemos concluir que se trata de un polímero con amplios dominios cristalinos.

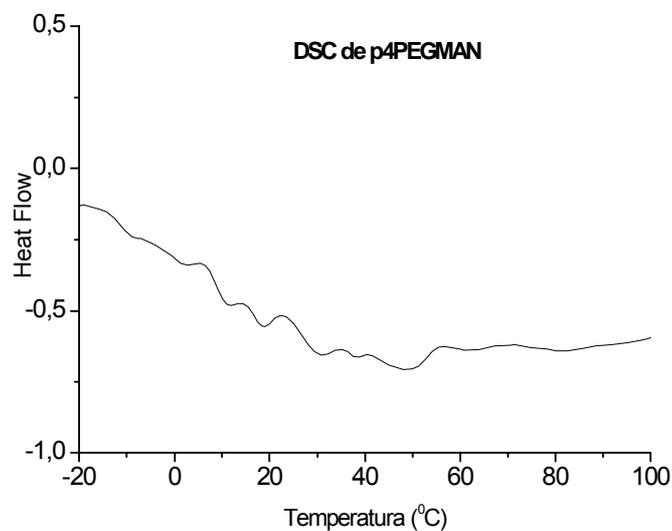


Figura 33. DSC de p4PEGMAN

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) de polímero p4PEGMAN (Figura 33) muestra diferentes valores de T_g , donde el valor máximo es alrededor de 27 °C. Esto se debe a los diferentes pesos moleculares existentes en el lote del polímero y dado que el espaciador flexible aumenta en tamaño esto hace distinguibles los distintos valores de T_g . Por otro lado Se observa un punto de reblandecimiento a 49 °C. Dada la forma del pico no se puede afirmar que se trata de un punto de fusión sino de un posible punto de reblandecimiento (T_s). Analizando conjuntamente la TGA y la DSC de este compuesto es de esperarse que el polímero es en su mayoría amorfo, pero puede presentar dominios cristalinos.

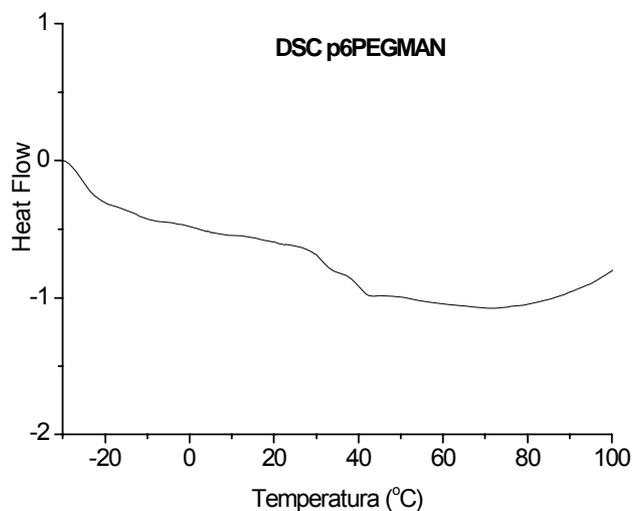


Figura 34. DSC de p6PEGMAN

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) de polímero p2PEGMAN (Figura 34) mostró que este polímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) a 31 °C. El polímero presenta un ligero punto de reblandecimiento (T_s) a 42 °C. Analizando conjuntamente los datos de TGA y DSC este polímero es en su mayoría amorfo pero puede presentar dominios cristalinos en su estructura.

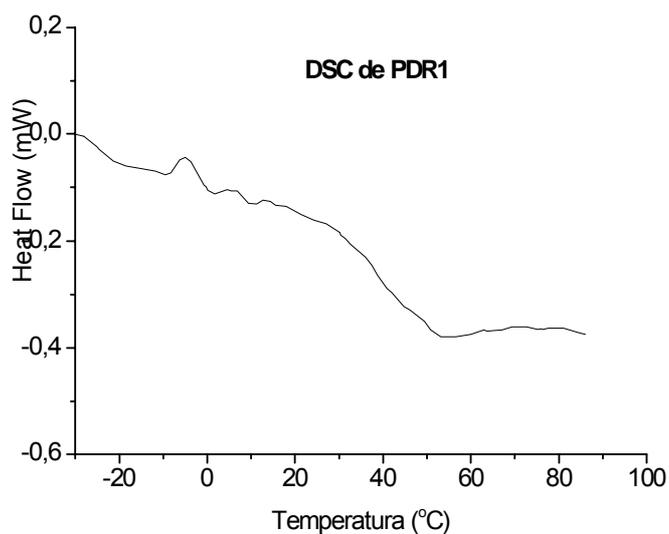


Figura 35. DSC de PDR1

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) de polímero PDR1 (Figura 35) mostró que este polímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) a 8.56 °C y presenta un punto de reblandecimiento (T_s) alrededor de 54 °C. Analizando conjuntamente la TGA y DSC de este compuesto es de esperarse que el polímero presenta dominios amorfos y cristalinos.

Las temperaturas de transición vítreas (T_g) se determinaron por calorimetría de barrido diferencial (DSC), era de esperarse que al aumentar el tamaño del segmento de la cadena de etilenglicol, disminuyera el valor de T_g de los polímeros. No obstante, aunque sí se observó esta tendencia, se vieron algunas variaciones debido al efecto par-impar que se observa en moléculas líquido-cristalinas. Los puntos de fusión y reblandecimiento detectados en los polímeros disminuyeron conforme aumentaba la longitud del segmento de polietilenglicol, tal y como se esperaba. Aunque cabe advertir que se obtuvieron diversos valores de T_g para cada uno de los polímeros, lo cual puede ser atribuido a los diferentes pesos moleculares que pueda haber en el lote de polimerización.

Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los polímeros de la serie pnPEGMAN y PDR1 se estudiaron mediante espectroscopia UV-Vis en solución de THF. Los máximos de absorción y Cut-off se resumen en la tabla 3 y los espectros de absorción se muestran en la Tabla 5.

Compuesto	λ_{MAX} (nm)	CUT-OFF (nm)
pDR1	473	618
p2PEGMAN	470.5	626
p3PEGMAN	477	586
p4PEGMAN	473	603
p6PEGMAN	468	604
RED-PEG-2	471	600
RED-PEG-3	479	600
RED-PEG-4	480	600
RED-PEG-6	480	600

Tabla 5. Datos de propiedades ópticas para la serie pnPEGMAN y sus RED-PEG-n

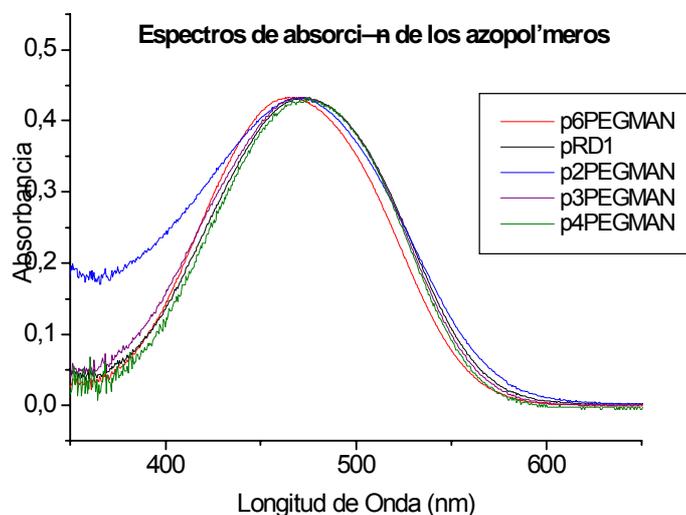


Figura 36. Espectros de absorción de los azopolímeros

Como se puede apreciar todos estos compuestos presentan una banda de absorción máxima λ_{\max} en el intervalo comprendido entre 468 y 477 nm debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ debidas al grupo azobenceno. Los azoalcoholes precursores RED-PEG-n mostraron también una banda de absorción máxima λ_{\max} alrededor de 471 a 480 nm debidas a las mismas transiciones.

En este caso dado que tanto los azoalcoholes precursores RED-PEG-n como los polimeros pnPEGMAN presentan o contienen en su estructura grupos azobenceno aminonitrosustituídos, estos compuestos presentan una sobreposición total de las bandas $\pi-\pi$ y $n-\pi^*$ en el espectro de absorción, por lo cual se observa una sola banda, es decir pertenecen a la categoría de los pseudoestilbenos según la clasificación de Rau. ⁴

Por otro lado cabe señalar que los azoalcoholes precursores RED-PEG-n presentan una banda máxima de absorción λ_{\max} mas desplazada hacia el rojo que los polimeros correspondientes, lo cual nos indica que los azoalcoholes RED-PEG-n son más polares y presentan un mayor carácter de transferencia de carga que los polimeros a los cuales se incorporaron.

Se puede observar que los polimeros p2PEGMAN y p3PEGMAN presentan un ligero hombro desplazado hacia el rojo, el cual revela la presencia de trazas de agregados J (cabeza-cola) intermoleculares en estos polimeros en solución. La presencia de agregados nos indica que puede haber interacciones entre los grupos azobenceno de manera intercadena. Este fenomeno es mas visible en estado sólido y se debe a que los azobencenos de alto momento dipolar tienden a aparearse para alcanzar cierta estabilidad. En la mayoría de los casos el grupo donador (amino) de un azobenceno interacciona con el grupo aceptor (nitro) de otro azobenceno vecino. ¹¹⁵

Algunas propiedades de la serie pnPEGMAN se compararon con las reportadas para algunos de los miembros de la serie homologa pnMAN (Tabla 6), previamente reportada por el grupo de Natansohn en la literatura.¹¹³ Se compararon los polimeros de ambas series en función del numero de átomos en el espaciador flexible. En este caso el p2PEGMAN cuenta con 6 átomos en el espaciador flexible 2(CH₂-CH₂-O) y se comparó con su homólogo p6MAN que contiene también 6 átomos en el espaciador 6(CH₂).

Polímero	No. de átomos en el espaciador	Mn	PD	Tg
p2PEGMAN	6	3343	1.354	42
p6MAN	6	4000	1.4	70
p3PEGMAN	9	3097	1.364	20
p9MAN	9	3500	2.2	31
p4PEGMAN	12	3197	1.325	27
p12MAN	12	4800	1.7	25

Tabla 6. Comparación de las propiedades de las series pnPEGMAN y pnMAN.

Se comparó el peso molecular promedio número (Mn), la polidispersidad y la temperatura de transición vítrea. Los pesos moleculares mas altos se reportaron para aquellos pertenecientes a la serie pnMAN siendo el mas alto el correspondiente al polímero p12MAN. Esto nos indica que los monómeros de esta serie son ligeramente más reactivos hacia la polimerización. Además, se observó que para el caso de la serie pnPEGMAN se obtuvieron polidispersidades más bajas. El polímero p4PEGMAN presentó la polidispersidad más baja (PD = 1.32) mientras que para el homologo p12MAN fue el que presentó la mayor polidispersidad (PD = 1.7).

Comparando las temperaturas de transición vítrea para cada una de las series observamos que al aumentar el tamaño de la cadena disminuye la T_g , aunque para los polímeros de la serie pnPEGMAN esta disminución es más evidente. Los polímeros de la serie pnPEGMAN presentan valores de T_g menores que sus homólogos de la serie pnMAN. Así, el polímero p2PEGMAN ($T_g = 42^\circ\text{C}$) mientras que p6MAN presenta un valor de $T_g = 70^\circ\text{C}$. Esto se debe a que el polietilenglicol presenta una mayor flexibilidad que una cadena alifática saturada.

Los valores de T_g menores de la serie pnPEGMAN comparados con la serie pnMAN nos indica que la introducción de cadenas de polietilenglicol en lugar de cadenas alifáticas confiere al polímero una mayor movilidad. Esto es útil para realizar estudios posteriores de movimientos fotoinducidos en dichos polímeros.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron 4 polimeros de la serie pnPEGMAN (p2PEGMAN, p3PEGMAN, p4PEGMAN, p6PEGMAN) polimerizando los respectivos monomeros nPEGMAN en presencia de AIBN como iniciador y THF como disolvente bajo atmósfera inerte. Los monomeros utilizados en el presente estudio fueron exitosamente preparados.

Estudios de modelado molecular realizado utilizando el método semiempirico AM1 demostraron que los polímeros obtenidos presentaban momentos dipolares alrededor de 6.5 D, mientras que los monomeros de lo cuales provienen presentaban momentos dipolares mayores entre 9.2 y 11 D.

Los polimeros obtenidos mostraron pesos moleculares (M_n) bajos, alrededor de 4300 g/mol. Los polimeros mostraron ser solubles en THF, Cloroformo y Acetona.

El análisis termogravimetrico (TGA) reveló que los polimeros obtenido presentaron una estabilidad térmica media alta con valores de T10 entre 193 y 227 °C. Al aumentar la longitud del espaciador flexible de polietilenglicol la termoestabilidad aumenta. No obstante se observó una discrepancia para el polimero p3PEGMAN, debido a que el espaciador flexible consta de un numero impar de atomos.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) mostró que los polimeros presentan valores de Tg entre 20 y 42 °C. Mientras mas corto es el espaciador flexible, mayor es la Tg. Así mismo estos polimeros presentaron puntos de reblandecimiento entre 42 y 54 °C por lo que se puede afirmar que presentan una fase amorfa y cristalina. En el caso particular de p3PEGMAN se observa un punto de fusión bien definido a 52.29 oC por lo que este polimero demostro ser mas cristalino que el resto de la serie.

Los polimeros obtenidos presentaron a una banda de absorción máxima (λ_{max}) en el intervalo comprendido entre 468 y 477 nm. Esta banda es debida a la sobreposicion total de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de los azobencenos aminonitrosustituídos presentes en los polimeros. Los polimeros p2PEGMAN y p3PEGMAN presentan un ligero hombro desplazado hacia el rojo el cual puede deberse a la formación de agregados tipo J intermoleculares.

Bibliografía

- (1) *Merck Index, Twelfth edition*; Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
- (2) E. Rivera. *Materiales Avanzados*, 2003, 2, 23-30.
- (3) H. Rau, *Photochemistry and photophysics*, por J. K. Rabek, Ed; CRC Press: Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2 p. 119.
- (4) A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4139.
- (5) Ruslim, C.; Ichimura, K.; *Adv. Mater.* 2001, 13, 37.
- (6) Ikeda, T.; Miyamoto, T.; Kurihara, S.; Tsukada, M.; Tazuke, S. *Mol. Liq. Cryst.* 1990, 182 B, 373.
- (7) Kurihara, S.; Ikeda, T.; Sasaki, T.; Kim, H.-B.; Tazuke, S. *J. Chem. Soc: Chem. Commun.* 1990, 1751.
- (8) Ikeda, T.; Horiuchi, S.; Karanjit, D.; Kurihara, S.; Tazuke, S. *Macromolecules* 1990, 23, 36.
- (9) Ikeda, T.; Horiuchi, S.; Karanjit, D.; Kurihara, S.; Tazuke, S. *Macromolecules* 1990, 23, 42.
- (10) Ikeda, T.; Hasegawa, S.; Sasaki, T.; Miyamoto, T.; Lin, M.-P.; Tazuke, S. *Makromol. Chem.* 1991, 192, 215.
- (11) Ikeda, T.; Sasaki, T.; Kim H.-B. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 509.
- (12) Sasaki, T.; Ikeda, T.; Ichimura, K. *Macromolecules* 1992, 25, 3807.
- (13) Ikeda, T.; Tsutsumi, O. *Science* 1995, 268, 1873.
- (14) Hayashi, T.; Kawakami, H.; Doke, Y.; Tsuchida, A.; Onogi, Y.; Yamamoto, M. *Eur. Polym. J.* 1995, 31, 23
- (15) Lee, H.-K.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; *Chem. Mater.* 1998, 10, 1402.
- (16) Tsutsumi, O.; Kitsuani, T.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromolecules* 1998, 31, 355.
- (17) Tsutsumi, O.; Shiono, T.; Ikeda, T.; Galli, G. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 1332.
- (18) Kanazawa, A.; et al. *Liq. Cryst.* 1997, 23, 293.
- (19) Tsutsumi, O.; Demachi, Y.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; Nagase, Y. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 2869.
- (20) Hasegawa, M.; Yamamoto, T.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Adv. Mater.* 1999, 11, 625.
- (21) Hasegawa, M.; Yamamoto, T.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Chem. Mater.* 1999, 11, 2764.
- (22) Yamamoto, T.; Hasegawa, M.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; *J. Phys. Chem. B* 1999, 11, 2764.
- (23) Hasegawa, M.; Yamamoto, T.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; Nagase, Y.; Akiyama, E.; Takamura, Y. *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 2765.
- (24) Yamamoto, T.; Hasegawa, M.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 337.
- (25) Yamamoto, T.; Ohashi, A.; Yoneyama, S.; Hasegawa, M.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 2308.
- (26) Yamamoto, T.; Yoneyama, S.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T. *J. Appl. Phys.* 2000, 88, 2215.
- (27) Fischer, B.; Thieme, C.; Fischer, T. M.; Kremer, F.; Oge, T.; Zentel, R.; *Liq. Cryst.* 1997, 22, 65.
- (28) Li, M.-H.; Auroy, P.; Keller, P. *Liq. Cryst.* 2000, 27, 1497.
- (29) Walba, D. M. *Science* 1995, 270, 250.

-
- (30) Ikeda, T.; Sasaki, T.; Ichimura, K.; *Nature* 1993, 361, 428.
- (31) Negishi, M.; Tsutsumi, O.; Ikeda, T.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* 1996, 583.
- (32) Negishi, M.; Kanie, K.; Ikeda, T.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* 1996, 583.
- (33) Shirota, K.; Yamaguchi, I.; Kanie, K.; Ikeda, T.; Hiyama, T.; Kobayashi, I.; Susuki, Y. *Liq. Cryst.* 2000, 27, 555.
- (34) Oge, T.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 1805.
- (35) Prasad, S. K.; Nair, G. G. *Adv. Mater.* 2001, 13, 40.
- (36) Sackmann, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 7088.
- (37) Kishi, R.; Sisido, M. *Makromol. Chem.* 1991, 192, 2723.
- (38) Narisawa, H.; Kishi, R.; Sisido, M.; *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 1419.
- (39) Ruslim, C.; Ichimura, K. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 6529.
- (40) Lee, H. -K.; Doi, K.; Harada, H.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; *J. Phys. Chem, B* 2000, 104, 7023.
- (41) Bobrovsky, A.Y.; Boiko, N.I.; Shibaev, V.P. Springer. *J. Adv. Mater.* 2000, 12, 1180.
- (42) Tamaoki, N.; Song, S.; Moriyama, M.; Matsuda, H. *Adv. Mater.* 2000, 12, 94.
- (43) Bobrovsky, A.Y.; Boiko, N.I.; Shibaev, V.P.; Prudmikova, E.; Torsova, S.I. *Liq. Cryst.* 2000, 27, 1381.
- (44) Bobrovsky, A.Y.; Boiko, N.I.; Shibaev, V.P.; Schaumburg, K. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 702, 2895.
- (45) Bobrovsky, A.Y.; Boiko, N.I.; Shibaev, V.P. *Chem. Mater.* 2001, 13, 1998.
- (46) Chung, T.W.; Kim, B. J.; Parks, S. Y.; Akaike, T.; Nah, J. W.; Cho, C. S. *Macromolecules* 2000, 33, 8921.
- (47) Yamamoto, H.; Nishida, A. *Polym. Internat.* 1991, 24, 145.
- (48) Sisido, M.; Ishikawa, Y., Harada, M.; Itoh, K.; Tazuke, S. *Macromolecules* 1991, 24, 3993.
- (49) Higuchi, M.; Minoura, N.; Kinoshita, T. *Chem. Lett.* 1994, 227.
- (50) Higuchi, M.; Minoura, N.; Kinoshita, T. *Macromolecules* 1995, 28, 4981.
- (51) Muller, M.; Zentel, R. *Makromol. Chem.* 1993, 194, 101.
- (52) Muller, M.; Zentel, R. *Macromolecules* 1994, 27, 4404.
- (53) Maxeim, G., Zentel, R. *Macromolecules* 1995, 28, 8438.
- (54) Chen, J.P.; Gao, J.P.; Wang, Z.Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 9.
- (55) Levesque, I.; Leclerc, M. *Macromolecules* 1997, 30, 4347.
- (56) Everlof, G. J.; Jaycox, G.D. *Polymer* 2000, 41, 6527.
- (57) Lustig, S. R.; Everlof, G. J.; Jaycox, G. D. *Macromolecules* 2001, 34, 2364.
- (58) Clavier, G.; Ilhan, F.; Rulello, V. M. *Macromolecules* 2001, 34, 2364.
- (59) Nikolova, L.; Todorov, T.; Ivanov, M.; Andruzzi, F.; Hvilsted, S. J.; Ramanujam, P. S. *Opt. Mater.* 1997, 8, 255.
- (60) Naydenova, I.; Nikolova, L.; Ramanujam, P. S.; Hvilsted, S. J. *Opt. A: Pure Appl. Opt.* 1999, 1, 438.
- (61) Ivanov, M.; Naydenova, I.; Todorov, T.; Nikolova, L.; Petrova, T.; Tomova, N.; Dragostinova, V. *J.*

-
- Mod. Opt.* 2000, 47, 861.
- (62) Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 136.
- (63) Kim, D. Y.; Tripathy, S. K.; Li, L.; Kumar, J. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 1166.
- (64) Barrett, C. J.; Natansohn, A. L.; Rochon, P. L. *J. Phys. Chem* 1996, 100, 8836.
- (65) Kim, D. Y.; Li, L.; Jiang, X. L.; Shivshankar, V.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. *Macromolecules* 1995, 28, 8835.
- (66) Jiang, X. L.; Li, L.; Kumar, J.; Kim, D. Y.; Shivshankar, V.; Tripathy, S. K. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 2618.
- (67) Bian, S.; Li, L.; Kumar, J.; Kim, D. Y.; Williams, J.; Tripathy, S. K. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 1817.
- (68) Naydenova, I.; Nikolova, L.; Todorov, T.; Holme, N. C. R.; Ramanujam, P. S.; Hvilsted, S. J. *Opt. Soc. Am. B* 1998, 15, 1257.
- (69) Jiang, X. L.; Li, L.; Kumar, J.; Kim, D. Y.; Tripathy, S. K. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 2502.
- (70) Barrett, C. J.; Rochon, P. L.; Natansohn, A. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 1505.
- (71) Lagugné Labarthe, F.; Buffetau, T.; Sourisseau, C. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 2654.
- (72) Andruzzi, L.; Altomare, A.; Ciardelli, F.; Solaro, R.; Hvilsted, S.; Ramanujam, P. S. *Macromolecules* 1999, 32, 448.
- (73) Fukuda, T.; Matsuda, H.; Shiraga, T.; Kimura, T.; Kato, M.; Viswanathan, N. K.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. *Macromolecules* 2000, 33, 4220.
- (74) Darracq, B.; Chaput, F.; Lahlil, K.; Levy, Y.; Boilot, J. -P. *Adv. Mater.* 1998, 10, 1133.
- (75) Sukwattanasinitt, M.; Wang, X.; Li, L.; Jiang, X.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; Sandman, P. *J. Chem Mater.* 1998, 10, 27.
- (76) Sukwattanasinitt, M.; Lee, D. -C.; Kim, M.; Wang, X.; Li, L.; Yang, K.; Kumar, J.; Tripathy, S.K.; Sandman, P. *J. Macromolecules* 1999, 32, 7361.
- (77) Wang, X.; Balasubramanian, S.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; Li, L. *Chem. Mater.* 1998, 10, 1546.
- (78) He, J. -A.; Brian, S.; Li, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; Samuelson, L. A. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 10513.
- (79) Brian, S.; Liv, W. ; Williams, J.; Samuelson, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. *Chem Mater.* 2000, 12, 1585.
- (80) Ubukata, T.; Seki, T., Ichimura, K. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1675.
- (81) Holme, N. C. R.; Nikolova, L.; Hvilsted, S.; Rasmussen, P. H.; Berg, R. H.; Ramanujam, P. S. *Appl. Phys. B* 2000, 70, 863.
- (82) Bublitz, D.; Helgert, M.; Fleck, B.; Wenke, L.; Hvilsted, S.; Ramanujam, P. S. *Appl. Phys. B* 2000, 70, 863.
- (83) Lagugné Labarthe, F.; Buffetau, T.; Sourisseau, C. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 5754.
- (84) Lagugné Labarthe, F., Bruneel, J. -L.; Buffetau, T.; Sourisseau, C.; Huber, M. R., Zilker, S. J.; Bernger, T. *Phys. Chem, Chem Phys.* 2000, 2, 5154.
- (85) Lagugné Labarthe, F.; Bruneel, J.L.; Sourisseau, C.; Huber, M. R., Borger, V.; Menzel, H.; *J. Raman Spectrosc.* 2001, 32, 665.
- (86) Lagugné Labarthe, F.; Buffetau, T.; Sourisseau, C. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 6690.
- (87) Lagugné Labarthe, F.; Buffetau, T.; Sourisseau, C. *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 3149.
- (88) Gere, T.; Schultz, M.; Grenzer, J.; Pretsch, U.; Natansohn, A.; Rochon, P. *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 7712.
- (89) Yaroshchuck, O.; Agra, D.M.G.; Zakrevsky, Y.; Chien, L.C.; Lindau, J.; Kumar, S. *Liq. Cryst.* 2001, 28, 703.

-
- (90) Ikawa, T.; Mitsuoka, T.; Hasegawa, M.; Tsuchimori, M.; Watanabe, O.; Kawata, Y. *Macromolecules* 2001, 34, 7471.
- (91) Hasegawa, M., Ikawa, T.; Tsuchimori, M.; Watanabe, O.; Kawata, Y. *Macromolecules* 2001, 34, 7471.
- (92) Stracke, A.; Wendorff, J. H.; Goldmann, D.; Tanietz, D.; Stiller, B. *Adv. Mater.* 2000, 12,282.
- (93) Pietsch, U.; Rochon P.; Natansohn, A.; *Adv. Mater.* 2000, 12, 1129.
- (94) Henneberg, O.; Geve, T.; Saphiannikova, M.; Pietsch, U.; Chi, L. F.; Rochon, P.; Natansohn, A. L. *Appl. Phys. Lett.* 2001. 79, 2357.
- (95) Viswanathan, N. K.; Balasubramian, S.; Li, L.; Kumar J.; Tripathy, S. K. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 6064.
- (96) Sumaro, K.; Yamanaka, T.; Fukuda, T.; Matsuda, H.; *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 1878.
- (97) Kumar, J., Li, L.; Jiang, X. L.; Kim, D. -Y.; Lee, T. S.; Tripathy, S. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 2096.
- (98) Gordon, J. P. *Phys. Rev. A* 1973, 8.
- (99) Bian, S.; Williams, J. M.; Kim, D. -Y.; Li, L.; Balasubramanian, S.; Kumar, J.; Tripathy, S. *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 4498.
- (100) Lefin, P.; Fiorini, C.; Nunzi, J. M. *Pure Appl. Opt.* 1998, 7, 71.
- (101) Pedersen, T. G.; Johansen, P. M. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 79, 2470.
- (102) Ramanujam, P. S.; Holme, N. C. R.; Hvilsted, S. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 1329.
- (103) Constantino, C. J. L., Aroca, R. F.; Mendonia, C. R.; Mello, S. V.; Balogh, D. T.; Jr; O. N. O. *Spectrochim. Acta Part. A* 2001, 57, 281.
- (104) Constantino, C. J. L., Aroca, R. F.; Mendonia, C. R.; Mello, S. V.; Balogh, D. T.; Zilio, S. C.; Jr. O. N. O. *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, 65.
- (105) Schmitt, R.; Benecke, S.; Schadt, M.; *Appl. Opt.* 1997, 36, 5078.
- (106) Ramanujam, P. S.; Pedersen, M.; Hvilsted, S. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 3227.
- (107) Leopold, A.; Wolff, J.; Baldus, O.; Huber, M. R.; Beringer, T.; Zilker, S. J. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 833.
- (108) Baldus, O.; Leopold A.; Hagen R.; Beringer T.; Zilker, S. J. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 1344.
- (109) Paterson, J.; Natansohn A.; Rochon, P.; Callender, C.; Robitaille, L. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 3318.
- (110) Rochon, P.; Natansohn, A.; Callender, C. L.; Ronitaille, L. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 3318.
- (111) Li, X. T., Natansohn, A.; Rochon, P. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 3791.
- (112) Blinov, L. M.; Barberi, R.; Cipparrone, G.; Iovane, M.; Checco, A.; Lavarev, V. V.; Palto, S. P. *Liq. Cryst.* 1999, 26, 427.
- (113) Freiberg, S.; Lagugné, F. -L.; Rochon, P.; Natansohn, A. *Macromolecules.* 2003, 36, 2680.
- (114) Rivera, E.; Belletete, M; Natansohn, A.; Durocher, G; *Can. J. Chem.* 2003, 81, 1076.
- (115) Rivera, E.; Carreon-Castro, M.P.; Buendia, I.; Cedillo, G. *Dyes and Pigments* 2006, 68, 217.

AM1	<p><i>AUSTIN MODEL 1</i></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	<p>Cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un grupo mesogénico.</p>
Birrefringencia.	<p>Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.</p>
Cromoforo	<p>Cualquier grupo de átomos que absorba luz, ya sea que produzca o no luz.</p>
Esmético	<p>Fase líquido-cristalina donde los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en dos dimensiones.</p>
Isotropía	<p>Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección de los grupos mesogénicos, ya que estos se encuentran desordenados totalmente.</p>

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.
Rendimiento Cuántico	El ratio de la cantidad de luz emitida por una muestra entre la cantidad de luz absorbida por esta

ABREVIATURAS

AcOEt
THF

Acetato de Etilo
Tetrahidrofurano

DSC	Diferential Scanning Calorimetry
TGA	Termogravimetric Analysis
NaOH	Hidroxido de Sodio
Fe	Hierro
UV-vis	UltraVioleta-visible
D	Grupo donador de electrones
A	Grupo aceptor de electrones
MFA	Microscopia de Fuerza Atomica
T _g	Temperatura de transicion vitrea
S _c	Fase Esméctica
FLC	Ferroelectric Liquid Crystal
S _m A	Esmectica A
N _m	Fase Nematica
N _{re}	Nematica re-entrante.
SRG	Surface Relief Grating
DR1	Disperse Red 1
LB	Langmuir-Blodgett
YAG	Yttrium aluminium garnet
SCLCP	Smectic Liquid Crystal Polymer
M _n	Peso molecular promedio número
POM	Polarized Optical Microscopy
AcOH	Acido Acetico
DMF	Dimetilformamida
NaI	Ioduro de Sodio
KBr	Bromuro de Potasio
FT-IR	Fourier Transformed-InfraRed
¹ H-RMN	Hydrogen-Resonance Magnetic Nuclear
¹³ C-RMN	Carbon-Resonance Magnetic Nuclear
T ₁₀	Temperatura en la que mi polimero pierde 10% de su peso
T _m	Punto de fusión
TsCl	Cloruro de Tosilo
K ₂ CO ₃	Carbonato de Potasio
BF ₄	Tetrafluoroborato
ET ₃ N	Trietilamina
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sodio
TsONa	Tosilato de sodio
AIBN	Azobisisobutyronitril
HCl	Acido Clorhidrico
δ	Desplazamiento
J	Constante de Acoplamiento
