



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“Desarrollo de nuevos sistemas dendríticos con unidades  
de azobenceno”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. Roberto González Gómez**

TUTOR: **DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

México, D.F. Octubre de 2014





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.

**Jurado asignado**

**Presidente: Dr. Ricardo Vera Graziano**

**Secretario: Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro**

**Primer Vocal: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua**

**Segundo Vocal: Dr. Roberto Olayo González**

**Tercer Vocal: Dr. Mikhail Zolotukhin**

**Sitio donde se realizó la tesis**

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Departamento de Reología, Laboratorio E-005, Edificio E

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C. P. 04510, Deleg. Coyoacán, México DF.

**Tutor de tesis:**

**Dr. Ernesto Rivera García**

## **Agradecimientos**

Al Dr. Ernesto Rivera García por su asesoría, apoyo y guía, así como la oportunidad de permitirme ser parte de su grupo de trabajo.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo que me brindo durante el desarrollo de esta maestría.

Al CONACyT por el apoyo otorgado durante mis estudios de posgrado como becario con número 273871.

Al M. en C. Gerardo Cedillo por su apoyo y ayuda en realización de los espectros de resonancia magnética.

Al Q. Miguel Ángel Canseco por su colaboración en la realización de espectros UV-vis y FTIR.

Al Dr. Jesús Ortiz Palacios por su apoyo incondicional, enseñanza y guía durante el proyecto.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Química por brindarme el apoyo de sus instalaciones y equipos para la realización de la presente tesis.

A mis compañeros del laboratorio E-005 del IIM, por su apoyo, colaboración y amistad brindada.

## *Dedicatoria*

*A mis padres, Roberto y Gabriela, que me enseñaron a seguir todos mis sueños.*

*A mi hermana que sin su cariño y apoyo incondicional no sería la persona que soy.*

*Y en especial a mi abuela Consuelo*

# Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Antecedentes.....</b>	<b>11</b>
2.1 Compuestos $\pi$ conjugados .....	12
2.1.1 Características de los compuestos $\pi$ conjugados.....	13
2.1.1.1 Propiedades ópticas .....	13
2.1.2 Aplicaciones.....	14
2.2 Azocompuestos .....	15
2.2.1 Azobencenos .....	15
2.2.1.1 Síntesis.....	16
2.2.1.2 Interacción con la luz.....	17
2.2.1.3 Movimientos fotoinducidos .....	18
2.2.1.3.1 Fotoisomerización <i>trans-cis-trans</i> .....	18
2.2.1.3.2 Fotoalineamiento .....	19
2.2.1.3.3 Movimiento de cantidades masivas de material .....	20
2.2.1.4 Clasificación de Rau.....	21
2.3 Moléculas dendríticas .....	22
2.3.1 Estructura de los dendrímeros .....	24
2.3.2 Síntesis de dendrímeros .....	25
2.3.2.1 Caracterización .....	27
2.3.3 Aplicaciones.....	28
2.4 Azo-dendrímeros.....	31
2.5 Moléculas tipo estrella .....	35
2.5.1 Moléculas tipo estrellas vs dendrímeros .....	38
2.5.2 Casos particulares de los compuestos tipo estrella vs dendrímeros .....	38
2.5.3 Hécatés.....	40
2.5.3.1 Hécatés flexibles.....	41
2.5.4 Ejemplos y aplicaciones.....	42
2.6 Cristales líquidos. ....	45
2.6.1 Aplicaciones.....	46

2.6.2	Clasificación de los cristales líquidos.....	47
2.6.2.1	Calamíticos .....	47
2.6.2.2	Discóticos .....	48
2.6.3	Fases de los cristales líquidos.....	49
2.6.3.1	Nemática .....	49
2.6.3.2	Esméctica.....	50
2.6.3.3	Fases quirales .....	51
2.6.4	Fases fotoinducidas.....	52
<b>3.</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>54</b>
3.1	Objetivos generales.....	55
3.1.1	Objetivos particulares. ....	55
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>56</b>
4.1	Síntesis de azobencenos .....	57
4.1.1	Caracterización del azobenceno amino-metoxi sustituido (TEG-Azo-OCH <sub>3</sub> ) .....	59
4.1.2	Caracterización del azobenceno amino-butilo sustituido (TEG-Azo-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) .....	62
4.1.3	Caracterización del azobenceno amino-no sustituido (TEG-Azo-H) .....	65
4.1.4	Caracterización del azobenceno amino-ciano sustituido (TEG-Azo-CN).....	69
4.1.5	Caracterización del azobenceno amino-nitro sustituido (TEG-Azo-NO <sub>2</sub> ).....	72
4.2	Síntesis de compuestos tipo estrella.....	76
4.2.1	Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-metoxi sustituido (N-TEG-Azo-OCH <sub>3</sub> ) .....	79
4.2.2	Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-no sustituido (N-TEG-Azo-H) .....	82
4.2.3	Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-ciano sustituido (N-TEG-Azo-CN) .....	84
4.2.4	Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-nitro sustituido (N-TEG-Azo-NO <sub>2</sub> ) .....	88
4.3	Propiedades ópticas .....	92
4.3.1	Propiedades ópticas de los azobencenos amino-butilo, amino-metoxi y amino-no sustituidos .....	93
4.3.2	Propiedades ópticas de los azobencenos amino-ciano y amino-nitro sustituidos.....	94
<b>5.</b>	<b>Desarrollo Experimental .....</b>	<b>96</b>
5.1	Condiciones generales .....	97

5.1.1	Reactivos .....	97
5.1.2	Instrumentación .....	97
5.2	Síntesis de azobencenos .....	98
5.2.1	Síntesis de TEG-N-metilanilina .....	98
5.2.2	Síntesis de los azobencenos con cadenas de TEG flexibles.....	100
5.2.2.1	Síntesis del azobenceno amino-nitro sustituido .....	100
5.2.2.2	Síntesis de azobencenos amino-ciano (-CN), amino-metoxi (-OCH <sub>3</sub> ), amino-butil (-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) y amino no sustituido (H).....	101
5.3	Síntesis de compuestos tipo estrella.....	102
5.3.1	Síntesis del compuesto tipo estrella N-TEG-Azo-Z.....	103
5.3.2	Síntesis del compuesto tipo estrella N-TEG-Azo-H .....	104
5.4	Condiciones generales para estudios de propiedades ópticas .....	105
<b>6.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>106</b>
<b>7.</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>109</b>
<b>8.</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>116</b>

# Introducción

1

Los compuestos orgánicos  $\pi$ -conjugados y sus derivados, están compuestos por una serie alternada de enlaces sencillos y dobles  $\pi$ , que presentan una nube de electrones capaz de transmitir impulsos eléctricos o transportar cargas. Se les considera buenos conductores de la electricidad y por consiguiente de estímulos externos. Aunque la conductividad de estos compuestos es menor a la de los metales, pueden transmitir un estímulo a través de su nube  $\pi$  de electrones deslocalizados, que provocan una respuesta. <sup>[1-2]</sup>

Al dopar estos compuestos generan una carga y pasan de un estado desordenado a uno más ordenado disminuyendo su entropía. Esto se debe a la mayor estabilidad del compuesto cargado, el cual se alinea más a la planaridad para deslocalizar la carga. De hecho, dichos cambios se pueden apreciar en los espectros de absorción. El fenómeno que se observa en los compuestos  $\pi$  conjugados al dopar oxidativamente o reductivamente es la formación de un polaron y la aparición de niveles electrónicos en la banda prohibida de transición (Band gap), como consecuencia se observan nuevas transiciones ópticas, medibles y cuantificables. <sup>[3-4]</sup>

Hoy en día, este tipo de compuestos son muy utilizados en la industria, en especial en su estado sólido-dopado. Generalmente en aplicaciones para receptores de luz solar, emisores de luz, almacenamiento de energía, membranas, papel electrónico, entre otras. Estos sistemas se utilizan mucho en prototipos electrónicos y cada día se investiga en nuevas aplicaciones. En los últimos años, se ha observado que estos dispositivos tienen un bajo costo de producción y mantenimiento, un soporte liviano y una gran capacidad de generar respuesta a ciertos estímulos. Es por esto, que se están diseñando e implementando diferentes tipos de dispositivos en especial electrónicos, como son los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). <sup>[5-9]</sup>

Entre los compuestos  $\pi$  conjugados que han sido ampliamente estudiados se encuentran los derivados del azobenceno, estos se han usado como colorantes (p.e. anaranjado de metilo o rojo congo) pero también como emisores de respuesta a distintos estímulos. Tanto el azobenceno como sus derivados tienen la característica de componerse por dos grupos fenilo unidos por un

doble enlace de nitrógeno (N=N). Se ha reportado que los azocompuestos presentan propiedades ópticas interesantes que se han aplicado al diseño de materiales.<sup>[10-12]</sup>

Los azobencenos se consideran fotoactivos debido a la inducción de nuevas transiciones ópticas, esto ocurre por su grado de conjugación y a la fotoisomerización *trans-cis*. Los efectos antes mencionadas se pueden apreciar mediante el espectro de absorción que presentan en el rango del UV-vis. Al ser la fotoisomerización *trans-cis* un proceso reversible los materiales que contienen azobenceno son fotoresponsivos y tienen aplicaciones potenciales en la elaboración de dispositivos opto-electrónicos.<sup>[13-15]</sup>

Existe una gran variedad de azocompuestos reportados en la literatura, algunos de ellos con propiedades líquido-cristalinas. Se encontró que estas propiedades pueden modificarse si los compuestos e ramifican. Un ejemplo, son los dendrímeros que contienen en su estructura grupos azobenceno, capaces de ofrecer los mismos movimientos fotoinducidos pero con diversos efectos en las propiedades luminiscentes o en la captación de luz.<sup>[16-17]</sup> Al igual se han reportado diferentes aplicaciones en catálisis, medicina e ingeniería de materiales.<sup>[18-19]</sup>

El incremento de las señales producidas mediante un estímulo y la diferencia en la captación o emisión energética en este tipo de compuestos, se debe al gran número de unidades fotoactivas que se pueden incorporar al dendrímero, ya sea en la periferia, en las cadenas o en el núcleo. Teniendo como resultado un mejor entendimiento de las interacciones entre los grupos rígidos, los espaciadores flexibles y el núcleo del dendrímero.<sup>[20]</sup>

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos dendríticos con posibles propiedades líquido-cristalinas. Los dendrones de estas moléculas contienen como grupo rígido (mesogeno) azobencenos de distinto momento dipolar y un espaciador flexible de tetraetilenglicol, los cuales se ensamblaron a un núcleo tipo estrella para la formación del compuesto ramificado. Las propiedades ópticas de los compuestos dendríticos obtenidos fueron evaluadas y comparadas.

# Antecedentes

2

## 2.1 Compuestos $\pi$ conjugados

Una molécula donde se pueden deslocalizar electrones a través de sus enlaces se denomina conjugada, por lo general esto sucede en compuestos aromáticos o sus derivados. Este comportamiento también se puede encontrar en compuestos lineales, en los que la deslocalización de electrones se produce, por ejemplo el poliacetileno. La característica principal de estos compuestos es que presentan una secuencia alternada de enlaces simples y dobles, formando estructuras resonantes y una deslocalización de los electrones.

Las estructuras resonantes se generan a través del sistema  $\pi$ -conjugado de la molécula. Idealmente se observa como una nube de densidad electrónica continua que rodea al compuesto; a esta nube se le conoce como nube  $\pi$  (Figura 1).<sup>[21-22]</sup>

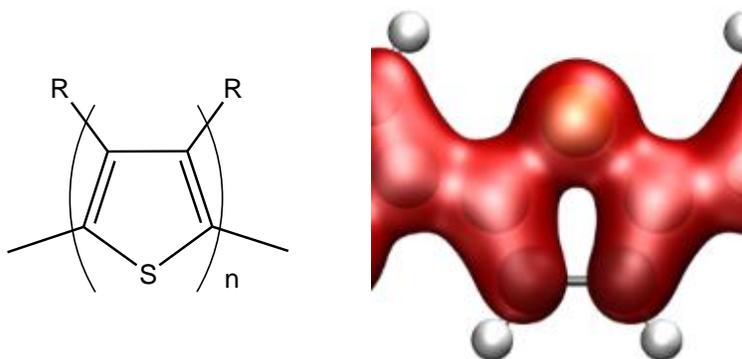


Figura 1. (izq) Politiofeno; (der) Densidad electrónica de un derivado del politiofeno.

Estas estructuras resonantes se ven limitadas si existen carbonos con hibridación  $sp^3$ , este tipo de carbonos no tienen enlaces  $\pi$  y rompen la deslocalización de electrones. Si existen moléculas que tiene dobles enlaces que no están alternados con enlaces sencillos, entonces la resonancia no se producirá y la nube  $\pi$  de electrones deslocalizados no se generará o se verá limitada (Figura 2).



Figura 2. (izq) Enlaces  $\pi$  conjugados; (der) Enlaces  $\pi$  aislados.

### 2.1.1 Características de los compuestos $\pi$ conjugados

Los compuestos  $\pi$  conjugados presentan principalmente dos propiedades características, una electrónica debida a la deslocalización de los electrones y una óptica por la absorción y emisión de luz de sus grupos cromóforos. Estas características permiten que se usen en diversas aplicaciones tecnológicas y de gran interés en el ámbito científico.

#### 2.1.1.1 Propiedades ópticas

Los compuestos  $\pi$  conjugados presentan cromóforos que son capaces de absorber y emitir luz en la región del ultravioleta-visible (UV-vis). Este tipo de compuestos pueden absorber a diferentes longitudes de onda ( $\lambda$ ) dependiendo de su conformación y del grado de conjugación que tengan.

La conformación de los grupos cromóforos puede ser torcida o plana, esto se observará en un desplazamiento de la longitud máxima de absorción del espectro UV-vis. Si la conformación de los compuestos conjugados se presenta en su forma plana, entonces se necesitará menor energía para que se observe la transición óptica; si se encuentra en una conformación torcida se debe aplicar mayor energía para ver la transición.<sup>[23-24]</sup> Es decir, si se tiene una conformación torcida los niveles ópticos de los grupos cromóforos serán más grandes y se necesitará un estímulo mayor, por lo que se observará un desplazamiento hacia el azul o hipsocrómico en el espectro de absorción UV-vis. Por lo contrario, si se tiene una conformación plana se observará un desplazamiento hacia el rojo o batocrómico (Figura 3).

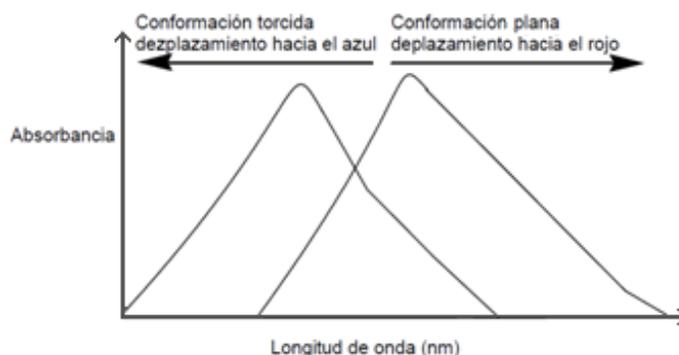


Figura 3. Efecto de la conformación en compuestos  $\pi$  conjugados.

El grado de conjugación existente en la molécula es otro punto importante en los compuestos  $\pi$  conjugados. Entre mayor sea este menor será la cantidad de energía que se necesite aplicar para que ocurra la transición. Pero si los grupos cromóforos se encuentran poco conjugados se necesitará aplicar mayor energía y se observará su banda de absorción con un desplazamiento hacia el azul (Figura 4).



<b>n</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>
2	227
3	263
6	352
9	413

Figura 4. Efecto del grado de conjugación del compuesto  $\pi$  conjugado.

### 2.1.2 Aplicaciones

Gran variedad de compuestos  $\pi$  conjugados han sido sintetizados, debido a su aporte a la industria y a diversas aplicaciones que hoy en día se pueden encontrar en diversos dispositivos, especialmente de tipo electrónico.

Uno de los aportes que tienen son como transmisores de luz (Figura 5), debido a que gran variedad de compuestos  $\pi$  conjugados presentan absorción y emisión de luz por efecto de un estímulo, y algunos de ellos muestran fluorescencia; Este tipo de moléculas son encontradas en dispositivos emisores de luz (OLEDs). Al igual son usados como dispositivos de tipo transistor, se encuentran en aparatos de radiofrecuencias y en circuitos electromagnéticos.



Figura 5. (izq) Focos de LEDs; (der) Dispositivo OLED para uso en pantallas.

Al ser compuestos  $\pi$  conjugados, si se perturban con algún estímulo estos pueden emitir luz y son usados en pantallas electrónicas, amplificadores ópticos o en el desarrollo de celdas solares.

## 2.2 Azocompuestos

Son compuestos orgánicos que tienen como unidad característica un doble enlace de nitrógeno ( $N=N$ ) relativamente estable. La fórmula general de los azocompuestos es  $R-N=N-R$  y su primer uso fue como colorantes.

En general estos compuestos se oxidan con dificultad y son estables en diversas condiciones impidiendo que el nitrógeno se libere. Los parámetros de reactividad y estabilidad dependen de como se encuentre sustituida la molécula (R). Si estos son grupos alquilo tendrán diferentes propiedades, a si son grupos arilo. Esto se debe a la estabilidad que otorgan las formas resonantes de los grupos aromáticos, tomando en cuenta que se forma un compuesto  $\pi$  conjugado.

### 2.2.1 Azobencenos

Los azobencenos han sido usados principalmente como colorantes en la industria, esto se debe a que son térmicamente estables y también lo son frente a oxidantes comunes. Aun así, existen procesos en los cuales se puede formar el hidroazobenceno si se encuentra en presencia de agentes reductores, o la formación de anilinas por la reducción (hidrogenación) del compuesto catalizada por paladio (Figura 6).

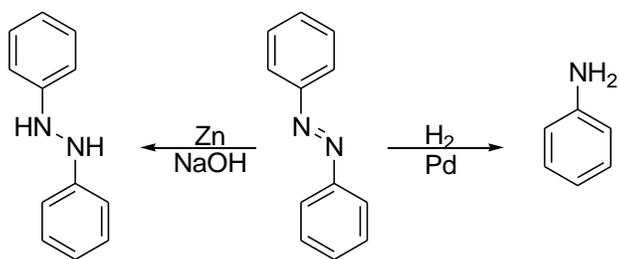


Figura 6. Reacciones de reducción del azobenceno; (izq) Formación de hidroazobenceno; (der) Formación de anilina.

Los azobencenos pueden adoptar distintas tonalidades de color dependiendo de su estructura. Por ejemplo el azobenceno no sustituido presenta una coloración amarillenta, mientras que el compuesto sustituido exhibe un color que va del naranja al rojo intenso.<sup>[25]</sup>

En general los azobencenos se encuentran en una conformación *trans*, pero mediante un estímulo pueden cambiar a la forma *cis* (Figura 7). Esta última puede aislarse en su forma sólida cristalina, pero con el tiempo regresa a su conformación *trans*. La velocidad de este proceso depende de las sustituyentes presentes en los anillos aromáticos del azobenceno.

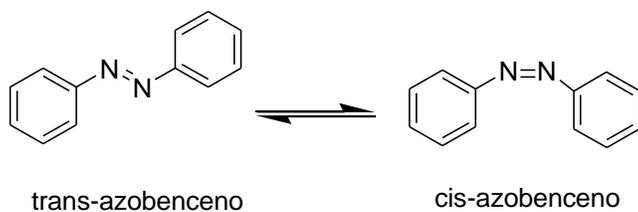


Figura 7. Conformación trans-cis de los azobencenos.

Se ha reportado que los grupos cromóforos del azobenceno son susceptibles a dar movimientos inducidos al ser iluminados con luz linealmente polarizada. Esta respuesta es estudiada y se ha aplicado en la industria electrónica.<sup>[26]</sup>

#### 2.2.1.1 Síntesis

Los compuestos que contiene unidades azobenceno pueden prepararse de distintas formas<sup>[27]</sup>. Un método es mediante la reacción de la anilina con nitrito de sodio en medio ácido. El primer paso de síntesis consiste en la formación de la sal de diazonio (reactivo electrofílico). Una vez que se

tiene la sal de diazonio, ésta se hace reaccionar con otro compuesto aromático activado para formar el enlace azo. El paso final se da cuando se añade una base que neutralice el medio y forme el precipitado del azocompuesto deseado (Figura 8).

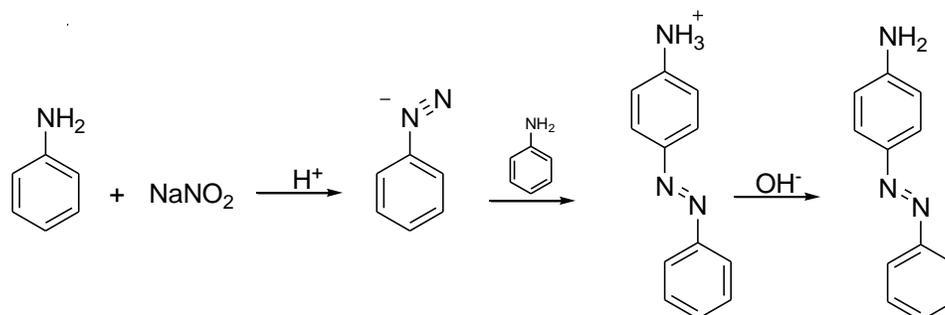


Figura 8. Síntesis de un azocompuesto; Formación del amino azobenceno.

#### 2.2.1.2 Interacción con la luz

Al estudio de la absorción fotónica de una molécula se le denomina fotoquímica<sup>[28]</sup>. Los azobencenos contienen en su estructura grupos crómoforos que responden a la interacción con la luz. Este tipo de compuesto tienen respuesta a la interacción con la luz al modificar su estructura y observarse nuevas bandas de absorción en el espectro de absorción UV-vis, a esta propiedad se le conoce como fotocromismo.

En los azobencenos el fotocromismo se observa por la isomerización *trans-cis-trans* que exhiben al ser irradiados con luz linealmente polarizada. Este estudio es observable en el espectro de absorción, siempre y cuando la diferencia del momento dipolar entre los sustituyentes de los grupos aromáticos del azobenceno es baja o moderada.

El fenómeno de fotoisomerización genera un cambio estructural y por consiguiente una geometría distinta. Cuando el azobenceno recibe la luz polarizada ocurre una inversión en la configuración sobre el grupo azo y la molécula antes plana ahora se tuerce. Este fenómeno se puede cuantificar por la diferencia entre la distancia de los átomos externos de la molécula y el cambio del momento dipolar.

Al torcerse la molécula, la distancia entre los átomos externos disminuye y la diferencia del momento dipolar aumenta. La principal característica es que los crómoforos ahora ya no se

encuentran en el mismo plano por lo que se observan cambios en las bandas de absorción del azobenceno.

Este cambio estructural se puede dar por la ruptura del doble enlace del grupo azo o por la inversión de enlaces originando una estructura semi-plana. Estos cambios producen una disminución en la intensidad de la banda de absorción  $\pi - \pi^*$  y un aumento de intensidad en la banda  $n - \pi^*$  (Figura 9). El compuesto puede cambiar de configuración de forma reversible, pero es importante notar que su forma más estable es el isómero *trans*. Por lo que después de cierto tiempo de relajación, el compuesto *cis* cambiara de conformación a su isómero estable *trans*.<sup>[29-30]</sup>

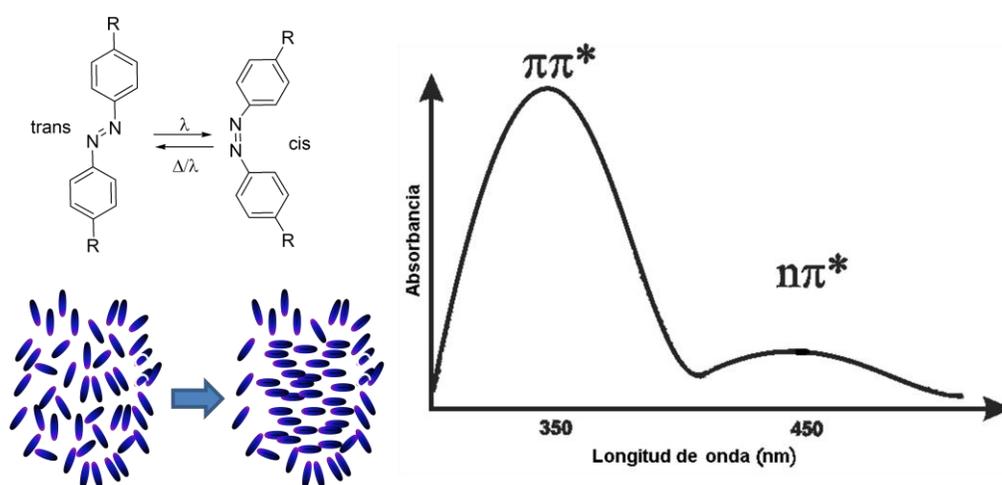


Figura 9. (izq) Conformación de los azobencenos en su forma *trans* y *cis*; (der) Bandas de absorción UV-vis de los azobencenos.

### 2.2.1.3 Movimientos fotoinducidos

En los años noventa Natansohn describió tres tipos de movimientos observables en los compuestos que contenían en su estructura grupos de azobenceno, estos se producían por la interacción de la luz con los grupos cromóforos.<sup>[31]</sup>

#### 2.2.1.3.1 Fotoisomerización *trans-cis-trans*

Este tipo de movimiento se produce a nivel molecular, mediante la irradiación de luz ultravioleta o por la acción térmica. Tanto el isómero *trans* como el *cis* presentan dos bandas de absorción

cuantificables en el espectro de absorción ( $\lambda_{\max}$  350 y 436 nm), estas bandas se pueden desplazar hacia el rojo o al azul dependiendo los sustituyentes que presenten.

Estas bandas de absorción son debidas a las transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$ . La absorbancia de estas aumenta o disminuye dependiendo del tipo de isómero que se presente. El isómero *cis* promueve la transición  $n - \pi^*$  sobre la  $\pi - \pi^*$ , por lo que se observa un incremento en la absorbancia de dicha banda y un decremento en la banda de transición menos favorecida.

El isómero *cis* del azobenceno no es estable y regresa a la forma *trans* después de cierto tiempo transcurrido o con la irradiación de luz visible. También se ha reportado que el cambio de conformación se puede inducir de forma térmica (Figura 10). El tiempo de estabilidad del isómero *cis* o de forma análoga la velocidad de conversión al isómero *trans*, depende de la diferencia de polaridad de los sustituyentes de la molécula. Estos grupos funcionales externos producen cambios en los espectros de absorción de los compuestos que contienen unidades de azobencenos. De acuerdo a la velocidad de conversión los azobencenos fueron clasificados por Rau y colaboradores.<sup>[32]</sup>

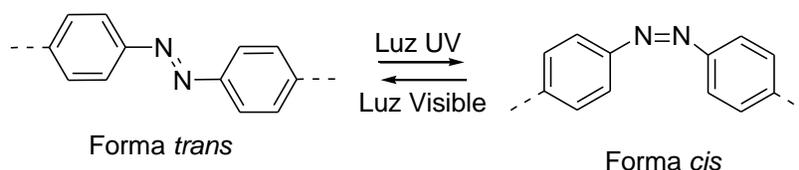


Figura 10. Fotoisomerización *trans-cis*.

#### 2.2.1.3.2 Fotoalineamiento

Los derivados de azobenceno tienen la propiedad de alinearse a nivel de dominios cuando son irradiados con luz linealmente polarizada<sup>[33]</sup>. Al incidir un estímulo externo (luz), los compuestos inician la isomerización *trans-cis* antes descrita, pero también las unidades de azobencenos cambian de posición conforme al tiempo. En el momento que estos movimientos de posición ubican a los grupos rígidos de forma perpendicular al eje de polarización, entonces dejan de moverse y se alinean volviéndose inertes al efecto.

El fotoalineamiento se alcanza cuando la mayoría de los grupos de azobenceno están en un estado estable orientados al eje de polarización de luz (Figura 11). Para eliminar el alineamiento

observado en las moléculas, se irradia con luz circular polarizada, provocando que los azobencenos se muevan y regresen a su estado inicial de acomodo.

Para que el fenómeno sea observable es necesario que existan estructuras rígidas ordenadas como las que están presentes en los compuestos líquido-cristalinos, donde el azobenceno participa como mesógeno y como receptor de la luz polarizada, o bien que el compuesto se deposite con la característica de monocapa.

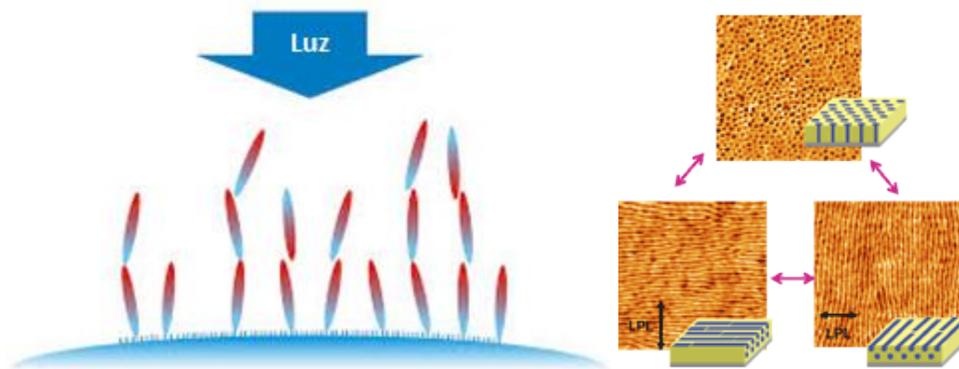


Figura 11. (izq) Fotoalineamiento por estímulo de luz polarizada; (der) Microscopía del fotoalineamiento.

#### 2.2.1.3.3 Movimiento de cantidades masivas de material

El transporte de masa se produce por un gradiente de luz lineal polarizada que se incide sobre una película de azobencenos. El resultado es la formación de estructuras periódicas debidas a la reorganización interna del material para disipar la energía recibida por medio de la difracción.

Uno efecto observable de dicho movimiento son los relieves grabados que no pueden ser modificados al irradiar con luz circular polarizada (Figura 12). Pero se puede volver a grabar en las superficies previamente irradiadas.

Se denomina movimiento masivo de material, porque ocurre a nivel macroscópico y solo es observable si los grupos cromóforos del azobenceno se encuentran en una estructura polimérica, es decir, si se forma un azo-polímero<sup>[34]</sup>.

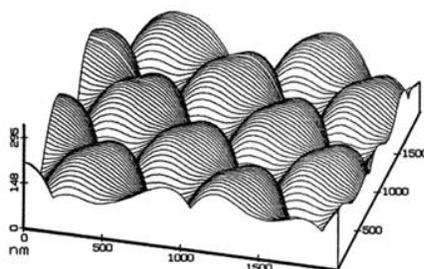


Figura 12. Relieve gravado de superficie fotoinducido.

#### 2.2.1.4 Clasificación de Rau

La velocidad de la fotoisomerización *trans-cis* de los azobencenos depende en gran medida de los sustituyentes presentes en su estructura.

Rau clasificó a los azobencenos en tres categorías de acuerdo a su comportamiento fotoquímico, el cual depende del momento dipolar del compuesto. De esta propiedad depende si las bandas de absorción  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$  son observables o se sobreponen<sup>[32]</sup>.

Los compuestos de azobencenos que tienen bajo momento dipolar pertenecen a la primera categoría que se denomina "azobencenos", dentro de estos se pueden encontrar al azobenceno no sustituido.

En estos compuestos la sobreposición de las bandas de absorción  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$  es escasa o nula y el tiempo de vida media que tiene el isómero *cis* es relativamente largo y puede permanecer hasta por dos horas en ausencia de luz.

La segunda categoría conocida como "aminoazobencenos" incluye azobencenos que contienen grupos donadores en las posiciones 4 o 4'. Generalmente el sustituyente es el grupo amino ( $\text{NH}_2$ ). El momento dipolar que presentan es moderado y las bandas de absorción  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$  presentan una sobreposición parcial. Además, el tiempo de vida media del isómero *cis* es menor, del orden de minutos.

A la última categoría denominada pseudoestilbenos, pertenecen los azobencenos que tienen una asimetría en la distribución electrónica. Se caracterizan por la sustitución de los dos grupos fenilo,

en un extremo un grupo donador y en el otro un aceptor, los dos generalmente se ubican en las posiciones 4 y 4'.

Este tipo de azobencenos con grupos donador-aceptor también se conocen como sistemas *push/pull* (Figura 13). En este caso las bandas de absorción  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$  se encuentran invertidas en la escala energética y totalmente sobrepuestas de manera que se observa una sola banda. El tiempo de vida media de los isómeros *trans* y *cis* es de picosegundos, por lo que se observa una fotoisomerización reversible instantánea (*trans-cis-trans*).

Como estos materiales tienen un cambio conformacional rápido y su velocidad de respuesta es eficiente se han estudiado para su aplicación en materiales con propiedades de óptica no lineal (NLO).<sup>[35]</sup>

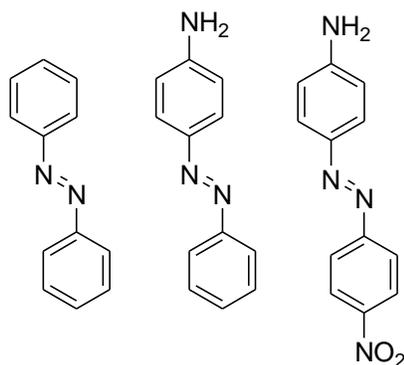


Figura 13. Clasificación de Rau; (der) Azobenceno; (med) Amino azobenceno; (izq) Pseudoestilbeno.

### 2.3 Moléculas dendríticas

Los dendrímeros son moléculas complejas de alto peso molecular que tienen una estructura ramificada, de ahí su nombre que en griego significa árbol. Pertenecen al grupo de los compuestos híperramificados y tienen una estructura química cercana a la idealidad, debido a que son monodispersos en forma y tamaño constantes. Al ser estructuras bien definidas y de gran tamaño tienen un arreglo tridimensional que se asemeja esferas o elipsoides.<sup>[36]</sup>

Debido a su alto grado de ramificación tienen mucha versatilidad y funcionalidad, ya que puede contener gran cantidad de grupos funcionales en su periferia (Figura 14). En la última década, los dendrímeros han sido objeto de estudio debido ya que poseen propiedades distintas de los

compuestos anteriormente sintetizados. Este auge científico ha provocado que lleguen a considerarlos como los compuestos más novedosos hoy en día.

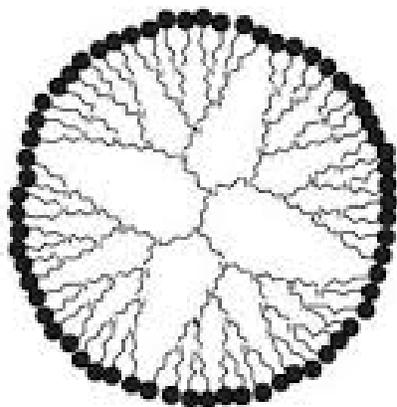


Figura 14. Esquema de un dendrímero con gran cantidad de grupos funcionales en su periferia.

Los dendrímeros se preparan mediante una secuencia iterativa de pasos de reacción, en la cual cada iteración adicional conlleva a una capa mayor (generación) del dendrímero. Cada una de las nuevas capas sintetizadas por los pasos iterativos crea una nueva generación que contiene el doble de sitios activos y aproximadamente el doble de peso molecular.

Una de las características fundamentales de los dendrímeros es que se puede controlar su tamaño, su composición y su reactividad química con gran facilidad. Esto es debido a que se utiliza un diseño bottom-up, para la creación de nuevos materiales que tengan propiedades específicas.<sup>[37]</sup>

El primero en reportar una síntesis iterativa fue Buhleier<sup>[38]</sup> y colaboradores a finales de los años setenta al preparar aminas ramificadas usando el método iterativo de cascada. Pero no fue hasta mediados de la siguiente década que D. Tomalia<sup>[39]</sup> describió la síntesis de poli(amidoamina) (PAMAM), describiéndose por primera vez el uso del término dendrímero (Figura 15).

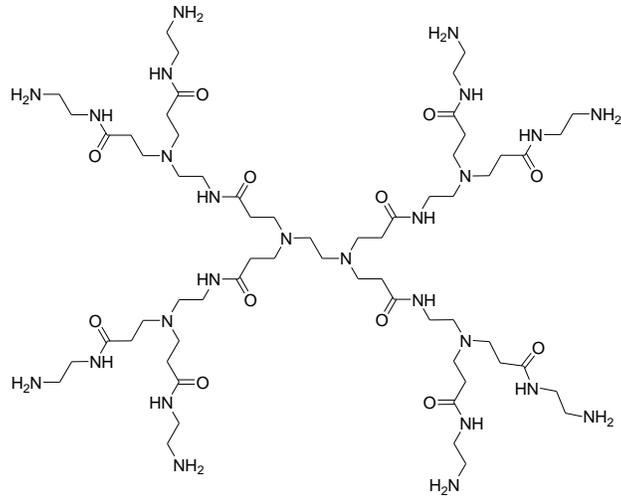


Figura 15. Dendrímoro de la serie PAMAM.

### 2.3.1 Estructura de los dendrímoros

Los dendrímoros se componen de tres partes fundamentales, la parte central de la molécula, la estructura de ramificaciones intermedia y la periferia (Figura 16).

- ⌘ En la parte central se encuentra el núcleo (core) que es la parte fundamental de la molécula donde se acoplan los dendrones.
- ⌘ Las ramificaciones son representadas por los dendrones según sea el número de unidades repetitivas que tengan será la generación del dendrímoro. Cuando se observa una ramificación entre generaciones se le denomina nodo.
- ⌘ En la periferia se encuentran los grupos funcionales que van a interactuar con los distintos estímulos que se presenten, estos son la parte terminal de los dendrones. Entre mayor sea la generación del dendrímoro, mayor será la cantidad de grupos funcionales en la periferia.

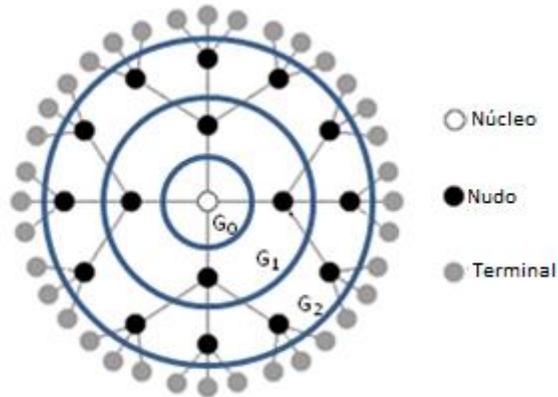


Figura 16. Representación idealizada de un dendrímtero; Se esquematiza las tres partes constituyentes de un dendrímtero y en los círculos centrales la generación de la entidad dendrímica.

### 2.3.2 Síntesis de dendrímteros

Los dendrímteros se pueden sintetizar por dos métodos principales, estas estrategias de síntesis se usan dependiendo del tipo de molécula dendrítica que se desea sintetizar. Al ser moléculas de alto peso molecular, simétricas y con gran número de grupos funcionales, existen ocasiones en las que no se puede sintetizar por un método o por el otro debido al efecto estérico que existe y a las interacciones electrostáticas generadas.

La primera estrategia empleada fue el método divergente que consiste en el crecimiento paulatino del dendrímtero siguiendo una secuencia de pasos (Figura 17). Esta se produce tomando como reactivo inicial el núcleo y posteriormente se acoplan varios grupos funcionales alrededor, después se vuelven a agregar estos grupos pero ahora reaccionan con los grupos de la periferia generando una mayor ramificación, los puntos donde reaccionan se convierten en nodos. El dendrímtero va aumentando de tamaño (generaciones) entre mayor cantidad de pasos de acoplamiento se generen.

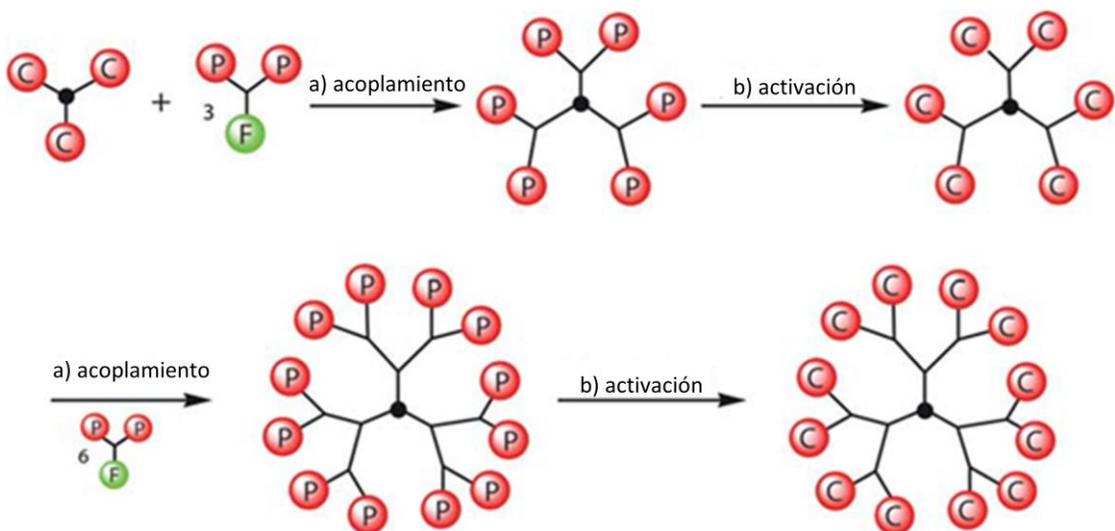


Figura 17. Esquema de síntesis de dendrímeros por el método divergente.

El segundo método (convergente) se dió a conocer en los años noventa y es el caso contrario del método divergente, ya que en vez de construir el dendrímero desde el núcleo hacia la periferia, se realiza el mismo proceso pero en forma inversa (Figura 18). El paso final de esta síntesis es el acoplamiento de los dendrones sintetizados con el núcleo. Es importante notar que en este método los dendrones tiene grandes problemas de impedimento estérico, por lo que entre mayor sea la generación en el dendron, la eficiencia de la reacción final será menor.

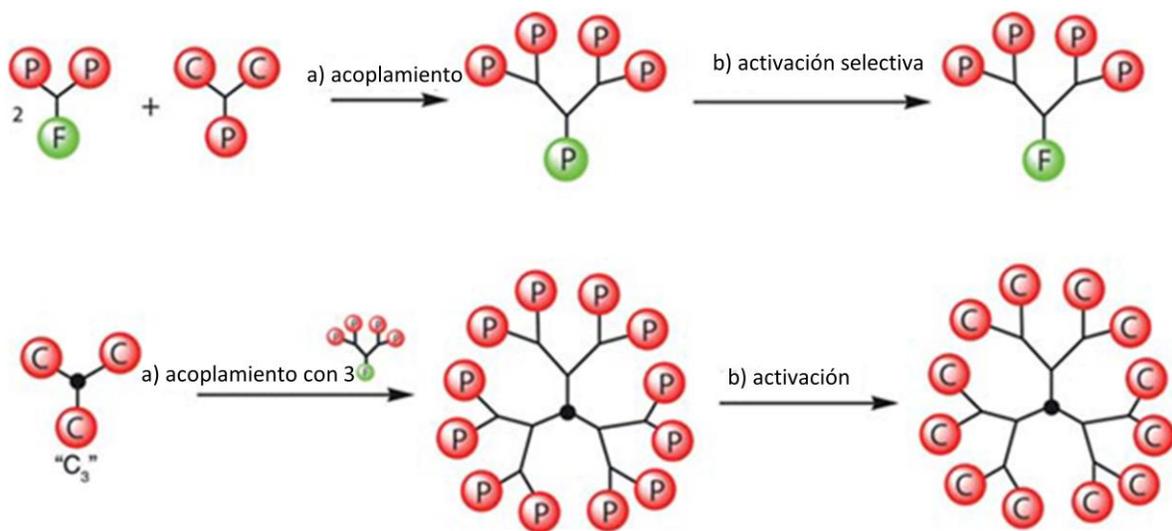


Figura 18. Esquema de síntesis de dendrímeros por el método convergente.

Existen otros tipos de síntesis de dendrímeros, que son combinaciones de los dos métodos principales, tales como el método ortogonal, el doblemente exponencial, el método del hipermonómero o monómero ramificado, por mencionar algunos.<sup>[40]</sup>

#### 2.3.2.1 Caracterización

La identificación de los dendrímeros se efectúa por los métodos convencionales de caracterización efectuados en los compuestos orgánicos. Dentro de estos se encuentran las principales espectroscopias, microscopias y los análisis de las propiedades térmicas y ópticas.

- ℵ RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ : Esta técnica se usa en cada paso de reacción de formación del dendrímero, permite elucidar la estructura del compuesto y si el proceso de síntesis fue adecuado.
- ℵ FTIR y Raman: Permite observar si los nuevos grupos funcionales incorporados a la molécula están presentes o si el proceso de síntesis fue fallido o incompleto.
- ℵ MALDI-TOF: Ofrece datos precisos sobre el peso molecular de los dendrímeros generados y la pureza de los mismos.
- ℵ UV-vis: Se pueden observar distintas bandas de absorción de los cromóforos que presenta el dendrímero y monitorear el crecimiento del mismo, debido a que la absorbancia está en función de la cantidad de cromóforos existentes.
- ℵ DSC y TGA: Técnicas que permite observar las distintas transiciones térmicas del dendrímero y la estabilidad que presentan los dendrímeros a distintos intervalos de temperatura.
- ℵ Cromatografía de exclusión: Se utiliza como técnica de separación acorde al tamaño de los dendrímeros y muestra datos acerca de la polidispersidad del polímero.

- ∞ Microscopía: Tanto la microscopía de transmisión de electrones como la de fuerza atómica, permiten observar las estructuras que forman los dendrímeros en distintas condiciones, así como algunas propiedades de fluorescencia.
- ∞ Fluorescencia: Permite cuantificar los defectos que se puedan encontrar en los dendrímeros de altas generaciones, si es que el compuesto es emisor.

### 2.3.3 Aplicaciones

Los compuestos dendríticos son diseñados con el propósito de tener ciertas propiedades específicas que cumplan con las funciones para lo cual fueron preparados. La versatilidad que muestran tanto en el núcleo, la zona de ramificaciones intermedia y la periferia, permite diseñar una amplia gama de estructuras dendríticas.<sup>[41]</sup>

Las aplicaciones son variadas desde su uso en medicina hasta su uso en dispositivos electrónicos. Esto se debe a su monodispersidad, su superficie activa y a que en su estructura contiene cavidades que pueden encapsular distintas moléculas (huéspedes).

Una de las aplicaciones que tienen las moléculas dendríticas es que pueden amplificar distintas propiedades, por ejemplo la absorción o emisión de luz (Figura 19).

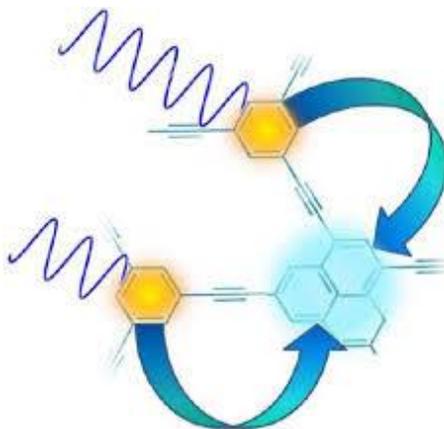


Figura 19. Proceso de absorción de luz en algunos dendrímeros.

Al tener respuesta a estímulos han sido diseñados para la industria electrónica como dispositivos de memoria, activadores, catalizadores, sensores (Figura 20), entre otros.<sup>[42-43]</sup>

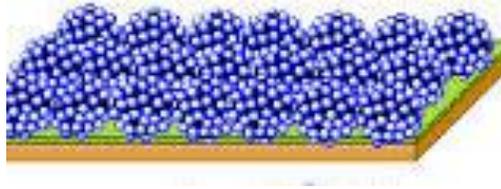


Figura 20. Idealización de un sensor fotoactivo.

En el área médica se han aplicado como transportadores de fármacos (Figura 21) y liberadores graduales de cierta dosis de droga, por medio de estímulos.<sup>[44]</sup>

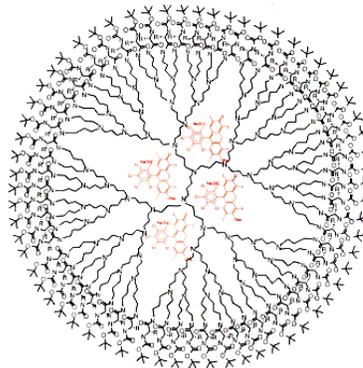


Figura 21. Dendrímero transportador de fármacos.

Se ha observado que tienen aplicaciones en el área de la óptica, ya que existen sistemas almacenadores de datos, OLEDs, sistemas que captan luz y dispositivos fluorescentes<sup>[45]</sup> (Figura 22).

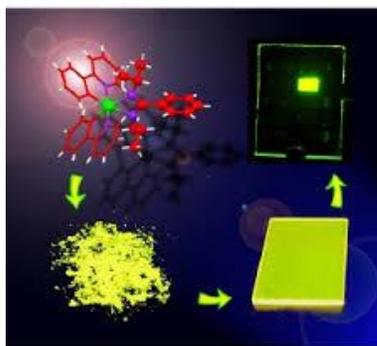


Figura 22. Dispositivo fluorescente diseñado por medio de dendrímeros.

Debido a su capacidad de transferir información a nivel molecular del núcleo a la periferia y viceversa, los dendrímeros se han considerado como materiales de ensamblaje en nanoestructuras, en especial de nanotubos. En los últimos años se ha encontrado una de sus aplicaciones más prometedoras, debido a que en las estructuras dendríticas pueden presentar mesomorfismo, pueden diseñarse como dendrímeros líquido-cristalinos.

Los dendrímeros líquido-cristalinos, presentan propiedades de efecto cooperativo y de amplificación de propiedades ya existentes, lo que produce la posibilidad de encontrar nuevas mesofases con arquitecturas variadas.

Los líquidos-cristalinos de cadena lateral son los más prometedores, contienen cadenas flexibles en su interior y unidades mesogénicas en su periferia (Figura 23).

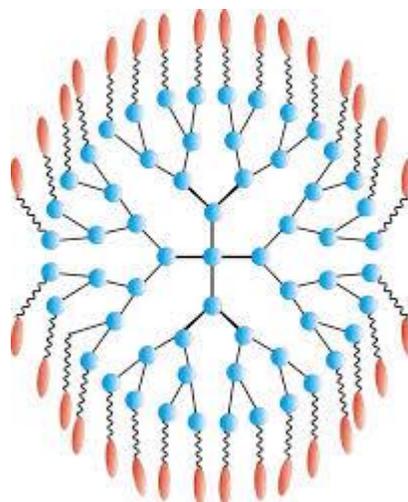


Figura 23. Dendrímero con grupos mesogénicos en su periferia.

La unidades mesógenicas en la periferia promueven la organización supramolecular y originan la aparición de mesofases. Esto hace que exhiban propiedades liquido-cristalinas que respondan a distintas clases de estímulos externos como: eléctricos, mecánicos u ópticos. Mediante el balance entrópico y entálpico se pueden determinar las propiedades liquido-cristalinas y son dependientes de la compatibilidad que tengan las unidades mesogénicas de la periferia con el dendrímero en general.<sup>[46-48]</sup>

#### 2.4 Azo-dendrímeros

En un azo-dendrímero, los azobencenos pueden estar localizados en el centro, en alguna capa (generación) de los dendrones o en la periferia actuando como grupos terminales (Figura 24).<sup>[49]</sup>

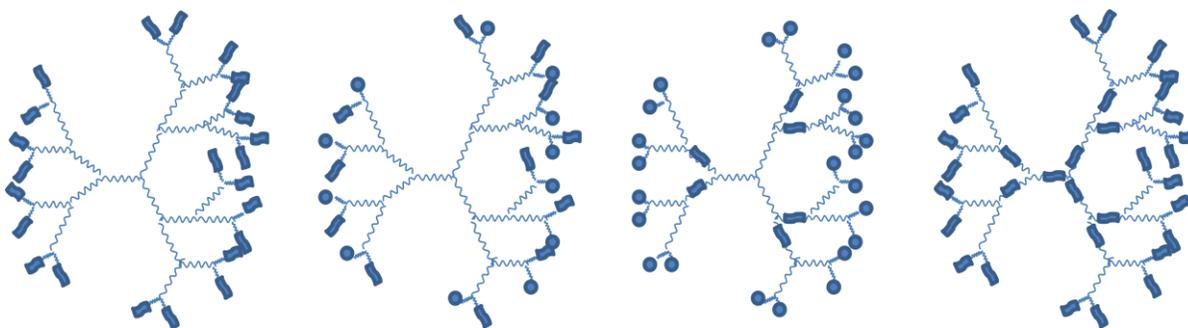


Figura 24. Dendrímeros que contienen grupos de azobencenos en su estructura.

Los azo-dendrímeros más comunes y con mayor número de publicaciones científicas son aquellos que tiene su unidad mesogénica en la periferia del dendrímero. Vögtle y colaboradores<sup>[50]</sup> fueron los primeros en describir su síntesis y propiedades, observando que la fotoisomerización se mantenía.

Se ha reportado un incremento en la velocidad de isomerización cuando la unidad de azobenceno se encuentra ubicada en el núcleo del dendrímero, esto es debido a un efecto antena que se produce en cierto tipo de dendrímeros como los tipo Fréchet (Figura 25). Este tipo de dendrones captan la energía de irradiación y la focalizan hacia al centro del dendrímero (azocompuesto), lo que ofrece como resultado una isomerización de mayor rapidez y por consecuente un dendrímero dinámico.<sup>[51]</sup>

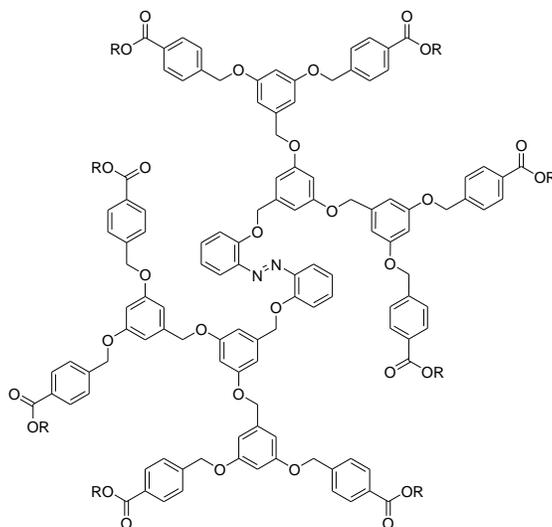


Figura 25. Dendrímero tipo Fréchet; Núcleo de azobenceno.

Los azo-dendrimeros y otras moléculas dendríticas se sintetizan para estudiar sus propiedades fotónicas cuando son irradiados por luz linealmente polarizada, se ha observado que los efectos dinámicos son mayores cuando los grupos de azobenceno se encuentran en el núcleo o cercano a este, produciendo modificaciones espaciales significativas (Figura 26)<sup>[52]</sup>.

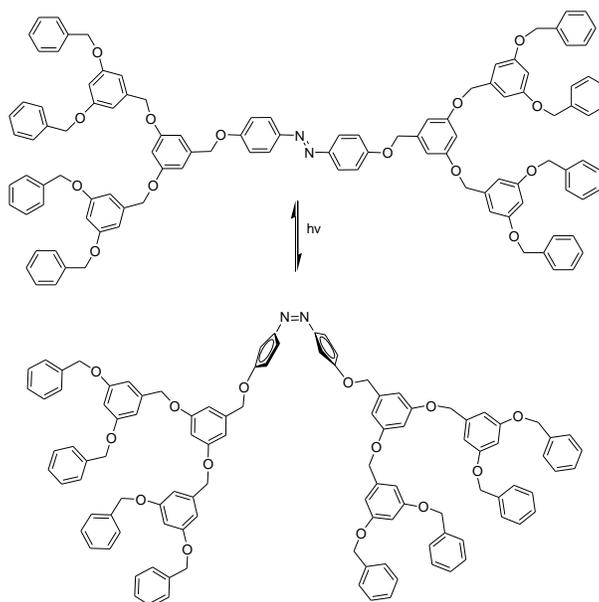


Figura 26. Fotoisomerización *trans-cis* de un dendrímoro que tiene en su núcleo una unidad de azobenceno.

La proporción del isómero *trans* y *cis* depende de la longitud de onda en la que son irradiados. Por ejemplo cuando se irradia a una longitud de onda de 436 nm la conversión es tan solo del nueve por ciento, pero si se irradia a longitudes más cortas (365 nm) entonces la conversión tiene un porcentaje cercano al noventa por ciento.

Cuando los azobencenos se encuentran en la periferia y son irradiados, se induce la isomerización *trans-cis*, pero no existen grandes cambios geométricos en el dendrímoro. El rendimiento de isomerización es muy eficiente y cada unidad se maneja independientemente, los efectos estéricos no son apreciables (Figura 27). Pero existen propiedades que se pueden observar, como es la inhibición de la fluorescencia que ocurre cuando se tiene el isómero *cis*.

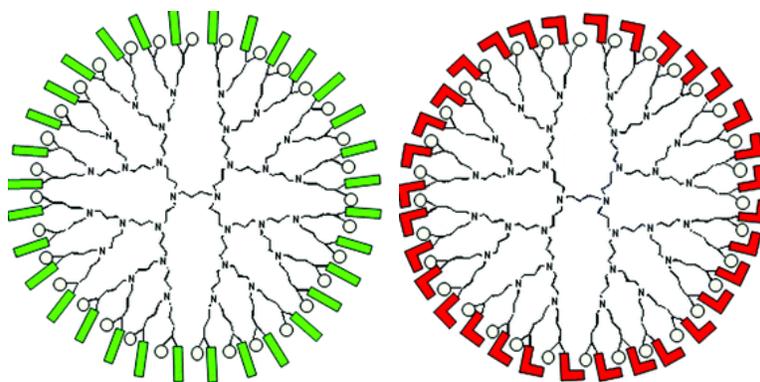


Figura 27. Dendrimeros con azobencenos en la periferia; (izq) Isómero *trans*; (der) Isómero *cis*.

Se han realizados estudios sobre los efectos que produce el tamaño del dendrímtero (generaciones) en las propiedades de fotoisomerización. También se ha observado que el fenómeno depende del lugar donde se tenga la sustitución del azobenceno. Por ejemplo los dendrimeros que tiene el éster sustituido en posición *para*, su rendimiento de isomerización es abatido significativamente para los dos tipos de isomerización (Figura 28).

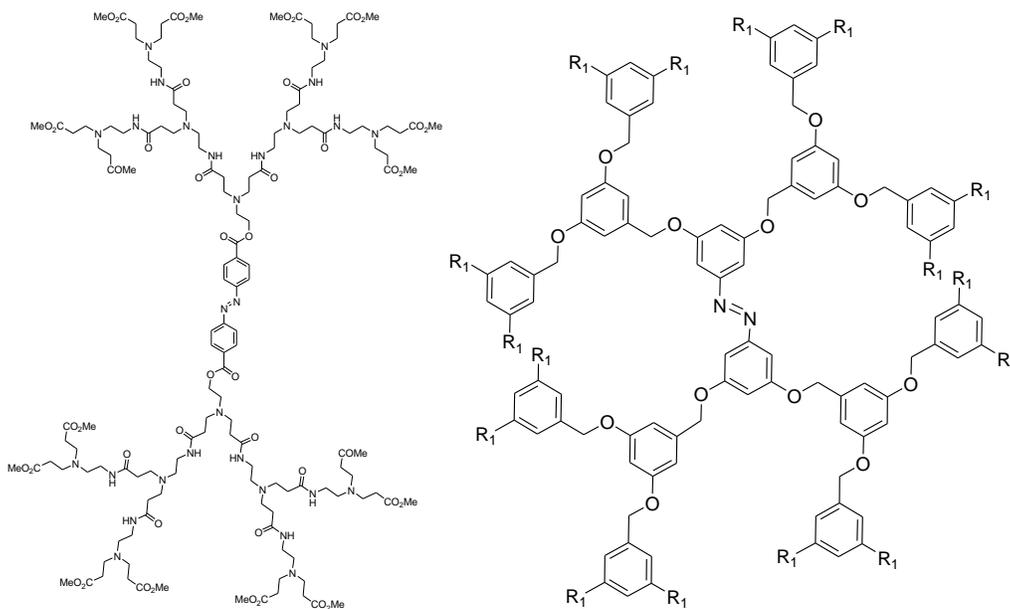


Figura 28. Dendrimeros con unidades de azobenceno en el núcleo; (izq) PAMAM (*para*); (der) Fréchet (*meta*).

Los dendrímeros que contienen grupos de azobencenos en la periferia tienen gran influencia en el tamaño de la molécula. Al igual, si la generación del dendrímero es de orden superior existen impedimentos estéricos que afectan la isomerización y su rendimiento de intercambio decae.<sup>[53]</sup>

## 2.5 Moléculas tipo estrella

Los compuestos tipo estrella, son macromoléculas que contienen cadenas (brazos) acopladas en forma radial a un núcleo. En comparación con los polímeros lineales, son compuestos únicos que poseen estructuras primarias generadas en tres dimensiones y no formas unidimensionales derivadas de unidades repetitivas de monómeros, como los polímeros convencionales.

Este tipo de compuestos han sido de gran interés para la comunidad científica por que presentan propiedades distintas a las de los polímeros convencionales. Gracias a la ingeniería de materiales, estas moléculas pueden diseñarse en arquitecturas tridimensionales controladas que contengan propiedades específicas.

Los polímeros tipo estrella, son una clase de macromoléculas hiperramificadas que tienen un dinamismo particular y no encontrado en casi ningún tipo de polímero. Ésta propiedad es caracterizada principalmente por la concentración de la densidad de la molécula en el núcleo y no en la periferia.

Existen distintos tipos de compuestos tipo estrella, una clasificación que se da es la representada por la geometría otorgada por el núcleo y el número de brazos que tiene el compuesto. A continuación se ilustran algunos de los principales núcleos que se utilizan en la síntesis de compuestos tipo estrella (Figura 29). Observando la figura, se puede elucidar la estructura que tendrán los compuestos y su geometría.

Los núcleos A - D forman estructuras triangulares, los centros que se señalan con las letras E - I generan pirámides trigonales. Los compuestos observados con las letras K - O forman tetraedros. Al igual existen moléculas como la señalada con la letra P o R que generan hexágonos.

Algunas estructuras son más voluminosas y generan estructuras elaboradas, como las representadas por las letras Q y S que forman triángulos truncados. Otras, pirámides trigonales (T) o cuadrados truncados (U).

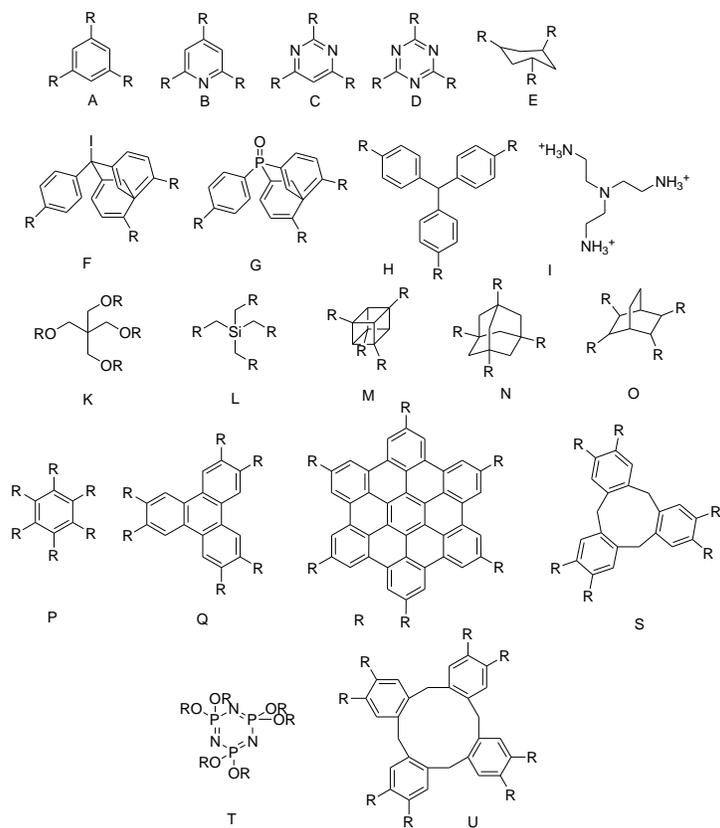


Figura 29. Núcleos usados con frecuencia en la síntesis de compuestos tipo estrella.

Una de las propiedades que tiene estos sistemas es el dinamismo que generan, es por eso que una vez que se tiene la geometría, se debe de conocer la flexibilidad que tiene la molécula. Generalmente se da por la cantidad de grupos mesogénicos presentes, es decir, cuan rígida sea (Figura 30).

Se clasifican en flexibles (i), semi-flexible (ii) y de forma persistente (iii). La diferencia entre la forma semi-flexible y la persistente es que la primera puede plegarse y cambiar su estructura, mientras que la otra se encuentra completamente rígida.

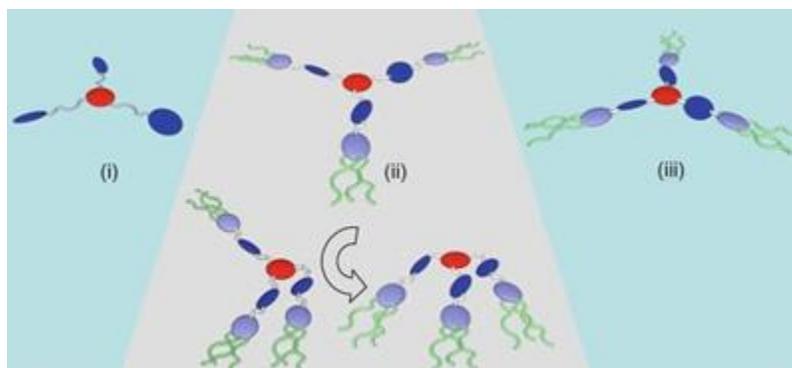


Figura 30. Dinamismo observado en los compuestos tipo estrella; (i) flexibles, (ii) semi-flexibles y (iii) forma persistente.

Los compuestos tipo estrella pueden ser diseñados de forma lineal siguiendo una sola guía o también pueden ser construidos como los precursores de ciertos dendrímeros (Figura 31). Estos compuestos tienen propiedades similares debido a que forman estructuras ramificadas, la diferencia radica en la movilidad de las estructuras y en la densidad molecular que generan.<sup>[54]</sup>

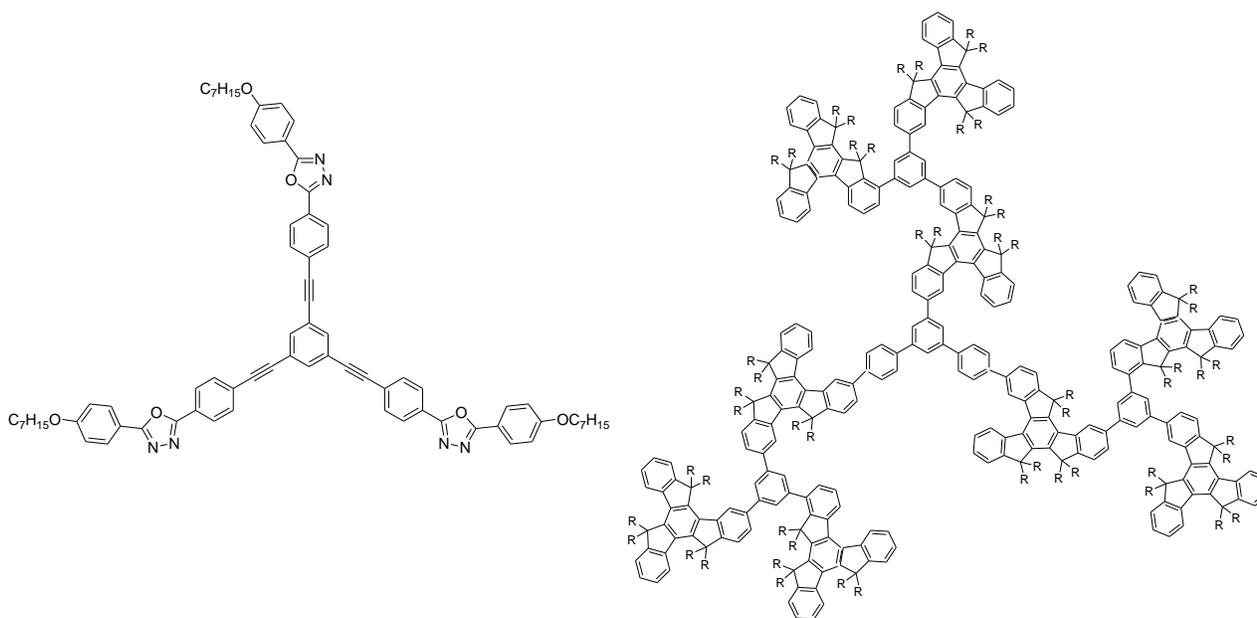


Figura 31. Compuestos tipo estrella; (izq) Lineal; (der) Dendrimérico.

### 2.5.1 Moléculas tipo estrellas vs dendrímeros

Aunque muchas moléculas tipo estrella se pueden diseñar como dendrímeros, en esencia no son lo mismo. Lo que hace característico a un compuesto tipo estrella es la funcionalidad que tiene en el núcleo y la generación de un centro de masa. Aun así, cuando un compuesto tipo estrella se diseña como dendrímero, entonces pierde las propiedades anteriores y se asemejan de forma fehaciente a las del dendrímero. Si se observa con detenimiento, cuando se tiene un compuesto estrella de tipo dendrímero, la única parte que pertenece al compuesto estrella es el núcleo y su forma indica la geometría inicial (primeras generaciones). Posteriormente se generará una forma globular como ocurre en las estructuras dendriméricas.

Las moléculas tipo estrella tienen propiedades únicas pero estas se pierden si son diseñadas como dendrímeros. Cuando la generación del dendrímero es pequeña puede tener propiedades, pero si la generación aumenta, entonces las propiedades de los compuestos tipo estrella se pierden.<sup>[55]</sup>

A continuación se presenta una tabla de las diferencias entre los compuestos tipo estrella y los dendrímeros (Figura 32).

	<b>Polímeros tipo estrella</b>	<b>Dendrímeros</b>
<b>Forma</b>		
<b>Síntesis</b>	Polimerización viviente	Condensación
<b>Brazos</b>	Lineales	Ramificados
<b>Numero de brazos</b>	3-10	Superior a diez
<b>Densidad</b>	Núcleo	Periferia

Figura 32. Comparación; Polímeros tipo estrella vs dendrímeros.

### 2.5.2 Casos particulares de los compuestos tipo estrella vs dendrímeros

La característica principal de los compuestos tipo estrella es la funcionalidad del núcleo, el cual genera distintas vertientes desde su centro formando una cantidad precisa de brazos. Estas

estructuras tridimensionales mantienen gran movilidad y son susceptibles a ser diseñadas para distintas aplicaciones.

Si el compuesto tipo estrella cuenta con ramificaciones de unidades repetitivas después del núcleo, entonces se habla de un dendrímero, donde el centro solo obsequia la diversificación de sus brazos. En sí con esta aseveración se puede decir que los dendrímeros son un caso particular de los compuesto tipo estrella.

Aún cuando un compuesto tipo estrella no tenga unidades repetitivas (generaciones), puede tener propiedades similares a los dendrímeros. Esta analogía sucede con moléculas tipo estrella y dendrímeros de primera o segunda generación.

Por ejemplo, en compuestos rígidos con núcleo trisustituido se obtienen estructuras planas similares en los dos tipos de compuestos (Figura 33). Es decir, en cuanto al espacio tridimensional que ocupan, los dendrímeros de bajas generaciones no son capaces de plegarse y generar estructuras globulares. Al ser similares presentan alta afinidad en sus propiedades, esto quiere decir que se puede hablar de ellos como compuestos tipo estrella o dendrímeros de baja generación.

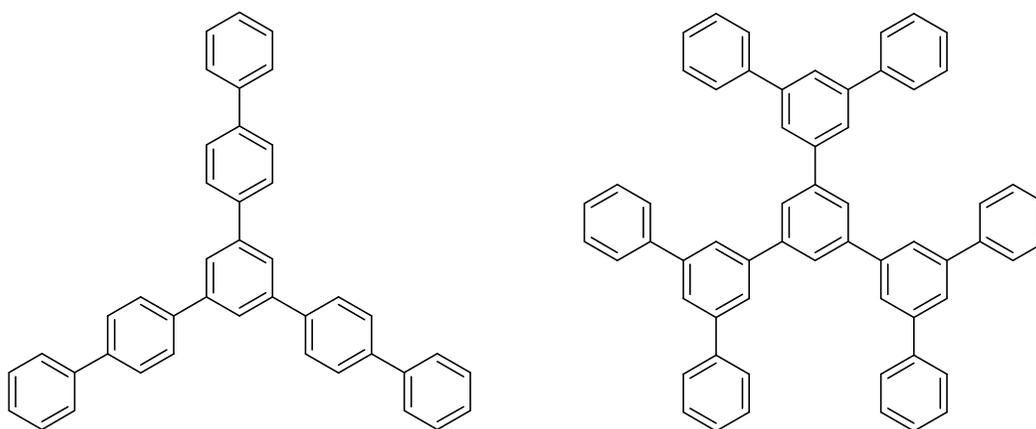


Figura 33. Estructuras hiperramificadas; (izq) Molécula tipo estrella; (der) Dendrímero de primera generación.

En la figura anterior se puede observar las similitudes entre la primera generación del dendrímero y los compuestos tipo estrella; pero también como se irán diferenciando mientras que el número de generación aumenta. Por ejemplo la movilidad de los brazos y la concentración de la densidad

molecular es distinta. Estos efectos se pueden observar cuando se cuenta con espaciadores flexibles en la molécula tipo estrella, debido a que la movilidad espacial y lineal, y los grados de libertad que tiene la molécula es mayor que en la dendrímica.<sup>[56]</sup>

### 2.5.3 Hécatés

Los compuestos estrella más simples que contiene mesógenos en una distribución plana de solo tres brazos, se conocen como hécatés. Éste tipo de compuestos pueden formar estructuras líquido- cristalinas de tipo discótico.<sup>[57]</sup>

El nombre proviene de un dios griego (Hécate), también conocido como el dios de los tres caminos o de las tres conexiones. Debido a que este tipo de compuestos son únicos y especiales por el gran espacio que generan entre sus brazos, deben ser distinguidos de otros compuestos tipo estrella que cuentan con mayor cantidad de brazos (Figura 34).

El núcleo de estos compuestos genera una estructura de triángulo plano o de una pirámide trigonal. Estos compuestos han sido relacionados con moléculas que tienen características líquido- cristalino que pueden tener varias estructuras dependiendo de la clase de hécatés que contenga. Esto significa que dependerá si son estructuras flexibles, semi-flexibles o rígidas.<sup>[58]</sup>

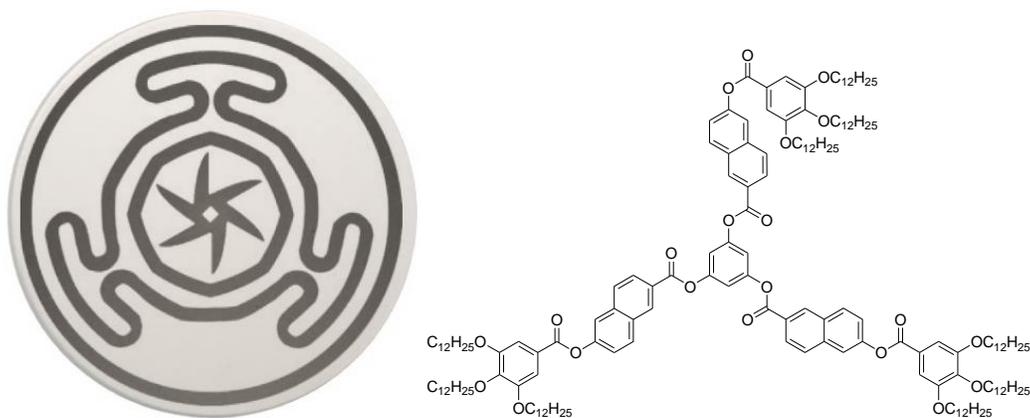


Figura 34. (izq) Medallón de Hécatés; (der) Estructura hécate de un compuesto tipo estrella.

### 2.5.3.1 Hécatas flexibles

Los compuestos tipo estrella (hécates) flexibles, generan fases mesomórficas de distintas propiedades. Esto se debe a que los espaciadores flexibles que contiene, hacen que sus brazos puedan plegarse a la forma que generé mejor estabilidad dependiendo de las condiciones térmicas a que se expongan.

Las moléculas hécates generan mesofases complejas que van acorde al grado de polimerización que tenga cada uno de los brazos (Figura 35). La autoorganización que producen estos compuestos de mesógenos unidos a espaciadores flexibles los distingue de los polímeros estrella rígidos.<sup>[59]</sup>

Algunos estudios han reportado que el tipo de mesofase que se forma no depende del espaciador flexible, si no del tipo de mesógeno que tenga la molécula. No obstante, la longitud del espaciador flexible es crucial en la formación de las mesofases, ya que le proporciona el dinamismo necesario a la molécula para que pueda acomodarse de una forma distinta y generan las mesofases. Por ejemplo, un espaciador flexible corto provocará que las unidades mesogénicas no tengan un acomodo apropiado en la fase líquido-cristalina.

Los compuestos estrella flexibles tienen gran movilidad y forman mesofases a una temperatura menor que otras moléculas con propiedades líquido-cristalinas. Al igual su temperatura de transición vítrea adopta valores menores.<sup>[60]</sup>

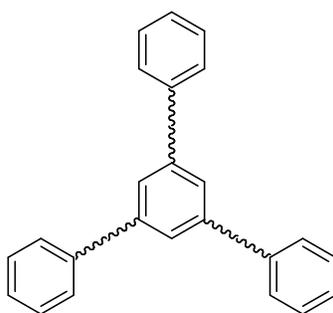


Figura 35. Representación de un polímero hécate flexible.

## 2.5.4 Ejemplos y aplicaciones

Gran variedad de polímeros y compuestos tipo estrella han sido sintetizados, muchos de ellos se han realizado por su capacidad de producir mesofases y por lo tanto generar propiedades líquido-cristalinas.

Chung-Wen y colaboradores<sup>[61]</sup> sintetizaron un compuesto tipo estrella que contiene difeniltienamina (Figura 36), esto con la viabilidad de presentar propiedades que sean útiles en aplicaciones de electroluminiscencia. Reportaron que podían producir cuatro procesos electrónicos redox reversibles.

Las propiedades de estos compuestos hacen que sean candidatos a usarse como nuevos materiales de transporte de huecos para aparatos electroluminiscentes. Algunas de estas moléculas producen mediante un estímulo la emisión de luz característica (verde o azul), siendo aspirantes a ser aplicados como OLEDs.

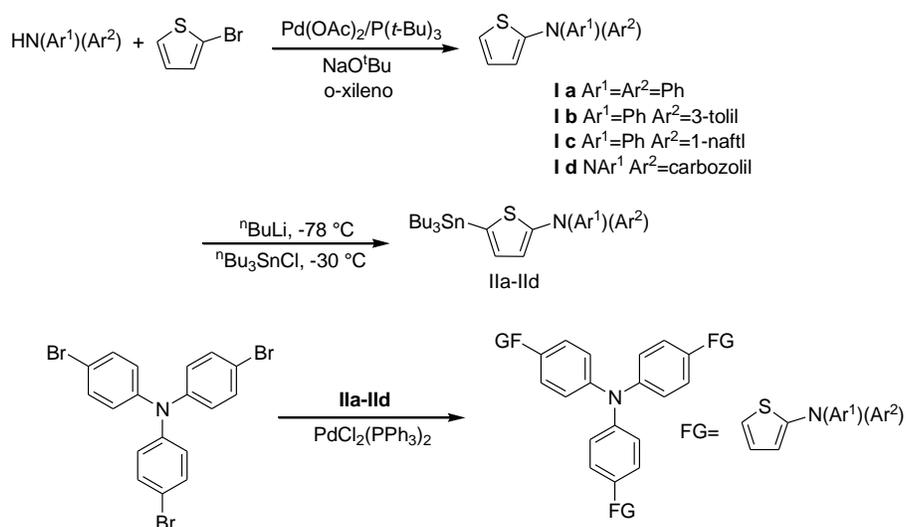


Figura 36. Esquema de la ruta sintética de los compuestos de difeniltienamina.

Thekkat<sup>[62]</sup> reportó aplicaciones similares en sistemas poliméricos basados en triarilaminas, presentando características propias para su aplicaciones en OLEDs. Estos compuestos son clasificados bajo el nombre de oligómeros conductores de huecos

Éstas moléculas son diseñadas para aplicaciones en xerografía, diodos de emisión, celdas solares, sistemas fotorefractivos, entre otros. Estos materiales presentan propiedades de estabilidad

térmica, formación natural amorfa en película, no cristalinidad y reversibilidad electroquímica. Reportó distintos compuesto tipo estrella modificando su centro, algunos núcleos son (iv) benceno, (v) trifenilamina y (vi) trifenilbenceno (Figura 37).

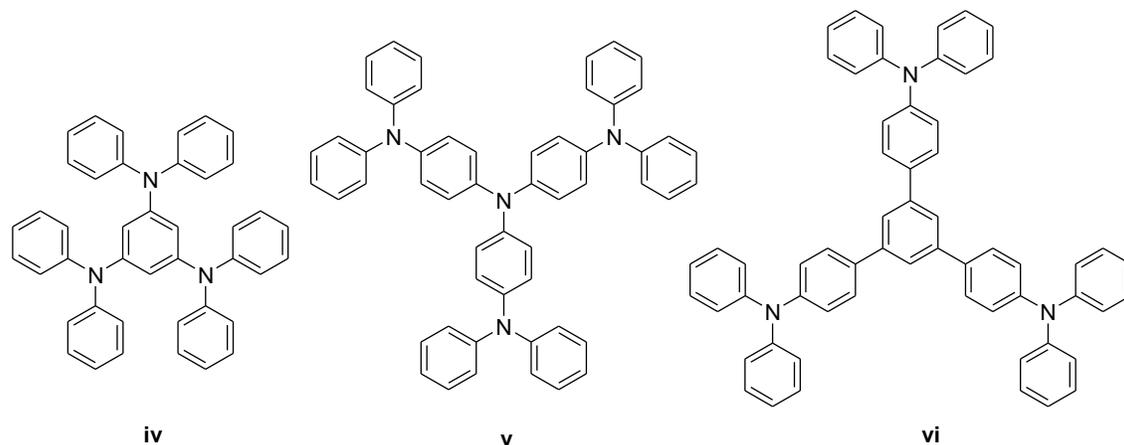


Figura 37. Compuestos tipo estrella sintetizados por Thelakkat.

Lehmann y colaboradores<sup>[63]</sup> presentaron una serie de compuestos que formaban mesofases en columnas y generaron interés debido a su facilidad de alineamiento y control de la morfología. Las unidades mesogénicas se autoorganizaban en estructuras laminares.

Los compuesto reportados poseen pocos grados de libertad que impiden el movimiento de los brazos del compuesto pero que pueden incorporarse a mesofases en columna (Figura 38). La funcionalidad que encontraron es que al ser moléculas radiales poseen cavidades que pueden ser usadas como huéspedes de gran variedad de moléculas.

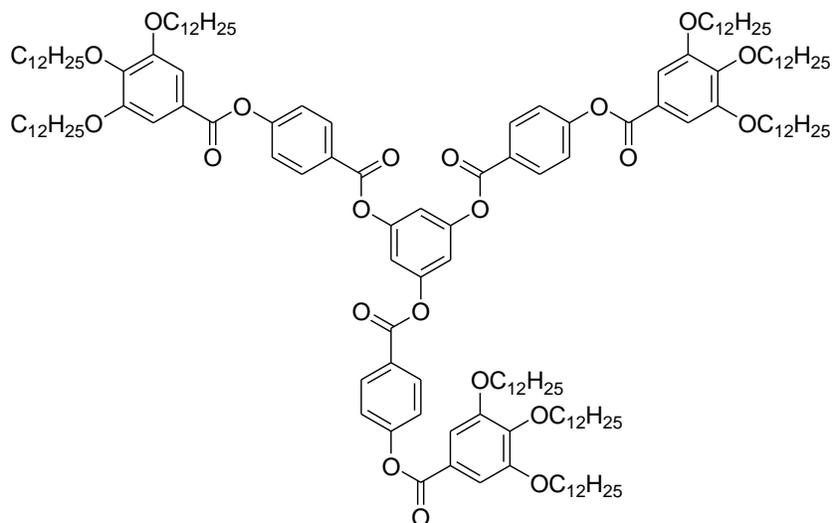


Figura 38. Molécula sintetizada por Lehmann.

En los últimos años han sido sintetizadas moléculas tipo estrella con grupos terminales de azobenceno. La síntesis de estos compuestos se ha realizado vía polimerización radicalaria de transferencia de átomo (ATRP).<sup>[64-66]</sup>

Según los reportes, estas moléculas han presentado comportamiento de tipo líquido-cristalino formando fases esmécticas y nemáticas. Al igual dependiendo de la diferencia del momento dipolar del cromóforo (azobenceno) pueden isomerizarse por estímulos fotónicos al irradiarse con luz UV-vis (Figura 39).

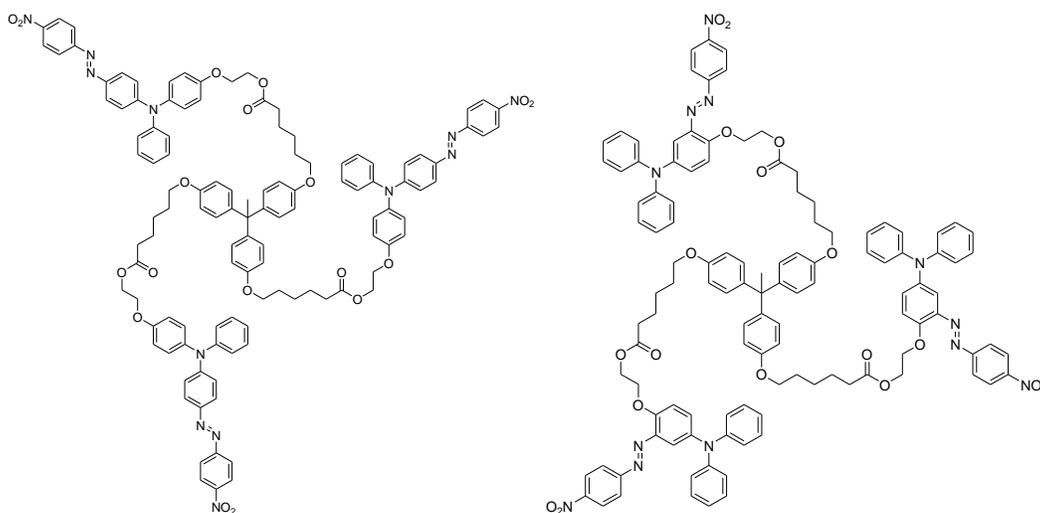


Figura 39. Compuestos tipo estrella con grupos de azobenceno que presentan distinto momento dipolar.

La temperatura de transición vítrea que presentan estos compuestos, va acorde al grado de polimerización que tengan. Se ha reportado también que debido a la limitante de movimiento que generan los grupos aromáticos en el núcleo (Figura 40), esta temperatura aumenta.<sup>[67-68]</sup>

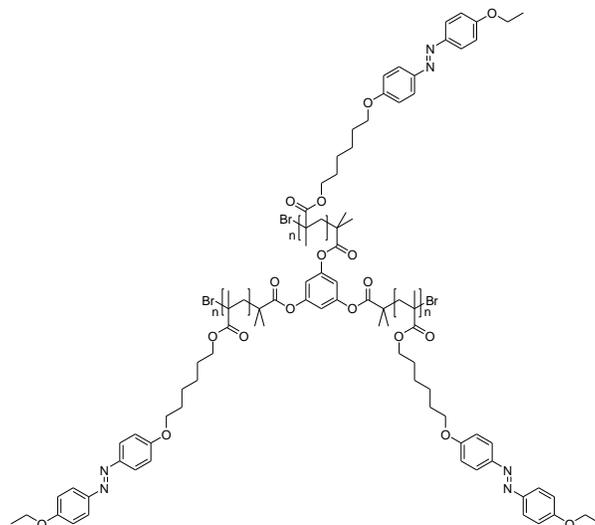


Figura 30. Polímero tipo estrella con limitante de movimiento.

## 2.6 Cristales líquidos.

Los cristales son un estado de la materia en el cual las moléculas se encuentran ordenadas de forma sistemática y poseen una orientación específica en el espacio. Cuenta con una serie de ejes de simetría que los ubican en un espacio definido.

En cambio, las moléculas que conforman a los líquidos tienen una interacción constante con gran movilidad. Se encuentran confinadas en un contenedor que les otorga forma y su dinamismo es aleatorio.

Dentro de estos estados de la materia, existe un punto intermedio que presenta un grado de ordenamiento mayor que el de los líquidos pero menor que los sólidos y en especial de los cristales, este estado se conoce como estado líquido-cristalino (Figura 41).

Los compuestos de tipo cristal líquido tienen la facilidad de fluir con una cierta viscosidad, pero lo realizan de forma ordenada. Es decir, las moléculas en su flujo se encuentran orientadas del

mismo modo, otorgándoles propiedades y características únicas que no poseen ni los líquidos ni los cristales.

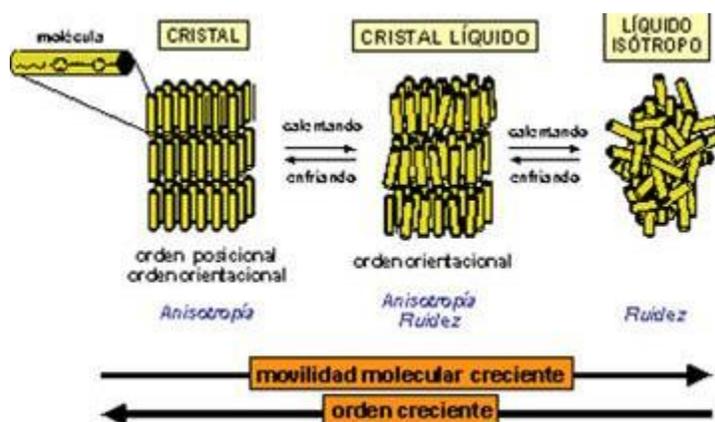


Figura 41. Comparación entre los distintos sistemas que se pueden encontrar entre la fase líquida y la fase cristal.

Para poder encontrar la fase liquido-cristalina es necesario que el compuesto se encuentre a unas condiciones atmosféricas específicas. Por ejemplo si se encuentra el compuesto en una fase líquido-cristalina y su temperatura aumenta o la presión disminuye se obtendrá un líquido y se perderá el ordenamiento de esta fase. En cambio si la temperatura disminuye o la presión aumenta se ordenarán las moléculas y se obtendrá un sólido o un cristal.<sup>[69]</sup>

### 2.6.1 Aplicaciones

Los cristales líquidos son los pioneros de los materiales electrónicos de procedencia orgánica. Son capaces de consumir un mínimo de energía y son usados como displays en la industria electrónica, teniendo un auge importante en el ámbito de la sustentabilidad y materiales verdes. Debido a esto, se usan en aparatos telefónicos móviles, información óptica y dispositivos de grabado.<sup>[70]</sup>

Un desarrollo importante que han tenido en la industria, es el diseño de materiales que tengan sistemas de moléculas  $\pi$  conjugadas, las cuales puedan usarse como semiconductores orgánicos, pretendiendo sustituir a la industria de los óxidos de silicio.

De esta manera pueden generarse celdas fotovoltaicas, transistores y la aplicación más fructífera que han tenido, los OLEDs (Figura 42). Debido a la anisotropía de estos sistemas se puede usar como emisores de luz polarizada y son usados en sistemas de seguridad.

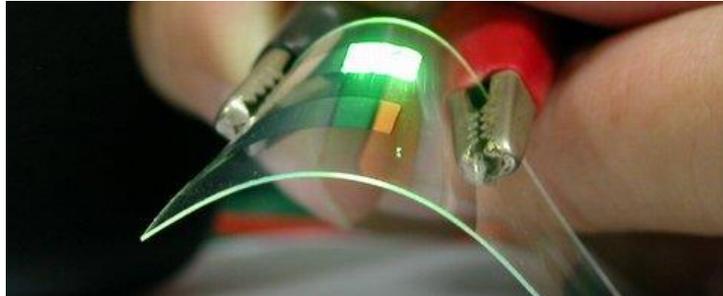


Figura 42. OLED generado por la empresa Luminotec.

Estos materiales pueden responder a estímulos externos y a futuro se busca que se sinteticen para formar aparatos inteligentes que pueden ser aplicados en el cuerpo humano. Un proyecto prometedor son los músculos artificiales<sup>[71]</sup>.

## 2.6.2 Clasificación de los cristales líquidos

Las propiedades que tienen los líquidos-cristalinos dependen de la orientación que poseen en sus ejes. Cada uno de estos se encuentran orientados de forma distinta ya que la característica principal es la anisotropía que presentan.

### 2.6.2.1 Calamíticos

La forma más común que presentan los cristales líquidos se conoce como tipo vara y esta se presenta cuando uno de los ejes de la molécula es más grande en relación a los otros.

En ocasiones forma estructuras rígidas entre la parte intermedia de la molécula y los grupos mesogénicos sustituidos en su periferia (Figura 43). Esta estructura le permite tener una anisotropía y por consiguiente forma a cierta temperatura la fase liquido-cristalina.

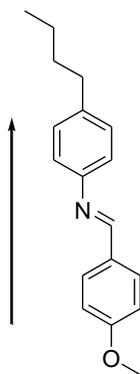


Figura 43. Mesógeno usado en los cristales líquidos calamíticos.

La fase líquido-cristalina puede desaparecer, si se pierde la rigidez de la molécula añadiendo ciertos espaciadores flexibles. Los grupos que se han sintetizado con frecuencia que producen este comportamiento son por ejemplo: azobencenos, nitrobencenos, etilbencenos, ésteres aromáticos, bifenilos, entre otros (Figura 44).

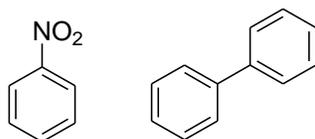


Figura 44. Moléculas utilizadas para la síntesis de líquidos cristalinos calamíticos; (izq) Nitrobenceno; (der) Bifenilo.

#### 2.6.2.2 Discóticos

Este tipo de moléculas se caracterizan por tener uno de sus ejes más pequeño que los otros dos, se conocen también como compuestos en forma de disco. Tanto las moléculas calamíticas como las discóticas son compuestos líquido-cristalinos termotrópicos, debido a que solo son estables en un cierto intervalo de temperatura.

Generalmente se encuentra esta fase cuando se tiene un anillo en el centro de la molécula. Su núcleo está frecuentemente generado por un esqueleto de benceno, trifenilo o ciclohexano, formando compuestos tipo estrella y su mesógeno se encuentra en el centro (Figura 45). Esta estructura se produce debido a que contiene cadenas que sustituyen los núcleos de la molécula y forman una serie de brazos alrededor de la molécula.

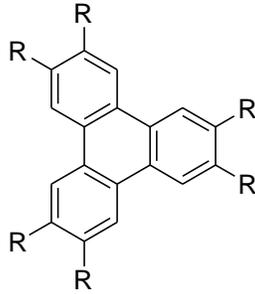


Figura 45. Líquido-cristalino discótico a base de bencenos.

Cuando se tienen sustituyentes (R) con cadenas muy largas se favorecen la formación de fases esmécticas sobre las nemáticas.

### 2.6.3 Fases de los cristales líquidos

Los líquidos-cristalinos se encuentran en una fase intermedia, entre el orden pragmático de los cristales y el aumento de la entropía de los líquidos. Dentro de esta fase intermedia se forman varios tipos de mesofases, en las cuales se puede distinguir el orden molecular de cada una de ellas.

#### 2.6.3.1 Nemática

Es la estructura más sencilla de las mesofases que se puede generar en un cristal líquido, esta fase es una orientación unidimensional en referencia del eje principal de la molécula. Debido a esto es nombrada también como fase hilo.

Esta orientación se da cuando se encuentran las moléculas paralelas al vector director  $n$  (Figura 46), su orientación no depende de la polaridad de las moléculas. Por lo que en esta mesofase tienen mayor cantidad de grados de libertad, provocando un libre giro y un constante cambio de polaridad.

Una característica de este tipo de fase, es que al tener un orden espacial pero no estar restringidas en giro, presentan un nivel de opacidad bajo.



Figura 46. Representación de una mesofase nemática.

### 2.6.3.2 Esméctica

Esta mesofase hace referencia a otro tipo de orden posicional, donde no sólo las moléculas están ordenadas en una dirección, sino también se encuentra en una posición conforme al centro de masa de las moléculas vecinas generando capas (Figura 47).

Se ha reportado que la formación de estas fases se da con mesógenos de tipo calamíticos, haciendo que exista en esta mesofase una superposición equidistante de capas moleculares.

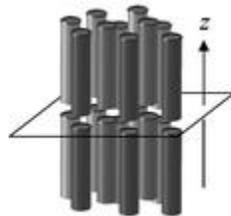


Figura 47. Representación de una mesofase esméctica.

Existen muchos tipos de fases esmécticas y en general depende de la orientación que tienen a lo largo del eje molecular, por ejemplo la más simple (SmA) es aquella en el que el eje molecular se encuentra paralelo al vector  $z$  como se observa en la figura anterior.

En todos los casos las moléculas están asociadas en capas, pero si estas no llegan a ser paralelas al vector  $z$ , entonces tienen una pequeña inclinación y forman otro tipo de fase esméctica (SmC) que dependerá del ángulo que generen las moléculas.

Cuando se forman redes hexagonales existen las fases: SmB, SmI y SmF; Estas se producen cuando las moléculas del sistema líquido-cristalino se ubican en los nodos de estas redes. Si estas son

paralelas entonces se tiene la primera de estas fases (SmB), cuando hay una inclinación sobre uno de los vértices de esta red hexagonal se obtiene la fase SmI. Pero si la inclinación es sobre uno de los bordes de esta red se habla de la fase SmF (Figura 48).

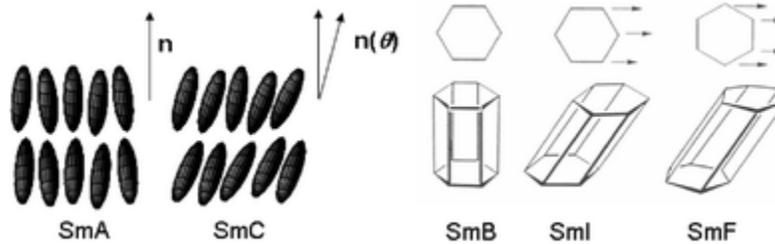


Figura 48. Distintos tipos de fases esmécticas.

### 2.6.3.3 Fases quirales

Una subfase de los compuestos con comportamiento nématico, es la que se genera con compuestos líquido-cristalinos quirales. En esta fase se observa un mayor grado de desorden, pero se trata de una orientación distinta que forman las capas moleculares al apilarse. Estas capas se encuentran en cierta dirección en el plano horizontal, formando un ángulo subsecuente con las demás capas.

Estas capas tienen una diferencia angular y forman estructuras llamadas colestéricas (Figura 49), esto es debido a que mucho tipos de moléculas con estas estructuras provienen de compuestos colestéricos.

Una vez que este ángulo de apilamiento gira hacia la misma dirección y se completa una vuelta se denomina como paso de hélice y se produce aproximadamente cada 1500 angstroms. También se le conoce como *pitch*, cada vez que se hace una revolución en dicha estructura.

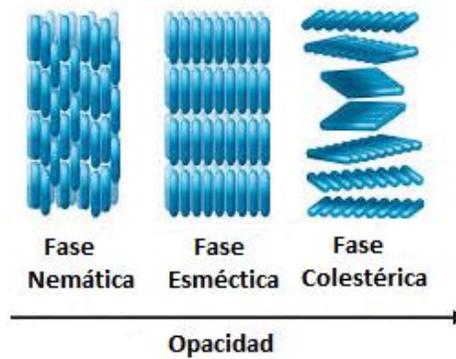


Figura 49. Comparación de la opacidad en las mesofases de los líquidos-cristalinos.

Existen otro tipo de fases conocidas como tipo cono, debido a que las capas de moléculas no se encuentran direccionadas en forma perpendicular al plano, si no que tienen una inclinación y al momento de apilarse forman en su giro un cono.<sup>[72]</sup>

#### 2.6.4 Fases fotoinducidas

Los líquidos-cristalinos se presentan en un estado intermedio de la materia entre los caóticos líquidos y el ordenamiento estricto de los cristales. Estas mesofases se generan en la secuencia intermedia de aumento de temperatura o disminución de presión en un sistema.

En general los cambios en la estructura de un sistema líquido-cristalino se pueden observar al ir aumentando la temperatura. Primeramente, se tiene una forma cristalina la cual pierde su ordenamiento al aumentar la temperatura obteniéndose la mesofase esméctica, posteriormente al aumentar aún más la energía cinética de sus moléculas se puede tener la mesofase nemática. Este ordenamiento parcial de las moléculas se pierde cuando la temperatura ya es muy alta y se convierte en un líquido isotrópico (Figura 50).

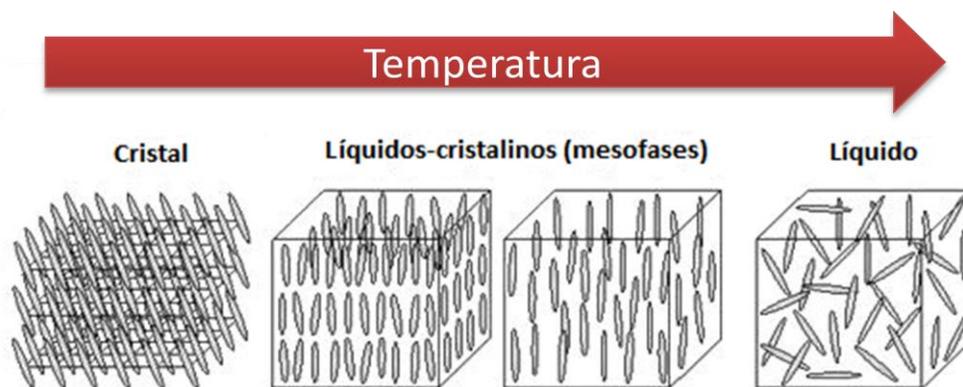


Figura 50. Diagrama estructural de los líquidos cristalinos conforme aumenta la temperatura.

Se ha reportado que existen otras formas de inducir estas transiciones sin tener que aumentar la energía cinética de las moléculas, esto se produce mediante la irradiación con luz linealmente polarizada.

Estos fenómenos pueden ser observados cuando se tienen cromóforos susceptibles a isomerizarse mediante la irradiación de este tipo de luz. Un ejemplo que se ha reportado son los azobencenos que mediante esta irradiación se induce el cambio de transición de fase.

Estos cromóforos en la fotoisomerización *trans-cis* producen un cambio de geometría, que se traduce en que por debajo de la temperatura de transición liquido-cristalina-líquida (LC-L), se observe el cambio de transición entre la mesofase nemática y el líquido isotrópico. Este fenómeno producido por la fotoisomerización en los azobencenos, que funcionan como unidades fotoactivas y mesógenos a la vez, se conoce como isotropización por luz inducida.<sup>[73]</sup>

# Objetivos

3

### 3.1 Objetivos generales.

- ✎ Sintetizar y caracterizar compuestos dendríticos flexibles tipo estrella, que contienen un núcleo aromático y como ramificaciones espaciadores flexibles de tetraetilenglicol, unidos en la periferia a unidades de azobenceno de diferente momento dipolar.

#### 3.1.1 Objetivos particulares.

- ✎ Sintetizar azobencenos que contienen distintos sustituyentes en la posición 4' del anillo bencénico que presentan cadenas flexibles de tetraetilenglicol.
  
- ✎ Acoplar los distintos azobencenos a un núcleo aromático, que proporcione la identidad de compuesto tipo estrella (hécate) de tres brazos.
  
- ✎ Caracterizar estructuralmente los azobencenos usados como intermediarios y los compuestos tipo estrella, mediante espectroscopias de infrarrojo (FTIR) y de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$
  
- ✎ Estudiar las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de absorción en solución en el rango del UV-visible.

# Resultados y Discusión

4

#### 4.1 Síntesis de azobencenos

Se realizó la síntesis y caracterización de compuestos tipo estrella que contienen como núcleo un anillo aromático con tres sitios posibles de funcionalización, espaciadores flexibles y grupos mesogénicos. Para cumplir con el objetivo, se prepararon cinco tipos de azobencenos con diferente momento dipolar, estos compuestos tienen la característica de tener una cadena de tetraetilenglicol (TEG) como espaciador flexible.

Para la correcta identificación de estos compuestos, se usó la siguiente notación: En forma general, TEG-Azo-R, donde *R* es el sustituyente que se encuentra en la posición 4' del azobenceno caracterizado por su momento dipolar.

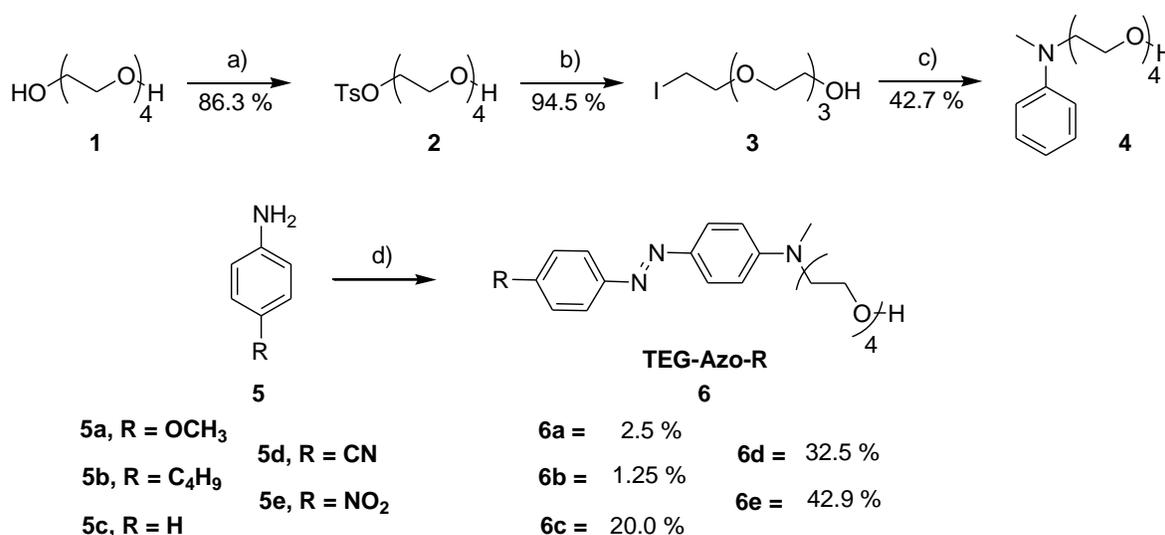


Figura 51. Reacciones y condiciones para la síntesis de azobencenos; a) TsCl; b) NaI; c) N-Metilaniлина; d) **4**.

Los azobencenos se prepararon de acuerdo a la metodología previamente reportada por Rivera y colaboradores en 2003.<sup>[74]</sup> La serie TEG-Azo-R se sintetizó en una secuencia de cuatro pasos de reacción conforme a lo presentado en la Figura 51. El primer paso de síntesis es la reacción de tosilación, esta se produce al hacer reaccionar 1 eq de tetraetilenglicol (**1**) y 1 eq de cloruro de p-toluenesulfonilo, usando piridina como disolvente a una temperatura de -10 °C. Obteniendo de esta manera el compuesto tosilado (**2**).

Es necesario el uso de un buen grupo saliente para que la reacción de alquilación entre la anilina y el tetraetilenglicol sea efectiva, para incrementar el rendimiento se prefirió el uso del yoduro como mejor grupo saliente, por lo que se procedió a la yodación del compuesto **2**. Se hicieron reaccionar 2 eq de NaI y 1 eq del compuesto tosulado (**2**) en acetona anhidra como disolvente calentando a reflujo a 50 °C, para obtener el compuesto yodado (**3**).

El siguiente paso de reacción fue la alquilación entre la anilina y el compuesto yodado; en esta etapa se adicionaron 1 eq de N-metilanilina, 1 eq del producto yodado (**3**), en presencia de un exceso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en DMF anhidra como disolvente. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 70 °C en un sistema de reflujo para dar el amino alcohol correspondiente (**4**).

Los azobencenos se prepararon mediante el uso de dos rutas de síntesis, la diferencia radica en la sal de diazonio empleada. Las sales nitradas son estables y comerciales pero las demás deben ser preparadas en situ.

El azobenceno amino-nitro sustituido se obtuvo mediante la reacción entre el producto (**4**) y la correspondiente sal de diazonio; se colocó 1 eq del compuesto (**4**) y 1 eq de la sal de diazonio tetrafluoroborato de p-nitrobenzenodiazonio en una disolución de ácido acético al 50 % a 0 °C. De esta manera se obtuvo el azobenceno amino-nitro sustituido (**6e**) TEG-Azo-NO<sub>2</sub>.

Los otros cuatro azobencenos se sintetizaron mediante la union del compuesto (**4**) y la anilina correspondiente (**5**) en cada caso. Un punto a resaltar es que la cadena tetraetilenglicol se mantuvo constante y lo único que varió es la sustitución en la posición 4' del azobenceno.

Se adicionó 1 eq del compuesto (**5**) en una disolución de HCl al 30%, la mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 0 °C en agitación constante. Posteriormente se adicionó 1 eq de NaNO<sub>2</sub> y se mantuvieron las mismas condiciones en el medio de reacción. Finalmente se añadió 1 eq del compuesto (**4**) Para completar la reacción y obtener el azobenceno amino-R sustituido (**6**).

Para el azobenceno amino-metoxi sustituido, TEG-Azo-OCH<sub>3</sub> (**6a**), se usó como reactante la *p*-anisidina (**5a**). Mientras que para el azobenceno amino-butilo sustituido, TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**6b**), se utilizó la *p*-butilanilina (**5b**). Para la formación del azobenceno amino no sustituido, TEG-Azo-H (**6c**), se empleó anilina (**5c**). Por último, para la preparación del azobenceno amino-ciano sustituido, TEG-Azo-CN (**6d**), se usó como reactivo (**5d**) el *p*-aminobenzonitrilo.

Los cinco azobencenos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopías FTIR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

#### 4.1.1 Caracterización del azobenceno amino-metoxi sustituido (TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>)

El producto obtenido fue un líquido viscoso de color amarillo. El siguiente esquema es una representación del compuesto obtenido.

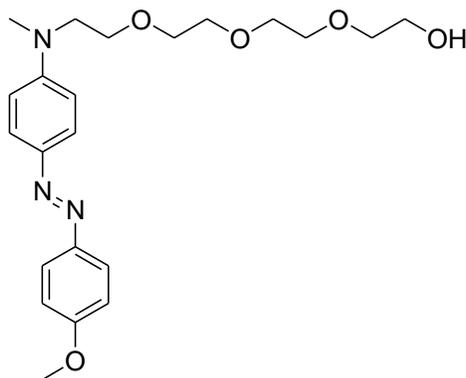


Figura 42. Estructura del azobenceno amino-metoxi sustituido (TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>).

En el espectro de FTIR de este compuesto se observaron las siguientes bandas vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3423 (O-H); 3030 ( $\nu$  Ar C-H); 2954 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>); 2923 ( $\nu$  CH<sub>2</sub>); 2867 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>); 2852 ( $\nu$  CH<sub>2</sub>); 1598, 1513 ( $\nu$  Ar C=C); 1448 (N=N); 1373 ( $\delta$ s CH<sub>3</sub>); 1244 ( $\nu$  Ar-O-CH<sub>3</sub>); 1141, 1102 ( $\nu$  C-O); 1062 ( $\nu$  Ar-O-CH<sub>3</sub>); 819 ( $\delta$  Ar C-H) Ver anexo.

De acuerdo a estas bandas se puede observar la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, alcoholes, aromáticos, grupo azo, éteres y el grupo metoxi unido al anillo. La presencia del grupo azo y el metoxi, indican que la formación del azobenceno fue acorde a lo planeado

Para una mejor caracterización, se realizaron los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

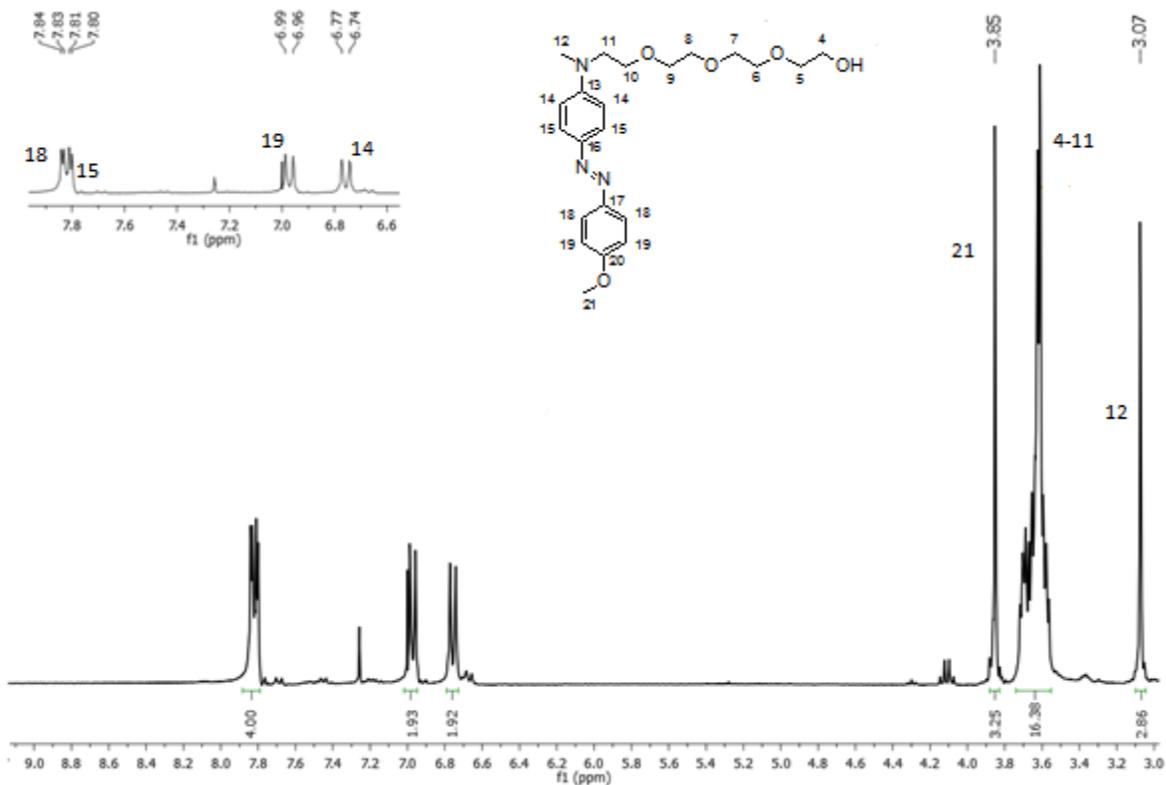


Figura 53. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se pueden apreciar en la zona aromática cuatro diferentes grupos de señales (dobletes) correspondientes a los cuatro tipos de protones presentes en el grupo del azobenceno. El primer doblete se encuentra en 7.82 ppm que corresponde a los hidrógenos **18** ( $^3J = 9.0$  Hz); el segundo grupo de dobletes se ubicada en 7.81 ppm, estos pertenecen a los hidrógenos **15** ( $^3J = 9.2$  Hz); estos dobletes se sobrepuestos pero pueden ser identificados por su constante de acoplamiento correspondiente a hidrógenos en posición orto. El tercer doblete esta en 6.97 ppm que son los hidrógenos **19** ( $^3J = 9.0$  Hz); el último grupo de señales está localizado en 6.75 ppm y pertenecen a los hidrógenos **14** ( $^3J = 9.1$  Hz).

En la zona alifática se encuentra tres señales, un singulete, un multiplete y un segundo singulete. El primer singulete ubicado en 3.85 ppm corresponde a los hidrógenos del grupo metoxi (**21**), el multiplete ubicado entre 3.72 y 3.55 ppm se debe a los hidrógenos de la cadena flexible TEG (**4-11**), y el segundo singulete que aparece a 3.07 ppm corresponde a los hidrógenos del metilo del grupo amino (**12**).

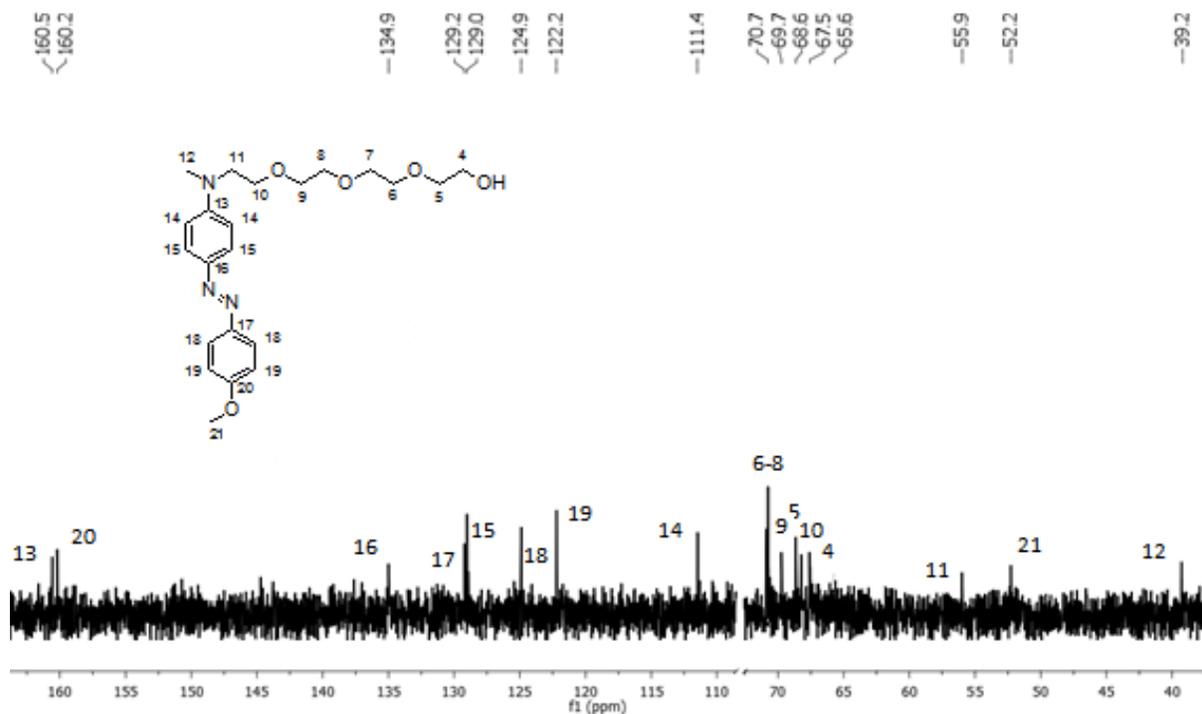


Figura 54. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , se pueden observar en la zona aromática ocho tipos de carbonos. Los primeros cuatro corresponden a los carbonos cuaternarios que pertenecen a los carbonos sustituidos de los anillos aromáticos, el primero de ellos ubicado a 160.5 ppm corresponde al **13**, el segundo que se encuentra en 160.2 ppm es el **20**, la tercera señal ubicada en 134.9 ppm corresponde al **16**, mientras que el último se localiza en 129.2 ppm es correspondiente al **17**.

Las siguientes cuatro señales correspondientes a la zona aromática son representativas de los demás carbonos de los grupos aromáticos, y su tamaño aproximado es el doble de las señales anteriores. La primera señal se ubica en 129.0 ppm y corresponde al **15**, la siguiente está ubicada en 124.9 ppm y pertenece al **18**, la penúltima señal de los aromáticos se encuentra en 122.2 ppm y representa al **19**, la última señal corresponde al **14** y aparece a 111.4 ppm.

En la zona alifática, se observa un grupo de señales con seis carbonos distinguibles. El grupo de señales entre 71.0 y 67.0 ppm corresponden a los carbonos de la parte intermedia de la cadena de oligoetilenglicol (**5-10**). Se observa una señal a 65.6 ppm correspondiente al **4** que es el carbono alfa al alcohol, en 55.9 ppm se encuentra la señal **11** que representa el carbono de la cadena de

oligoetilenglicol alfa a la amina. El carbono **21** se asigna al del grupo metoxi ubicado en 52.2 ppm. Finalmente a campos más altos se ubica la señal del metilo de la amina (**12**) que aparece a 39.2 ppm.

En la asignación de señales se debe de poner especial atención en como los grupos metoxi, amino y alcohol donan o sustraen densidad electrónica. Esto aunado a las interacciones espaciales que puede presentar el compuesto permite asignar la estructura del mismo.

De acuerdo a los espectros presentados se puede observar que la secuencia de reacciones planteadas y la metodología usada condujo al compuesto deseado TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>.

#### 4.1.2 Caracterización del azobenceno amino-butilo sustituido (TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

Al igual que en el compuesto TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>, el producto obtenido fue un líquido de alta viscosidad de color amarillo. La siguiente representación, es un esquema del compuesto obtenido.

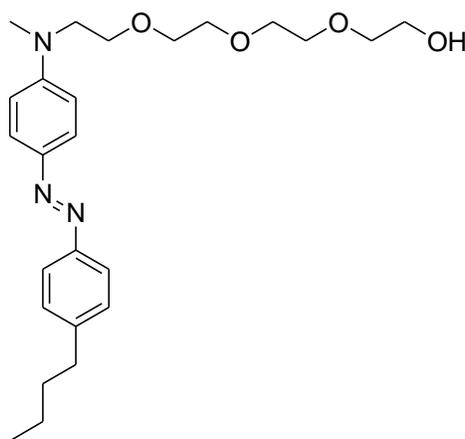


Figura 55. Estructura del azobenceno amino-butilo sustituido (TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

En el espectro de FTIR se observaron las siguientes bandas vibracionales (cm<sup>-1</sup>): 3367 (O-H); 3027 (v Ar C-H); 2956 (vas CH<sub>3</sub>); 2922 (vas CH<sub>2</sub>); 2867 (vs CH<sub>3</sub>); 2855 (vs CH<sub>2</sub>); 1596, 1513 (v Ar C=C); 1458 (N=N); 1378 (δs CH<sub>3</sub>); 1135, 1109 (vas C-O); 819 (δ Ar C-H) ver anexo.

De acuerdo a las bandas vibraciones presentes, se puede apreciar la presencia de los siguientes grupos funcionales: alcoholes, metilos, metilenos, grupos aromáticos, grupo azo y éteres. a

diferencia del compuesto anterior (TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>), en este espectro no se observan las bandas características de la unión del grupo metoxi al anillo aromático y no se encuentran nuevos grupos funcionales, por lo que es necesario usar otra técnica para corroborar la estructura del compuesto.

Siguiendo la misma metodología de caracterización se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, para verificar la obtención del compuesto y su pureza.

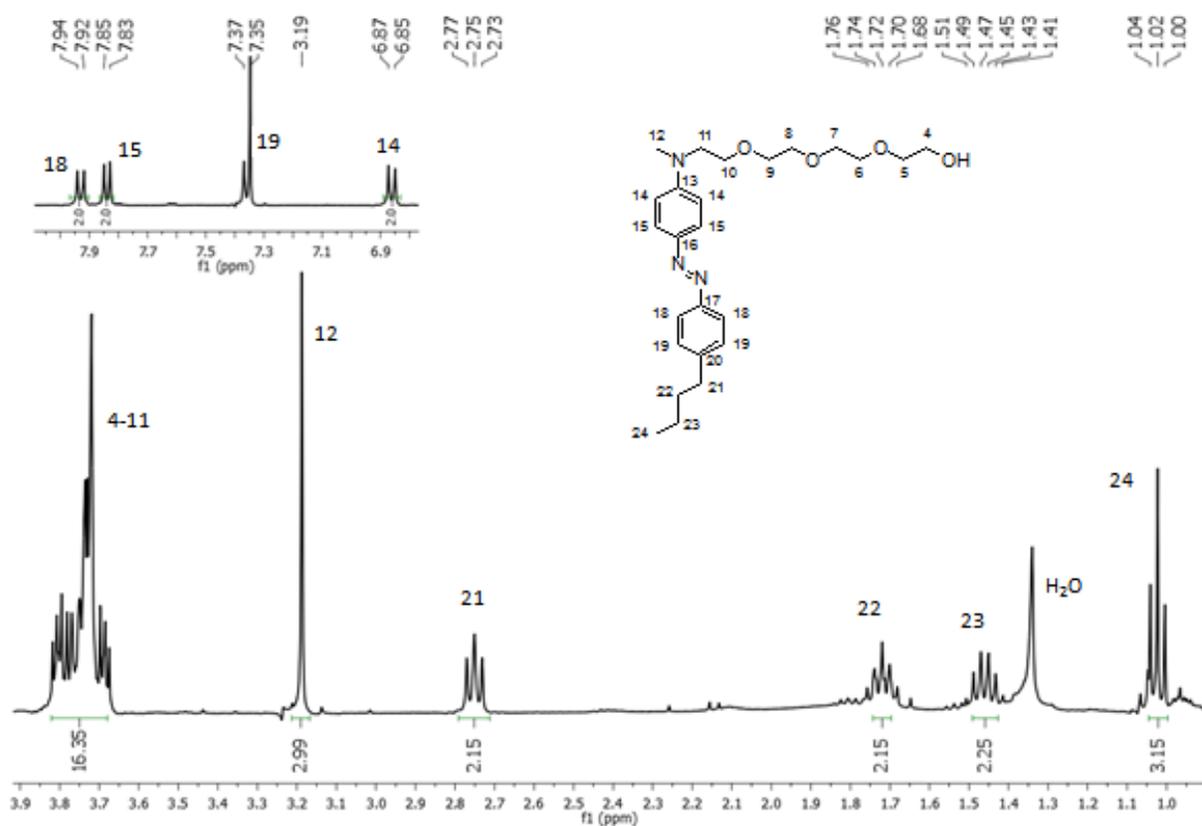


Figura 56. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Dos zonas se distinguen en el espectro de RMN <sup>1</sup>H. En la parte superior se pueden observar cuatro dobletes correspondientes a los hidrógenos de los grupos aromáticos, también hay seis señales observables a campos más altos, que se asignan a los hidrógenos alifáticos. Cabe señalar que la identificación de este compuesto recae en la forma del sistema aromático y la multiplicidad que tienen las señales a menores ppm que hacen que se pueda identificar el grupo butilo.

En la región aromática, los hidrógenos **18** aparecen a 7.93 ppm (<sup>3</sup>J = 9.0 Hz). El segundo doblete corresponde a los hidrógenos **15** que se ubican en 7.84 ppm (<sup>3</sup>J = 8.3 Hz). El tercer doblete (**19**)

aparece a 7.36 ppm ( $^3J = 8.7$  Hz). Finalmente, se observa un último doblete (**14**) ubicado en 6.86 ppm ( $^3J = 9.2$  Hz).

En comparación con el espectro anterior correspondiente a la molécula TEG-Azo-OCH<sub>3</sub> se observa que en la posición 4' existe una mayor desprotección a los hidrógenos aromáticos ocasionando que todo el sistema incremente sus desplazamientos químicos, en especial los hidrógenos **18** y **19** que siente el efecto más marcado. Sus desplazamientos son de 0.3 ppm mayor que en el sistema anterior en el caso de los hidrógenos **19** y de 0.1 ppm en el caso de los hidrógenos **18**, provocando que se puedan diferenciar los dobletes de los hidrógenos **18** y **15**.

Por otra parte, en la zona alifática se encuentran seis señales debidas a los diferentes tipos de hidrógenos, el primero de ellos es un multiplete que aparece a 3.85 - 3.65 ppm correspondiente a los protones del TEG (**4-11**), posteriormente se observa un singulete a 3.19 ppm debido al metilo de la amina (**12**). Las siguientes cuatro señales se atribuyen al grupo butilo; se tiene un triplete, un quintuplete, un sextuplete y finalmente otro triplete. El primer triplete a 2.75 ppm corresponde al metileno unido al anillo aromático (**21**); el quintuplete aparece a 1.72 ppm y el sextuplete a 1.46 ppm estos corresponden a los metilenos intermedios del grupo butilo (**22** y **23**). Por último el triplete se debe a los protones del último carbono de esta cadena alifática (**24**) y aparece a 1.02 ppm. Las constantes de acoplamiento de estas cuatro señales oscilan entre 7.3 y 7.7 Hz.

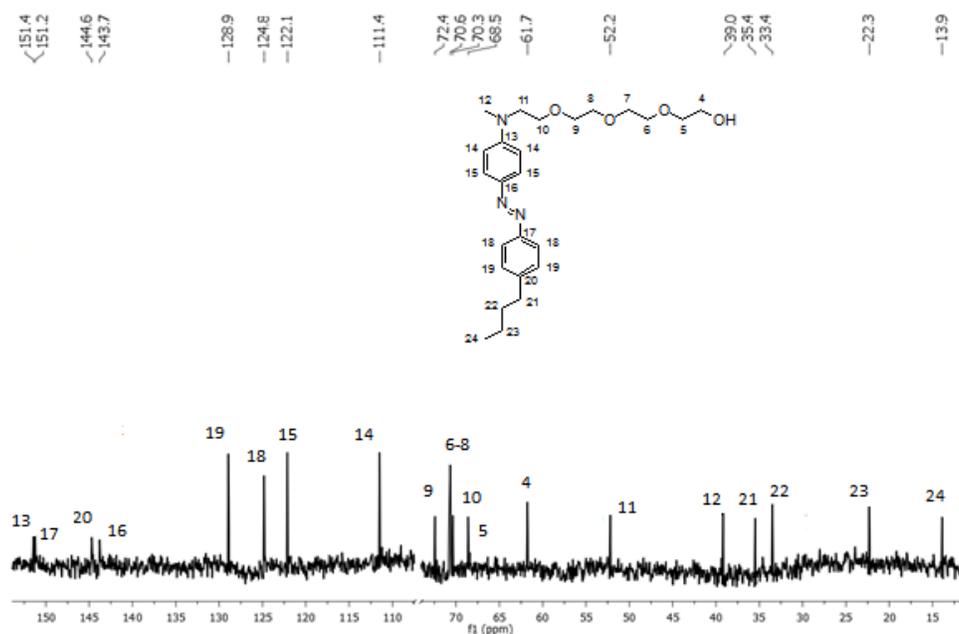


Figura 57. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , se observan en la zona aromática (superior a 100 ppm) ocho tipos de carbonos. Los que tienen señal menos intensa corresponden a los carbonos sustituidos (1, 1', 4, 4'). El primero se ubica en 151.4 ppm corresponde al unido a la amina (**13**), el segundo se encuentra en 151.2 ppm (**17**), la tercera señal ubicada en 144.6 ppm es atribuida al carbono unido al grupo butilo (**20**), mientras que el último carbono cuaternario se localiza en 143.7 ppm (**16**).

Posteriormente, se tienen cuatro señales más que corresponden a los demás carbonos del sistema aromático. Los carbonos del anillo con el grupo funcional butilo aparecen a campos más altos, por lo que la primera señal observable es en 128.9 ppm (**19**) y la segunda a 124.8 ppm (**18**) pertenecen a este anillo. La tercera y cuarta señal se atribuyen al anillo con la sustitución por parte de la amina, se ubican a 122.1 (**15**) y 111.4 ppm (**14**).

Entre 72.0 y 68.0 ppm se ubican los carbonos intermedios de la cadena de oligoetilenglicol (**5-10**). La siguiente señal aparece a 61.7 ppm y se debe al carbono unido al alcohol (**4**). En 52.2 y 39.0 ppm se ubican los carbonos unidos al grupo amino, el primero de ellos pertenece a la cadena de oligoetilenglicol (**11**) y el otro es el libre (**12**). Finalmente se observan cuatro señales a 35.4, 33.4, 22.3 y 13.9 ppm debidas a los carbonos del grupo butilo (**21-24**).

En este caso se puede observar que el grupo alquilo no tiene la influencia que produce el grupo metoxi como se puede ver en el espectro de  $^{13}\text{C}$  anterior. Por ejemplo, este efecto se puede distinguir en el desplazamiento químico de los carbonos **18** y **19** ya que aumenta significativamente por la desprotección de los carbonos.

De acuerdo a los espectros obtenidos para este compuesto amino-butil sustituido, se puede observar que la metodología también fue correcta y que se obtuvo el producto deseado el TEG-Azo- $\text{C}_4\text{H}_9$ .

#### 4.1.3 Caracterización del azobenceno amino-no sustituido (TEG-Azo-H)

En esta reacción se obtuvo un producto líquido viscoso de color amarillo claro. La siguiente figura representa la estructura del compuesto obtenido.

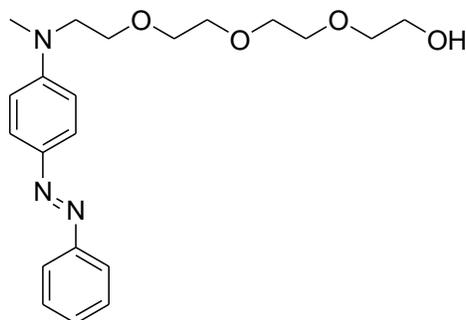


Figura 58. Estructura del azobenceno amino-no sustituido (TEG-Azo-H).

El compuesto se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo, donde se observan las siguientes bandas vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3389 (O-H); 3065 ( $\nu$  Ar C-H); 2920 ( $\nu$ as  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2859 ( $\nu$ s  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1594, 1514 ( $\nu$  Ar C=C); 1457 (N=N); 1373 ( $\delta$ s  $\text{CH}_3$ ); 1137, 1111 ( $\nu$ as C-O); 1054 (C-OH); 813 ( $\delta$  Ar C-H) ver anexo.

De acuerdo a las bandas vibracionales, se puede identificar la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, alcoholes, aromáticos, grupo azo y éteres. En este caso no se encuentran otras bandas como en espectros anteriores las bandas del grupo metoxi, por lo que no hay grandes diferencias entre este compuesto y por ejemplo la molécula TEG-Azo- $\text{C}_4\text{H}_9$ . Es muy importante contar con otra técnica de identificación que permita elucidar que se obtuvo el compuesto.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizaron para completar la identificación del compuesto obtenido.

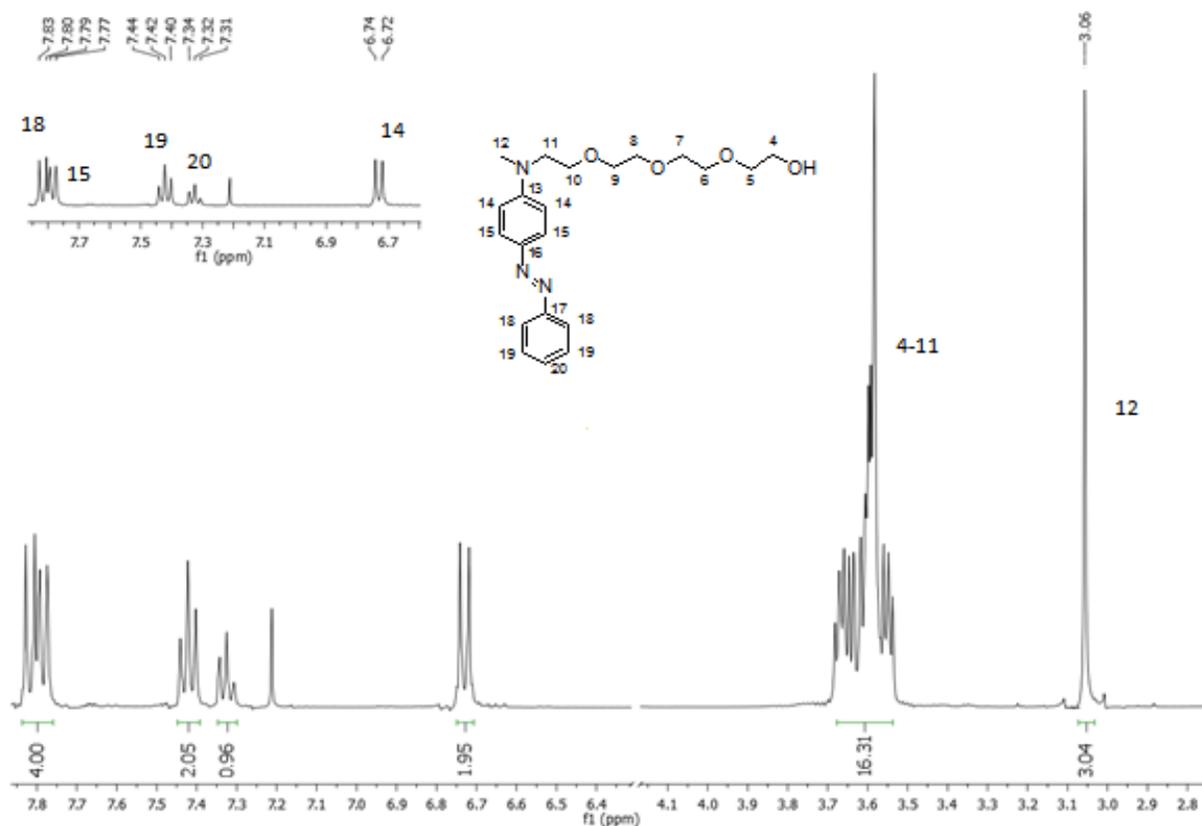


Figura 59. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de TEG-Azo-H.

En el espectro antes presentado se pueden apreciar un nuevo patrón de señales en la zona aromática, debido a la no sustitución del anillo en la posición 4'. La zona alifática es correspondiente al sistema flexible, por lo que la zona que dicta si se tiene el compuesto es la aromática.

Se observan cinco tipos de señales, primero dos dobletes muy cercanos, posteriormente dos tripletes y a campos más altos se ubica otro doblete. El primer doblete ubicado a 7.81 ppm ( $^3J = 9$  Hz), corresponde a los protones que se encuentran vecinos a la sustitución azo del anillo no sustituido (**18**); la señal 7.78 ppm corresponde a los protones cercanos al grupo azo pero del otro anillo aromático (**15**,  $^3J = 7.6$  Hz). Los tripletes corresponden a los protones faltantes del anillo no sustituido se ubican en 7.42 ppm (**19**,  $^3J = 7.8$  Hz) y en 7.32 ppm (**20**,  $^3J = 7.1$  Hz), estos tripletes son debidos a la interacción con dos hidrógenos en posición orto. Finalmente las señales que están a campos más altos se atribuyen a los protones cercanos a la amina (**14**,  $^3J = 6$  Hz).

En este caso la formación del sistema de tripletes indica que la estructura es la correcta, se observa que la desprotección es similar que en el caso del TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, pero no existe influencia de ningún grupo por lo que los desplazamientos de los protones están cercanos al que se reporta para el benceno. Las constantes de integración de la zona aromática dicta al igual la obtención del compuesto.

En la zona alifática se observan dos tipos de señales; un multiplete a 3.70 - 3.50 ppm que corresponde a los protones del sistema TEG (**4-11**) y un singulete que se encuentra a 3.06 ppm debido al metilo de la amina (**12**).

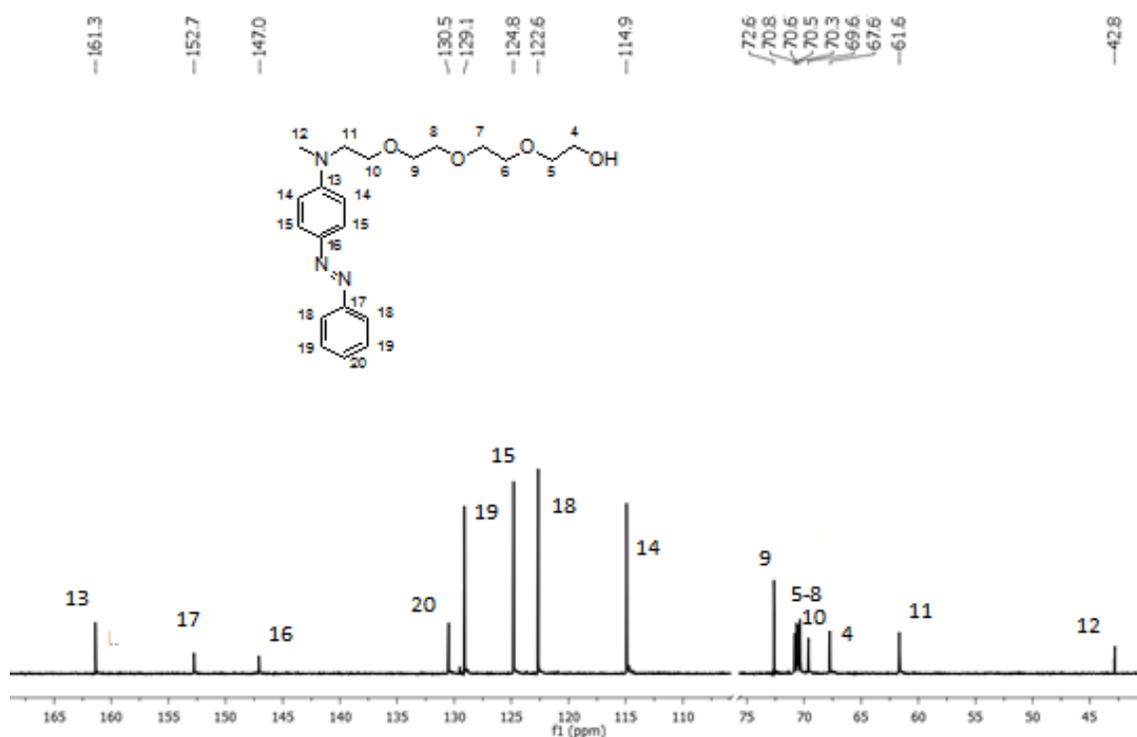


Figura 60. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del TEG-Azo-H.

En el espectro de RMN <sup>13</sup>C, en la zona aromática se observan ocho señales debidas a los diferentes tipos de carbonos. Tres de estas señales se encuentran a desplazamientos superiores a 140 ppm, y corresponden a los carbonos sustituidos. Las otras cinco se deben a los carbonos restantes, con la peculiaridad que la primera se atribuye al carbono en la posición 4', el tamaño de la misma es debido a que solo integra para un carbono.

La primer señal a 161.3 ppm se debe al carbono unido a la amina (**13**), en 152.7 (**17**) y 147.0 ppm (**16**) se ubican los carbonos unidos a la sustitución azo. La señal de 130.5 ppm se atribuye al carbono no sustituido (**20**) de la posición 4'. Las siguientes cuatro señales aparecen a 129.1, 124.0, 122.6 y 114.4 ppm y se deben a los demás carbonos de los grupos aromáticos (**19**, **15**, **18** y **14**).

En cuanto a la zona alifática se ubican un grupo de señales entre 73.0 y 69.0 ppm que corresponden a los carbonos intermedios de la cadena TEG (**5-10**), pero también se identifican otras tres señales a menores desplazamientos. La primera de ellas debida a la unión del carbono con el grupo alcohol en la cadena de oligoetilenglicol y las otras dos debidas a la unión con el nitrógeno de la amina. La señal que está a menor desplazamiento representa el metilo de la amina. Las señales son: 67.6 (**4**), 61.6 (**11**) y 42.8 (**12**) ppm.

De acuerdo a las bandas de IR y los espectros de RMN se puede aseverar que se obtuvo exitosamente el compuesto propuesto TEG-Azo-H.

#### 4.1.4 Caracterización del azobenceno amino-ciano sustituido (TEG-Azo-CN)

Al finalizar la ruta de síntesis, el producto obtenido fue un líquido de alta viscosidad de color anaranjado. En la figura que se presenta a continuación, se puede observar una representación del compuesto obtenido.

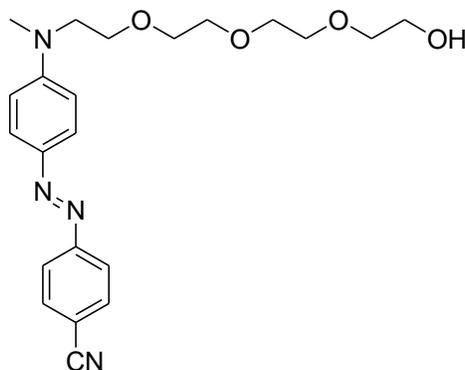


Figura 61. Estructura del azobenceno amino-ciano sustituido (TEG-Azo-CN).

La confirmación general de la estructura del compuesto se realizó mediante la obtención del espectro de infrarrojo, se observan las siguientes bandas vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3437 (O-H); 3080 ( $\nu$

Ar C-H); 2867 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 2222 (CN); 1593, 1513 ( $\nu$  Ar C=C); 1443 (N=N); 1378 ( $\delta$ s CH<sub>3</sub>); 1133, 1098 ( $\nu$ s C-O); 822 ( $\delta$  Ar C-H) ver anexo.

De acuerdo a estas bandas vibracionales se tiene la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, alcoholes, aromáticos, grupo azo, éteres y el grupo nitrilo. Estas bandas ofrecen una idea general de que compuesto podría tenerse, en especial la presencia del grupo nitrilo. Para saber con mayor exactitud sobre la estructura del producto se obtuvieron los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

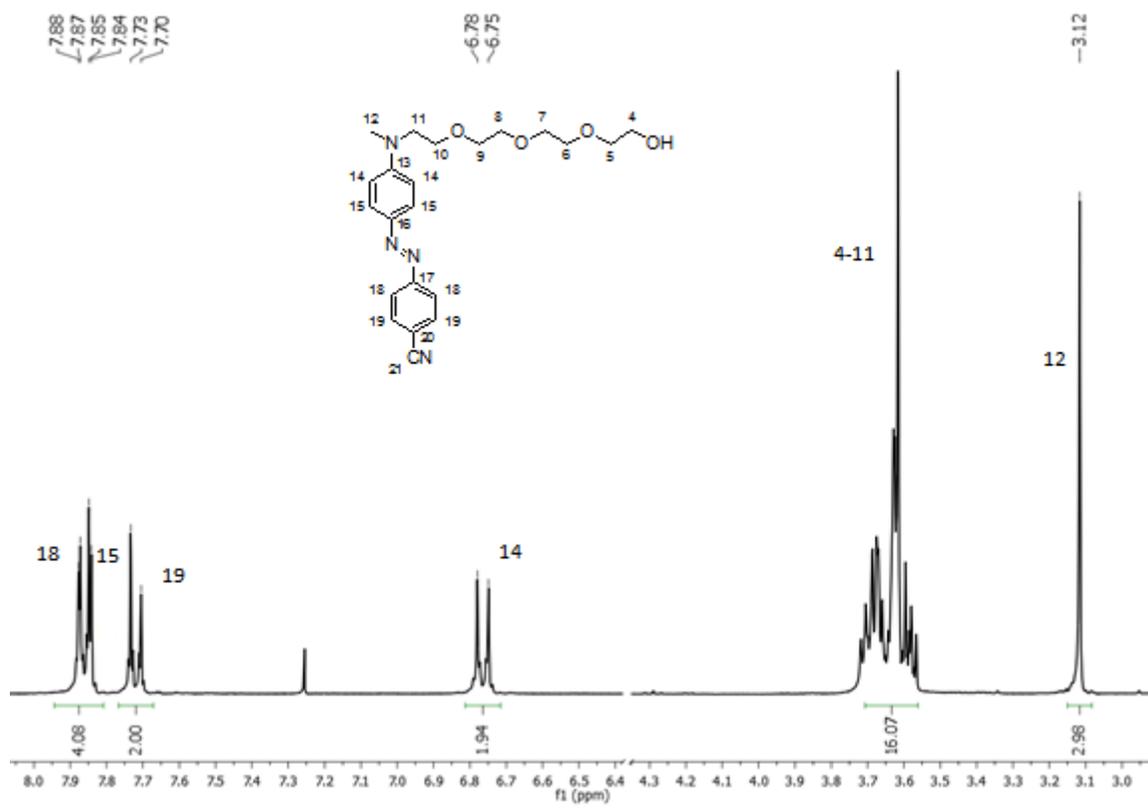


Figura 62. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de TEG-Azo-CN.

El espectro de RMN <sup>1</sup>H se puede dividir en dos partes la zona aromática con cuatro grupos de señales y la zona alifática con solo dos grupos. En la zona aromática se encuentran dos dobletes casi sobrepuestos, que corresponden a los protones cercanos al grupo azo. Los primeros son atribuidos a los protones del grupo aromático con el nitrilo (**18**) con una ubicación en 7.86 ppm ( $^3J = 8.6$  Hz). El otro doblete localizado en 7.85 ppm corresponde al anillo sustituido por la amina (**15**,

$^3J = 9.1$  Hz). Después de estas señales se observa un doblete en 7.71 ppm atribuido a los protones cercanos al grupo nitrilo (**19**,  $^3J = 8.7$  Hz) y finalmente el ultimo doblete ubicado en 6.76 ppm corresponde a los otros protones (**14**,  $^3J = 9.3$  Hz). Tanto las constantes de acoplamiento como la multiplicidad son congruentes con el sistema buscado.

En comparación con los otros sistemas el grupo electroattractor (nitrilo) tiene gran influencia principalmente en los hidrógenos **19** que lo desprotegen y hacen que su desplazamiento sea casi igual al de los hidrógenos cercanos al grupo azo. Este funcionamiento es congruente con la diferencia del momento dipolar que se espera en estas moléculas.

En la zona alifática solo hay dos señales un multiplete y un singulete. El primero aparece a 3.75 - 3.55 ppm y se debe a la cadena flexible TEG (**4-11**) y el segundo aparece a 3.12 ppm y se atribuye a los hidrógenos del metilo de la amina (**12**).

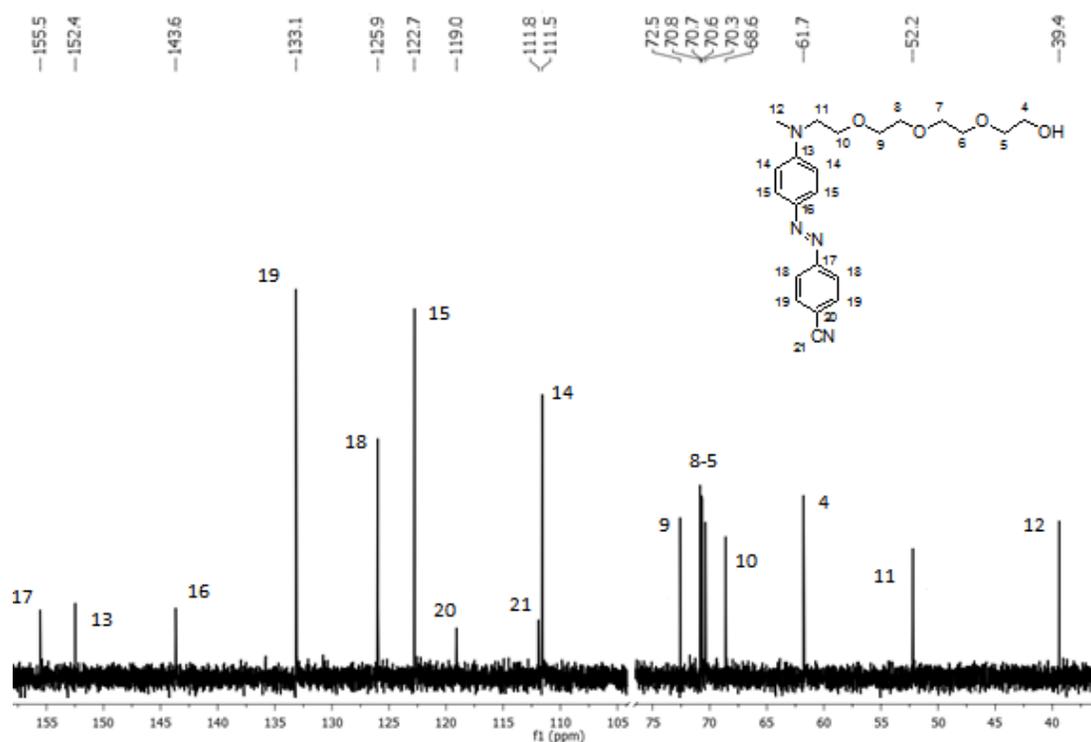


Figura 63. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del TEG-Azo-CN.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , en la zona aromática se observa nueve tipos de carbonos. Cinco correspondientes a carbonos cuaternarios que pertenecen a los carbonos sustituidos de los anillos

aromáticos y al nitrilo. De estas señales, la que se encuentra a menor desplazamiento corresponde al carbono del nitrilo. Los carbonos aromáticos cuaternarios aparecen a 155.5 (**17**), 152.4 (**13**), 143.6 (**16**) y 119.0 (**20**) ppm. Ahora bien, el carbono del nitrilo (**21**) se ubica en 111.8 ppm. Las otras cuatro señales corresponden a los demás carbonos de los grupos aromáticos ubicados en 133.1 (**19**), 125.9 (**18**), 122.7 (**15**) y 111.5 (**14**) ppm.

En la zona alifática, se observa un grupo de señales y tres más distinguibles. Las señales ubicadas entre 73.0 y 67.0 ppm corresponden a los carbonos de la zona intermedia de la cadena flexible (**5-10**). Por otro lado los carbonos externos de la cadena TEG se ubican en 61.7 y 52.2 ppm. La primera señal es el carbono unido al alcohol (**4**) y la segunda el que se encuentra unido a la amina (**11**). La última señal que aparece a 39.40 ppm se debe al carbono del metilo que se encuentra unido a la amina (**12**).

En el espectro se puede observar como el grupo nitrilo desprotege a los carbonos cercanos a él y atrae la densidad electrónica, obteniendo como resultado el desplazamiento en especial del carbono **19** a mayores ppm.

Tomando en cuenta los espectros presentados, se puede afirmar que la metodología establecida para la obtención de este compuesto es la correcta y se obtuvo exitosamente el compuesto TEG-Azo-CN.

#### 4.1.5 Caracterización del azobenceno amino-nitro sustituido (TEG-Azo-NO<sub>2</sub>)

El resultado de la síntesis fue un producto líquido viscoso de color rojo. La siguiente ilustración muestra una representación del compuesto obtenido.

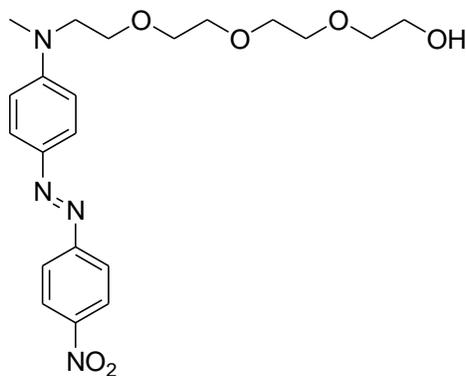


Figura 64. Estructura del azobenceno amino-nitro sustituido (TEG-Azo-NO<sub>2</sub>).

El espectro de FTIR muestra las siguientes bandas vibracionales (cm<sup>-1</sup>): 3397 (O-H); 3095 (ν Ar C-H); 2867 (ν CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1597, 1505 (ν Ar C=C); 1444 (N=N); 1378 (δs CH<sub>3</sub>); 1330 (νs Ar-NO<sub>2</sub>); 1093, 1054 (vas C-O); 861 (ν R-NO<sub>2</sub>); 818 (δ Ar C-H) ver anexo. Se puede apreciar la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, alcoholes, aromáticos, grupo azo, éteres y el grupo nitro unido al anillo.

En comparación con los demás espectros de las moléculas sintetizadas se observa la presencia del grupo nitro y es la única banda que se modifica. La confirmación de la estructura y de su pureza se realizó por resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

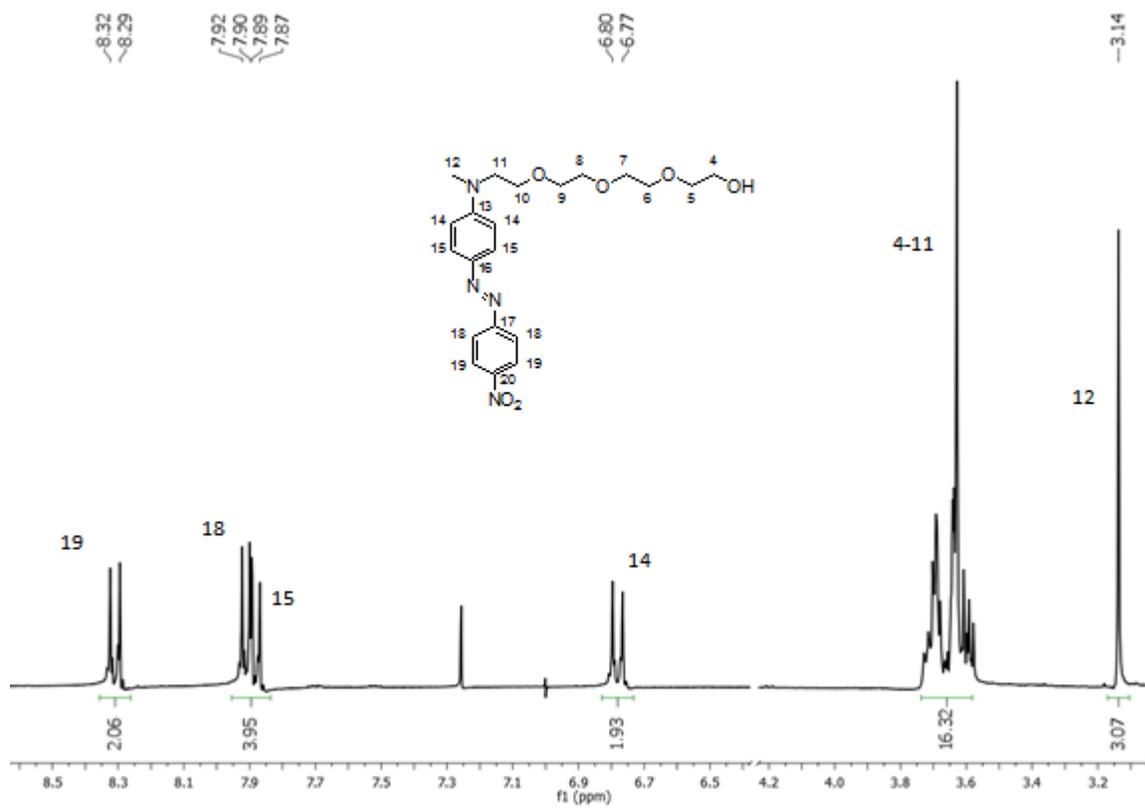


Figura 65. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de TEG-Azo-NO<sub>2</sub>.

Observando el espectro de RMN <sup>1</sup>H se puede apreciar que arriba de 6 ppm se encuentran cuatro señales correspondientes a los protones aromáticos. El primer doblete ubicado en 8.30 ppm corresponde a los hidrógenos cercanos al grupo nitro (**19**, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz), los dos dobletes siguientes son los protones cercanos al grupo azo, estos se encuentran traslapados. Se localizan un doblete en 7.90 ppm (**18**, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz); mientras que el otro doblete está en 7.88 ppm (**15**, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz). Finalmente el ultimo doblete es debido a los hidrógenos cercanos a la amina (**14**) aparece en 6.79 ppm (<sup>3</sup>J = 9.2 Hz). Los desplazamientos químicos, la multiplicidad y las constantes de acoplamiento son compatibles al sistema azo sustituido en las posiciones para de cada uno de los anillos.

En comparación con los demás sistemas el grupo nitro es un desactivador muy fuerte, por lo que desprotege al anillo fuertemente y se puede notar en los hidrógenos **19** que por primera vez en toda la familia de compuestos se encuentran a mayores ppm que el resto.

En la zona alifática, solo hay dos señales, la primera es un multiplete ubicado a 3.75 – 3.55 ppm que corresponde a la cadena TEG (**4-11**) y finalmente a menores desplazamientos, se ubica un singlete a 3.14 ppm que se atribuye a los hidrógenos del metilo de la amina (**12**).

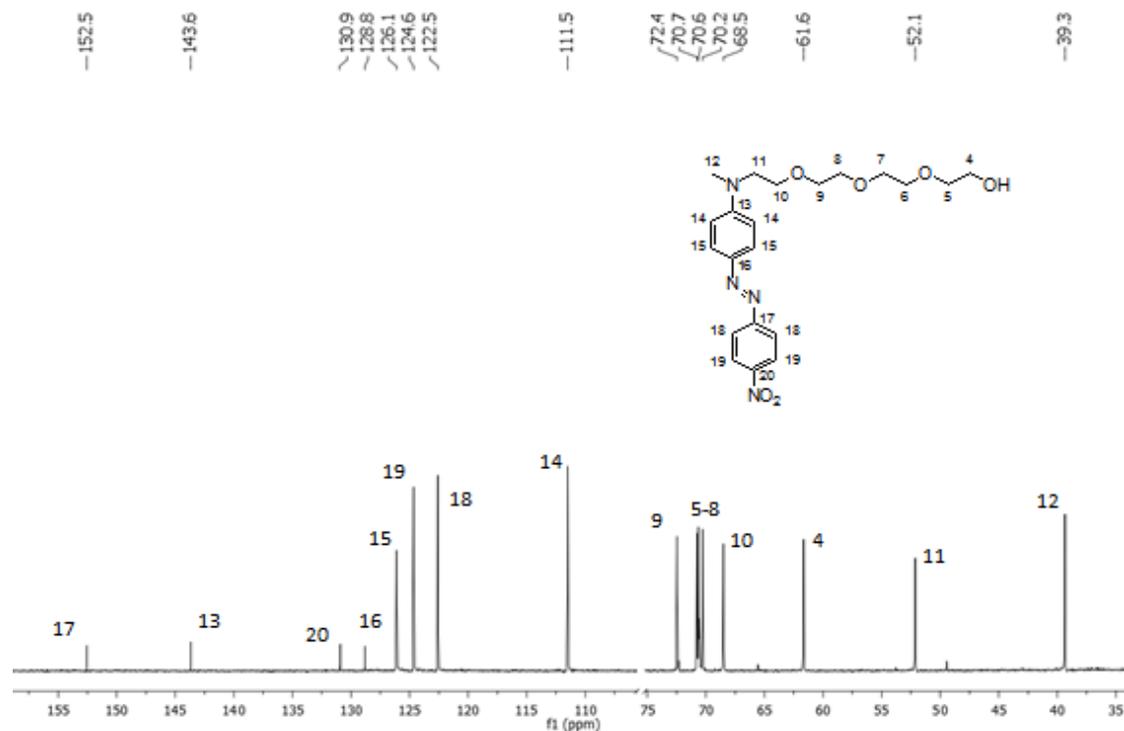


Figura 66. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del TEG-Azo- $\text{NO}_2$ .

Por otra parte, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observan en la zona aromática ocho tipos de carbonos. Los primeros cuatro se atribuyen a los carbonos cuaternarios de los anillos aromáticos, ubicados en 152.5, 143.6, 130.9 y 128.8 ppm, éstos son los carbonos sustituidos (**17**, **13**, **20** y **16**). Las otras cuatro señales son pertenecientes a los otros carbonos de los sistemas aromáticos ubicados en 126.1, 124.6, 122.5 y 111.5 ppm, éstos carbonos son (**15**, **19**, **18** y **14**).

En la zona alifática se observan cuatro señales, la primera referente a un grupo de señales que se ubica entre 72.5 y 68.5 ppm estas son las correspondientes a los carbonos de la parte intermedia de la cadena de oligoetilenglicol (**5-10**). Se aprecia una señal a 61.6 ppm correspondiente al carbono unido al alcohol (**4**), disminuyendo en la escala se ubica un carbono a 52.1 ppm que representa al carbono de la cadena de oligoetilenglicol alfa al grupo amino (**11**). Finalmente, a campos más altos se ubica la señal del metilo de la amina (**12**) a 39.57 ppm.

De acuerdo a los espectros presentados y al FTIR obtenido, se puede observar que se obtuvo el compuesto deseado TEG-Azo-NO<sub>2</sub>.

De acuerdo a la síntesis presentada se puede observar que cuando se tiene que preparar la sal de diazonio *in situ* los rendimientos son menores, esto es debido a que las sales de diazonio que se forman no son estables y se pueden descomponer fácilmente. Esto se puede observar en el rendimiento que tiene el compuesto nitrado en comparación con los demás.

Otro punto a recalcar es que la formación del azobenceno está más favorecida cuando en la anilina existe una diferencia significativa en el momento dipolar, es decir, si la sal de diazonio está más desactivada es más fácil que la anilina reaccione y forme la sal de azobenceno.

#### 4.2 Síntesis de compuestos tipo estrella

Una vez que se obtuvieron y caracterizaron los compuestos de azobencenos, se procedió a sintetizar los compuestos tipo estrella. Mediante un acoplamiento entre el azobenceno precursor con un grupo OH terminal y un núcleo aromático con tres sitios posibles de funcionalización. La formación de estos compuestos tipo estrella se caracterizan por tener un núcleo rígido y en sus brazos espaciadores flexibles con grupos azobencenos terminales. Se realizó el procedimiento mediante una sustitución nucleofílica que transcurre vía un mecanismo de adición - eliminación A<sub>N</sub>-E.

Se sintetizaron cuatro diferentes compuestos tipo estrella haciendo uso de los azobencenos anteriormente preparados. Estos compuestos tienen la característica de tener gran dinamismo por su morfología y la presencia del espaciador flexible de tetraetilenglicol (TEG).

El sistema de identificación usado para estos compuestos toma como base la notación utilizada en los azobencenos. En forma general se usó, N-TEG-Azo-R, donde R es el tipo de azobenceno sintetizado que se caracteriza por su distinto momento dipolar.

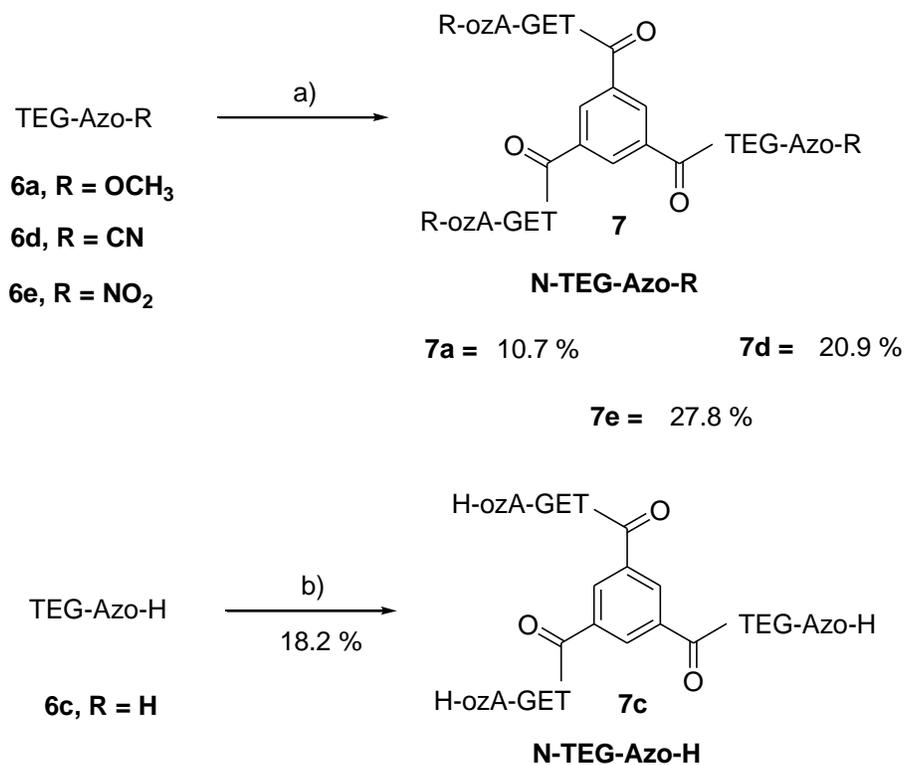


Figura 67. Reacciones y condiciones para la síntesis de compuestos tipo estrella; a) 1,3,5-tricloruro de benzoilo; b) Ácido trimésico.

La síntesis de la serie N-TEG-Azo-R se realizó en un solo paso pero con tres diferentes metodologías. Se usaron varias técnicas, debido a lo bajos rendimientos que se obtenían en algunos de los casos. Dependiendo de las condiciones de reacción y la técnica, la reacción de esterificación entre los azobencenos y el núcleo ocurre con mayor facilidad en todas las posiciones de funcionalización.

Las técnicas se diferencian debido al tipo de núcleo que se usó, en algunos casos se utilizó un núcleo cuyas posiciones de funcionalización son cloruros de ácido y en otros casos por ácidos carboxílicos. Aunque al término de las diferentes rutas de síntesis se obtenía el mismo tipo de compuesto, la forma de realizarlo difiere y por consiguiente muestra ventajas y desventajas.

La disponibilidad de los reactivos fue el punto decisivo para determinar si se utiliza un núcleo u otro. Principalmente se debe a que el ácido trimésico (ácidos carboxílicos) es más estable que su el 1,3,5-tricloruro de benzoilo (cloruros de ácidos). Los cuatro compuestos tipo estrella fueron caracterizados por espectroscopías FTIR y RMN.

La primera técnica se utilizó para preparar los compuestos tipo estrella con azobencenos amino-nitro, amino-metoxi y amino-ciano sustituidos, en ésta técnica se usaron dos metodologías. Una para los primeros dos compuestos y la otra para el compuesto final.

La primera metodología o ruta de síntesis consiste en una esterificación que se produce al adicionar 3 eq de TEG-Azo-R (**6a**, **6e**) y 1 eq de trietilamina en diclorometano, como disolvente a temperatura ambiente y bajo condiciones anhidras (atmósfera de argón). Posteriormente, en las mismas condiciones se adiciona 1.3 eq de 1,3,5-tricloruro de benzoilo y se deja el medio de reacción con constante agitación por cinco días.

El producto bruto obtenido se trató con HCl diluido (10 %) y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se lavó varias veces con agua destilada y se secó con  $MgSO_4$ . La muestra se concentró a presión reducida y se purificó vía cromatografía en columna con una mezcla de eluentes hexano/acetato de etilo. Es así como se obtuvo el compuesto tipo estrella con azobencenos amino- $NO_2$  y amino- $OCH_3$  sustituidos (**7a**, **7e**).

Para la obtención del compuesto tipo estrella con azobencenos amino-nitro sustituido, N-TEG-Azo- $NO_2$ , se usó como reactante (**6e**) el TEG-Azo- $NO_2$ . Al igual el compuesto tipo estrella amino-metoxi sustituido, N-TEG-Azo- $OCH_3$ , se usó como reactivo (**6a**) el TEG-Azo- $OCH_3$ .

La segunda ruta de síntesis es muy similar a la anterior y se utilizó para preparar el compuesto tipo estrella con azobenceno amino-ciano sustituido. En la síntesis se utilizan los mismos reactivos pero el orden de adición es distinto, así como las condiciones generales. El paso de síntesis consiste en adicionar 1.3 eq de 1,3,5-tricloruro de benzoilo y 1 eq de trietilamina en diclorometano, como disolvente a baja temperatura ( $-4\text{ }^\circ C$ ) y atmósfera de argón. Después en las mismas condiciones se adiciona 3 eq de TEG-Azo-CN (**6d**) y se deja en agitación constante por seis días.

El tratamiento y purificación se realiza de la misma forma que en la primera ruta de síntesis. De esta manera, se obtiene el compuesto tipo estrella con azobenceno amino-nitrilo sustituido N-TEG-Azo-CN (**7d**).

La segunda técnica y última ruta de síntesis tiene como característica fundamental que los sitios posibles de funcionalización del núcleo donde se acoplan los azobencenos son distintos a las dos rutas anteriores. Se utilizó para preparar los compuestos tipo estrella con azobencenos amino-ciano y amino-no sustituidos.

El paso de síntesis consiste en la esterificación que se da al adicionar 1.1 eq de ácido trimésico y 1.2 eq de DCC en THF, como disolvente a una temperatura ambiente y condiciones anhidras. Después se adicionan 0.4 eq de DMAP en las mismas condiciones y se deja reaccionar por una hora. Posteriormente, en las mismas condiciones se adicionan 3 eq de TEG-Azo-H (**6c**) y se mantiene en constante agitación por un día y medio. Al transcurrir el tiempo se agregan 0.15 eq de DCC y 0.16 eq de DMAP en THF y se mantiene el medio de reacción por 4 días y medio más.

El producto en bruto fue centrifugado y posteriormente se filtro mediante el uso de celita. El filtrado se lavó con agua destilada y la fase orgánica se secó con  $MgSO_4$ . Después de que la muestra se filtró, se concentró a presión reducida y se purificó por cromatografía en columna con una mezcla de dos disolventes hexano/acetato de etilo. De esta manera, se obtuvo el compuesto tipo estrella con azobencenos amino-no sustituido (**7c**).

#### 4.2.1 Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-metoxi sustituido (N-TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>)

El producto obtenido fue un liquido de alta viscosidad del mismo color que el azobenceno amino-metoxi sustituido, amarillo. La siguiente imagen representa el compuesto tipo estrella obtenido.

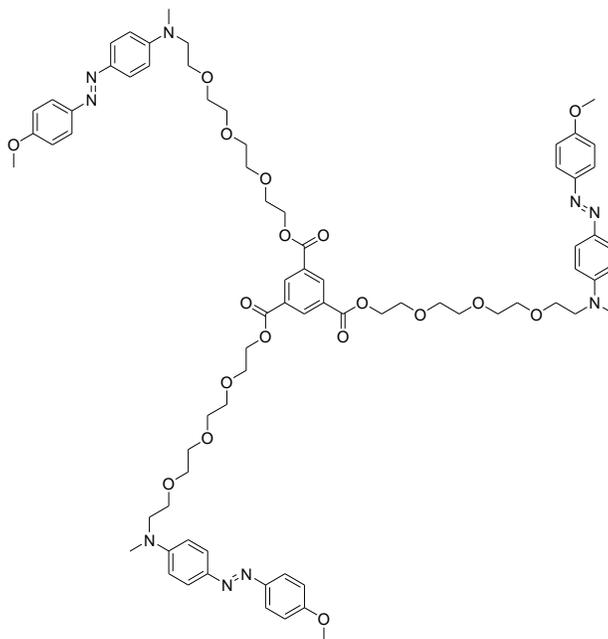


Figura 68. Estructura del compuesto tipo estrella amino-metoxi sustituido (N-TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>).

Se obtuvo el espectro de FTIR observándose las siguientes bandas vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3073 ( $\nu$  Ar C-H); 2952 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>); 2917 ( $\nu$  CH<sub>2</sub>); 2850 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1737 ( $\nu$  OC=O); 1597, 1513 ( $\nu$  Ar C=C); 1452 (N=N); 1373 ( $\delta$ s CH<sub>3</sub>); 1225 ( $\nu$ s,  $\nu$  O-CO); 1133, 1098 ( $\nu$  C-O); 1022 ( $\nu$ s Ar-O-CH<sub>3</sub>); 844, 813, 712 ( $\delta$  Ar C-H) ver anexo.

Conforme a estas bandas vibracionales se observa la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, aromáticos, grupo azo, éteres, ester y el grupo metoxi unido al anillo. En especial la aparición de la banda característica del carbonilo y la desaparición de la banda del OH del alcohol, ofrece evidencia de la sustitución nucleofílica del compuesto azobencénico al núcleo.

El espectro de RMN muestra con mayor precisión que el acoplamiento se llevó cabo, por lo cual se hizo el espectro de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C RMN.

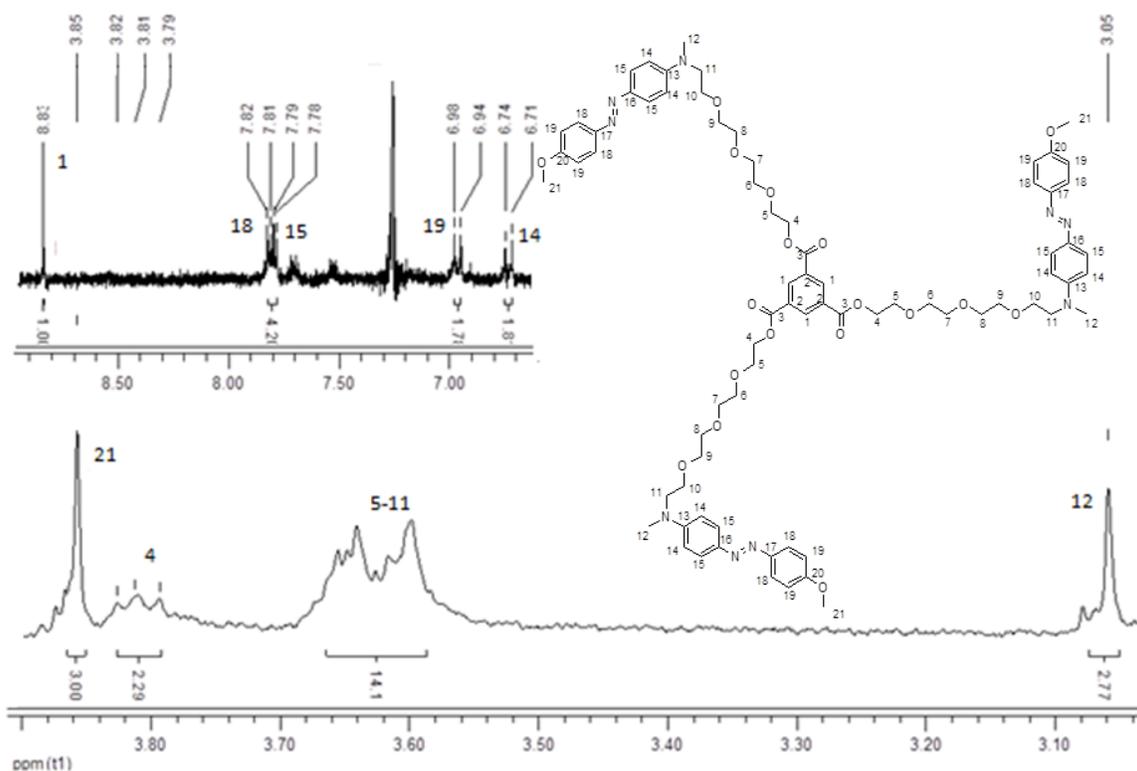


Figura 69. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de N-TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se aprecian dos zonas, la aromática con cinco señales y la alifática con cuatro señales distintas. La zona aromática presenta un singulete seguido de cuatro distintos dobletes. La primer señal ubicada en 8.83 ppm es debida a los hidrógenos del núcleo (**1**), esta señal es de suma importancia y en especial que se presente como un singulete por que indica si el compuesto fue acoplado y si reaccionó en cada uno de los sitios de funcionalización disponibles del núcleo.

Las otras cuatro señales son representativas del azobenceno, las primeras dos se encuentran mezcladas, pero se pueden diferenciar debido a su constante de acoplamiento. Se ubican en 7.80 y 7.79 ppm, son los hidrógenos que se encuentran cercanos al grupos azo, (**18** y **15**;  $^3J = 8.9$  y  $9.1$  Hz). La penúltima señal son los hidrógenos cercanos al grupo metoxi (**19**) que aparecen a 6.96 ppm ( $^3J = 9.1$  Hz). Finalmente, a menor desplazamiento químico se ubica la señal de los hidrógenos cercanos al grupo amino (**14**), que aparece a 6.72 ppm ( $^3J = 9.8$  Hz).

En la zona alifática se identifican los hidrógenos de la cadena de oligoetilenglicol y los sustituyentes de la amina y del éter. Se ubica un singulete, un triplete, un multiplete y otro singulete. El primer singulete ubicado a 3.85 ppm se debe a los protones del grupo metoxi (**21**), seguido de un triplete a 3.81 ppm que se atribuye a los hidrógenos del carbono alfa al éster (**4**). El multiplete ubicado 3.7 - 3.5 ppm es debido a los demás protones de la cadena de TEG (**5-11**) y finalmente se aprecia un singulete a 3.05 ppm que se asigna a los protones del grupo amino (**12**).

Por otra lado, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Ver anexo), se observan en la zona alifática los mismos picos que en el azobenceno amino-metoxi sustituido, pero en la zona aromática se aprecian tres nuevas señales. De estos nuevos picos dos corresponden a carbonos cuaternarios (**2** y **3**), que son el carbono del grupo carbonilo y los carbonos del núcleo que están en las posiciones de funcionalización. La otra señal a 133 ppm corresponde a los otros tres sitios del anillo que no se sustituyen (**1**).

Conforme a los espectros presentados y a la información que arrojan, se puede decir que se obtuvo el compuesto tipo estrella con azobencenos amino-metoxi sustituido N-TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>.

#### 4.2.2 Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-no sustituido (N-TEG-Azo-H)

Al igual que en el producto anterior, el resultado es un sólido de color similar que el azobenceno amino-no sustituido, amarillo. La siguiente ilustración representa el compuesto a obtener.

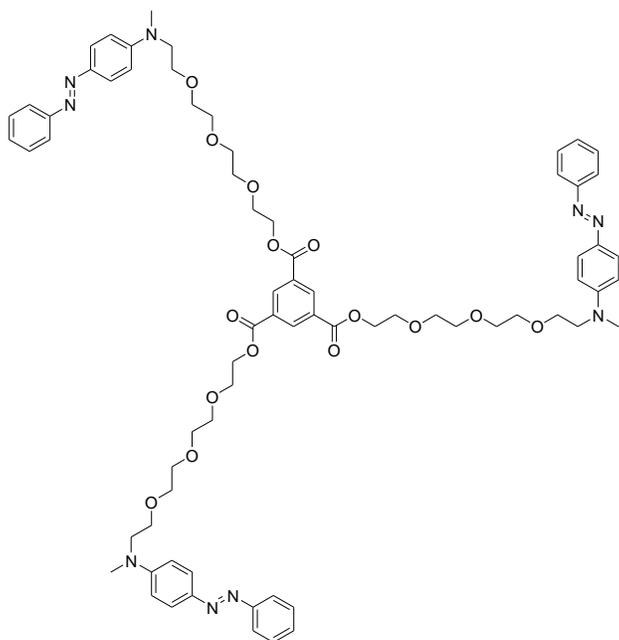


Figura 70. Estructura del compuesto tipo estrella amino-no sustituido (N-TEG-Azo-H).

En el espectro de FTIR se observaron las siguientes bandas vibracionales ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3061 ( $\nu$  Ar C-H); 2931 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 2850 ( $\nu$ s CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1726 ( $\nu$  OC=O); 1596, 1504 ( $\nu$  Ar C=C); 1450 (N=N); 1373 ( $\delta$ s CH<sub>3</sub>); 1235 ( $\nu$ s,  $\nu$ as O-CO); 1134, 1101 ( $\nu$ as C-O); 813, 733 ( $\delta$  Ar C-H) ver anexo.

Las bandas encontradas en el espectro son indicativas de la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, aromáticos, grupo azo, éteres y éster. Al igual que en el caso anterior es de suma importancia la aparición de la banda del grupo carbonilo y la desaparición de la banda ancha debida al OH del alcohol. El análisis del espectro ofrece expectativas favorables sobre la obtención del compuesto.

La resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H confirma la obtención del compuesto deseado.

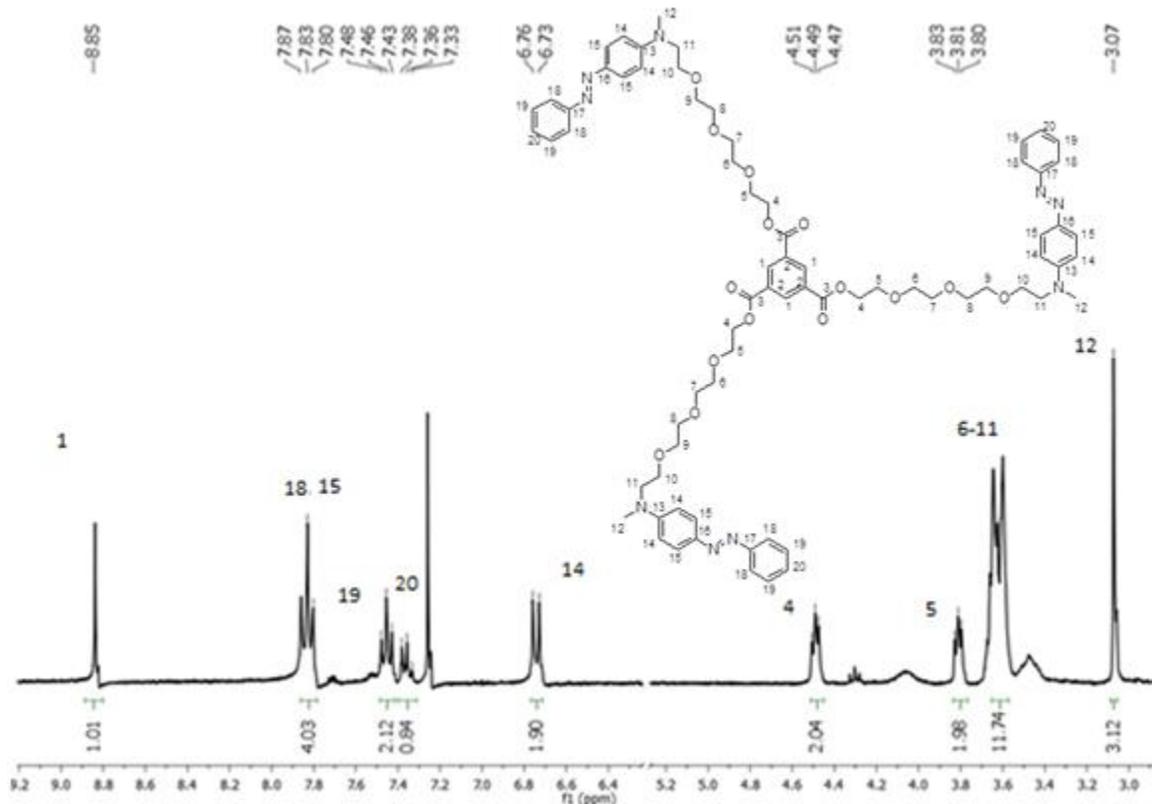


Figura 71. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de N-TEG-Azo-H.

De acuerdo al espectro de RMN  $^1\text{H}$ , se puede apreciar un patrón distinto de señales en la zona aromática, esto se debe a la presencia de una señal a mayor desplazamiento y a la aparición de tres tripletes en la misma zona. En la zona alifática correspondiente al sistema flexible, se localizan dos nuevas señales que corresponden a los hidrógenos alfa y beta al carbonilo de éster.

En la zona aromática, se ven cinco señales, donde se puede recalcar la primer señal característica de la esterificación en todas las posiciones y la segunda señal en donde se traslapan las señales de dos dobletes y parece un triplete. La primer señal de esta zona ubicada en 8.85 ppm se atribuye a los protones del núcleo (**1**), posteriormente se tiene dos dobletes que parecen un triplete en 7.84 y 7.81 ppm que representa a los hidrógenos cercanos al grupos azo (**18** y **15**;  $^3J = 9.1$  y  $8.2$  Hz). Las siguientes dos señales son tripletes que se producen por los vecinos en posición *orto* que tiene los hidrógenos (**19** y **20**), estos se ubican en 7.46 y 7.36 ppm ( $^3J = 7.6$  y  $7.3$  Hz). Finalmente a menor desplazamiento químico se ubica un doblete a 6.74 ppm debido a los hidrógenos cercanos a la amina (**14**;  $^3J = 9.2$  Hz).

De la zona alifática se observan dos tripletes, el primero en 4.49 ppm se debe a los protones alfa al carbonilo de éster (4). El siguiente triplete aparece a 3.81 ppm y se atribuye a los hidrógenos beta al carbonilo de éster (5). Entre 3.7 - 3.5 ppm se ubica un multiplete que representa a los demás protones de la cadena de oligoetilenglicol (6-11), seguido de un singulete a 3.07 ppm que se debe a los protones del metilo de la amina (12).

Conforme a los espectros presentados y a la información que arrojan, se puede afirmar que si se obtuvo el compuesto tipo estrella amino-no sustituido. Es decir, la secuencia de reacciones planteadas y la metodología usada fue la correcta, obteniendo como resultado el N-TEG-Azo-H.

#### 4.2.3 Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-ciano sustituido (N-TEG-Azo-CN)

El producto a caracterizar fue un líquido de alta viscosidad de color anaranjado muy similar al azobenceno amino-ciano sustituido. En la siguiente figura se puede observar un esquema del compuesto obtenido.

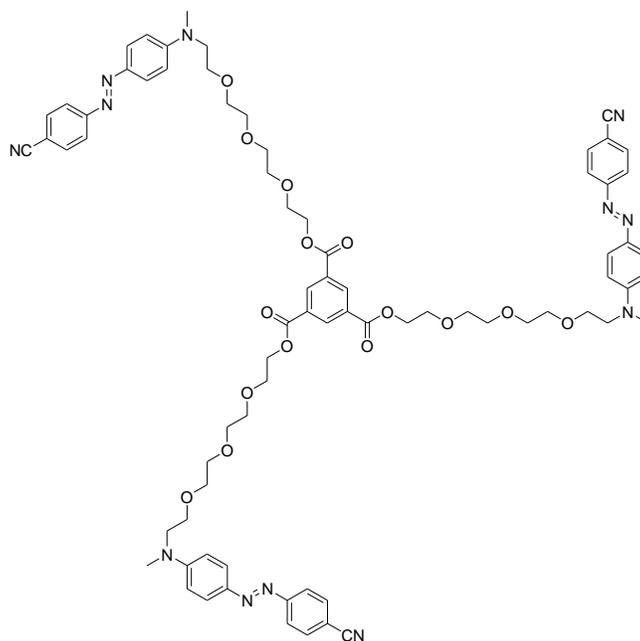


Figura 72. Estructura del compuesto tipo estrella amino-ciano sustituido (N-TEG-Azo-CN).

Observando el espectro de infrarrojo FTIR se pueden apreciar las siguientes bandas vibracionales

( $\text{cm}^{-1}$ ): 3082 ( $\nu$  Ar C-H); 2862 ( $\nu$   $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2222 (CN); 1737 ( $\nu$   $\text{OC}=\text{O}$ ); 1593, 1512 ( $\nu$  Ar C=C); 1440 ( $\text{N}=\text{N}$ ); 1369 ( $\delta$ s  $\text{CH}_3$ ); 1220 (vs, vas O-CO); 1135, 1092 (vas C-O); 838, 812, 736 ( $\delta$  Ar C-H) ver anexo.

La vibración encontrada representativa del grupo carbonilo es fundamental para la identificación del compuesto, debido a que en el momento en que hay un acoplamiento entre el núcleo y el azobenceno se genera el carbonilo de éster. Por lo cual la banda ancha debida al OH del alcohol desaparece, si se compara con el espectro del precursor. Estos sucesos se pueden apreciar en el espectro presentado.

Las bandas vibracionales, muestran la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, aromáticos, grupo azo, éteres, éster y el grupo nitrilo. Para confirmar la estructura del producto es necesario realizar los espectros de RMN de protón y carbono-13.

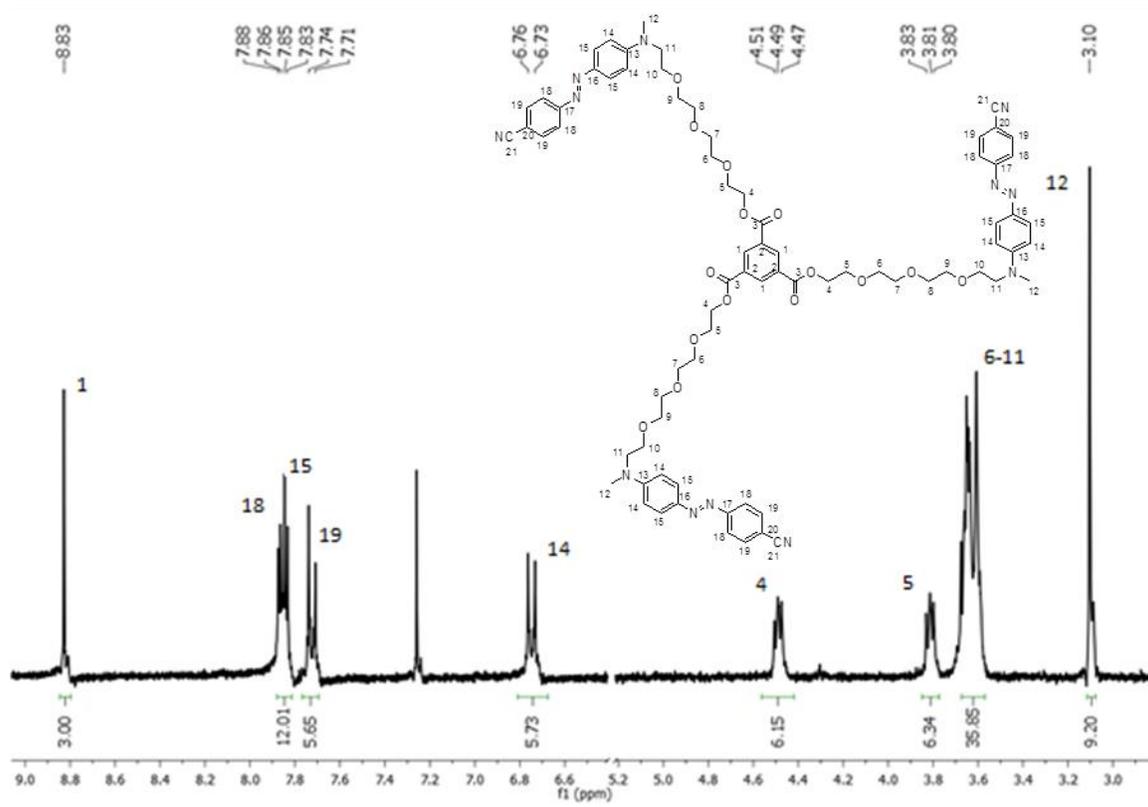


Figura 73. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de N-TEG-Azo-CN.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observan cinco señales en la zona aromática, un sigulete y cuatro dobletes, en la zona alifática se pueden encontrar cuatro grupos de señales. El punto fundamental del espectro es la presencia de los hidrógenos del núcleo (**1**) y como los hidrógenos alfa y beta al carbonilo de éster se ven afectados y se diferencian de los demás protones de la cadena de oligoetilenglicol.

Primeramente en la zona aromática se tiene una señal a 8.83 ppm correspondiente a los protones del núcleo (**1**), posteriormente se tiene dos dobletes mezclados pero son identificables por sus constantes de acoplamiento, se ubican en 7.86 ppm y 7.84 ppm corresponden a los protones cercanos al grupo azo (**18** y **15**;  $^3J = 8.8$  y  $9.2$  Hz). Los protones que están cercanos al grupo ciano (**19**) se observan como un doblete ubicado en 7.72 ppm ( $^3J = 8.5$  Hz). Finalmente en esta zona se ubican los protones cercanos a la amina (**14**) y se encuentran en 6.74 ppm ( $^3J = 9.3$  Hz).

En la zona alifática se observan los protones alfa y beta al carbonilo de éster, los protones de la cadena de oligoetilenglicol TEG y finalmente a los protones de la amina. El primer triplete corresponde a los hidrógenos alfa al carbonilo (**4**) ubicado en 4.49 ppm, el segundo triplete es de los hidrógenos beta al carbonilo (**5**) y está localizado en 3.81 ppm. Existe un multiplete correspondiente al resto de la cadena flexible (**6-11**) y se ubica entre 3.7 - 3.5 ppm. Ahora bien, al final se observa en 3.10 ppm la señal del metilo de la amina (**12**).

Cada uno de los espectros puede ser comparado con los respectivos de los precursores de azobenceno, la modificación de señales o aparición de otras es indicativo de que una reacción se llevo a cabo. Si se encuentran muchas señales distintas con un esqueleto distinto que el del precursor, es probable que hubo una reacción no deseada o que el compuesto se descompuso. Ahora bien, si se encuentran nuevas señales pero el esqueleto general del azobenceno se mantiene, entonces se puede decir que la reacción se llevo a cabo.

el cambio de solo algunas señales también habla del punto del compuesto donde hubo una reacción, es decir, cual es la parte activa el mismo.

Por ejemplo el compuesto anterior N-TEG-Azo-CN, tienen el mismo esqueleto que su precursor y las señales no se desplazan solamente aparecen dos nuevos tripletes. Al realizar la integración se observa que provienen de la cadena TEG, por lo que se puede decir que ahí es donde se da la reacción. Ahora bien se observa una desprotección, entonces indica que se formo un compuesto que toma densidad electrónica, en este caso un carbonilo de éster.

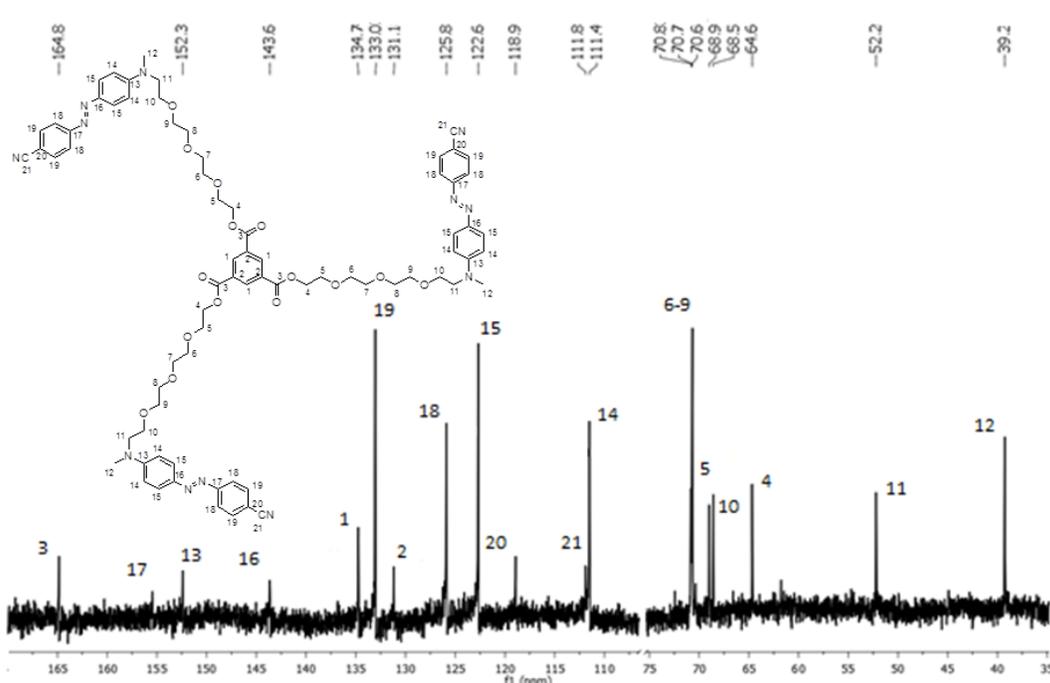


Figura 74. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del N-TEG-Azo-CN.

Por otra parte en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , se observa que en la zona aromática hay cuatro nuevas señales, estas corresponden al carbonilo, el núcleo y el grupo ciano. La primer señal corresponde al carbono (**3**) que se ubica en 164.8 ppm y se atribuye al carbonilo, la segunda y tercer señal son referentes a los anillos del azobenceno sus señales aparecen a 156.7 y 152.3 ppm y son los carbonos **17** y **13**. La cuarta señal a 143.6 ppm es el carbono cuaternario **16**. Posteriormente, está la señal debida a los carbonos que no están sustituidos en el núcleo aromático (**1**) y se ubica a 134.7 ppm.

Ahora bien, también se observan tres señales de carbonos cuaternarios y cuatro pertenecientes a los anillos en posiciones no sustituidas. Los cuaternarios se ubican a 131.1, 118.9 y 111.8 ppm la primer señal es el carbono cuaternario del núcleo (**2**), la segunda señal es el carbono **20** y la última señal pertenece al grupo ciano (**21**). Las otras cuatro señales ubicadas a 133.0, 125.8, 122.6 y 111.4 ppm son las posiciones no sustituidas del azobenceno (**19**, **18**, **15** y **14**).

En la zona alifática se observa un grupo de señales y tres más que son distinguibles. Las señales ubicadas entre 73.0 y 67.0 ppm se deben a los carbonos de la zona intermedia de la cadena flexible (**5-10**). Los carbonos finales de la cadena TEG se ubican a 64.6 y 52.2 ppm, la primera señal

es el carbono beta al carbonilo (**4**) y la segunda es el carbono alfa a la amina (**11**). La última señal ubicada en 39.2 ppm representa al carbono del metilo de la amina (**12**).

Observando los espectros presentados, se puede afirmar que se obtuvo el compuesto deseado N-TEG-Azo-CN.

#### 4.2.4 Caracterización del compuesto tipo estrella con azobenceno amino-nitro sustituido (N-TEG-Azo-NO<sub>2</sub>)

El producto obtenido fue un líquido viscoso de color rojo, el siguiente esquema muestra una representación de su estructura.

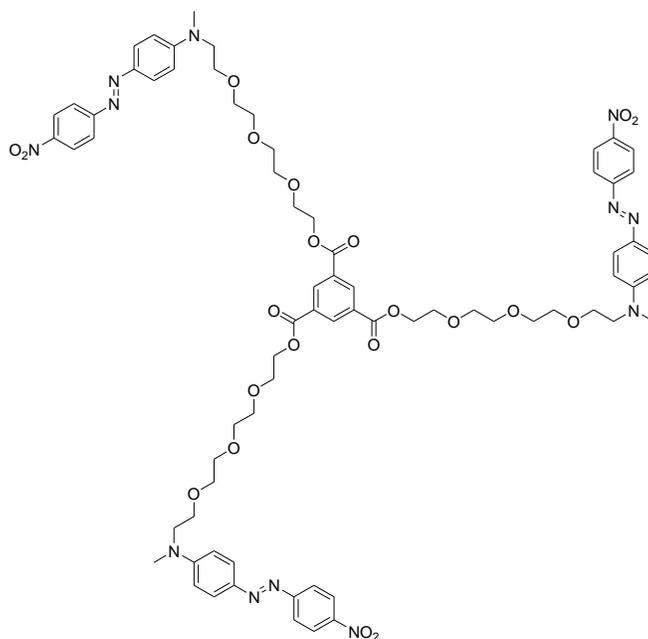


Figura 75. Estructura del compuesto tipo estrella amino-nitro sustituido (N-TEG-Azo-NO<sub>2</sub>).

Dentro del espectro de FTIR se observan las siguientes bandas vibracionales (cm<sup>-1</sup>): 3091 (v Ar C-H); 2917 (vas CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 2845 (vs CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1729 (v OC=O); 1601, 1508 (v Ar C=C); 1445 (N=N); 1376 (δs CH<sub>3</sub>); 1334 (vs Ar-NO<sub>2</sub>); 1246 (vs, vas O-CO); 1131, 1101 (vas C-O); 855 (v R-NO<sub>2</sub>); 816, 736 (δ Ar C-H) ver anexo. De acuerdo a las bandas encontradas se puede ver la presencia de los siguientes grupos funcionales: metilos, metilenos, aromáticos, grupo azo, éteres, éster y el grupo nitro unido al anillo aromático.

La desaparición de la banda característica del grupo OH del alcohol y la aparición de la banda del grupo carbonilo de éster comparando con el espectro del precursor, es fundamental para la identificación del compuesto. Conforme a lo observado en el espectro, se tiene una buena referencia de los resultados a obtener en las espectroscopias de RMN de protón y carbono 13.

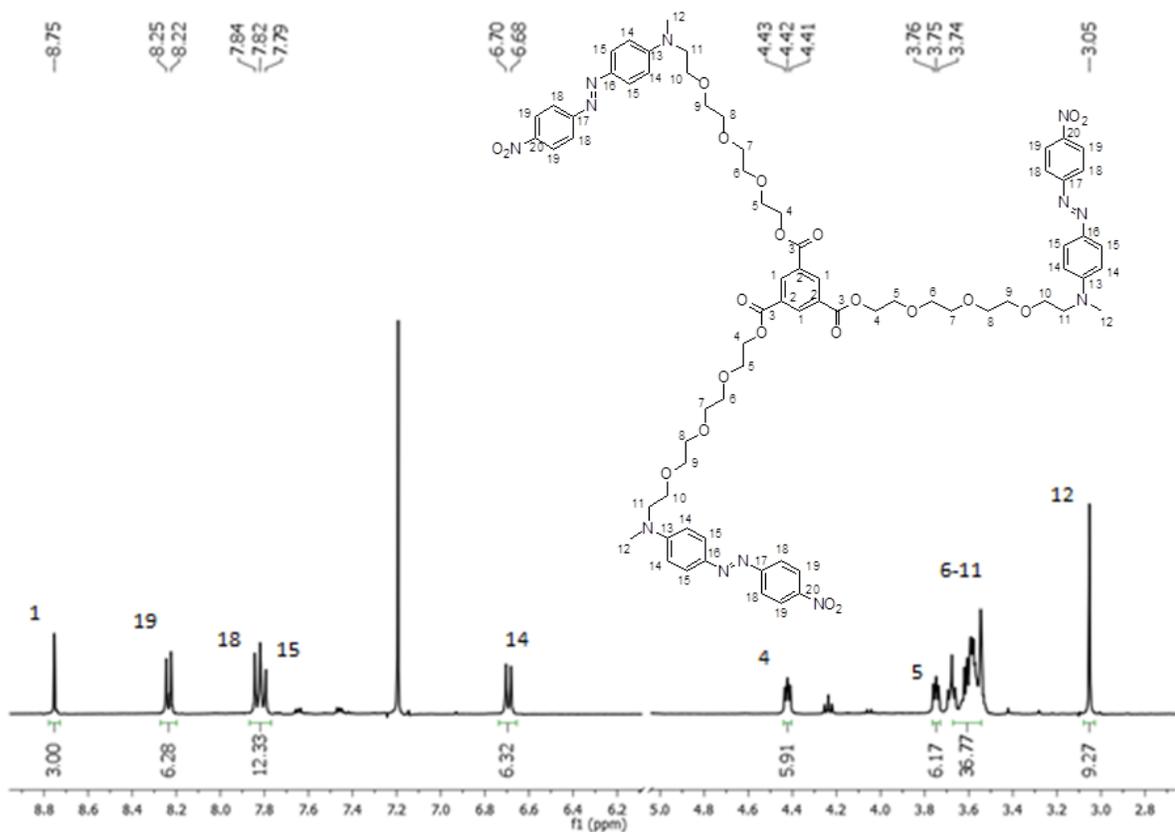


Figura 76. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de N-TEG-Azo- $\text{NO}_2$ .

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se aprecian en la zona de los aromáticos cuatro tipos de señales. Un singulete, un doblete, un triplete y otro doblete. El singulete se ubica en 8.75 ppm y pertenece a los protones del núcleo aromático (**1**). Posteriormente se observan los protones cercanos al grupo nitro (**19**) ubicados a 8.23 ppm ( $^3J = 9.0$  Hz). Después hay dos dobletes que están sobrepuestos y se observa como una señal triple, ahora bien se puede observar esto por la integración y las constantes de acoplamiento. Se ubican sus señales en 7.83 y 7.81 ppm ( $^3J = 9.1$  y 10.2 Hz), estas son los protones cercanos al grupo azo (**18** y **15**). Finalmente en esta área hay otro doblete ubicado en 6.69 ppm correspondiente a los hidrógenos cercanos a la amina (**14**;  $^3J = 9.2$  Hz).

En la zona alifática se observan dos tripletes atribuidos a los hidrógenos en posición beta y gamma al carbonilo. Primero en 4.2 ppm están las señales de los hidrógenos beta (**4**) y en 3.7 ppm son los hidrógenos gamma (**5**). Existe un multiplete entre 3.7 - 3.5 ppm correspondiente a los hidrógenos restantes de la cadena TEG (**6-11**)y finalmente a 3.05 ppm se aprecia la señal del metilo de la amina (**12**).

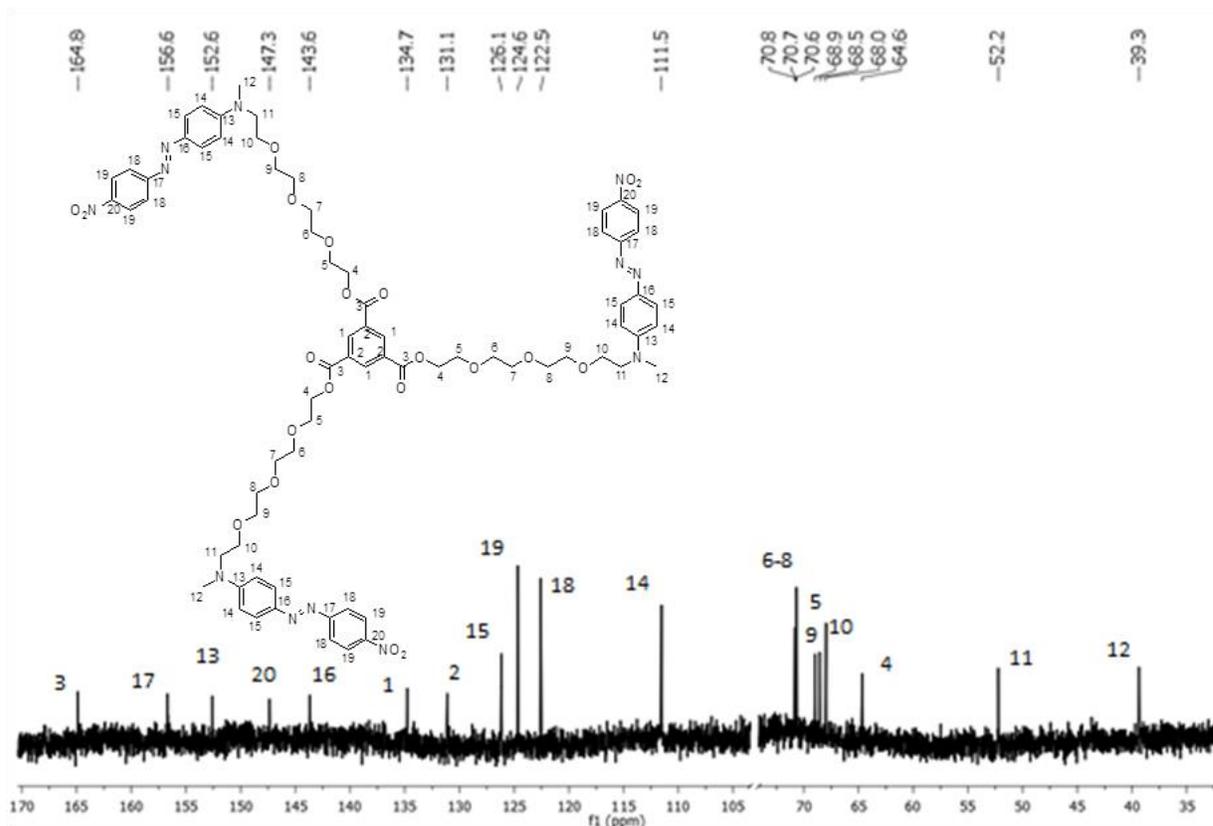


Figura 77. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del N-TEG-Azo- $\text{NO}_2$ .

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ofrece información relevante sobre los tres nuevos carbonos que hay en comparación con el azobenceno precursor. Al inicio se tienen cinco carbonos cuaternarios, la primera señal corresponde al carbono (**3**) que se ubica en 164.8 ppm y es atribuida al carbonilo, la segunda y tercer señal (**17** y **13**) son referentes a los anillos del azobenceno se ubican sus señales en 156.6 y 152.6 ppm. La cuarta señal pertenece al carbono sustituido por el grupo nitro (**20**) que está a 147.3 ppm, posteriormente la quinta señal es otro carbono sustituido pero por el grupo azo (**16**) y se ubica en 143.6 ppm. Las otras dos señales ubicadas en 134.7 y 131.1 ppm corresponden al anillo aromático del núcleo, el primero es el carbono no sustituido (**1**) cuaternario y el otro son

los carbonos cuaternarios (**2**). Posteriormente hay cuatro señales correspondientes a los carbonos no sustituidos de los anillos del azobenceno (**15, 19, 18 y 14**), las cuales se localizan a 126.1, 124.6, 122.5 y 111.5 ppm respectivamente.

Como en el espectro del azobenceno amino-nitro sustituido, en la zona alifática se observa un grupo de señales entre 71.0 y 67.0 ppm, debidas a los carbonos de la zona intermedia de la cadena flexible (**5-10**). Las siguientes dos señales se deben a los carbonos finales de la cadena TEG se ubican en 64.6 y 52.2 ppm, la primera señal representa al carbono alfa al carbonilo (**4**) y la segunda corresponde al carbono alfa a la amina (**11**). Por último a 39.3 ppm se ubica la señal del metilo de la amina (**12**).

De acuerdo a estos espectros y a la diferenciación con el precursor del compuesto tipo estrella se puede afirmar la obtención del producto deseado N-TEG-Azo-NO<sub>2</sub>.

Los compuestos se realizaron por distintas metodologías, y por consecuente con distintas condiciones. En general para que las reacciones se funcionalicen en todos los sitios disponibles, es necesario esperar varios días para que se pueda vencer el impedimento estérico. Al igual la temperatura es un factor importante, si esta llega a ser grande descompone a los compuestos y no se da la reacción.

El orden de adición también es importante, ya que dictara como es que se activa el grupo de azobenceno para poder hacer la reacción de sustitución nucleofílica. Finalmente, el tipo de carbonilo que tiene el núcleo es de suma importancia ya que tendrá un mejor grupo saliente y la reacción sera más efectiva.

Ahora bien entre las técnicas usadas, se puede observar que el rendimiento fue mayor cuando se tiene cloruros de ácidos en el núcleo, que cuando se tiene ácidos carboxílicos. Pero se debe tener cuidado en las condiciones en que este el compuesto, de lo contrario podemos tener un reactivo el cual ya no sea de utilidad.

### 4.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los azobencenos precursores y de los compuestos tipo estrella fueron estudiados mediante espectroscopía de absorción en el intervalo UV-vis, en una disolución de cloroformo con un concentración entre  $5 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-5}$  M a temperatura ambiente.

La unidad que absorbe la energía irradiada es el azobenceno por lo que los espectros de absorción son similares tanto para los azobencenos como para su correspondiente compuesto tipo estrella. En estos casos no existen desplazamientos ni hipsocrómico, ni batocrómico (Figura 78). Aun así existen efectos cooperativos, las bandas de absorción son las mismas pero el coeficiente de extinción molar es distinto. Esto quiere decir que en los compuesto tipo estrellas, se incrementa la absorción por la cantidad de unidades de azobencenos (3) presentes en la molécula.

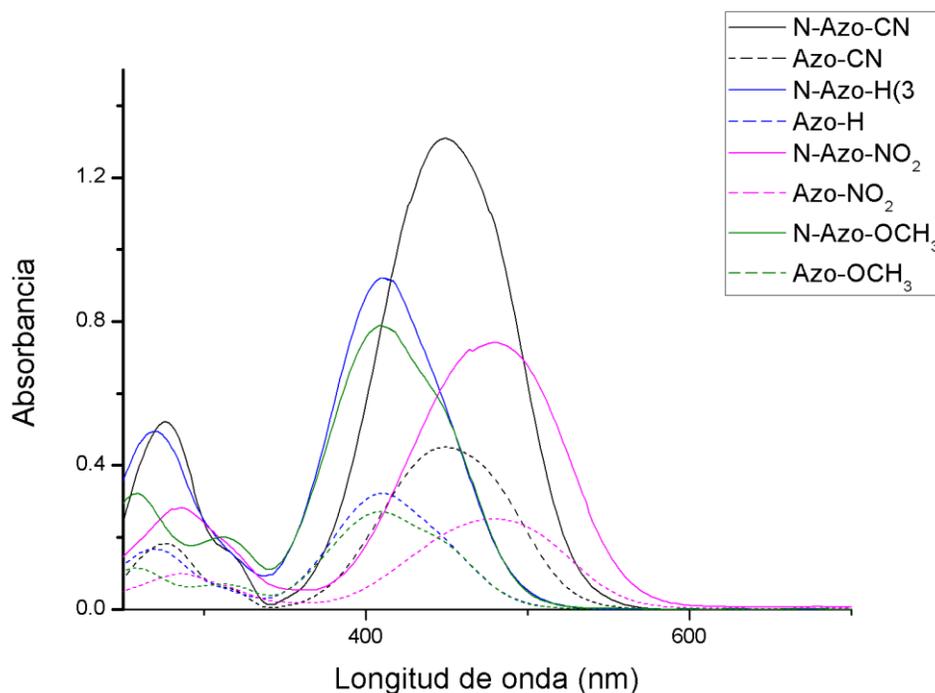


Figura 78. Espectro de absorción UV-vis de los azobencenos precursores y sus correspondientes compuestos tipo estrella [ $1.66 \times 10^{-5}$  M].

En la figura anterior se observa el efecto cooperativo de los tres azobencenos pertenecientes al compuesto tipo estrella; Si se toman en cuenta las absorbancias de los precursores y los

compuestos ramificados, se puede notar que el valor del compuesto tipo estrella es casi del triple a concentraciones similares.

El coeficiente de extinción molar indica en general, la capacidad de absorción que tiene un cromóforo presente en una molécula. A continuación se presentan los datos para cada una de las moléculas.

<b>Molécula</b>	<b>Absorbancia <math>\lambda_{\max}</math></b>	<b>Coef. Ext. <math>\epsilon</math> (<math>M^{-1}cm^{-1}</math>)</b>
<b>TEG-Azo-OCH<sub>3</sub></b>	0.815	16,300
<b>TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	1.123	22,460
<b>TEG-Azo-H</b>	0.968	19,360
<b>TEG-Azo-CN</b>	1.354	27,080
<b>TEG-Azo- NO<sub>2</sub></b>	0.753	27,890

Figura 79. Comparación de los coeficientes de extinción molar de los precursores sintetizados.

<b>Molécula</b>	<b>Absorbancia <math>\lambda_{\max}</math></b>	<b>Coef. Ext. <math>\epsilon</math> (<math>M^{-1}cm^{-1}</math>)</b>
<b>N-TEG-Azo-OCH<sub>3</sub></b>	0.787	47,410
<b>N-TEG-Azo-H</b>	0.922	55,540
<b>N-TEG-Azo-CN</b>	1.308	78,790
<b>N-TEG-Azo- NO<sub>2</sub></b>	0.740	82,220

Figura 80. Comparación de los coeficientes de extinción molar de las moléculas tipo estrella sintetizadas.

De acuerdo a los resultados se puede observar que los compuestos que tienen cromóforos con una diferencia importante en el momento dipolar, tienden a absorber mayor cantidad de luz en su longitud de onda máxima de absorción. Al igual se puede notar que el coeficiente de extinción molar en los compuestos ramificados es de casi el triple de los precursores, esto es debido al efecto cooperativo que realizan los tres azobencenos que contienen los compuestos tipo estrella.

#### 4.3.1 Propiedades ópticas de los azobencenos amino-butilo, amino-metoxi y amino-no sustituidos

En los espectros de absorción de los azobencenos se presenta una fuerte banda de absorción y un hombro, estas dos absorciones representan a las transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$ . La

segunda transición electrónica está parcialmente sobrepuesta (hombro) y va acorde a la clasificación de Rau para los “amino-azobencenos”.

Las bandas de absorción son casi idénticas y su longitud de onda máxima difiere en pocas unidades, es importante considerar este punto ya que esto significa que la diferencia entre el momento dipolar de estos compuestos no muestra grandes repercusiones en las propiedades ópticas.

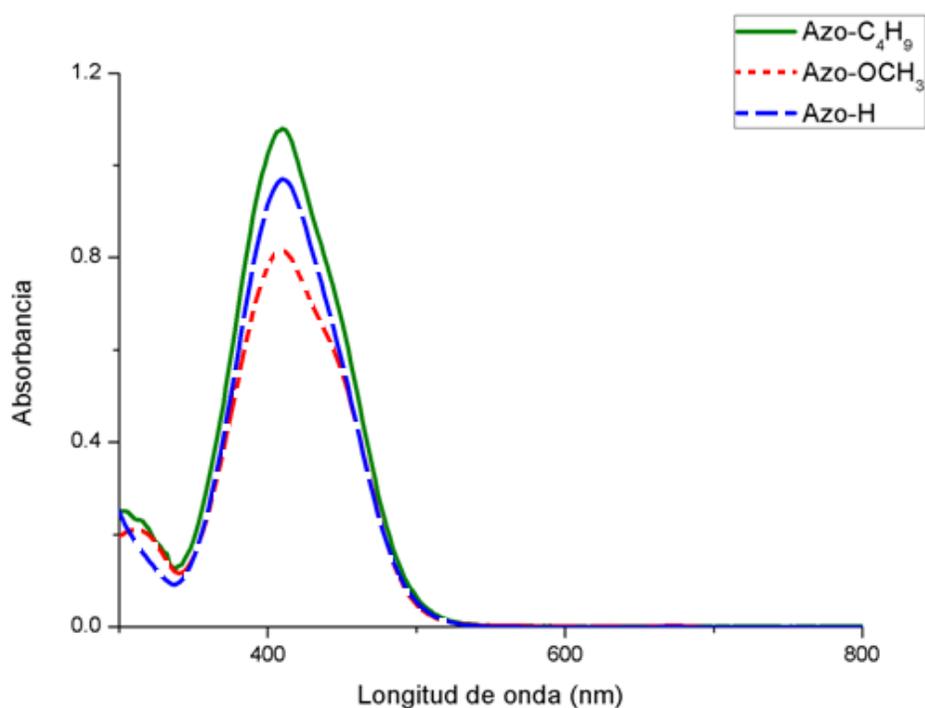


Figura 78. Espectro de absorción UV-vis de los azobencenos amino-butilo, amino-metoxi, amino-no sustituidos, [ $5 \times 10^{-5}$  M].

Para el azobenceno amino-butilo sustituido (verde) se muestra una  $\lambda_{\text{max}} = 410$  nm y un hombro alrededor de 435 nm, para el azobenceno amino-metoxi sustituido (rojo) tiene una  $\lambda_{\text{max}} = 408$  nm y su hombro se encuentra alrededor de 445 nm, finalmente para el azobenceno amino-no sustituido (azul) se obtiene una  $\lambda_{\text{max}} = 409$  nm y el hombro ubicado en 440 nm.

#### 4.3.2 Propiedades ópticas de los azobenceno amino-ciano y amino-nitro sustituidos

El espectro de absorción obtenido muestra para los dos compuestos una sola banda de absorción en la región del visible debida a las transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$ . Las transiciones electrónicas no son distinguibles debido a una sobreposición total de las bandas de transición, también la transición electrónica  $\pi - \pi^*$  se encuentra invertida en la escala de energía y no como en el caso anterior. Este tipo de comportamiento se debe a que los compuestos, según la clasificación de Rau son “pseudostilbenos”, los cuales incluyen sistemas con alto momento dipolar, es decir, con grupos donadores (amina) y aceptores (ciano y nitro).

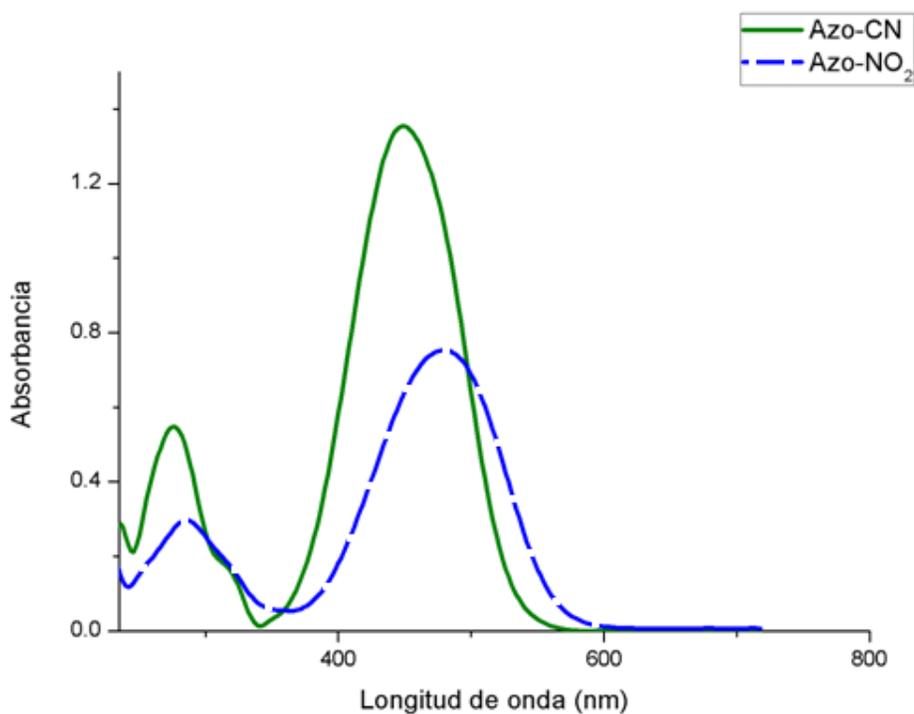


Figura 79. Espectro de absorción UV-vis de los azobencenos amino-ciano, [ $5 \times 10^{-5}$  M] y amino-nitro sustituidos, [ $2.7 \times 10^{-5}$  M].

El azobenceno amino-ciano sustituido (verde) presenta una banda a  $\lambda_{\max} = 449$  nm, mientras que el azobenceno amino-nitro sustituido (azul) muestra una a  $\lambda_{\max} = 480$  nm.

# Desarrollo Experimental

5

## 5.1 Condiciones generales

### 5.1.1 Reactivos

Los siguientes reactivos usados en la síntesis de azocompuestos y los compuestos tipo estrella fueron comprados a la compañía Sigma-Aldrich y empleados directamente, es decir, sin tratamiento previo.

Los reactivos fueron tetraetilenglicol ( $C_8H_{18}O_5$ ), piridina ( $C_5H_5N$ ), cloruro de p-toluensulfonilo ( $C_7H_7ClO_2S$ ), sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ), yoduro de sodio (NaI), carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ), nitrito de sodio ( $NaNO_2$ ), anilina ( $C_6H_7N$ ), tetrafluoroborato de p-nitrobencendiazonio ( $C_6H_4N_3O_2BF_4$ ), p-aminobenzonitrilo ( $C_7H_6N_2$ ), p-anisidina ( $C_7H_9ON$ ), p-butylanilina ( $C_{10}H_{15}N$ ), p-(dimetilamino)piridina (DMAP) ( $C_7H_{10}N_2$ ), trietilamina ( $C_6H_{15}N$ ), dicitclohexilcarbodiimida (DCC) ( $C_{13}H_{22}N_2$ ), 1,3,5-tricloruro de benzoilo ( $C_9H_3O_3Cl_3$ ) y ácido trimésico ( $C_9H_6O_6$ ).

Para la síntesis de estos compuestos se utilizó N-metilanilina ( $C_7H_9N$ ) que fue comprada a la compañía Fluka y también fue usada sin tratamiento previo.

Además de las bases orgánicas usadas para que las reacciones mencionadas, se hizo uso de medios de reacción ácidos y básicos provenientes de compuestos inorgánicos. Estos fueron generados por la adición de ácido clorhídrico (HCl), ácido acético ( $CH_3COOH$ ) e hidróxido de sodio (NaOH). Se añadieron a distintas concentraciones dependiendo de la reacción; las soluciones se prepararon con ácido clorhídrico concentrado, ácido acético glacial y sosa caustica en lentejas, que fueron comprados a la compañía Sigma-Aldrich.

Para las reacciones se hizo uso de extracciones de cloroformo grado técnico y lavados de agua destilada. Los disolventes dimetilformamida (DMF) y diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) fueron comprados a la compañía Sigma-Aldrich con la característica de que fuesen anhidros. El THF utilizado fue secado con sodio metálico en presencia de benzofenona, y se destiló antes de usarse.

### 5.1.2 Instrumentación

La caracterización de los azocompuestos y los compuestos tipo estrella se llevó a cabo mediante espectroscopía. Los espectros de RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  fueron obtenidos en una disolución de cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ) en un equipo Bruker Avance de 400 MHz y en ocasiones en uno equipo de 300

MHz. La espectroscopia de FTIR se realizó en un espectrofotómetro Elmer modelo Spectrum 100 con punta de diamante.

Los estudios de óptica realizados mediante espectroscopia de UV-vis fueron hechos en un espectrofotómetro UNICAM UV 300. Cada una de las pruebas se llevo a cabo en disolución usando como disolvente  $\text{CHCl}_3$  (grado espectroscópico) de Sigma-Aldrich. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente usando celdas de cuarzo de un centímetro de espesor.

## 5.2 Síntesis de azobencenos

Los azobencenos fueron sintetizados de acuerdo a la metodología previamente reportada por Rivera<sup>[69]</sup>. Primeramente, se obtuvo una anilina sustituida con un metilo y un espaciador flexible de tetraetilenglicol. Posteriormente, se generaron varios tipos de azocompuestos que contenían dicha cadena flexible.

### 5.2.1 Síntesis de TEG-N-metilanilina

La síntesis tetraetilenglicol (TEG) unido a la N-metilanilina se realizó en tres pasos, cada uno de ellos se describen a continuación.

La primera parte de la síntesis fue la sustitución de uno de los extremos del glicol por el grupo tosilo, se denomina como TEG-Ts (Figura 81).

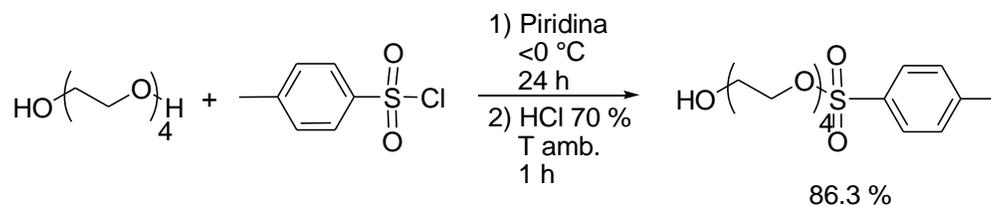


Figura 81. Esquema de reacción de TEG-Ts.

En un matraz se colocó TEG (52.5 g, 270 mmol) con piridina (170 mL) como disolvente, en un baño de hielo en constante agitación. Posteriormente, se agregaron cada cinco minutos (3 porciones) de



solubilizado se eliminó y la disolución se trasvasó a un matraz que contenía PEG-I (71.4 g, 234 mmol).

La mezcla se dejó con agitación continua y vigorosa, se tuvo cuidado en evitar la degradación de la anilina. Después, se hizo reaccionar durante 18 horas calentando en un sistema de reflujo a 70 °C con agitación constante.

El producto se purificó mediante el uso de una columna de silica, usando como eluyente una mezcla de hexano : acetato de etilo 9:1, hasta obtener el producto puro.

Se obtuvo una rendimiento de (29.8 g, 100 mmol) 42.7 %. La reacción es en relación 1:1. El rendimiento global de la reacción de formación del TEG-N-metilanilina fue de 34.8 %.

## 5.2.2 Síntesis de los azobencenos con cadenas de TEG flexibles

Se sintetizaron cinco diferentes azobencenos con distinto momento dipolar, ya que se varió la naturaleza del sustituyente en la posición 4' mediante grupos donadores y aceptores. Estos compuestos fueron sintetizados por dos rutas sintéticas, la primera solo se realizó para obtener el compuesto con la sustitución nitro (-NO<sub>2</sub>) y la segunda ruta se empleó para obtener los compuestos con la sustitución ciano (-CN), butilo (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), metoxi (-OCH<sub>3</sub>), y no sustituido (-H).

### 5.2.2.1 Síntesis del azobenceno amino-nitro sustituido

De los compuesto azo sintetizados este es el único en el que no se forma el grupo azo de forma in situ, si no que se usa una sal de diazonio para la reacción. Se denominó TEG-Azo-NO<sub>2</sub> (Figura 84).

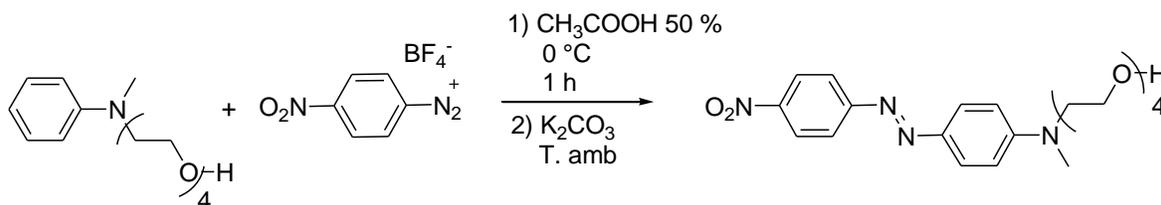


Figura 84. Esquema de reacción de TEG-Azo-NO<sub>2</sub>.

Se colocó en un matraz TEG-N-metilnilina (2.1 g, 7 mmol), tetrafluroborato de p-nitrobenzenodiazonio (1.7 g, 7 mmol) y como disolvente una disolución de ácido acético al 50 % (40 mL). La reacción se mantuvo a una temperatura de 0 °C en un baño de hielo con agitación constante.

Se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción por una hora y posteriormente se dejó a temperatura ambiente por cuatro horas más.

Como segundo paso de reacción se adicionó carbonato de potasio para neutralizar y formar la sal, Se extrajo el producto con diclorometano (evita la emulsión) y se lavó con agua, posteriormente la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio. El producto obtenido fue purificado por columna usando como eluente hexano : acetato de etilo 8:2 y se obtuvo un rendimiento de reacción de (1.3 g, 3 mmol) 42.9 %.

#### 5.2.2.2 Síntesis de azobencenos amino-ciano (-CN), amino-metoxi (-OCH<sub>3</sub>), amino-butil (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) y amino no sustituido (H)

En estos casos o se hace uso de la sal de diazonio porque no es comercial y se debe preparar in situ para generar el azobenceno (Figura 85). Estos productos se obtienen usando la misma ruta de síntesis diferenciado solamente en que la sal de diazonio que se hace reaccionar con el TEG-N-metilnilina se prepara en el medio y tiene un sustituyente Z diferente.

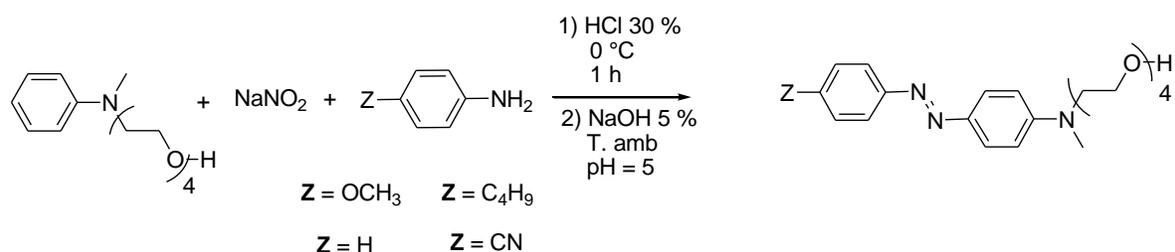


Figura 85. Esquema de reacción de TEG-Azo-Z.

En un matraz se colocó la anilina con el grupo Z adecuado (1.1 g, Zmmol) y se agregó ácido clorhídrico al 30 % (50 mL) como disolvente; el matraz se cubrió con papel aluminio para proteger la sal de diazonio que posteriormente se formará.

La mezcla de reacción se agitó a una temperatura de 0 °C con un baño de hielo; a esta disolución se le añadió nitrito de sodio (0.6 g, 9 mmol). Después de media hora que se tiene la disolución se adicionó TEG-N-metialanilina (1.2 g, 4mmol) gota a gota y se deja reaccionar una hora más.

Posteriormente, se agregó una disolución de hidróxido de sodio al 5 % hasta llegar a un pH de 5. Se dejó reposar y se extrajo el producto con cloroformo. Se hicieron lavados con agua y la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio.

Los productos se purificaron por cromatografía en columna usando como eluente hexano : acetato de etilo 8:2 y se cambió el gradiente de polaridad hasta usar como eluente acetato de etilo al 100 %, la reacción es en relación 1:1:1. Los rendimientos de reacción son los siguientes para el -CN (0.557 g, 1.3 mmol) 32.5 %, para el -H (0.323 g, 0.8 mmol) 20.0 %, para el -OCH<sub>3</sub> (0.043 g , 0.1 mmol) 2.5 % y finalmente para el -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (0.023 g , 0.05 mmol) 1.25 %.

### 5.3 Síntesis de compuestos tipo estrella

Los compuestos tipo estrella se sintetizaron haciendo uso de los precursores de azo-compuestos flexibles previamente sintetizados y un núcleo con tres posibles sitios de funcionalización (Figura 56). El núcleo utilizado es de naturaleza rígida (bencénico) y forma con el espaciador flexible de tetraetilenglicol un éster de gran movilidad y dinamismo.

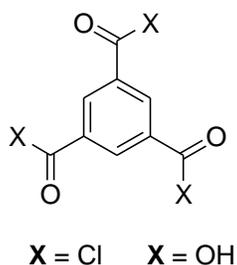


Figura 86. Núcleo utilizado para la formación de compuestos tipo estrella.

Se hizo uso de distintas rutas sintéticas para poder acoplar los azobencenos con el núcleo rígido. Este núcleo tiene tres posiciones funcionales donde el alcohol del tetraetilenglicol reacciona, estos se encuentran en las posiciones 1, 3, 5 del anillo bencénico. En ocasiones se usó el núcleo con sustituyentes de cloruros de ácidos y en otras las sustituciones del anillo son ácidos carboxílicos.

### 5.3.1 Síntesis del compuesto tipo estrella N-TEG-Azo-Z

Mediante este método se sintetizaron los compuestos tipo estrella sustituidos en la posición 4' del anillo bencénico con grupos (-NO<sub>2</sub>), (-CN) y (-OCH<sub>3</sub>). Este método hace uso del núcleo que contiene cloruros de ácido. Para el compuesto sustituido en la posición 4' con NO<sub>2</sub> y el sustituido con OCH<sub>3</sub> (Figura 87), se siguió la siguiente ruta de síntesis.

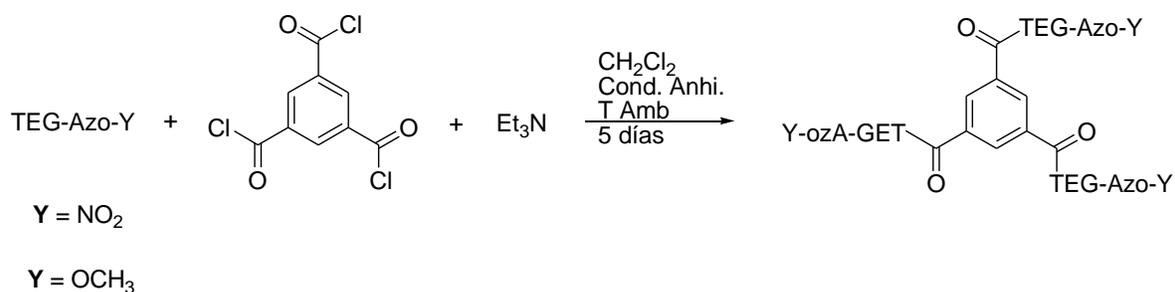


Figura 87. Esquema de reacción de N-TEG-Azo-Y.

En un matraz se colocó TEG-Azo-Y (0.45 g, 1 mmol) en condiciones anhidras (atmósfera de argón) y diclorometano (30 mL) como disolvente, después se añadió la trietilamina (0.04 mL, 0.3 mmol) en las mismas condiciones anhidras y se dejó agitando por media hora. Finalmente en ausencia de oxígeno se agregó el núcleo de 1,3,5-tricloruro de benzoilo (0.12 g, 0.43 mmol), la reacción se dejó en agitación durante cinco días.

El producto se trató con ácido clorhídrico al 10 % y se extrajo con tres porciones de cloroformo, finalmente la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio.

El resultante de la reacción se purificó en columna con una mezcla de disolventes hexano : acetato de etilo 2:8 y se aumentó el gradiente de polaridad hasta llegar a acetato de etilo puro. La reacción es en relación 3:1.3:1 de acuerdo al esquema de reacción. El rendimiento de la reacción para el compuesto con sustitución nitro fue de (0.180 g, 0.12 mmol) 27.8 %, mientras que para la sustitución metoxi fue de (0.065 g, 0.046 mmol) 10.7 %.

El compuesto N-TEG-Azo-CN se preparó de forma similar, pero primeramente en un matraz se colocó el 1,3,5-tricloruro de benzoilo, al cual se le añadió la base (Et<sub>3</sub>N). Posteriormente se adicionó vía cánula el TEG-Azo-CN. La mezcla se dejó reaccionar a una temperatura de -4 °C y un día más para obtener el producto deseado (Figura 88).

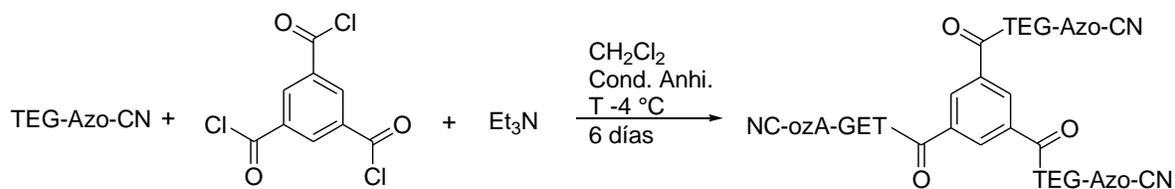


Figura 88. Esquema de reacción de N-TEG-Azo-CN.

El producto fue extraído de la misma forma y se purificó por cromatografía en columna. El rendimiento de la reacción fue de (0.130 g, 0.09 mmol) 20.9 %. Este producto también se sintetizó siguiendo la ruta mostrada en el punto 5.3.2 pero su rendimiento fue menor, por lo que se prescindió del mismo.

### 5.3.2 Síntesis del compuesto tipo estrella N-TEG-Azo-H

Usando este método se sintetizó el compuesto tipo estrella no sustituido en la posición 4' del anillo bencénico (H). En esta síntesis se usó como núcleo el ácido trimésico, el cual contiene ácidos carboxílicos en las posiciones 1,3,5. El compuesto se nombró N-TEG-Azo-H; la ruta de síntesis fue la siguiente (Figura 89).

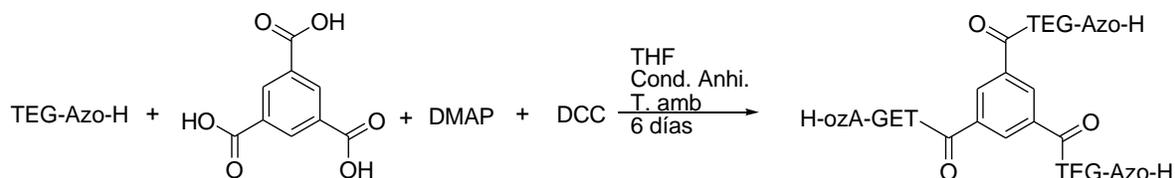


Figura 89. Esquema de reacción de N-TEG-Azo-H.

En un matraz se añadió ácido trimésico (0.0231 g, 0.11 mmol), DCC (0.0247 g, 0.12 mmol) y THF (30 mL) como disolvente en condiciones anhidras (atmósfera de argón). Después de media hora de reacción en constante agitación y a temperatura ambiente se adicionó la base DMAP (0.005 g, 0.04 mmol). Finalmente, al pasar una hora del inicio de la reacción en las mismas condiciones atmosféricas, es decir, en ausencia de oxígeno, se añadió el TEG-Azo-H (0.121 g, 0.3 mmol). La reacción se dejó en agitación durante seis días.

Después de 36 horas de que se adicionaron todos los reactivos pertinentes, se añadieron nuevamente las bases DMAP (0.002 g, 0.016 mmol) y DCC (0.003 g, 0.015mmol) bajo atmósfera inerte vía el uso de cánula. El producto fue centrifugado para eliminar la sal formada y se filtró con celita. Este producto se lavó con agua y se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio.

El producto se purificó vía columna con un eluente que consistía en una mezcla de hexano : acetato del etilo 4:6 y se incremento el gradiente de polaridad hasta finalizar con acetato de etilo puro. La reacción es en relación 3:1.1:1.35:0.56 siguiendo lo descrito en el esquema de reacción. El rendimiento de la reacción fue de (0.027 g, 0.02 mmol) 18.2 %.

#### 5.4 Condiciones generales para estudios de propiedades ópticas

Tanto los azobencenos sintetizados como los compuesto tipo estrella generados fueron sometidos a estudios de propiedades ópticas mediante el uso de la espectroscopía de absorción en el rango del UV-vis en disolución de cloroformo, usando celdas de cuarzo de un centímetro de espesor.

Se realizaron varias pruebas a diferentes concentraciones de los compuestos usando como disolvente cloroformo de grado espectroscópico, para obtener una respuesta de absorbancia que fuese valida (0.5 y 1.5 Abs). El parámetro encontrado fue que la concentración debía fluctuar entre 0.1 mM y 0.01 mM. Por lo que se decidió usar una concentración que rondará  $5 \times 10^{-5}$  M.

# Conclusiones

6

Durante este trabajo se logró sintetizar y caracterizar cinco tipos de azobencenos (TEG-Azo-Z) que contienen en su estructura diferentes sustituyentes (Z) en la posición 4' del anillo aromático ( $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{OCH}_3$ , H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), lo que les otorga un distinto momento dipolar. Además estos compuestos cuentan con un espaciador flexible de tetraetilenglicol (TEG) que les ofrece gran dinamismo intermolecular.

La caracterización de los compuestos azobencénicos se realizó por medio de la espectroscopía de infrarrojo, observándose la banda característica del enlace azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) a  $1440\text{ cm}^{-1}$ , las bandas indicativas de la presencia de TEG, las vibraciones producidas por los grupos aromáticos y las bandas características de los distintos sustituyentes encontrados en la posición 4' de anillo.

La confirmación de las estructuras (TEG-Azo-Z) se realizó por medio de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ . En el espectro de protón se puede observar a mayores ppm un sistema de cuatro dobletes correspondientes a los protones aromáticos que conforman el azobenceno, las señales de la cadena TEG, un singulete por el metilo de la amina, y dependiendo el sustituyente de la posición 4' del anillo se observan otras señales. Al igual existen diferencias en la zona aromática, si no se cuenta con sustituyente provocando la aparición de dos tripletes. En cuanto al espectro producido por el  $^{13}\text{C}$  es apreciable en la zona aromática los distintos carbonos existentes en la estructura, al igual que todos los carbonos que constituyen la cadena TEG.

Haciendo uso de los compuestos sintetizados, se obtuvieron cuatro compuestos dendríticos tipo estrella, mediante la reacción de los compuestos TEG-Azo-R con un núcleo rígido con tres sitios posibles de funcionalización (N-TEG-Azo-R).

El uso de los azobencenos como precursores de la síntesis de los compuestos tipo estrella, ofrece información previa detallada de como poder identificar si la esterificación se produce, si se realiza de forma parcial (1 o 2 sitios), o si se obtiene la funcionalización total, y con esto la caracterización de la molécula totalmente ramificada.

La caracterización de los compuestos tipo estrella, se realizó principalmente comparando los nuevos espectros tanto de infrarrojo como de resonancia magnética nuclear con los respectivos obtenidos de los precursores sintetizados (TEG-Azo-R). Dentro de los espectros de infrarrojo se observa una nueva banda obtenida alrededor de  $1730\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración del carbonilo de éster, esto indica que la esterificación se dio. Otro dato es la desaparición de la banda

generada por el grupo OH del TEG-Azo-R, lo que indica que todos los sitios de funcionalización fueron ocupados por el azobenceno y se obtuvo el N-TEG-Azo-R.

La confirmación fue realizada por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , dentro del espectro de protón existen tres protones nuevos en la estructura que son equivalentes. Al realizar el espectro se observa una nueva señal, un sigulete ubicado alrededor de 8.8 ppm correspondiente a los protones del núcleo aromático. Esta señal no solo confirma la estructura o que la esterificación se realizó correctamente, sino que también dice que los protones son equivalentes y por lo tanto se sabe que está el núcleo completamente funcionalizado. En cuanto al espectro en  $^{13}\text{C}$  se observa la aparición de tres señales las cuales dos son carbonos aromáticos y uno es el carbonilo de éster.

La información proporcionada por los espectros realizados permite asegurar que las rutas de síntesis planteadas para la generación de los compuestos TEG-Azo-R y N-TEG-Azo-R es adecuada, aunque tiene como desventaja los bajos rendimientos que se producen. Aunado a esto se puede concluir que la purificación de los mismos fue realizada satisfactoriamente.

Las propiedades ópticas de los compuestos azobencénicos sintetizados fueron estudiadas mediante espectroscopía de absorción de UV-vis. En los resultados de estas se observó que el cromóforo activo en esta región es el azobenceno, y que la longitud de onda máxima de absorción depende de la diferencia en el momento dipolar que tengan.

En los espectros de UV-vis obtenidos se pueden ver las distintas transiciones ópticas que son asignadas a las transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$ . Las diferencias en la longitud máxima de absorción que se observan en los espectros, dependen de la diferencia del momento dipolar de los compuestos y van acorde a lo reportado por Rau y colaboradores. Es decir, los compuestos que tiene una diferencia en el momento dipolar alta ( $\text{NO}_2$ , CN) “pseudoestilbenos” muestra que su banda de absorción esta desplazada a mayores longitudes de onda y existe un traslape de las dos banda de absorción. En cambio los otros compuestos ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ , H) poseen menor diferencia en el momento dipolar y se logra ver dos bandas parcialmente sobre puestas en el espectro de absorción de UV-Vis, además sus longitudes de onda máxima de absorción se encuentran a menor longitud de onda.

El trabajo se puede concluir de forma satisfactoria, debido a que cada uno de los objetivos planteados en el proyecto de esta tesis fueron cubiertos y se obtuvieron resultados satisfactorios para cada uno de los puntos asignados en este trabajo.

# Referencias

7

- [1] Mario Leclerc y Jean-Francois Morin, *Desing and Synthesis of Conjugated Polymers*, Wiley-VCH, Alemania, 1-14, (2010).
- [2] Yoshiki Chujo. *Conjugated polymer synthesis*, Wiley-VCH, 1-26, (2010).
- [3] Terje A. Skotheim y John R. Reynolds, *Conjugated Polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*, CRC Press, EUA, 1-3 - 1-45, (2007).
- [4] Eugene Frankevich, Hisao Ishii, Yasushi Hamanaka, Takahiro Yokoyama, Akihiko Fuji, Sergey Li, Katsumi Yoshino, Arao Nakamura, y Kazuhiko Seki, *Formation of polaron pairs and time-resolved photogeneration of free charge carriers in  $\pi$ -conjugated polymers*, Phys. Rev. B (2000), **62**, 2505.
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund y W. R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers*, Nature (1999,) **397**, 121-128.
- [6] Tho D. Nguyen, Golda Hukic-Markosian, Fujian Wang, Leonard Wojcik, Xiao-Guang Li, Eitan Ehrenfreund y Z. Valy Vardeny, *Isotope effect in spin response of  $\pi$ -conjugated polymer films and devices*, Nature Materials, (2010), **9**, 345–352.
- [7] Markus Gross, David C. Müller, Heinz-Georg Nothofer, Ulrich Scherf, Dieter Neher, Christoph Bräuchle y Klaus Meerholz, J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *Improving the performance of doped  $\pi$ -conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes*, Nature, (2000), **405**, 661-665.
- [8] Madhusoodhanan Sudhakar, Peter I. Djurovich, Thieo E. Hogen-Esc y Mark E. Thompson, *Phosphorescence Quenching by Conjugated Polymers*, J. Am. Chem. Soc., (2003), **26**, 7796–7797.
- [9] Javier Padilla Martínez, Rafael Garcia Valverde, Antonio Jesús Fernández Romero y Antonio Urbina Yeregui, *Polímeros conductores: Su papel en un desarrollo energético sostenible*, Editorial Reverté, España, 1-167, (2010).
- [10] A. Stolz, *Basic and applies aspects in the microbial degradation of azo dyes*, Appl. Microbiol Biotechnol (2001), **56**, 69-80.
- [11] Wallace R. Brode, John H. Gould, George M. Wyman, *The relation between the Absorption spectra and the chemical constitution of Dyes. XXV. Phototropism and cis-trans Isomerism in Aromatica Azo Compounds*, J. A. Chem. Soc., (1952), **74**, 4641-4646.
- [12] Hermann Rau, *Spectroscopic Properties of Organic Azo Compounds*, Angewandte Chemie Intenational Edition, (1973), **12**, 224-235.
- [13] Masumi Asakawa, Peter R. Ashton, Vincenzo Balzani, Christopher L. Brown, Alberto Credi, Owen A. Matthews, Simon P. Newton, Francisco M. Raymo, Andrew N. Shipway, Neil Spencer, Andrew Quick, J. Fraser Stoddart, Andrew J. P. White, David J. Williams, *Photoactive Azobenzene-Containing Supramolecular Complexes and Related Interlocked Molecular Compounds*, Chemistry a European Journal, (1999), **5**, 860-875.

- [14] Angelina Altomare, Francesco Ciardelli, Linda Mellini, Roberto Solaro, *Photoactive Azobenzene Polymers Containing Carbazole Chromophores*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, (2004), **205**, 1611-1619.
- [15] Nongjian Tao, *Molecular switches: Pushing the right button*, *Nature Chemistry* (2009), **1**, 108 - 109.
- [16] Mercedes Marcos, Rafael Martín-Rapún, Ana Omenat y José Luis Serrano, *Highly congested liquid crystal structures: dendrimers, dendrons, dendrized and hyperbranched polymers*, *Chem. Soc. Rev.*, (2007), **36**, 1889 - 1901.
- [17] Bertrand Donnio y Daniel Guillon, *Liquid Crystalline Dendrimers and Polypedes*, *Adv. Polym. Sci.*, (2006) **201**, 45-155.
- [18] Virgil Percec y Masaya Kawasumi, *Synthesis and characterization of a thermotropic nematic liquid crystalline dendrimeric polymer*, *Macromolecules*, (1992), **25**, 3843-3850.
- [19] Larken E. Euliss, Julie A. DuPont, Stephanie Gratton y Joseph DeSimone, *Imparting size, shape, and composition control of materials for nanomedicine*, *Chem. Soc. Rev.*, (2006), **35**, 1095-1104.
- [20] Rafael Alcalá, Raquel Giménez, Luis Oriol, Milagros Piñol, José Luis Serrano, Belén Villacampa y Ana I. Viñuales, *Synthesis, Characterization, and Induction of Stable Anisotropy in Liquid Crystalline Photo-addressable PPI Dendrimers*, *Chem Mater*, (2007), **19**, 235-246.
- [21] Rainer E. Martin, Francois Diederich, *Linear Monodisperse  $\pi$ -Conjugated Oligomer: Model Compounds for Polymer and More*, *Angewandte Chemie International Edition*, (1999), **38**, 1350-1377.
- [22] Jean-Luc Brédas, David Beljonne, Veaceslav Coropceanu y Jérôme Cornil, *Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture*, *Chemical reviews*, (2004), **104**, 4971-5003.
- [23] Freek J. M. Hoeben, Pascal Jonkheijm, E. W. Meijer y Albertus P. H. J. Schenning, *About Supramolecular Assemblies of  $\pi$ -Conjugated Systems*, *Chem. Re.*, (2005), **104**, 1491-1546.
- [24] I. Fernández y G. Frenking, *Pi-Conjugation in Donor-Substituted cyanoethynylethene: an EDA study*, *Chem. Commun*, (2006), **48**, 5030-2.
- [25] Allinger Cava, De Jongh Johnson y Lebel Stevens, *Química Orgánica*, Editorial Reverté, España, (1984).
- [26] H. E. Bigelow y D. B. Robinson, *Azobenzene*, Wiley Online Library, 2003.
- [27] T. A. Geissman, *Principios de Química Orgánica*, Editorial Reverte, (1974), España.
- [28] Kagan, Jacques, *Organic Photochemistry; Principles and Applications*, Academic Press Inc., (1993), Estados Unidos de América.

- [29] G. Sudesh Kumar y D. C. Neckers, *Photochemistry of azobenzene-containing polymers*, Chem Rev., (1989), **89**, 1915-1925.
- [30] F. W. Schuilze, H. J. Petrick, H. K. Cammenga y H. Klinge, *Thermodynamic Properties of the Structural Analogues Benzo[c]cinnoline, Trans-azobenzene, and Cis-azobenzene*, Zeitschrift für Physikalische Chemie., **107**, 1–19.
- [31] Natansohn, A. Rochon, P., *Photoinduced Motions in Azobenzene-Based Amorphous Polymers: Possible Photonic Devices*, Adv. Mater., (1999), **11**, 1387.
- [32] G. Chigrinov, Vladimir, *Photoalignment of Liquid Crystalline Material: Physics and Applications*, Wiley & Sons, (2008), Inglaterra.
- [33] Alicante, Raquel, *Photoinduced Modification of the Nonlinear Optical Response in Liquid Crystalline Azopolymers*, Springer, (2013), España.
- [34] Rau, H. In y J.K. Rabek, *Photochemistry and Photophysics Vol. II*, CRC Press, EUA, (1990).
- [35] Sandhya K. Yesodha, Chennakattu K. Sadashiva Pillai, Naoto Tsutsumi, *Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review bases on azobenzene systems*, Progress in Polymer Science, (2004), **29**, 45-74.
- [36] Paul Holister, Cristina Román Vas y Tim Harper, *Dendrimers*, Científica, Technology White Papers (2003), **6**.
- [37] Joaquín C. a Mart Nez. Joaquín C. García Martínez, Enrique Díez Barra, Juli N. Rodríguez y Julián Rodríguez, *Dendrímeros p-conjugados: Síntesis y Propiedades Ópticas: Descripción de las síntesis y modulación de las propiedades ópticas de nuevos materiales dendriméricos*, EAE, 2012.
- [38] Buhleier, E. W., Wehner, W., *Cascade and Nonskid-Chain-like Syntheses of molecular Cavity Topologies*, Synthesis, (1978), **2**, 155-158.
- [39] Tomalia, D. A. Baker, H. Dewald, J. Hall, M. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder, J. Smith, P. A *New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules*. Polym. J. (1985), **17**, 117-132:
- [40] George Richard Newkome, Charles N. Moorefield y Fritz Vogtle, *Dendrimers and dendrones: concepts, syntheses, aplicaciones*, Wiley-VCH, (2001), USA.
- [41] Marco Fischer y Fritz Vogtle, *Dendrimers: From Design to Application - A Progress Report*, Angewandte Chemie International Edition, (1999), **38**, 884-905.
- [42] Graham M. Dykes, *Dendrimers: a review of their appeal and applications*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, (2001), **76**, 903-918.
- [43] Peter E. Froehling, *Dendrimers and dyes - a review*, Dyes and Pigments, (2001), **48**, 187-195.

- [44] Minglu Ma, Yiyun Cheng, Zhenhua Xu, Peng Xu, Haiou Qu, Yulie Fang, Tongwen Xu y Longping Wen, *Evaluation of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers as drug carriers of anti-bacterial drugs using sulfamethoxazole (SMZ) as a model drug*, (2007), **42**, 93-98.
- [45] B. Klajnert y M. Bryszewska, *Fluorescence studies on PAMAM dendrimers interactions with bovine serum albumin*, *Bioelectrochemistry*, (2002), **55**, 33-35.
- [46] Takashi Kato, *Self-assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures*, *Science AAAS*, (2002), **295**, 2414-2418.
- [47] Isabel M. Saez y John W. Goodby, *Supramolecular liquid crystal dendrimers based on the octasilsesquioxane core*, *Liquid Crystal*, (1999), **26**, 1101-1105.
- [48] Klaus Lorenz, Dirk Holter, Bernd Stuhn, Rolf Mulhaupt y Holger Frey, *A mesogen-functionized carbosilane dendrimer: A dendritic liquid crystalline polymer*, *Advanced Materials*, (1996), **8**, 414-416.
- [49] Dong-Lin Jiang y Takuzo Aida, *Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons*, *Nature*, (1997), **388**, 454-456.
- [50] Vogtel, F., Gestermann, S., Hesse, R., Schwierz, H., Windisch, B., *Prog. Polym. Sci.*, (2000), **25**, 987.
- [51] Dorthe Grebel-Koehler, Daojun Liu, Steve De Feyter, Volker Enkelmann, Tanja Weil, Christiaan Engels, Celeste Samyn, Klaus Mullen y Frans C. De Schryver, *Synthesis and Photomodulation of Rigid Polyphenylene Dendrimers with an Azobenzene Core*, *Macromolecules*, (2003), **36**, 578-590.
- [52] V. Pasechnik, Sergey, *Liquid Crystals: Viscous and Elastic Properties un Theory and Applications*, Willey VCH, (2009), Alemania
- [53] Rodolphe Deloncle y Anne-Marie Caminade, *Stimuli-responsive dendritic structures: The case of light-driven azobenzene-containing dendrimers and dendrons*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (2010), **11**, 25-45.
- [54] Kati Gharagozloo-Hubmann, Olga Kulikovska, Volker Borger, Henning Menzel y Joachim Stumpe, *Surface Relief Graftings in Azobenzene-Containing Polymers with Linear and Star-Branched Architectures: A Comparison*, *Macromol. Chem. Phys.*, (2009), **210**, 1809-1817.
- [55] Hiroyuki Sasabe, *Hyper-Structured Molecules I: Chemistry, Physics and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, (1999), Holanda.
- [56] K. Inoue, *Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers*, *Progress in polymer Science*, (2000), **25**, 453-571.

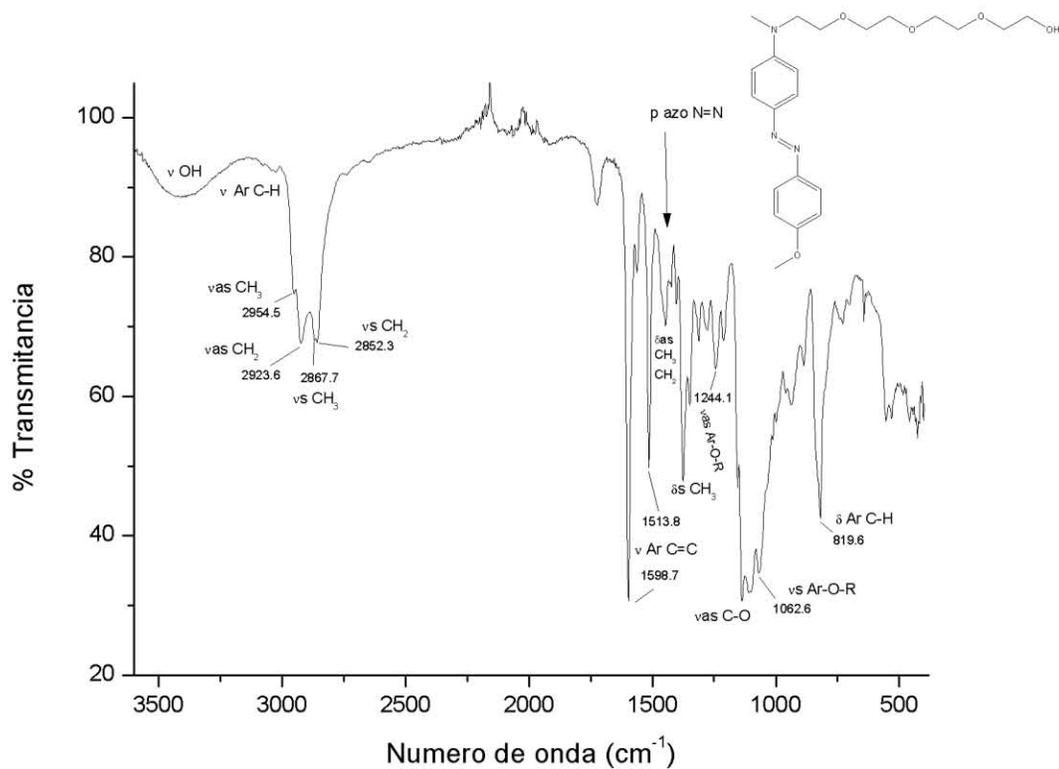
- [57] Ammathnadu S. Achalkumar, Uma S. Hiremath, D. S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad y Channabasaveshwar V. Yelamaggad, *Self-Assembly of K<sub>2</sub>Hekates-Tris(N-salicylideneaniline)s into Columnar Structures: Synthesis and Characterization*, J. Org. Chem., (2013), **78**, 527-544.
- [58] Matthias Lehmann, Michael Jahr y Jochen Gutmann, *Star-shaped oligobenzoates with a naphthalene chromophore as potential semiconducting liquid crystal materials*, J. Mater. Chem., (2008), **18**, 2995-3003.
- [59] Matthias Lehman, *Star-Shaped Mesogenes -Hekates: The most Basic Star Structures with Three Branches*, Top Curr. Chem., (2011), **318**, 193-223.
- [60] Carsten Tschierke, *Liquid Crystals: Material Design and Self-Assembly*, Springer, (2012), EUA.
- [61] Iuan-Yuan Wu, Jiann T. Lin, Yu-Tai Tao, E. Balasubramaniam, Yi Xhen Su y Chung-Wen Ko, *Diphenylthienylamine-Based Star-Shaped Molecules for Electroluminescence Applications*, Chem. Mater., (2001), **13**, 2626-2631.
- [62] Mukundan Thelakkat, *Star-Shaped, Dendrimeric and Polymeric Triarylamines as Photoconductores and Hole Transport Materials of Electro-Optical Applications*, Macromol. Mater. Eng., (2002), **287**, 442-461.
- [63] Matthias Lehmann, Raluca I. Gearba, Michel H. J. Koch y Dimitri A. Ivanov, *Semiflexible Star-Shaped Mesogens as Nonconventional Columnar Liquid Crystals*, Chem. Mater., (2004), **16**, 374-376.
- [64] Jung Eun Lee, Kyung Moon Jung, Min Ju Cho, Kyung Hwan Kim y Dong Hoon Choi, *Synthesis and Surface Relief Graftings of Three-Armed Star-Shaped Molecules Bearing 4-(N,N-Diphenyl)Amino-4'-Nitroazobenzene Chromophores*, Macromolecular Research, (2008), **16**, 434-440.
- [65] L. Amgiolini, T. Benelli, L. Giorgini, F. Paris, E. Salatelli, T. Zuccheri, *Synthesis by ATRP and Properties of Liquid Crystalline Three-Armed Star Polymers Containing Azobenzene Chromophores*, Int. J. Poly. Mater. (2007), **56**, 789-801.
- [66] Xinde Tang, Longcheng Gao, Nianfeng Han, Xinchu Fan, Qifeng Zhou, *Synthesis and Characterization of 4-Arm Star Side-Chain Liquid Crystalline Polymers Containing Azobenzene with Different terminal substituents via ATRP*, J. Poly. Sci., (2007), **45**, 3342-3348.
- [67] Dairen Lu, Yun Wang, Hu Wang y Ruke Bai, *Synthesis, characterization and self-assembly of ion-bonded amphiphilic A2B miktoarm star copolymers containing an azobenzene unit at the core*, European Poly. J., (2010), **46**, 1417-1424.
- [68] Bin Mu, Ruoping Shen y Peng Liu, *Photo-tunable multi-arm star azobenzene side-chain polymer with hyperbranched polyether core*, Synthetic Metals, (2008), **158**, 732-738.
- [69] A. M. Donald, A. H. Windle y S. Hanna, *Liquid Crystals Polymers*, Cambridge University Press, (2006), RU.

- [70] Birendra Bahadur, *Liquid Crystals: Application and uses*, World Scientific, (1992), Canadá.
- [71] Shahinpoor, Mohsen, *Artificial Muscles: Application on Advanced Polymeric Nanocomposites*, Taylor and Frnaxis, (2007), Estados Unidos de América
- [72] Raluca I. Gearba, *Tailoring the mesomorphic structure and crystalline morphology via molecular architecture and specific interactions: from small molecules to long chains*, ULB, (2005). Bélgica.
- [73] A. S. Angeloni, D. Caretti, M. Laus, E. Chiellini y G. Galli, *Mesomorphic polyacrylates containing isomeric methyl-substituted azobenzene mesogens*, *J. Poly. Sci.*, (1991), **29**, 1865-1873.
- [74] Ernesto Rivera, Michel Belletete, Almeria Natansohn y Gilles Durocher, *Synthesis, characterization, and optical properties of a novle azo-dye bearing an oligo(ethyleneglycol) methyl ether side chain in solution an in solid state*, *Can. J. Chem.*, (2003), **81**, 1076-1082.

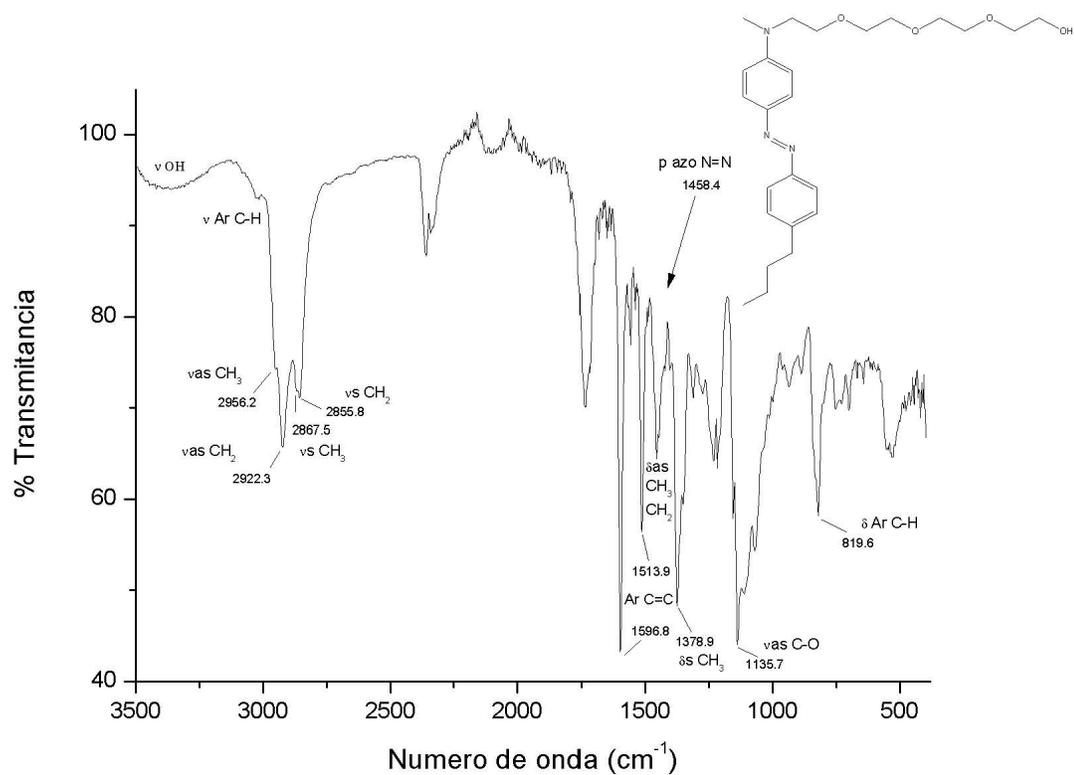
# Anexos

8

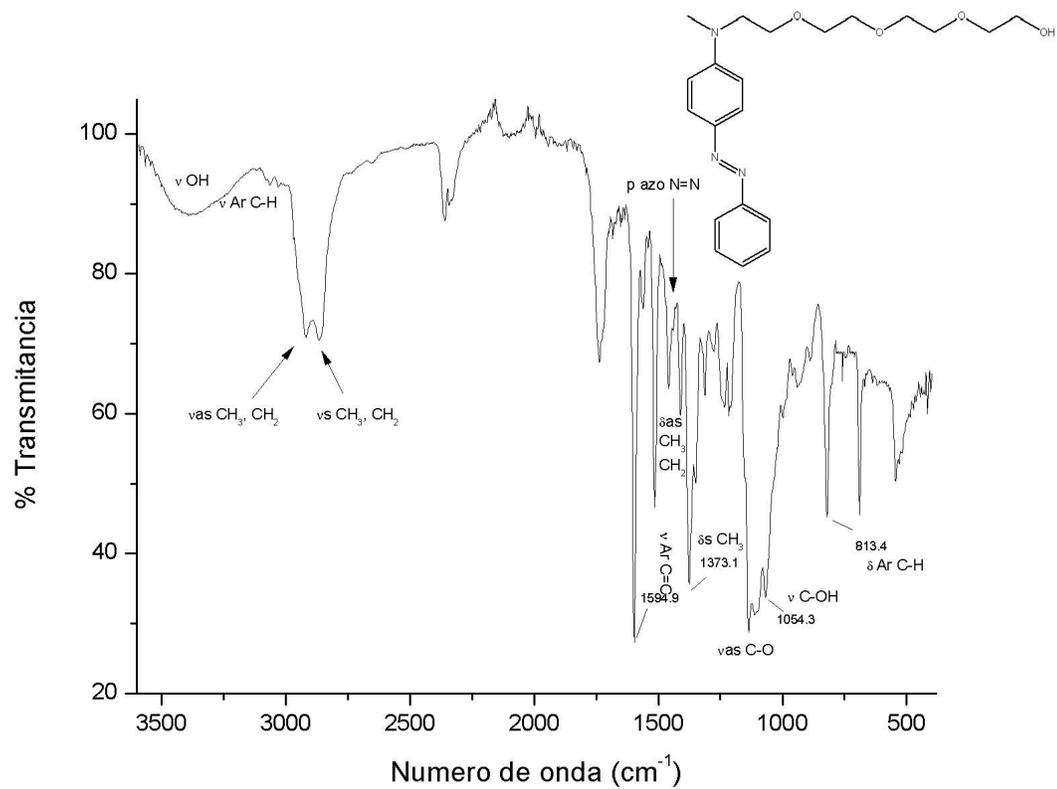
# Espectro de IR TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>



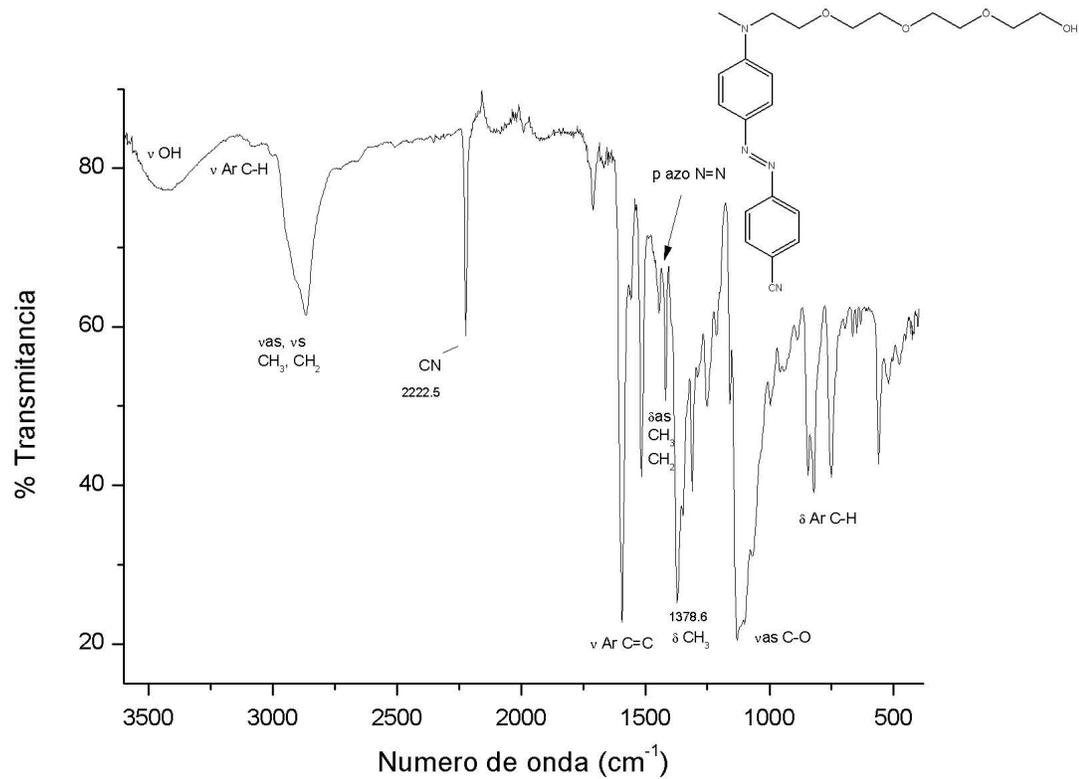
# Espectro IR TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



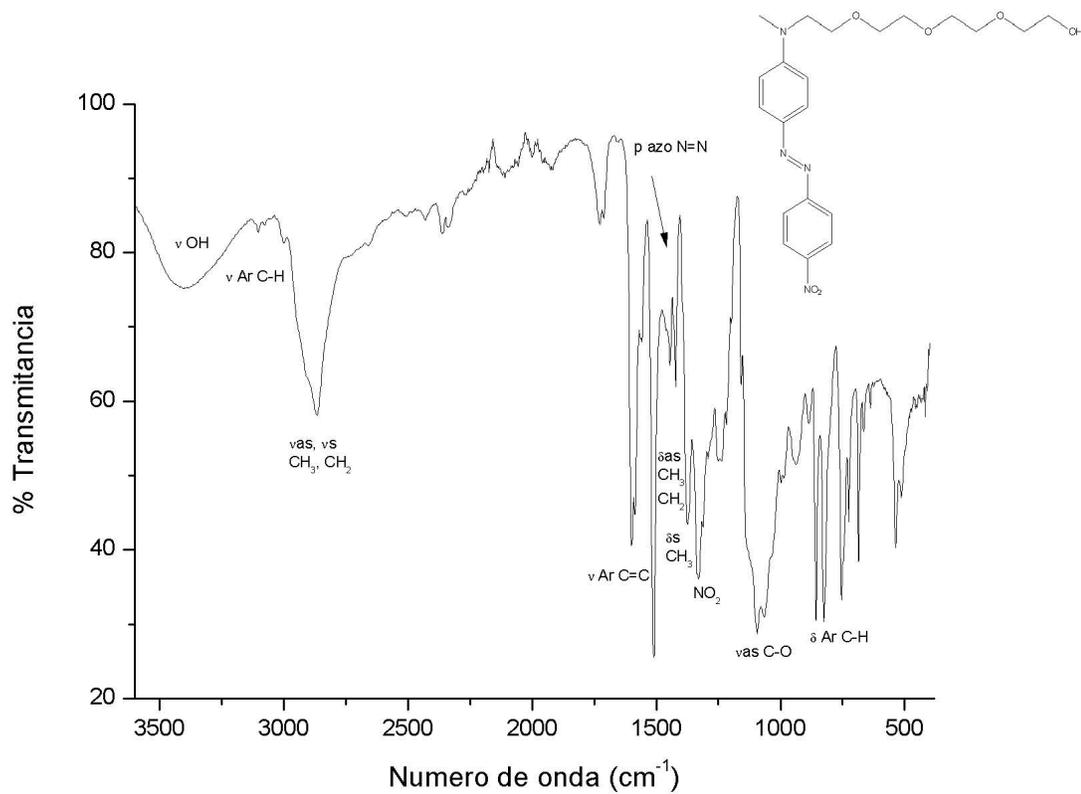
# Espectro IR TEG-Azo-H



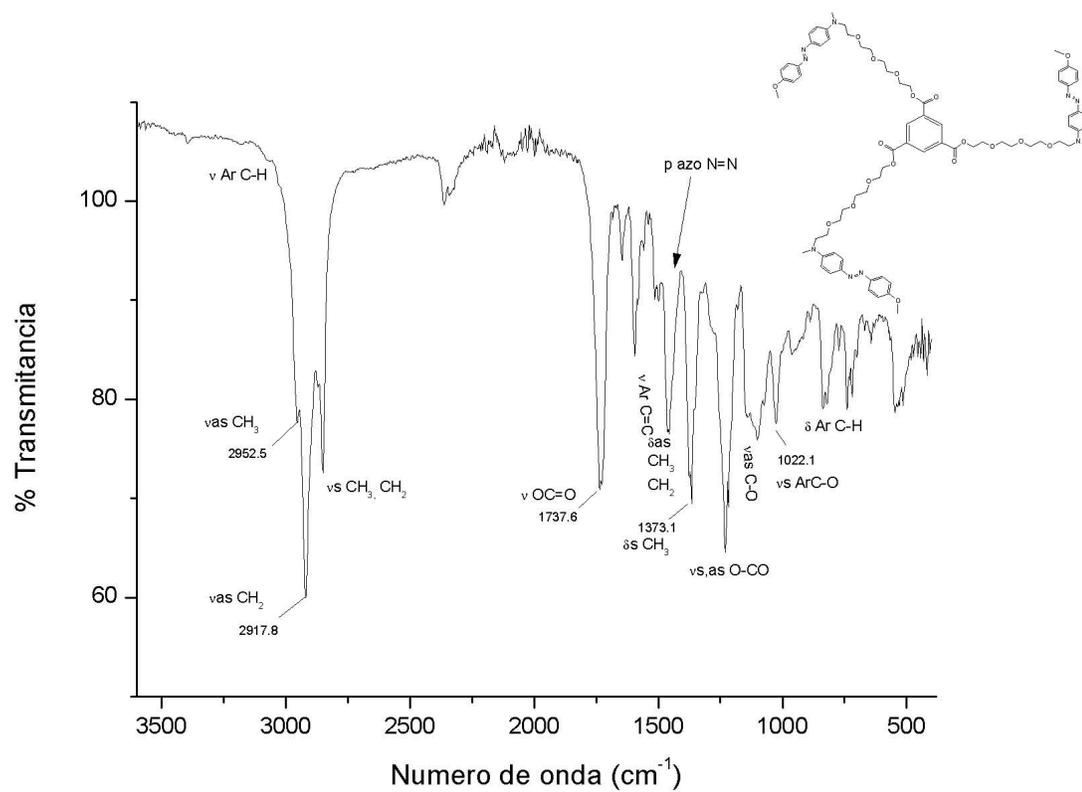
# Espectro IR TEG-Azo-CN



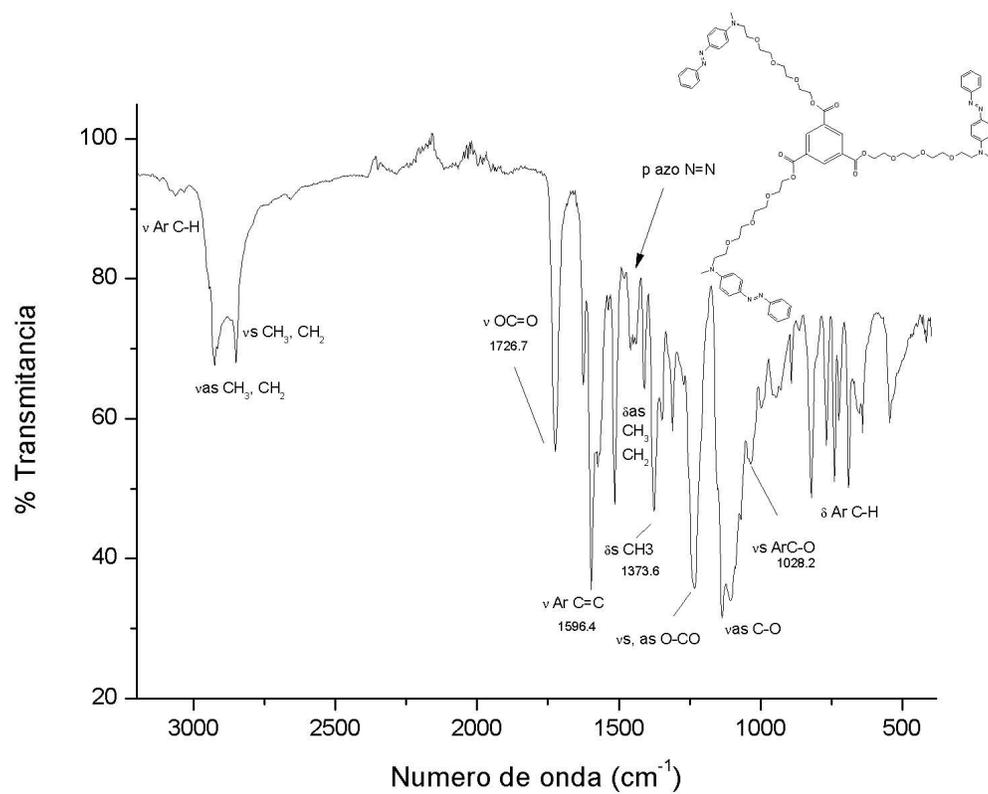
# Espectro IR TEG-Azo-NO<sub>2</sub>



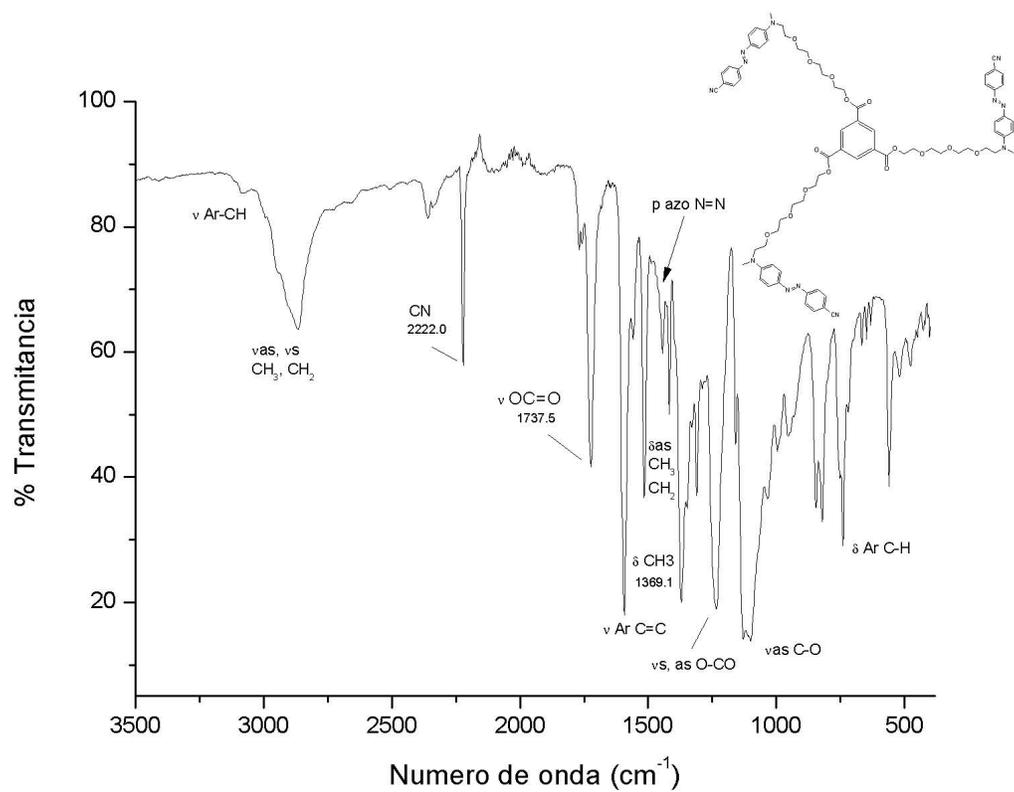
### Espectro IR N-TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>



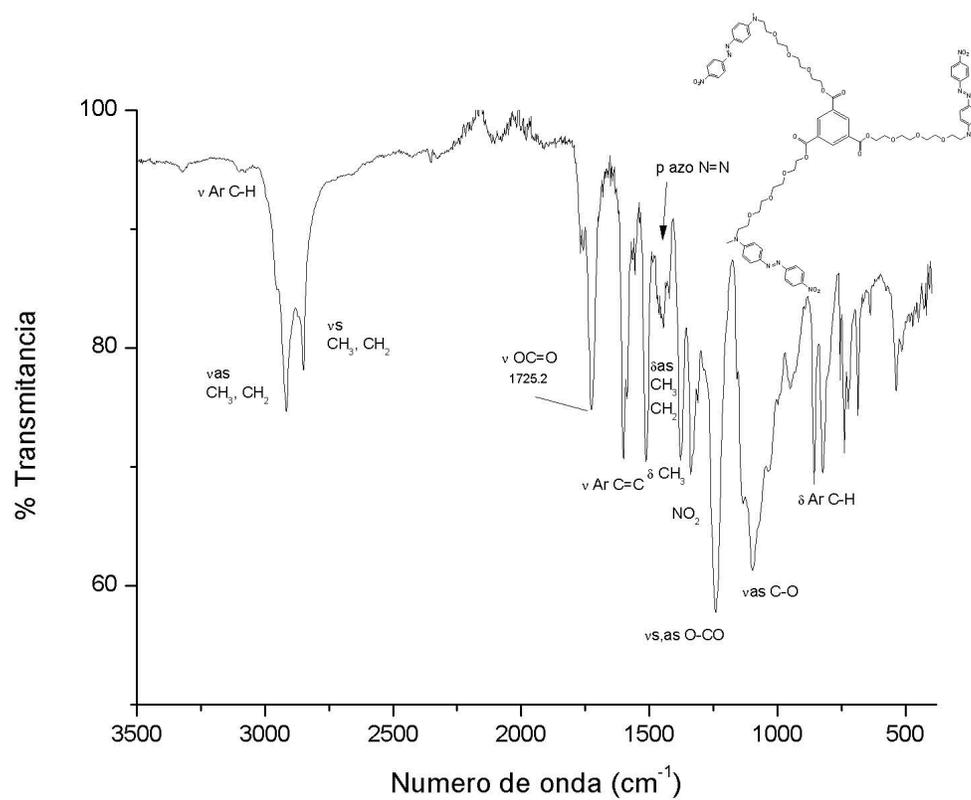
# Espectro IR N-TEG-Azo-H



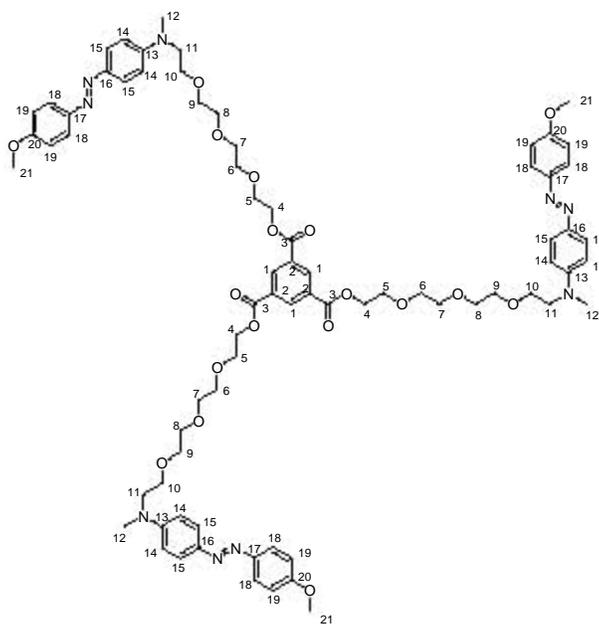
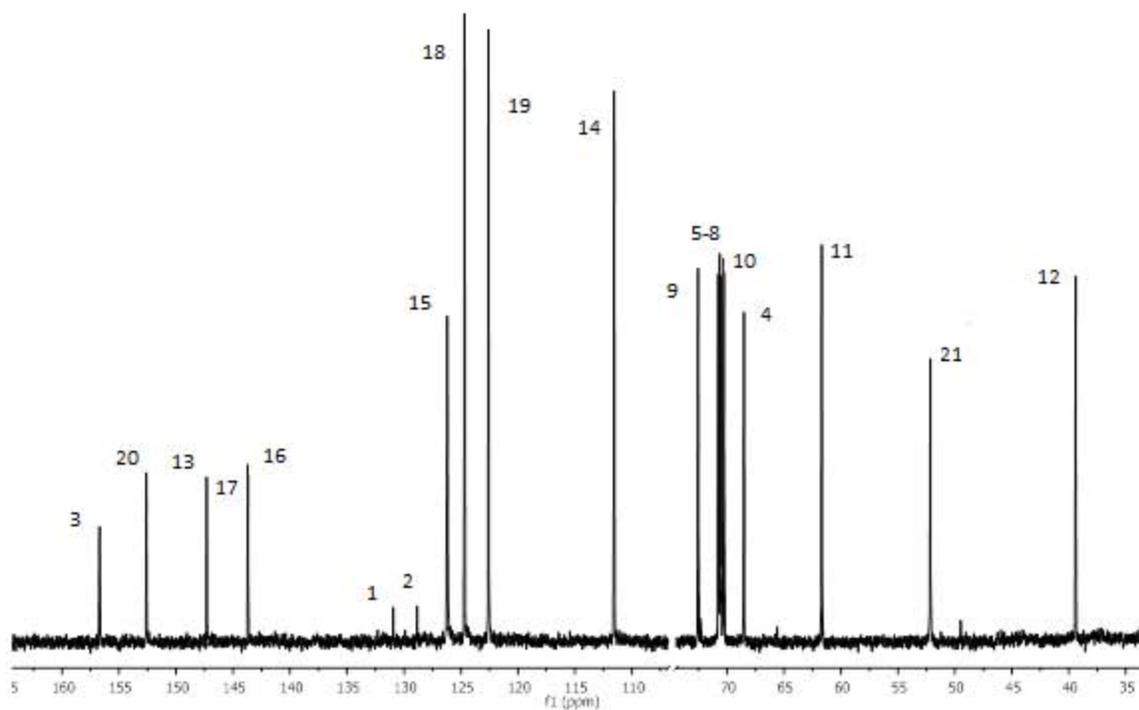
# Espectro IR N-TEG-Azo-CN



# Espectro IR N-TEG-Azo-NO<sub>2</sub>



Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , N-TEG-Azo-OCH $_3$



## Resumen espectroscópico

*TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>* (**6a**). Rendimiento 2.5 %. FTIR:  $\nu = 3423, 3030, 2954, 2923, 2867, 2852, 1598, 1513, 1448, 1373, 1244, 1141, 1102, 1062, 819 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.82$  (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H<sup>18</sup>),  $7.81$  (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H, H<sup>15</sup>),  $6.97$  (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H<sup>19</sup>),  $6.75$  (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, H<sup>14</sup>),  $3.85$  (s, 3H, H<sup>21</sup>),  $3.75$ - $3.55$  (m, 16H, H<sup>4</sup>-H<sup>11</sup>),  $3.07$  (s, 3H, H<sup>12</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 160.5$  (1C, C<sup>13</sup>),  $160.2$  (1C, C<sup>20</sup>),  $134.9$  (1C, C<sup>16</sup>),  $129.2$  (1C, C<sup>17</sup>),  $129.0$  (2C, C<sup>15</sup>),  $124.9$  (2C, C<sup>18</sup>),  $122.2$  (2C, C<sup>19</sup>),  $111.4$  (2C, C<sup>14</sup>),  $70.6$  (3C, C<sup>6-8</sup>),  $69.7$  (1C, C<sup>9</sup>),  $68.6$  (1C, C<sup>5</sup>),  $67.5$  (1C, C<sup>10</sup>),  $65.6$  (1C, C<sup>4</sup>),  $55.9$  (1C, C<sup>11</sup>),  $52.2$  (1C, C<sup>21</sup>),  $39.2$  (1C, C<sup>12</sup>) ppm.

*TEG-Azo-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>* (**6b**). Rendimiento 1.25 %. FTIR:  $\nu = 3367, 3027, 2956, 2922, 2867, 2855, 1596, 1513, 1458, 1378, 1135, 1109, 819 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.93$  (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H<sup>18</sup>),  $7.84$  (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, H<sup>15</sup>),  $7.36$  (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H<sup>19</sup>),  $6.86$  (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H, H<sup>14</sup>),  $3.85$ - $3.65$  (m, 16H, H<sup>4</sup>-H<sup>11</sup>),  $3.19$  (s, 3H, H<sup>12</sup>),  $2.75$  (t, 2H, H<sup>21</sup>),  $1.72$  (q, 2H, H<sup>22</sup>),  $1.46$  (s, 2H, H<sup>23</sup>),  $1.02$  (t, 3H, H<sup>24</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 151.4$  (1C, C<sup>13</sup>),  $151.2$  (1C, C<sup>17</sup>),  $144.6$  (1C, C<sup>20</sup>),  $143.7$  (1C, C<sup>16</sup>),  $128.9$  (2C, C<sup>19</sup>),  $124.8$  (2C, C<sup>18</sup>),  $122.1$  (2C, C<sup>15</sup>),  $111.4$  (2C, C<sup>14</sup>),  $72.4$  (1C, C<sup>9</sup>),  $70.6$  (2C, C<sup>7-8</sup>),  $70.3$  (1C, C<sup>6</sup>),  $68.5$  (2C, C<sup>10,5</sup>),  $61.7$  (1C, C<sup>4</sup>),  $52.2$  (1C, C<sup>11</sup>),  $39.0$  (1C, C<sup>12</sup>),  $35.4$  (1C, C<sup>21</sup>),  $33.4$  (1C, C<sup>22</sup>),  $22.3$  (1C, C<sup>23</sup>),  $13.9$  (1C, C<sup>24</sup>) ppm.

*TEG-Azo-H* (**6c**). Rendimiento 20.0 %. FTIR:  $\nu = 3389, 3065, 2920, 2859, 1594, 1514, 1457, 1373, 1137, 1111, 1054, 813 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.81$  (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H<sup>18</sup>),  $7.78$  (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H<sup>15</sup>),  $7.42$  (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H<sup>19</sup>),  $7.32$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H, H<sup>20</sup>),  $6.73$  (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, H<sup>14</sup>),  $3.70$ - $3.50$  (m, 16H, H<sup>4</sup>-H<sup>11</sup>),  $3.06$  (s, 3H, H<sup>12</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 161.3$  (1C, C<sup>13</sup>),  $152.7$  (1C, C<sup>17</sup>),  $147.0$  (1C, C<sup>16</sup>),  $130.5$  (1C, C<sup>20</sup>),  $129.1$  (2C, C<sup>19</sup>),  $124.8$  (2C, C<sup>15</sup>),  $122.6$  (2C, C<sup>18</sup>),  $114.9$  (2C, C<sup>14</sup>),  $72.6$  (1C, C<sup>9</sup>),  $70.8$  (1C, C<sup>7</sup>),  $70.6$  (1C, C<sup>8</sup>),  $70.5$  (1C, C<sup>6</sup>),  $70.3$  (1C, C<sup>5</sup>),  $69.6$  (1C, C<sup>10</sup>),  $67.6$  (1C, C<sup>4</sup>),  $61.6$  (1C, C<sup>11</sup>),  $42.8$  (1C, C<sup>12</sup>) ppm.

*TEG-Azo-CN* (**6d**). Rendimiento 32.5 %. FTIR:  $\nu = 3437, 3080, 2867, 2222, 1593, 1513, 1443, 1378, 1133, 1098, 822 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.86$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H<sup>18</sup>),  $7.85$  (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, H<sup>15</sup>),  $7.71$  (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H<sup>19</sup>),  $6.76$  (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H, H<sup>14</sup>),  $3.75$ - $3.55$  (m, 16H, H<sup>4</sup>-H<sup>11</sup>),  $3.12$  (s, 3H, H<sup>12</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 155.5$  (1C, C<sup>17</sup>),  $152.4$  (1C, C<sup>13</sup>),  $143.6$  (1C, C<sup>16</sup>),  $133.1$  (2C, C<sup>19</sup>),  $125.9$  (2C, C<sup>18</sup>),  $122.7$  (2C, C<sup>15</sup>),  $119.0$  (1C, C<sup>20</sup>),  $111.8$  (1C, C<sup>21</sup>),  $111.5$  (2C, C<sup>14</sup>),  $72.5$  (1C, C<sup>9</sup>),  $70.8$  (1C, C<sup>7</sup>),  $70.7$  (1C, C<sup>8</sup>),  $70.6$  (1C, C<sup>6</sup>),  $70.3$  (1C, C<sup>5</sup>),  $68.6$  (1C, C<sup>10</sup>),  $61.7$  (1C, C<sup>4</sup>),  $52.2$  (1C, C<sup>11</sup>),  $39.4$  (1C, C<sup>12</sup>) ppm.

*TEG-Azo-NO<sub>2</sub>* (**6e**). Rendimiento 42.9 %. FTIR:  $\nu = 3397, 3095, 2867, 1597, 1505, 1444, 1378, 1330, 1093, 1054, 861, 818 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.30$  (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H<sup>19</sup>),  $7.90$  (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, H<sup>18</sup>),  $7.88$  (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H<sup>15</sup>),  $6.79$  (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H, H<sup>14</sup>),  $3.75$ - $3.55$  (m, 16H, H<sup>4</sup>-H<sup>11</sup>),  $3.14$  (s, 3H, H<sup>12</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 152.5$  (1C, C<sup>17</sup>),  $143.6$  (1C, C<sup>13</sup>),  $130.9$  (1C, C<sup>20</sup>),  $128.8$  (1C, C<sup>16</sup>),  $126.1$  (2C, C<sup>15</sup>),  $124.6$  (2C, C<sup>19</sup>),  $122.5$  (2C, C<sup>18</sup>),  $111.5$  (2C, C<sup>14</sup>),  $72.4$  (1C, C<sup>9</sup>),  $70.7$  (2C, C<sup>8-7</sup>),  $70.6$  (1C, C<sup>6</sup>),  $70.2$  (1C, C<sup>5</sup>),  $68.5$  (1C, C<sup>10</sup>),  $61.6$  (1C, C<sup>4</sup>),  $52.1$  (1C, C<sup>11</sup>),  $39.3$  (1C, C<sup>12</sup>) ppm.

*N-TEG-Azo-OCH<sub>3</sub>* (**7a**). Rendimiento 10.7 %. FTIR:  $\nu = 3073, 2952, 2917, 2850, 1737, 1597, 1513, 1452, 1373, 1225, 1133, 1098, 1022, 844, 813, 712 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.83$  (s, 3H, H<sup>1</sup>),  $7.80$

(d,  $J = 8.9$  Hz, 6H, H<sup>18</sup>), 7.79 (d,  $J = 9.1$  Hz, 6H, H<sup>15</sup>), 6.96 (d,  $J = 9.1$  Hz, 6H, H<sup>19</sup>), 6.72 (d,  $J = 9.8$  Hz, 6H, H<sup>14</sup>), 3.85 (s, 9H, H<sup>21</sup>), 3.81 (t, 6H, H<sup>4</sup>), 3.70-3.50 (m, 42H, H<sup>5</sup>-H<sup>11</sup>), 3.05 (s, 9H, H<sup>12</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 157.0$  (3C, C<sup>3</sup>), 152.5 (3C, C<sup>20</sup>), 147.5 (6C, C<sup>13,17</sup>), 144.0 (3C, C<sup>16</sup>), 131.0 (3C, C<sup>1</sup>), 129.0 (3C, C<sup>2</sup>), 126.5 (6C, C<sup>15</sup>), 124.5 (6C, C<sup>18</sup>), 122.5 (6C, C<sup>19</sup>), 112.0 (6C, C<sup>14</sup>), 72.5 (3C, C<sup>9</sup>), 70.5 (12C, C<sup>5-8</sup>), 70.0 (3C, C<sup>10</sup>), 68.0 (3C, C<sup>4</sup>), 62.0 (3C, C<sup>11</sup>), 52.0 (3C, C<sup>21</sup>), 39.0 (1C, C<sup>12</sup>) ppm.

*N*-TEG-Azo-*H* (**7c**). Rendimiento 18.2 %. FTIR:  $\nu = 3061, 2931, 2850, 1726, 1596, 1504, 1450, 1373, 1235, 1134, 1101, 813, 733$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.85$  (s, 3H, H<sup>1</sup>), 7.85 (d,  $J = 9.1$  Hz, 6H, H<sup>18</sup>), 7.81 (d,  $J = 8.2$  Hz, 6H, H<sup>15</sup>), 7.46 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H, H<sup>19</sup>), 7.36 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, H<sup>20</sup>), 6.74 (d,  $J = 9.2$  Hz, 6H, H<sup>14</sup>), 4.49 (t, 6H, H<sup>4</sup>), 3.81 (t, 6H, H<sup>5</sup>), 3.70-3.50 (m, 36H, H<sup>6</sup>-H<sup>11</sup>), 3.07 (s, 9H, H<sup>12</sup>) ppm.

*N*-TEG-Azo-CN (**7d**). Rendimiento 20.9 %. FTIR:  $\nu = 3082, 2862, 2222, 1737, 1593, 1512, 1440, 1369, 1220, 1135, 1092, 838, 812, 736$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.83$  (s, 3H, H<sup>1</sup>), 7.86 (d,  $J = 8.8$  Hz, 6H, H<sup>18</sup>), 7.84 (d,  $J = 9.2$  Hz, 6H, H<sup>15</sup>), 7.72 (d,  $J = 8.5$  Hz, 6H, H<sup>19</sup>), 6.74 (d,  $J = 9.3$  Hz, 6H, H<sup>14</sup>), 4.49 (t, 6H, H<sup>4</sup>), 3.81 (t, 6H, H<sup>5</sup>), 3.70-3.50 (m, 36H, H<sup>6</sup>-H<sup>11</sup>), 3.10 (s, 9H, H<sup>12</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 168.8$  (3C, C<sup>3</sup>), 156.7 (3C, C<sup>17</sup>), 152.3 (3C, C<sup>13</sup>), 143.6 (3C, C<sup>16</sup>), 134.7 (3C, C<sup>1</sup>), 133.0 (6C, C<sup>19</sup>), 131.1 (3C, C<sup>2</sup>), 125.8 (6C, C<sup>18</sup>), 122.6 (6C, C<sup>15</sup>), 118.9 (3C, C<sup>20</sup>), 111.8 (3C, C<sup>21</sup>), 111.4 (6C, C<sup>14</sup>), 70.8 (3C, C<sup>9</sup>), 70.7 (6C, C<sup>7-8</sup>), 70.6 (3C, C<sup>6</sup>), 68.9 (3C, C<sup>5</sup>), 68.5 (3C, C<sup>10</sup>), 64.6 (3C, C<sup>4</sup>), 52.2 (3C, C<sup>11</sup>), 39.2 (3C, C<sup>12</sup>) ppm.

*N*-TEG-Azo-NO<sub>2</sub> (**7e**). Rendimiento 27.8 %. FTIR:  $\nu = 3091, 2917, 2845, 1729, 1601, 1508, 1445, 1376, 1334, 1246, 1131, 1101, 855, 816, 736$  cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.75$  (s, 3H, H<sup>1</sup>), 8.23 (d,  $J = 9.0$  Hz, 6H, H<sup>19</sup>), 7.83 (d,  $J = 9.1$  Hz, 6H, H<sup>18</sup>), 7.81 (d,  $J = 10.2$  Hz, 6H, H<sup>15</sup>), 6.69 (d,  $J = 9.2$  Hz, 6H, H<sup>14</sup>), 4.42 (t, 6H, H<sup>4</sup>), 3.75 (t, 6H, H<sup>5</sup>), 3.70-3.50 (m, 36H, H<sup>6</sup>-H<sup>11</sup>), 3.05 (s, 9H, H<sup>12</sup>) ppm. <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 164.8$  (3C, C<sup>3</sup>), 156.6 (3C, C<sup>17</sup>), 152.6 (3C, C<sup>13</sup>), 147.3 (3C, C<sup>20</sup>), 143.6 (3C, C<sup>16</sup>), 134.7 (3C, C<sup>1</sup>), 131.2 (3C, C<sup>2</sup>), 126.1 (6C, C<sup>15</sup>), 124.6 (6C, C<sup>19</sup>), 122.5 (6C, C<sup>18</sup>), 111.5 (6C, C<sup>14</sup>), 70.8 (3C, C<sup>8</sup>), 70.7 (3C, C<sup>7</sup>), 70.6 (3C, C<sup>6</sup>), 68.9 (3C, C<sup>9</sup>), 68.5 (3C, C<sup>5</sup>), 68.0 (3C, C<sup>10</sup>), 64.6 (3C, C<sup>4</sup>), 52.2 (3C, C<sup>11</sup>), 39.6 (3C, C<sup>12</sup>) ppm.