



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
AZOCOMPUESTOS LÍQUIDO-CRISTALINOS, QUE
CONTIENEN DOS UNIDADES DE AZOBENCENO UNIDAS
POR UNA CADENA FLEXIBLE DE OLIGOETILENGLICOL”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA

Q. CAROLINA CAICEDO CANO

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

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y a el Instituto de Investigaciones en Materiales por hacer posible el desarrollo de este proyecto profesional.
 - Al Dr. Ernesto Rivera por su gran interés y asesoría en la realización de este trabajo.
 - A la Dra. Maria del Pilar Carreón Castro por su amable apoyo para los espectros de FT-IR y películas Langmuir.
 - Al Q. Miguel Canseco Martínez por su cordial apoyo para los espectros de UV-vis y DSC.
 - A la Dra. Guillermina Burillo y a el Dr. Emilio Bucio por su apoyo para los espectros de TGA.
 - Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su apoyo para los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C .
 - Al Dr. José Reyes Gasga por su disposición con los análisis de microscopia óptica.
 - Gracias al apoyo otorgado por el proyecto PAPIIT IN 101207 para la realización de esta tesis.
-

DEDICATORIA

A quien me enseña realmente a aprender, valorando lo verdaderamente importante de la vida. A el ser que me hace diferente y me da fortaleza para conseguir los buenos propósitos de la vida; este ser es Dios.

Aprendiendo...

Uno aprende a construir todos sus caminos en el hoy, porque el terreno de mañana es demasiado inseguro para planes... y los futuros tienen una forma de caerse en la mitad, además con el tiempo te das cuenta de que en realidad lo mejor no era el futuro, sino el momento que estabas viviendo justo en ese instante. Y después de un tiempo uno aprende que, si es demasiado, hasta el calor del sol quema. Así que uno planta su propio jardín y decora su propia alma, en lugar de esperar a que alguien le traiga flores por que el tiempo te enseña que la felicidad de uno no depende de nadie solo de ti, y que cada persona que te rodea te hace descubrir lo que eres cada vez un poco más. Y uno aprende que realmente puede aguantar, que uno realmente es fuerte, que uno realmente vale, y uno aprende y aprende... y con cada día uno aprende. Con el tiempo comprendes que sólo quien es capaz de amarte con tus defectos, sin pretender cambiarte, puede brindarte toda la felicidad que deseas. Con el tiempo aprendes que las palabras dichas en un momento de ira pueden seguir lastimando a quien heriste, durante toda la vida. Con el tiempo aprendes que disculpar cualquiera lo hace, pero perdonar es solo de almas grandes. Con el tiempo te das cuenta de que cada experiencia vivida con cada persona es irreplicable. Con el tiempo verás que aunque seas feliz con los que están a tu lado, añorarás terriblemente a los que ayer estaban contigo y ahora se han marchado o simplemente no están. Con el tiempo aprenderás que intentar perdonar o pedir perdón, decir que amas, decir que extrañas, decir que necesitas, decir que quieres ser amigo, ante una tumba, ya no tiene ningún sentido. Desafortunadamente, solo con el tiempo...

Aprovecho estas palabras de José Luis Borges para compartirlas a aquellas personas que han hecho de mi vida una maravilla.

A mi familia y especialmente a mi abuela por impulsarme con su confianza a conseguir mis sueños y ser siempre la motivación, a quienes agradezco

todos los valores inculcados, especialmente el amor, la responsabilidad y la humildad que han sido la base sólida de mi superación personal. Gracias a mis padres y hermanitos: 4 seres divinos que sentí más cerca dentro de mí cuando más lejos me encontraba de ellos.

A mis amigas del alma: Angelita y Yenny por su incondicionalidad y cariño, quienes han hecho en este segundo capítulo de vivencia académica y personal una bacanísima aventura...

A el GRUPAZO por su compañerismo y grandiosa calidez humana brindada que hicieron este proyecto muy divertido.

A el Dr. Ernesto Rivera por la oportunidad brindada y compartir su conocimientos que me motivaron a seguir adelante.

A mis amigos mexicanos: Lily, Gris, Luis, don Alfredo, Barbie y Karla por su apoyo y alegría manifestada, haciendo más sencilla y amena mi estancia en este precioso país.

A un gran amigo de espíritu guerrero, con el que emprendí este recorrido de forma paralela: Fabi.

A mis súper amigos que llevan otra parte de mí: Anita, Papeto, Dianis, Nanda, Matu, Yami y Sandro... la compañía más grata y oportuna.

A todos los que se me escapan, y de una u otra forma contribuyeron al desarrollo de este proyecto, mis más sinceros agradecimientos y excusas.

**“El éxito se da en la medida
que reconocemos nuestra
condición de humanos”.**

ABREVIATURAS

DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
UV-vis	Ultravioleta-visible
D	Grupo donador de electrones
A	Grupo aceptor de electrones
Tg	Temperatura de transición vítrea
Sc	Fase esméctica
FLC	Cristal líquido ferroeléctrico
SmA	Esméctica A
Nm	Fase nemática
SRG	Relieve grabado de superficie (Surface Relief Grating)
DR-1	Rojo disperso-1 (Disperse Red-1)
POM	Microscopia óptica polarizada
Mn	Peso molecular número promedio
T₁₀	Temperatura a la que el compuesto pierde 10% de su peso
T_m	Punto de fusión
AcOH	Acido acético
DMF	N, N-Dimetilformamida
NaI	Ioduro de sodio
KBr	Bromuro de potasio
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
AcOEt	Acetato de etilo
THF	Tetrahidrofurano
NaOH	Hidróxido de sodio
HCl	Acido clorhídrico
TsCl	Cloruro de p-toluensulfonilo
K₂CO₃	Carbonato de potasio
BF₄	Tetrafluoroborato
TsONa	Tosilato de sodio
Na₂CO₃	Carbonato de sodio
2EG-Ts₂	2,2'-oxibis(etano-2,1-diil) bis(4-metilbencenosulfonato)
3EG-Ts₂	2,2'-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(etano-2,1-diil) bis(4-metilbencenosulfonato)
4EG-Ts₂	2,2'-(2,2'-oxibis(etano-2,1-diil)bis(oxi))bis(etano-2,1-diil) bis(4-metilbencenosulfonato)
6EG-Ts₂	3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano-1,17-diil bis(4-metilbencenosulfonato)
2EG-I₂	1-iodo-2-(2-iodoetoxi)etano
3EG-I₂	1,2-bis(2-iodoetoxi)etano
4EG-I₂	1-iodo-2-(2-(2-(2-iodoetoxi)etoxi)etoxi)etano

6EG-I₂	1-iodo-3,6,9,12,15-pentaoxaoctadecano
2EG-(N-Metilanilina)₂	N,N'-(2,2'-oxibis(etano-2,1-diil))bis(N-metilanilina)
3EG-(N-Metilanilina)₂	N,N'-(2,2'-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(etano-2,1-diil))bis(N-metilanilina)
4EG-(N-Metilanilina)₂	N,N'-(2,2'-(2,2'-oxibis(etano-2,1-diil)bis(oxi))bis(etano-2,1-diil))bis(N-metilanilina)
6EG-(N-Metilanilina)₂	N1,N17-dimetil-N1,N17-difenil-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano-1,17-diamino (E)-N,N'-(2,2'-oxibis(etano-2,1-diil))bis(N-metil-4-((E)-(4-nitrofenil)diacenil)anilina)
DIRED-PEG-2	(E)-N,N'-(2,2'-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(etano-2,1-diil))bis(N-metil-4-((E)-(4-nitrofenil)diacenil)anilina)
DIRED-PEG-3	(E)-N,N'-(2,2'-(2,2'-oxibis(etano-2,1-diil)bis(oxi))bis(etano-2,1-diil))bis(N-metil-4-((E)-(4-nitrofenil)diacenil)anilina)
DIRED-PEG-4	(E)-N,N'-(2,2'-(2,2'-oxibis(etano-2,1-diil)bis(oxi))bis(etano-2,1-diil))bis(N-metil-4-((E)-(4-nitrofenil)diacenil)anilina)
DIRED-PEG-6	N1,N17-dimetil-N1,N17-bis(4-((E)-(4-nitrofenil)diacenil)fenil)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano-1,17-diamino
¹H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
¹³C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
Δ	Desplazamiento
J	Constante de Acoplamiento

ÍNDICE

I.- INTRODUCCIÓN	1
II.- ANTECEDENTES	4
2.1 Los Cristales Líquidos	4
2.2 Los azopolímeros	7
2.2.1 Movimientos fotoinducidos	8
2.2.2 Síntesis de azopolímeros	14
2.3 Sistemas azobenceno-polietilenglicol	15
2.3.1 Azocompuestos de la serie RED-PEGM	15
2.3.2 Azocompuestos de la serie RED-PEG	18
2.3.3 Polímeros injertados AC-g-PE-RED-PEG-n	23
2.4 Películas Langmuir	27
III.- OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo General	32
3.2 Objetivos Específicos	32
VI.- PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 Condiciones Generales	33
4.2 Síntesis de los azocompuestos DIREN-PEG-n	34
4.3 Elaboración de películas Langmuir con los azocompuestos DIREN-PEG-n	48
V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5.1 Modelado molecular de los azocompuestos DIREN-PEG-n	49
5.2 Síntesis de los compuestos DIREN-PEG-n	52
5.3 Caracterización de los intermediarios y los azocompuestos DIREN-PEG-n	53
5.4 Propiedades térmicas y morfología de los azocompuestos DIREN-PEG-n	72
5.5 Propiedades ópticas de los azocompuestos DIREN-PEG-n	76
5.6 Elaboración de películas Langmuir con los azocompuestos DIREN-PEG-n	79

VI.- CONCLUSIONES	84
VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
VIII.- GLOSARIO	89

I.- INTRODUCCIÓN

Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, de los cuales los de la serie **pnMAN** son los más prometedores, desde el punto de vista de aplicaciones ópticas y fotónicas. Dicha serie fue desarrollada por el grupo de Natansohn en Canadá, y hasta la fecha se siguen diseñando azopolímeros y cristales líquidos a base de azobenceno inspirándose en esta serie.

En nuestro grupo de investigación surgió la idea de estudiar varias series de azocompuestos líquido-cristalinos y azopolímeros con segmentos de oligoetilenglicol en su estructura (Figura 1.1). Así se desarrolló la serie de colorantes **RED-PEGM-n** en los cuales se estudió el fenómeno de agregación y formación de complejos de transferencia de carga. Se observó que con segmentos de oligoetilenglicol cortos los azobencenos formaban agregados H paralelos, mientras que con segmentos largos formaban agregados H antiparalelos. Por otro lado, se determinó mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ 2D NOESY que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol esta se enrollaba alrededor de la unidad de azobenceno formando complejos de transferencia de carga, mientras que con azobencenos de cadena corta este fenómeno no se observaba. Se sintetizó también una nueva serie de colorantes azoicos con un grupo OH terminal (**RED-PEG**), los cuales se injertaron en una matriz de polietileno para dar la serie de azopolímeros injertados **AC-g-PE-RED-PEG-n** y una serie análoga a la serie **pnMAN** pero con segmentos de oligoetilenglicol a la que denominamos **pnPEGMAN**. Las estructuras de todos los azocompuestos y azopolímeros mencionados, se muestran en la Figura 1.1.

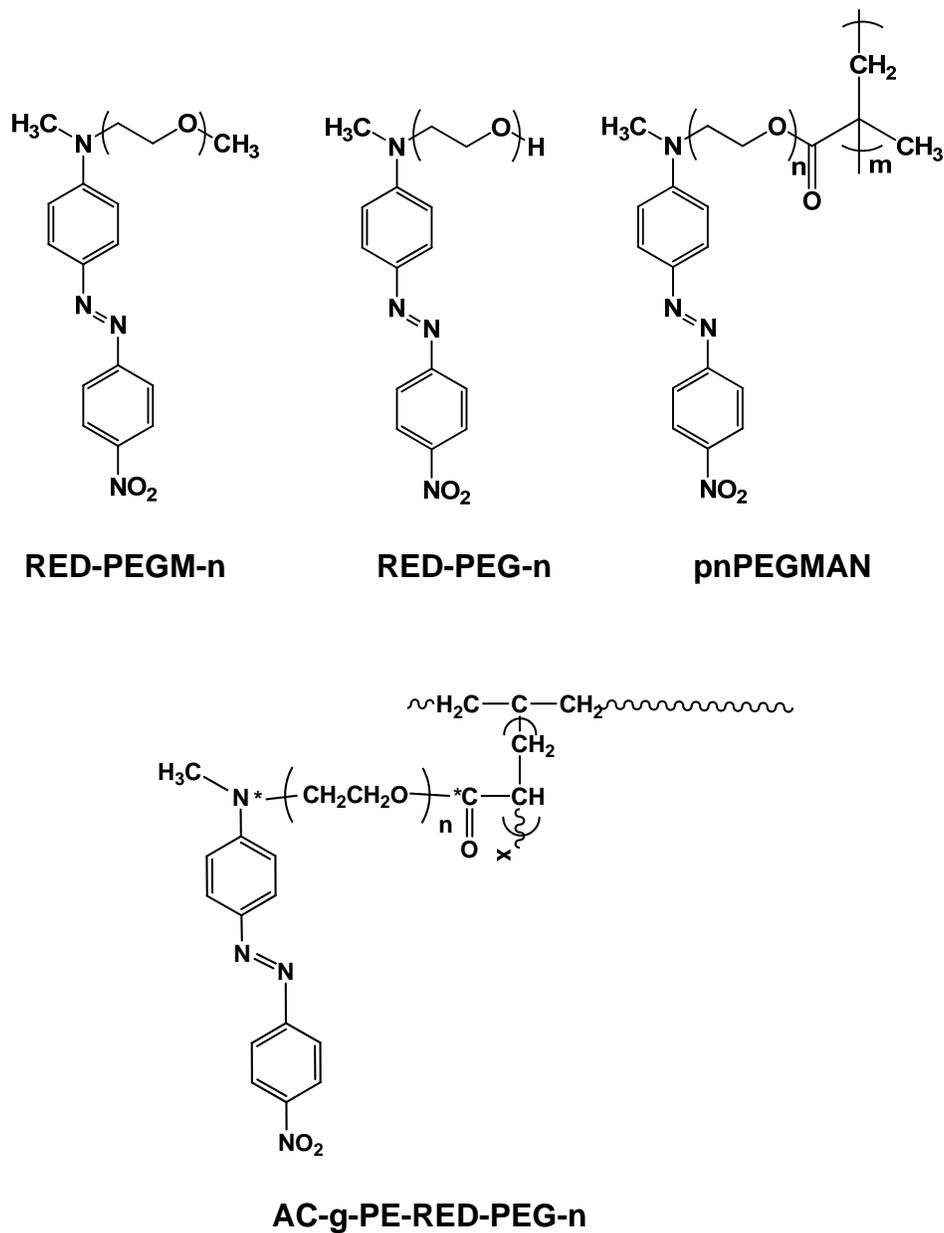


Figura 1.1 Estructuras de todas las familias de azocompuestos y azopolímeros previamente sintetizadas por nuestro grupo de investigación.

En el caso de los polímeros injertados **AC-g-PE-RED-PEG-n** se observó que con espaciadores de di y hexaetilenglicol los azobencenos formaban agregados H y daban películas solvatocrómicas al contacto con la humedad, mientras que con

espaciadores de tri y tetraetilenglicol esto no sucedía. Dado lo anterior, se ve claramente que la longitud del segmento de oligoetilenglicol juega un papel esencialmente importante en las propiedades ópticas de estos compuestos.

Se continuó con el diseño y caracterización de nuevos sistemas azobenceno-oligoetilenglicol, en el presente trabajo de tesis reportamos la síntesis y caracterización de una nueva serie de azocompuestos líquido-cristalinos, que contienen dos unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas, unidas por un espaciador flexible bien definido de oligoetilenglicol. La estructura de estos compuestos se muestra en la Figura 1.2 y se nombró serie **DIRED-PEG-n**.

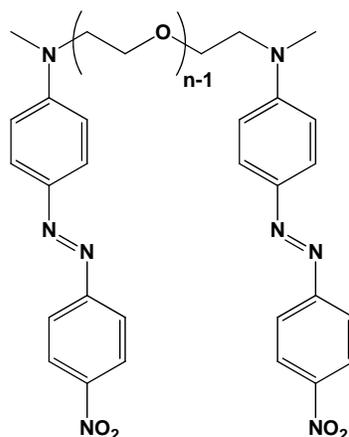


Figura 1.2 Estructura de los azocompuestos líquido-cristalinos **DIRED-PEG-n**, donde $n = 2, 3, 4$ y 6 .

II.- ANTECEDENTES

2.1 Los Cristales Líquidos.

Generalmente la materia presenta (a presión y temperaturas ordinarias) tres estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso. Sin embargo, en 1888, un botánico austriaco, F. Reinitzer, descubrió que en la naturaleza existe un cuarto estado de la materia, que presenta un grado molecular de ordenamiento mayor que los líquidos y menor al de los cristales; a los compuestos que presentan estas características se les denominó cristales-líquidos.¹ Posteriormente, el físico alemán, O. Lehmann demostró que los cristales-líquidos poseen una propiedad típica de los sólidos cristalinos llamada birrefringencia (doble refracción), a pesar de conservar la imagen típica de cualquier líquido, es decir, fluyen, forman gotas, se derraman, etc. Todo esto indujo a denominarlos también como líquidos anisotrópicos.^{1,2} Cabe distinguir la fase cristalina de la fluida porque en esta última no existen simetrías, es decir, sus propiedades físicas no dependen de la posición ni de la orientación de las moléculas. Los cristales líquidos (CL), solo mantienen su doble naturaleza sólida-líquida en un determinado intervalo de temperaturas y presiones (Figura 2.1). A temperaturas suficientemente altas o presiones bastante bajas el orden de la orientación da paso a las rotaciones moleculares aleatorias, con lo que el cristal líquido se convierte en un líquido normal. Cuando la temperatura es suficientemente baja o la presión suficientemente alta, las moléculas ya no se pueden desplazar entre sí con facilidad y el cristal líquido pasa a ser un sólido normal.



Figura 2.1 Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura.

En algunas ocasiones es posible manipular las propiedades ópticas de un cristal-líquido, sometiéndolo a un campo magnético o eléctrico, el cual cambia la orientación de sus moléculas.^{1,3} Así pues, cuando se aplica un campo eléctrico pequeño, algunos cristales líquidos pasan de translucidos a opacos, o adquieren la capacidad de desviar la luz polarizada, este es el tipo de CL que se utilizan en las pantallas de algunos dispositivos digitales, dichas pantallas a base de cristal líquido son las más nítidas, El potencial necesario para esta reordenación es muy pequeño por lo que el consumo energético es muy bajo comparado con el de los diodos electroluminiscentes.⁴

Los CL se clasifican en termotrópicos, cuando se desordenan por medio de calor o liotrópicos, cuando el orden se interrumpe por la acción de disolventes como el agua. Un material líquido-cristalino presenta grupos rígidos conocidos como mesógenos y segmentos flexibles, se dice que estos materiales presentan mesomorfismo.⁵ La temperatura a la que el material pasa del estado sólido a la mesofase se conoce como temperatura de fusión, mientras que la temperatura a la que la mesofase cambia a un fluido isotrópico se conoce como temperatura de clarificado y es la temperatura a la que el fluido opaco se torna transparente. Las mesofases de los cristales líquidos termotrópicos (estables en un intervalo de temperatura) se dividen a su vez en dos clases: calamíticas (Figura 2.2 a) cuando tienen forma cilíndrica alargada, mientras que las que tienen forma de plaquetas o de disco se conocen como discóticas (Figura 2.2 b).

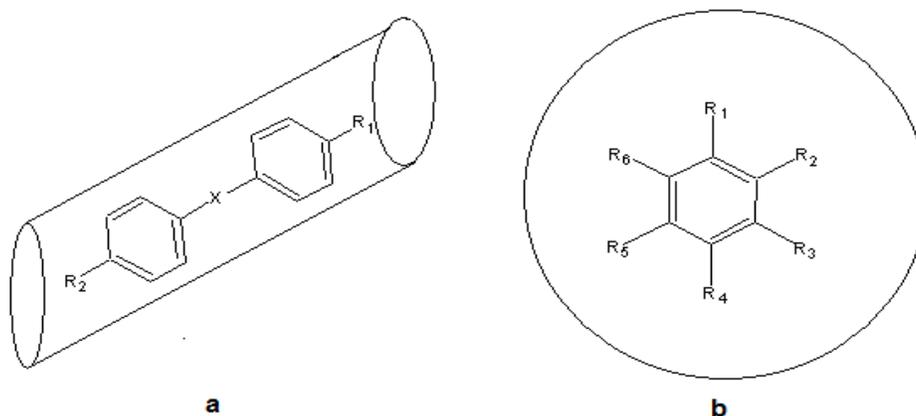


Figura 2.2 a) Estructura de una molécula CL calamítica. b) Estructura de una molécula CL discótica.

En las Figuras 2.2a y 2.2b se muestran los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 , los cuales corresponden a cadenas alifáticas, pudiendo ser iguales o diferentes entre sí, y en la Figura 2.2a, X corresponde a un grupo funcional orgánico que actúa como conector entre los dos anillos bencénicos.^{1,6}

Los cristales líquidos liotrópicos están formados por un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico; estas moléculas anfílicas, forman estructuras ordenadas tanto con solventes polares como con los no polares.⁷

La fase nemática tiene la estructura más simple de todas las mesofases, es muy fluida y es la más desordenada (Figura 2.3). Las moléculas tienen un eje principal y todas están ordenadas en la misma dirección pero sin correlación posicional. A esta fase se pueden agregar las moléculas con estructura calamítica. Estas moléculas presentan muchas líneas oscuras, parecidas a hilos, cuando son observadas en un microscopio de luz polarizada.⁸

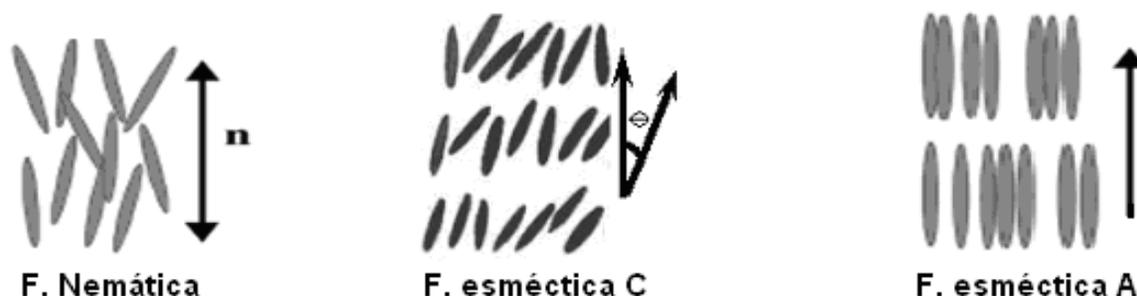


Figura 2.3 Mesofases de los cristales líquidos.

Existen otras dos fases formadas por los cristales líquidos más ordenadas que la nemática y se caracterizan por correlaciones posicionales entre las moléculas, Además de que en la dirección del eje principal, se forman láminas o capas con cierto orden, si trazamos un vector perpendicular a las láminas formadas por las moléculas, éste resulta ser paralelo al eje principal, la fase se denomina esméctica A, pero si el eje molecular presenta un pequeño ángulo respecto al mismo vector se denomina esméctica C.⁹

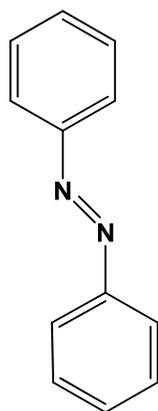
A continuación se presenta la Tabla 2.1, donde se resumen el estado, o grado, de orden posicional y orientacional de las diferentes mesofases:

Tabla 2.1 Cuadro sinóptico según el grado de orden en las mesofases.

Mesofases	Orden Posicional	Orden Orientacional
Isótropa	Ninguno	No
Nemática	Unidimensional	Si
Esméctica	Bidimensional	Si
Discótica	Bidimensional	Si
Sólido-Cristalina	Tridimensional	Si

2.2 Los azopolímeros.

Los polímeros que contienen grupos azobenceno en su estructura (ver Figura 2.4) han sido útiles para el almacenamiento óptico reversible. Al utilizar luz lineal polarizada, la información puede ser escrita, leída, borrada y sobre-escrita, por medio de birrefringencia (doble refracción) y dicroísmo, fenómenos que son medibles.^{10, 11} Cabe resaltar que contar con un compuesto líquido-cristalino no es condición necesaria para alcanzar propiedades apropiadas para el almacenamiento óptico. En realidad, los azopolímeros líquido-cristalinos tienen bajas temperaturas de transición vítrea, de manera que disminuye la estabilidad de almacenamiento a temperatura ambiente. Esto ha sido estudiado en procedimientos similares para estado vítreo y en el estado líquido-cristalino para una serie de copolímeros que contienen grupos azobenceno.¹²



Formula Molecular	=	$C_{12}H_{10}N_2$
Peso Molecular	=	182.22 g/mol
Composición Porcentual	=	C(79.10%), H(5.53%) N(15.37%)
Refractividad Molar	=	$58.85 \pm 0.5 \text{ cm}^3$
Volumen Molar	=	$178.1 \pm 7.0 \text{ cm}^3$
Índice de Refracción	=	1.574 ± 0.05
Tensión Superficial	=	$39.8 \pm 7.0 \text{ dinas/cm}$
Densidad	=	$1.02 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$
Polarizabilidad	=	$23,33 \pm 0.5 \text{ E-}24 \text{ cm}^3$
Punto de Fusión	=	68°C
Punto de Ebullición	=	293°C
Presión de Vapor	=	1mmHg a 104°C

Figura 2.4 Resumen de propiedades físicas y químicas del azobenceno.¹³

2.2.1 Movimientos fotoinducidos.

El azobenceno al ser irradiado con luz lineal polarizada presenta el fenómeno conocido como fotoisomerización *trans-cis*. 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 enlazados afectan su entorno si están disueltos en una matriz de polímero. Los polímeros que contienen unidades de azobenceno o azopolímeros, presentan tres movimientos fotoinducidos, que se explican a continuación.¹⁴

El primero movimiento es la fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno, el cual puede ser considerado como un material fotocromico, es decir; que cambia de color al ser irradiado con luz, ya que presenta dos isómeros *trans* y *cis* (Figura 2.5) estos absorben a diferentes longitudes de onda y las longitudes de onda máximas de absorción (λ_{max}) dependen de los sustituyentes (D = electro-donador, A = electro-aceptor) presentes en éstos. El espectro de absorción del azobenceno no sustituido presenta una banda de absorción a $\lambda = 350 \text{ nm}$, debida a la transición $\pi-\pi^*$ que es más intensa para el isómero *trans*, seguida de una banda de absorción $n-\pi^*$ a $\lambda = 440 \text{ nm}$, que es más intensa para el isómero *cis* (Figura 2.6).

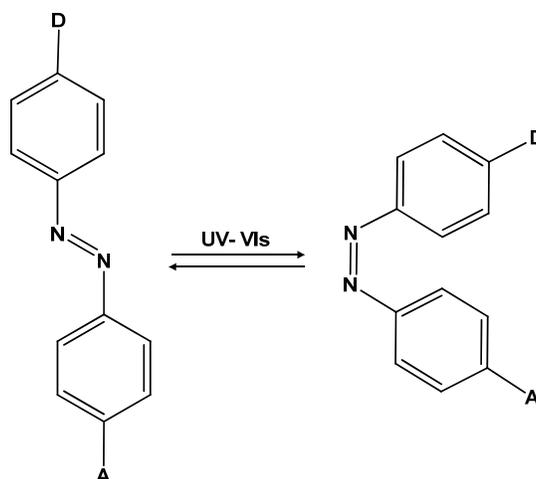


Figura 2.5 Estructura de los dos isómeros del azobenceno (*trans* y *cis*).¹⁵

En teoría, es posible utilizar luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *cis-trans*, pero en la práctica esto no es posible, ya que el cambio en el color no es notable debido a la baja absorptividad del isómero *cis*. Otra razón es la inestabilidad de dicho isómero, el cual sólo puede conservarse en la oscuridad por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans*, térmicamente (Figura 2.7).

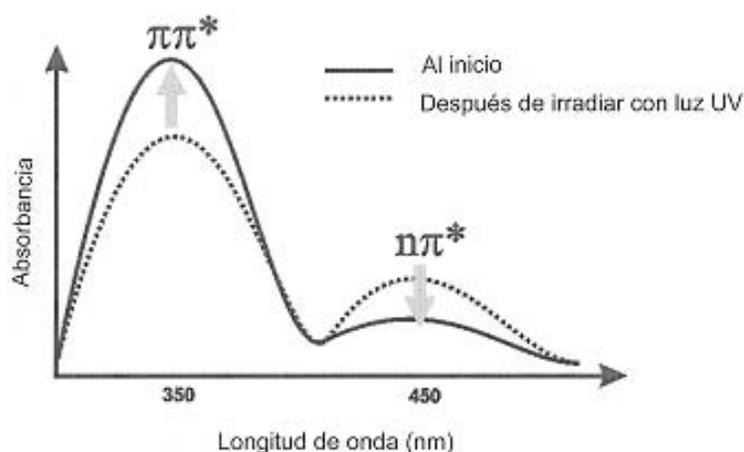


Figura 2.6 Espectro UV-vis para isomerización *trans-cis* del azobenceno.

Otro punto importante es la velocidad de fotoisomerización, que para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas). Con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromáticos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo como sean iluminados con luz lineal polarizada en el rango del UV-vis y la velocidad de fotoisomerización es muy rápida, del orden de los picosegundos.

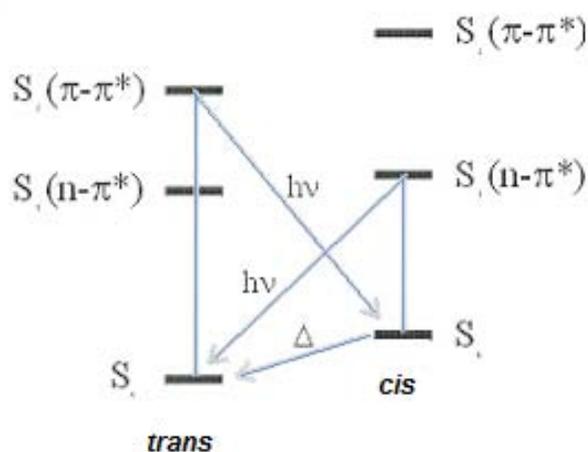


Figura 2.7 Diagramas de energía para isomerización *trans-cis* del azobenceno.

Rau clasificó los azobencenos según su comportamiento fotoquímico. El azobenceno no sustituido es considerado como una molécula fotocromática por que tiene dos posibles isómeros que exhiben dos bandas provocadas por las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. El azobenceno sustituido con grupos donadores y aceptores de electrones pertenecen a la tercera clasificación conocida como “pseudostilbenos” donde las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ son invertidas en la escala de energía (relativa a la clase de azobenceno) y prácticamente se superponen. La incorporación física o química de la clase de azobencenos “pseudostilbenos” en un polímero proporciona la formación de materiales versátiles con aplicaciones opto-fotónicas.¹⁶

El segundo movimiento corresponde al fotoalineamiento y se presenta a nivel de microdominios, prácticamente a escala nanométrica. Este tipo de movimiento requiere que el cromóforo esté unido a una matriz de polímero o que sea parte de una estructura firmemente ordenada, líquido-cristalina, Langmuir o películas tipo monocapa. También requiere que la matriz tenga algún grado de orden intrínseco, el cual puede ser líquido-cristalino o semi-cristalino. Cuando una película de azopolímero se irradia con luz lineal polarizada los cromóforos azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* de forma continua, y al mismo tiempo cambian paulatinamente su posición, pero cuando estos caen perpendiculares al eje de polarización de la luz se vuelven inertes, por lo que dejan de moverse. De esta manera alcanzan un estado estacionario donde todos los cromóforos azobenceno quedan orientados o fotoalineados de manera perpendicular al eje de polarización de la luz (Figura 2.8).¹⁴

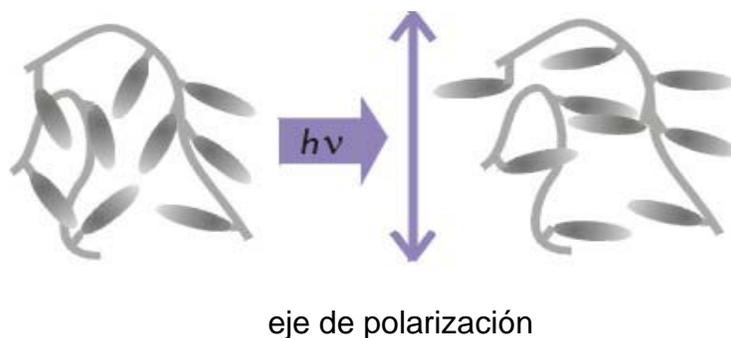


Figura 2.8 Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno.

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicróismo 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 direcciones) formados presentan una apariencia similar a una estrella. 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 del eje de polarización de la luz circular polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.¹⁴

El tercer movimiento fotoinducido involucra el desplazamiento de cantidades masivas de material polimérico, lo cual ocurre a una escala mucho mayor y puede denominarse un movimiento macroscópico. También se requiere que el cromóforo esté incorporado 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 los patrones de isomerización asimétricos, o por el campo eléctrico de la luz; todo depende desde que nivel se observa 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 del orden de micrones cúbicos, lo que da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos (Figura 2.9).^{14, 17}

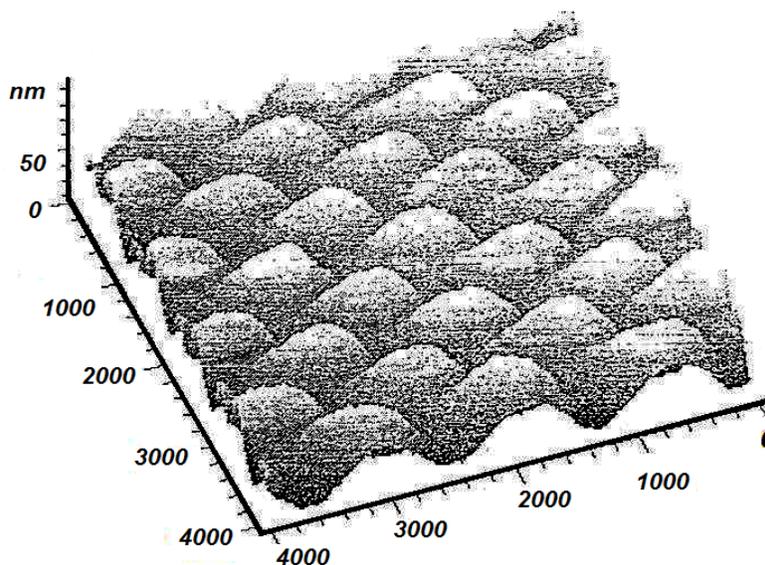


Figura 2.9 Relieve grabado de superficie.¹⁷

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

Los estudios de relieves fotoinducidos están a la vanguardia a nivel mundial, por un lado porque el mecanismo de formación y control no está del todo esclarecido, y por otro por las múltiples aplicaciones posibles. En colaboración, Pietsch y Natansohn emplearon la técnica SAXs (small angle X-rays scattering) para monitorear la desaparición de los relieves grabados en una superficie sujetando una muestra de azopolímero a un barrido de temperatura. Sorprendentemente, se encontró que cuando la luz se usa *in situ* junto con calor, el relieve grabado de superficie comienza a desaparecer, lo cuál se confirmó por microscopía de fuerza atómica (MFA). En consecuencia, un grabado de densidad de volumen o grabado enterrado se forma por debajo de la superficie donde el relieve grabado de superficie estaba presente. El grabado de densidad tiene una eficiencia de difracción similar, pero no es visible por análisis de superficie. Esto significa que por debajo de la superficie de la película de polímero, una fase densa se forma y alterna con una fase menos densa. Esta periodicidad de la estructura enterrada es idéntica a la periodicidad de la deformación de superficie inducida por luz. Es interesante señalar que dicho grabado de densidad puede ser obtenido en una película de polímero de rojo disperso pero no se forma en una película similar de polímero sin la sustitución donador-aceptor en el grupo azobenceno. La explicación sugerida para este fenómeno es la formación de una fase líquido-cristalina (la fase densa) donde los picos de la superficie rugosa existieron antes de calentar. La Figura 2.10 ilustra esquemáticamente la formación de un grabado de densidad enterrado.^{14, 17}

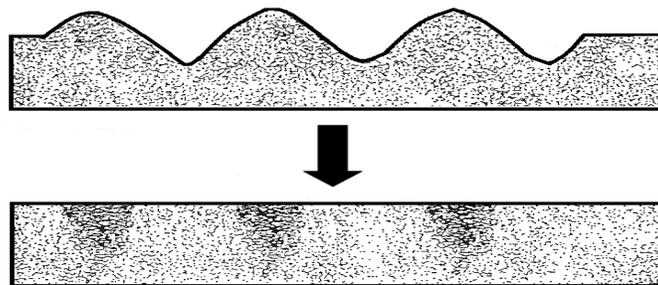


Figura 2.10 Formación de un grabado de densidad enterrado.

2.2.2 Síntesis de azopolímeros.

Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, algunos de ellos con el grupo azobenceno formando parte de la cadena principal y otros teniéndolo como grupo pendiente. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento.^{18, 19}

La cadena principal flexible más utilizada es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento dipolar (μ) que poseen grupos donador-aceptor, de las cuales la más utilizada es la amino-nitro sustituida, cuyo momento dipolar es aproximadamente $\mu = 9.02$ D calculado por el método semi-empírico PM3. El primer polímero sintetizado de este tipo incluía unidades de rojo disperso-1 (Figura 2.11) por ser éste un compuesto comercial.

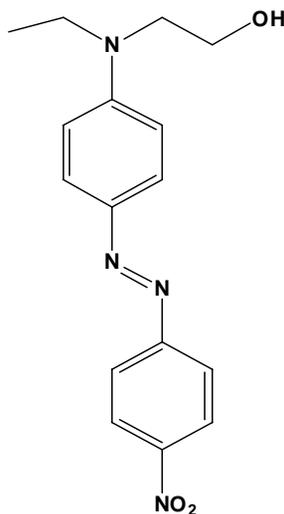


Figura 2.11 Estructura del Rojo Disperso-1.

Posteriormente, se encontró que al remplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. Así se desarrolló la serie de polímeros **pnMAN**, cuya estructura

general se muestra en la Figura 2.12. Donde **p** significa polímero, **n** indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, **M** significa metacrilato y **AN** se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituido.²⁰

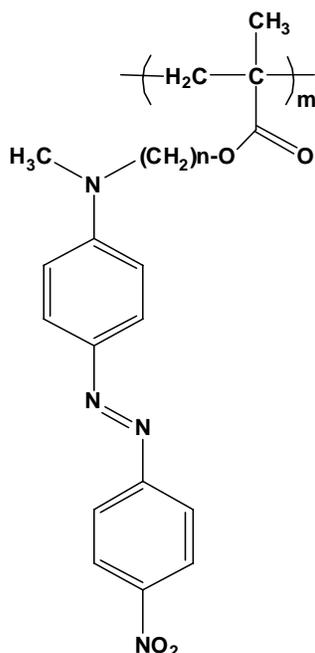


Figura 2.12 Estructura de la serie **pnMAN**.

2.3 Sistemas azobenceno-polietilenglicol.

2.3.1 Azocompuestos de la serie RED-PEGM.

Los azocompuestos de la serie **RED-PEGM** se prepararon a partir de la N-metilaniлина, de acuerdo a la secuencia sintética mostrada en la Figura 2.13. Se hizo reaccionar polietilenglicol-metil-éter (con $M_w \cong 350$ g/mol y valores de n de 2 a 11) en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosionato correspondiente PEGM-Ts (**1**). Este compuesto se trató con NaI para dar al agente alquilante PEGM-I (**2**) con rendimiento total de 76%. Posteriormente, **2** se hizo reaccionar con N-metilaniлина en presencia de Na_2CO_3 para dar la N-PEGM-N-metilaniлина (**3**) con 60% de rendimiento. Una comparación del espectro $^1\text{H-RMN}$ PEGM utilizado como material prima con el del compuesto **3** mostró que ambos compuestos

poseen el mismo número de metilenos promedio. Finalmente, **3** se acopló con una sal de tetrafluoroborato p-nitrobenzodiazonio a 0°C, para lo que se utilizó ácido acético 50% como disolvente para dar el colorante **RED-PEGM (4)** con 90% de rendimiento. **4** contiene una distribución de productos que tienen diferente número de unidades de etilenglicol (de 2 a 11). El producto **RED-PEGM** crudo se purificó, primero por cromatografía en columna donde se utilizó una mezcla MeOH/CHCl₃ 9:1 como eluente. El espectro ¹H-RMN mostró que **4** era una mezcla de isómeros *orto* y *para*, para cada valor de n de la distribución. Esto también se confirmó por cromatografía en capa fina (CCF). Dado que no fue posible de obtener la distribución completa de productos (n = 2 a 11), se decidió aislar un solo producto que contenía 8 unidades de etilenglicol en la cadena PEGM para este estudio. En un primer paso los diferentes productos de la distribución se separaron por cromatografía en columna, usando una mezcla hexano/acetona 1:1 como eluente. En un segundo paso el isómero *para* de **RED-PEGM** con n = 8 (**RED-PEGM-8**) se aisló por cromatografía por columna eluyendo con una mezcla hexano/acetona 1:4.

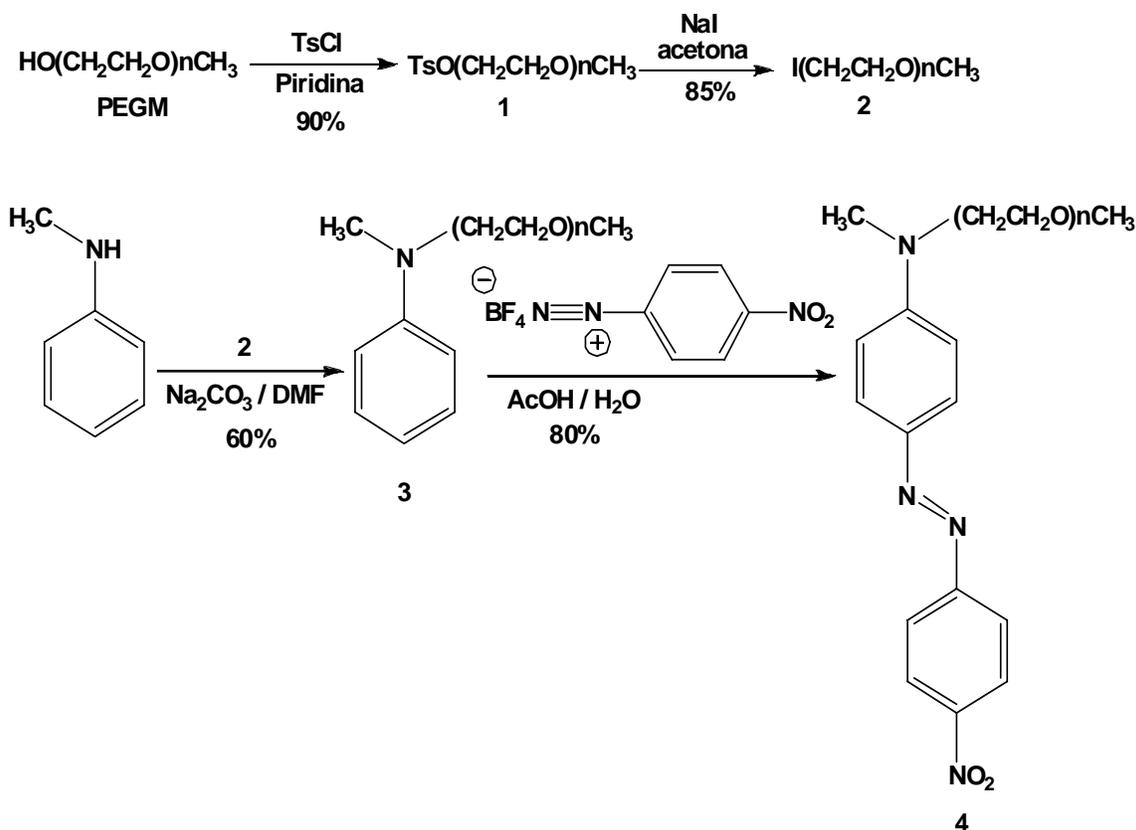


Figura 2.13 Síntesis de los azo-compuestos **RED-PEGM**.²¹

RED-PEGM-8 se caracterizó mediante espectroscopia de ^1H y ^{13}C -RMN y su pureza se confirmó por análisis elemental. Este colorante es totalmente soluble en cloroformo, acetona, acetato de etilo, metanol y medianamente soluble en agua.¹⁸ Es bien sabido que el grupo azobenceno es hidrofóbico mientras que la cadena PEGM es hidrofílica. El momento dipolar de **RED-PEM-8** en el estado fundamental calculado por el método semi-empírico AM1 es muy alto (9.63 D), debido a la presencia de grupos donador-aceptor en las posiciones para del cromóforo azobenceno.

Este compuesto mostró una buena estabilidad térmica con una $T_{10} = 268$ °C, su estabilidad térmica es menor que la del **DR1** ($T_{10} = 273$ °C) y más alta que la obtenida para el oligoetilenglicol-metil-éter usado en la síntesis ($T_{10} = 179$ °C). Además, este compuesto muestra una degradación rápida alrededor de 300 °C alcanzando un 90% en pérdida de peso a 500 °C. Por otro lado, **RED-PEGM-8** mostró una temperatura de transición vítrea (T_g) a -10°C, temperatura de cristalización (T_c) a 10°C y un punto de fusión (T_m) a 45 °C como era de esperarse, **RED-PEGM-8** mostró un comportamiento típico de una estructura líquido-cristalina media.

El espectro de absorción **RED-PEGM-8** se registró en cloroformo a varias concentraciones, las cuales se muestran en la Figura 2.14. El compuesto **RED-PEGM-8** mostró una banda de absorción a $\lambda = 477$ nm. Cuando este compuesto se disolvió en THF, mostró la misma banda de absorción a la misma longitud de onda. No se observaron cambios espectrales al aumentar la concentración del cromóforo en cloroformo, ya que este disolvente solubiliza bien a este colorante.

Los espectros de absorción de **RED-PEGM-8** en agua a varias concentraciones se muestran en la Figura 2.14. A concentraciones diluidas, este colorante muestra una banda de absorción $\lambda = 500$ nm, la cual está desplazada 23 nm, hacia el rojo con respecto a la que se midió en cloroformo. Al aumentar la concentración del cromóforo se observó la aparición de una banda adicional a $\lambda = 415$ nm, debida a la formación de agregados H.²²

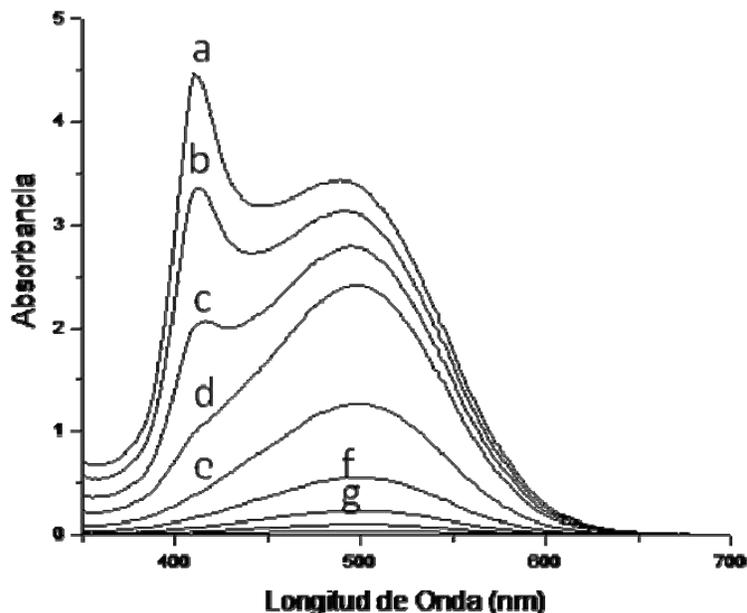


Figura 2.14 Espectros de absorción de **RED-PEGM-8** en agua a diferentes concentraciones del cromóforo (de arriba hacia abajo): a) 3.12×10^{-4} M, b) 2.5×10^{-4} M, c) 1.25×10^{-4} M, d) 1×10^{-4} M, e) 7.5×10^{-5} M, f) 3.75×10^{-5} M, g) 1.87×10^{-5} M, h) 9.3×10^{-6} M, i) 4.6×10^{-6} M.

El espectro de absorción de **RED-PEGM-8** en película obtenida por casting a partir de una solución en cloroformo muestra una banda de absorción a $\lambda_{\max} = 500$ nm, precedida por otra banda a $\lambda = 420$ nm, la cual se debe a la formación de agregados H de este compuesto en estado sólido. Además, se observa una cola de absorción en la región del rojo debida a la presencia de trazas de agregados J para este compuesto. Este colorante no mostró fluorescencia alguna.²³

2.3.2 Azocompuestos de la serie RED-PEG.

Síntesis y caracterización de los colorantes azoicos RED-PEG.

Los colorantes azoicos **RED-PEG-n** se sintetizaron a partir de la N-metilnilina, usando el mismo método que se empleó para la síntesis de **RED-PEGM-8**, pero en este caso se emplearon diferentes oligoetilenglicoles no metilados como materias primas. La síntesis de los colorantes **RED-PEG-n** se ilustra en la Figura 2.15.

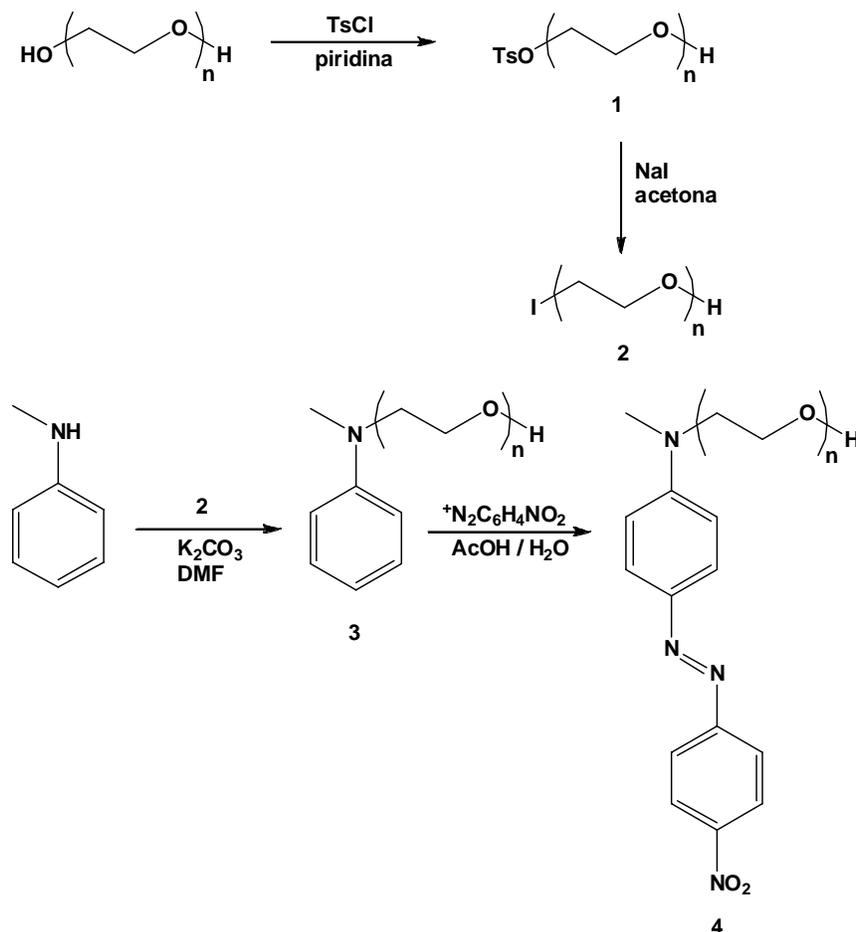


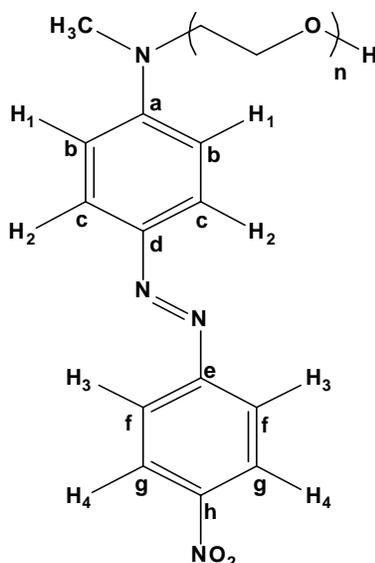
Figura 2.15 Síntesis de los colorantes RED-PEG-*n*.²⁴

En general, se hizo reaccionar oligoetilenglicol con la longitud de cadena apropiada ($n = 2, 3, 4$ y 6) en presencia de cloruro de tosilo y piridina como solvente para dar el tosilato correspondiente **1**. Este compuesto se trató con NaI en acetona para dar el yoduro de alquilo **2**. Posteriormente, la N-metilanilina se alquilo en presencia de **2**, K₂CO₃ como base y DMF como disolvente para dar el amino-alcohol correspondiente **3**. Finalmente, este compuesto se acopló en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzodiazonio para dar el colorante azoico deseado **4**.

Los colorantes obtenidos con diferentes valores de n: **RED-PEG-2** (n = 2), **RED-PEG-3** (n = 3), **RED-PEG-4** (n = 4), **RED-PEG-6** (n = 6) se caracterizaron por espectroscopia FTIR, ^1H y ^{13}C -RMN. En general, los espectros FTIR de los colorantes fueron muy similares y mostraron distintas bandas a 3459 cm^{-1} (OH), 2923 cm^{-1} (CH_2 y CH_3 grupos), 1602 cm^{-1} (N- CH_3), 1513 cm^{-1} (NO_2). Además, se observaron 5 bandas adicionales a 1465 cm^{-1} (C=C aromático), 1430 cm^{-1} (N=N), 1100 cm^{-1} (OCH_2) y $958, 822\text{ cm}^{-1}$ (C-H aromático, fuera de plano).²³

Los espectros ^1H -RMN de los colorantes **RED-PEG** fueron muy similares, por ejemplo **RED-PEG-3** (Esquema 2.2) mostró 4 dobletes en la región aromática a $\delta = 8.33, 7.94, 7.91$ y 6.81 ppm, que corresponden a los protones $\text{H}^4, \text{H}^3, \text{H}^2$ y H^1 , respectivamente. Además, se observó un multiplete a $\delta = 3.72$ ppm, debido a todos los OCH_2 presentes en la molécula, así como dos singuletes a $\delta = 3.59$ y 3.16 ppm, debidos a los grupos NCH_2 y $\text{CH}_3\text{-N}$. Por otro lado, se observó una señal a $\delta = 2.3$ ppm, debida al grupo OH.

Los espectros ^{13}C -RMN de los colorantes **RED-PEG-n** fueron muy similares con ligeras diferencias en la región alifática. Por ejemplo, el ^{13}C -RMN de **RED-PEG-3** (ver esquema 2.2) mostró 8 señales entre $\delta = 156.77$ y 111.51 ppm, debido a los 8 tipos de carbonos aromáticos presentes en la molécula, además de 4 señales a $\delta = 72.46, 70.87, 70.46, 68.66$ ppm, debidas a todos los OCH_2 presentes en el segmento de oligoetilenglicol. Aparte, se observaron 3 señales más a $\delta = 61.77, 52.20$ y 39.42 ppm, debidas a los grupos CH_2OH , N-CH_2 y $\text{CH}_3\text{-N}$, respectivamente.



Esquema 2.1

Propiedades térmicas y ópticas de los colorantes RED-PEG-n.

Las propiedades térmicas de los colorantes **RED-PEG-n** se estudiaron mediante análisis termogravimétrico de 20 a 550°C y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.2. **RED-PEG-2**, **RED-PEG-3**, **RED-PEG-4** y **RED-PEG-6** mostraron valores de T_5 a 230°C, 296°C, 181.9°C y 225.2°C, respectivamente. Todos estos colorantes mostraron degradación drástica entre 300 y 350°C, dejando alrededor del 30% de residuos a 550°C. Se observó que al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol en el colorante disminuía la estabilidad térmica del mismo. Sorprendentemente, **RED-PEG-3** mostró mayor estabilidad térmica que el **RED-PEG-2**. Los puntos de fusión de los colorantes se midieron por DSC: **RED-PEG-2** ($T_m = 112.8^\circ\text{C}$), **RED-PEG-3** ($T_m = 103.7^\circ\text{C}$), **RED-PEG-4** ($T_m = 73.3^\circ\text{C}$), **RED-PEG-6** ($T_m = 50.9^\circ\text{C}$). Cabe señalar que mientras más grande es la cadena de oligoetilenglicol más bajo es el punto de fusión (T_m); es bien sabido que el oligoetilenglicol tiene bajos valores de T_g y T_m debido a su extrema flexibilidad.²⁶

Tabla 2.2 Propiedades ópticas, térmicas y energéticas de los colorantes **RED-PEG-n**.

AZOCOMPUESTOS	RED-PEG-2	RED-PEG-3	RED-PEG-4	RED-PEG-6
Propiedades térmicas				
T₅ (°C)	230.4	251.8	181.9	225.2
T₁₀ (°C)	282.6	296.0	258.2	274.7
T_m (°C)	112.8	103.7	73.3	50.9
Propiedades ópticas				
λ_{max} (nm) CHCl₃	466	476	479	479
λ_{max} (nm) THF	471	479	480	480
λ_{max} (nm) CH₃OH	476	480	481	481
Propiedades energéticas				
Momento Dipolar AM1, μ (D)	9.157	9.654	8.597	9.381
Momento Dipolar PM3, μ (D)	7.309	8.194	7.415	7.491

Las propiedades ópticas de los colorantes **RED-PEG-n** se estudiaron en solución mediante espectroscopia de absorción en la región UV-vis y los resultados se muestran en la Tabla 2.2. Dado que todos los colorantes **RED-PEG-n** pertenecen a la categoría “pseudostilbenos”, en estos colorantes las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están totalmente sobrepuestas. Los espectros de absorción de estos colorantes mostraron diferentes longitudes de onda máximas de absorción: **RED-PEG-2** ($\lambda_{\max} = 466$ nm), **RED-PEG-3** ($\lambda_{\max} = 476$ nm), **RED-PEG-4** y **RED-PEG-6** ($\lambda_{\max} = 479$ nm). De estos resultados, podemos observar que el aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol en el colorante aumenta el momento dipolar y el carácter de transferencia de carga, desplazando la banda de absorción hacia el rojo.²⁵ Por otro lado, si comparamos la longitud de onda de absorción de los colorantes en distintos disolventes (ver tabla 2.2), podemos observar que mientras más polar es el disolvente, se desplaza más hacia el rojo la banda de absorción. Por ejemplo **RED-PEG-2** mostró $\lambda_{\max} = 466$ nm, en CHCl₃, $\lambda_{\max} = 471$ nm, en THF y $\lambda_{\max} = 476$ nm, en metanol. Sin embargo, en colorantes que tienen segmentos de oligoetilenglicol más largos, tales como **RED-PEG-6**, el desplazamiento hacia el rojo debido al aumento de polaridad del disolvente no es

tan notable: por ejemplo **RED-PEG-6** ($\lambda_{\max} = 479$ nm, en CHCl_3 , $\lambda_{\max} = 480$ nm, en THF y $\lambda_{\max} = 481$ nm, en metanol).

2.3.3 Polímeros injertados **AC-g-PE-RED-PEG-n**.

En un trabajo posterior, los colorantes **RED-PEG-n** se incorporaron a una matriz de polietileno para dar azopolímeros de injerto, cuya estructura y síntesis se ilustra en la Figura 2.16. Primeramente, películas delgadas de polietileno de baja densidad (PE) se hicieron reaccionar en presencia de cloruro de acrilóilo en solución de tolueno en tubo cerrado, se usó radiación gamma como medio promotor de la polimerización, para dar un polímero injertado precursor **AC-g-PE**. Se emplearon diferentes dosis y tiempos de radiación para optimizar el proceso y los mejores resultados se obtuvieron cuando se aplicó una dosis de 4 KGy. Posteriormente el polímero precursor **AC-g-PE** se esterificó en presencia de los azocolorantes **RED-PEG-n**, para dar los azopolímeros de injertos deseados; empleando este método se obtuvieron 8 diferentes azopolímeros: **AC-g-PE-RED-PEG-2-2KGy**, **AC-g-PE-RED-PEG-2-4KGy**, **AC-g-PE-RED-PEG-3-2KGy**, **AC-g-PE-RED-PEG-3-4KGy**, **AC-g-PE-RED-PEG-4-2KGy**, **AC-g-PE-RED-PEG-4-4KGy**, **AC-g-PE-RED-PEG-6-2KGy**, **AC-g-PE-RED-PEG-6-4KGy**. Donde **PE** se refiere a la matriz de polietileno, **AC** cloruro de acrilóilo, **g** indica injerto, **RED-PEG-n** se refiere al azo-colorante incorporado, seguido de la dosis empleada en **KGy**.

La ventaja de este método es que, a partir de un polímero precursor (**AC-g-PE**), podemos obtener una gran variedad de azopolímeros vía una reacción de esterificación en presencia de diferentes colorantes azoicos que contienen grupos hidroxilo. Se obtuvieron porcentajes de injerto entre el 25 y 45%.

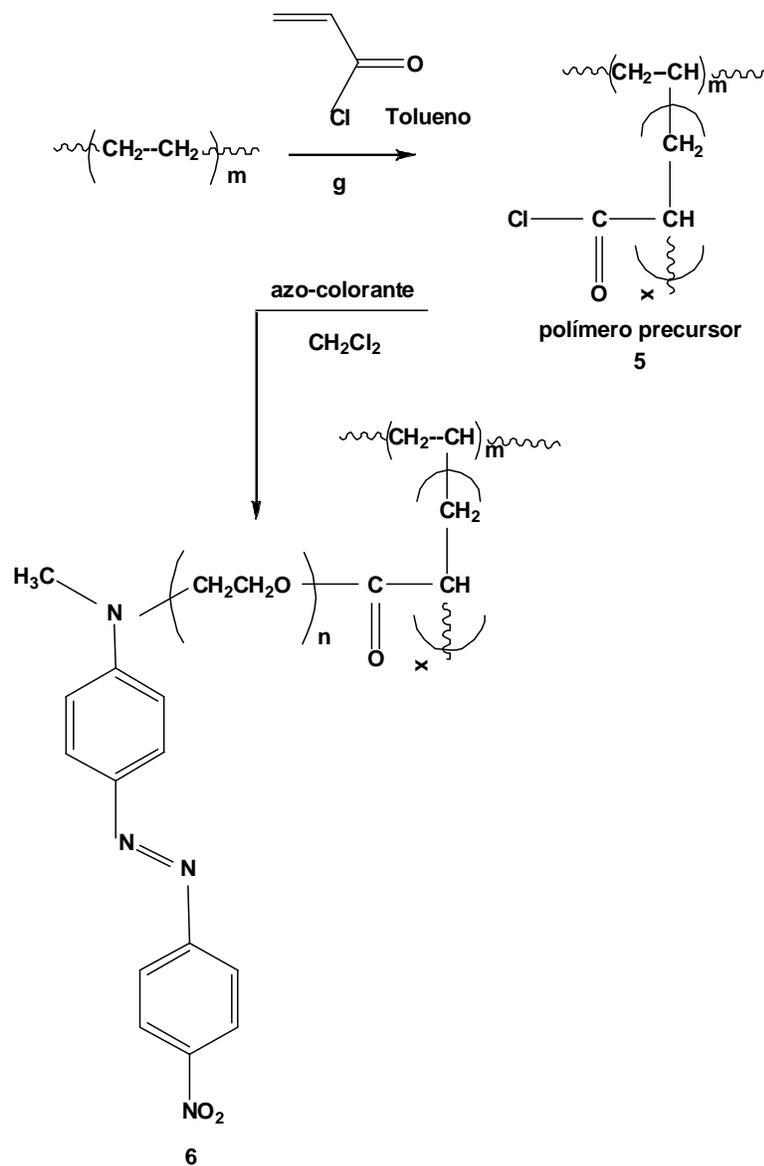


Figura 2.16 Obtención de polímeros injertados AC-g-PE-RED-PEG-n.²⁷

Los azopolímeros de injerto obtenidos mostraron propiedades térmicas muy similares a las del polietileno utilizado como material prima. No obstante, presentaron propiedades ópticas interesantes. Las propiedades ópticas de los azopolímeros de injerto se estudiaron mediante espectroscopia de absorción. En este caso, la estructura del colorante azoico incorporado juega un papel importante, ya que la longitud del espaciador de oligoetilenglicol modifica notablemente el espectro de absorción de los polímeros. Los espectros UV-vis de

los diferentes polímeros **AC-g-PE-RED-PEG-n** se registraron en película (Figura 2.17).^{28, 29}

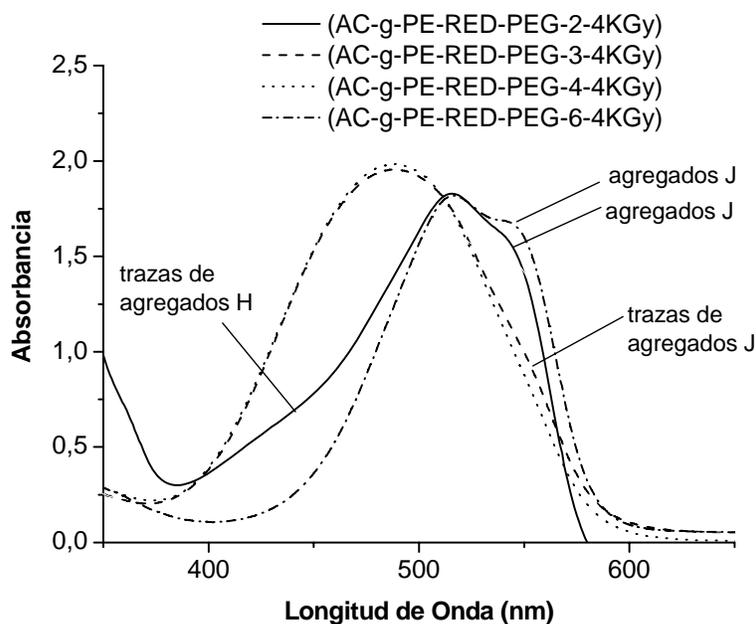


Figura 2.17 Espectro UV-Vis de los diferentes polímeros **AC-g-PE-RED-PEG-n**.

AC-g-PE-RED-PEG-2 mostró una banda máxima de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 516$ nm, seguida por un hombro a $\lambda = 539$ nm, la cual reveló la presencia de agregados J en este polímero. Además, una cola larga en la región del azul del espectro muestra la presencia de agregados H.²⁵ Por otro lado, **AC-g-PE-RED-PEG-6** mostró también una banda máxima de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 516$ nm, acompañada de una segunda banda bien definida a $\lambda = 542$ nm, la cual claramente indica la presencia de agregados J. En contraste, los polímeros **AC-g-PE-RED-PEG-3** y **AC-g-PE-RED-PEG-4** mostraron sólo una banda a $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm, muy desplazada hacia el azul con respecto a la de sus homólogos **AC-g-PE-RED-PEG-2** y **AC-g-PE-RED-PEG-6**. Aparentemente en **AC-g-PE-RED-PEG-3** y **AC-g-PE-RED-PEG-4** los cromóforos azobenceno no están asociados en pares. De acuerdo a la literatura, los azopolímeros que contienen unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas tienden a formar agregados H antiparalelos para alcanzar la neutralidad del sistema. En un trabajo anterior Natansohn y colaboradores reportaron la formación de agregados H en película de polímeros de la **pnMAN**, los cuales se pueden observar por espectroscopia de absorción y se disocian

cuando se irradian con luz lineal polarizada, lo cual produce cambios fotocromicos. En los agregados, los cromóforos están asociados de una manera (cara a cara), mientras que en los agregados J los cromóforos interactúan de manera (cabeza-cola) o (cabeza-cabeza). Los polímeros **AC-g-PE-RED-PEG** son fotocromicos cuando se irradian con luz como otros azopolímeros. No obstante, lo más importante de estos materiales es que la presencia del espaciador de oligoetilenglicol permite la absorción y penetración de agua en la matriz de polímero, provocando una disociación de los agregados de azobenceno. La Figura 2.18 muestra los espectros de absorción de **AC-g-PE-RED-PEG-6** después de exponerlo a vapor de agua en diferentes tiempos.

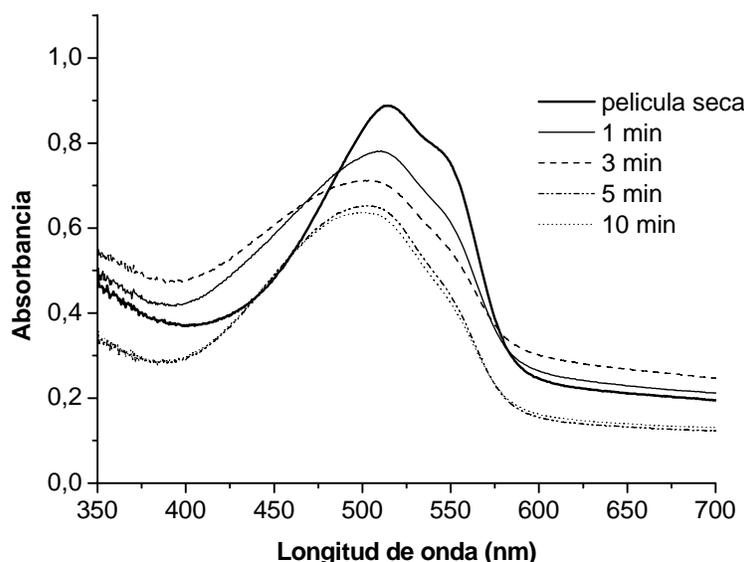


Figura 2.18 Espectros de absorción de una película de azopolímero **Ac-g-PE-RED-PEG-6** expuesta a vapor de agua.

Cuando una película de **AC-g-PE-RED-PEG-2** (rojo intenso) o **AC-g-PE-RED-PEG-6** (fucsia) se expone a vapor de agua, su color cambia de rojo intenso o fucsia a naranja. Este fenómeno fotocromico es reversible y se puede monitorear por espectroscopia de absorción (Figura 2.18). Al principio el espectro de absorción de **AC-g-PE-RED-PEG-6** muestra dos bandas ($\lambda_{\max}=516$ nm y $\lambda_{\text{agg}} = 542$ nm). Después de exponer la película a vapor de agua la banda ($\lambda = 542$ nm) disminuye en intensidad y después de 10 min, desaparece completamente debido a la disociación de los agregados J presentes en la película. Después de un proceso de secado, la muestra recupera su color y su espectro de absorción es

idéntico al inicial, de manera que se observa histéresis. Estos materiales se pueden utilizar como prospectos para la futura elaboración de sensores crómicos de humedad.^{24, 30}

2.4 Películas de Langmuir.

En 1927 Irving Langmuir realizó por primera vez estudios a compuestos orgánicos puros con características anfifílicas, profundizando en el estudio de los fenómenos que ocurrían a nivel molecular y en la orientación de las moléculas en la superficie del agua. Observó que las películas que obtenía, eran del espesor de una molécula, adquiriendo información acerca del tamaño y la forma de las moléculas.³¹ Años más tarde Irving Langmuir mostró que las películas monomoleculares podían ser transferidas sobre sustratos sólidos. Posteriormente, en 1935, Katharine Blodgett realizó la transferencia secuencial de monocapas sobre un sustrato sólido para formar películas multi-capas conocidas como películas de Langmuir-Blodgett (LB).³² Una monocapa de Langmuir es una película monomolecular formada en la interfase aire-agua, generalmente compuesta por moléculas anfifílicas que contienen una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica como la de los ácidos grasos, ver figura 2.19.

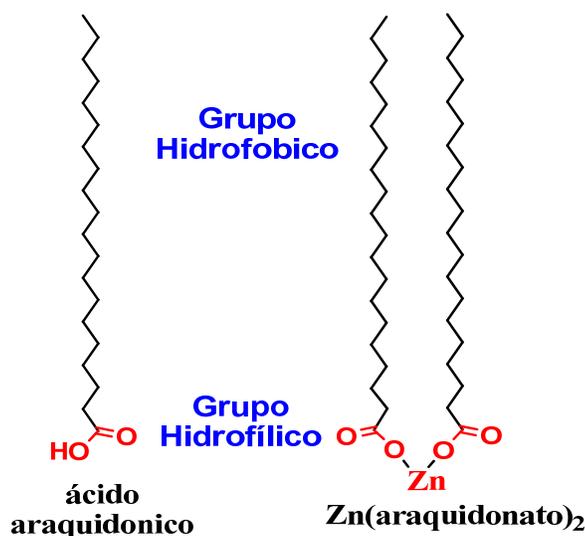


Figura 2.19 Ejemplo de moléculas anfifílicas.

Las monocapas de Langmuir son formadas cuando una disolución de las moléculas anfifílicas en un disolvente orgánico, el cual es insoluble en agua y no reacciona con la misma, es depositada sobre la superficie del agua. Una vez que el disolvente se evapora, queda sobre la superficie del agua una membrana monomolecular formada por las moléculas anfifílicas, las cuales se encuentran orientadas en la interfase aire-agua con la parte hidrofílica (cabeza) de la molécula inmersa en el agua y la parte hidrofóbica (cola) orientada perpendicularmente a la superficie del agua, hacia el espacio, (Figura 1).

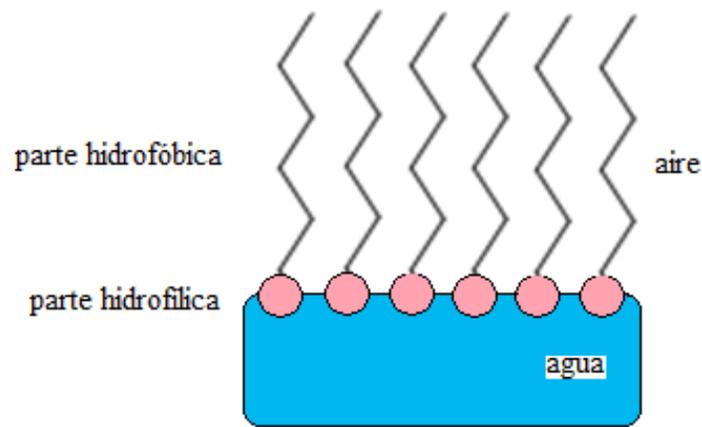
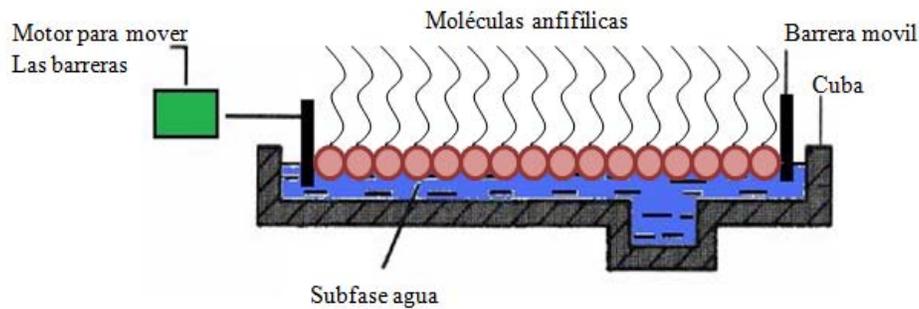


Figura 1 Orientación de la película de Langmuir en la interfase agua/aire.

Las monocapas de Langmuir se fabrican y caracterizan en un aparato conocido como cuba de Langmuir (Figura 2.21), la cual consiste de una cuba para contener el agua y barreras móviles que pueden abrirse o cerrarse sobre la superficie del agua para reducir el área superficial.

a)



b)



Figura 2.21 a) Descripción del equipo de Langmuir; b) Equipo para la fabricación de las películas de Langmuir.

La técnica para formar monocapas de Langmuir, consiste en depositar una cantidad conocida de las moléculas anfifílicas disueltas en un disolvente volátil e insoluble en agua. Una vez depositada sobre la superficie del agua, la disolución se esparce rápidamente hasta ocupar toda el área superficial disponible de la cuba de Langmuir. Cuando el disolvente se ha evaporado, se procede a reducir el área superficial ocupada por las moléculas mediante la compresión de las barreras móviles del equipo donde se fuerza las moléculas a juntarse hasta formar la monocapa. Las monocapas de Langmuir son caracterizadas midiendo isotermas de *presión superficial* (*miliNewton/metro*) contra *área molecular* (\AA^2), Figura 2.22.

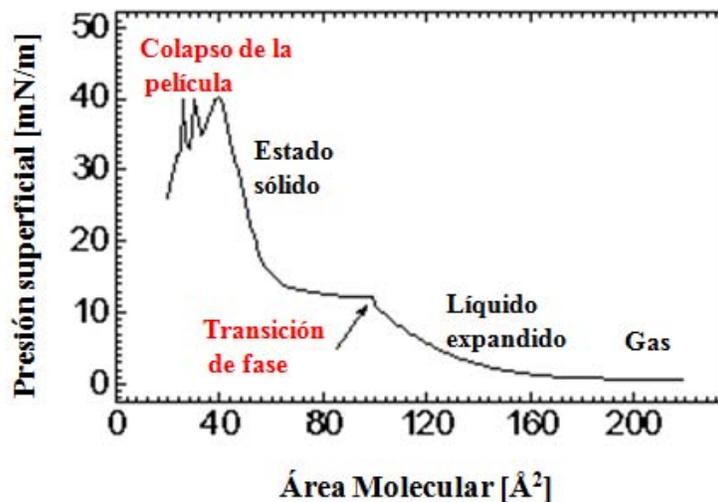


Figura 2.22 Diferentes fases que se presentan en una isoterma de presión superficial-área molecular.

Isotermas presión superficial (II) contra área molecular (A).

Conforme la monocapa es comprimida por acción de las barreras del sistema, esta pasa por diversas transiciones de fase que se manifiestan en su isoterma (Figura 2.22). Una Isoterma es una representación gráfica del cambio de presión superficial en función del área disponible para cada molécula en la superficie de la subfase, y se realiza en condiciones de pseudo equilibrio, con compresión continua de la monocapa mientras se monitorea el cambio de presión superficial. La razón de que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa, es que la conformación a nivel molecular cambia a medida que las interacciones entre las moléculas se van modificando. Una forma de monitorear la estabilidad de la monocapa es midiendo la viscosidad de la película (esta depende del peso molecular del anfifilo, el sustrato, el empaquetamiento y del orden de monocapa), este parámetro nos proporciona información acerca de las diferentes fases en la isoterma.

Una isoterma típica proporciona información valiosa sobre como se forma la monocapa, el área que ocupa, las fases presentes, el colapso, la compresibilidad, la estabilidad de la monocapa, la orientación de las moléculas, las transiciones de fase y las transformaciones conformacionales.³³ La razón que se presenten distintas fases a lo largo del proceso de formación de la monocapa, es que la conformación

a nivel molecular cambia a medida que los grupos polares y no polares se modifican.

A continuación se describe cada una de las fases por las cuales pasa la formación de una monocapa:

- a) Fase gas: A un área mayor, el anfifilo se comporta como un gas bidimensional, pues las interacciones son nulas por lo que la presión superficial no cambia.
- b) Líquido expandido: Debido a la compresión, la distancia entre las moléculas disminuye, comportándose como un líquido.
- c) Líquido condensado (transición de fase): A mayor compresión se llega a la región de sólido o cristal.
- d) Estado sólido: Se presenta un alto empaquetamiento, por lo que todas las moléculas se orientan verticalmente a la superficie del agua, con la parte hidrofílica orientada hacia el agua y la parte hidrofóbica hacia el espacio.
- e) Colapso: El espacio entre las moléculas es tan reducido que ocurre el colapso de la monocapa (sobreposición de moléculas). La presión en que se presenta la transición de una monocapa a multicapas, es la presión de colapso. El colapso puede ser reversible o irreversible. En la isoterma se presenta como una meseta o una rápida disminución de la presión superficial, esto también depende de la velocidad de compresión.

Dado que los colorantes azoicos de la serie **RED-PEG-n**, así como su incorporación a matrices poliméricas mostraron propiedades ópticas, fotocromicas y solvatocromicas interesantes que pueden utilizarse para aplicaciones potenciales. En el presente proyecto de investigación reportamos la síntesis y caracterización de una nueva serie de azocompuestos líquido cristalinos que contienen segmentos bien definidos de oligoetilenglicol con dos unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas en cada extremo. Las propiedades térmicas y ópticas de estos compuestos se discuten en detalle, así como la formación de monocapas Langmuir.

III.- OBJETIVOS

3.1 Objetivo General.

Sintetizar y caracterizar una nueva serie de azocompuestos líquido-cristalinos que contienen dos unidades de azobenceno, unidas por una cadena flexible de oligoetilenglicol, y determinar así la formación de monocapas Langmuir.

3.2 Objetivos Específicos.

- a) Sintetizar una nueva serie de azocompuestos líquido-cristalinos con espaciadores flexibles de oligoetilenglicol que contienen dos unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas (serie **DIRED-PEG-n**).
- b) Caracterizar los azocompuestos obtenidos, mediante las diferentes técnicas espectroscópicas (FT-IR y RMN de ^{13}C y ^1H).
- c) Estudiar las propiedades térmicas y ópticas de dichos compuestos, mediante las técnicas de TGA, DSC y UV-Vis.
- d) Determinar la formación de monocapas Langmuir y la reproducibilidad de las mismas con los azocompuestos obtenidos.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Condiciones Generales

Los reactivos empleados en la síntesis (dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, hexaetilenglicol, yoduro de sodio, cloruro de tosilo y tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio) se compraron a Aldrich y la mayor parte de ellos se utilizaron como se recibieron. Los disolventes: N-metilanilina, piridina, acetona y dimetilformamida se purificaron mediante destilación simple antes de ser utilizados.

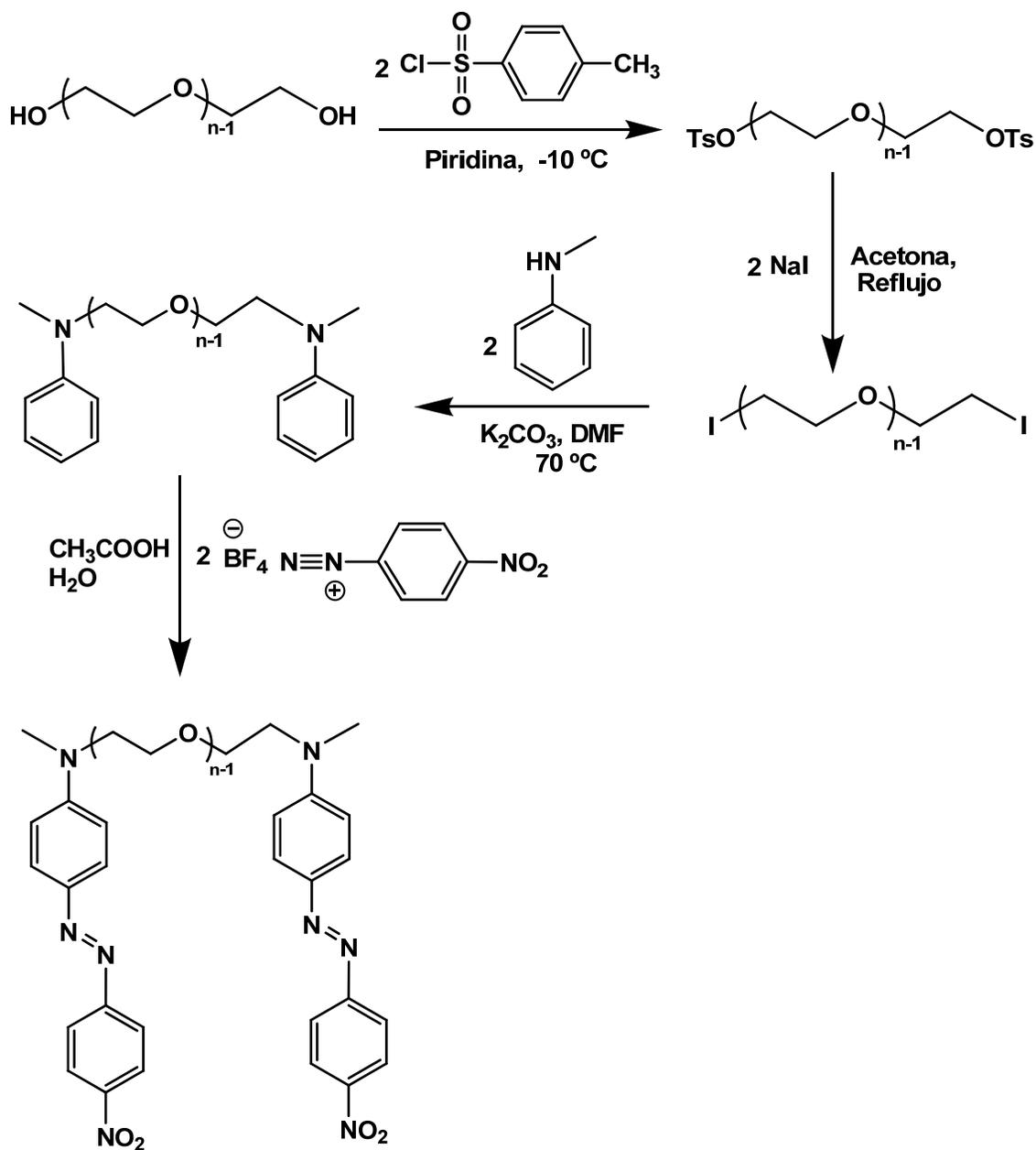
Una vez sintetizados, los azocompuestos **DIRED-PEG-n** se disolvieron en THF y CHCl_3 calidad espectro marca Aldrich para llevar a cabo los estudios de espectroscopia UV-vis. Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Spectrum 100 (Perkin Elmer PRECISELY) en estado sólido para cada compuesto. Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los intermediarios y los productos se obtuvieron en solución de CDCl_3 en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 Ultrashield™, sonda BBI 5 mm, 400 MHz con gradiente z, operando a 400 MHz y 100 MHz respectivamente.

Las propiedades térmicas de los compuestos **DIRED-PEG-n** tales como estabilidad térmica (T_{10}), temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 800 °C y mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de 20 a 250 °C. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en un equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle), a una velocidad de calentamiento de 20 °C / min. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un equipo DSC 2910 Instrument, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C / min. Los espectros de absorción de los colorantes **DIRED-PEG-n** se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300 se usaron celdas de 1 cm de espesor.

El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se realizaron usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, se usaron los métodos semi-empíricos AM1 y PM3 (ver glosario). Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière, con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

4.2 Síntesis de los azocompuestos **DIRED-PEG-n**.

La síntesis de los azocompuestos **DIRED-PEG-n** se llevó a cabo siguiendo la misma metodología que se empleó para la serie de azocompuestos **RED-PEG-n** previamente reportada por nuestro grupo de investigación.²⁴ No obstante, se realizaron algunas modificaciones estequiométricas, como se muestra en la ruta sintética desarrollada para la síntesis de los cuatro compuestos **DIRED-PEG-n** obtenidos con diferentes espaciadores flexibles de oligoetilenglicol, donde $n = 2, 3, 4$ y 6 (Esquema 4.1).

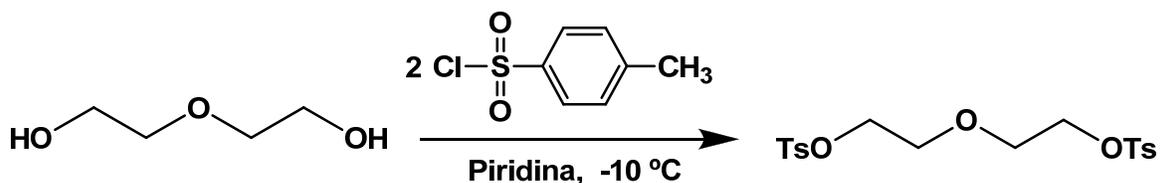


Esquema 4.1 Síntesis de los colorantes **DIRED-PEG-n**, con $n = 2, 3, 4$ y 6 .

La preparación de cada intermediario mostrado en el Esquema 4.1 se describe a continuación.

SÍNTESIS DE DIRED-PEG-2.**Síntesis del 2EG-Ts₂ (1).**

A un matraz de bola enfriado en un baño de hielo con sal y acetona, que contiene dietilenglicol (7 g, 66 mmol) en 80 mL de piridina, a temperatura de -10°C, se agregó lentamente cloruro de p-toluensulfonilo (27.6 g, 145 mmol). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 2 horas. Posteriormente, se dejó en refrigeración por 30 horas. Después de esto, la mezcla se vertió en 200 mL de una solución acuosa de HCl (1:2), el producto se extrajo con CHCl₃, la fase orgánica resultante se lavó varias veces con agua, se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna en silica gel, se usó hexano-CH₂Cl₂ (1:1) como eluyente, aumentando gradualmente la polaridad hasta utilizar únicamente CH₂Cl₂. El producto final se concentró a presión reducida, obteniéndose un sólido pastoso blanco (18 g, 43.4 mmol). Rendimiento: 66%.

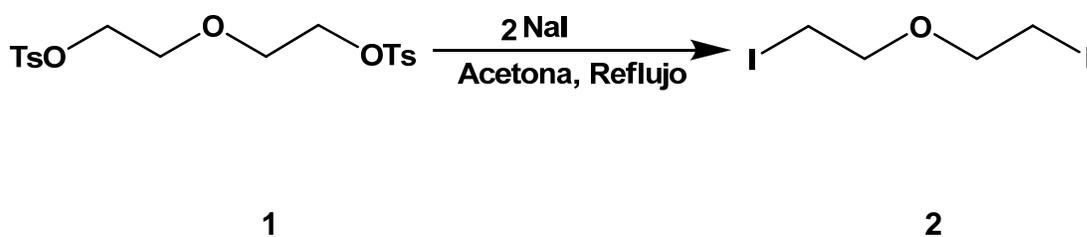


1

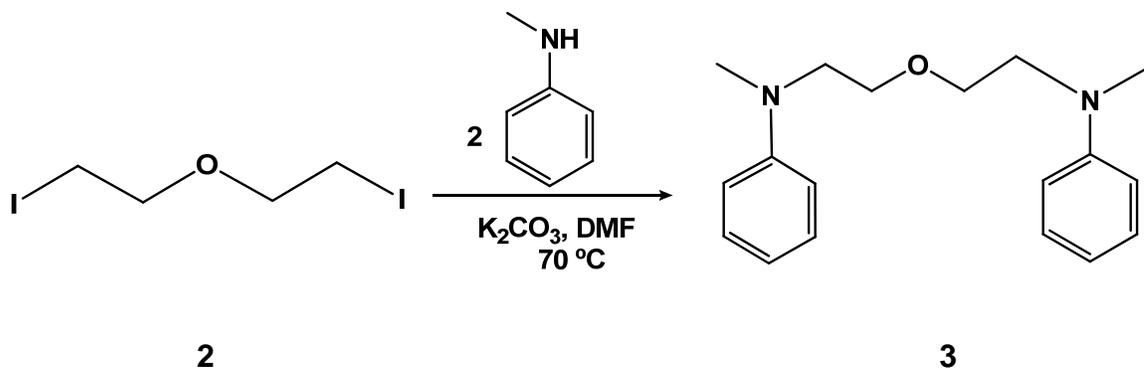
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) (Esquema 5.1, p. 53) δ = 7.77 (d, 4H, J = 8.05 Hz, H¹), 7.34 (d, 4H, J = 8.56 Hz, H²), 4.08 (t, 4H, J₁ = 4.53 Hz, J₂ = 4.53 Hz, OTs), 3.60 (t, 4H, J₁ = 4.53 Hz, J₂ = 4.53 Hz, OCH₂), 2.44 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) δ = 145.1 (2C, C^a), 132.9 (2C, C^b), 130.1 (2C, C^c), 128.1 (2C, C^d), 69.2 (2C, C^e), 68.9 (2C, C^f), 21.8 (2C, C^g) ppm.

Síntesis del 2EG-I₂ (2).

A una solución de **2EG-Ts₂** (10 g, 24.1 mmol) en 22.5 mL de acetona, se adicionó NaI (15.3 g, 102.6 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró, el producto se extrajo con cloroformo y se lavó con agua para remover la sal de TsONa formada durante la reacción. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. Se obtuvo el **2EG-I₂** como producto crudo (6.12 g, 18.77 mmol), con la apariencia de un aceite viscoso de color amarillo naranja, que debido a su inestabilidad se utilizó en la siguiente etapa de reacción sin purificar, ni caracterizar. Rendimiento: 78%.

**Síntesis de 2EG-(N-Metilanilina)₂ (3).**

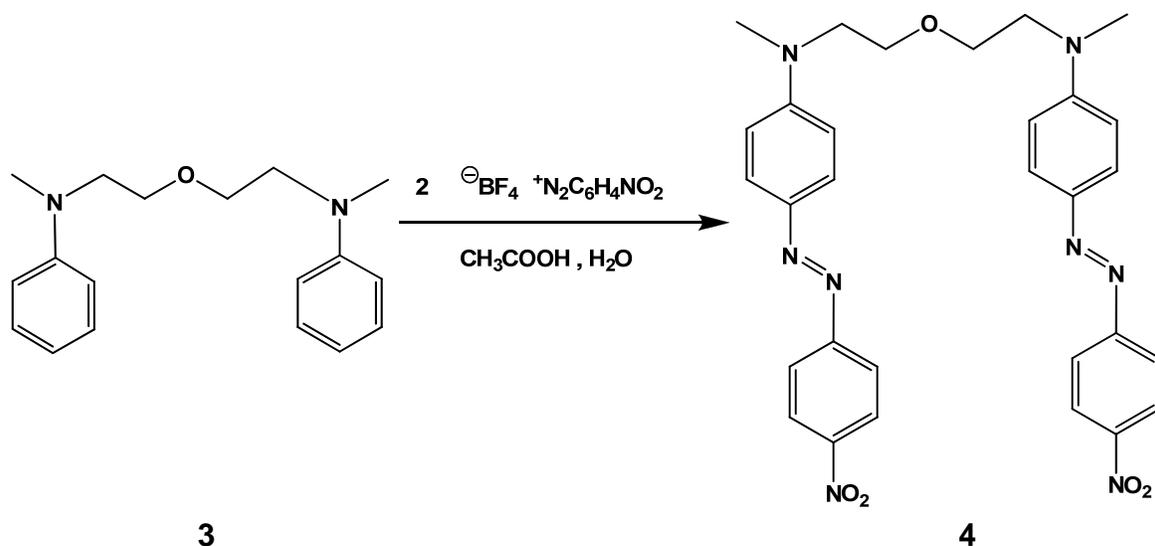
A una solución de N-metilanilina (3.3 g, 30.7 mmol) y K₂CO₃ (2.7 g, 27.6 mmol) en DMF (40.5 mL), se adicionó una solución de **2EG-I₂** (5 g, 15.34 mmol) en 20 mL de DMF. La mezcla de reacción se calentó con agitación vigorosa a 90 °C durante 30 horas. Después de esto, la mezcla se vertió en agua, el producto se extrajo con cloroformo y posteriormente se lavó con agua para eliminar la DMF remanente. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se obtuvo como un líquido de color rojo oscuro, el cual se purificó en una columna de cromatografía, primero se eluyó con hexano, aumentando gradualmente polaridad del eluyente hasta llegar a una mezcla hexano-AcOEt (98:2). El **2EG-(N-Metilanilina)₂** se obtuvo como un sólido pastoso de color beige (5.6 g, 19.95 mmol). Rendimiento: 65%.



^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (Esquema 5.2, p. 57) δ = 7.28 (m, 4H, H^2), 6.91 (m, 6H, H^3 y H^1), 3.86 (t, J = 5.03 Hz, J = 4.53 Hz, 4H, CH_2O), 3.15 (t, J = 5.03 Hz, J = 4.53 Hz, 4H, NCH_2), 2.95 (s, 6H, H^6 , NCH_3) ppm. ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 151.5 (2C, C^a), 129.4 (4C, C^c), 120.2 (2C, C^d), 115.9 (4C, C^b), 67.1 (2C, OCH_2CH_2), 49.5 (2C, NCH_3) ppm.

Síntesis de DIRED-PEG-2 (4).

En un embudo de adición, se agregó una solución de **2EG-(N-metilanilina)₂** (1 g, 3.51 mmol) en (17 mL) ácido acético. Posteriormente, esta se adicionó lentamente (gota a gota) a una suspensión de tetrafluoroborato de p-nitrobenzenediazonio (1.66 g, 7 mmol) en ácido acético al 50% (38 mL), la mezcla de la reacción se enfrió a una temperatura de 0°C en un baño de hielo-sal. Una vez terminada la adición, se continuó agitando la suspensión a temperatura ambiente durante 5 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K_2CO_3 y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna en silica gel, primero eluyendo con hexano. Paulatinamente se aumentó la polaridad con distintas mezclas de hexano- CH_2Cl_2 y finalmente se eluyó con CH_2Cl_2 100% hasta obtener el producto deseado puro. El **DIRED-PEG-2** se obtuvo como un sólido pastoso de color rojo naranja intenso (2.01 g, 3.44 mmol). Rendimiento: 98%.

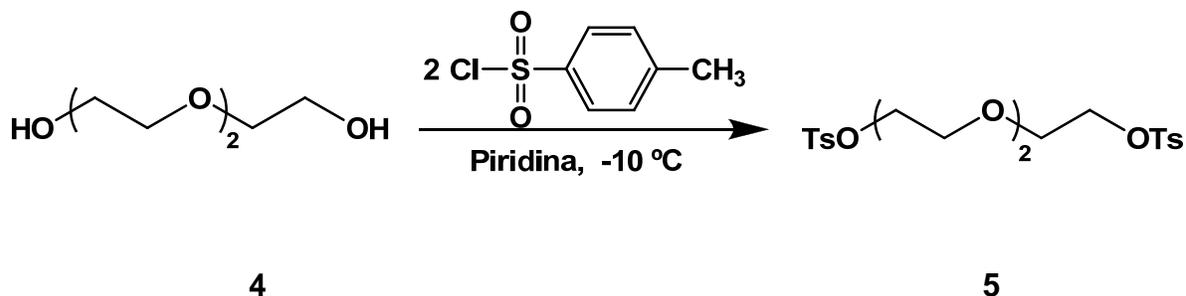


^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (Esquema 5.3, p. 60) δ = 8.33 (d, J = 8.05 Hz, 4H, H^4), 7.94 (d, J = 8.05 Hz, 4H, H^3), 7.92 (d, J = 8.56 Hz, 4H, H^2), 6.96 (d, 4H, H^1), 3.88 (t, J = 4.53 y J = 5.03 Hz, 4H, OCH_2), 3.37 (t, J = 5.03 y J = 4.53 Hz, 4H, NCH_2), 3.10 (s, 6H, NCH_3). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 156.6 (2C, C^e), 154.2 (2C, C^a), 148.1 (2C, C^h), 145.6 (2C, C^d), 125.8 (2C, C^c), 124.8 (2C, C^g), 123.1 (2C, C^f), 124.8 (2C, C^b), 77.4 (2C, OCH_2), 66.7 (2C, NCH_2), 47.8 (2C, NCH_3) ppm.

Síntesis del DIRED-PEG-3.

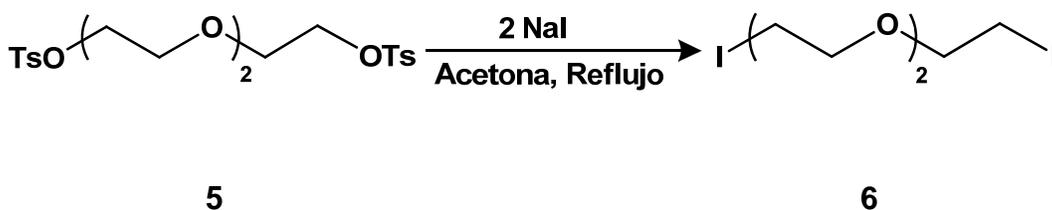
Obtención del 3EG-Ts₂ (5).

En un matraz de bola enfriado en un baño de hielo con sal y acetona, se agregó trietilénglicol (5 g, 33.3 mmol) en 39 mL de piridina a una temperatura cercana a -10°C ; después, se agregó lentamente cloruro de p-toluensulfonilo (13.9 g, 73.2 mmol). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 2 horas hasta completa solubilización y, posteriormente, se dejó en refrigeración por 30 horas. Al término de este tiempo, la mezcla se vertió en 125 mL de una solución acuosa de HCl (1:2), el producto se extrajo con CHCl_3 . La fase orgánica resultante se lavó varias veces con agua, se secó con MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo de 3EG-Ts₂ se obtuvo como un líquido viscoso transparente (13.5 g, 29.5 mmol). Rendimiento: 89%.



Obtención del 3EG-I₂ (6).

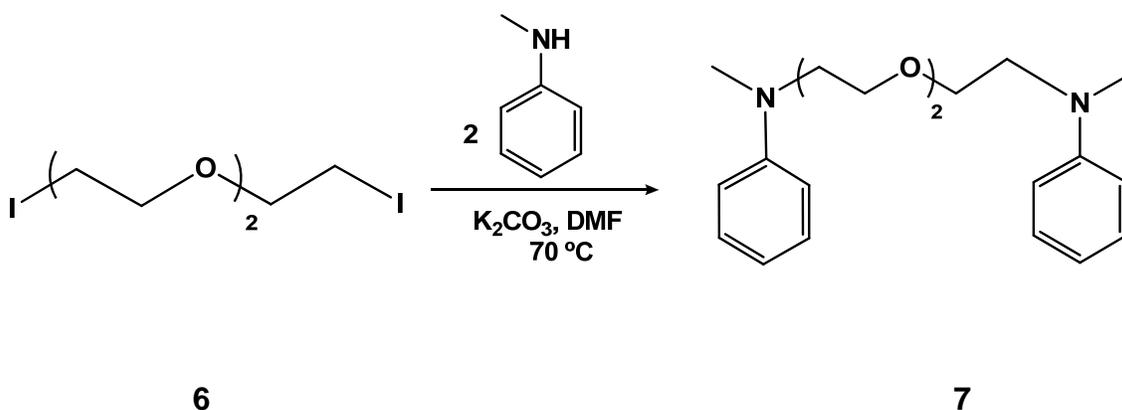
A una solución de **3EG-Ts₂** (8 g, 17.4 mmol) en 13 mL de acetona, se adicionó NaI (10.9 g, 73.2 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. Al término de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró, el producto se extrajo con cloroformo y se lavó con agua para remover la sal de TsONa formada durante la reacción. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. Se obtuvo el **3EG-I₂** como producto crudo (4.84 g, 13.1 mmol), con la apariencia de un aceite viscoso de color amarillo naranja. Debido a su inestabilidad, este intermediario se utilizó en la siguiente etapa de reacción sin purificar, ni caracterizar. Rendimiento: 75%.



Obtención de 3EG-(N-Metilanilina)₂ (7).

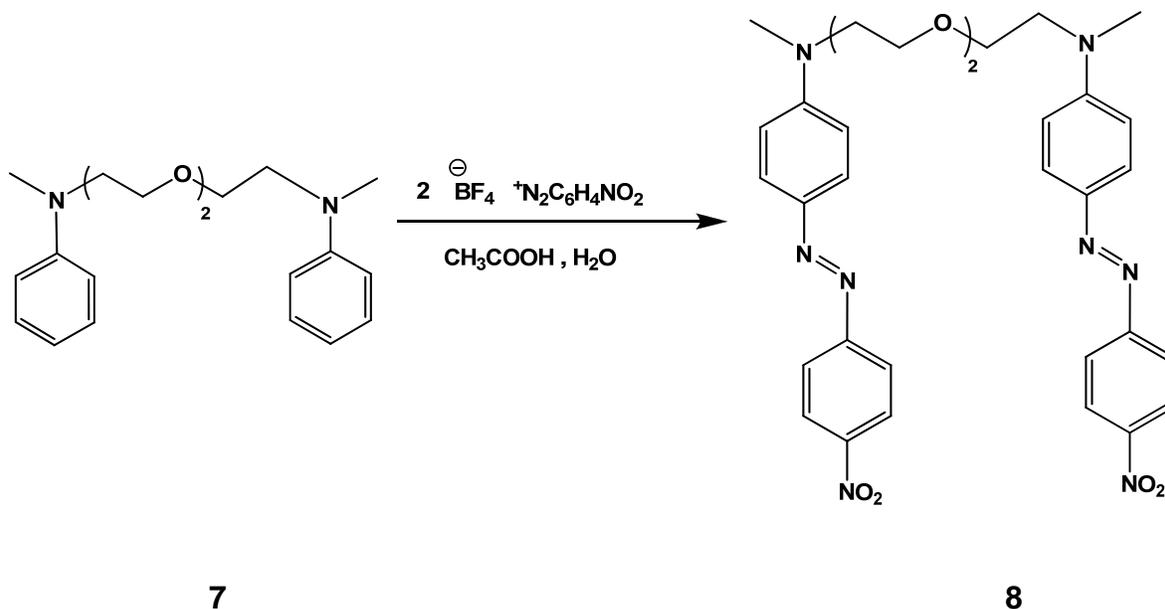
A una solución de N-metilanilina (2.35 g, 22 mmol) y K₂CO₃ (2.62 g, 19 mmol) en DMF (27 mL), se adicionó una solución de **3EG-I₂** (4 g, 10.1 mmol) en 13.2 mL de DMF. La mezcla de reacción se calentó con agitación vigorosa a 90 °C durante 30 horas. Al término de este tiempo, la mezcla se vertió en agua, el producto se extrajo con cloroformo y posteriormente se lavó varias veces con agua para eliminar la DMF remanente. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró

y se concentró a presión reducida. El producto crudo se obtuvo como un líquido de color rojo oscuro, el cual se purificó por cromatografía en columna, primero eluyendo con hexano-acetato de etilo (99:1), se aumentó gradualmente la polaridad del eluyente hasta llegar a una mezcla hexano-acetato de etilo (95:5). El **3EG-(N-Metilanilina)₂** se obtuvo como un sólido pastoso de color beige (2.77 g, 8.43 mmol). Rendimiento: 78%.



Obtención de DIRED-PEG-3 (8).

En un embudo de adición, se agregó una solución de **3EG-(N-Metilanilina)₂** (2 g, 6.08 mmol) en (29.2 mL) ácido acético. Posteriormente, esta se adicionó lentamente (gota a gota) a una suspensión de tetrafluoroborato de p-nitrobencendiazonio (2.88 g, 12.2 mmol) en ácido acético al 50% (64 mL), la mezcla de la reacción se enfrió a una temperatura de $0^\circ C$ en un baño de hielo sal. Una vez terminada la adición se continuó agitando la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 5 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K_2CO_3 y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con $MgSO_4$ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna en silica gel, primero eluyendo con hexano. Paulatinamente se aumentó la polaridad con distintas mezclas de hexano- CH_2Cl_2 y, finalmente, se eluyó con CH_2Cl_2 100% hasta obtener el producto deseado. El **DIRED-PEG-2** se obtuvo como un sólido pastoso de color rojo intenso (3.68 g, 5.87 mmol). Rendimiento: 97%.

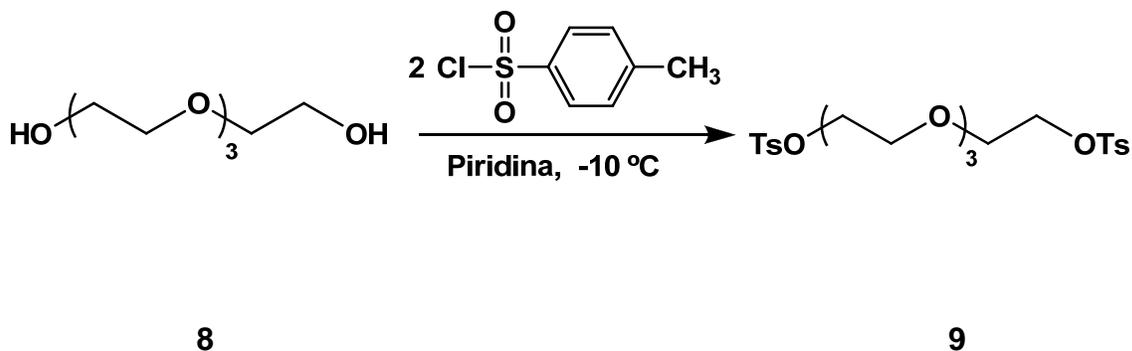


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) (Esquema 5.4, p. 64) $\delta = 7.24$ (d, $J = 7.05$ Hz, 4H, H^4), 7.22 (d, $J = 7.05$ Hz, 4H, H^3), 6.73 (d, $J = 8.05$ Hz, 4H, H^2), 6.69 (d, $J = 7.55$ Hz, 4H, H^1), 3.59 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.98 (s, 6H, NCH_3) ppm.

SINTESIS DE DIRED-PEG-4.

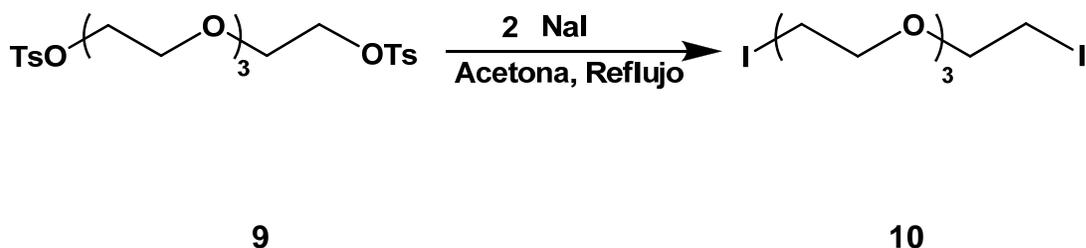
Obtención del 4EG-Ts₂ (9).

En un matraz de bola enfriado en un baño de hielo con sal y acetona, que contiene tetraetilénglicol (5 g, 25.7 mmol) en 29.8 mL de piridina, a temperatura de -10°C , se agregó lentamente (gota a gota) cloruro de p-toluensulfonilo (10.8 g, 56.5 mmol). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 2 horas. Posteriormente, se dejó en refrigeración por 30 horas. Al término de este tiempo, la mezcla se vertió en 130 mL de una solución acuosa de HCl (1:2), el producto se extrajo con CHCl_3 , la fase orgánica resultante se lavó varias veces con agua, se secó con MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo de 4EG-Ts₂ se obtuvo como un líquido viscoso transparente (12 g, 23.9 mmol). Rendimiento: 93%.



Obtención del 4EG-I₂ (10).

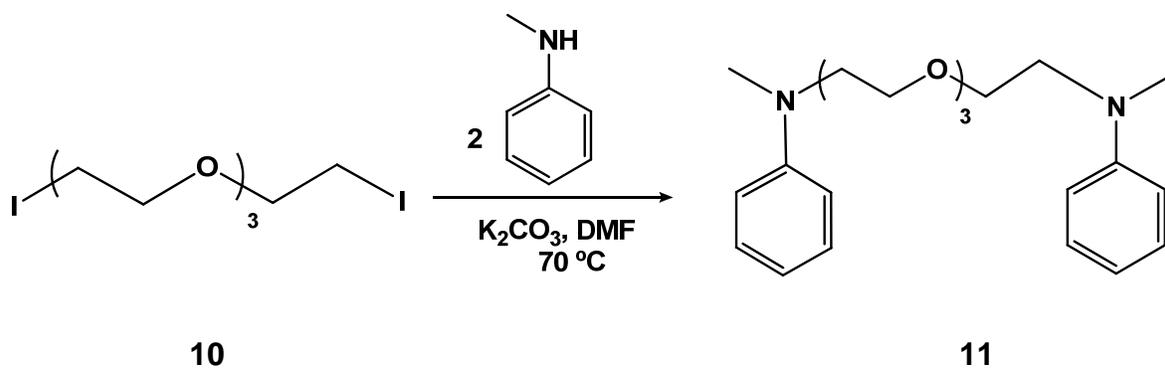
A una solución de **4EG-Ts₂** (9 g, 17.9 mmol) en 13.5 mL de acetona, se adicionó NaI (11.3 g, 75 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. Al término de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró, el producto se extrajo con cloroformo y se lavó con agua para remover la sal de TsONa formada durante la reacción. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. Se obtuvo el **4EG-I₂** como producto crudo (5.82 g, 14.05 mmol), con la apariencia de un aceite viscoso de color amarillo naranja, que debido a su inestabilidad se utilizó en la siguiente etapa de reacción sin purificar, ni caracterizar. Rendimiento: 79%.



Obtención de 4EG-(N-Metilanilina)₂ (11).

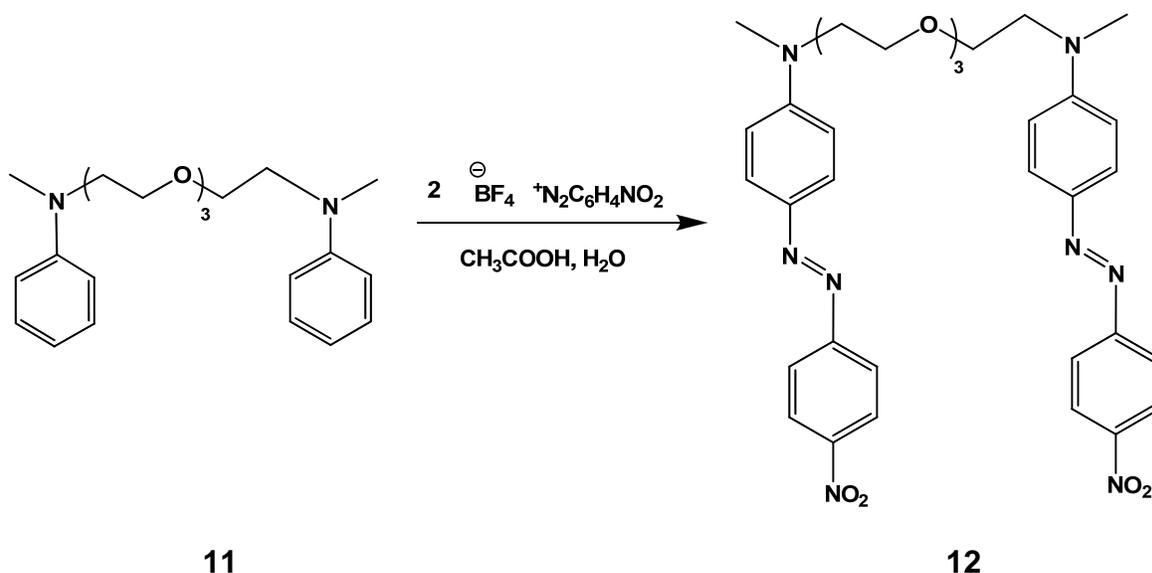
A una solución de N-metilanilina (2.72 g, 25.3 mmol) y K₂CO₃ (3 g, 21.6 mmol) en DMF (30 mL), se adicionó una solución de **4EG-I₂** (5 g, 12 mmol) en 14. mL de DMF. La mezcla de reacción se calentó con agitación vigorosa a 90 °C durante 30 horas. Al término de este tiempo, la mezcla se vertió en agua, el producto se extrajo con cloroformo y posteriormente se lavó varias veces con agua para eliminar la DMF remanente. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró

y se concentró a presión reducida. El producto crudo se obtuvo como un líquido de color café oscuro, el cual se purificó por columna de cromatografía, primero eluyendo con hexano-AcOEt (97:3) se aumentó gradualmente la polaridad del eluyente hasta llegar a una mezcla hexano-AcOEt (92:8). El **4EG-(N-Metilanilina)₂** se obtuvo como un sólido pastoso de color beige (3.16 g, 8.5 mmol). Rendimiento: 71%.



Obtención de DIRED-PEG-4 (12).

En un embudo de adición se agregó una solución de **4EG-(N-Metilanilina)₂** (2 g, 5.37 mmol) en ácido acético (25.6 mL). Posteriormente, esta se adicionó lentamente (gota a gota) a una suspensión de tetrafluoroborato de p-nitrobenzodiazonio (2.54 g, 120.7 mmol) en ácido acético al 50% (58 mL), la mezcla de la reacción se enfrió a una temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$ en un baño de hielo-sal. Una vez terminada la adición se continuó agitando la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 5 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K_2CO_3 y el producto se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con $MgSO_4$ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna en sílica gel, primero eluyendo con hexano y paulatinamente, se aumentó la polaridad hasta alcanzar una mezcla de hexano-AcOEt (95:5). Se obtuvo el producto **DIRED-PEG-4** como un sólido pastoso de color rojo intenso (3.57 g, 5.32 mmol). Rendimiento: 99%.

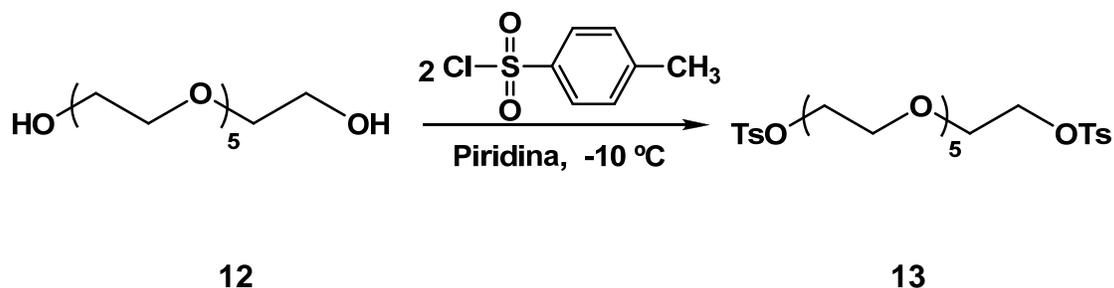


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) (Esquema 5.5, p 66) δ = 8.31 (d, J = 9.05 Hz, 4H, H^4), 7.90 (d, J = 9.05 Hz, 4H, H^3), 7.88 (d, J = 9.05 Hz, 4H, H^2), 6.76 (d, J = 9.56 Hz, 4H, H^1), 3.60 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.12 (s, 6H, NCH_3). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ = 156.9 (2C, C^e), 152.7 (2C, C^a), 147.6 (2C, C^h), 143.9 (2C, C^d), 126.2 (4C, C^c), 124.8 (4C, C^g), 122.8 (4C, C^f), 111.7 (4C, C^b), 71.1 (2C, C^k), 70.9 (2C, C^l), 68.7 (2C, C^j), 52.4 (2C, C^i), 39.5 (2C, C^m) ppm.

SINTESIS DEL DIRED-PEG-6

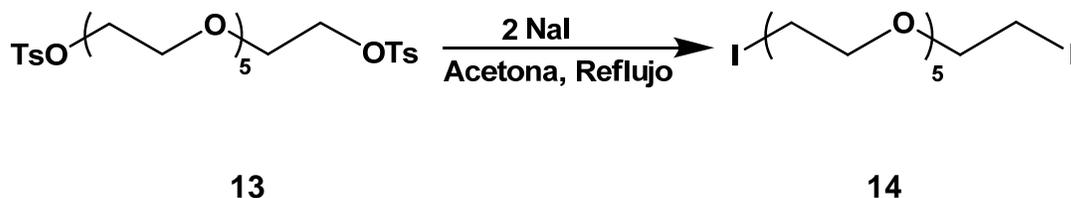
Obtención del 6EG-Ts₂ (13)

En un matraz de bola enfriado en un baño de hielo con sal y acetona, se agregó tetraetilénglicol (6 g, 21.25 mmol) en 24.5 mL de piridina, a -10°C . Posteriormente, se agregó lentamente cloruro de p-toluensulfonilo (8.9 g, 46.7 mmol). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 2 horas. Posteriormente, se dejó en refrigeración por 30 horas. Al término de este tiempo, la mezcla se vertió en 130 mL de una solución acuosa de HCl (1:2), el producto se extrajo con CHCl_3 la fase orgánica resultante se lavó varias veces con agua, se secó con MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo de **6EG-Ts₂** se obtuvo como un líquido viscoso transparente (11.8 g, 20 mmol). Rendimiento: 94%.



Obtención del 6EG-I₂ (14).

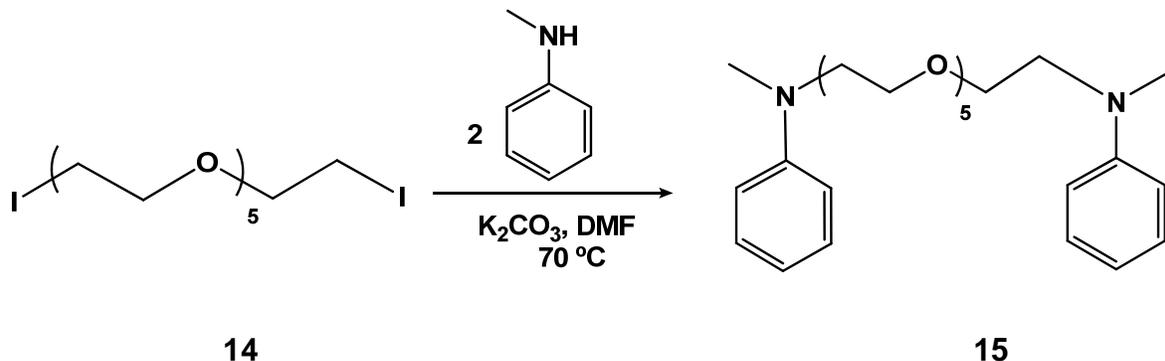
A una solución de **6EG-Ts₂** (8 g, 13.5 mmol) en 10 mL de acetona, se adicionó NaI (8.5 g, 56.7 mmol) y se calentó a reflujo por 24 horas. Al término de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró, el producto se extrajo con cloroformo y se lavó con agua para remover la sal de TsONa formada durante la reacción. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. Se obtuvo el **6EG-I₂** como producto crudo (5.12 g, 10.2 mmol), con la apariencia de un aceite viscoso de color amarillo naranja, que debido a su inestabilidad se utilizó en la siguiente etapa de reacción sin purificar, ni caracterizar. Rendimiento: 75%.



Obtención de 6EG-(N-Metilanilina)₂ (15).

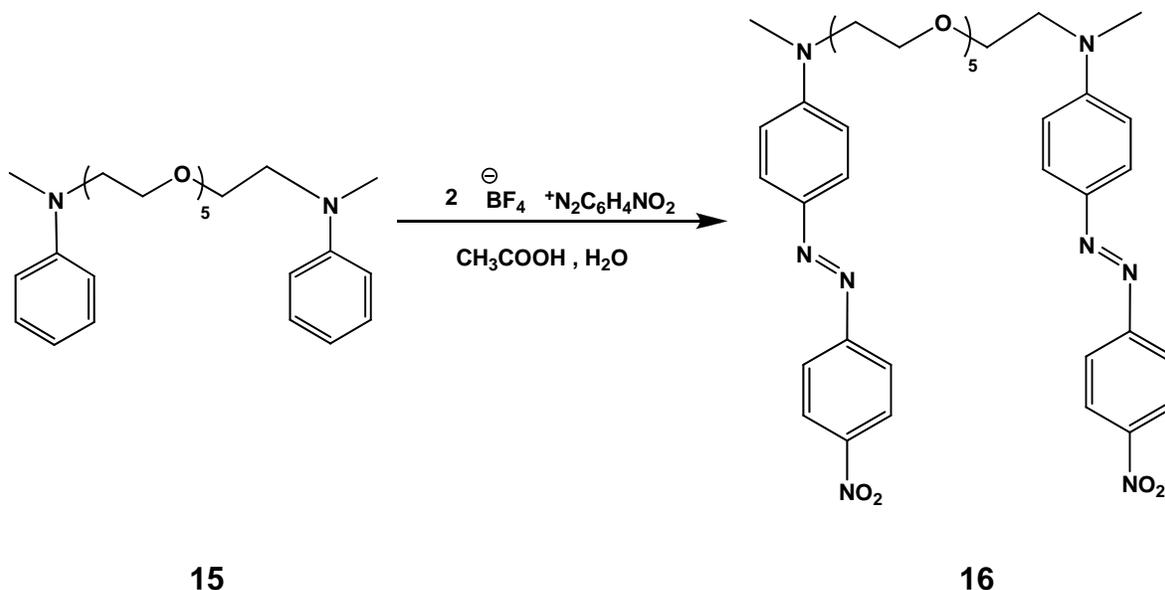
A una solución de N-metilanilina (2.02 g, 18.8 mmol) y K₂CO₃ (2.22 g, 16 mmol) en DMF (22.4 mL), se adicionó una solución de **6EG-I₂** (4.5 g, 9 mmol) en 11 mL de DMF. La mezcla de reacción se calentó con agitación vigorosa a 90 °C durante 30 horas. Al término de este tiempo, la mezcla se vertió en agua, el producto se extrajo con cloroformo y, posteriormente, se lavó varias veces con agua para eliminar la DMF remanente. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se obtuvo como un líquido de color rojo oscuro, el cual se purificó por cromatografía en columna, primero eluyendo con hexano-AcOEt (95:5), se aumentó gradualmente polaridad del

eluyente hasta llegar a una mezcla hexano-AcOEt (88:12). El **6EG-(N-Metilanilina)₂** se obtuvo como un sólido pastoso de color beige (2.9 g, 6.4 mmol). Rendimiento: 71%.



Obtención de DIRED-PEG-6 (16).

En un embudo de adición se agregó una solución de **6EG-(N-Metilanilina)₂** (2 g, 4.34 mmol) en (20.8 mL) ácido acético. Posteriormente, ésta se adicionó lentamente (gota a gota) a una suspensión de tetrafluoroborato de p-nitrobenzodiazonio (2.05 g, 8.7 mmol) en ácido acético al 50% (47 mL), la mezcla de la reacción se enfrió a una temperatura de 0°C en un baño de hielo-sal. Una vez terminada la adición se continuó agitando la suspensión a temperatura ambiente durante 5 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K₂CO₃ y el producto se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna en silica gel, primero se eluyó con hexano, paulatinamente se aumentó la polaridad hasta alcanzar una mezcla de hexano-AcOEt (93:7). Se obtuvo el producto **DIRED-PEG-6** como un sólido pastoso de color rojo intenso (3.28 g, 4.33 mmol). Rendimiento: 99%.



^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) (Esquema 5.6, p. 69) δ = 8.29 (d, J = 9.06 Hz, 4H, H1), 7.88 (d, J = 9.06 Hz, 4H, H2), 7.86 (d, J = 9.56 Hz, 4H, H3), 6.75 (d, J = 9.06, 4H, H4), 3.61 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.12 (s, 6H, NCH_3) ppm. ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100MHz). δ = 156.7 (2C, C^e), 152.5 (2C, C^a), 147.3 (2C, C^h), 143.7 (2C, C^d), 126.1 (2C, C^c), 124.6 (2C, C^g), 122.6 (2C, C^f), 111.5 (2C, C^b), 70.8 (2C, C^n), 70.6 (2C, C^m), 70.5 (2C, C^l), 68.5 (2C, C^k), 52.2 (2C, C^j), 39.4 (2C, C^i), 30.9 (2C, C^o) ppm.

4.3 Elaboración de películas Langmuir con los azocompuestos DIRED PEG-n.

Se prepararon películas Langmuir de los colorantes **DIRED-PEG-n** obtenidos, se usó un instrumento KSV modelo 5000 sistema 3 (Finlandia) equipado con un plato Wilhelmy con un sensor para medir la presión superficial. Se prepararon soluciones disolviendo los colorantes en cloroformo (grado HPLC) a una concentración en el intervalo de 0.8 – 1.5 mg/ml. La monocapa se formó dispersando 100 – 150 μl , de la solución sobre una subfase de agua, la cual se purificó con un sistema Milli-Q system (Millipore), Las películas se comprimieron después de una pausa de 10 mm/min para que se equilibraran, a una velocidad de compresión constante de 5 cm^2/min . Las isothermas se registraron a una temperatura de $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Modelado molecular de los azocompuestos DIRED-PEG-n.

Se llevaron a cabo estudios de modelado molecular de las moléculas **DIRED-PEG-n** empleando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3, se utilizó el programa HyperChem™ 6.03 for Windows. Inicialmente, se optimizaron las geometrías de los compuestos para determinar sus propiedades fisicoquímicas más importantes. La estructura de los compuestos se muestra en la Figura 5.1.

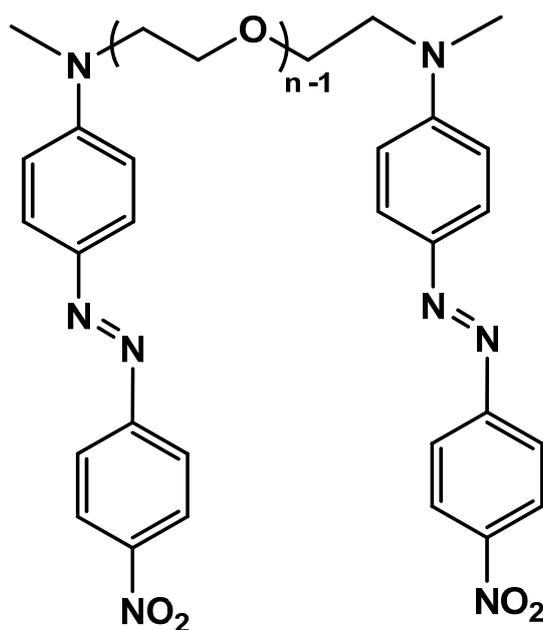


Figura 5.1 Estructura de azocompuestos **DIRED-PEG-n**, donde $n = 2, 3, 4$ y 6 .

Los valores de las energías totales (Kcal/mol), los momentos dipolares (D) así como energías de los orbitales HOMO y LUMO se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Modelado molecular de la serie **DIRED-PEG-n**.

COMPUESTO		DIRED-PEG-2	DIRED-PEG-3	DIRED-PEG-4	DIRED-PEG-6
PARÁMETRO					
ENERGÍA TOTAL (Kcal/mol)	AM1	-172,960.8	-187,531.9	-202,096.7	-231,228.3
	PM3	-156,202.0	-169,856.2	-183,516.1	-210,830.7
MOMENTO DIPOLAR (D)	AM1	5.705	13.82	8.217	8.799
	PM3	5.55	11.55	6.95	6.89
HOMO (eV)	AM1	-8.645	-8.628	-8.488	-8.447
	PM3	-8.782	-8.844	-8.843	-8.795
LUMO (eV)	AM1	-1.631	-1.526	-1.492	-1.471
	PM3	-1.599	-1.591	-1.611	-1.627

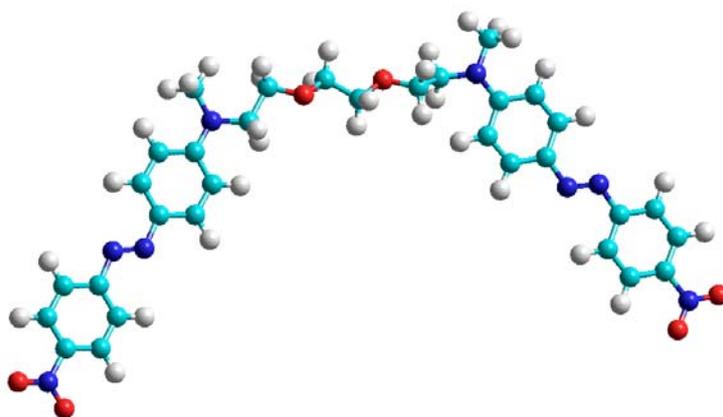
Como se puede ver en la Tabla 5.1, al aumentar la longitud de la cadena de oligoetilenglicol en los colorantes **DIRED-PEG-n** disminuye su valor de energía total. En este caso **DIRED-PEG-6**, es el compuesto más estable de la serie con una energía total de -210,830.7 Kcal/mol (PM3), mientras que **DIRED-PEG-2** es el menos estable con un valor de energía total de -156,202.0 Kcal/mol (PM3).

A excepción de **DIRED-PEG-3**, el resto de los colorantes de la serie mostraron momentos dipolares entre $\mu = 5.55 - 6.95$ D. Esto se debe a que **DIRED-PEG-2**, **DIRED-PEG-4** y **DIRED-PEG-6** tienen un número par de átomos en el espaciador. En contraste, **DIRED-PEG-3** tiene un número impar de átomos en el espaciador flexible, lo que hace que los grupos azobenceno adopten una geometría similar a la de una pinza, lo cual aumenta drásticamente su valor de momento dipolar a $\mu = 11.55$ D, mientras que en el resto de los compuestos los grupos azobenceno no están alineados en la misma dirección, lo cual da un momento dipolar resultante de menor valor. Las geometrías optimizadas para **DIRED-PEG-3** y **DIRED-PEG-4** se muestran en la Figura 5.2.

En lo que concierne a los valores de energía de los orbitales moleculares, el orbital HOMO de los compuestos **DIRED-PEG-n** presentó un valor entre -8.78 y -8.84 eV

mientras que el orbital LUMO presentó valores entre -1.59 y -1.61 eV. Todos los compuestos **DIRED-PEG-n** presentaron valores de HOMO y LUMO muy cercanos debido a que poseen exactamente las mismas unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas.

a)



b)

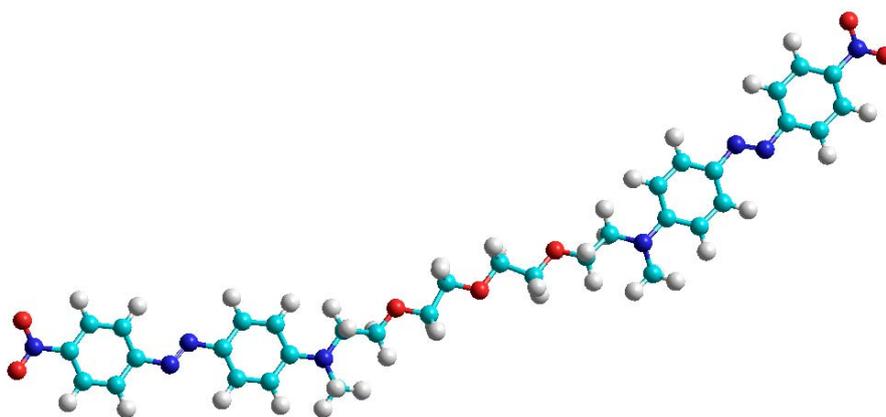


Figura 5.2 Geometrías optimizadas de: a) **DIRED-PEG-3**, y b) **DIRED-PEG-4**.

5.2 Síntesis de los compuestos DIRED-PEG-n.

La síntesis de los compuestos **DIRED-PEG-n** se llevó a cabo a partir de oligoetilenglicol con el valor de n apropiado de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 5.3).

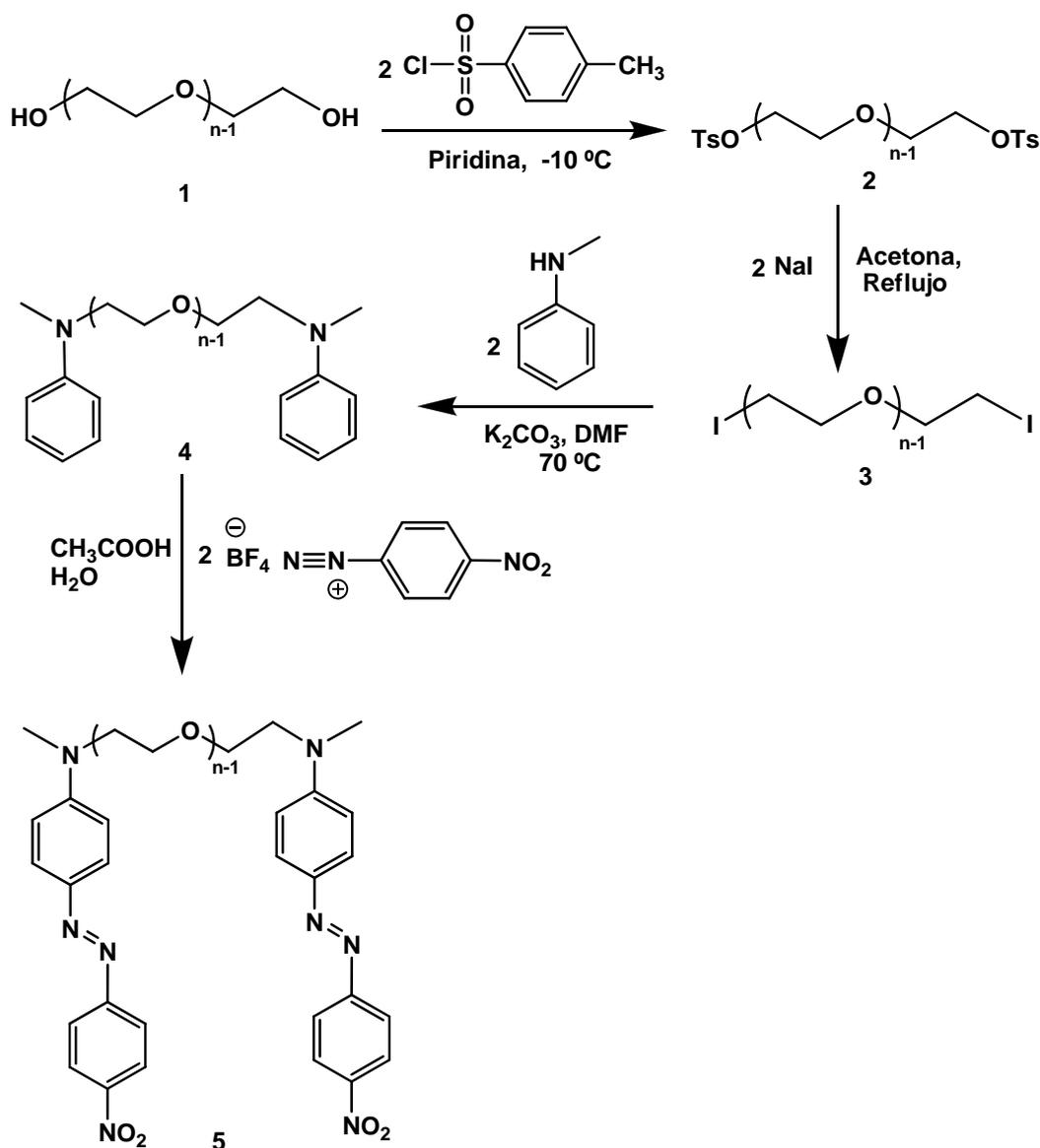
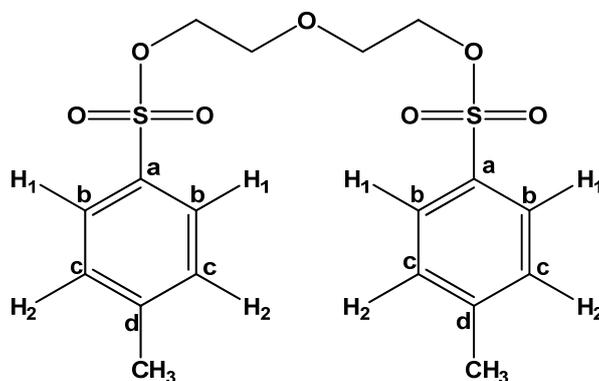


Figura 5.3 Síntesis de los colorantes **DIRED-PEG-n**, donde $n = 2, 3, 4$ y 6 .

Los azocolorantes **DIRED-PEG-n** se prepararon a partir de oligoetilenglicol (con $n = 2, 3, 4$ y 6) (**1**). Este compuesto se hizo reaccionar con 2 equivalentes de cloruro de tosilo (TsCl) en piridina a una temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para dar el tosionato correspondiente (**2**). El intermediario (**2**) se trató con 2 equivalentes de NaI, usando acetona como disolvente a reflujo para obtener el diyoduro de alquilo correspondiente (**3**). En una etapa posterior, 2 equivalentes de N-metilanilina se hicieron reaccionar en presencia de (**3**) para obtener el compuesto diaminado correspondiente (**4**). Finalmente (**4**) se acopló en presencia de dos equivalentes de tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio, se utilizó una solución de ácido acético al 60% como disolvente para obtener el colorante azoico deseado **DIRED-PEG-n** (con $n = 2, 3, 4$ y 6).

5.3 Caracterización de los intermediarios y los azocompuestos DIRED-PEG-n.

Los intermediarios y los colorantes azoicos obtenidos involucrados en este trabajo, se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), ^1H y ^{13}C -RMN. Se tomaron como ejemplo los intermediarios de la síntesis del **DIRED-PEG-2**.



Esquema 5.1

El espectro de FTIR del intermediario ditosilado (**2**) (Figura 5.4) mostró dos bandas a 3064 cm^{-1} , debida a los C-H aromáticos, seguida de una banda 2914 cm^{-1} , de los metilenos presentes en la cadena lateral de dietilenglicol y el metilo presente en el anillo bencénico del grupo tosilo. Además, se aprecian otras dos bandas a 1596 y 1450 cm^{-1} , debidas a los enlaces C=C del grupo fenilo, así como dos señales a 1352 y 1187 cm^{-1} , debidas a estiramientos asimétrico y simétricos de los sulfonatos (O=S=O). Por otro lado, la banda a 1017 cm^{-1} , corresponde al enlace (S-O). También se observa una señal a 1095 cm^{-1} , de los enlaces (C-O) de los éteres. Finalmente, se aprecian dos bandas intensas a 922 y 814 cm^{-1} , debidas a los enlaces H-C (fuera de plano) de los grupos aromáticos. Además, se pudo apreciar la desaparición del grupo funcional alcohol en este intermediario, debido a la ausencia de la banda característica de este grupo (O-H) que aparece alrededor de 3400 cm^{-1} .

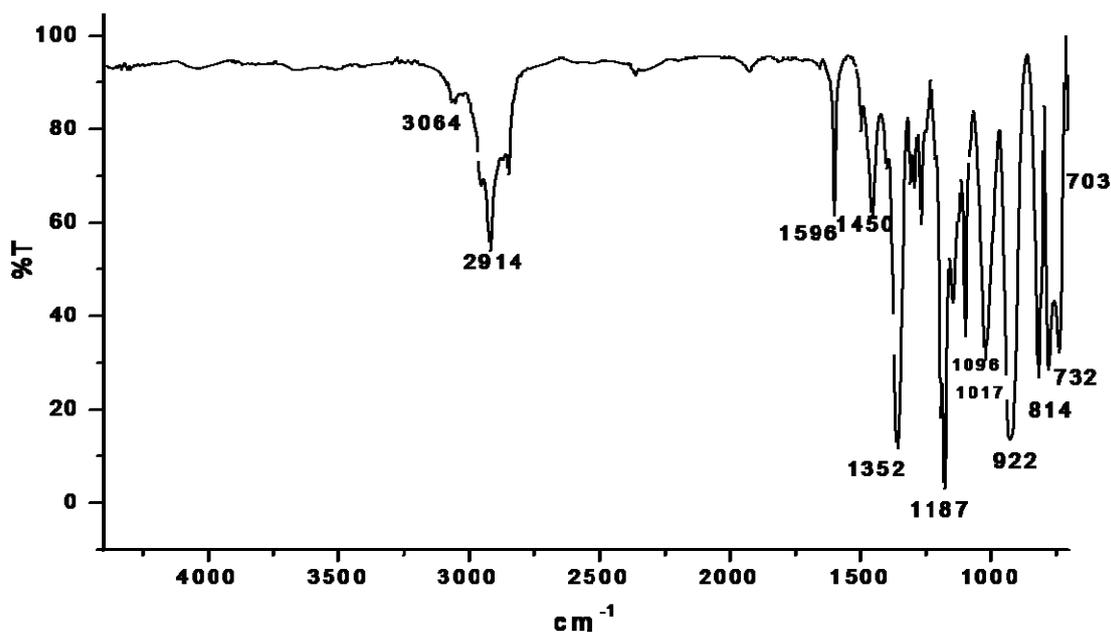


Figura 5.4 Espectro de FTIR del compuesto ditosilado (**2**).

El espectro de ^1H -RMN del compuesto ditosilado **2** (Esquema 5.1) (Figura 5.5) muestra dos dobletes en la zona aromática a $\delta = 7.77$ y 7.34 ppm, debidos a los hidrógenos H^1 y H^2 del grupo fenilo. Además, se aprecian dos triplete a $\delta = 4.08$ y 3.60 ppm, debidos a los metilenos OTs y OCH_2 presentes en la molécula, seguidas de un singulete a $\delta = 2.44$ ppm, debido al grupo CH_3 presente en el anillo aromático.

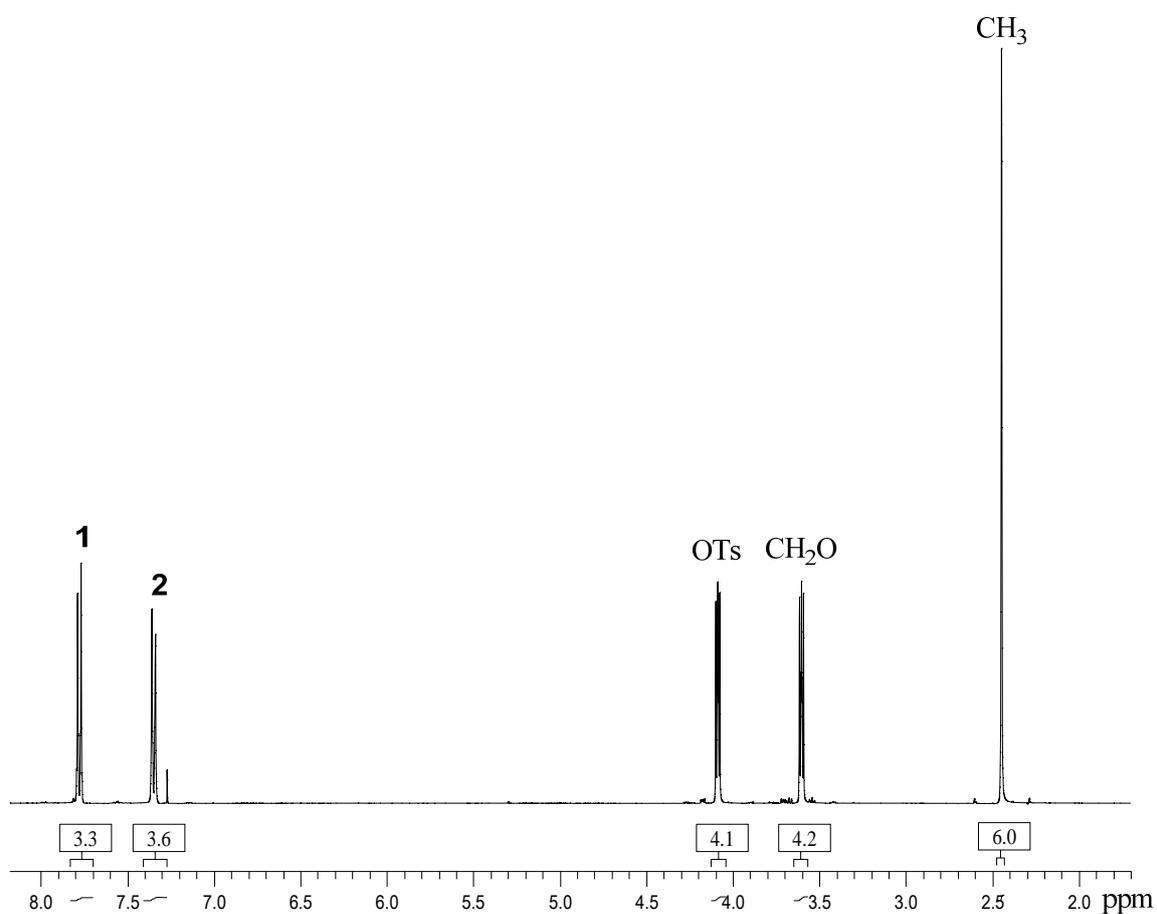


Figura 5.5 Espectro de ^1H -RMN y asignación de señales del compuesto 2EG-Ts₂.

El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto ditosilado **2** (Esquema 5.1) (Figura 5.6) muestra cuatro señales debidas a los 4 tipos de carbonos aromáticos a $\delta = 145.1$ (d), 132.9 (a), 130.1 (c) y 128.1 (b) ppm. Además, se observan tres señales adicionales a $\delta = 69.2$, 68.9 y 21.8 ppm, debidas a los grupos TsOCH_2 , OCH_2 y CH_3 presentes en la molécula respectivamente.

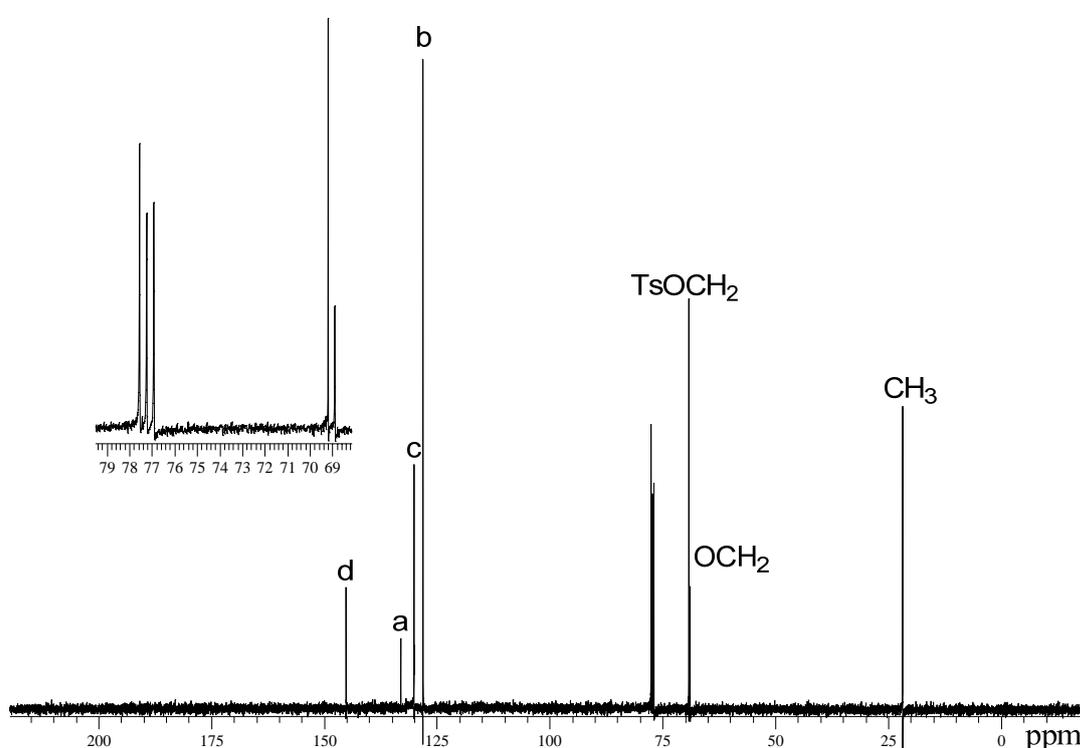
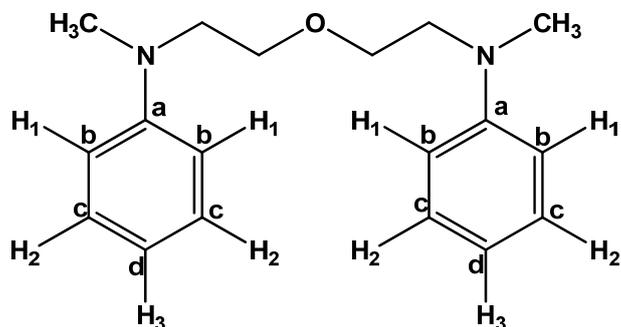


Figura 5.6 Espectro de ^{13}C -RMN y asignación de señales del compuesto ditosilado (**2**).

El compuesto diyodado (**3**) no se caracterizó debido a su alta inestabilidad, por lo que se pasó directamente a la siguiente etapa con el producto crudo. El intermediario diaminado (**4**) se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), ^1H y ^{13}C -RMN con asignación de las señales respectivas, de acuerdo al Esquema 5.2.



Esquema 5.2

El espectro de FTIR de intermediario (4) (Figura 5.7) mostró tres bandas: la primera a 2958 cm^{-1} , debida a los C-H aromáticos y una banda adicional a 2851 cm^{-1} , debidas a los metilenos presentes en la cadena lateral de dietilenglicol. Se apreciaron también otras bandas a 1597 , 1494 y 1447 cm^{-1} , debidas a los enlaces C=C del grupo fenilo monosustituido, así como una banda a 1229 cm^{-1} , correspondientes a estiramientos asimétrico y simétrico de aminas terciarias (N-CH₃). Además, se aprecia una banda intensa a 1118 cm^{-1} , debida a las vibraciones del grupo éter (CH₂-O). Por otro lado, se observan las bandas correspondientes a los enlaces H-C de los grupos aromáticos monosustituidos a 924 y 754 cm^{-1} (fuera de plano).

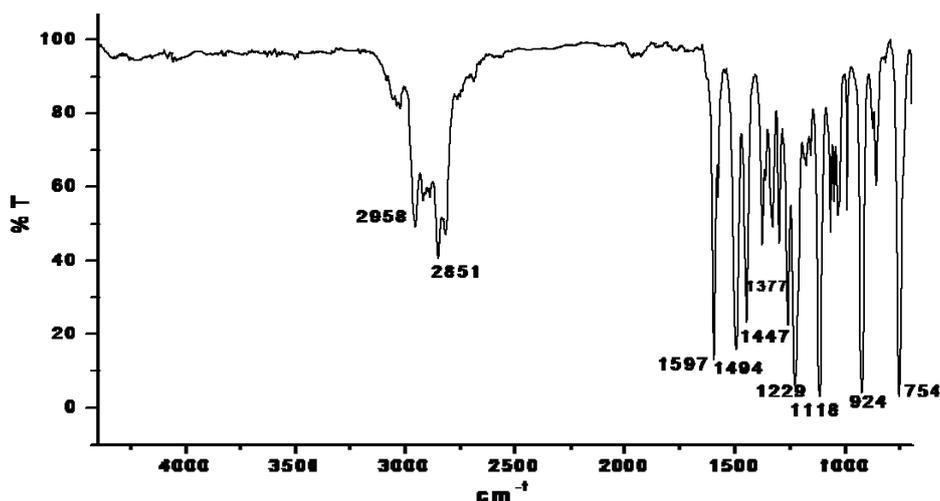


Figura 5.7 Espectro de FTIR del intermediario diaminado (4).

El espectro de ^1H -RMN de **4** (Esquema 5.2) (Figura 5.8) mostró dos multipletes a $\delta = 7.28$ y 6.91 ppm, debidos a los protones H^2 y $\text{H}^1\text{-H}^3$, respectivamente. Además, se aprecian dos triplete en la zona alifática a $\delta = 3.86$ y 3.15 ppm, debidos a los metilenos O-CH_2 y N-CH_2 , respectivamente. Por otro lado, se aprecia un singulete a 2.95 ppm, debido al metilo unido al grupo amino.

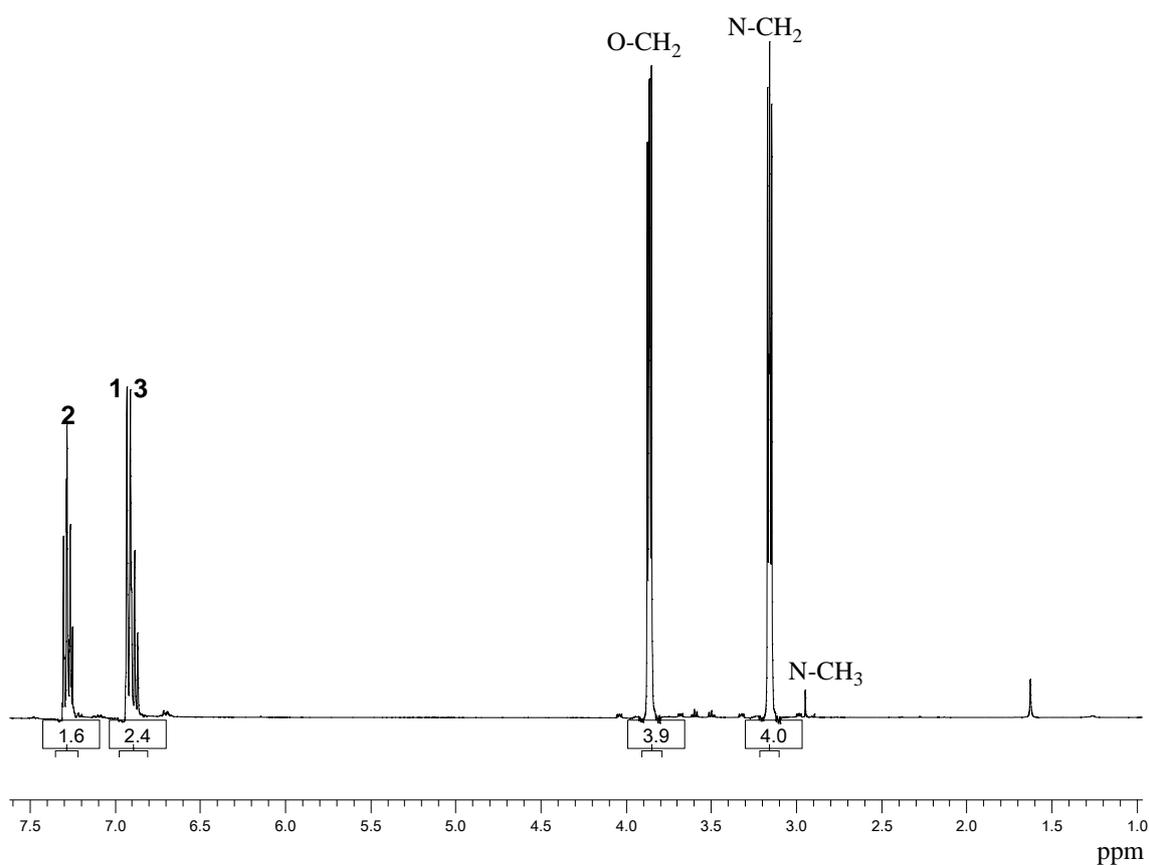


Figura 5.8 Espectro de ^1H -RMN y asignación de señales del compuesto diaminado (**4**).

El espectro de ^{13}C -RMN de **4** (Esquema 5.2) (Figura 5.9) mostró 4 señales a campos bajos debidas a los cuatro tipos de carbonos aromáticos, los cuales aparecen a $\delta = 151.5, 129.4, 120.2$ y 115.9 ppm, debidos a los carbonos a, c, d y b, respectivamente. Además, se aprecian dos señales intensas en la zona alifática a $\delta = 67.1$ y 49.5 ppm, debidas a los metilenos OCH_2CH_2 y NCH_3 respectivamente.

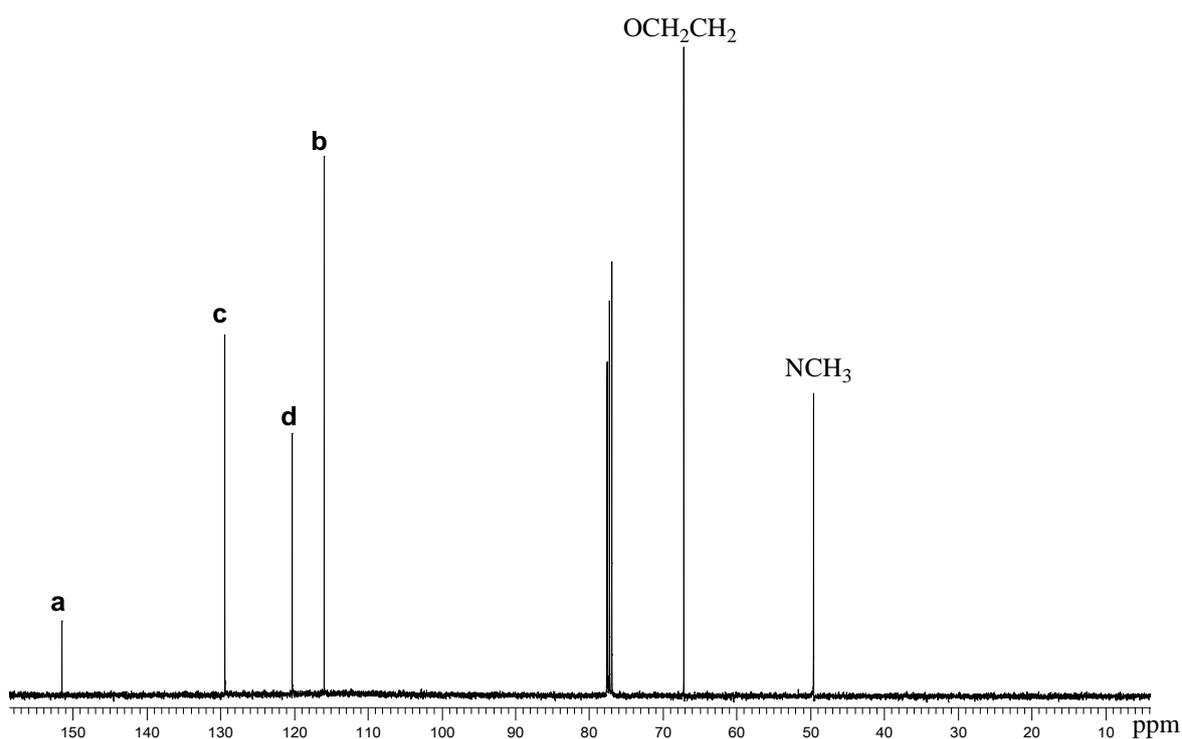
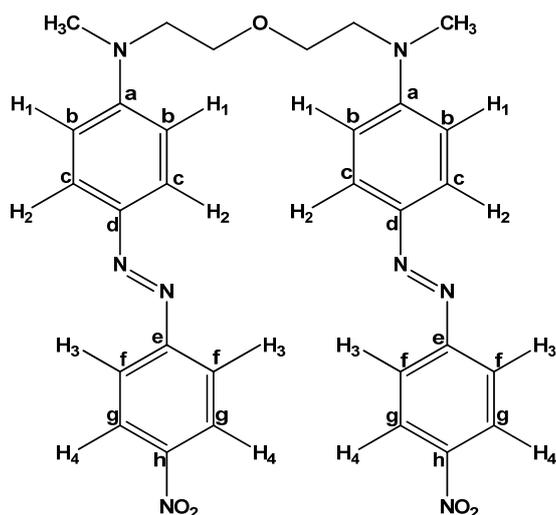


Figura 5.9 Espectro de ^{13}C -RMN y asignación de señales del compuesto diaminado (**4**).

El colorante azoico **DIRED-PEG-2 (5)** se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), ^1H y ^{13}C -RMN con asignación de las señales respectivas, de acuerdo al Esquema 5.3.



Esquema 5.3

El producto **DIRED-PEG-2** se caracterizó por FTIR, el espectro de este compuesto (Figura 5.10) mostró dos bandas a 3091 y 2869 cm^{-1} , debidas a los C-H aromáticos y metilenos presentes en la cadena lateral de dietilenglicol. Además, se aprecian otras bandas a 1603 (C=C aromático) 1509 (NO_2) y 1435 (N=N) cm^{-1} , respectivamente. Asimismo, se observan dos bandas a 1337 y 1234 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos asimétrico y simétrico de aminas terciarias (N- CH_3 , N- CH_2). También se observó una señal a 1097 cm^{-1} , debida a las vibraciones de los enlaces ($\text{CH}_2\text{-O}$) del grupo éter. Por otro lado, se vieron vibraciones correspondientes a los enlaces H-C aromáticos a 868 y 752 cm^{-1} (fuera de plano).

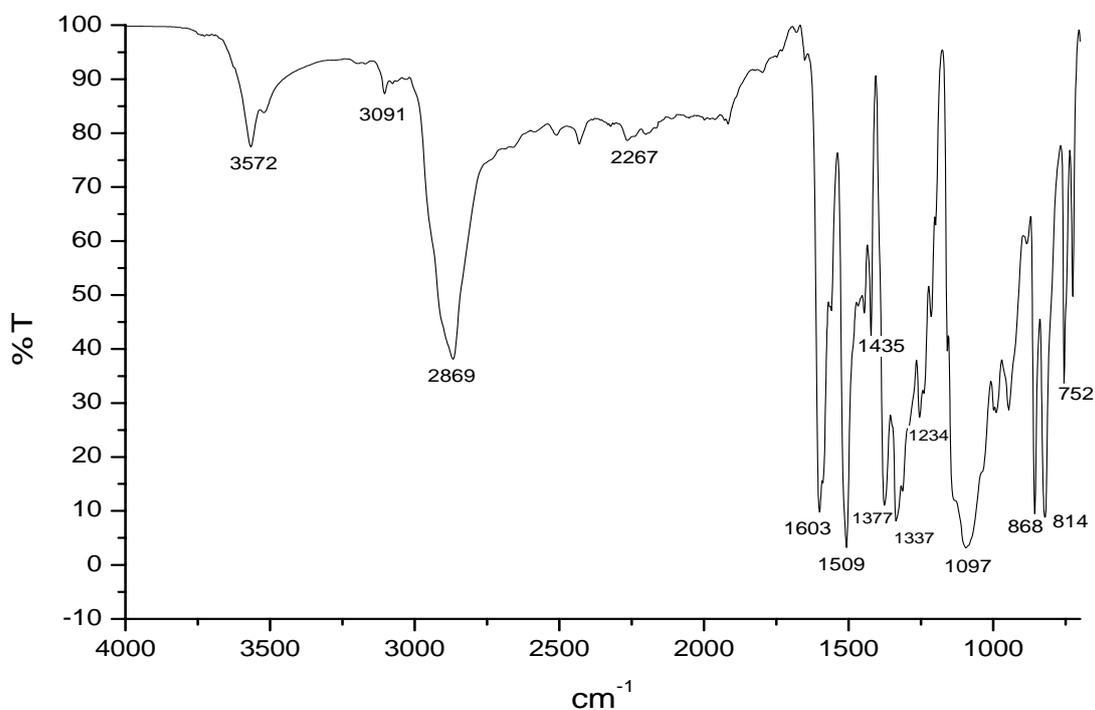


Figura 5.10 Espectro de FTIR de **DIRED-PEG-2**.

El espectro de ^1H -RMN de **DIRED-PEG-2** (Esquema 5.3) (Figura 5.11) mostró cuatro dobletes en la zona aromática a $\delta = 8.33$, 7.94, 7.92 y 6.96 ppm, debidos a los cuatro tipos de protones de la unidad de azobenceno H^4 , H^3 , H^2 y H^1 , respectivamente. Además, se aprecian dos triplete en la región alifática a $\delta = 3.88$ y 3.37 ppm, debidos a los metilenos OCH_2 y NCH_2 , respectivamente. Por otro lado, se observa un singulete a $\delta = 3.10$ ppm, debido al metilo unido al grupo amino.

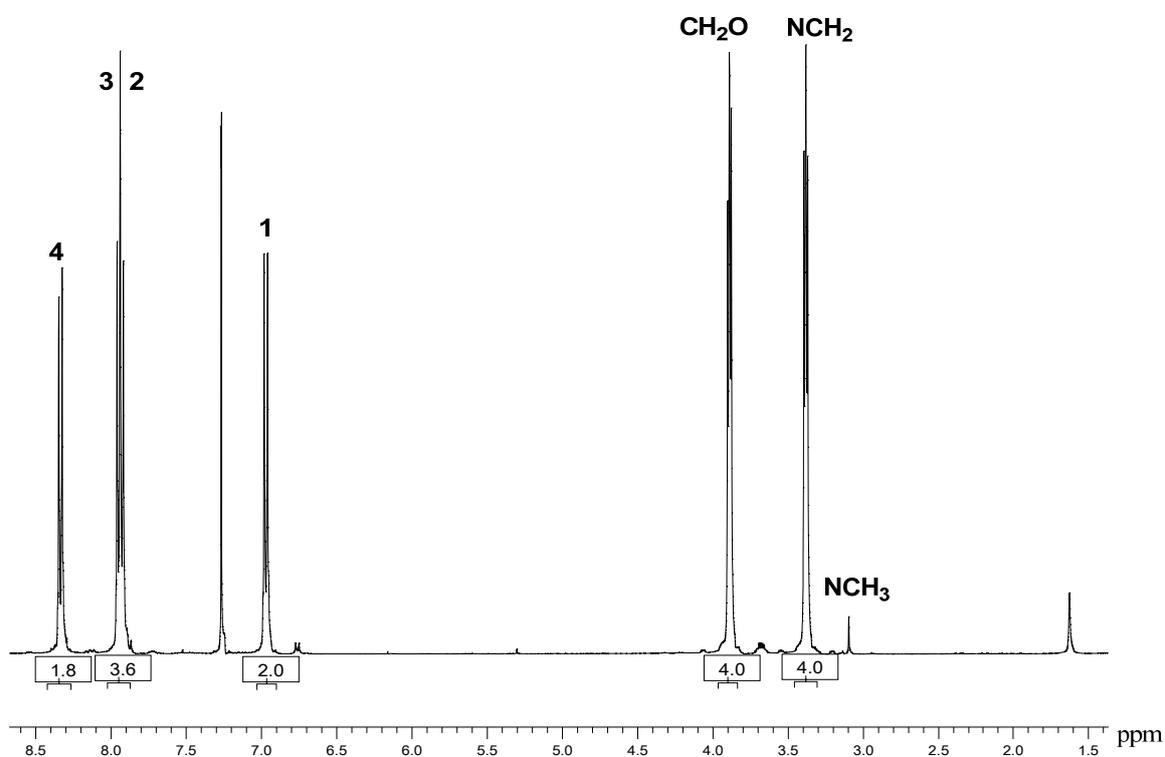


Figura 5.11 Espectro de ^1H -RMN y asignación de señales del compuesto **DIRED-PEG-2**.

El espectro de ^{13}C -RMN de **DIRED-PEG-2** (Esquema 5.3) (Figura 5.12) mostró 4 señales a campos bajos debidas a los ocho tipos de carbonos aromáticos: e, a, h, d, c, g, f y b presentes en la unidad de azobenceno, los cuales aparecen a $\delta = 156.6, 154.2, 148.1, 145.6, 125.8, 124.8, 123.1$ y 114.1 ppm, respectivamente. Además, se aprecian tres señales intensas en la zona alifática a $\delta = 77.4, 66.7$ y 47.8 ppm, debidas a los metilenos $\text{OCH}_2, \text{NCH}_2$ y NCH_3 , respectivamente.

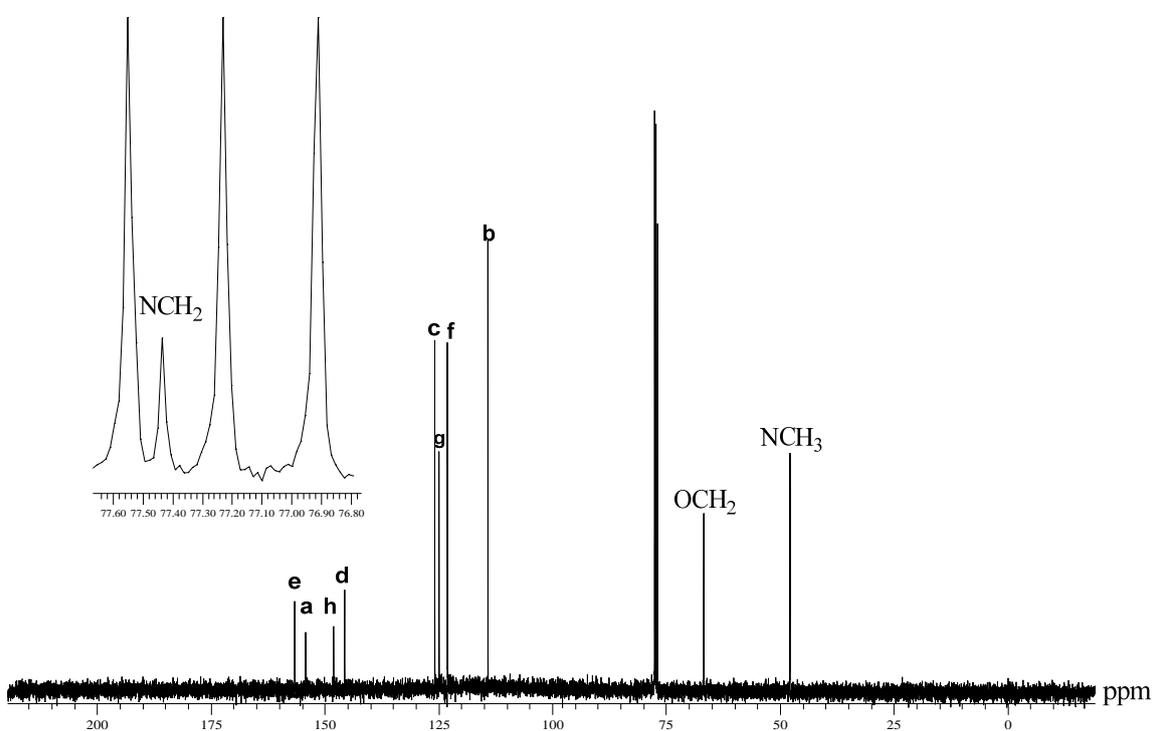
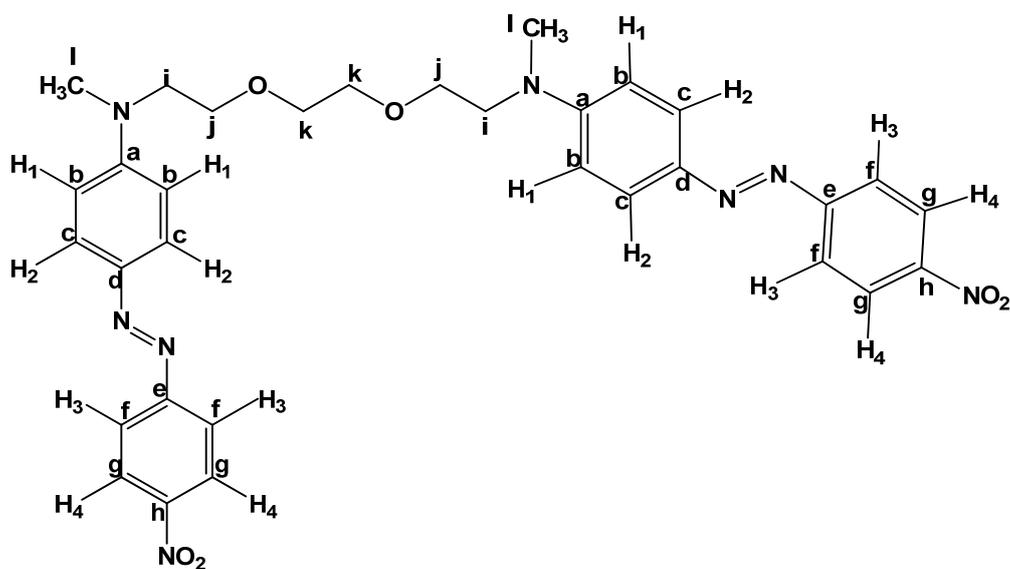


Figura 5.12 Espectro de ^{13}C -RMN y asignación de señales del compuesto **DIRED-PEG-2**.

Los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H del **DIRED-PEG-3**, **DIRED-PEG-4** y **DIRED-PEG-6** son muy similares, con la única diferencia de que varía el número de señales o integral en la zona alifática, debida al número de metilenos presentes en la cadena de oligoetilenglicol.



Esquema 5.4

El espectro de ^1H -RMN de **DIRED-PEG-3** (Esquema 5.4) (Figura 5.13) mostró cuatro dobletes en la zona aromática a $\delta = 7.24, 7.22, 6.73$ y 6.69 ppm, debidos a los cuatro tipos de protones de la unidad de azobenceno $\text{H}^4, \text{H}^3, \text{H}^2$ y H^1 , respectivamente. Además, se aprecian dos señales en la región alifática, un multiplete a $\delta = 3.59$ ppm, debidos a los metilenos OCH_2CH_2 . Por otro lado, se aprecia un singulete a $\delta = 2.98$ ppm, debido al metilo unido al grupo amino.

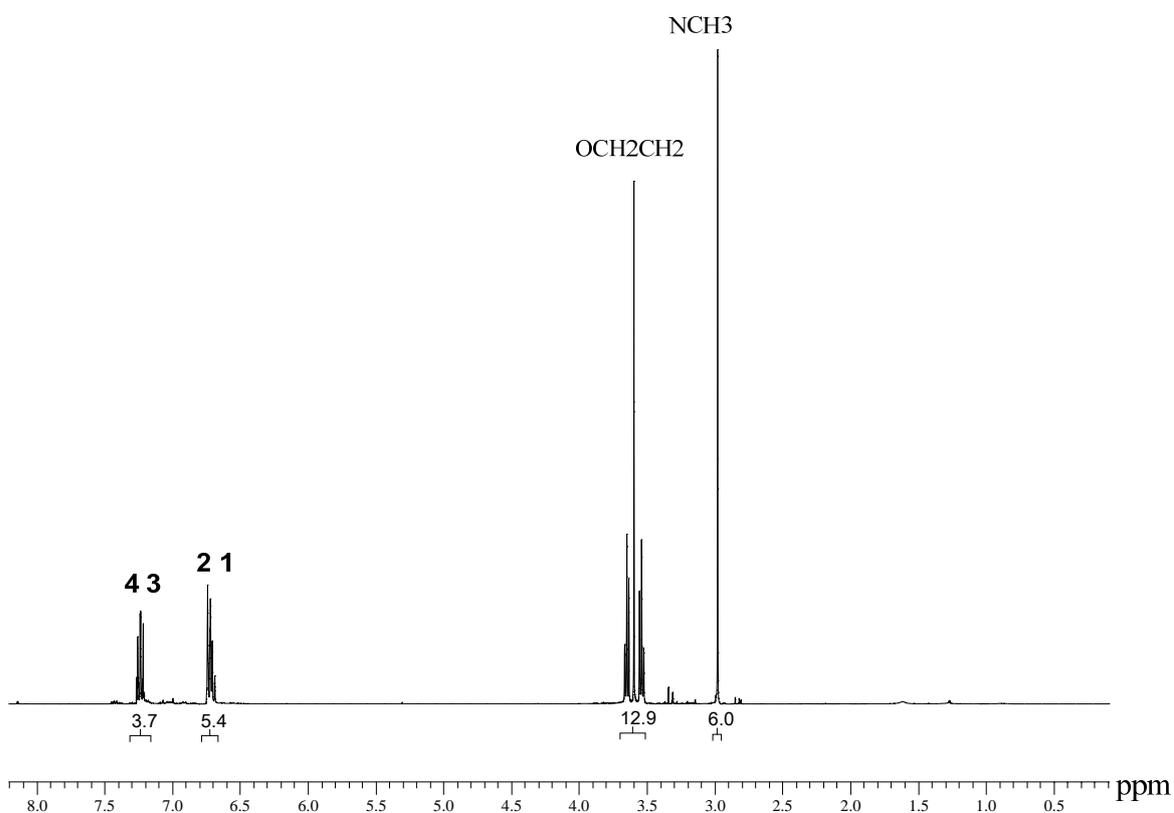
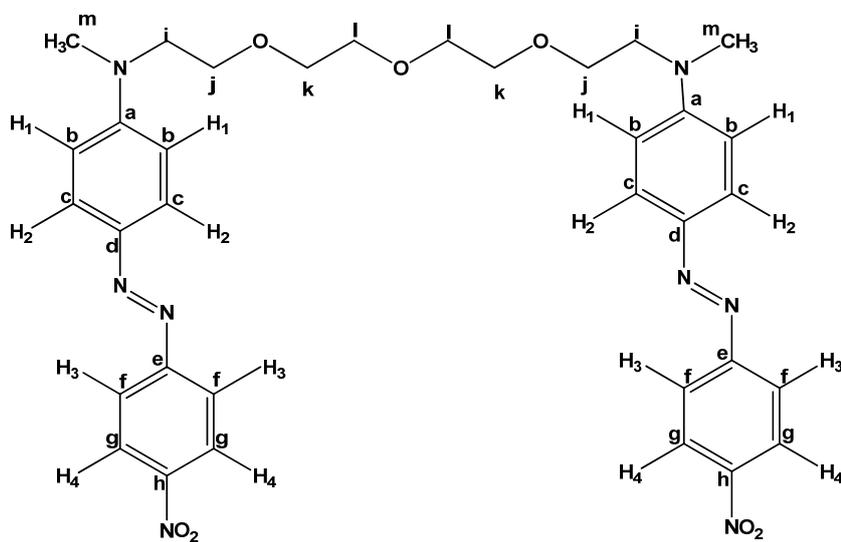


Figura 5.13 Espectro de ^1H -RMN y asignación de señales del compuesto **DIRED-PEG-3**.

Asimismo, los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN de **DIRED-PEG-4** (Esquema 5.5) se muestran en las Figuras 5.14 y 5.15, respectivamente con sus asignaciones.



Esquema 4.5

El espectro de ^1H -RMN de **DIRED-PEG-4** (Esquema 5.5) (Figura 5.14) mostró cuatro dobletes en la zona aromática a $\delta = 8.31, 7.90, 7.88$ y 6.76 ppm, debidos a los cuatro tipos de protones de la unidad de azobenceno $\text{H}^4, \text{H}^3, \text{H}^2$ y H^1 , respectivamente. Además, se aprecian dos señales en la región alifática, un multiplete a $\delta = 3.60$ ppm, debidos a los metilenos OCH_2CH_2 y un singulete a $\delta = 3.12$ ppm, debido a NCH_3 .

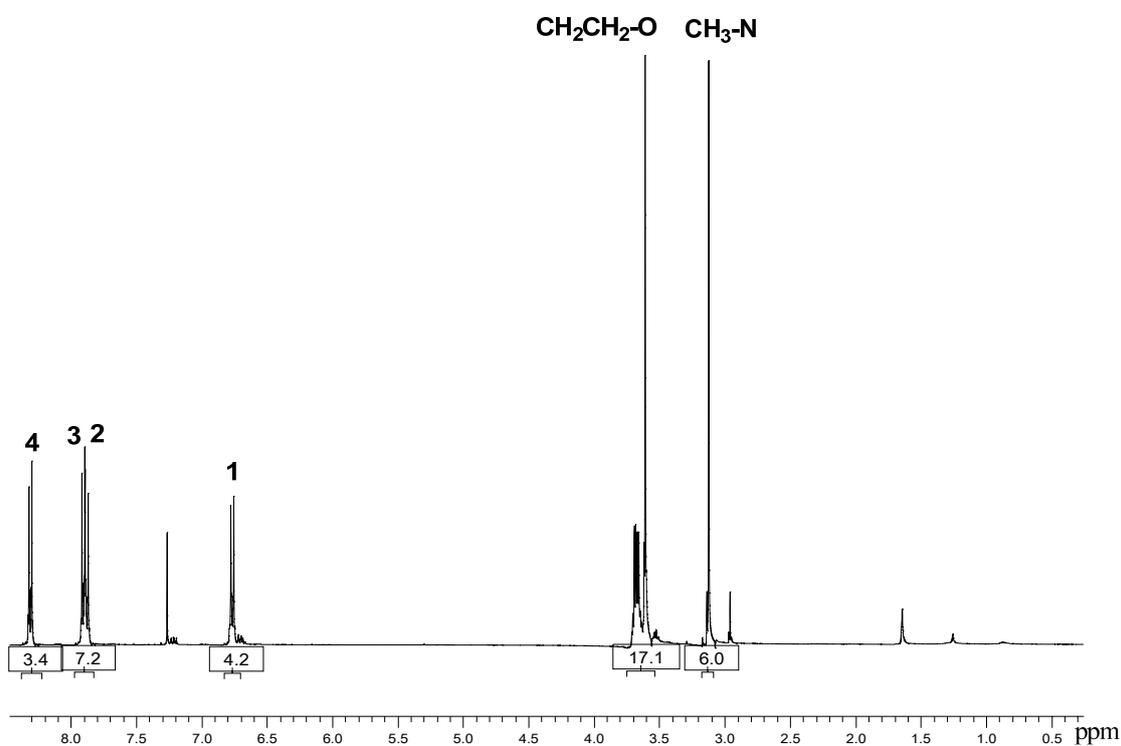


Figura 5.14 Espectro de ^1H -RMN y asignación de señales del compuesto **DIRED-PEG-4**.

El espectro de ^{13}C -RMN de **DIRED-PEG-4** (Esquema 5.5) (Figura 5.15) mostró 4 señales a campos bajos debidas a los ocho tipos de carbonos aromáticos: e, a, h, d, c, g, f y b, los cuales aparecen a $\delta = 156.9, 152.7, 147.6, 143.9, 126.2, 124.8, 122.8$ y 111.7 ppm, respectivamente. También se aprecian cinco señales intensas en la zona alifática a $\delta = 71.1, 70.9, 68.7, 52.4$ y 39.5 ppm, debidas a los carbonos alifáticos k, l, j, i y m, respectivamente.

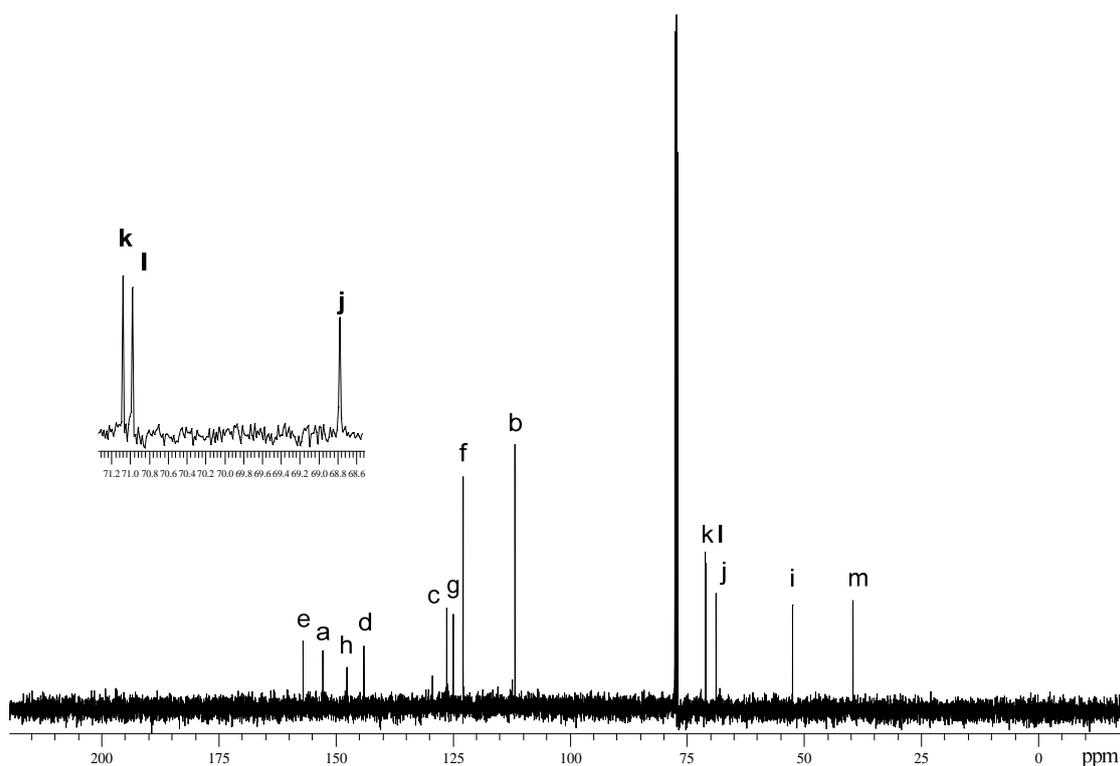
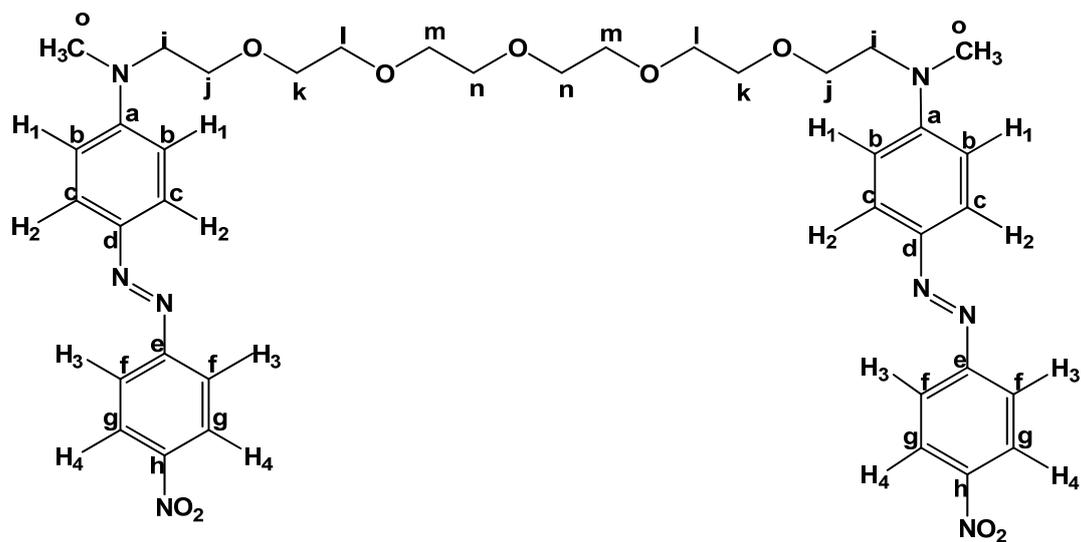


Figura 5.15 Espectro de ^{13}C -RMN y asignación de señales del compuesto **DIRED-PEG-4**.

Finalmente, los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN de **DIRED-PEG-6** (Esquema 5.6) se muestran en las Figuras 5.16 y 5.17 respectivamente, con sus asignaciones.



Esquema 5.6

El espectro de ^1H -RMN de **DIRED-PEG-6** (Esquema 5.6) (Figura 5.16) mostró cuatro dobletes en la zona aromática a $\delta = 8.29$, 7.88, 7.86 y 6.75 ppm, debidos a los cuatro tipos de protones de la unidad de azobenceno H^4 , H^3 , H^2 y H^1 , respectivamente. Además, se aprecian dos triplete en la región alifática a $\delta = 3.61$ ppm, debidos a los metilenos OCH_2CH_2 . Además, se aprecia un singulete a $\delta = 3.12$ ppm, debido al metilo unido al grupo amino.

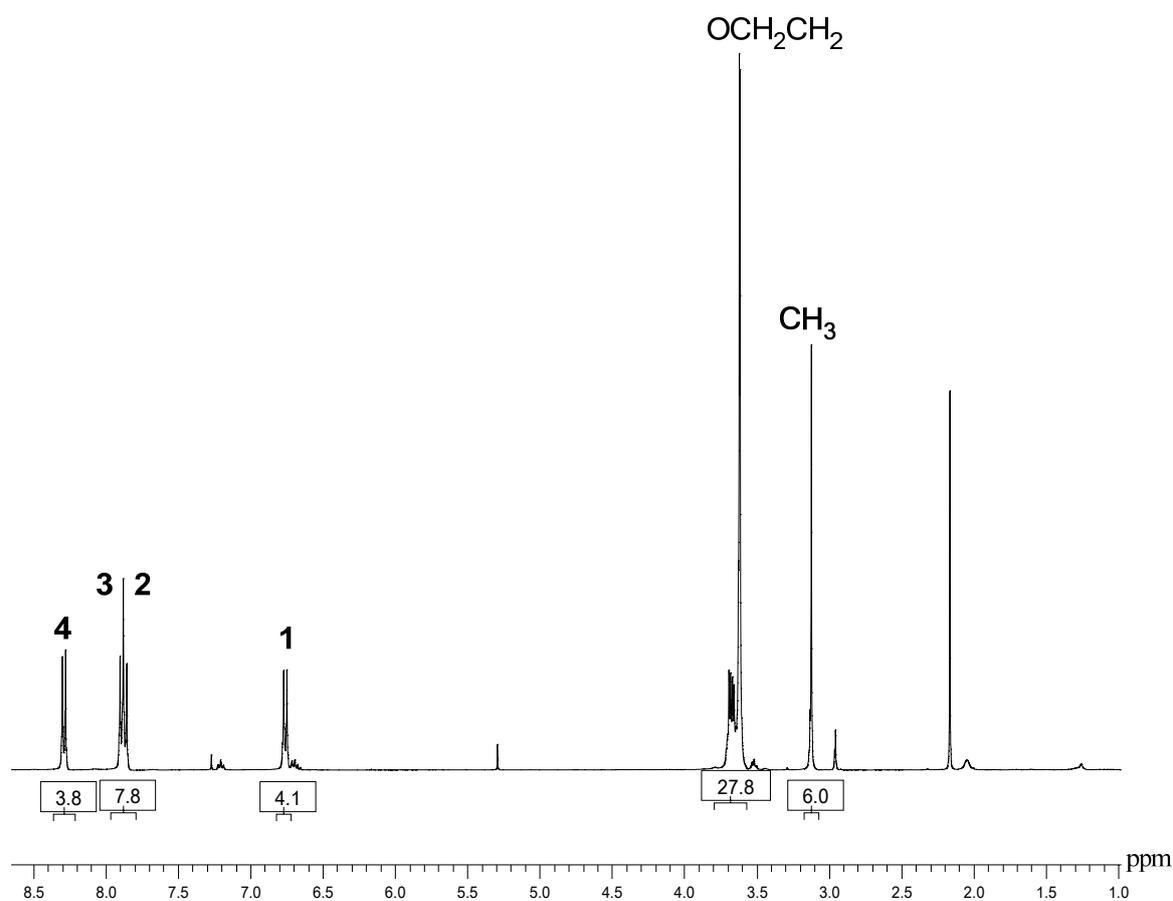


Figura 5.16 Espectro de ^1H -RMN y asignación de señales del compuesto **DIRED-PEG-6**.

El espectro de ^{13}C -RMN de **DIRED-PEG-6** (Esquema 5.6) (Figura 5.17) mostró 4 señales a campos bajos debidas a los ocho tipos de carbonos aromáticos: e, a, h,

d, c, g, f y b, los cuales aparecen a $\delta = 156.7, 152.5, 147.3, 143.7, 126.1, 124.6, 122.6$ y 111.5 ppm, respectivamente. Asimismo, se aprecian siete señales intensas en la zona alifática a $\delta = 70.8, 70.6, 70.5, 68.5, 52.2, 39.4$ y 30.9 ppm, debida a los carbonos: n, m, l, k, j, i y o, respectivamente.

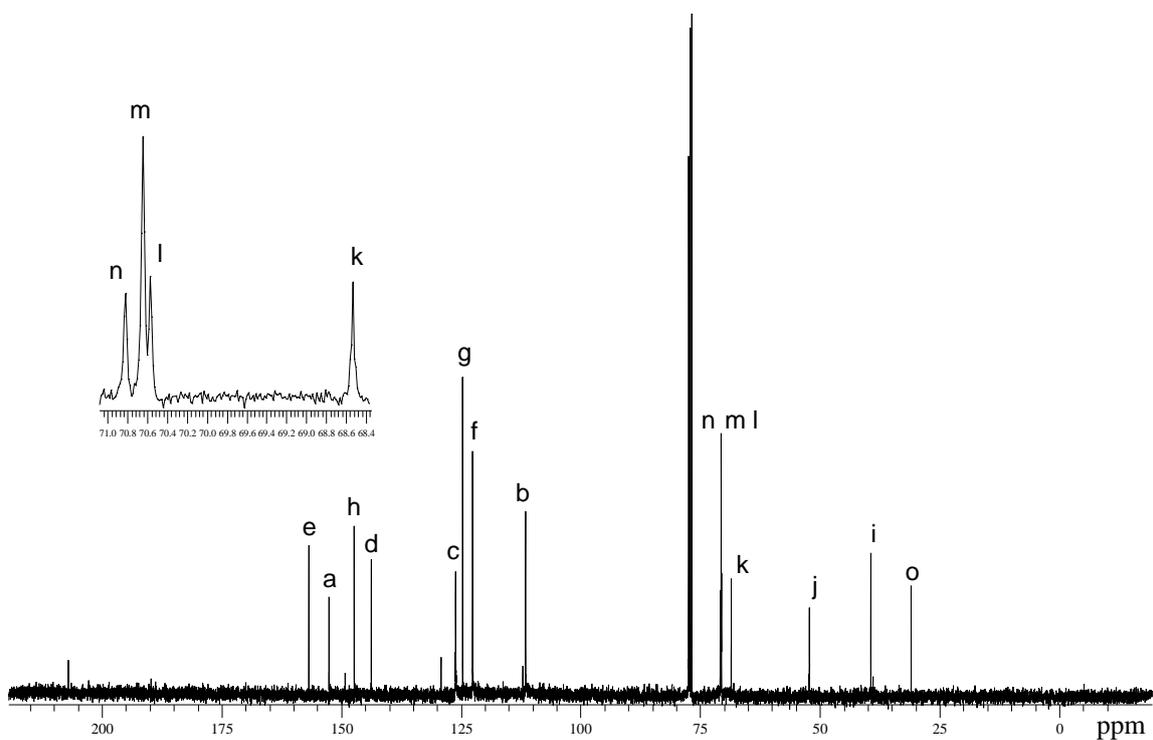


Figura 5.17 Espectro de ^{13}C -RMN y asignación de señales del compuesto **DIRED-PEG-6**.

5.4 Propiedades térmicas y morfología de los azocompuestos DIRED-PEG-n.

Las propiedades térmicas de los colorantes **DIRED-PEG-n** se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 25 a 800 °C y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de 25 a 250 °C. Las curvas de TGA de los distintos colorantes se muestran en la Figura 5.18 y las principales propiedades térmicas de estos compuestos se enlistan en la Tabla 5.2.

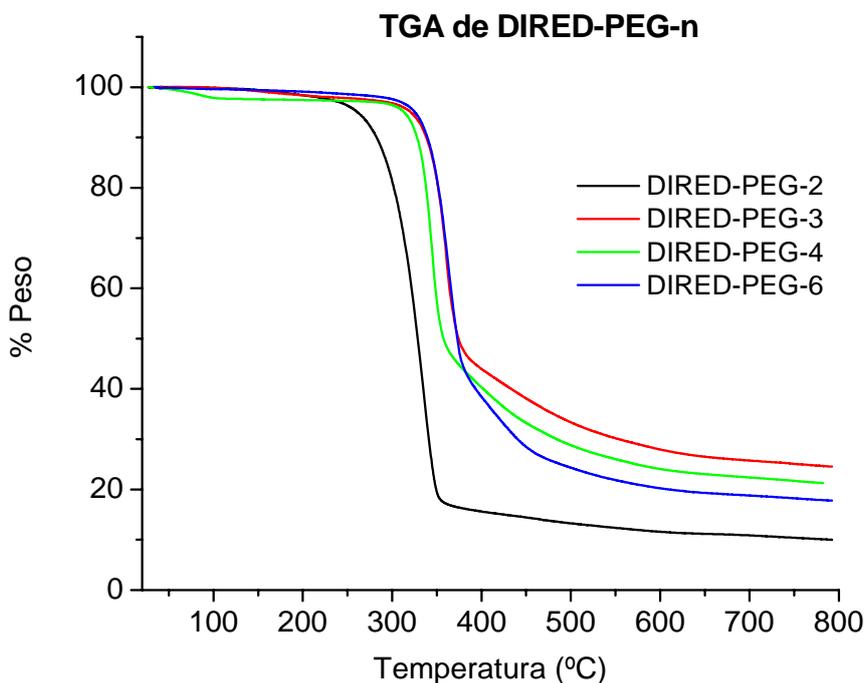


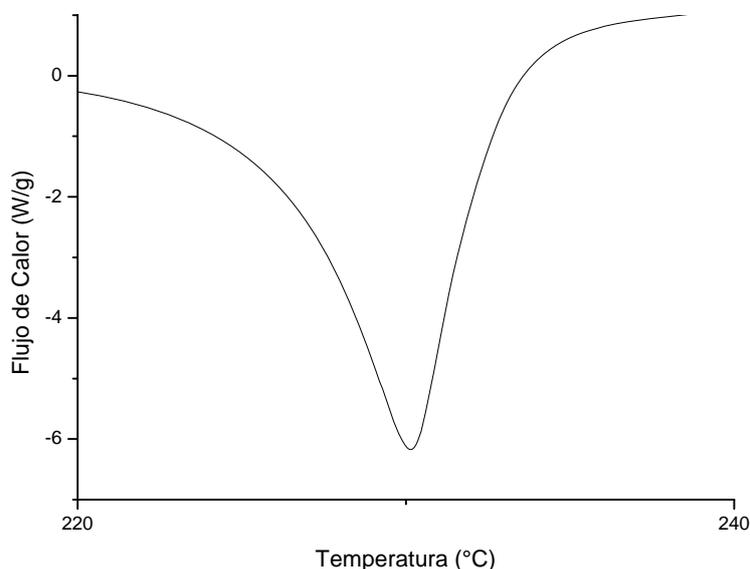
Figura 5.18 TGA de los colorantes **DIRED-PEG-n**

El colorante **DIRED-PEG-2** mostró un valor de T_{10} (temperatura a la que el compuesto pierde 10% de su peso) a 282.5 °C y mostró una rápida degradación entre 250 y 368 °C. Por otro lado, los colorantes **DIRED-PEG-3**, **DIRED-PEG-4** y **DIRED-PEG-6** mostraron valores de T_{10} a 327, 334.5 y 332 °C, respectivamente. Como se puede observar, la tendencia general es que al aumentar la longitud del segmento de oligoetilenglicol en el colorante, aumenta la estabilidad térmica del mismo. Todos estos colorantes mostraron una rápida degradación en el intervalo comprendido entre 305 y 453 °C.

Tabla 5.2. Propiedades térmicas de los colorantes **DIRED-PEG-n**.

Colorante	T ₁₀ (°C) TGA	Degradación drástica (°C) TGA	T _m (°C) DSC
DIRED-PEG-2	282.5	250-358	226
DIRED-PEG-3	327	307-399	207
DIRED-PEG-4	334.5	305-374	113
DIRED-PEG-6	332	309-453	74

Las gráficas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los distintos colorantes **DIRED-PEG-n** muestran una endoterma de fusión asimétrica y en la mayoría de los casos se observa la presencia de una mesofase, lo cual comprueba la presencia de una fase líquido-cristalina en estos compuestos. Los datos obtenidos de la DSC se enlistan en la Tabla 5.2. En este caso no fue posible ver los valores de temperatura de transición vítrea T_g de los colorantes. Las curvas de DSC para los diferentes colorantes **DIRED-PEG-2** (Figura 5.19), **DIRED-PEG-3** (Figura 5.20) y **DIRED-PEG-4** (Figura 5.21) se muestran a continuación.

Figura 5.19 DSC del colorante **DIRED-PEG-2**.

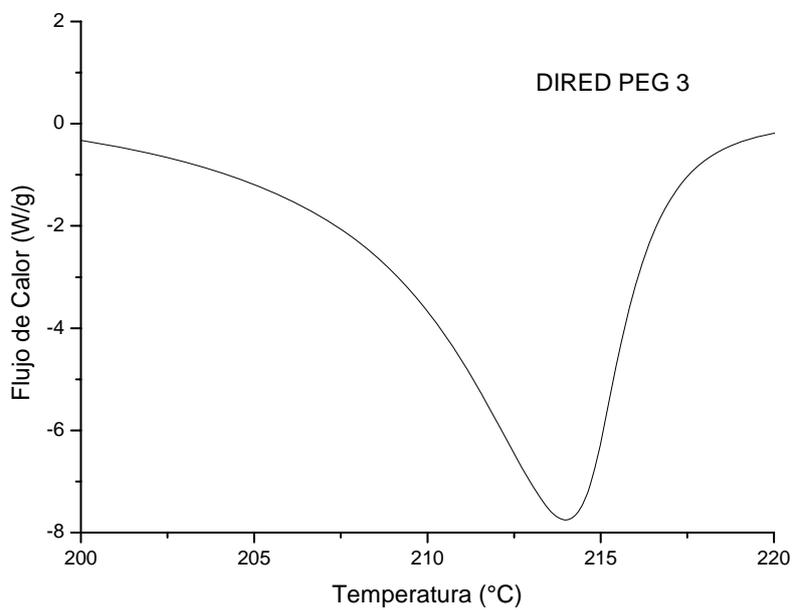


Figura 5.20 DSC del colorante **DIREDA-PEG-3**.

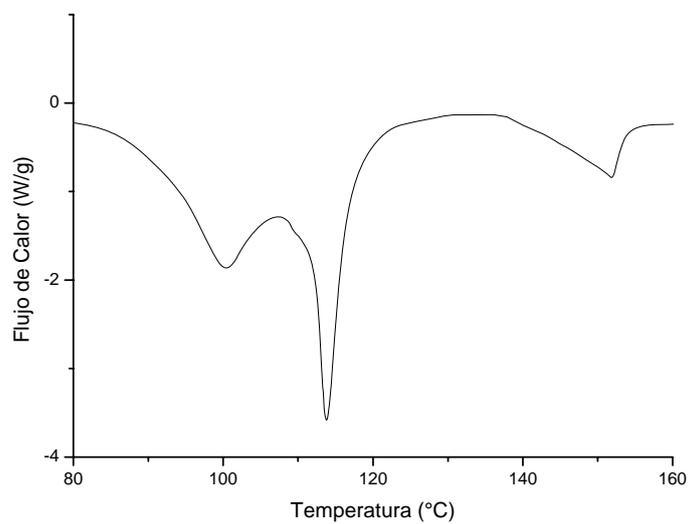


Figura 5.21 DSC del colorante **DIREDA-PEG-4**.

Las DSC de los colorantes **DIRED-PEG-2** y **DIRED-PEG-3** muestran endotermas asimétricas ensanchadas a 206 y 227°C, respectivamente. El ensanchamiento que aparece indica la presencia de una mesofase discreta previa al punto de fusión en estos compuestos. En el caso de **DIRED-PEG-4** se observa una endoterma antes del punto de fusión la cual aparece a 100°C, la cual revela la presencia de una mesofase bien definida, seguida de una segunda endoterma a 113°C, debida a la fusión del compuesto. Por último, el colorante **DIRED-PEG-6** mostró una endoterma simétrica a 74°C, debida a la fusión del mismo. En este caso, no se observa la presencia de una mesofase, ni siquiera de manera discreta. Esto se debe a la excesiva longitud del espaciador flexible, el cual contiene (17 átomos), por lo que este último colorante no tiene carácter líquido cristalino.

Para confirmar el carácter líquido cristalino de los colorantes **DIRED-PEG-n**, se realizaron análisis de microscopía óptica con luz polarizada. El calentamiento gradual (con velocidad de 1°C / min) permitió observar un arreglo líquido-cristalino de forma "micela", en el rango de temperatura de la mesofase. Los colorantes **DIRED-PEG-n** mostraron un comportamiento similar. No obstante los mejores resultados se obtuvieron con el colorante **DIRED-PEG-4**, cuyas imágenes a lo largo del proceso de calentamiento, se muestran en la Figura 5.22.

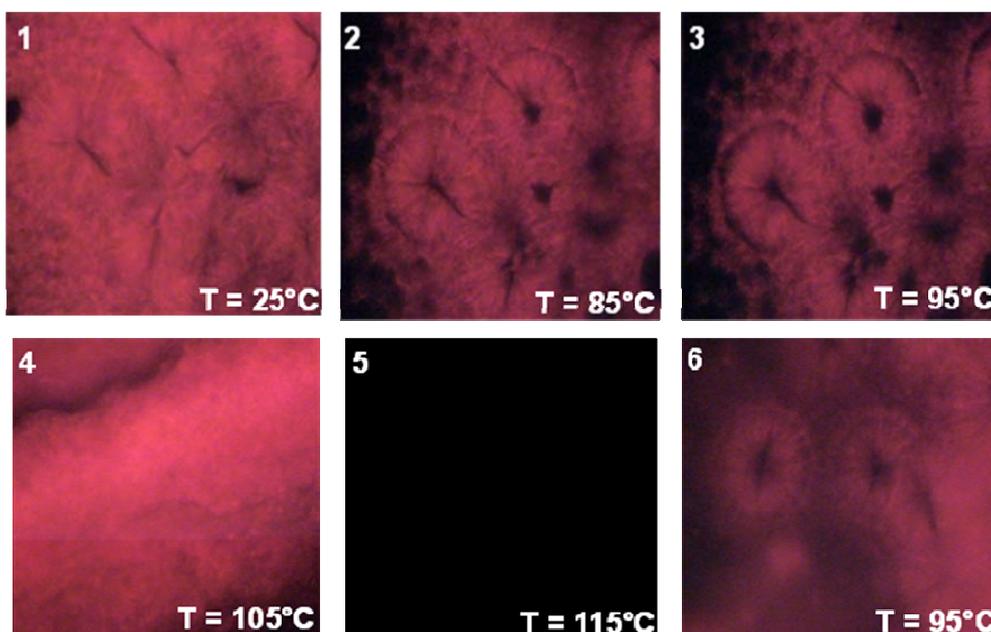


Figura 5.22 Microscopía de luz polarizada para el colorante **DIRED-PEG-4**.

El calentamiento permitió observar el arreglo líquido-cristalino de forma circular similar a una micela, en el rango de temperatura de la mesofase mostrada en la Figura 5.21 para el compuesto **DIRED-PEG-4** analizado. En la toma 1 ($T = 25^{\circ}\text{C}$) se puede observar una estructura con dominios cristalinos y ligeramente ordenada. En la toma 2 ($T = 85^{\circ}\text{C}$) al inicio de la mesofase se observa la formación de un arreglo líquido cristalino donde las zonas rojas revelan la presencia de los dominios cristalinos y la zona negra los dominios líquidos. En la toma 3 ($T = 95^{\circ}\text{C}$) en el mínimo de la endoterma de la mesofase, se observa una arreglo líquido cristalino bien estructurado con una estructura de forma circular, a pesar de que la estructura de los colorantes es tipo vara. En la toma 4 ($T = 105^{\circ}\text{C}$), llegamos al inicio del punto de fusión, y se ve claramente la transición de la fase líquido-cristalina a la fase líquida o isotrópica, ya que la estructura arreglada desaparece. En la toma 5 ($T = 115^{\circ}\text{C}$) el compuesto pasa totalmente a la fase líquida y se observa una imagen totalmente oscura. Finalmente se deja enfriar la muestra y se captura la imagen 6 ($T = 95^{\circ}\text{C}$) y se observa que la estructura en la mesofase forma nuevamente sus dominios líquidos-cristalinos. Los datos obtenidos de la microscopia de luz polarizada nos permiten monitorear las transiciones cristal / cristal-líquido y cristal-líquido / líquido

5.5 Propiedades ópticas de los azocompuestos DIRED-PEG-n.

Los espectros de absorción de los colorantes **DIRED-PEG-n** en solución de cloroformo se muestran en la Figura 5.23. Las principales propiedades ópticas de estos compuestos se enlistan en la Tabla 5.3. Todos los compuestos **DIRED-PEG-n**, mostraron una banda de absorción máxima en el intervalo comprendido entre $\lambda = 440$ y 480 nm. Dado que estos colorantes presentan unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas y un alto momento dipolar, presentan un comportamiento fotoquímico típico de los azobencenos del tipo “pseudostilbenos” de acuerdo a la clasificación de H. Rau. Estos compuestos presentan una sobre-posición total de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$, las cuales están invertidas en la escala de energía, por lo que solo se aprecia una banda de absorción.

Mientras más largo es el segmento de oligoetilenglicol, la banda de absorción se desplaza más hacia el rojo, lo que indica un mayor carácter de transferencia de

carga en la molécula y es coherente con los valores de momento dipolar obtenidos para los colorantes.

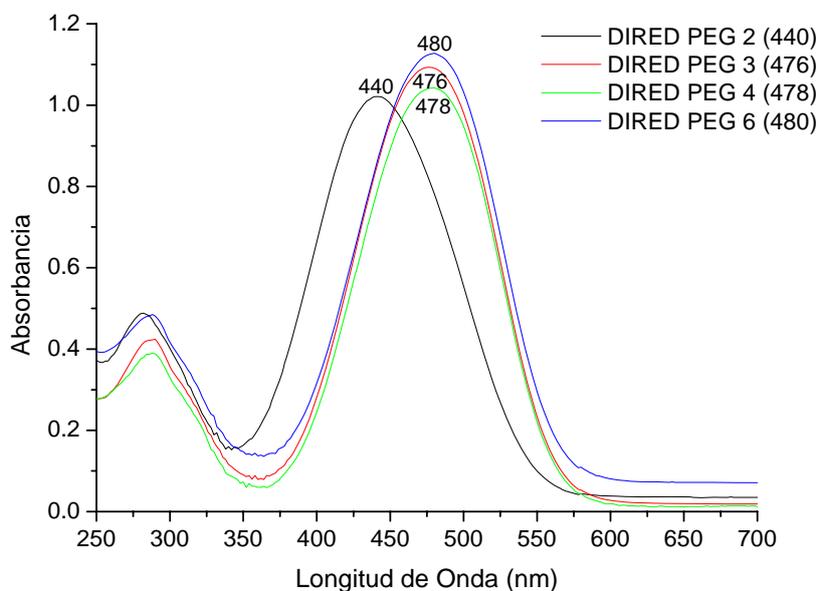


Figura 5.23 Espectros de absorción de los colorantes **DIRED-PEG-n** en disolución de cloroformo.

Tabla 5.3 Propiedades ópticas de los colorantes **DIRED-PEG-n**.

Colorante	λ max (nm) CHCl_3	Corte de banda (nm)	λ agregado (nm) película
DIRED-PEG-2	440	574	454
DIRED-PEG-3	476	604	410
DIRED-PEG-4	478	608	398
DIRED-PEG-6	480	610	394

Los espectros de absorción de los colorantes **DIRED-PEG-n** en película se muestran en la Figura 5.24.

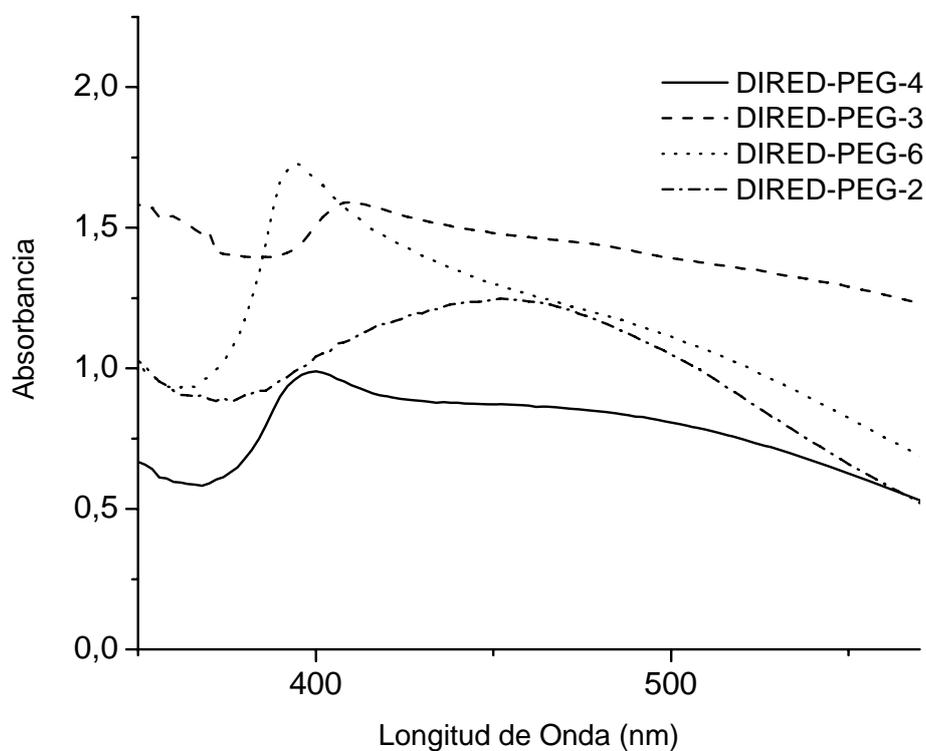


Figura 5.24 Espectros de absorción de los colorantes **DIRED-PEG-n** en estado sólido.

Los espectros de absorción de los colorantes **DIRED-PEG-n** ($n = 3, 4, 6$) en estado sólido, mostraron un desplazamiento hipsocrómico de las bandas de absorción máxima. Además, se aprecia la aparición de bandas adicionales desplazadas hacia el azul a $\lambda = 410$, $\lambda = 398$, $\lambda = 394$ nm, para **DIRED-PEG-3**, **DIRED-PEG-4** y **DIRED-PEG-6**, respectivamente, las cuales indican la formación de agregados H para estos compuestos en estado sólido. **DIRED-PEG-2** no mostró ninguna banda adicional en su espectro de absorción lo que revela ausencia de agregados. Esto se debe a que en este colorante el espaciador flexible de oligoetilenglicol es tan corto, que no permite que las unidades de azobenceno se puedan apilar como en una pinza molecular. En el caso de los demás colorantes **DIRED-PEG-n** que muestran espaciadores más largos, los cromóforos azobenceno sí pueden formar agregados H intramoleculares.

Por otro lado, en todos los espectros de absorción de los colorantes **DIRED-PEG-n**, se aprecian colas de absorción desplazadas hacia el rojo, que indican la presencia de trazas de agregados J para todos estos compuestos. Dichos agregados pueden formarse de manera intermolecular.

5.6 Elaboración de películas Langmuir con los azocompuestos DIRED-PEG-n.

Se prepararon monocapas tipo Langmuir de todos los compuestos azoicos (**DIRED-PEG-2**, **DIRED-PEG-3**, **DIRED-PEG-4** y **DIRED-PEG-6**). Las monocapas fueron caracterizadas mediante isotermas de presión superficial (Π) contra área molecular (\AA^2) y por curvas de histéresis.

Las isotermas se obtuvieron a 20°C y se muestran en la Figura 5.25. Todos los compuestos fueron capaces de formar monocapas de Langmuir sobre la interfase aire-agua como lo muestran dichas isotermas.

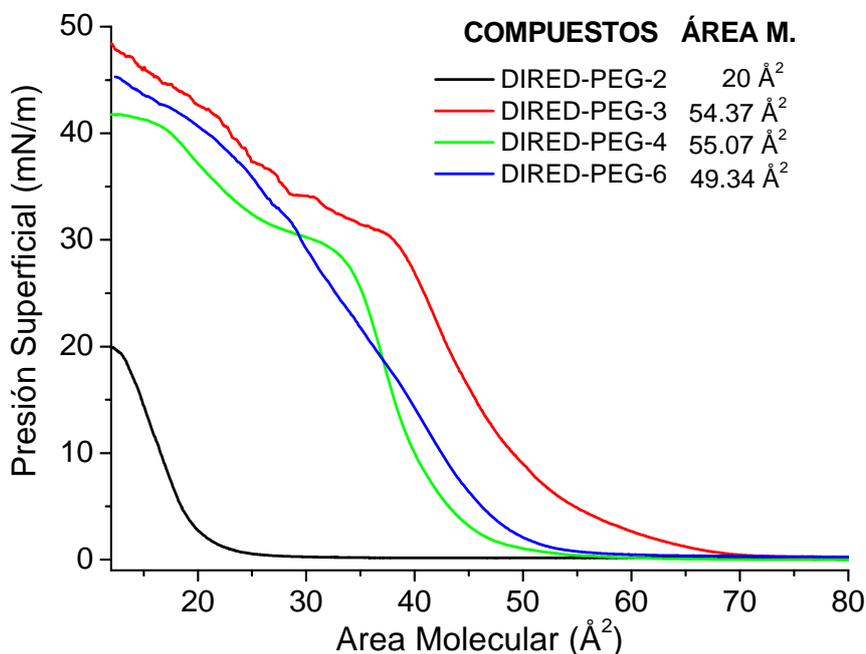


Figura 5.25 Isotermas presión superficial contra área molecular (Π/A).

Del análisis de las isothermas se puede ver, que conforme el área molecular es reducida mediante la compresión de las barreras del sistema, la presión superficial se ve incrementada lo que indica un clásico comportamiento anfílico de todos los azocompuestos **DIRED-PEG-n**. Dicho comportamiento resulta ser consistente con los compuestos **DIRED-PEG-2** y **DIRED-PEG-4**. Mientras que para el caso del compuesto **DIRED-PEG-3**, presenta dificultad al acomodarse sobre la superficie representándose a su vez en la curva de histéresis ya que mostro mayor desviación estándar. **Para el compuesto DIRED-PEG-6**, se obtienen un valor de área molecular a una presión superficial (A_0) menor al de los análogos que tienen cadenas de oligoetilenglicol más pequeñas, este fenomeno podría ser atribuido al hecho de que este compuesto (**DIRED-PEG-6**) tiende a solubilizarse en el agua debido al tamaño de la cadena de oligoetilenglicol. Por otra parte, resulta claro que un incremento en el tamaño de la cadena de oligoetilenglicol provoca un cambio o desplazamiento en las isothermas a mayores áreas moleculares. Los valores de áreas moleculares extrapolados a presión superficial de cero " A_0 " son una medida del área molecular que ocupa cada molécula de colorante en la monocapa formada. No obstante, estos valores de A_0 no proporcionan ninguna información relacionada con el tipo de empaquetamiento que pudieran tener las moléculas en la monocapa. Estos valores son reportados en la Tabla 5.4.

Tabla 4.5 Áreas moleculares de los colorantes **DIRED-PEG-n**.

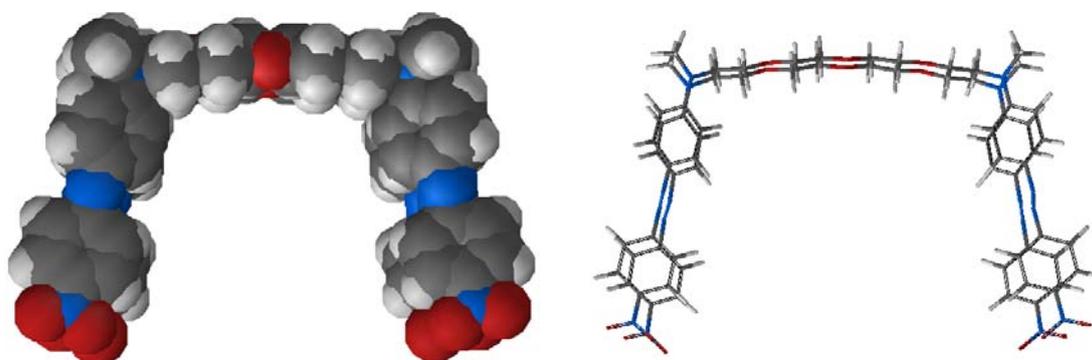
DIRED-PEG-n	n=2	n=3	n=4	n=6
Áreas Molecular				
Experimentales (Å^2)	19.9	54.4	43.5	49.4
Teóricos (Å^2)	21.6	57.9	56.4	63.5

Los valores experimentales de las áreas moleculares a presión superficial cero (A_0) fueron comparados con aquellos calculados a partir de modelos moleculares de los azocompuestos.

Los modelos moleculares para todos los azocompuestos fueron obtenidos y optimizados en su geometría utilizando un método semi-empírico AM1 integrado en Spartan 04. Dichos modelos se utilizaron para estimar el área molecular

(teórica) que ocupa cada una de las moléculas de azocompuesto en las monocapas, para lo cual se representó cada molécula sobre la superficie en un arreglo geométrico rectangular. Los valores teóricos de áreas moleculares obtenidos se reportan en la Tabla 5.4, estos resultaron ser muy parecidos a los valores experimentales, por lo que podemos concluir que muy probablemente las moléculas en las monocapas adquieren un empaquetamiento muy similar a las de los modelos propuestos (Figura 5.26).

a)



b)

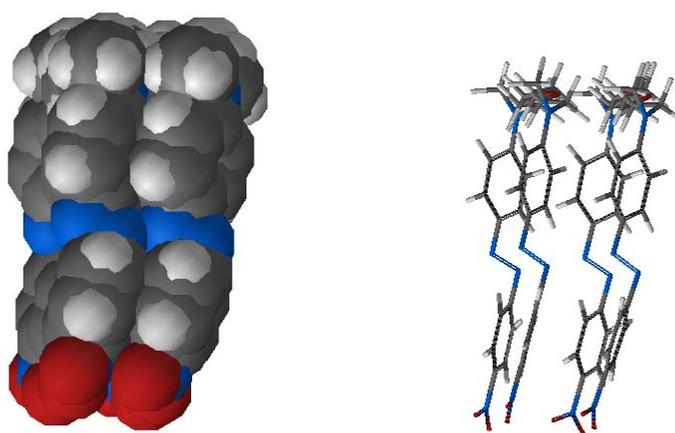


Figura 5.26 Empaquetamiento de la molécula **DIRED-PEG-4**.

a) Vista frontal. b) Vista lateral.

Por otra parte, las curvas de histéresis muestran que la formación de las monocapas es poco estable, ya que se tiene una aceptable reversibilidad mediante sucesivos ciclos de compresión/descompresión de las monocapas (Figura 5.27) (Esquema 5.7).

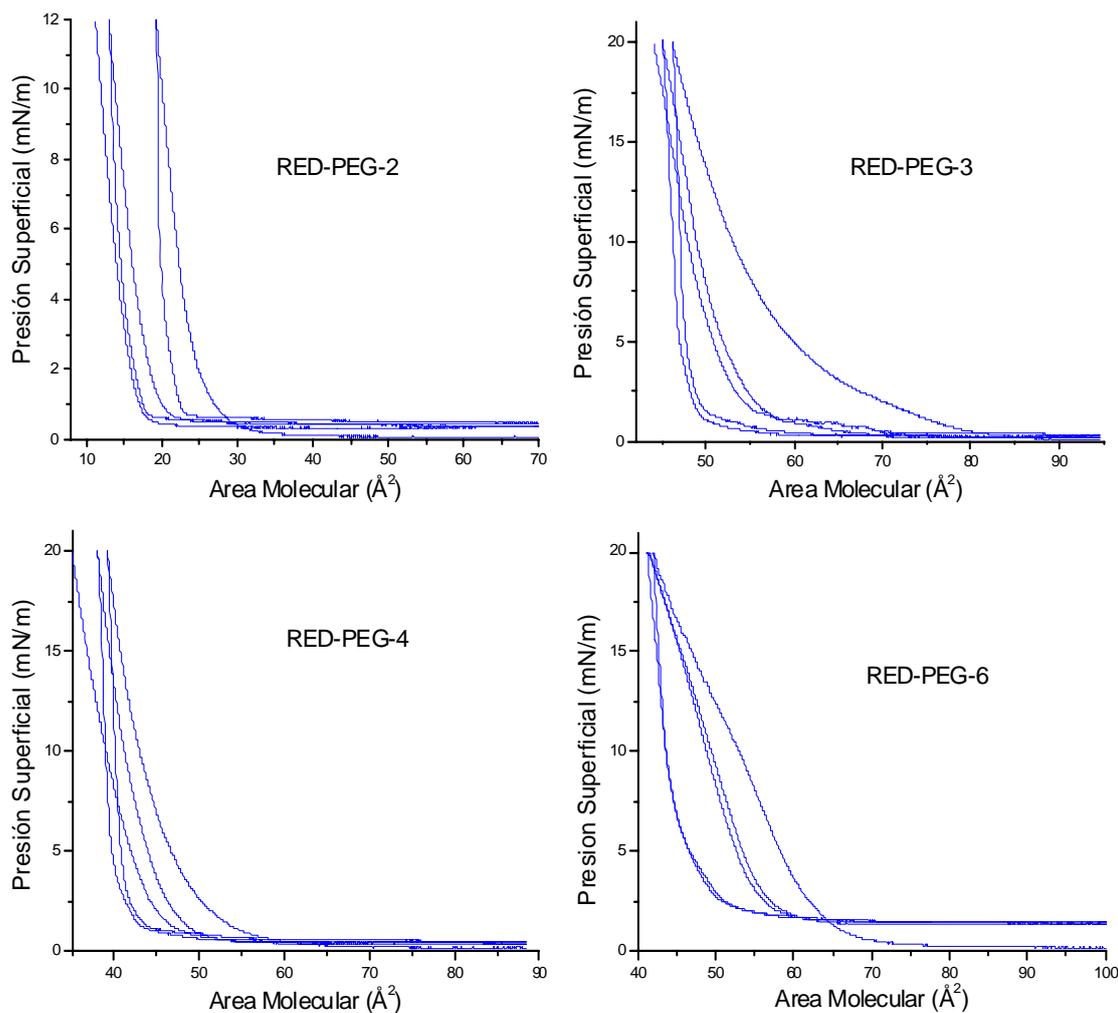


Figura 5.27 Curvas de histéresis para **DIRED-PEG-n**, donde n= 2, 3, 4 y 6.

Al determinar los valores promedios en el cálculo de áreas de las curvas de histéresis y compararlos con los datos de las isotermas, se obtuvo una relación aproximada al 85%, para todos los DIRED-PEG-n. Los datos obtenidos de

desviación estándar son considerables en este tipo de compuestos (alrededor de 5 \AA^2), lo que genera finalmente una aceptable reproducibilidad.

A continuación se ilustra el mecanismo realizado por el equipo para calcular las curvas de histéresis, ver Figura 5.28.

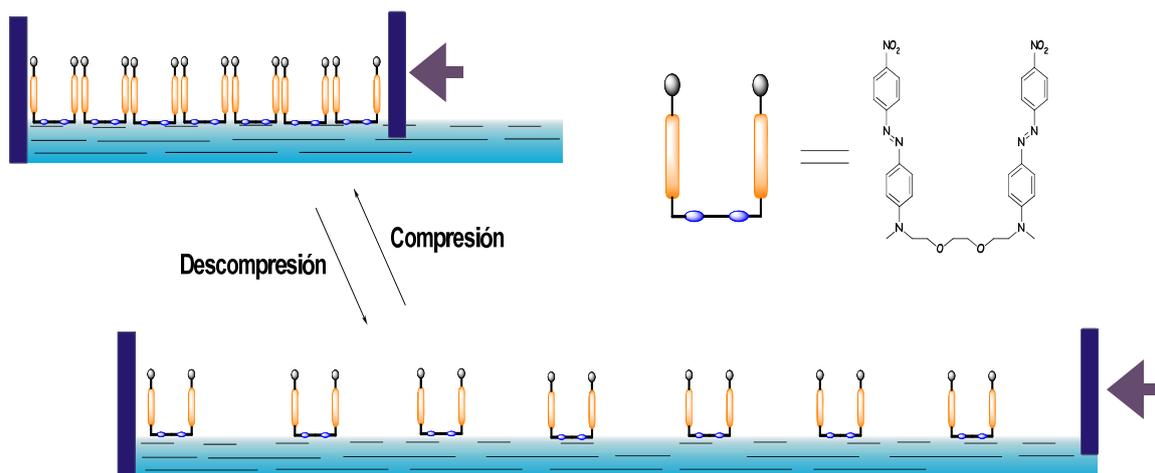


Figura 5.28 Idealizado del proceso de “compresión / descompresión” de una monocapa del colorante **DIRED-PEG-3**.

VI.- CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron y caracterizaron una nueva serie de azocompuestos líquido cristalinos que contienen segmentos de oligoetilenglicol y dos unidades de azobenceno amino-nitro sustituidas (serie **DIRED-PEG-n**). Los compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR y de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C .
2. Los compuestos mostraron altos momentos dipolares, comparados con los obtenidos en los compuestos RED-PEG-n, estimados mediante los métodos semi-empíricos AM1 y PM3, siendo este último el más preciso, dando valores entre $\mu = 5.55 - 6.95$ D para **DIRED-PEG-n** ($n = 2, 4, 6$). En el caso de **DIRED-PEG-3** se obtuvo un momento dipolar más alto $\mu = 11.55$ D, debido a que esta molécula presenta un número impar de átomos en el espaciador flexible, lo que permite un alineamiento de los dos grupos azobenceno en el colorante en la misma dirección y sentido.
3. Los análisis de TGA y DSC de colorantes **DIRED-PEG-n** mostraron una buena estabilidad térmica con valores de T_{10} entre 282 y 334°C. Sus puntos de fusión varían significativamente entre $T_m = 74$ y 225°C. Al aumentar la longitud del segmento de oligoetilenglicol disminuye el punto de fusión. Todos estos compuestos mostraron una rápida degradación en el intervalo comprendido entre 305 y 453°C. Por otra parte se aprecian claramente endotermas asimétricas, lo cual es presencia de mesofase indicando comportamiento líquido-cristalino, que fue corroborado con el análisis de microscopia óptica con luz polarizada.
4. Los análisis de UV-Vis de los colorantes **DIRED-PEG-n** presentaron una banda de absorción máxima en el intervalo comprendido entre $\lambda = 440$ y 480 nm, debido a la sobre-posición total de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$, las cuales están invertidas en la escala de energía, por lo que sólo se aprecia una banda de absorción. Mientras más largo es el segmento de

oligoetilenglicol, la banda de absorción se desplaza más hacia el rojo, lo que indica un mayor carácter de transferencia de carga en la molécula.

5. En estado sólido los análisis de UV-Vis, los colorantes **DIRED-PEG-n** mostraron la aparición de bandas adicionales desplazadas hacia el azul entre $\lambda_{\max} = 394$ y 410 nm, debidas a la formación de agregados H para estos compuestos. **DIRED-PEG-2** no mostró ninguna banda adicional en su espectro de absorción, por lo que no presenta formación de agregados en película.
6. Los compuestos azoicos formaron monocapas de Langmuir sobre la interfase aire-agua. Los colorantes **DIRED-PEG-n** (n= 2, 3 y 4) presentaron valores experimentales de áreas moleculares muy coherentes con los teóricos calculados mediante el modelado molecular (método semi-empírico AM1). No obstante, **DIRED-PEG-6** presentó discrepancia en sus resultados, debido a su alta interacción entre la cadena de oligoetilenglicol y la superficie de contacto (agua). Cabe mencionar que todas las monocapas resultaron ser estables como lo mostró su aceptable de reproducibilidad en los datos de histéresis.

VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Khoo, lam-choon, *Liquid Crystals*, A JOHN WILEY & SONS, INC., second edition, **2007**, p. 1-19.
2. J. W. Goddby, G. W. Gray, *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, **1999**.
3. F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 201914.
4. F. J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M. Millaruelo, L. Oriol. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 204706.
5. P. Espinet, *Gold Bull.* **1999**, 32, 127.
6. R.M. Tejedor, M. Millaruelo, L. Oriol, J. L. Serrano, R. Alcalá, F. J. Rodríguez, B. Villacampa. *J. Mater. Chem.* **2003**, 155, 37.
7. P. J Colings, M Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, 1/e, Taylor & Francis Ltd, UK **1997**. p. 1-16, 93-100.
8. W. H. De Jeu, *Physical Properties of Crystalline Materials*, Gordon & Breach Science Publishers Ltd, London **1980**. p.1-15.
9. Malcolm P. Stevens, *Polymer Chemistry*, Third Edition, Oxford, **1999**. p. 83-85,
10. Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 4.
11. Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules.* **1992**, 25, 2268.
12. C. Sánchez, B. Villacampa, R. Cases, R. Alcalá, C. Martínez, L. Oriol, M. Piño. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 274.

-
13. Merck Index, Twelfth Edition; Merck Research Lab. A Division of Merck & Co. New Jersey **1996**.
14. E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2004**, 2, 23-30.
15. H. Rau, Shen Yu-Quan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 42, 321.
16. H. Rau, *Photochemistry and photophysics*, por J. K. Rabek, Ed; CRC Press: Boca Raton, FL, **1990**, 2, 119.
17. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139-75.
18. C. Sourisseau. *Chem Rev.* **2004**, 104, 3851.
19. Y. Kawanishi, T. Tamaki, M. Sakuragi, T. Seki, Y. Suzuki, K. Ichimura. *Langmuir, Chem. Mater.* **2002**, 14, 2842.
20. S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn. *Macromolecules.* **2003**, 36, 2680.
21. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076.
22. E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, I. Buendía, and G. Cedillo. *Dyes and Pigments.* **2006**, 68, 217.
23. E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, L. Rodríguez, G. Cedillo, S. Fomine, O.G. Morales-Saavedra. *Dyes and Pigments.* **2007**, 74, 396.
24. E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, R. Salazar R, G. Huerta, C. Becerril, L. Rivera. *Polymer.* **2007**, 48, 3420.
25. G. Iftime G, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646.
26. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. *Polymer Handbook*. 4th Ed. New York: John Wiley and Sons; **1999**.

- 27.G. Burillo, E. Bucio, M. P. Carreón-Castro, S. Castillo-Rojas. *Polymer. Bull.* **2005**, 55, 191.
- 28.G. Iftime, F. Lagugné-Labarhet, A. Natansohn, P.Rochon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12646.
- 29.M. Kasha. *Radiat. Res.* **1963**, 20, 55.
- 30.T. García, O.G. Morales-Saavedra, M. Romero, M. Gutiérrez-Nava, M.P. Carreón-Castro, E. Rivera. *Polymer.* **2008** (submitted).
- 31.Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* 39, **1917**, 1848–1906.
- 32.Langmuir. *Trans. Faraday Soc.* 15, **1920**, 62–74.
- 33.Sauer, G.; Kilo, M.; Hund, M.; et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* **1996**, 353 (5-8) 642-646.

VIII.- GLOSARIO

- **AUSTIN MODEL 1 (AM1):** La química computacional se emplea para 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 *ab initio*. Cada uno de estos métodos no sólo optimiza la geometría de los sistemas químicos, si no que proporcionan también sus niveles energéticos buscando los mínimos energéticos. 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.
- **Anisotropía:** Cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un grupo mesogénico.
- **Birrefringencia:** Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio, cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.
- **Cromóforo:** Cualquier grupo de átomos que absorbe luz, ya sea que lo haga en el visible o no.
- **Esméctico:** Fase líquido-cristalina donde los grupos mesógenos se encuentran ordenados en dos dimensiones.
- **Isotropía:** Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección de los grupos mesogénicos, ya que éstos se encuentran desordenados totalmente.
- **Meso:** Significa “medio” o “intermedio”.

- **Nemático:** Fase líquido-cristalina donde los grupos mesogénicos se encuentran ordenados en una dimensión.
- **PARAMETRIC METHOD NUMBER 3 (PM3):** 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 azo-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.