



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

“Síntesis de tres series de poliésteres de cadena lateral funcionalizados con grupos (alquiloifenil) azobenceno y estudio de sus propiedades de cristal líquido”

Presentada por:

I.Q.I. Marco Antonio de Jesús Téllez

Para obtener el grado de:
Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores

Dra. Leticia Larios López
Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

Saltillo, Coah.

Diciembre de 2011

Dedicatoria

A mis padres y hermanos... pues gracias a ustedes es que esto ha sido posible.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo otorgado a través del proyecto 061773-R y beca 234127.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por facilitar el uso de sus instalaciones y equipos.

A la Universidad de Montreal por las facilidades otorgadas para poder realizar la caracterización de XRD de los azopoliésteres en sus instalaciones; a la Dra. Géraldine Bazuin y su grupo de trabajo por su valiosa ayuda durante el periodo de mi estancia.

A mis sinodales, Dra. Graciela Arias, Dra. Ivanna Moggio y Dr. Luis E. Elizalde por el tiempo dedicado a la revisión y aportaciones hechas a este trabajo.

A mis asesores Dra. Leticia Larios y Dr. Dámaso Navarro por compartir conmigo sus conocimientos, por brindarme su confianza y apoyo incondicional en todo momento.

Al Dr. Román Torres y la M. C. Rosa J. Rodríguez por sus enseñanzas y apoyo durante la realización de este trabajo.

Al personal que colaboro en la caracterización de los azopoliésteres: Lic. Guadalupe Méndez, Lic. Josefina Zamora, Lic. Jorge F. Espinoza, M. C. Hortensia Maldonado, M. C. Karla G. Gutiérrez, M. C. Guadalupe Téllez.

A todos y cada uno de mis amigos... gracias!

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de tres series de poliésteres funcionalizados con grupos laterales (4-n-alkiloxifenil) azobenceno así como el estudio de sus propiedades de cristal líquido como función de las variaciones en su estructura química. En la serie 1, la longitud del espaciador flexible de la cadena poliéster se mantuvo constante (6 metilenos) y se varió la longitud de la cadena flexible terminal del grupo (4-n-alkiloxifenil) azobenceno ($n = 6, 10$ y 14). En la serie 2 se utilizó un espaciador rígido (fenileno) o flexible (6, 8 y 10 carbonos) en la cadena poliéster principal y un grupo 4-deciloalquilfenil azobenceno con un sustituyente metoxi (OCH_3) en la posición *orto* a la cadena terminal. Por último, la serie 3 fue similar a la serie 2 pero en lugar del metoxi se utilizó un grupo ciano (CN). Todos los azopoliésteres se obtuvieron mediante reacciones de policondensación en el estado fundido, entre los monómeros dioles derivados del azobenceno y cloruros de ácido de diferente tipo o longitud de cadena. La estructura química de los polímeros y de sus precursores fue confirmada por resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN); y en algunos casos por ^{13}C RMN y/o espectroscopía de infrarrojo. El análisis por cromatografía de permeación en gel reveló que los polímeros se obtuvieron con pesos moleculares promedio relativamente bajos ($M_n \cong 5900$) y distribuciones de peso molecular estrechas. El análisis termogravimétrico de los azopoliésteres indicó que presentan alta estabilidad térmica ($\cong 300^\circ\text{C}$) y mediante calorimetría de barrido diferencial se registraron varias transiciones térmicas durante los procesos de calentamiento y de enfriamiento; fenómeno que fue asociado a la presencia de fases líquido cristalinas. Este análisis mostró que la temperatura de las transiciones disminuye con el incremento en la longitud de la cadena oxialquímica terminal del derivado azobenceno, así como por la presencia de grupos de tipo OCH_3 o CN . El carácter mesomórfico de los azopoliésteres fue corroborado por microscopía óptica de luz polarizada, en donde se observaron texturas de *Schlieren*, de abanico cónico focal, *bâtonnets*, homeotrópicas o de huella digital (*finger print*), las cuales son típicas de fases líquido cristalinas de tipo esméctico de orden estructural variable. El análisis por difracción de rayos X a diferentes temperaturas permitió determinar los parámetros morfológicos correspondientes al orden esméctico lamelar. Finalmente, estos resultados mostraron claramente que los azopoliésteres sintetizados en este trabajo son polímeros líquido cristalinos que exhiben arreglos esmécticos en monocapa, bicapa e interdigitados, para los cuales se propusieron modelos moleculares.

Índice

Resumen	i
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes.....	3
2.1 ¿Qué son los cristales líquidos?	3
2.2 Fases que presentan los cristales líquidos.....	5
2.3 Cristales líquidos termotrópicos	6
2.3.1. Cristales líquidos discóticos	6
2.3.2 Cristales líquidos calamíticos	6
2.4 Cristales líquidos liotrópicos	7
2.5 Los cristales líquidos y la relación con su estructura molecular.....	8
2.6 Polímeros líquido cristalinos	10
2.6.1 Cristales líquidos poliméricos de cadena principal (CLPCP).....	11
2.6.2 Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral (CLPCL).....	11
2.7 Obtención de cristales líquidos poliméricos de tipo azopoliéster.....	12
2.7.1 Síntesis de poliésteres	12
2.7.2 El azobenceno y su fotoisomerización	13
2.7.3 Dicroísmo y birrefringencia.....	15
2.7.4 Síntesis de azopoliésteres de cadena lateral.....	16
2.8 Azopoliésteres de cadena lateral y trabajos relacionados	17
2.9 Técnicas de caracterización termotrópica empleadas en cristales líquidos	22
2.9.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	22
2.9.2 Microscopía óptica de luz polarizada (POM).....	23
2.9.3 Difracción de rayos X.....	24
Justificación del trabajo de tesis	25

Hipótesis	26
Objetivo General	26
Capítulo 3. Desarrollo experimental	27
3.1 Materiales.....	27
3.1.1 Reactivos.....	27
3.1.2 Disolventes	28
3.2 Procedimientos de síntesis	28
3.2.1 Descripción de la síntesis de los precursores.....	30
3.2.1.1 Síntesis del 4-bromo-4'-hidroxi-azobenceno (I)	30
3.2.1.2 Síntesis del 3-(4-((4-bromofenil)diazenil)fenoxi)-1,2-pronanediol) (II)...	31
3.2.1.3 Compuestos 1-bromo-3-Z-4-n-alquinoxibenceno	32
3.2.1.4 Síntesis de los ácidos aril-borónicos VIII-XII.....	34
3.2.1.5 Obtención de los dioles funcionalizados con los grupos mesógenos	37
3.2.2 Descripción de la síntesis de los azopoliésteres	40
3.2.2.1 Síntesis de los azopoliésteres de la serie 1 (sin grupo lateral).....	40
3.2.2.2 Síntesis de los azopoliésteres de la serie 2 (con grupo lateral OCH ₃).....	42
3.2.2.3 Síntesis de los azopoliésteres de la serie 3 (con grupo lateral CN)	43
3.3 Técnicas de caracterización y equipos de análisis	45
3.3.1 Caracterización de la estructura química	45
3.3.1.1 Resonancia magnética nuclear (¹ H RMN y ¹³ C RMN)	45
3.3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	45
3.3.1.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	45
3.3.2 Estabilidad térmica y caracterización termotrópica	46
3.3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	46
3.3.2.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	46

3.3.2.3 Microscopía óptica de luz polarizada (POM).....	46
3.3.2.4 Difracción de rayos X (XRD).....	47
Capítulo 4. Presentación y discusión de resultados	48
4.1 Síntesis y caracterización de los azopoliésteres y sus precursores	48
4.1.1 Dioles funcionalizados (monómeros) y sus precursores	48
4.1.2 Síntesis de las series de azopoliésteres liquido cristalinos de cadena lateral	58
4.1.2.1 Azopoliésteres con mesógenos sin sustituyente lateral (serie 1).....	58
4.1.2.2 Azopoliésteres con mesógenos con grupo lateral OCH ₃ (serie 2)	63
4.1.2.3 Azopoliésteres con mesógenos con grupo lateral CN (serie 3).....	67
4.2 Determinación de los pesos moleculares	71
4.3 Estabilidad térmica de los azopoliésteres de cadena lateral	72
4.4 Caracterización termotrópica.....	73
4.4.1 Análisis termotrópico de los azopoliésteres sin grupo lateral (serie 1)	73
4.4.2 Análisis termotrópico de los azopoliésteres con grupo lateral OCH ₃ (serie 2) ...	81
4.4.3 Análisis termotrópico de los azopoliésteres con grupo lateral CN (serie 3).....	91
Capítulo 5. Conclusiones	103
Referencias bibliográficas	105
Trabajo a futuro	108
Anexo 1. Estructuras químicas	109
Anexo 2. Simbología y abreviaturas	112
Anexo 3. Comportamiento termotrópico de los monómeros dioles	113
Anexo 4. Transiciones térmicas de los azopoliésteres	117
Glosario	119
Lista de figuras	122
Lista de tablas	127

Capítulo 1. Introducción

Los cristales líquidos se descubrieron a finales del siglo XIX, sin embargo el auge en su desarrollo se vino dando hasta finales del siglo XX cuando se les encontraron diversas aplicaciones opto-electrónicas, particularmente como materiales activos en dispositivos de despliegue visual, como es el caso de las pantallas planas de televisores, computadoras, celulares, calculadoras de bolsillo, entre otros.¹

Los materiales líquido cristalinos tienen la capacidad de presentar estados físicos o mesofases que fluyen como un líquido y al mismo tiempo poseen el orden molecular de un sólido cristalino. Tal capacidad de auto-organización molecular puede presentarse en moléculas pequeñas así como en polímeros. Estos últimos son particularmente interesantes debido a que combinan las propiedades físicas propias de los polímeros, como son la capacidad de formar películas y fibras, con las de los cristales líquidos, los cuales de forma espontánea adoptan cierto orden molecular.²

Las fases líquido cristalinas desarrolladas en sistemas poliméricos dependen principalmente de su estructura química, como son el tipo de cadena principal, la flexibilidad o rigidez de la molécula, el grupo mesógeno involucrado, el grupo terminal, etc.,³ por lo que en la literatura es posible encontrar una amplia variedad de estudios acerca de la influencia de estas variables sobre las propiedades de estos materiales.

Un tipo de polímero líquido cristalino que desde hace algunos años ha sido objeto de estudio es aquel que contiene dentro de su estructura grupos azobenceno, los cuales pueden fotoisomerizarse *trans-cis-trans* cuando se irradian con luz polarizada linealmente. En este proceso, las unidades azobenceno se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción).⁴ Ambas propiedades, fotoisomerización y mesomorfismo, en los azopolímeros dependen de los grupos sustituyentes en la unidad azobenceno.

El uso de polímeros tipo acrílico favorecen el mesomorfismo cuando se funcionalizan con derivados del azobenceno, sin embargo en estudios recientes se ha demostrado que estos sistemas muestran fuertes problemas de solubilidad lo que limita su potencial de aplicación.⁵ Por lo que una alternativa, estudiada en el presente trabajo, es utilizar una cadena principal de tipo poliéster, que además de favorecer la solubilidad también podría ayudar a que el azobenceno tenga mayor movilidad para el desarrollo de mesofases estables, así como facilitar su foto-isomerización,⁶ lo cual es importante para almacenamiento de datos e imagen.⁷

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de tres series de polímeros líquido-cristalinos de tipo poliéster, los cuales poseen grupos laterales derivados del azobenceno. En estos polímeros se varió la longitud de la cadena oxialquílica terminal y se insertaron grupos químicos laterales en el mesógeno, así como se usaron espaciadores en la cadena principal de longitud diferente; lo anterior con el fin de determinar la influencia de estas variables en las propiedades de cristal líquido desarrolladas en estos azopoliésteres.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 ¿Qué son los cristales líquidos?

Un cristal líquido es un estado mesomórfico que combina propiedades de un sólido cristalino y un líquido isotrópico. Dependiendo del tipo de cristal líquido se tiene diferente grado de orden molecular en el sistema. En los cristales líquidos de menor orden es posible que las moléculas presenten movimientos de rotación y/o de translación lo cual da movilidad al material.¹

En el año de 1888, el botánico Friedrich Reinitzer al trabajar con el benzoato de colesterilo observó que éste presentaba dos puntos de fusión. Posteriormente en 1890, el microscopista alemán Otto Lehmann descubrió que el primer punto de fusión correspondía a la transición del estado sólido hacia una fase fluida con moléculas ordenadas, a la cual dio el nombre de cristal líquido y que describió como un estado intermedio entre un líquido isotrópico y un sólido cristalino. George Friedel, en 1922 fue quien a partir de estas premisas atribuye el nombre de mesofase a este estado intermedio de la materia.⁸

Una de las principales características de los cristales líquidos es la anisotropía molecular, presentandose estructuras alargadas en forma de rodillo (*rod-like*), planas en forma de disco (*disk-like*), curvadas en forma de banana (*banana-shape*), etc. A diferencia de los cristales que presentan orden en orientación y también en posición a largo alcance, los cristales líquidos sólo cuentan con orden orientacional a largo alcance y el orden posicional se puede dar a corto alcance dependiendo de la regularidad estructural que presente el material. También existe un estado llamado cristal plástico, el cual cuenta con orden posicional y orden en orientación.⁹

Durante la transición de sólido a líquido isotrópico, los materiales líquido cristalinos pasan por una o varias fases intermedias llamadas mesofases, las cuales se agrupan en fases esmécticas y nemáticas, existiendo mayor orden en las primeras respecto a las segundas, como se observa en la Figura 2.1.¹ Estas fases se detallan en la siguiente sección 2.2.

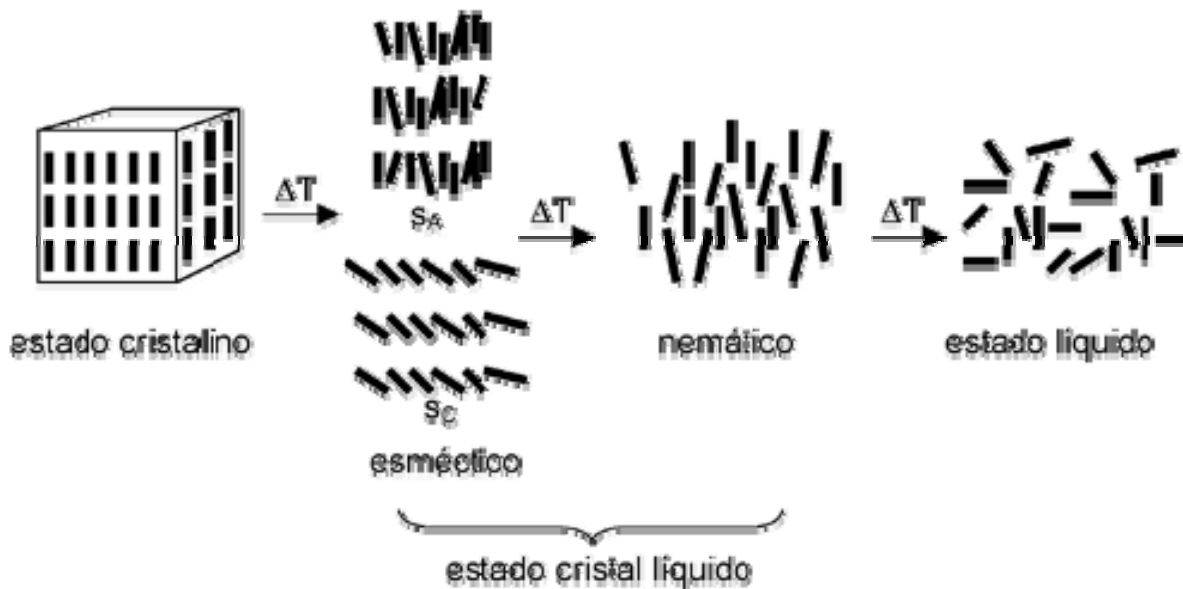


Figura 2.1 Fases de tipo esméctico y nemático respecto a los estados sólido cristalino y líquido isotrópico.

Independientemente de la forma o tamaño de las moléculas de un cristal líquido, éste presenta tres características generales, las cuales son:

1. Una transición de primer orden entre el estado cristalino y el estado cristal líquido, y una o varias transiciones hacia otras fases líquido cristalinas antes de alcanzar el estado líquido isotrópico.
2. Un cristal líquido muestra orden en una o dos dimensiones. Esto los diferencia de los cristales que poseen orden tridimensional y de los líquidos isotrópicos cuyas moléculas no presentan orden alguno.
3. Un material líquido cristalino presenta cierto grado de fluidez.¹⁰

2.2 Fases que presentan los cristales líquidos

En una fase *nemática* los centros de masa de las moléculas no cuentan con orden en posición de largo alcance pero al menos uno de los ejes principales de las moléculas apunta en promedio hacia una dirección llamada vector o eje director, habiendo entonces un orden orientacional dentro del sistema. También pueden presentarse fases nemáticas de tipo quiral llamadas colestéricas. En estas mesofases la dirección del eje director cambia de una capa molecular a la otra describiendo así una espiral (Figura 2.2).

En una fase esméctica al igual que en una nemática, las moléculas presentan orden en orientación, aunque en una fase esméctica los centros de masa están organizados en capas a lo largo de una dirección. Existen diferentes fases de tipo esméctico que se diferencian entre sí por el orden en la posición y orientación de las moléculas, pudiendo ser de tipo esméctico A (SmA) o esméctico C (SmC) como se muestra en la Figura 2.2. La existencia de algún centro quiral en las moléculas puede dar lugar a la formación de fases esmécticas quirales, siendo generalmente de tipo esméctico C quiral (SmC*) o esméctico A quiral (SmA*).

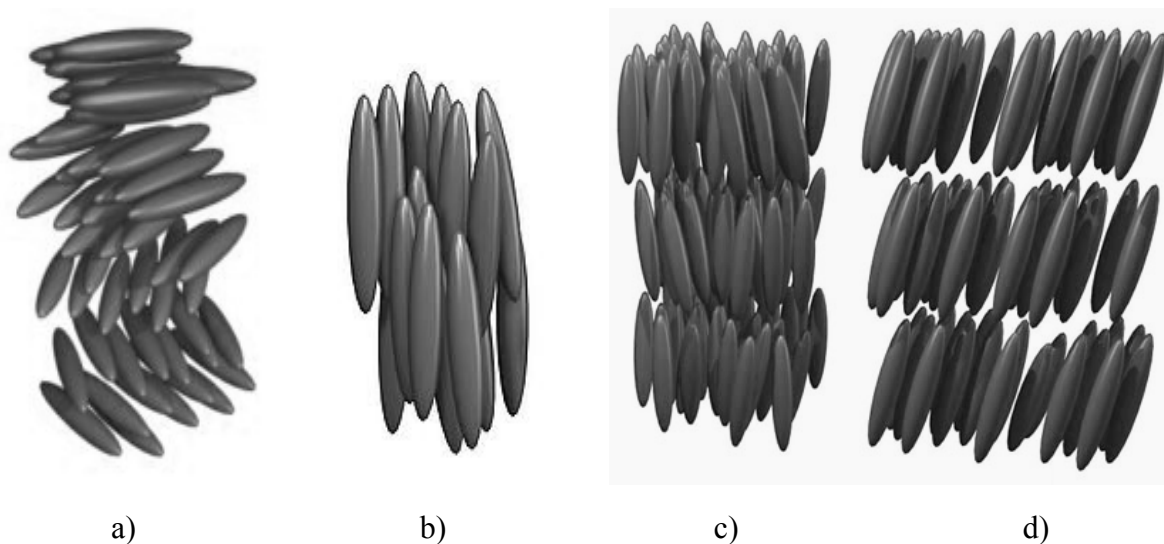


Figura 2.2 Fases líquido cristalinas de tipo colestérica (a), nemática (b), esméctica A (c) y esméctica C (d).

2.3 Cristales líquidos termotrópicos

Son aquellos en los que el comportamiento mesomórfico se observa al hacer variar la temperatura a la que se somete el material, presentándose fases nemáticas y/o esmécticas. El orden estructural en la mesofase se mantiene debido a las fuerzas de atracción que existen dentro del sistema por lo cual son termodinámicamente estables; por lo general estos materiales están constituidos por moléculas con forma de rodillo o disco.^{2, 11}

2.3.1. Cristales líquidos discóticos

Son moléculas en forma de disco que por lo general poseen un grupo rígido aromático central sustituido con grupos laterales flexibles, como por ejemplo de tipo alcoxi como el que se muestra en la Figura 2.3a. Estas moléculas pueden estar dispuestas al azar como es el caso de la fase nemática discótica (Figura 2.3b) o se apilan unas sobre otras formando fases líquido cristalinas de tipo columnar, o sea en forma de columna (Figura 2.3c).¹²

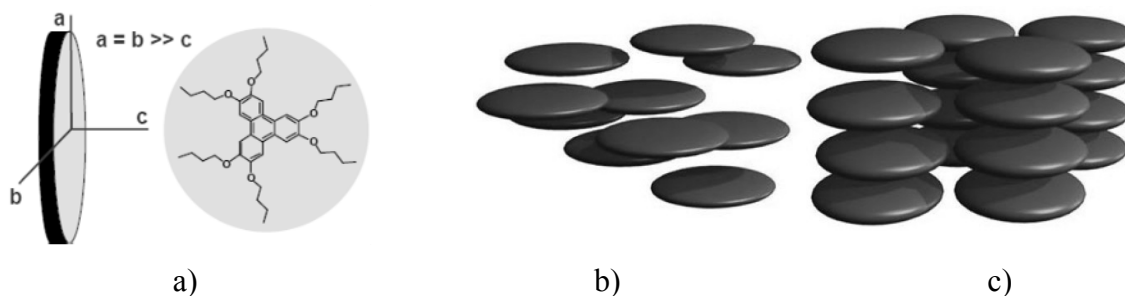


Figura 2.3 Representación de la estructura discótica y sus ejes característicos (a), un arreglo discótico nemático (b) y discótico columnar (c).

2.3.2 Cristales líquidos calamíticos

Estos son materiales a base de moléculas en forma de varilla o rodillo (Figura 2.4a) que se caracterizan por tener una elevada anisotropía y rigidez estructural, dando como resultado arreglos moleculares de tipo hexagonal (Figura 2.4b) y rectangular centrado (Figura 2.4c), principalmente. La mayoría de los cristales líquidos son de tipo calamítico y se caracterizan por una estructura molecular compuesta por un grupo rígido comúnmente de tipo aromático;

por uno o varios grupos terminales flexibles como pueden ser grupos alquílicos o oxialquílicos; y por grupos terminales o laterales con carácter polar.³

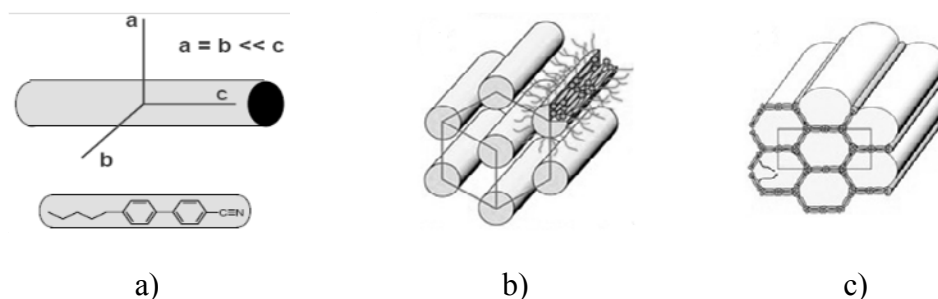


Figura 2.4 Representación de la estructura calamítica y sus ejes (a). Arreglo hexagonal (b) y rectangular centrado (c), característicos en esta clase cristales líquidos.

2.4 Cristales líquidos liotrópicos

Estos materiales son agregados de moléculas anfifílicas (moléculas que poseen en la misma estructura regiones hidrófobas e hidrófilas) que se forman en un medio polar como el agua o apolar como puede ser un disolvente orgánico. Estos agregados son estructuras ordenadas que exhiben anisotropía característica de las fases líquido cristalinas, tal y como se observa en la Figura 2.5. Los detergentes y jabones en un medio acuoso son ejemplos de este tipo de cristal líquido, al tratarse de mezclas (o soluciones) de moléculas anfifílicas y moléculas de disolvente (agua).² Las transiciones de fase en esta clase de materiales líquido cristalinos son función tanto de la concentración de estas especies en el disolvente como de la temperatura a la que somete el sistema.¹¹

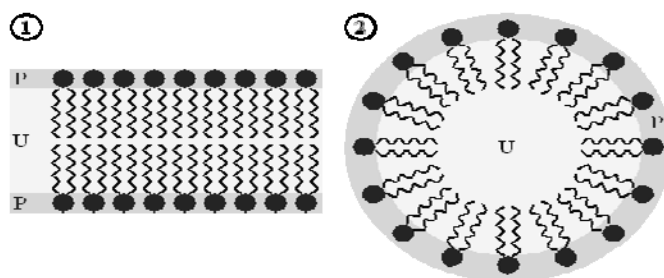


Figura 2.5 Representación de los agregados lamelares (1) y micelares (2), donde las cabezas polares están en contacto con la fase acuosa (P) y las colas no polares con la fase orgánica (U).

2.5 Los cristales líquidos y la relación con su estructura molecular

En los cristales líquidos la característica más importante es el mesomorfismo, el cual es propiciado por la anisotropía o anisometría de las moléculas, donde una de las dimensiones moleculares es mucho mayor que la otra. Esta anisometría es medida por una relación de aspecto conocida como L/d , siendo L la longitud y d el diámetro de la molécula. Así entonces, cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor es la tendencia de las moléculas a mantener una orientación preferente y por tanto que se presente el comportamiento líquido cristalino.¹³

Para la mayoría de los cristales líquidos de bajo peso molecular, un valor de cinco en la relación de aspecto L/d es suficiente para que se presente un comportamiento líquido cristalino. En algunos casos esta relación no garantiza la existencia de una mesofase termodinámicamente estable si las moléculas no presentan una cierta polarizabilidad molecular; por tal razón es común que en los cristales líquidos se utilicen grupos polares como -CN, -OR y también heteroátomos como N, O o Si en su estructura, los cuales mejoran la estabilidad de la mesofase a través de fuerzas atractivas dipolo-dipolo.³

La propiedad líquido cristalina es propiciada por unidades llamadas mesógenos, los cuales presentan rigidez y flexibilidad dentro de la misma estructura molecular. Cabe hacer mención que dichos mesógenos están constituidos por diversos componentes que de forma muy general pueden ser descritos como grupos aromáticos o cíclicos (A, B), sustituyentes laterales flexibles (R), grupos conectores (H), sustituyentes terminales de alta polaridad (X) y grupos laterales que desacoplan a los mesógenos (L) (Figura 2.6).^{2, 12} Es importante hacer notar que cada uno de los componentes en el mesógeno afecta directamente las propiedades mesomórficas y físico-químicas de éste.¹⁴ A continuación se describen los tipos de sustituyentes y características de éstos a fin de tener una idea más clara.

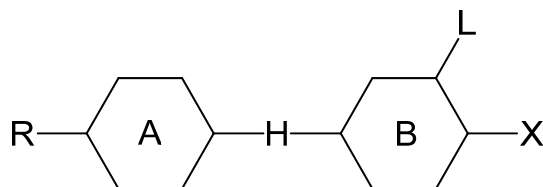


Figura 2.6 Componentes generales que integran el grupo mesógeno.

Grupos aromáticos o cíclicos (A, B)

En los cristales líquidos se requiere de dos o más anillos aromáticos o también pueden ser utilizados compuestos cíclicos totalmente saturados, insaturados o combinaciones de éstos. Al incrementar la cantidad de estas unidades rígidas las transiciones se presentarán a más altas temperaturas favoreciéndose el orden estructural.

Sustituyente lateral flexible (R)

Este grupo puede ser un radical alquílico (C_nH_{2n+1}), un grupo alcoxi ($C_nH_{2n+1}O$), un alqueniil (C_nH_{2n-1}) o un alquenoxi ($C_nH_{2n-1}O$). La longitud y flexibilidad de este tipo de grupo afecta el tipo de fase que pueda presentar el cristal líquido. Otra consideración al variar la cantidad de unidades “n” es el efecto par-non que se puede presentar, donde un número non de carbonos propicia que haya transiciones térmicas a temperaturas más altas, mientras que al tener un valor de “n” par, ocasiona que las transiciones se llevan a cabo a temperaturas más bajas.¹⁵

Grupos conectores (H)

La contribución más importante de este tipo de sustituyente es permitir las transiciones de fase, la isomerización y conjugación en ciertos compuestos, además de favorecerse la birrefringencia. Estos grupos de unión son: ésteres (COO), grupos funcionales insaturados con doble o triple enlace como estilbenos ($C_{14}H_{12}$), azo ($N=N$), acetileno ($C\equiv C$) y etileno ($C=C$).

Sustituyente terminal de alta polaridad (X)

Este grupo contribuye a que se presente anisotropía dieléctrica e índice de refracción, lo cual contribuye a tener mejores propiedades ópticas y comúnmente los grupos terminales son de tipo alcoxi (OC_nH_{2n+1}), ciano (CN), nitro (NO_2), isocianato (CNO), sulfato (SO_4) o halogenuro (F , Br , Cl). También se puede remplazar al grupo terminal por un centro quiral y así poder obtener fases de tipo quiral, a fin de tener otro tipo de propiedades en el material líquido cristalino.¹⁶

Grupos laterales (L)

Son grupos que se pueden insertar en la posición 2 o 3 del anillo aromático, algunos sustituyentes pueden ser grupos CN , F , Cl , etc., que tienen el propósito de reducir las

atracciones laterales entre mesógenos ensanchando la molécula y disminuyendo la estabilidad de las fases. También es importante saber que las propiedades del material se ven afectadas por la posición en la cual se encuentra el grupo lateral dentro del anillo aromático.³

2.6 Polímeros líquido cristalinos

Estos son materiales que combinan las propiedades de los polímeros, como son buenas propiedades mecánicas, fácil procesamiento, capacidad de formar películas y presentar temperatura de transición vítrea, con las de los cristales líquidos, los cuales contribuyen con el orden en orientación y posición de las moléculas, manteniendo al mismo tiempo cierta fluidez, además de las propiedades ópticas y magnéticas.³

Un polímero convencional al pasar por la fusión se caracteriza por tener sus cadenas orientadas al azar, mientras que las moléculas de un cristal líquido polimérico se encuentran dispuestas en configuraciones ordenadas mostrando fases líquido cristalinas a las cuales se les puede inducir cierta alineación molecular. Los polímeros líquido cristalinos pueden describirse como polímeros con cierta flexibilidad con grupos mesógenos incorporados en sus cadenas. Los mesógenos puede estar en la cadena principal o bien como grupos laterales (ver Sección 2.6.1 y 2.6.2); las propiedades y las aplicaciones de éstos dos tipos de polímeros suelen ser diferentes.¹⁷ Los componentes estructurales de los cristales líquidos poliméricos pueden ser diversos y por lo tanto las propiedades y aplicaciones pueden ser variadas.

En los cristales líquidos poliméricos la organización en la mesofase sugiere que las macromoléculas adoptan una conformación de tipo varilla rígida con una relación de aspecto L/d mayor de cinco para que pueda presentarse el mesomorfismo; así entonces, los cristales líquidos poliméricos son capaces de auto-organizarse en dominios de dimensiones microscópicas generando mesofases, además la orientación de cada uno de estos dominios es distinta respecto a los dominios vecinos.¹⁸ Dada la fluidez de los cristales líquidos, estos dominios pueden ordenarse fácilmente de manera a favorecer una propiedad en determinada dirección.¹⁹

2.6.1 Cristales líquidos poliméricos de cadena principal (CLPCP)

Los CLPCP consisten en unidades monoméricas mesogénicas repetidas dentro de la cadena principal (Figura 2.7); donde el monómero debe cumplir con ciertas propiedades tales como ser anisotrópico y bifuncional para así permitir que se presente la polimerización y la generación de fases líquido cristalinas. Los CLPCP tienen cadenas con diferente peso molecular y ésta distribución es la responsable de la existencia de amplios intervalos de fusión y de isotropización.

Estos polímeros pueden ser semiflexibles o rígidos; la flexibilidad se favorece con la introducción de grupos espaciadores entre segmentos rígidos. Los grupos rígidos (mesógenos) propician la formación de estructuras ordenadas, usualmente de tipo nemático, aunque al utilizar espaciadores flexibles dentro de la cadena principal se promueve un empaquetamiento que origina preferencialmente la formación de mesofases de tipo esméctico.²

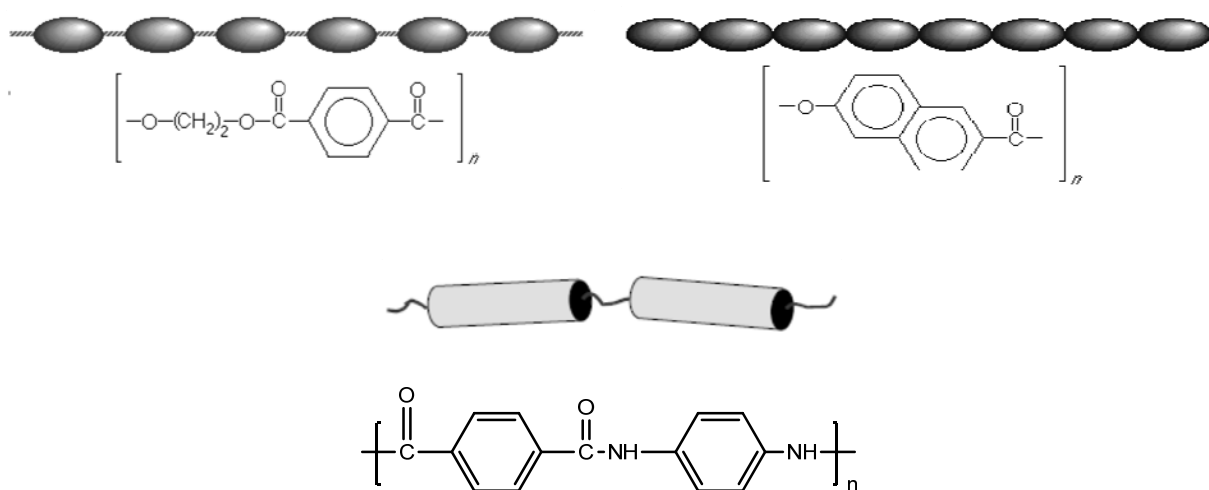


Figura 2.7 Cristales líquidos poliméricos de cadena principal con y sin grupo espaciador.

2.6.2 Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral (CLPCL)

En los CLPCL las unidades mesogénicas se encuentran dispuestas en forma de ramificación y son de interés por las propiedades inherentes que presenta, tanto el tipo de cadena polimérica

como el grupo mesógeno involucrado. El mesógeno puede estar unido directamente a la cadena polimérica o bien a través de un grupo espaciador flexible. Este tipo de polímeros tiene una gran variedad de aplicaciones en el campo de la óptica y optoelectrónica. En la Figura 2.8 se muestra una representación de este tipo de polímeros.

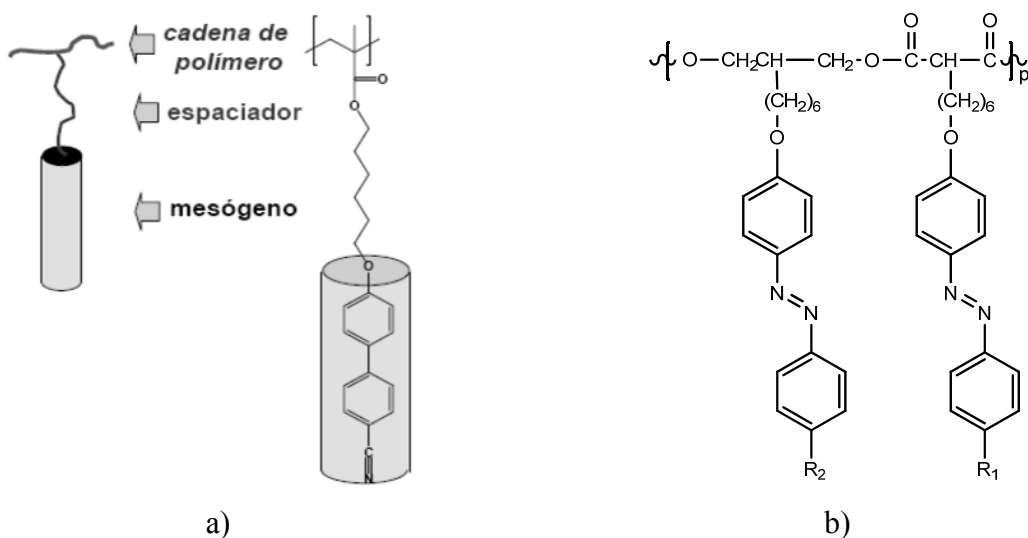


Figura 2.8 Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral de tipo polimetilmetacrilato (a) y tipo poliéster (b)

2.7 Obtención de cristales líquidos poliméricos de tipo azopoliéster

En el presente trabajo la síntesis de los poliésteres se llevó a cabo a través de reacciones de policondensación entre un cloruro de ácido y un diol funcionalizado con un mesógeno de tipo azobenceno como grupo lateral. A continuación se hace una descripción de algunos aspectos y características importantes acerca de este tipo de reacción y de las moléculas a utilizar.

2.7.1 Síntesis de poliésteres

La obtención de poliésteres se logra por reacciones de policondensación, las cuales se dan en etapas, obteniendo un producto de interés, en este caso el poliéster, y un subproducto que

puede ser agua, alcoholes o ácidos según los precursores utilizados.²⁰ Las reacciones de síntesis de poliésteres se presentan a partir de las rutas siguientes:

- Policondesación de un diol con un diácido, dicloruro o anhídrido correspondiente (poliesterificación directa).
- Policondesación de un diéster con un diol (politransesterificación), que desempeña un papel importante en la síntesis de los politereftalatos.

En la síntesis de poliésteres se presentan los siguientes efectos sobre la cinética de reacción:

- La concentración de monómero disminuye gradualmente durante la reacción.
- La velocidad de reacción aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor máximo.
- La velocidad de reacción es función de las concentraciones de los precursores (diol y diácido o dihalogenuro de acilo) y también del catalizador en caso de ser utilizado.
- En sistemas diol-diácido la conversión se ve afectada por la reversibilidad de la reacción, por tanto se debe desplazar el equilibrio hacia la formación de producto y no a la regeneración de los precursores, a partir de la eliminación de los subproductos de condensación.^{21, 22}

2.7.2 El azobenceno y su fotoisomerización

El azobenceno es un material fotocromico, es decir, cambia de color al ser irradiado con un haz de luz. El azobenceno tiene dos isómeros (*trans* y *cis*), los cuales absorben luz a diferente longitud de onda (Figura 2.9). El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos, así el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción a 313 nm debida a la transición π - π^* del grupo azo (N=N) y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición n- π^* del mismo.⁴

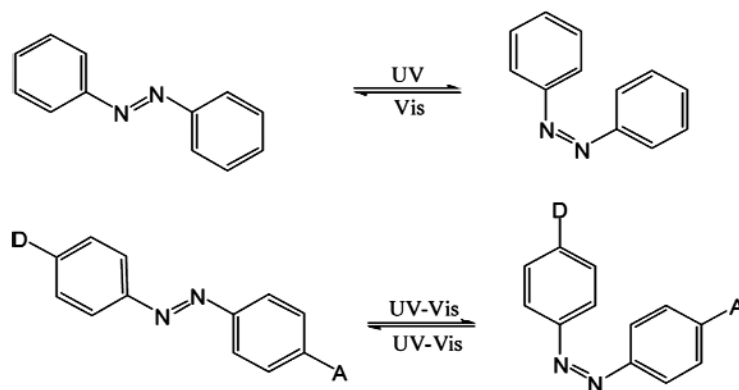


Figura 2.9 Isomerización *trans-cis* de la molécula de azobenceno.

El tiempo de vida media del isómero *cis* es más corto que el del isómero *trans*. Los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse reversible y continuamente *trans-cis* mientras sean iluminados con luz polarizada linealmente en el rango del UV-visible. El tiempo de foto-isomerización de éstos es muy rápido, del orden de picosegundos.⁴ La foto-isomerización del azobenceno se muestra en la Figura 2.9.

A mediados de los años 80, Todorov y colaboradores descubrieron que cuando ciertos grupos azobenceno se encontraban disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan en presencia de luz polarizada linealmente y se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo en una película *dicroísmo* y *birrefringencia*.²³ Estos conceptos que se explican en la sección 2.7.3.

Años más tarde, Ringdorf y Wendorff, en Alemania, reportaron el mismo fenómeno en cristales líquidos poliméricos que contienen unidades de azobenceno. En estos polímeros las unidades juegan un papel doble, ya que actúan como mesógenos promoviendo la formación de mesofases y a su vez como unidades fotoactivas, ya que se isomerizan y alinean bajo el efecto de un haz de luz.²⁴

La fotoisomerización *trans-cis-trans* de los azobencenos da lugar a tres movimientos diferentes en los materiales poliméricos a los cuales están incorporados, estos son:

- el primer movimiento es la fotoisomerización *trans-cis* de los grupos azobenceno.
- el segundo movimiento es el fotoalineamiento cooperativo de dichos grupos al ser irradiados con luz polarizada linealmente, el cual tiene lugar a nivel de microdominios.
- el tercer movimiento foto-inducido se da a nivel macroscópico e involucra grandes cantidades de material polimérico, lo cual provoca deformaciones en la superficie de una película de azopolímero.²⁵

2.7.3 Dicroísmo y birrefringencia

El dicroísmo se define como la diferencia en la absorción de las ondas ordinarias y extraordinarias que presenta un material anisotrópico; es decir, es el resultado de una anisotropía en el material, la cual se observa en una diferencia en los coeficientes de absorción. Un material dicroico es aquel que presenta dos coloraciones diferentes según la dirección en que sea observado. La birrefringencia puede producirse cuando por efectos de orientación molecular se tienen diferentes índices de refracción según sea la dirección de observación. La birrefringencia puede presentarse en sistemas poliméricos cuando las cadenas se alinean durante el procesado y bajo estrés.¹⁷

Los tres niveles de movimiento que se presentan en los azopolímeros pueden inducir fenómenos de dicroísmo y birrefringencia, estos fenómenos tienen lugar cuando una muestra no orientada (isotrópica) se ilumina con luz linealmente polarizada y se obtiene una muestra foto-alineada.^{26, 27, 28}

Los mesógenos de tipo azobenceno insertados como grupos laterales en sistemas poliméricos han sido objeto de muchas investigaciones, principalmente en polímeros de tipo acrílico y metacrílico.^{29, 30} Estos materiales combinan el carácter cromóforo del azobenceno con las propiedades líquido cristalinas, sin embargo, se ha observado que las cadenas acrílicas no dan suficiente movilidad al azobenceno, lo cual dificulta tanto la parte foto-inducida como la

parte mesomórfica, esta última presentándose a temperaturas muy elevadas, lo cual dificulta sus aplicaciones. Para evitar este tipo de problemas ha surgido el uso de cadenas poliméricas flexibles de tipo poliéster que además permiten un mayor espaciamiento entre grupos azobenceno. A continuación se hace un recuento de los principales trabajos encontrados en la literatura a este respecto.

2.7.4 Síntesis de azopoliésteres de cadena lateral

Los azopoliésteres líquido cristalinos de cadena lateral se consiguen por reacciones de policondensación, ya sea por el método de policondensación en fundido, policondensación en la interfase a baja temperatura o polimerización en solución a alta temperatura. En el caso de la policondensación en fundido, el alto punto de fusión del polímero es un factor a considerar para conseguir un poliéster de alto peso molecular. Este método es importante si se toma en cuenta que estos poliésteres en forma de rodillo pueden llegar a presentar baja solubilidad en el disolvente de reacción. Para conseguir buenos rendimientos se ha reportado un método en el cual la reacción de policondensación se realiza en dos etapas: en el primer paso, un oligómero se obtiene por una reacción de polimerización en solución o por una reacción de polimerización en fundido; después de la eliminación del disolvente, en un segundo paso se lleva a cabo la reacción de policondensación final en estado sólido a altas presiones y altas temperaturas, ligeramente por debajo de su punto de fusión, con o sin la presencia de catalizador.³¹

La polimerización en la interfase a bajas temperaturas es usada especialmente en la preparación de poliésteres aromáticos derivados de cloruros de acilo y compuestos dihidroxi aromáticos y este tipo de reacción es comúnmente catalizada por pequeñas cantidades de compuestos cuaternarios de amonio o sulfonio.

Para obtener azopoliésteres líquido cristalinos de cadena lateral se pueden considerar principalmente dos rutas de síntesis:

- Unir la molécula del mesógeno al monómero para la posterior reacción de polimerización.
- Efectuar la polimerización y después unir los mesógenos a la cadena principal como grupos sustituyentes.

2.8 Azopoliésteres de cadena lateral y trabajos relacionados

Los polímeros líquido cristalinos de cadena lateral son de particular interés por presentar buenas propiedades ópticas y optoelectrónicas, las cuales son adecuadas para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de información y de despliegue visual, principalmente.^{32, 33} Al variar la arquitectura de los mesógenos o el tipo de cadena polimérica se busca optimizar estas propiedades.

El uso de cadenas de tipo poliéster permite un control en la distribución de las unidades mesogénicas a lo largo de la cadena polimérica. Así, estas unidades pueden ubicarse de manera uniforme a lo largo del polímero a una cierta distancia entre ellos que varía según sea la longitud de los espaciadores flexibles en la cadena principal.⁶

En 2001, Huskic y Zigon reportaron la síntesis de varios poliésteres de cadena lateral (Figura 2.10a) a partir de cloruro de adipoilo y un diol simétrico unido a un metoxi-bifenilo.³⁴ Estos autores utilizaron diferentes relaciones estequiométricas entre los comonómeros y determinaron que la relación 1:1 era la más eficiente. Los poliésteres obtenidos en dicho trabajo tuvieron pesos moleculares relativamente bajos (< 3750 g/mol) y desarrollaron fases altamente ordenadas que los autores asociaron a cristales líquidos de tipo esméctico. Más tarde, en 2003, estos autores utilizaron cloruro de tereftaloilo en lugar del cloruro de adipoilo y los poliésteres que obtuvieron (Figura 2.10b) no desarrollaron fases de cristal líquido, probablemente debido a la elevada rigidez del grupo tereftalato.³⁵

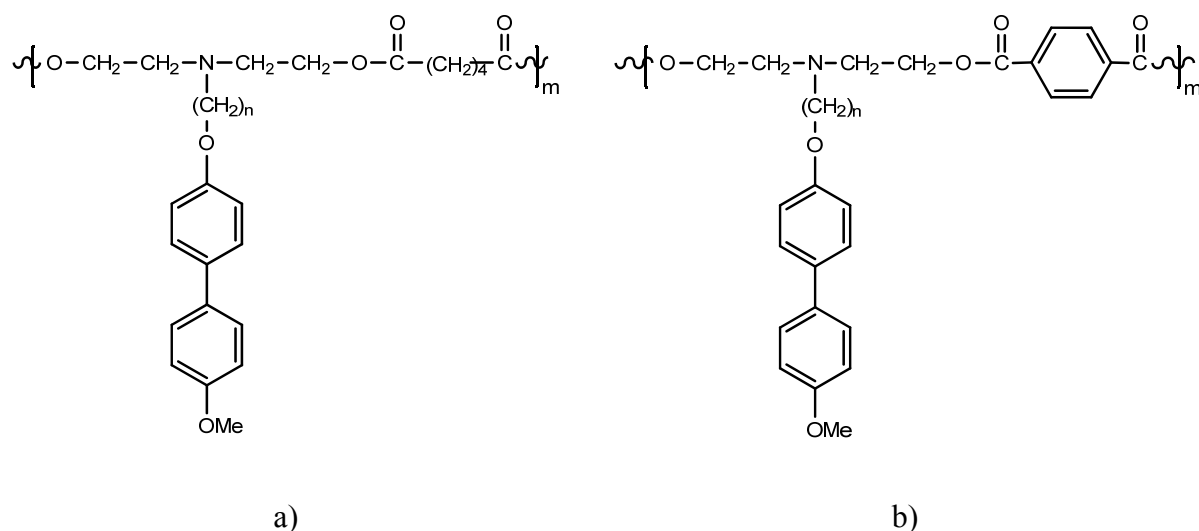


Figura 2.10 Poliésteres con espaciador flexible (a) y rígido (b) en la cadena principal.

Los azopoliésteres, al ser materiales que presentan buena respuesta a estímulos externos, alta eficiencia en la difracción, alta estabilidad orientacional⁷ fueron objeto de interés para Voigt-Martin y col., quienes en 1988 sintetizaron un polimalonato que cuenta con mesógenos de tipo azobenceno y grupos flexibles, tanto en la cadena principal como lateral (Figura 2.11).³⁶ Esta combinación de estructuras rígidas y flexibles dio como resultado un material con un comportamiento líquido cristalino con fases esmécticas y estructuras muy ordenadas.

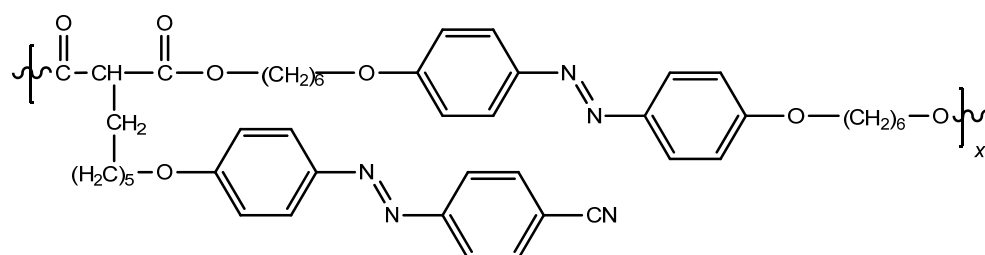


Figura 2.11 Azopoliéster con unidades mesogénicas en la cadena lateral y principal.

Reck y Ringsdorf en 1990 llevaron a cabo la síntesis de series de poliésteres portadores de grupos azobenceno. Entre los polímeros que reportaron se encuentran: poliésteres con grupos laterales ciano-azobenceno con espaciadores (R) de diferente longitud en la cadena principal (Figura 2.12a); poliésteres con grupos mesógenos con y sin grupo de unión azo (-N=N-) y grupo terminal CN o OCH₃ (Figura 2.12b); poliésteres con un grupo espaciador (R) alquílico,

fenilico o un azobenceno, utilizando un mesógeno de tipo metoxi-azobenceno (Figura 2.12c) y poliésteres con un grupo terminal CN o OCH₃ en el mesógeno (Figura 2.12d).³⁷ A partir de todas estas variantes estructurales se tiene que el comportamiento líquido cristalino y los tipos de fases presentes son dependientes de la competencia que existe entre la longitud del grupo lateral (mesógeno) y la rigidez en la cadena principal, puesto que al emplear cadenas alquílicas largas se presentaron fases de tipo nemática, mientras que al utilizar espaciadores cortos o rígidos las mesofases preferenciales fueron esmécticas. Otro hecho a destacar radica en la naturaleza química de los grupos terminales en los mesógenos, pues estos prefieren alinearse de forma paralela uno respecto a otro debido a las interacciones y a la anisotropía molecular.

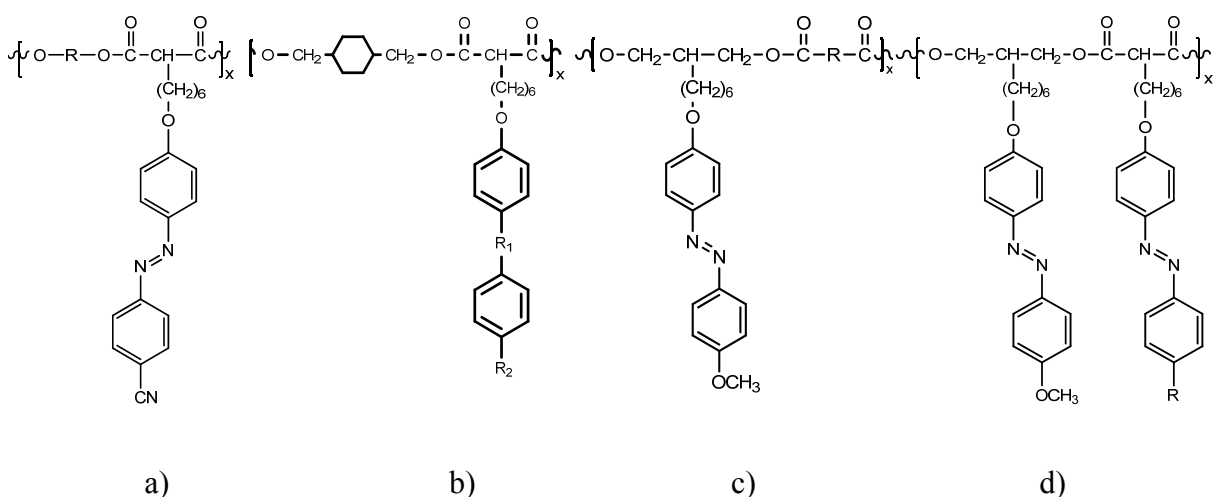


Figura 2.12 Azopoliésteres de cadena lateral con diferente estructura y sustituyentes.

El trabajo hecho por Bohme y col. en 1992 presenta ciertos puntos a destacar, como el hecho de utilizar diferente longitud del grupo espaciador en la cadena principal, donde se observa el efecto *par-non* en que las unidades metilénicas abaten las transiciones térmicas cuando su número es *par*.³⁸ El mesógeno que utilizaron es de tipo 4-azofenil-azobenceno (Figura 2.13a) que es una unidad mesogénica larga que posee dos grupos azo. Los mismos autores, en 1993, sintetizan un azopoliéster de cadena lateral, donde el mesógeno presenta un grupo terminal nitro (NO₂)³⁹, como se observa en la Figura 2.13b, el cual afecta la anisotropía dieléctrica del mesógeno, puesto que el NO₂ es un sustituyente de alta polaridad.⁴⁰

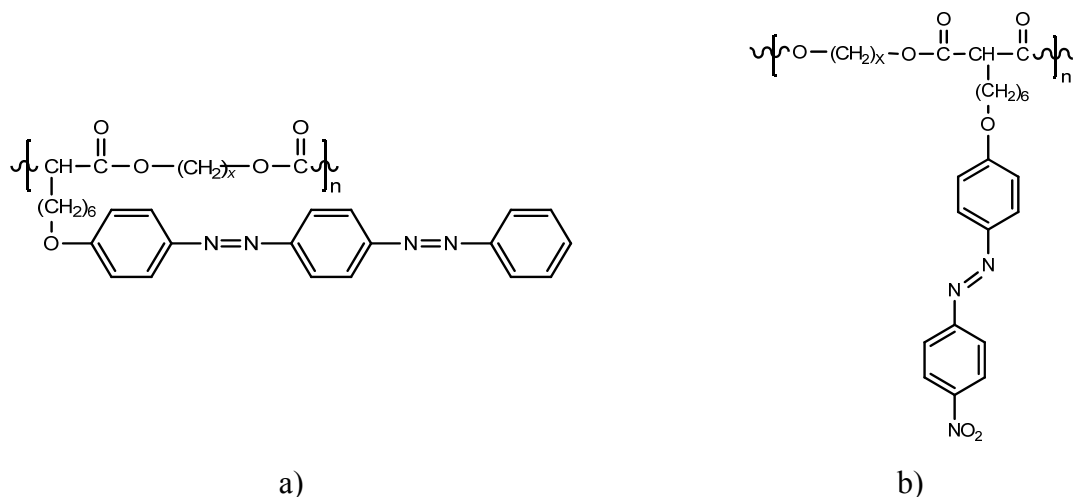


Figura 2.13 (a) Azopolíéster de cadena lateral con mesógeno de tipo 4-azofenil-azobenceno
(b) Azopolíéster con grupo terminal NO₂ en el mesógeno azobenceno

Canesa y col, en 1996, efectuaron la síntesis de azopolíesteres y estudiaron el efecto del espaciador flexible en la cadena principal sobre las interacciones entre los mesógenos laterales. Además, estudiaron la influencia del grupo terminal ciano (CN) (Figura 2.14a) o pentiloxi (OC₅H₁₁) (Figura 2.14b), observando la presencia de fases esmécticas en el primero y nemática en el segundo.⁴¹

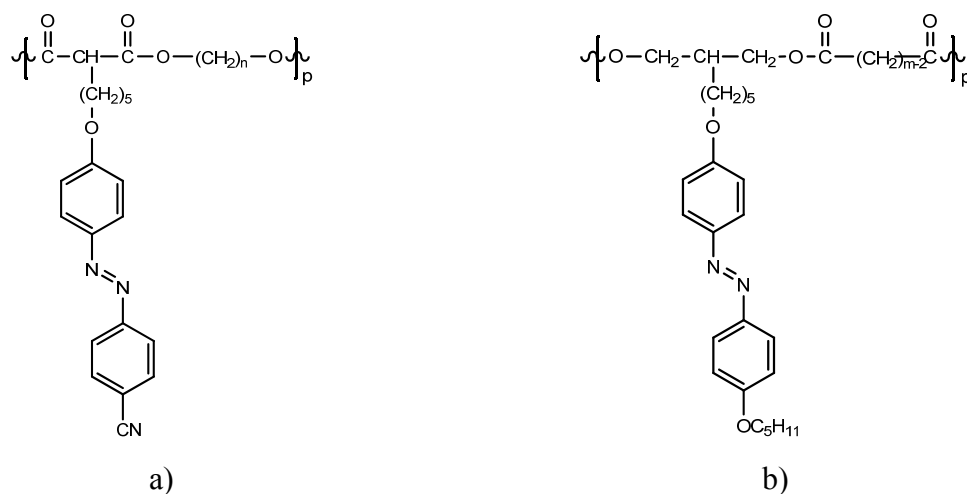


Figura 2.14 (a) Azopolíéster de cadena lateral con grupo terminal ciano en el mesógeno
(b) Azopolíéster con grupo terminal OC₅H₁₁ en el mesógeno.

Otra serie de azopolíesteres de cadena lateral fue reportada por Hvilsted y col., en 1995. En dicho trabajo se varió la longitud en el grupo espaciador (Figura 2.15a) y se estudió su efecto

sobre el almacenamiento óptico de datos, el cual es reversible.⁶ Otsuki y col., en 2006, reportaron la síntesis de azopoliésteres a partir de mesógenos que combinan los grupos CN (R_1) y OCH_3 (R_2) (Figura 2.15b). Las combinaciones estudiadas (longitud de grupo espaciador y tipo de grupo terminal) influyen tanto en la orientación foto-inducida como en las propiedades líquido cristalinas de los polímeros.⁴²

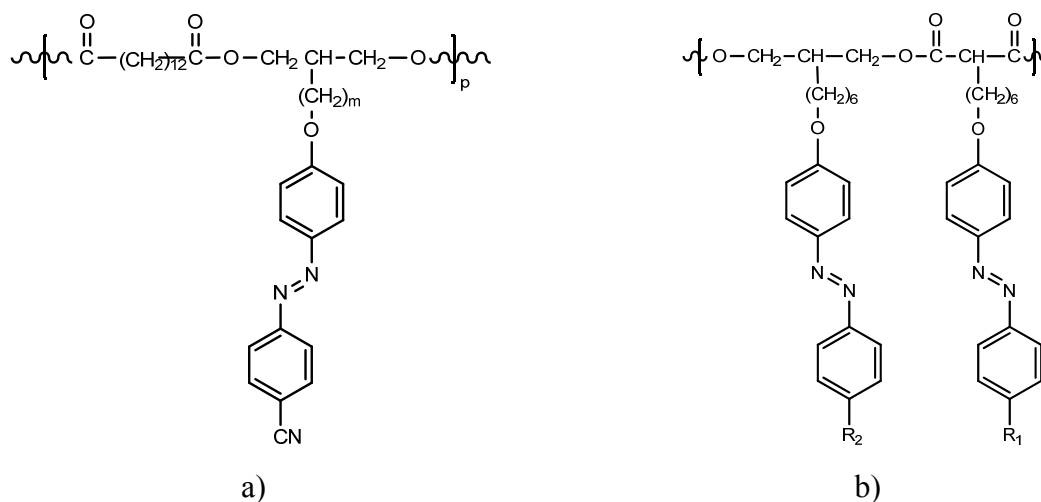


Figura 2.15 (a) Azopoliéster con diferente longitud de cadena del espaciador en el mesógeno
(b) Azopoliéster con grupos terminales en el mesógeno CN y OCH_3 .

Huskic y Zigon, en 2006, sintetizaron azopoliésteres con grupos laterales metoxi-azobenceno ($R = OCH_3$) y el nitro-azobenceno ($R = NO_2$) (Figura 2.16), los cuales presentaron fases líquido cristalinas de tipo esmécticas de alto orden a pesar de contar con unidades rígidas en la cadena principal del poliéster.⁴³

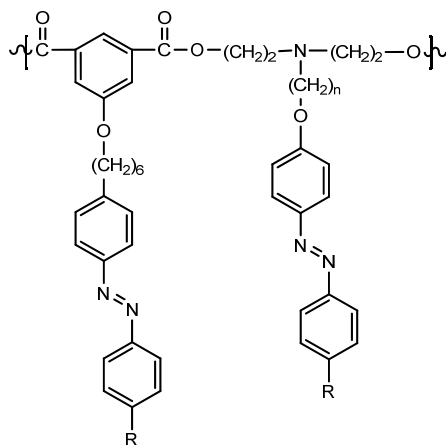


Figura 2.16 Azopoliéster sin grupo espaciador en la cadena principal y con grupos terminales NO_2 y OCH_3 en el mesógeno.

Recientemente en nuestro grupo de investigación Morales en 2009 sintetizó azopolíesteres de cadena lateral con diferente longitud de espaciador flexible en la cadena principal ($\text{CH}_2 = 4, 6$ y 8) (Figura 2.17a). Estos materiales presentaron fases esmécticas desordenadas (SmA y SmC) con intervalos de estabilidad mesomórfica cortos.⁴⁴ Aunado a lo anterior Gutiérrez en 2009 y Torres en 2010 sintetizaron y estudiaron polímeros de tipo acrílico y metacrílico sustituido con grupos azo-*p*-fenileno (Figura 2.17b), logrando mejor estabilidad de las mesofases, aunque con transiciones liquido cristalinas a altas temperaturas (aprox. 200°C).^{5, 45}

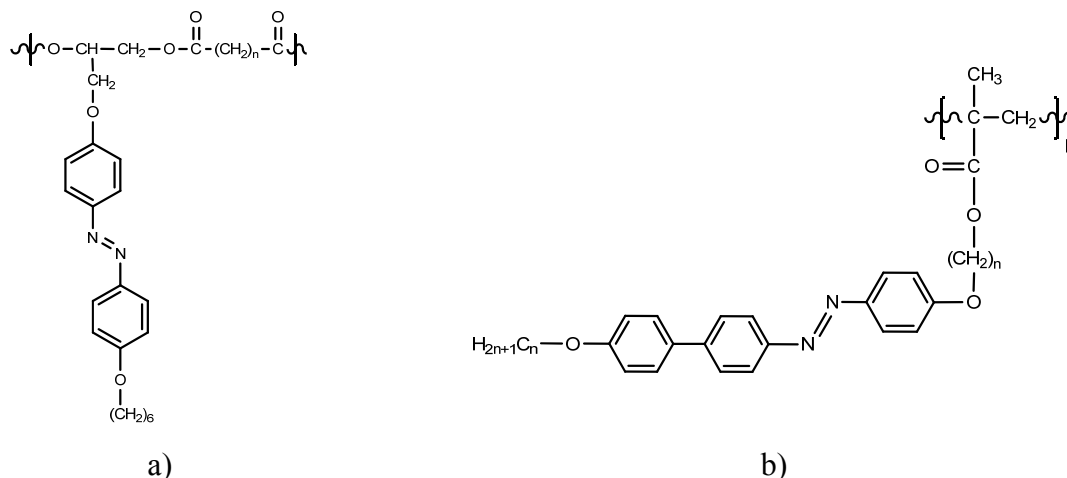


Figura 2.17 (a) Azopolíéster de cadena lateral con grupo terminal hexiloxi y (b) azopolímero metacrílico con un grupo *p*-fenileno en el mesógeno.

2.9 Técnicas de caracterización termotrópica empleadas en cristales líquidos

El análisis de cristales líquidos requiere de técnicas de caracterización térmica, microscópica y estructural, para así tener una idea más completa sobre el tipo y las características de las mesofases presentes.

2.9.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Es la técnica adecuada para determinar las temperaturas de transición, así como la entalpía involucrada en cada una de ellas (Figura 2.18). En el caso de los polímeros las transiciones suelen ser anchas y complejas, respecto a las presentadas en cristales líquidos moleculares.⁴⁶ Por medio de esta técnica es posible caracterizar los pequeños cambios energéticos que

acompañan a las transiciones desde un sólido a un estado de cristal líquido y desde un cristal líquido a un líquido isotrópico.³⁰

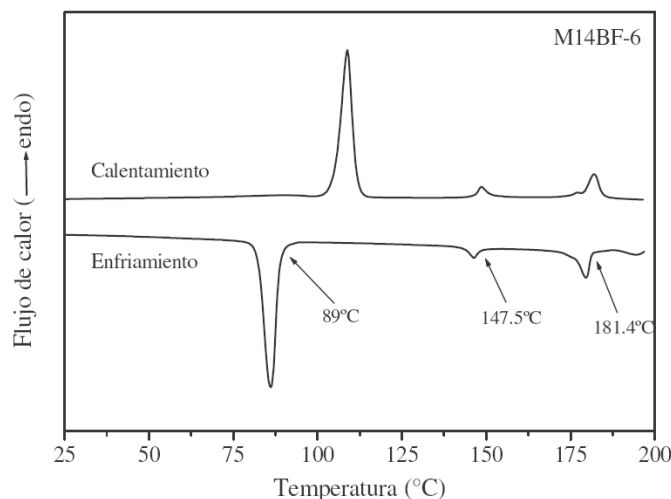


Figura 2.18 Transiciones térmicas presentes en un cristal líquido durante un ciclo de calentamiento-enfriamiento.⁴⁷

2.9.2 Microscopía óptica de luz polarizada (POM)

Esta técnica permite identificar el tipo de mesofase que presentan los cristales líquidos, ya que para cada tipo de mesofase hay una textura diferente, que corresponde a diferentes arreglos moleculares y sus dislocaciones.³⁰ La textura está relacionada con la birrefringencia o doble refracción que presentan los cristales líquidos.⁴⁸

Cuando se observa un cristal líquido en el microscopio entre polarizadores cruzados, algunas zonas aparecen claras, otras oscuras y también aparecen zonas de colores diferentes; estas últimas corresponden a regiones de diferente espesor, birrefringencia u orientación de las moléculas, que dan lugar a curiosas imágenes multicolores, en muchos casos características de cada tipo de orden del propio cristal líquido.⁴⁹ En la Figura 2.19 se presentan algunos ejemplos de texturas líquido cristalinas; a) textura Schlieren asociada a una fase nemática; b) textura *pseudo*-cónico focal de una fase discótica columnar; c) textura de tipo abanico cónico focal perteneciente a una fase esméctica A y finalmente d) textura de tipo huella digital (*finger print*) propia de una fase colestérica.

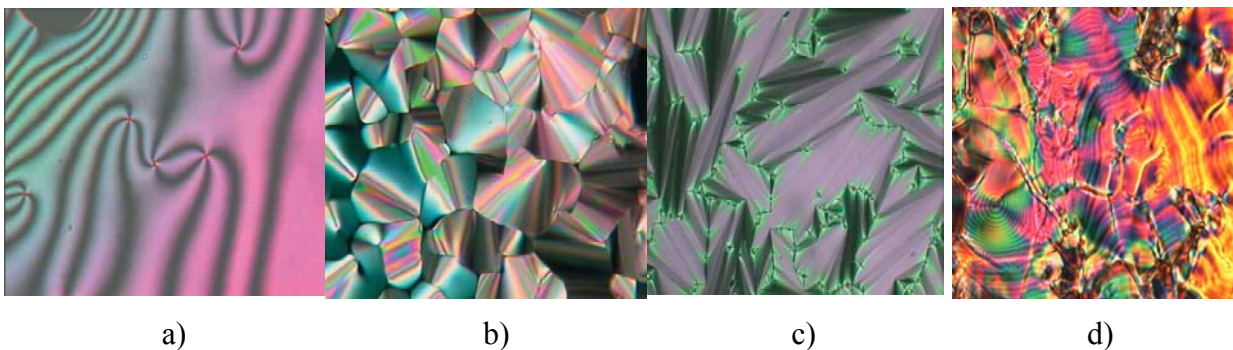


Figura 2.19 Texturas correspondientes a diferentes fases líquido-cristalinas observadas por POM.⁴⁹

2.9.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de un cristal líquido permite identificar el tipo y arreglo molecular presente en las mesofases.⁴⁸ En la Figura 2.20 se muestran varios difractogramas correspondientes a fases esmécticas y a partir de la posición y de forma de los picos de difracción es posible calcular el arreglo molecular. La técnica de rayos X también permite observar cambios estructurales inducidos por efectos externos. Por ejemplo, los cristales líquidos poliméricos de bajo peso molecular pueden orientarse fácilmente por efectos de campos eléctricos o magnéticos.³¹

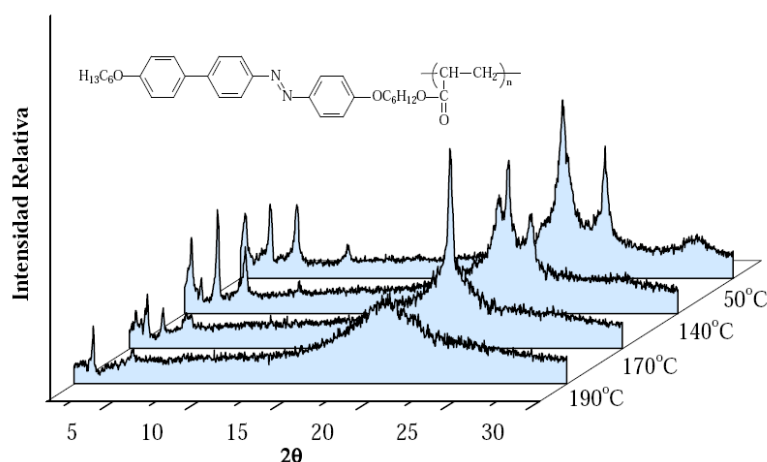


Figura 2.20 Patrones de difracción de fases esmécticas a diferentes temperaturas del polímero acrílico PA 6,6 con grupos laterales de tipo azobenceno.⁵

Justificación del trabajo de tesis

En el campo de los cristales líquidos, la mayor parte de los estudios se han enfocado a comprender mejor la relación que existe entre las propiedades mesomórficas y su estructura química. En el caso particular de los polímeros líquido cristalinos, la naturaleza de la cadena polimérica, al igual que la de los grupos mesógenos, juega un papel importante en el polimorfismo. Entre otras cosas se buscan amplios intervalos de estabilidad mesomórfica, temperatura de la mesofase cercana a la temperatura ambiente, fases relativamente fluidas y mesofases de fácil orientación. En trabajos previos que tienen relación con la presente investigación se reportaron azobencenos modificados con grupos rígidos, los cuales por su alta anisotropía presentan un amplio mesomorfismo, sin embargo cuando éstos se injertaron en cadenas de tipo acrílico o metacrílico resultaron ser un tanto insolubles.^{5, 45} Una manera de mejorar su solubilidad es introducir grupos laterales pequeños que perturben las interacciones entre mesógenos, lo cual es una práctica común en el campo de los cristales líquidos.³ Otra estrategia para mejorar la solubilidad y a la vez favorecer el mesomorfismo es introducir los mesógenos en cadenas de tipo poliéster, las cuales además de ser más flexibles que las acrílicas, permiten modular el espaciado entre los mesógenos, dando mayor libertad a su acomodo en la mesofase.⁴³

Con base en lo anterior, en este trabajo de investigación se propuso la síntesis y el estudio de tres series de cristales líquidos poliméricos de tipo poliéster, los cuales poseen grupos laterales *p*-fenilazobenceno sin modificar y modificados con grupos laterales de tipo ciano y metoxi. En estos polímeros las cadenas flexibles de tipo poliéster imparten flexibilidad al sistema en su conjunto, lo que permite una buena movilidad de los grupos mesógenos. Por otra parte, la incorporación de un grupo fenilo directamente unido al azobenceno imparte alta anisotropía estructural, lo cual puede contribuir a un mayor orden líquido cristalino y a una mayor estabilidad tanto de la mesofase como del alineamiento foto-inducido, respecto a azopolíesteres de cadena lateral que no presentan la inclusión del sustituyente *p*-fenileno.⁴⁴ Finalmente, la funcionalización con grupos laterales de tipo ciano y metoxi contribuye al desacoplamiento de los mesógenos y probablemente a una mejor solubilidad de los polímeros. Por otro lado, se ha encontrado que diferentes longitudes en las cadenas oxialquílicas tanto en

el grupo espaciador como en el grupo terminal favorecen la formación de diversos tipos de fases esmécticas; es por esto que se plantea una variación en la longitud del grupo espaciador en seis, ocho y diez unidades metilénicas y también en los grupos oxialquílicos terminales de seis, diez y catorce metilenos con el fin de evaluar su comportamiento termotrópico. Además de lo anterior, los polímeros objeto de este trabajo poseen una segunda propiedad de interés que es la foto-isomerización (no estudiada en este trabajo); propiedad que ya ha sido estudiada en copolímeros de tipo metacrilato en los que se emplearon mesógenos similares.⁴⁵

Los polímeros antes mencionados son de alto interés por sus propiedades y no han sido reportados, razón por la cual se justifica la realización de este trabajo de investigación.

Hipótesis

En los azopoliésteres sustituidos con mesógenos laterales de tipo fenilazobenceno, los espaciadores largos en la cadena principal, las cadenas terminales oxialquílicas largas en el mesógeno y los grupos laterales CN o OCH₃ favorecerán el desarrollo de mesofases a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Objetivo General

Obtener poliésteres de cadena lateral portadores de grupos fenil azobenceno, sustituidos con cadenas oxialquílicas y substituyente CN o OCH₃ en el mesógeno, los cuales desarrollen un comportamiento mesomórfico a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Objetivos particulares

Obtención de tres series de azopoliésteres a partir de reacciones de policondensación entre monómeros dioles funcionalizados y cloruros de ácido de naturaleza alquílica o aromática.

Determinación de las propiedades de cristal líquido de las tres series de azopoliésteres por las técnicas de DSC, POM y XRD.

Establecimiento de la relación estructura química-propiedades mesomórficas.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1 Materiales

Los reactivos y disolventes utilizados en la síntesis de los azopoliésteres y sus precursores fueron utilizados sin previa purificación con excepción del tetrahidrofurano (THF), el cual fue destilado utilizando un complejo de sodio-benzofenona.

3.1.1 Reactivos

- Ácido clorhídrico, HCl (36.5 g/mol) 37%, CAS 7647-01-00, Aldrich.
- n-Bromodecano, $C_{10}H_{21}Br$ (221 g/mol) 98%, CAS 112-29-8, Aldrich.
- n-Bromohexano, $C_6H_{13}Br$ (165 g/mol) 98%, CAS 111-25-1, Aldrich.
- n-Bromotetradecano, $C_{14}H_{29}Br$ (277 g/mol) 97%, CAS 112-71-0, Aldrich.
- 3-Bromo-1,2-propanediol, $C_3H_7BrO_2$ (155 g/mol) 97%, CAS 4704-77-2, Aldrich.
- 4-Bromoanilina, C_6H_6BrN (171.96 g/mol) 99%, CAS 106-41-02, Aldrich.
- 4-Bromofenol, C_6H_5BrO (173 g/mol) 99%, CAS 106-41-2, Aldrich.
- 4-Bromo-2-metoxifenol, $C_7H_7BrO_2$ (203 g/mol) 98%, CAS 7368-78-7, Aldrich.
- 5-Bromo-2-hidroxi-benzonitrilo, C_7H_4BrNO (198 g/mol) 97%, CAS 40530-18-5, Aldrich.
- Butil-litio, C_4H_9Li (64 g/mol) 1.6 M en hexanos, CAS 109-72-8, Aldrich.
- Carbonato de potasio, K_2CO_3 (138.2 g/mol) 99.9%, CAS 584-08-7, Aldrich.
- Carbonato de sodio, Na_2CO_3 (106 g/mol) 99.9%, CAS 497-19-8, Aldrich.
- Cloruro de adipilo, $C_6H_8Cl_2O_2$ (183 g/mol) 98%, CAS 111-50-2, Aldrich.
- Cloruro de sebacoilo, $C_{10}H_{16}Cl_2O_2$ (239 g/mol) 95%, CAS 111-19-3, Aldrich.
- Cloruro de suberoilo, $C_8H_{12}Cl_2O_2$ (211 g/mol) 97%, CAS 10027-07-3, Aldrich.
- Cloruro de tereftaloilo $C_8H_4Cl_2O_2$ (203 g/mol) 99%, CAS 100-20-9, Aldrich.
- Fenol, C_6H_6O (94 g/mol) 99%, CAS 108-95-2, Aldrich.
- Hidroxido de sodio, NaOH (40 g/mol) 97%, CAS 1310-73-2, Aldrich.
- Nitrito de sodio, $NaNO_2$ (69 g/mol) 97%, CAS 7632-00-0, Aldrich.

- Tetrakis trifenil-fosfina Pd° , $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$ (1156 g/mol) 99%, CAS 14221-01-03, Aldrich.
- Tri-isopropilborato, $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BO}_3$ (188.1 g/mol) 99%, CAS 5419-556, Aldrich.
- Yoduro de potasio, KI (166 g/mol) 99%, CAS 7681-11-0, Aldrich.

3.1.2 Disolventes

- Acetona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (58 g/mol) 99.5%, CAS 67-64-1, J. T. Baker.
- Cloroformo, CHCl_3 (119.5 g/mol) 99.8%, CAS 67-63-3, J. T. Baker.
- Cloroformo deuterado, CDCl_3 (120.5 g/mol) 99.8%, CAS 865-49-6, Aldrich.
- Diclorometano, CH_2Cl_2 (85 g/mol) 99.9%, CAS 75-09-2, J. T. Baker.
- Dioxano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (88 g/mol) 99%, CAS 123-91-1, Aldrich.
- Dimetilsulfóxido, $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ (78 g/mol) 99.9%, CAS 67-68-5, J. T. Baker.
- Dimetilsulfóxido deuterado, $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ (84 g/mol) 99.9%, CAS 2206-27-1, Aldrich.
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (46 g/mol) 99.6%, CAS 64-17-6, J. T. Baker.
- Eter etílico, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (74 g/mol) 99.5%, CAS 60-29-7, J. T. Baker.
- Hexanos, C_6H_{14} (84 g/mol) 99.8%, CAS 110-54-3, J. T. Baker.
- Metanol, CH_4O (32 g/mol) 99.96%, CAS 67-56-1, J. T. Baker.
- Metanol deuterado, CD_4O (36 g/mol) 99.8%, CAS 811-98-3, Aldrich.
- Tetrahidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (72 g/mol) 99%, CAS 108-88-3, Aldrich.
- Tetrahidrofurano deuterado, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ (80 g/mol) 99.5%, CAS 1693-74-9, Aldrich.
- Tetrahidrofurano CHROMASOLV grado HPLC, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (72 g/mol) 99.9%, CAS 109-99-9, Aldrich.

3.2 Procedimientos de síntesis

En la Figura 3.1 se muestra la ruta general de síntesis utilizada para la obtención de las tres series de azopoliésteres de cadena lateral con variantes en la estructura molecular, a partir de los precursores correspondientes. La nomenclatura asignada a cada uno de los precursores se describe en la metodología de síntesis, mientras que la correspondiente a los azopoliésteres se detalla en la Tabla 3.1 y todas las estructuras químicas se presentan a detalle en el Anexo 1.



Tabla 3.1 Asignación de la nomenclatura a las series de azopoliésteres sintetizados.

Serie	Azopoliéster	R	n	Z
1	AP6-6	C ₄ H ₈	6	H
	AP6-10	C ₄ H ₈	10	H
	AP6-14	C ₄ H ₈	14	H
2	AP6-10-OCH ₃	C ₄ H ₈	10	OCH ₃
	AP8-10-OCH ₃	C ₆ H ₁₂	10	OCH ₃
	AP10-10-OCH ₃	C ₈ H ₁₆	10	OCH ₃
	APtft-10-OCH ₃	C ₆ H ₄	10	OCH ₃
3	AP6-10-CN	C ₄ H ₈	10	CN
	AP8-10-CN	C ₆ H ₁₂	10	CN
	AP10-10-CN	C ₈ H ₁₆	10	CN
	APtft-10-CN	C ₆ H ₄	10	CN

3.2.1 Descripción de la síntesis de los precursores

3.2.1.1 Síntesis del 4-bromo-4'-hidroxi-azobenceno (**I**)

Seguindo procedimientos bien establecidos en la literatura, el compuesto **I** fue obtenido a partir de la sal de diazonio y del fenol (Figura 3.2).⁵⁰

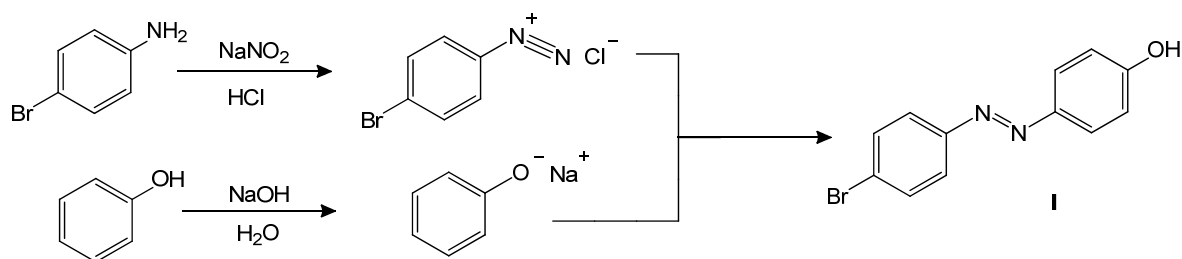


Figura 3.2 Esquema de reacción para la formación del derivado azobenceno.

La formación de la sal de diazonio se llevó a cabo en un matraz bola de dos bocas de 250 mL, en el que se mezclaron 15 g (0.087 mol) de *p*-bromo-anilina, 26 mL de agua y 26 mL de HCl. Posteriormente, a una temperatura menor a 5°C, se adicionó una disolución de 6.55 g (0.095 mol) de nitrito de sodio (NaNO₂) en 20 mL de agua. Por otro lado, en un vaso de precipitado se mezclaron 205 mL de una solución de NaOH [10% peso] y 8.25 g (0.087 mol) de fenol. A esta segunda mezcla, bajo agitación continua y enfriada a 5°C, se le adicionó la sal de diazonio. Terminada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura menor de 5°C durante 3 horas. Posteriormente, el producto fue recuperado por filtración y lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y finalmente secado. El producto **I** fue obtenido como un polvo de color naranja oscuro con un rendimiento de 90.8%. Análisis de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ=5.39 ppm (s, 1H, OH); δ=6.94 ppm (d, J=8.94 Hz, 2H, Ar-H *o*-OH); δ=7.62 ppm (d, J=8.80 Hz, 2H, Ar-H *o*-N=N y *m*-OCH₂); δ=7.75 ppm (d, J=8.80 Hz, 2H, Ar-H *o*-N=N y *m*-Br); δ=7.87 ppm (d, J=8.91 Hz, 2H, Ar-H *o*-Br).

3.2.1.2 Síntesis del 3-(4-((4-bromofenil)diazenil)fenoxi)-1,2-propanediol (**II**)

Este compuesto fue obtenido por una reacción de Williamson⁴⁴, como se indica en la Figura 3.3. En un matraz bola de dos bocas de 250 mL equipado con un condensador y una trampa de humedad de CaCl₂, se colocaron 3 g (0.011 mol) de **I** y 60 mL de acetona. Bajo agitación y a una temperatura de 65°C se agregaron 2.4 g (0.016 mol) de K₂CO₃ y 0.32 g (0.0016 mol) de KI al matraz de reacción. Después de 30 min, se adicionaron 1.89 mL (0.0216 mol) de 3-bromo-1,2-propanediol disueltos en 10 mL acetona y el sistema se dejó reaccionar a reflujo durante 72 horas bajo agitación vigorosa. Terminado el tiempo de reacción, la fase líquida (rica en producto) fue recuperada por filtración y las sales lavadas con acetona caliente para recuperar el total del producto.

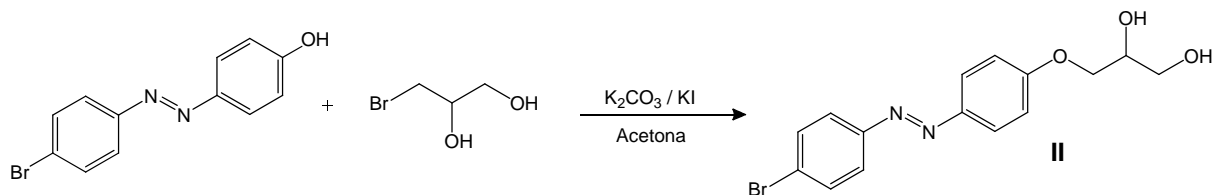


Figura 3.3 Funcionalización del propanodiol con el derivado azobenceno.

La acetona fue eliminada en el rotavapor y el sólido obtenido fue lavado con 50 mL de una solución de HCl [10% peso] y luego con agua destilada hasta pH neutro. El material sólido fue recuperado por filtración y una vez seco, se disolvió en acetona caliente. Enseguida, la solución se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente y se le adicionaron hexanos en una relación 1:5 para favorecer la formación de cristales. El producto **II** fue recuperado como un polvo naranja-amarillento con un rendimiento de 49.3%. Análisis por ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta=3.48$ ppm (t, $J=5.43$ Hz, 2H, $\text{CH}_2 \alpha$ OH); $\delta=3.85$ ppm (m, 1H, CH α OH); $\delta_1=4.0$ ppm y $\delta_2=4.15$ ppm (m, 2H, $\text{CH}_2 \alpha$ Oph); $\delta=4.64$ ppm (t, $J=5.55$ Hz, 1H, OH); $\delta=4.95$ ppm (d, $J=5.16$ Hz, 1H, OH); $\delta=7.15$ ppm (d, $J=8.89$ Hz, 2H, Ar-H o - OCH_2); $\delta=7.78$ ppm (s, 4H, Ar-H o -N=N); $\delta=7.9$ ppm (d, $J=8.85$ Hz, 2H, Ar-H o -Br).

3.2.1.3 Compuestos 1-bromo-3-Z-4-n-alkiloxibenceno

Todos estos compuestos fueron sintetizados mediante la reacción de Williamson⁵¹ entre un ω -bromo-n-alcano y un bromo-fenol con o sin un sustituyente adicional (CN o OCH_3), como se indica en la Figura 3.4.

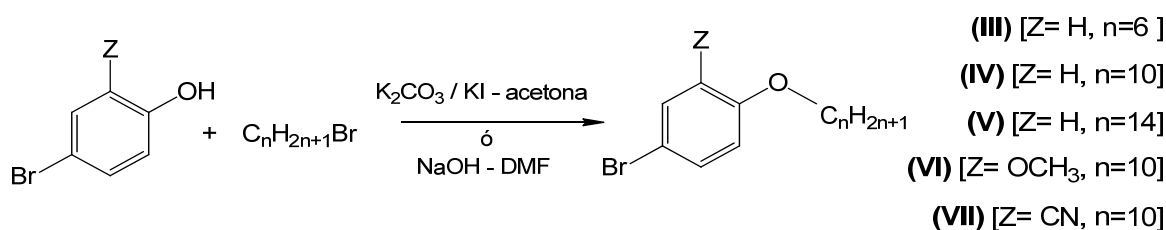


Figura 3.4 Obtención de éteres alquil-aromáticos.

Síntesis del 1-bromo-4-hexiloxi-benceno (III)

En un matraz bola de 2 bocas de 250 mL equipado con un condensador y una trampa de humedad de CaCl_2 se colocaron 15 g (0.087 mol) de *p*-bromo fenol, 13.18 g de K_2CO_3 (0.095 mol), 1.584 g (0.0095 mol) de KI y 60 mL de acetona. El sistema fue puesto en agitación a una temperatura de 65°C (reflujo), se adicionaron 13.4 mL (0.095 mol) de 6-bromo hexano y la mezcla se dejó reaccionar por 16 horas manteniendo la temperatura y agitación constantes. La fase líquida (rica en producto) fue recuperada por filtración y las sales fueron lavadas con acetona a temperatura ambiente. Posteriormente, el disolvente fue evaporado y el sólido

obtenido se disolvió en etanol. Esta solución fue enfriada en un baño de nitrógeno líquido y el producto precipitó como un sólido blanco, el cual fue recuperado por filtración en frío. El compuesto **III** fue obtenido como un líquido ligeramente amarillo con un rendimiento de 75%. Análisis por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): $\delta=0.91$ ppm (t, $J=6.81$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.2-1.6$ ppm (m, 6H, CH_2); $\delta=1.77$ ppm (q, $J=6.99$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=3.9$ ppm (t, $J=6.56$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=6.77$ ppm (d, $J=9.07$ Hz, 2H, Ar-H *o*- OCH_2); $\delta=7.36$ ppm (d, $J=9.08$ Hz, 2H, Ar-H *o*-Br).

Síntesis del 1-bromo-4-deciloxibenceno (IV)

En un matraz bola de 250 mL de 2 bocas, equipado con un condensador y atmósfera inerte de argón, se colocaron 15 g (0.087 mol) de *p*-bromofenol, 30 mL de dimetilformamida (DMF) y 4.31 g (0.108 mol) de NaOH. Bajo agitación y a una temperatura de 120°C , se agregaron 20 mL (0.0895 mol) de 10-bromodecano y el sistema se dejó reaccionar por 16 horas a esta temperatura. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se vertió sobre 150 mL de agua destilada fría, observándose la formación de un precipitado, el cual fue recuperado por filtración. Este sólido fue recrystalizado dos veces en etanol frío (utilizando un baño de agua/hielo) y el producto precipitado como cristales blancos se recuperó por filtración en frío. A temperatura ambiente, el compuesto **IV** se obtuvo como un líquido ligeramente amarillo con un rendimiento de 53.1%. Análisis por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): $\delta=0.9$ ppm (t, $J=6.7$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.2-1.6$ ppm (m, 14H, CH_2); $\delta=1.76$ ppm (q, $J=6.99$ Hz, 2H, CH_2 β -Oph); $\delta=3.9$ ppm (t, $J=6.56$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=6.77$ ppm (d, $J=9.07$ Hz, 2H, Ar-H *o*- OCH_2); $\delta=7.36$ ppm (d, $J=9.08$ Hz, 2H, Ar-H *o*-Br)

Síntesis del 1-bromo-4-tetradeciloxibenceno (V)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y purificación del compuesto **IV**. En este caso se utilizaron 15 g (0.087 mol) de *p*-bromofenol, 30 mL de DMF, 4.16 g (0.104 mol) de NaOH y 20.76 mL (0.095 mol) de 14-bromotetradecano. El producto obtenido fue un polvo blanco con un rendimiento de 78.9%. Análisis por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): $\delta=0.9$ ppm (t, $J=6.6$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.2-1.6$ ppm (m, 22H, CH_2); $\delta=1.8$ ppm (q, $J=7.01$ Hz, 2H, CH_2 β -Oph); $\delta=3.9$ ppm (t, $J=6.6$ Hz, 2H, CH_2 -O); $\delta=6.75$ ppm (d, $J=9.08$ Hz, 2H, Ar-H *o*- OCH_2); $\delta=7.4$ ppm (d, $J=9.08$ Hz, 2H, Ar-H *o*-Br).

Síntesis del 4-bromo-1-decilo-2-metoxibenceno (VI)

En un matraz bola de 2 bocas de 250 mL provisto de un condensador y trampa de humedad de CaCl_2 se colocaron 5 g (0.025 mol) de 4-bromo-2-metoxifenol, 4.06 g de K_2CO_3 (0.029 mol), 0.488 g (0.003 mol) de KI, 60 mL de acetona y 6.07 mL (0.029 mol) de 10-bromo decano. Bajo agitación y a una temperatura de 65°C , el sistema se dejó reaccionar por 42 horas. Posteriormente, el producto contenido en la fase líquida fue recuperado por filtración y las sales residuales lavadas con cloroformo. La mezcla de reacción fue concentrada y el sólido obtenido fue disuelto en cloroformo, lavado con una solución de NaOH al 10% en peso y después con agua destilada hasta un pH neutro. Después, el cloroformo fue eliminado y el sólido fue recrystalizado en metanol colocado en un baño de agua/hielo y recuperado por filtración. El compuesto **VI** fue obtenido como un polvo blanco nacarado con un rendimiento de 68%. Análisis de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): $\delta=0.87$ ppm (t, $J=6.65$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.2-1.5$ ppm (m, 14H, CH_2); $\delta=1.82$ ppm (q, $J=7.1$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=3.84$ ppm (s, 3H, Ar-O CH_3); $\delta=3.96$ ppm (t, $J=6.89$ Hz, 2H, O- CH_2); $\delta=6.72$ ppm (d, $J=8.36$ Hz, 1H, Ar-H *o*- CH_2); $\delta=6.97$ ppm (s, 1H, Ar-H *o*- CH_3 y *o*-Br); $\delta=7.0$ ppm (d, $J=8.38$ Hz, 1H, Ar-H *o*-Br).

Síntesis del 5-bromo-2-decilo-benzonitrilo (VII)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis que el compuesto **VI**. En este caso se utilizaron 5 g (0.025 mol) de 5-bromo-2-hidroxibenzonitrilo, 4.31 g (0.031 mol) de K_2CO_3 , 0.052 g (0.003 mol) de KI, 60 mL de acetona y 6.23 mL (0.031 mol) de 10-bromodecano. El compuesto **VII** se obtuvo como un polvo blanco nacarado con un rendimiento de 80.5%. Análisis por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): $\delta=0.87$ ppm (t, $J=6.76$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.2-1.5$ ppm (m, 14H, CH_2); $\delta=1.83$ ppm (q, $J=7.0$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=4.03$ ppm (t, $J=6.53$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=6.82$ ppm (d, $J=8.95$ Hz, 1H, Ar-H *o*-O CH_2); $\delta=7.59$ ppm (dd, $J_1=8.94$ $J_2=2.48$ Hz, 1H, Ar-H *o*-Br); $\delta=7.64$ ppm (d, $J=2.48$ Hz, 1H, Ar-H *o*-Br y *o*-CN).

3.2.1.4 Síntesis de los ácidos aril-borónicos **VIII-XII**

Estos compuestos fueron sintetizados a partir de los compuestos **III-VII**, como se indica en la Figura 3.5, siguiendo los procedimientos reportados por Gutiérrez en 2009. Puesto que en

estas reacciones se utiliza butil-litio y triisopropilborato es importante que el sistema de reacción y el THF utilizados estén completamente libres de humedad y de oxígeno.

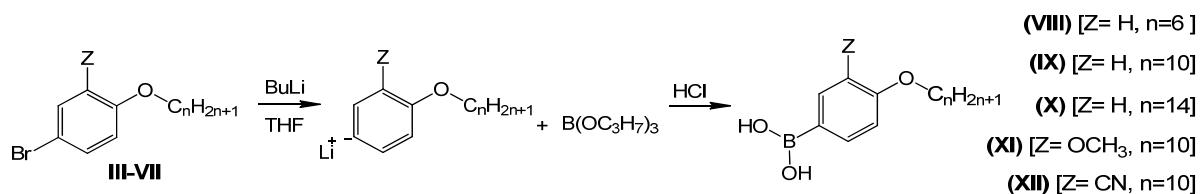


Figura 3.5 Obtención de los ácidos aril-borónicos.

Síntesis del ácido (4-hexiloxi)-fenil borónico (VIII)

En un matraz bola de 1 L de 3 bocas, equipado con dos embudos de adición y atmósfera inerte de argón se colocaron 8 g (0.031 mol) del compuesto **III** y 200 mL de THF recién destilado. Utilizando un baño de enfriamiento (acetona/hielo seco), el sistema se enfrió hasta una temperatura de -72°C y bajo agitación vigorosa, 21.4 mL (0.037 mol) de una solución de butil-litio en hexanos [1.6 M] se adicionaron gota a gota a la mezcla de reacción. Después de tres horas, manteniendo la misma temperatura se agregaron 15.7 mL (0.069 mol) de triisopropilborato disuelto en 30 mL de THF. Transcurridas dos horas, se dejó que el sistema alcanzara lentamente la temperatura ambiente, en donde se mantuvo por 18 horas más bajo agitación. Posteriormente, 116 mL de una solución de HCl [2N] fueron adicionados a la mezcla de reacción y después de dos horas se procedió a la recuperación del producto. Para ello, la mezcla de reacción fue transferida a un embudo de separación y se le agregó 200 mL de éter etílico. La fase orgánica fue lavada con agua destilada hasta un pH neutro y luego los disolventes fueron eliminados. El sólido obtenido se dispersó en cloruro de metileno frío y se mantuvo en agitación por dos horas; después fue recuperado por filtración y puesto a secar. El compuesto **VIII** fue obtenido como un polvo blanco nacarado con un rendimiento de 24%. Análisis de ¹H RMN (300 MHz, THF-d₈): δ=0.92 ppm (t, J=7.05 Hz, 3H, CH₃); δ=1.32-1.53 ppm (m, 6H, CH₂); δ=1.79 ppm (q, J=6.69 Hz, 2H, CH₂); δ=3.95 ppm (t, J=6.48 Hz, 2H, CH₂); δ=6.82 ppm (d, J=8.63 Hz, 2H, Ar-H *o*-OCH₂); δ=6.9 ppm (s, 2H, OH α-B) δ=7.68 ppm (d, J=8.64 Hz, 2H, Ar-H *o*-B).

Síntesis del ácido (4-deciloxi)-fenil borónico (IX)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y purificación del compuesto **VIII**. En este caso se utilizaron 10 g (0.032 mol) del compuesto **IV**, 200 mL de THF, 24 mL (0.038 mol) de la solución de butil-litio 1.6M en hexanos, 16.1 mL (0.070 mol) de triisopropilborato y 122 mL de la solución de HCl 2N. El compuesto **IX** fue obtenido como un polvo blanco con un rendimiento de 30%. Análisis de ^1H RMN (300 MHz, THF- d_8): $\delta=0.89$ ppm (t, $J=6.75$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.28$ -1.54 ppm (m, 14H, CH_2); $\delta=1.8$ ppm (q, $J=6.89$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=3.95$ ppm (t, $J=6.49$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=6.82$ ppm (d, $J=8.69$ Hz, 2H, Ar-H *o*- OCH_2); $\delta=6.89$ ppm (s, 2H, OH α -B) $\delta=7.69$ ppm (d, $J=8.67$ Hz, 2H, Ar-H *o*-B(OH) $_2$).

Síntesis del ácido (4-tetradeciloxi)-fenil borónico (X)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y purificación del compuesto **VIII**. En este caso se utilizaron 10 g (0.027 mol) del compuesto **V**, 200 mL de THF, 20.3 mL (0.033 mol) de la solución de butil-litio 1.6M en hexanos, 13.7 mL (0.060 mol) de triisopropilborato y 103 mL de solución de HCl 2N. El compuesto **X** fue obtenido como un polvo blanco con un rendimiento de 35%. Análisis de ^1H RMN (300 MHz, THF- d_8): $\delta=0.9$ ppm (t, $J=6.6$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.23$ -1.59 ppm (m, 22H, CH_2); $\delta=1.81$ ppm (q, $J=6.75$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=3.93$ ppm (t, $J=6.6$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=6.8$ ppm (d, $J=8.53$ Hz, 2H, Ar-H *o*- OCH_2); $\delta=6.95$ ppm (s, 2H, OH α -B) $\delta=7.75$ ppm (d, $J=8.81$ Hz, 2H, Ar-H *o*-B(OH) $_2$).

Síntesis del ácido (4-deciloxi-3-metoxi)-fenil borónico (XI)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y purificación del compuesto **VIII**. En base a la literatura⁵², donde se involucra la presencia de un grupo sustituyente OCH_3 las relaciones estequiométricas son: 4 g (0.012 mol) del compuesto **VI**, 200 mL de THF, 8.7 mL (0.014 mol) de la solución de butil-litio 1.6M en hexanos, 3.2 mL (0.014 mol) de triisopropilborato y 43.8 mL de la solución de HCl 2N. El compuesto **XI** fue obtenido como un polvo blanco con un rendimiento de 75.6%. Análisis de ^1H RMN (300 MHz, THF- d_8): $\delta=0.89$ ppm (t, $J=6.34$ Hz, 3H, CH_3); $\delta=1.26$ -1.58 ppm (m, 14H, CH_2); $\delta=1.82$ ppm (q, $J=6.91$ Hz, 2H, CH_2); $\delta=3.9$ ppm (s, 3H, CH_3 α -OAr); $\delta=4.05$ ppm (t, $J=6.27$ Hz, 2H, CH_2 α -OAr); $\delta=7.0$ ppm (d, $J=8.03$ Hz, 1H, Ar-H *o*- OCH_2); $\delta=7.24$ ppm (s, 2H, OH α -B) $\delta=7.71$ ppm (s, 1H, Ar-H *o*-B y *o*- OCH_3) $\delta=7.79$ ppm (d, $J=7.92$ Hz, 1H, Ar-H *o*-B).

Síntesis del ácido (3-ciano-4-deciloxi)-fenil borónico (**XII**)

El sistema de reacción fue el mismo que el utilizado para la síntesis del compuesto **VIII**, sin embargo se ha reportado que en presencia de un grupo ciano (CN) es mejor agregar primero el tri-isopropilborato y después el butil-litio⁵², por lo que el orden en que se agregaron estos reactivos se invirtió en relación al procedimiento descrito para el compuesto **VIII**. En este caso se utilizaron 5.0 g (0.015 mol) del compuesto **VII**, 200 mL de THF, 4.1 mL (0.018 mol) de tri-isopropilborato, 11.1 mL (0.018 mol) de butil-litio en solución [1.6M] y 55.5 mL de la solución de HCl 2N. El método de purificación fue el mismo que en el compuesto **VIII**, obteniéndose el compuesto **XII** como un polvo blanco con un rendimiento de 67.3%. Análisis de ¹H RMN (300 MHz, THF-d₈): δ=0.89 ppm (t, J=6.27 Hz, 3H, CH₃); δ=1.25-1.55 ppm (m, 14H, CH₂); δ=1.84 ppm (q, J=6.95 Hz, 2H, CH₂); δ=4.11 ppm (t, J=6.35 Hz, 2H, CH₂); δ=7.09 ppm (d, J=8.97 Hz, 1H, Ar-H *o*-OCH₂); δ=7.28 ppm (s, 2H, OH *α*-B) δ=7.97 ppm (d, J=5.32 Hz, 2H, Ar-H *o*-B(OH)₂).

3.2.1.5 Obtención de los dioles funcionalizados con los grupos mesógenos

Esta serie de compuestos se obtuvieron mediante la reacción de Suzuki-Miyaura⁵³ a partir de un halogenuro de arilo (**II**) y un ácido aril-borónico (**VIII-XII**) utilizando un catalizador de paladio, como se muestra en la Figura 3.6.

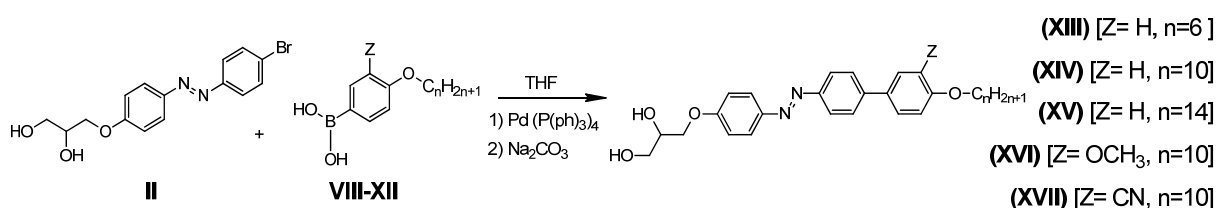


Figura 3.6 Obtención de los dioles a partir de la reacción de Suzuki-Miyaura.

Síntesis del 3-(4-(4'-hexiloxi-[1,1'-bifenil]-4-azo)fenoxi)-1,2-propanediol (**XIII**)

En un matraz bola de 250 mL provisto de un condensador y atmósfera inerte de argón se colocaron 0.87 g (2.48 mmol) del compuesto **II**, 0.5 g (2.25 mmol) del compuesto **VIII** y 100 mL de THF recién destilado. Bajo agitación y a una temperatura de 65°C se agregaron 0.065 g (0.056 mmol) de catalizador tetrakis (trifenil fosfina) Pd⁰ y 14.6 mL (29.3 mmol) de una

solución de Na₂CO₃ 2M. Esta mezcla se dejó reaccionar por 72 horas, dándole seguimiento por la técnica de TLC. Transcurrido este tiempo, el sistema se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y el sólido disperso fue recuperado por filtración. Este sólido fue dispersado en agua destilada y utilizando una solución de HCl [10% peso] se acidificó hasta un pH de cuatro. Posteriormente, el sólido fue lavado con agua destilada hasta un pH neutro y secado completamente. El sólido seco fue disuelto en dioxano caliente y filtrado a una temperatura superior a 60°C. Por último, el filtrado se dejó en reposo a temperatura ambiente y el producto cristalizado se separó por filtración. El compuesto **XIII** se obtuvo como un polvo amarillo-naranja con un rendimiento de 68%. Análisis por ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆ a 40°C): δ=0.9 ppm (t, J=6.97 Hz, 3H, CH₃); δ=1.24-1.52 ppm (m, 6H, CH₂); δ=1.75 ppm (q, J=6.99 Hz, 2H, CH₂); δ=3.51 ppm (s, 2H, CH₂, α OH); δ=3.87 ppm (s, 1H, CH α OH); δ₁=4.05 ppm y δ₂=4.15 ppm (m, 4H, CH₂-O); δ=4.5 ppm (s, 1H, OH, α CH₂); δ=4.8 ppm (s, 1H, OH, α CH); δ=7.1 ppm (dd, J₁=8.75 Hz & J₂=29.73 Hz, 4H, Ar-H *o*-OCH₂); δ=7.75 ppm (dd, J₁=35.72 Hz & J₂=8.45 Hz, 4H, Ar-H *o*-Ar); δ=7.89 ppm (d, J=6.1 Hz, 4H, Ar-H *o*-N=N).

Síntesis del 3-(4-(4'-deciloxi-[1,1'-bifenil]-4-azo)fenoxi)-1,2-propanediol (XIV)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y purificación del compuesto **XIII**. En este caso se utilizaron 0.65 g (2.34 mmol) del compuesto **IX**, 0.89 g (2.69 mmol) del compuesto **II**, 100 mL de THF, 0.08 g (0.07 mmol) del catalizador tetrakis (trifenil fosfina) Pd⁰ y 17.5 mL (35.1 mmol) de solución de Na₂CO₃ 2M. El producto se obtuvo como cristales naranja nacarados con un rendimiento de 94 %. Análisis de ¹H RMN (500 MHz, DMSO-d₆ a 40°C): δ=0.89 ppm (s, 3H, CH₃); δ=1.24-1.5 ppm (m, 14H, CH₂); δ=1.76 ppm (s, 2H, CH₂); δ=3.53 ppm (s, 2H, CH₂, α OH); δ=3.88 ppm (s, 1H, CH, α OH); δ₁=4.06 ppm y δ₂=4.17 ppm (s, 4H, CH₂-O); δ=4.43 ppm (s, 1H, OH, α CH₂); δ=4.73 ppm (s, 1H, OH, α CH); δ=7.1 ppm (dd, J₁=7.56 Hz & J₂=49.82 Hz, 4H, Ar-H *o*-OCH₂); δ=7.75 ppm (dd, J₁=6.96 Hz & J₂=60.35 Hz, 4H, Ar-H *o*-Ar); δ=7.9 ppm (s, 4H, Ar-H *o*-N=N).

Síntesis del 3-(4-(4'-tetradeciloxi-[1,1'-bifenil]-4-azo)fenoxi)-1,2-propanediol (XV)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y purificación del compuesto **XIII**. En este caso se utilizaron 0.65 g (1.95 mmol) del compuesto **X**, 0.75 g (2.69 mmol) del compuesto **II**, 100 mL de THF, 0.07 g (0.058 mmol) del catalizador tetrakis

(trifenil fosfina) Pd⁰ y 15.2 mL (29.3 mmol) de solución de Na₂CO₃ 2M. El producto se obtuvo como cristales naranja nacarados con un rendimiento de 73%. Análisis de ¹H RMN (500 MHz, DMSO-d₆ a 40°C): δ=0.88 ppm (s, 3H, CH₃); δ=1.2-1.52 ppm (m, 22H, CH₂); δ=1.77 ppm (s, 2H, CH₂); δ=3.54 ppm (s, 2H, CH₂, α OH); δ=3.89 ppm (s, 1H, CH, α OH); δ=4.0-4.22 ppm (s, 4H, CH₂-O); δ=4.43 ppm (s, 1H, OH, α CH₂); δ=4.72 ppm (s, 1H, OH, α CH); δ=7.11 ppm (d, J=49.63 Hz, 4H, Ar-H o-OCH₂); δ=7.76 ppm (d, J=60.4 Hz, 4H, Ar-H o-Ar); δ=7.9 ppm (s, 4H, Ar-H o-N=N).

Síntesis del 3-(4-(4'-deciloxi-3'-metoxi-[1,1'-bifenil]-4-azo)fenoxi)-1,2-propanediol (XVI)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y purificación del compuesto **XIII**. En este caso se utilizaron 0.65 g (2.11 mmol) de **XI**, 0.82 g (2.32 mmol) de **II**, 100 mL de THF, 0.07 g (0.063 mmol) del catalizador tetrakis (trifenil fosfina) Pd⁰ y 15.8 mL (31.6 mmol) de solución de Na₂CO₃ 2M. Adicional al método de purificación descrito para el compuesto **XIII**, el material sólido fue recrystalizado en un sistema dioxano-acetona [1:10], recuperado por filtración y luego secado en su totalidad. El producto se obtuvo como un polvo amarillo-naranja con un rendimiento de 69.2%. Análisis de ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆ a 40°C): δ=0.86 ppm (t, J=6.74 Hz, 3H, CH₃); δ=1.2-1.47 ppm (m, 14H, CH₂); δ=1.73 ppm (q, J=6.88 Hz, 2H, CH₂); δ=3.48 ppm (t, J=5.64 Hz, 2H, CH₂, α OH); δ=3.8-4.18 ppm (m, 8H, CH₃ αOAr, CH αOH, (CH₂)₂ αOAr); δ=4.74 ppm (t, J=5.64 Hz, 1H, OH αCH₂); δ=5.06 ppm (d, J=5.23 Hz, 1H, OH αCH); δ=7.05 ppm (d, J=9.08 Hz, 1H, Ar-H o-OCH₂); δ=7.15 ppm (d, J=9.63 Hz, 2H, Ar-H o-OCH₂); δ=7.26-7.35 ppm (m, 2H, Ar-H o,p-OCH₃ o-Ar); δ=7.83-7.94 ppm (m, 6H, Ar-H o-Ar & o-N=N).

Síntesis del 3-(4-(3'-ciano-4'-deciloxi-[1,1'-bifenil]-4-azo)fenoxi)-1,2-propanol (XVII)

Este compuesto se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis del compuesto **XIII**. En este caso se utilizaron 2.0 g (6.66 mmol) de **XII**, 2.9 g (8.25 mmol) de **II**, 100 mL de THF, 0.23 g (0.2 mmol) del catalizador tetrakis (trifenil fosfina) Pd⁰ y 49.5 mL (99 mmol) de solución de Na₂CO₃ 2M. A diferencia del método descrito para la purificación de este compuesto se utilizó CH₂Cl₂ caliente en lugar de dioxano. De esta forma el compuesto **XVII** se obtuvo como cristales naranja nacarados con un rendimiento de 63.4%. Análisis de ¹H

RMN (300 MHz, DMSO- d_6 a 40°C): δ =0.84 ppm (t, J=6.05 Hz, 3H, CH₃); δ =1.11-1.48 ppm (m, 14H, CH₂); δ =1.74 ppm (q, J=6.81 Hz, 2H, CH₂); δ =3.48 ppm (t, J=5.64 Hz, 2H, CH₂, α OH); δ =3.79-4.22 ppm (m, 5H, CH α OH, (CH₂)₂ α OAr); δ =4.75 ppm (t, J=5.37 Hz, 1H, OH α CH₂); δ =5.05 ppm (d, J=4.4 Hz, 1H, OH α CH); δ =7.14 ppm (d, J=9.36 Hz, 2H, Ar-H *o*-OCH₂); δ =7.31 ppm (d, J=8.81 Hz, 1H, Ar-H *o*-OCH₂ *m*-CN); δ =7.72-8.22 ppm (m, 8H, Ar-H *o*-Ar *o*-N=N *o,p*-CN).

3.2.2 Descripción de la síntesis de los azopoliésteres

Estos materiales fueron sintetizados a través de una reacción de policondensación en masa entre diversos cloruros de ácido y los dioles funcionalizados **XIII-XVII**, como se ilustra en la Figura 3.7. De esta forma se sintetizaron tres series de azopoliésteres con variaciones en sus estructuras químicas (Tabla 3.1), como se describe a continuación.

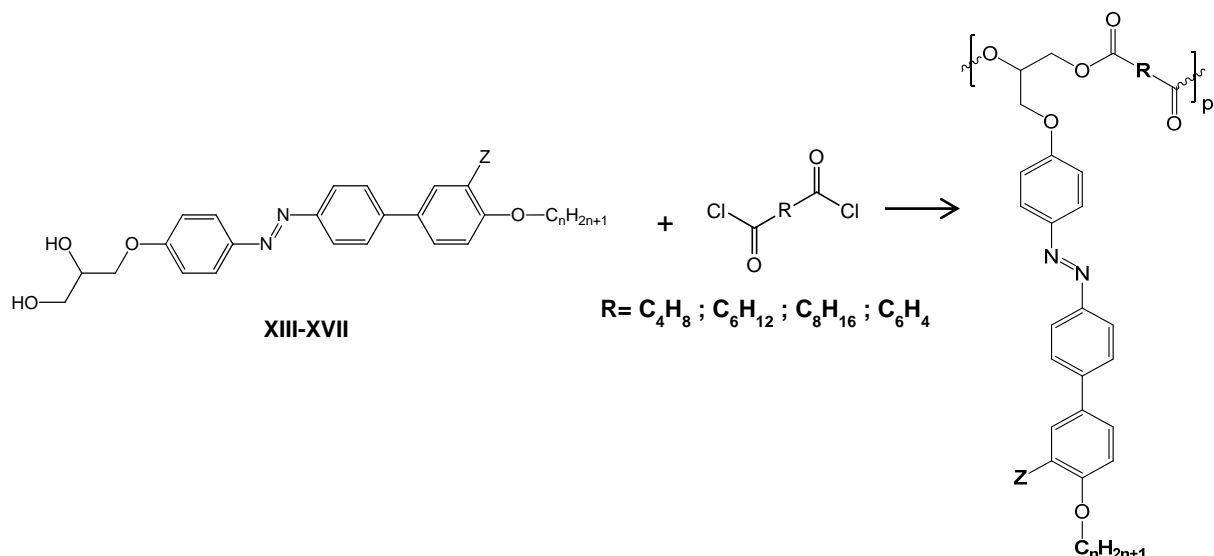


Figura 3.7 Reacción de policondensación para la obtención de los azopoliésteres.

3.2.2.1 Síntesis de los azopoliésteres de la serie 1 (sin grupo lateral)

En la serie 1, la longitud del espaciador flexible de la cadena poliéster se mantuvo constante (6 carbonos) y se varió la longitud de la cadena flexible terminal del grupo (4-n-alquinoxifenil) azobenceno (n= 6, 10 y 14).

En tubos de reacción secos se colocaron las cantidades de diol funcionalizado y cloruro de acilo correspondientes, de acuerdo con la Tabla 3.2. Estas mezclas fueron desgasificadas y saturadas con argón; y posteriormente, los tubos fueron sumergidos en un baño de aceite estabilizado a una temperatura de 80°C. Transcurrida una hora, la temperatura del sistema se incrementó 10°C, y se continuó con incrementos escalonados de 10°C cada hora hasta alcanzar una temperatura máxima de 160°C (9 horas de reacción). Durante todo el tiempo de reacción, el sistema se mantuvo con un flujo continuo de argón con el propósito de arrastrar los vapores de HCl, subproducto de la polimerización. Asimismo, cada hora se hizo una desgasificación por 5 minutos para remover el HCl atrapado en el polímero fundido. Para su purificación, los azopolíesteres se disolvieron en CHCl₃ y se precipitaron en metanol. Este procedimiento se repitió una vez y el producto fue recuperado por filtración y puesto a secar, obteniéndose tres azopolímeros de apariencia indicada en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Cantidad de reactivos y porcentaje de conversión en la síntesis de los azopolíesteres de la serie 1.

Azopolíéster		Diol		Cloruro de	Conversión	Apariencia física del producto
		mmol	mg	adipoilo (AC-6) mg		
AP6-6	XIII	0.262	117.5	48.1	93.4	polvo rojo
AP6-10	XIV	0.323	166.2	60.6	92.9	polvo naranja rojizo
AP6-14	XV	0.179	100	32.7	93.5	polvo amarillo oscuro

Análisis del polímero **AP6-6** por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ=0.91 ppm (s, 3H, CH₃); δ=1.20-1.89 ppm (m, 12H, CH₂); δ=2.37 ppm (s, 4H, CH₂ α-C=O); δ=3.75-4.54 ppm (m, 6H, CH₂ α-OAr & CH₂ α-OC=O); δ=5.4 ppm (s, 1H, *CH α-CH₂OAr : α-OC=O : α-CH₂OC=O); δ=6.98 ppm (s, 4H, Ar-H o-OCH₂); δ=7.61 ppm (d, J=28.07 Hz, 4H, Ar-H o-Ar); δ=7.92 ppm (s, 4H, Ar-H o-N=N). Los azopolíesteres **AP6-10** y **AP6-14** analizados también por ¹H

RMN (300 MHz, CDCl₃) presentaron espectros similares, con señales anchas y valores más altos de integración en la región alifática ($\delta=1.2-1.9$ ppm).

La caracterización por FTIR para **AP6-6** (KBr, cm⁻¹): 2935 y 2866 (CH₂); 1740(C=O éster); 1600 y 1497 (C=C arom.); 1249 (C-O); 1141 (C-COO); 829 (C=C-H arom.); 755 (CH₂ rocking). En los azopoliésteres **AP6-10** y **AP6-14** solo cambia la intensidad de las bandas de absorción de las funcionalidades alquílicas.

3.2.2.2 Síntesis de los azopoliésteres de la serie 2 (con grupo lateral OCH₃)

La serie 2 consistió de cuatro azopoliésteres en los que se utilizó un espaciador rígido (fenileno) o uno flexible (6, 8 y 10 carbonos) en la cadena poliéster principal y un grupo 4-deciloxialquilfenil azobenceno con un sustituyente metoxi (OCH₃) en la posición *orto* a la cadena terminal. Estos polímeros fueron obtenidos siguiendo el método de síntesis y purificación de la serie 1. La relación molar del diol y el cloruro de ácido fue de 1:1 y las cantidades de monómeros utilizadas así como el porcentaje de conversión y apariencia física de los azopoliésteres de esta serie se reportan en la Tabla 3.3.

El análisis del polímero **AP6-10-OCH₃** por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) fue: $\delta=0.87$ ppm (s, 3H, CH₃); $\delta=1.17-1.73$ ppm (m, 18H, CH₂); $\delta=1.86$ ppm (s, 2H, CH₂ β -OAr); $\delta=2.33$ ppm (s, 4H, CH₂ α -C=O); $\delta=3.78-4.52$ ppm (m, 9H, CH₃ α -OAr : CH₂ α -OAr : CH₂ α -OC=O); $\delta=5.39$ ppm (s, 1H, *CH α -CH₂OAr : α -OC=O : α -CH₂OC=O); $\delta=7.02$ ppm (s, 3H, Ar-H *o*-OCH₂); $\delta=7.18$ ppm (s, 2H, Ar-H *o*-Ar & *o,p*-OCH₃); $\delta=7.69$ ppm (s, 2H, Ar-H *o*-Ar & *m*-N=N); $\delta=7.96$ ppm (s, 4H, Ar-H *o*-N=N). Los azopoliésteres **AP8-10-OCH₃**, **AP10-10-OCH₃** analizados también por ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) presentaron espectros similares, con señales anchas y valores más altos de integración en la región alifática ($\delta=1.2-1.9$ ppm). El análisis del polímero **APtft-10-OCH₃** por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): $\delta=0.88$ ppm (s, 3H, CH₃); $\delta=1.12-1.53$ ppm (m, 14H, CH₂); $\delta=1.86$ ppm (s, 2H, CH₂ β -OAr); $\delta=3.82-4.88$ ppm (m, 9H, CH₃ α -OAr : CH₂ α -OAr : CH₂ α -OC=O); $\delta=5.7$ ppm (d, J= 59.16, 1H, *CH α -CH₂OAr : α -OC=O : α -CH₂OC=O); $\delta=6.84-7.24$ ppm (m, 5H, Ar-H *o*-OCH₂ & *o,p*-OCH₃); $\delta=7.52-7.73$ ppm (m, 2H, Ar-H *o*-Ar); $\delta=7.86-8.23$ ppm (m, 8H, Ar-H *o*-COO & *o*-N=N).

La caracterización por FTIR para **AP6-10-OCH₃** (KBr, cm⁻¹): 2923 y 2854 (CH₂); 1739 (C=O éster); 1596 y 1496 (C=C arom.); 1253 y 1021 (C-O); 1148 (C-COO); 845 y 805 (C=C-H arom.); 733 (CH₂ rocking). En los azopoliésteres **AP8-10-OCH₃** y **AP10-10-OCH₃** cambia la intensidad en las bandas de absorción en las funcionalidades alquílicas.

Tabla 3.3 Cantidad de reactivos y porcentaje de conversión en la síntesis de los azopoliésteres de la serie 2.

Azopoliéster	Diol XVI		Cloruros de ácido		Conversión %	Apariencia física
	mmol	mg		mg		
AP6-10-OCH ₃	0.300	160	AC-6	54.9	93.8	polvo rojizo
AP8-10-OCH ₃	0.308	164	AC-8	65.0	93.9	polvo naranja
AP10-10-OCH ₃	0.318	170	AC-10	76.1	94.1	polvo amarillo
APtft-10-OCH ₃	0.318	170	AC-tft	64.6	91.1	polvo amarillo

AC-6 (cloruro de adipoilo), AC-8 (cloruro de suberoilo); AC-10 (cloruro de sebacoilo) y AC-tft (cloruro de tereftaloilo).

3.2.2.3 Síntesis de los azopoliésteres de la serie 3 (con grupo lateral CN)

Los polímeros de la serie 3 fueron similares a la serie 2 pero en lugar del grupo lateral OCH₃ se utilizó un grupo CN. El método de síntesis y de purificación fue el mismo que para la serie 1. La relación molar de diol y cloruro de acilo fue de 1:1 y las cantidades de monómeros utilizadas así como el porcentaje de conversión y apariencia física de los azopoliésteres de esta serie se reportan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Cantidad de reactivos y porcentaje de conversión en la síntesis de los azopoliésteres de la Serie 3.

Azopoliéster	Diol XVII		Cloruros de ácido		Conversión %	Apariencia física
	mmol	mg		mg		
AP6-10-OCN	0.473	250	AC-6	86.5	91.9	^a naranja-rojizo
AP8-10-OCN	0.379	200	AC-8	79.9	93.1	^a rojo
AP10-10-OCN	0.596	315	AC-10	142.3	91.7	^a rojo
APtft-10-OCN	0.473	250	AC-tft	95.9	88.6	polvo naranja

AC-6 (cloruro de adipoilo), AC-8 (cloruro de suberoilo); AC-10 (cloruro de sebacoilo) y AC-tft (cloruro de tereftaloilo). ^aproducto sólido de consistencia elastomérica.

Análisis del polímero **AP6-10-CN** por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ=0.88 ppm (s, 3H, CH₃); δ=1.10-1.93 ppm (m, 20H, CH₂); δ=2.37 ppm (s, 4H, CH₂ α-C=O); δ=3.73-4.51 ppm (m, 6H, CH₂ α-OAr & CH₂ α-OC=O); δ=5.39 ppm (s, 1H, *CH α-CH₂OAr : α-OC=O : α-CH₂OC=O); δ=7.01 ppm (s, 3H, Ar-H *o*-OCH₂); δ=7.51-7.99 ppm (m, 8H, Ar-H *o*-Ar & *o*-N=N). Los azopoliésteres **AP8-10-CN** y **AP10-10-CN** analizados también por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) presentaron espectros similares, con señales anchas y valores más altos de integración en la región alifática (δ=1.2-1.9 ppm).

Análisis del polímero **APtft-10-CN** por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ=0.89 ppm (s, 3H, CH₃); δ=1.19-1.59 ppm (m, 14H, CH₂); δ=1.88 ppm (s, 2H, CH₂ β-OAr); δ=3.88-4.89 ppm (m, 6H, CH₂ α-OAr & CH₂ α-OC=O); δ=5.72 ppm (d, J= 58.34, 1H, *CH α-CH₂OAr : α-OC=O : α-CH₂OC=O); δ=7.05 ppm (s, 3H, Ar-H *o*-OCH₂); δ=7.55-8.23 ppm (m, 12H, Ar-H *o*-Ar : *o*-COO : *o*-N=N).

La caracterización por FTIR para **AP6-10-CN** (KBr, cm^{-1}): 2925 y 2854 (CH_2); 2227 (CN); 1741 (C=O éster); 1601 y 1495 (C=C arom.); 1250 y 1042 (C-O); 1139 (C-COO); 847 y 817 (C=C-H arom.); 761 (CH_2 rocking). En los azopoliésteres **AP8-10-CN** y **AP10-10-CN** hubo un incremento en la intensidad de las bandas de absorción de las unidades (CH_2).

3.3 Técnicas de caracterización y equipos de análisis

3.3.1 Caracterización de la estructura química

3.3.1.1 Resonancia magnética nuclear (^1H RMN y ^{13}C RMN)

Para la caracterización de la estructura química de las moléculas sintetizadas se obtuvieron los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN utilizando un espectrómetro modelo eclipse+ de 300 MHz de Jeol o un modelo Bruker de 500 MHz. En la mayoría de los compuestos se utilizó CDCl_3 como disolvente a excepción de los ácidos arilborónicos (**VIII-XII**) en donde se utilizó THF- d_8 y de los dioles funcionalizados (**XIII-XVII**) en los cuales se empleó DMSO-d_6 a una temperatura de 40°C .

3.3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Esta técnica se utilizó para el análisis de los dioles funcionalizados (**XIII-XVII**) y de los azopoliésteres, buscando corroborar la presencia de los grupos funcionales característicos de este tipo de compuestos. Para ello se empleó un espectrofotómetro modelo Magna IR 550 de Nicolet. Para los dioles, la preparación de la muestra fue en pastilla de KBr y para las tres series de azopoliésteres se prepararon películas depositadas sobre una celda de KBr.

3.3.1.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Mediante GPC se determinaron los pesos moleculares promedio en peso (M_w), en número (M_n) e índices de polidispersidad (I_p) de los azopoliésteres en base a estándares de PMMA.

Para ello se utilizó un equipo HPLC Hewlett Packard Serie 1100 con detectores de luz UV e índice de refracción con THF grado espectrofotométrico como eluyente. Las muestras fueron preparadas con una concentración de 1 mg/mL de disolvente y pasadas a través de filtros Whatman GD/X con membrana de PTFE de 13mm de diámetro y un tamaño de poro de 0.2 μ m.

3.3.2 Estabilidad térmica y caracterización termotrópica

3.3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los azopoliésteres fue evaluada con el fin de determinar las temperaturas de inicio de degradación de cada uno de los materiales. Para ello, fue utilizado un analizador termogravimétrico (TGA) 951 Dupont Instruments a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, con muestras de 10 mg; manteniendo una atmósfera de nitrógeno de 30 a 600°C y de oxígeno hasta una temperatura de 800°C, para la descomposición completa de los materiales.

3.3.2.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Para el estudio de las propiedades de cristal líquido, primero se determinó el número y la temperatura donde se presentaban las transiciones térmicas en cada uno los azopoliésteres. Para ello se utilizó un calorímetro de barrido diferencial (MDSC) 2920 de TA Instruments. Para este análisis se pesaron de 5-7 mg de polímero y se colocaron en portamuestras de aluminio, y luego estas muestras fueron sometidas a ciclos de calentamiento-enfriamiento a una velocidad de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

3.3.2.3 Microscopía óptica de luz polarizada (POM)

Mediante esta técnica se obtuvieron las diferentes texturas ópticas desarrolladas por los azopoliésteres a diferentes temperaturas. El equipo utilizado fue un microscopio óptico de luz polarizada Olympus modelo BX60 equipado con un sistema de micrografía digital y una

platina de calentamiento Mettler FP82HT. Para el análisis, las muestras de polímero fueron colocadas entre dos cubreobjetos y sometidas a un ciclo de calentamiento-enfriamiento y posteriormente las texturas obtenidas fueron comparadas con las reportadas en la literatura para una identificación preliminar del tipo de mesofase presente.

3.3.2.4 Difracción de rayos X (XRD)

Mediante esta técnica se obtuvieron los patrones de difracción de los azopoliésteres a diferentes temperaturas, con el propósito de identificar el tipo de mesofase presente a cada temperatura. Este análisis de difracción de rayos X fue realizado con un equipo D8 Discover/GADDS en el Departamento de Química de la Universidad de Montréal.

Los azopoliésteres a analizar fueron muestras en polvo que se empacaron en capilares de 0.1 mm de espesor, utilizando aproximadamente 2 mg de muestra por capilar. El análisis se hizo a diferentes temperaturas con tiempos de colección de 30 minutos en cada prueba. El orden estructural fue determinado utilizando la ley de Bragg⁵⁴ a partir de parámetros como son:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

d es el espesor lamelar

θ el ángulo del haz incidente con respecto al plano de difracción

n un número entero

λ la longitud de onda (0.154nm para cobre)

El valor del espesor lamelar d fue determinado a partir de las reflexiones observadas en los patrones de difracción. Además, el conocer el espesor lamelar (mesógenos totalmente extendidos), L , el cual fue obtenido mediante el programa de modelado molecular Spartan 10 con geometría de equilibrio y un método semiempírico (AM1) en estado basal, fue posible elucidar los parámetros morfológicos para cada azopoliéster sintetizado.

Capítulo 4. Presentación y discusión de resultados

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la síntesis y caracterización de las estructuras químicas de los compuestos sintetizados, desde los precursores hasta los azopoliésteres. En la segunda parte de este capítulo se analizarán las propiedades líquido-cristalinas desarrolladas por estos polímeros.

4.1 Síntesis y caracterización de los azopoliésteres y sus precursores

La estrategia que se siguió para la obtención de los poliésteres consistió en la síntesis inicial de cinco dioles asimétricos (**XIII–XVII**), funcionalizados con el grupo azobenceno. Posteriormente, estos dioles (monómeros) se hicieron reaccionar con dicloruros de ácido de diferente longitud de cadena para la obtención de tres series de azopoliésteres. A continuación se presentan y discuten los principales resultados que llevaron a la obtención de los azopoliésteres. Para facilitar la asignación de las señales, la estructura química de cada compuesto se insertó en el espectro de ^1H RMN correspondiente, señalando con letras del alfabeto cada uno de los protones y los valores de integración de éstos fueron normalizados a los valores teóricos esperados en cada caso.

4.1.1 Dioles funcionalizados (monómeros) y sus precursores

La síntesis del 4-bromo-4'-hidroxi-azobenceno (**I**) se llevó a cabo por medio de una reacción de acoplamiento entre una sal de diazonio y el fenol. Este último es acondicionado en una solución básica, pues el ion fenóxido presenta mayor reactividad que el mismo fenol que no es lo suficientemente reactivo para esta reacción.⁵⁵ En la Figura 4.1 se presenta el espectro de ^1H RMN de **I** cuyas señales son las siguientes: en 5.39 ppm la señal del protón (**e**) del grupo hidroxilo, en 6.94 ppm (región aromática) la señal que se asignó a los dos protones (**d**) en posición *orto* al OH; en 7.62 (*meta* al OH) y 7.75 ppm (*meta* al Br) están las señales de los protones (**b** y **c**) *orto* al grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) y finalmente, a campos más bajos en 7.87 ppm, la señal de los dos protones (**a**) *orto* al Br.

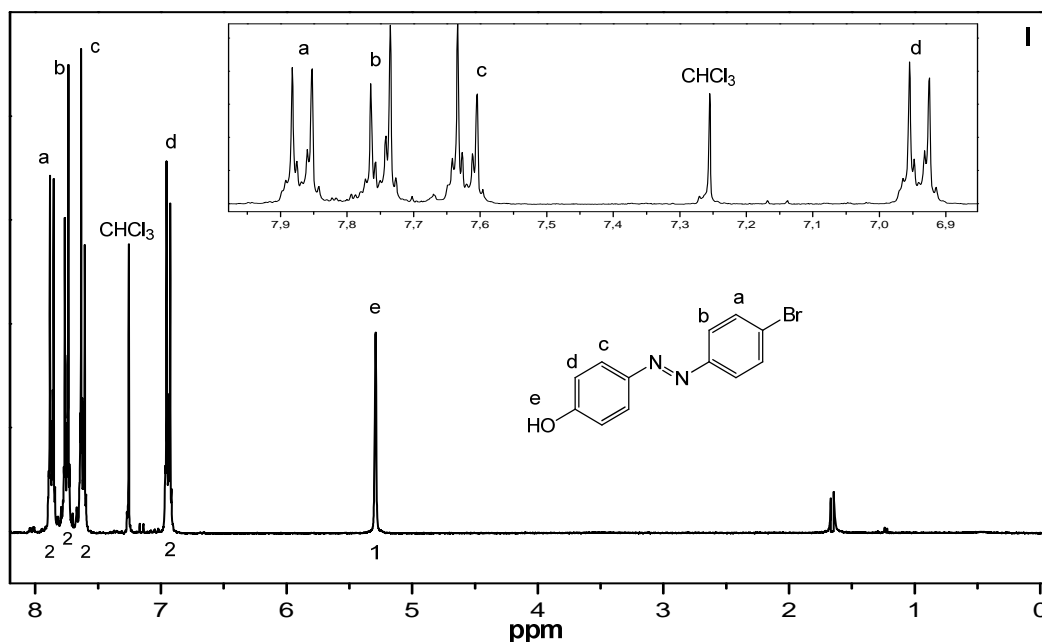


Figura 4.1 Espectro de ^1H RMN del compuesto **I** en CDCl_3 .

A partir de una reacción de Williamson⁵¹ entre **I** y el 3-bromo-1,2-propanediol se logró formar un éter alquil-aromático (**II**), el cual tiene la funcionalidad diol, requerida en la reacción de policondensación y también tiene una parte del grupo mesógeno (azobenceno). En la Figura 4.2 se muestra el espectro de ^1H RMN del compuesto **II**. En éste se observan un triplete (**d**) en 4.64 ppm y un doblete en 4.95 ppm (**e**) correspondientes a los protones de los grupos hidroxilo (diol); la señal en 4.15 ppm se asigna a los dos protones (**f**) unidos al carbono α al grupo fenoxi, razón por la cual aparecen a campo más bajo que las señales en 3.85 ppm (**g**) que integra para un sólo protón, el cual está unido al carbono quiral, y en 3.48 ppm (**h**) que corresponde a 2 protones unidos al carbono primario α al grupo hidroxilo; además se observan una serie de señales del azobenceno ya vistas previamente en la Figura 4.1. Cabe mencionar que este compuesto fue analizado en DMSO-d_6 , pues este disolvente permite apreciar claramente los grupos hidroxilo.

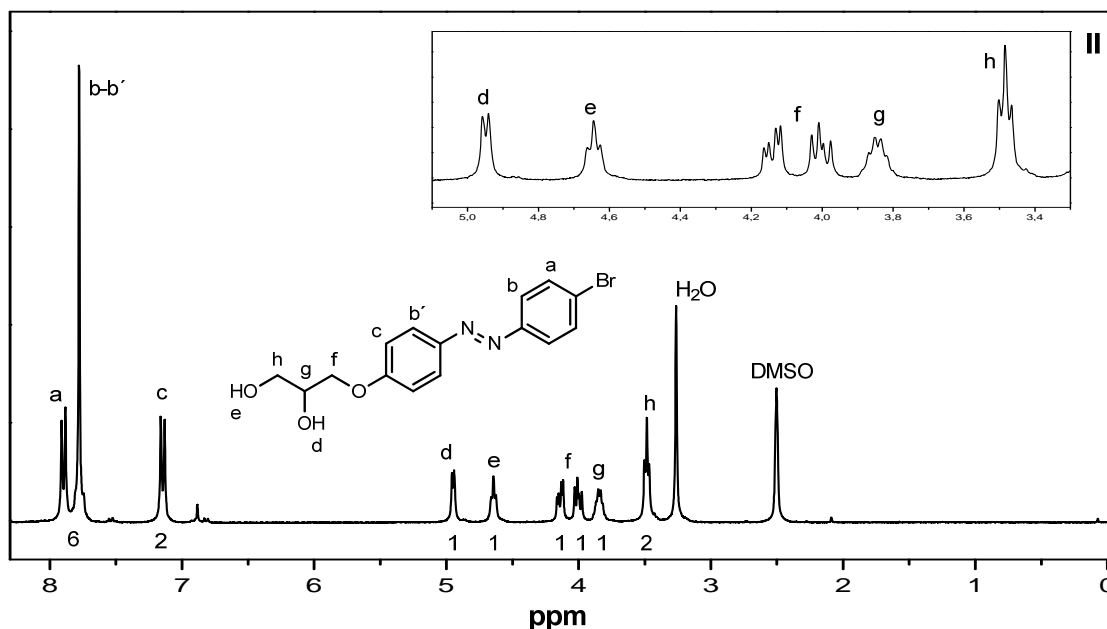


Figura 4.2 Espectro de ^1H RMN del compuesto **II** en DMSO-d_6 .

Una de las ideas básicas del presente proyecto fue utilizar un azobenceno modificado con un grupo *p*-alquinoxifenilo. Este grupo permite aumentar la anisotropía del mesógeno, lo cual en principio favorece la estabilidad de las fases líquido-cristalinas. A continuación se presenta y discute la síntesis de los *p*-alquinoxifenilos, su posterior conversión en ácidos aril-borónicos y su inserción en el grupo azobenceno a través de una reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

*Compuestos ω -bromo-*n*-alquinoxibenceno (**III-VII**)*

Utilizando una reacción de Williamson se sintetizaron 5 éteres alquil-aromáticos (3 sin sustituyente lateral, 1 con sustituyente OCH_3 y 1 con sustituyente CN), haciendo variar la longitud de cadena alquílica en 6, 10 y 14 carbonos. En la Figura 4.3 se muestra el espectro de ^1H RMN del compuesto **III**, donde en 0.9 ppm se presenta un triplete asignado a los protones del grupo metilo (**f**). Entre 1.20 y 1.60 ppm se observan multipletes correspondientes a los protones intermedios de la cadena alquílica (**e**). En 1.77 ppm se observa un quintuplete asignado a los protones del metileno β al oxígeno (**d**) y en 3.9 ppm los dos protones del metileno α al oxígeno(**c**). En la región aromática, en 6.77 ppm se observa el doblete asignado

a los protones en posición *orto* al oxígeno (**b**) y un doblete a 7.36 ppm que corresponde a los protones *orto* al bromo (**a**), el cual debido a su electronegatividad desprotege a los protones del anillo aromático desplazando la señal hacia campos más bajos.

En la Figura 4.4 se presenta el espectro de ^1H RMN de **VII** con grupo lateral CN, en donde las multiplicidades y valores de desplazamiento químico a campos altos son iguales que los presentados en el compuesto **III**, aunque en la región aromática y por causa del grupo lateral electronegativo (CN), el comportamiento es distinto puesto que se da un corrimiento de las señales a campos más bajos. Los desplazamientos químicos para este compuesto son los siguientes: en 6.82 ppm una señal correspondiente al protón *orto* al oxígeno (**b**), en 7.59 ppm un doble de dobles asignado al protón *para* al CN (**a**) y un doblete en 7.64 ppm correspondiente al protón *orto* al CN (**a'**), lo cual es indicio que estos dos últimos protones no son químicamente equivalentes.

Ácidos aril-borónicos (VIII-XII)

La síntesis de los ácidos aril-borónicos se llevó a cabo a partir de los precursores bromoarilos **III-VII** con butil-litio y triisopropilborato en condiciones de atmósfera inerte, siguiendo los procedimientos reportados en la literatura.⁵² Los compuestos **VIII-X** sin grupo lateral se prepararon en base a la metodología ya estudiada en el grupo de trabajo.⁵

En la Figura 4.3 se presenta el espectro de ^1H RMN de **VIII**, que al compararlo con el compuesto precursor **III** tiene similitud en campos altos, mientras que a campos bajos hay un cambio en los desplazamientos. En 6.82 ppm aparece una señal doble correspondiente a los protones *orto* al oxígeno (**c**); en 6.9 ppm un singulete asignado a los protones de la funcionalidad ácido borónico (**a**) y en 7.68 ppm un doblete asociado a los protones en posición *orto* al boro (**b**). El análisis de ^1H RMN fue hecho con THF- d_8 como disolvente debido a que estos ácidos no son solubles en cloroformo, además éste permite observar los protones del ácido borónico. Para los compuestos **IX** y **X**, la única variante en los espectros de ^1H RMN es la señal más intensa de los metilenos a campos altos ($\delta=1.20-1.60$ ppm) puesto que la longitud de la cadena alquílica es mayor (10 y 14 carbonos, respectivamente).

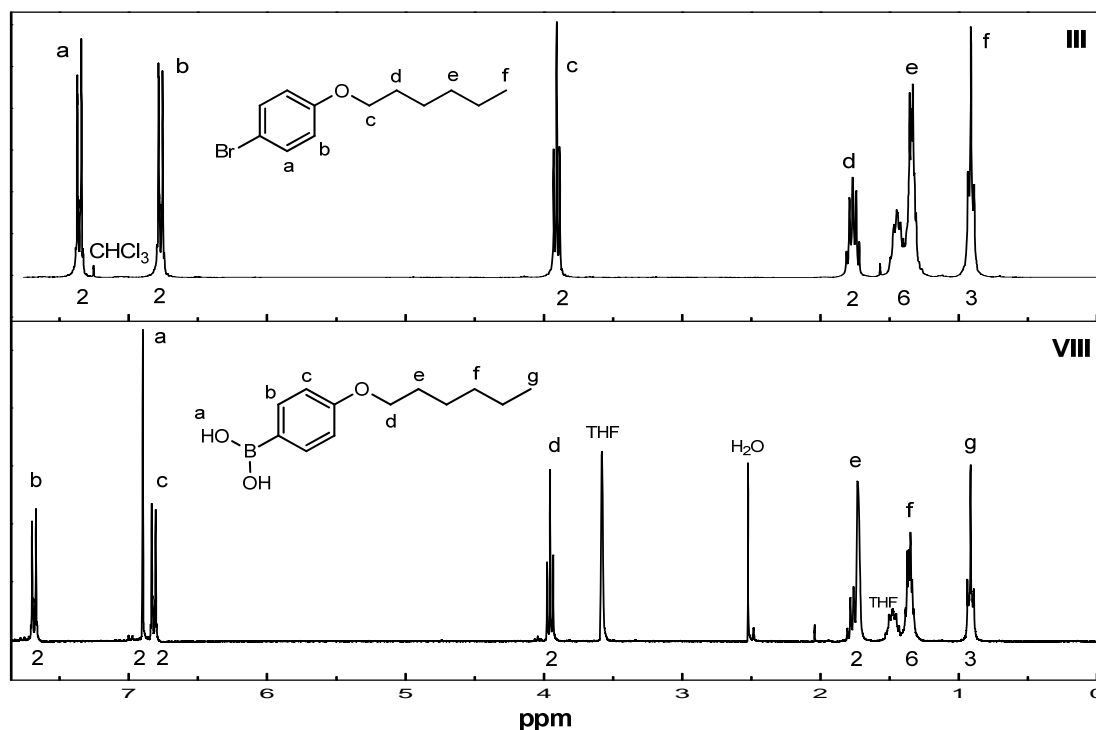


Figura 4.3 Espectros de ^1H RMN de los compuestos **III** en CDCl_3 y **VIII** en THF-d_8 .

Los ácidos aril-borónicos **XI** y **XII** sintetizados a partir de los precursores **VI** y **VII** presentan un comportamiento diferente respecto a **VIII-X**, ya que el grupo aromático se ve afectada por el carácter electrodonador del grupo OCH_3 o electroatractor del CN , los cuales juegan un rol muy importante en la secuencia de adición de los reactivos y relaciones estequiométricas entre estos.⁵² En la Figura 4.4 se presenta el espectro de ^1H RMN de **XII**, ácido aril-borónico con sustituyente CN , donde las multiplicidades y desplazamiento químico a campos altos son iguales que los presentados en el precursor **VII**, pero a campos bajos hay un cambio en el desplazamiento de las señales, debido a la presencia del ácido borónico. En 7.09 ppm aparecen dos protones *orto* al oxígeno (**c**); en 7.28 ppm un singulete que corresponde a los protones del ácido borónico (**a**) y finalmente, en 7.97 ppm una señal asociada a los dos protones en posición *orto* respecto al boro (**b**). Las señales en la región aromática de **XII** aparecen a campos aún más bajos que en el resto de los ácidos borónicos debido al efecto electroatractor que ejerce el grupo CN sobre los protones aromáticos.

Para corroborar la presencia de las grupos OH del ácido borónico se llevó a cabo un análisis por espectroscopía de infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR). En la Figura 4.5 se

presenta el espectro de FTIR de **XII**, donde la banda de 3360 cm^{-1} corresponde al alargamiento asimétrico de los grupos O-H pertenecientes al ácido borónico, lo cual confirma la presencia de dicho grupo funcional; además se observan las bandas de absorción características de C-H (alquílico) a 2922 cm^{-1} , C-N a 2232 cm^{-1} , C-H (aromático) a 1600 cm^{-1} y Ph-O-C (éter) a 1291 cm^{-1} .⁵⁶

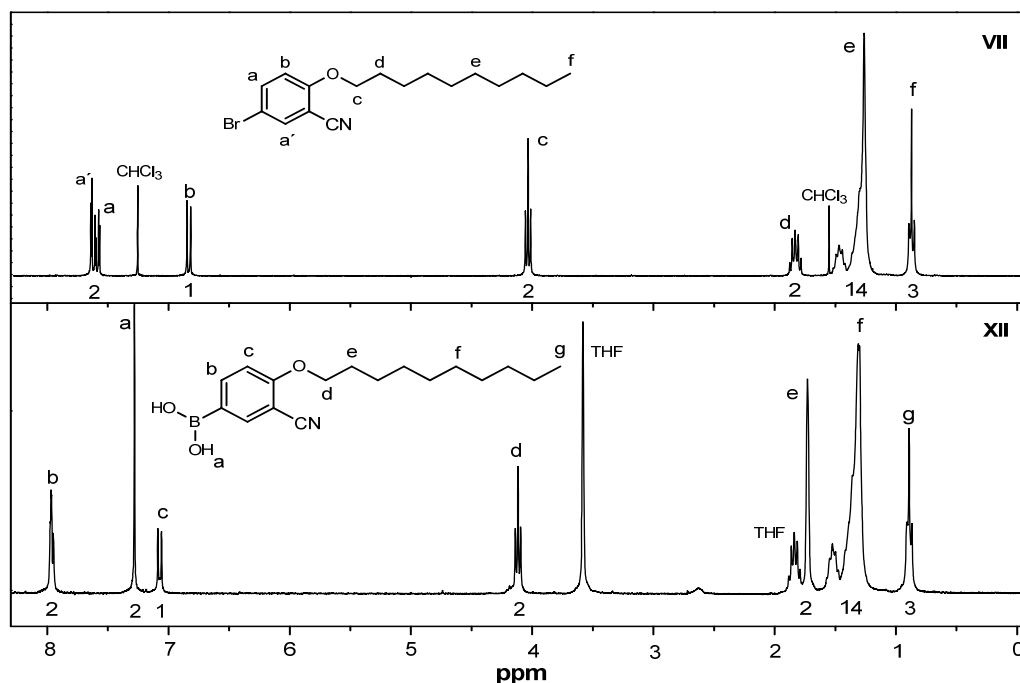


Figura 4.4 Espectros de ^1H RMN de los compuestos **VII** en CDCl_3 y **XII** en THF-d_8 .

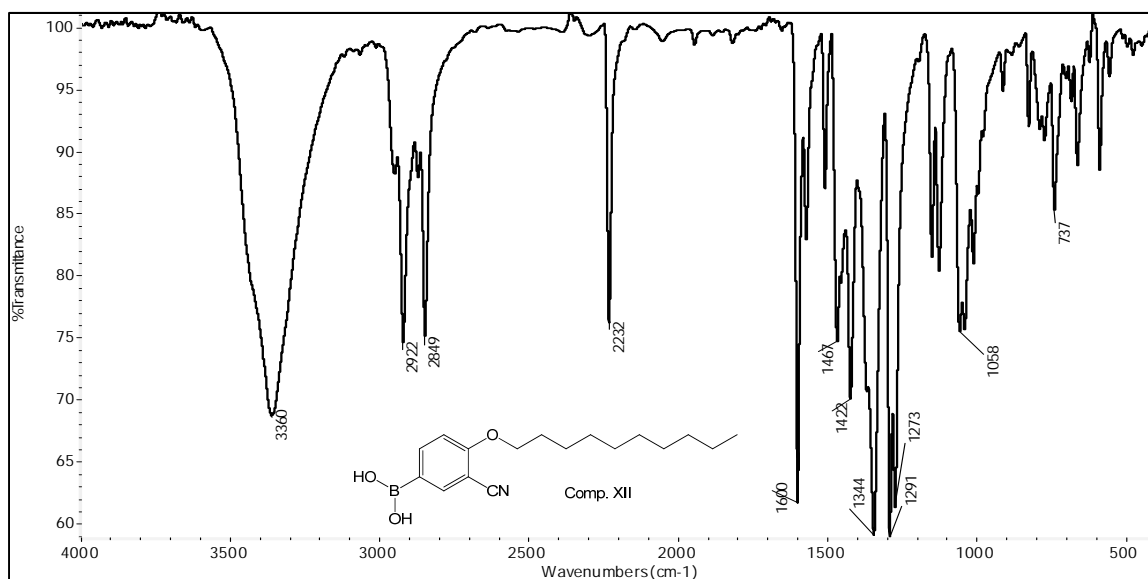


Figura 4.5 Espectro de FTIR del compuesto **XII**.

Esta serie de compuestos se sintetizó a partir de la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura⁵⁷, en la cual se hace reaccionar un aril-boronato o en este caso un ácido aril-borónico con un halogenuro de arilo, empleando un catalizador de paladio (tetrakis) trifenilfosfina Pd[0]. En la Figura 4.6 se observa el espectro de ¹H RMN de **XIII**, el cual en 4.5 ppm (**d**) y en 4.8 ppm (**c**) presenta las señales correspondientes a los grupos hidroxilo (diol); en 4.15 ppm se observa la señal de los cuatro protones de los metilenos α a los grupos fenóxido (**e-f**); en 3.87 ppm una señal asociada al protón unido al carbono quiral (**g**) y en 3.51 ppm la señal de los dos protones del carbono terminal α al grupo hidroxilo (**h**). Las señales en la región de campos altos permanecen iguales respecto al precursor **III**, pero en la región aromática al haber acoplamiento de dos arilos, las señales cambian respecto a los precursores, ahora en 7.1 ppm se observa una señal doble de dobles que integra para cuatro protones aromáticos en posición *orto* al oxígeno (**b-b'**) y en 7.75 ppm una señal compleja asociada a los cuatro protones en posición *orto* al fenilo (**a**), la cual se sobrepone a la señal de los cuatro protones que están en posición *orto* al grupo azo (**a'**). En la Figura 4.7 se observa el espectro de ¹H RMN de **XIV**, el cual presenta las mismas señales que **XIII**, con la diferencia en el valor de integración de 14 protones en un intervalo de 1.24 - 1.5 ppm, pues se trata del mesógeno con 10 unidades de carbono en la cadena terminal.

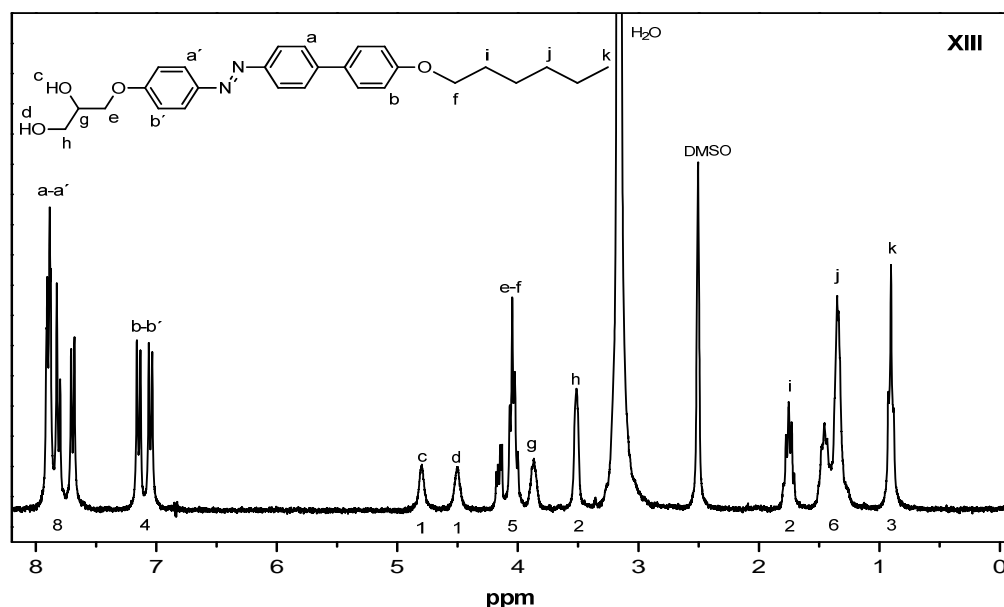


Figura 4.6 Espectro de ¹H RMN del compuesto **XIII** en DMSO-d₆.

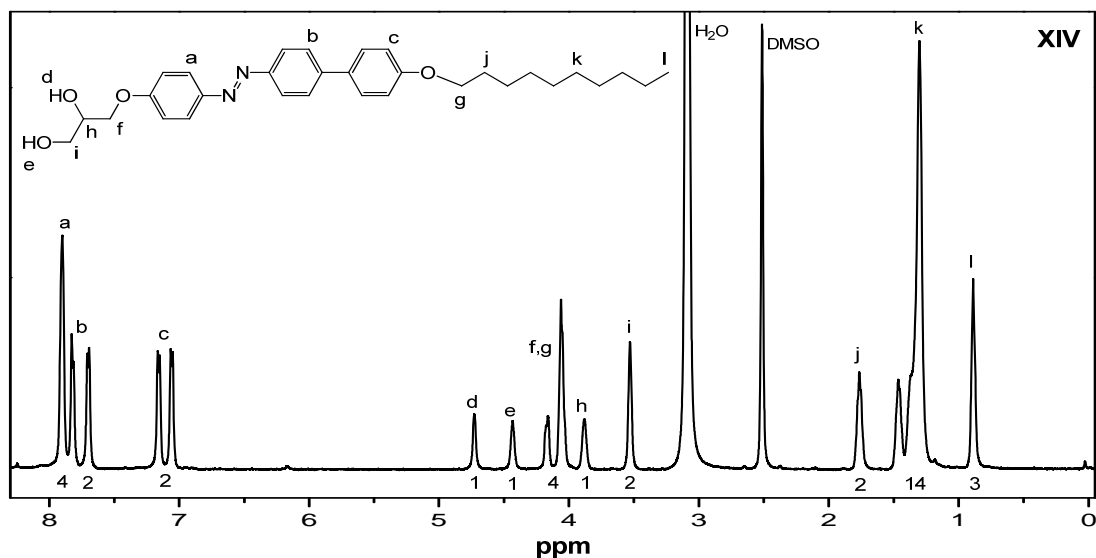


Figura 4.7 Espectro de ^1H RMN del compuesto **XIV** en DMSO-d_6 .

En la Figura 4.8 se presenta el espectro de ^1H RMN de **XV**, el cual presenta las mismas señales que **XIII** y **XIV**, pero el valor de integración es de 22 protones en el rango de 1.2-1.52 ppm, puesto que el mesógeno tiene la cadena alquílica más larga (14 unidades de carbono).

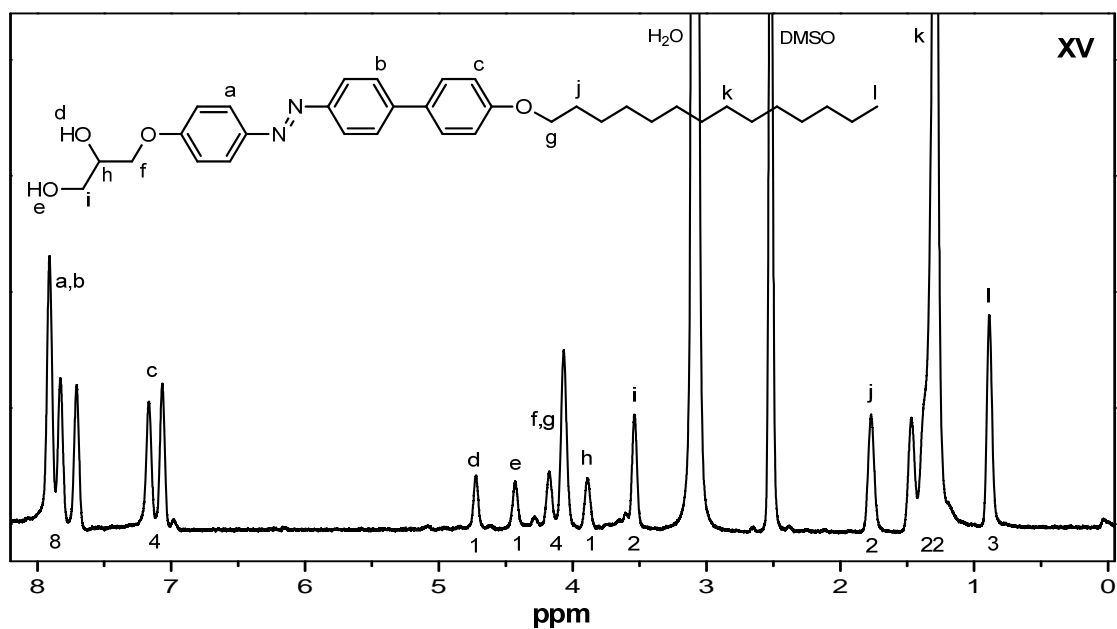


Figura 4.8 Espectro de ^1H RMN del compuesto **XV** en DMSO-d_6 .

El compuesto **XVI**, al contar con un grupo lateral OCH_3 presenta ciertas peculiaridades respecto a los mesógenos sin sustituyente lateral. En la región de campos altos este compuesto

presenta los mismos desplazamientos con los mismos valores de integración que **XIV**, pues también se trata de un compuesto con una cadena alquílica de 10 unidades de carbono. Sin embargo, el espectro de ^1H RMN de este compuesto (Figura 4.9) muestra una señal compleja en 3.8 ppm correspondiente a los protones del grupo lateral metoxi unido al fenilo (**h**) y al protón del carbono quiral (**i**); a campos más bajos en 7.05 ppm el efecto del grupo metoxi prevalece pues el protón **d** ya no es químicamente equivalente a los protones **c** (7.15 ppm). En 7.3 ppm se observan los dos protones **b** en posición *orto* y *para* respecto a OCH_3 , los cuales también perdieron su equivalencia con respecto a los dos protones **a'** (7.9 ppm), los cuales se encuentran agrupados en una señal compleja junto con los cuatro protones *orto* al grupo azo (**a**).

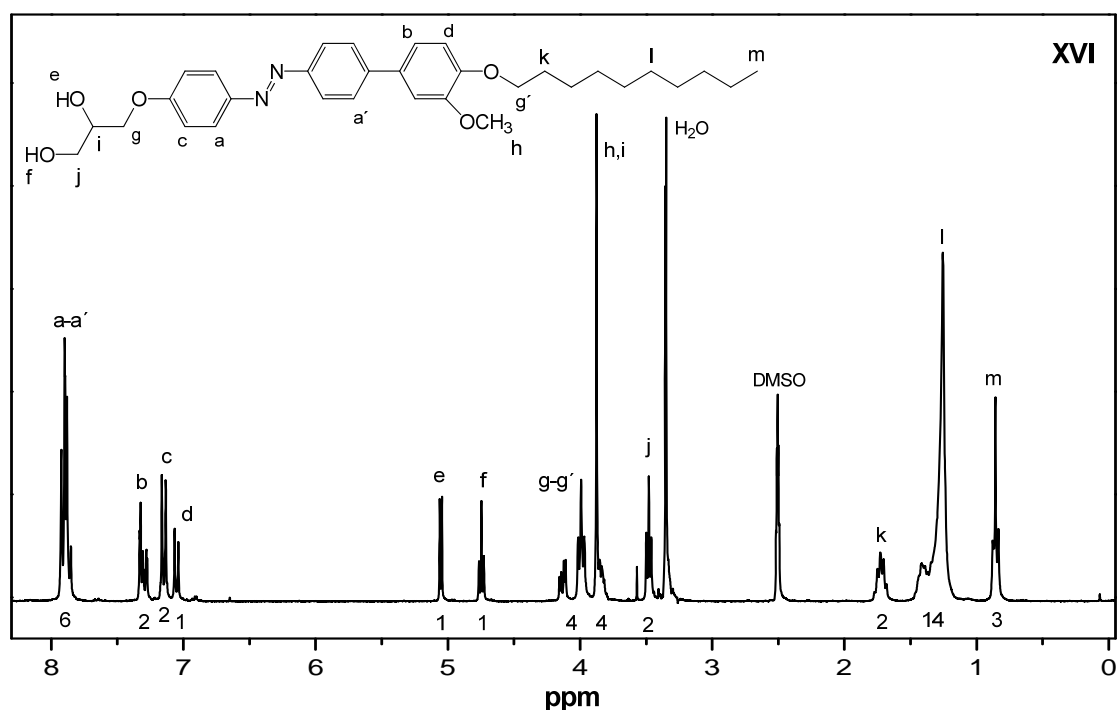


Figura 4.9 Espectro de ^1H RMN del compuesto **XVI** en DMSO-d_6 .

En la Figura 4.10 se muestra el espectro de ^1H RMN del compuesto **XVII**. Este compuesto tiene un grupo lateral CN y comparte similitudes en campos altos con respecto a los espectros de ^1H RMN de **XIV** y **XVI**, pues también se trata de un compuesto con una cadena alquílica de 10 carbonos. Se puede resaltar que el efecto del grupo CN se manifiesta en la señal del protón **b** (7.31 ppm), el cual ya no es químicamente equivalente a los dos protones **c** (7.14 ppm), además los dos protones **b'** (8.2 ppm) en posición *orto* y *para* respecto al grupo CN

también han perdido la equivalencia respecto a los dos protones **a'** (7.9 ppm), así entonces, estos últimos protones se encuentran agrupados en una señal compleja con los protones en posición *orto* al grupo azo (**a**).

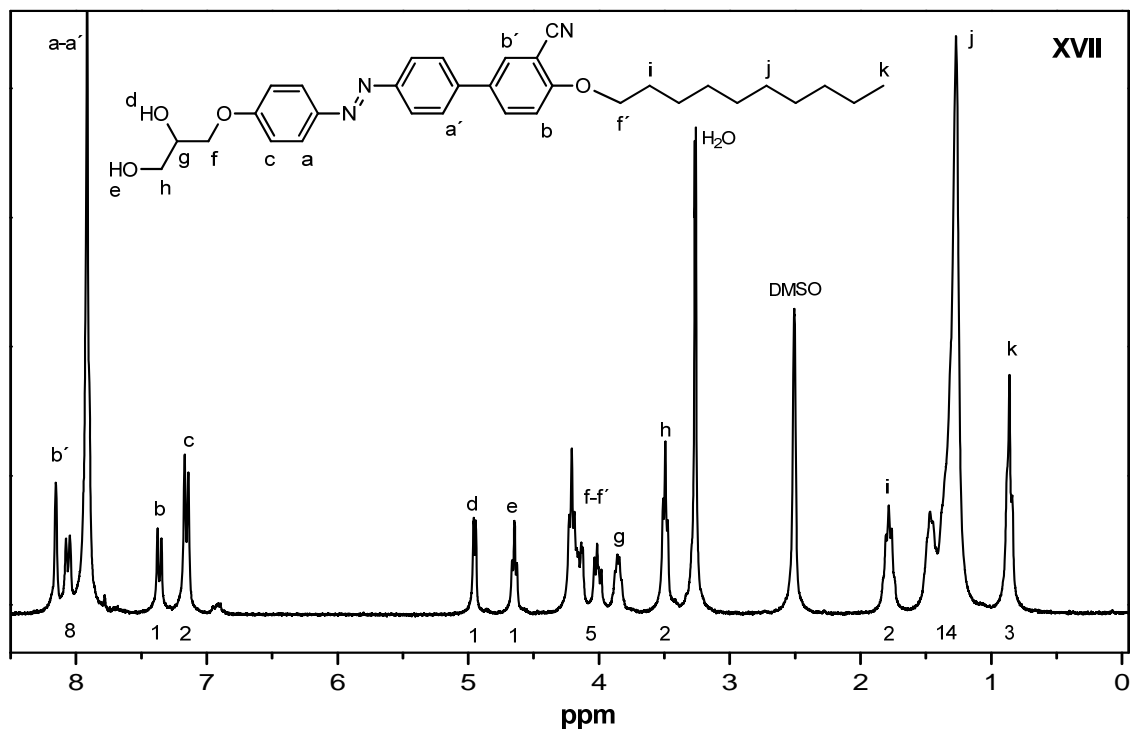


Figura 4.10 Espectro de ^1H RMN del compuesto **XVII** en DMSO-d_6 .

En la Figura 4.11 se presenta el espectro de FTIR del compuestos **XIV**, donde la banda de absorción a 3360 cm^{-1} corresponde al alargamiento asimétrico de los grupos hidroxilos O-H, pertenecientes al diol, lo cual confirma la presencia de dicho grupo funcional; además de ver las bandas de absorción de los grupos C-H (alquílico) a 2922 cm^{-1} y 2846 cm^{-1} , alargamiento C-H (aromático) a 1600 cm^{-1} , alargamiento Ph-O-C (éter) a 1250 y 1027 cm^{-1} y finalmente flexión C-H (aromático) en 828 cm^{-1} .

El compuesto **XVII** también fue analizado por FTIR y su espectro también es mostrado en la Figura 4.11. Las bandas características son: 3341 cm^{-1} correspondiente al alargamiento asimétrico de los grupos hidroxilos O-H, de la funcionalidad diol. También están presentes C-H (alquílico) a 2922 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} , alargamiento C-N a 2227 cm^{-1} , alargamiento C-H (aromático) a 1600 cm^{-1} , alargamiento Ph-O-C (éter) a 1256 y 1045 cm^{-1} y también flexión fuera del plano para C-H (aromático) en 848 cm^{-1} .

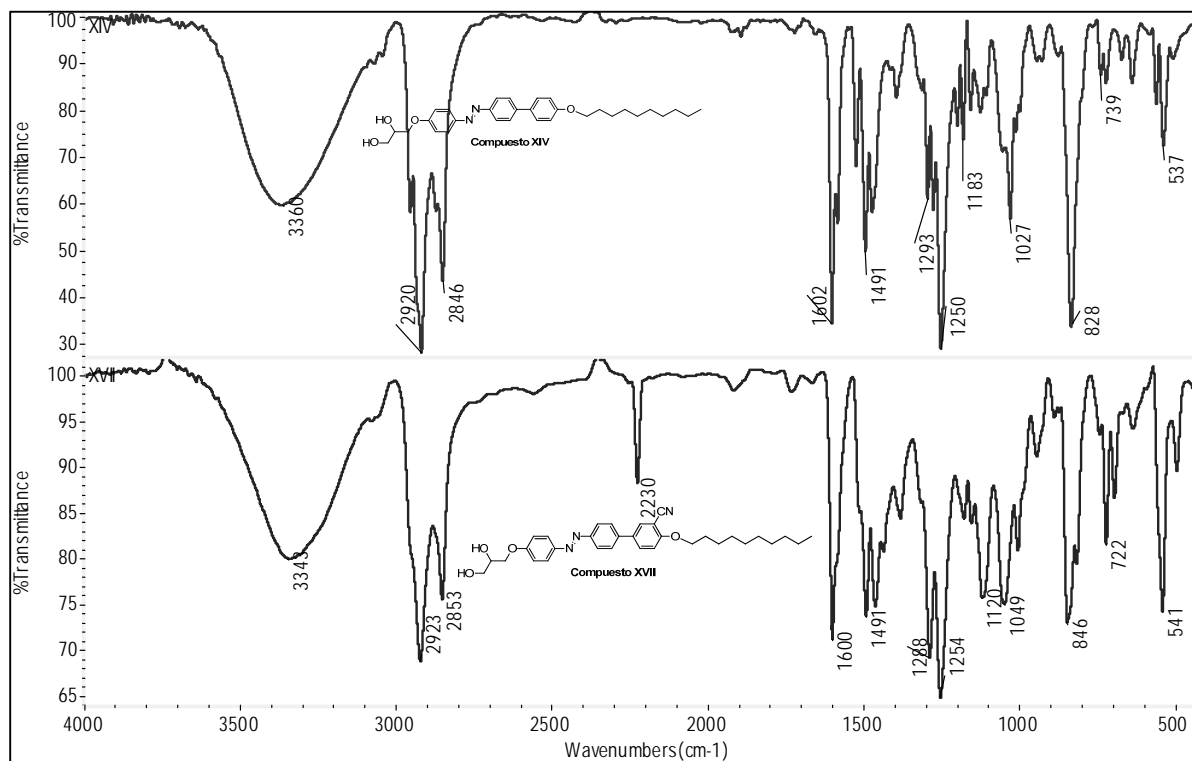


Figura 4.11 Espectros de FTIR de los compuestos XIV y XVII.

Una vez que se obtuvieron los dioles funcionalizados con grupo mesógeno y teniendo la certeza de su estructura química, confirmada por ^1H RMN y FTIR, se procedió a la síntesis de los azopoliésteres líquido cristalinos de cadena lateral, que son los materiales de estudio de este trabajo de investigación.

4.1.2 Síntesis de las series de azopoliésteres líquido cristalinos de cadena lateral

4.1.2.1 Azopoliésteres con mesógenos sin sustituyente lateral (serie 1)

Es importante saber que en una reacción de policondensación entre dioles y cloruros de ácido se requieren de temperaturas por encima de los 200°C para lograr altas conversiones, sin embargo a tales temperaturas los monómeros aquí estudiados (cloruro de adipoil, cloruro de suberoil y cloruro de sebacoil) resultan ser volátiles y pueden oxidarse en presencia de trazas de oxígeno. Además, se puede presentar hidrólisis y formación de HCl, lo cual limitaría el crecimiento de las cadenas.⁵⁸ Por estas razones es que se decidió trabajar un sistema de

polimerización en fundido a temperaturas no mayores de 160 °C con monómeros de tipo cloruros de ácido y dioles funcionalizados con los grupos mesógenos, extrayendo con un sistema de vacío/purga el HCl producido para evitar reversibilidad que es característica de las reacciones de esterificación.

Al analizar el espectro de ^1H RMN del azopoliéster **AP6-6** (Figura 4.12) no se observa multiplicidad en las señales, ya que éstas se vuelven anchas, lo cual es característico de sistemas poliméricos; además, no se aprecian las señales de los protones de los grupos hidroxilo que se presentaron en los monómeros **XIII-XVII**. En 0.91 ppm se observa la señal de los protones del metilo (**l**); en el intervalo de 1.20 a 1.89 ppm una señal compleja que comprende a dos protones β al oxígeno (**i**), cuatro protones en posición β al carbonilo (**j**) y seis protones de la cadena alquílica terminal (**k**); en 2.37 ppm esta la señal de los cuatro protones en posición α al grupo carbonilo (**h**), los cuales son la principal evidencia de la formación de la funcionalidad éster; en el intervalo de 3.75 a 4.54 ppm está la señal compleja que agrupa los protones **e**, **f**, y **g**, esta última señal corresponde a los protones en posición α al éster. La complejidad de la señal no permite apreciar diasterotopia de los protones **e** y **g** vecinos del carbono quiral.⁵⁹ Una señal nueva respecto al precursor **XIII** aparece en 5.4 ppm que corresponde al protón unido al carbono quiral (**d**), mientras que en 6.98 ppm esta la señal de los cuatro protones en posición *orto* al oxígeno (**c**), los cuales son químicamente equivalentes; en 7.61 ppm aparece una señal doble que corresponde a los protones *orto* al grupo fenilo (**b**) y por último, en 7.92 ppm la señal de los cuatro protones *orto* al grupo azo (**a**), manteniendo también su equivalencia química.

En la Figura 4.13 y 4.14 se presentan los espectros de ^1H RMN de **AP6-10** y **AP6-14**, en los que la única diferencia respecto al polímero **AP6-6** son los valores de integración de las señales que se encuentran en el intervalo de 1.20 a 1.89 ppm, debido a que estos polímeros cuentan con cadenas oxialquílicas terminales de mayor longitud (10 y 14 carbonos, respectivamente).

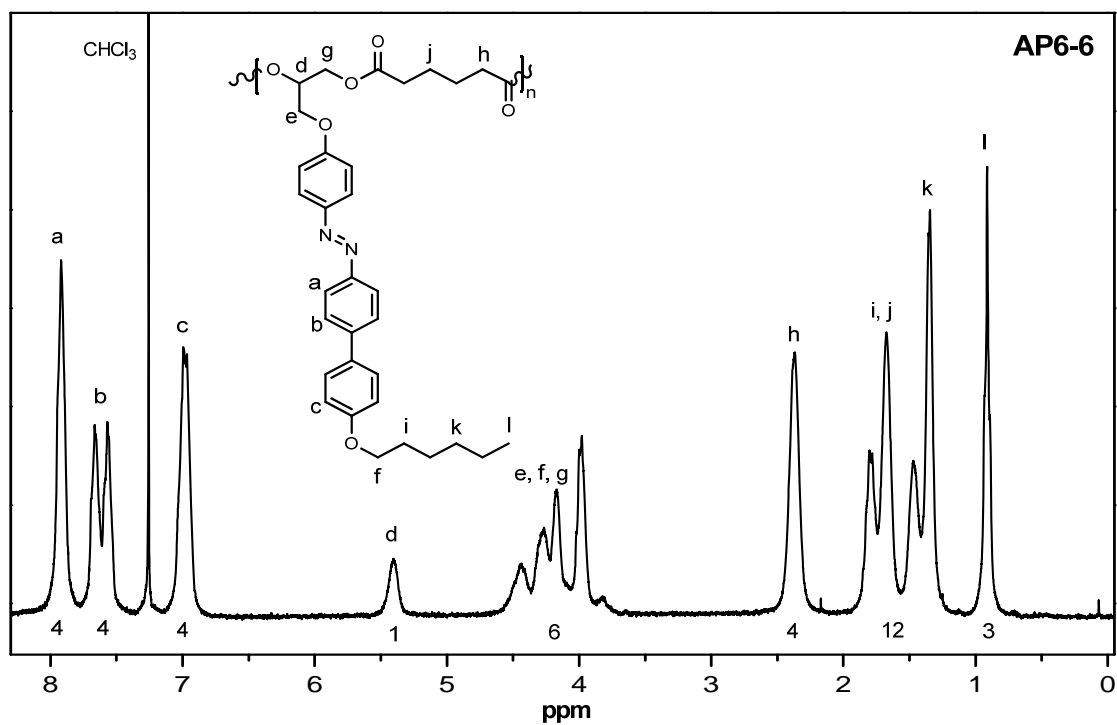


Figura 4.12 Espectro de ¹H RMN del azopoliéster AP6-6 en CDCl₃.

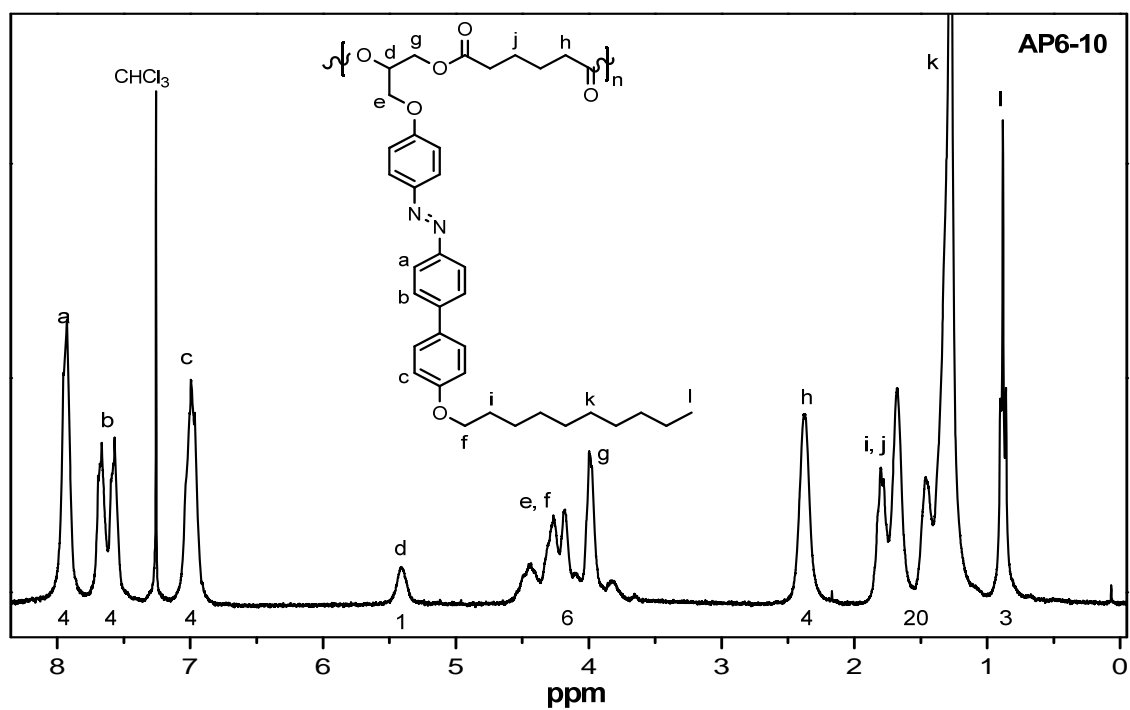


Figura 4.13 Espectro de ¹H RMN del azopoliéster AP6-10 en CDCl₃.

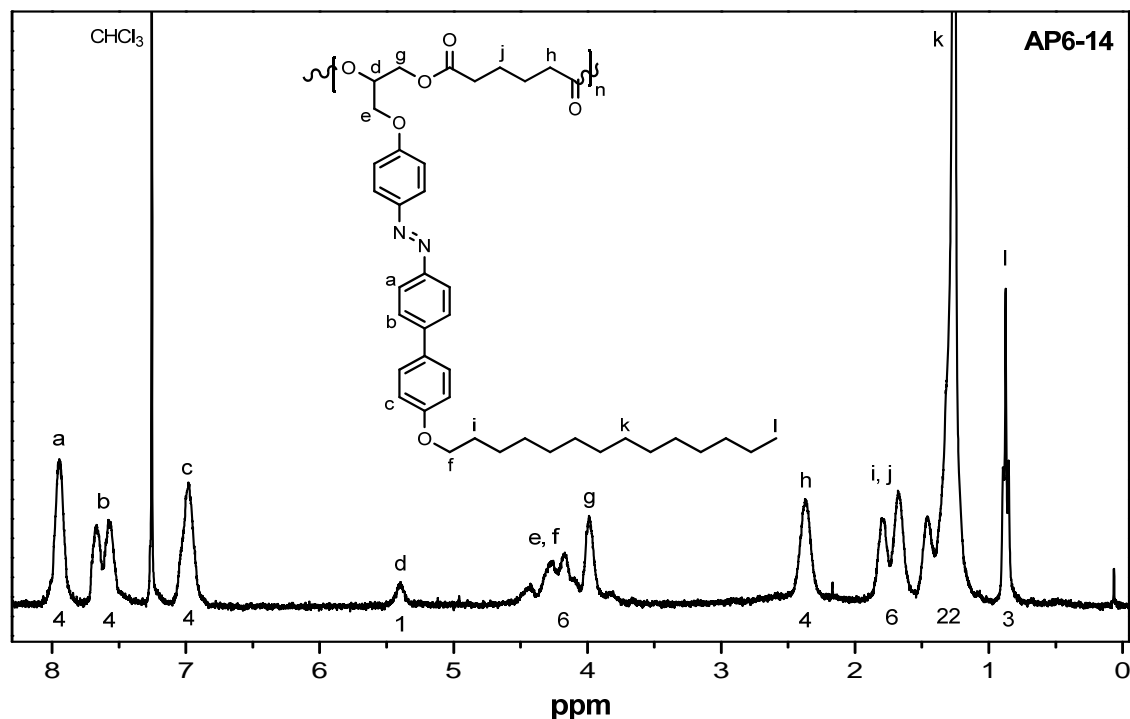


Figura 4.14 Espectro de ^1H RMN del azopoliéster **AP6-14** en CDCl_3 .

La serie de azopoliésteres **AP6-6**, **AP6-10** y **AP6-14** también fue analizada por espectroscopía de infrarrojo, donde se observa que los espectros de FTIR de estos polímeros son parecidos, sólo hay diferencias en la intensidad de las bandas de absorción correspondientes a la parte alquílica C-H (alargamiento) a 2930 cm^{-1} - 2850 cm^{-1} pues el polímero **AP6-14** al tener la cadena alquílica de 14 carbonos presenta una señal de mayor intensidad comparada con la del polímero **AP6-6** que cuenta con una cadena de sólo 6 carbonos (Figura 4.15). Es importante notar la ausencia de la banda de absorción en 3340 cm^{-1} perteneciente a los grupos hidroxilos O-H y que fue observada en el precursor diol (Figura 4.11), en cambio apareció una banda a 1740 cm^{-1} asociada al grupo carbonilo perteneciente a la funcionalidad éster, lo que confirma que el poliéster ha sido obtenido. Adicionalmente, se observan otras bandas de absorción características como son: alargamiento C-H (aromático) a 1600 cm^{-1} , alargamiento Ph-O-C (éter) a 1256 y 1045 cm^{-1} alargamiento COO-R (éster) a 1140 cm^{-1} y flexión fuera del plano C-H (aromático) en 848 cm^{-1} .⁵⁶

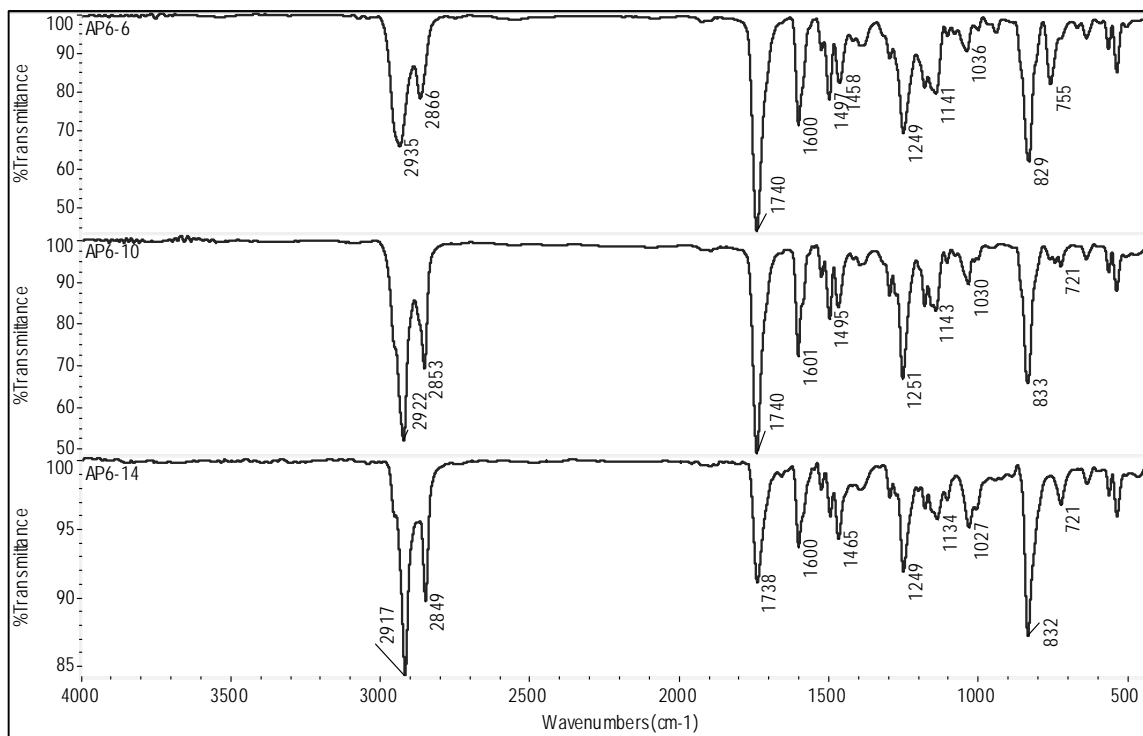


Figura 4.15 Espectro de FTIR de los azopoliésteres AP6-6, AP6-10 y AP6-14.

Con el objetivo de comprobar la presencia del grupo éster se llevó a cabo la caracterización por ^{13}C RMN del azopoliéster **AP6-10**, observando una señal en 173 ppm, que es característica del grupo carbonilo de un éster, lo cual comprueba que el azopoliéster ha sido formado (Figura 4.16).

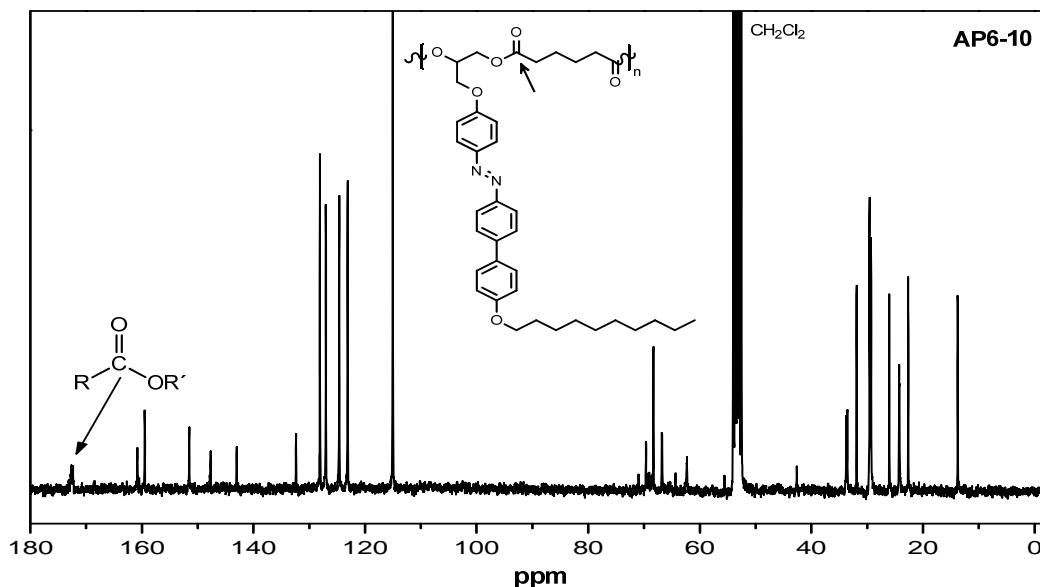


Figura 4.16 Espectro de ^{13}C RMN del azopoliéster AP6-10 en CD_2Cl_2 .

Con el propósito de corroborar la correcta asignación de las señales, particularmente en la región aromática, el azopoliéster **AP6-10** fue analizado por correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY, la cual se presenta entre protones vecinales. En la Figura 4.17 se señala con líneas punteadas la correlación en la región aromática, a partir de la cual se hizo la asignación de cada uno de los protones y que no deja duda de que ésta se efectuó correctamente.

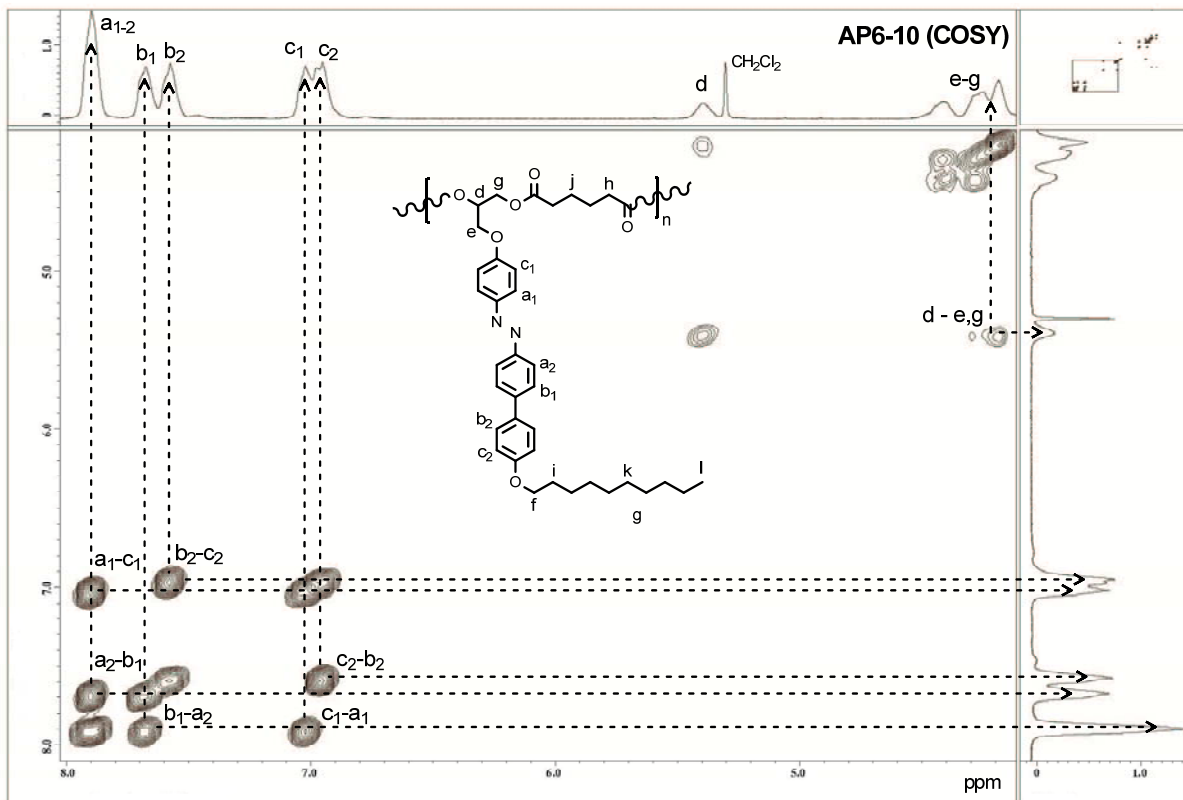


Figura 4.17 Correlación ^1H - ^1H COSY del azopoliéster **AP6-10** en CD_2Cl_2 .

4.1.2.2 Azopoliésteres con mesógenos con grupo lateral OCH_3 (serie 2)

El polímero **AP6-10-OCH₃** pertenece a la serie de azopoliésteres que presenta diferente longitud de espaciador en la cadena principal y mantiene constante la longitud de la cadena oxalquímica del mesógeno, así como un grupo lateral OCH_3 , el cual contribuye a la reducción de las interacciones presentes entre mesógenos (Figura 4.18).

El espectro de ^1H RMN de este polímero (Figura 4.18) presenta similitudes en la región alifática con respecto al polímero sin sustituyente lateral **AP6-10** (Figura 4.13), por lo que sólo se describen las señales en las que se encontraron diferencias. En el intervalo de 3.78 a 4.52 ppm aparecen una serie de señales correspondientes a los tres protones del grupo lateral OCH_3 (**i**), a los cuatro protones α a los grupos fenóxido (**f-g**) y a los dos protones α al grupo éster (**h**). En 5.39 ppm se observa la señal del protón enlazado al carbono quiral (**e**). En 7.02 ppm hay una señal que se asignó a los tres protones en posición *orto* al oxígeno (**d**). En 7.18 ppm se presenta la señal de los dos protones **c** que ya no son químicamente equivalentes a los dos protones **b** (7.69 ppm) como fue el caso en los polímeros (**AP6-6**, **AP6-10** y **AP6-14**). Finalmente, en 7.95 está la señal de los cuatro protones en posición *orto* al grupo azo (**a**).

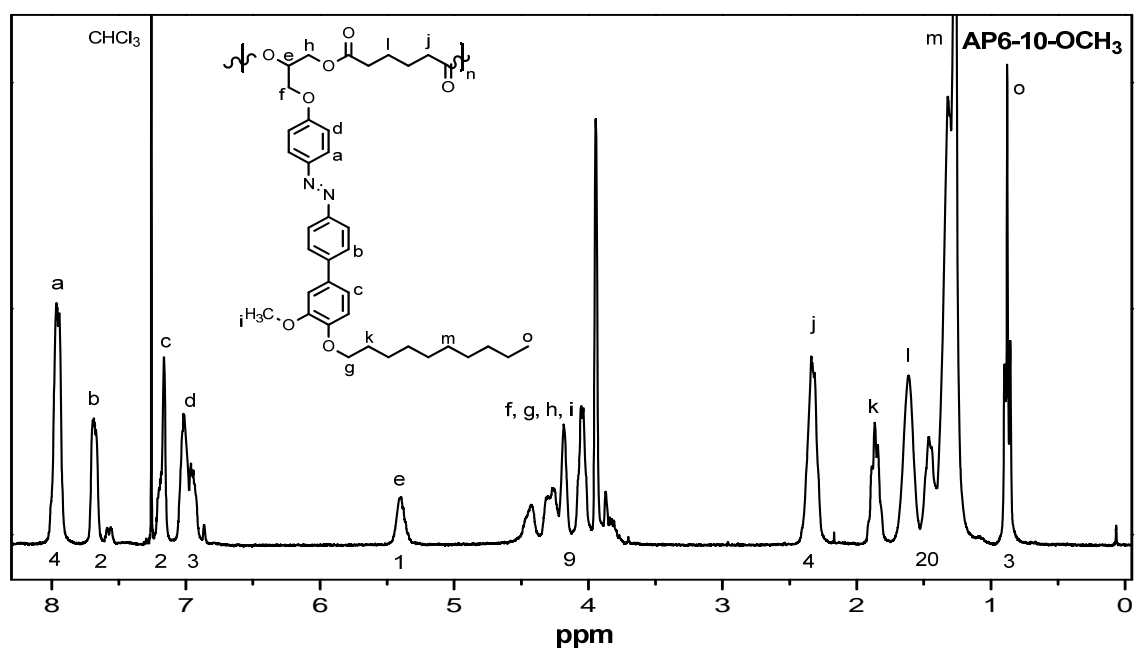


Figura 4.18 Espectro de ^1H RMN del azopolíéster **AP6-10-OCH₃** en CDCl_3 .

En la Figura 4.19 y 4.20 se presentan los espectros de ^1H RMN de los azopolíésteres **AP8-10-OCH₃** y **AP10-10-OCH₃**, en los cuales la única diferencia respecto a **AP6-10-OCH₃**, es el valor de integración de las señales de los metilenos (1.15-1.75 ppm) y que es debido a la diferencia en la longitud de los grupos espaciadores.

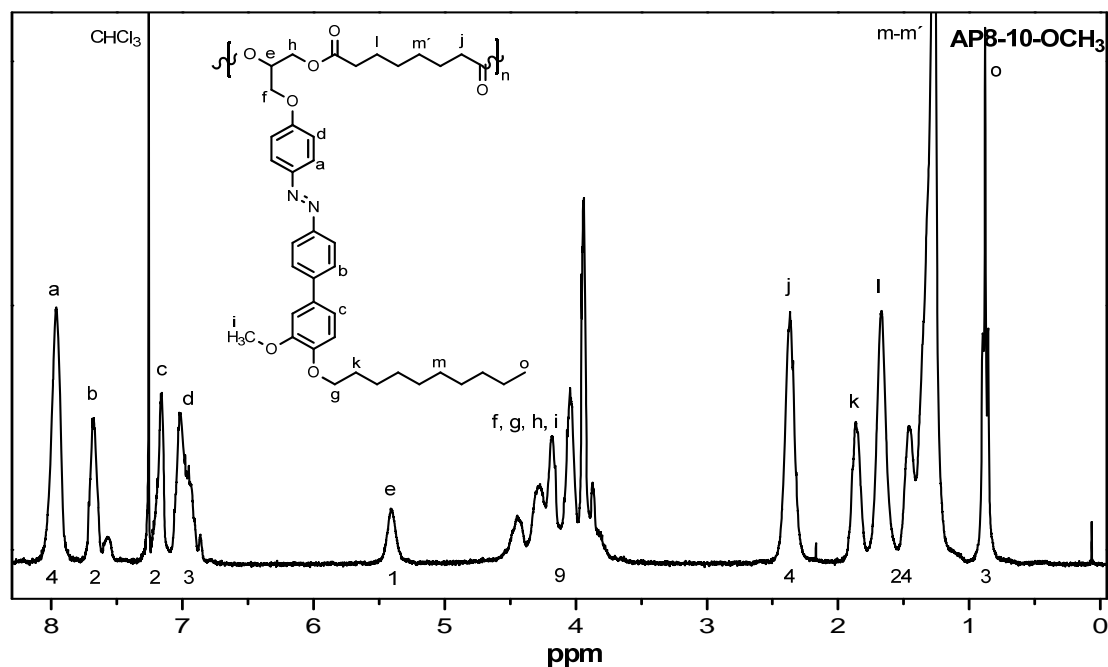


Figura 4.19 Espectro de ¹H RMN del azopolíéster AP8-10-OCH₃ en CDCl₃.

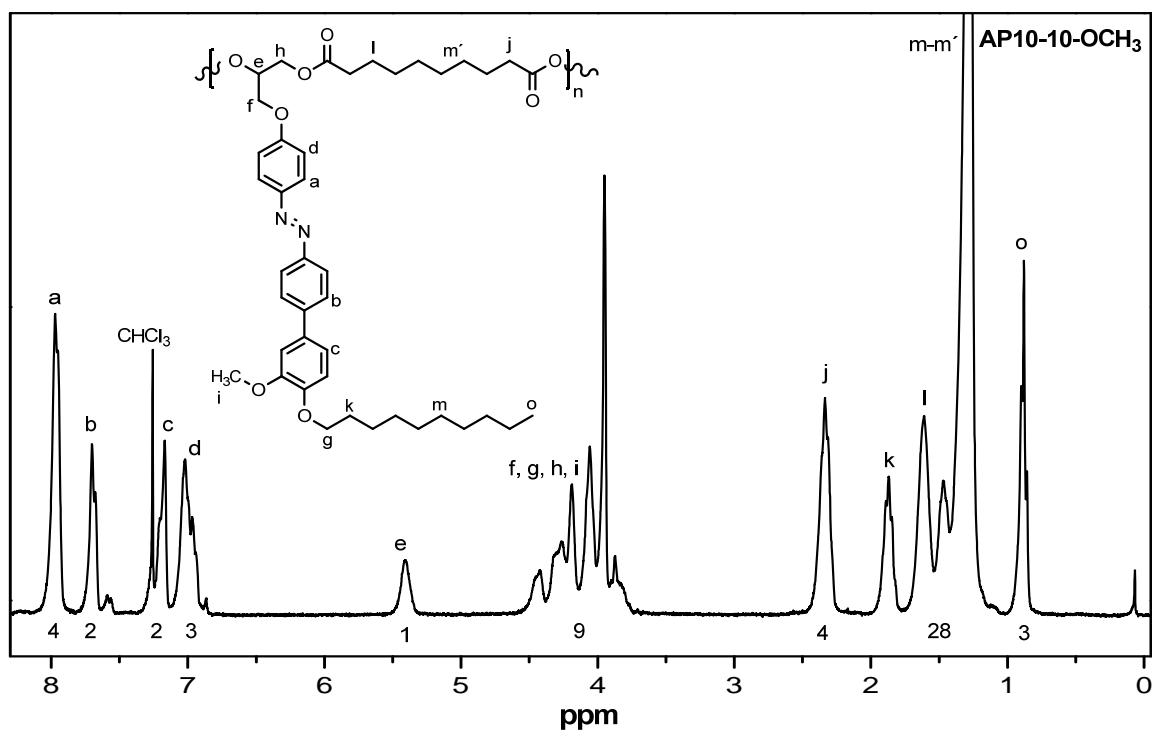


Figura 4.20 Espectro de ¹H RMN del azopolíéster AP10-10-OCH₃ en CDCl₃.

En este trabajo de investigación se decidió sintetizar un polímero con un grupo rígido en lugar del espaciador flexible alifático, para lo cual se utilizó el cloruro de tereftaloilo. El polímero

resultante **APtft-10-OCH₃** también fue caracterizado por ¹H RMN (Figura 4.21). Al igual que en el espectro anterior sólo se presentan y discute la parte aromática el espectro, que donde se observan cambios significativos. En 5.7 ppm se observan dos picos correspondientes al protón unido al carbono quiral (**f**). En el intervalo de 6.84 a 7.24 ppm hay una señal compleja que agrupo a los tres protones *orto* al oxígeno (**e**) y los dos protones *orto* y *para* al OCH₃ (**d**). En 7.73 ppm hay una señal asignada a los protones en meta al grupo azo (**c**). Finalmente, en el intervalo de 7.86 a 8.23 ppm están las señales que agrupan a los cuatro protones en posición *orto* al grupo azo (**b**) los cuales son equivalentes y a los cuatro protones en posición *orto* al grupo carbonilo (**a**).

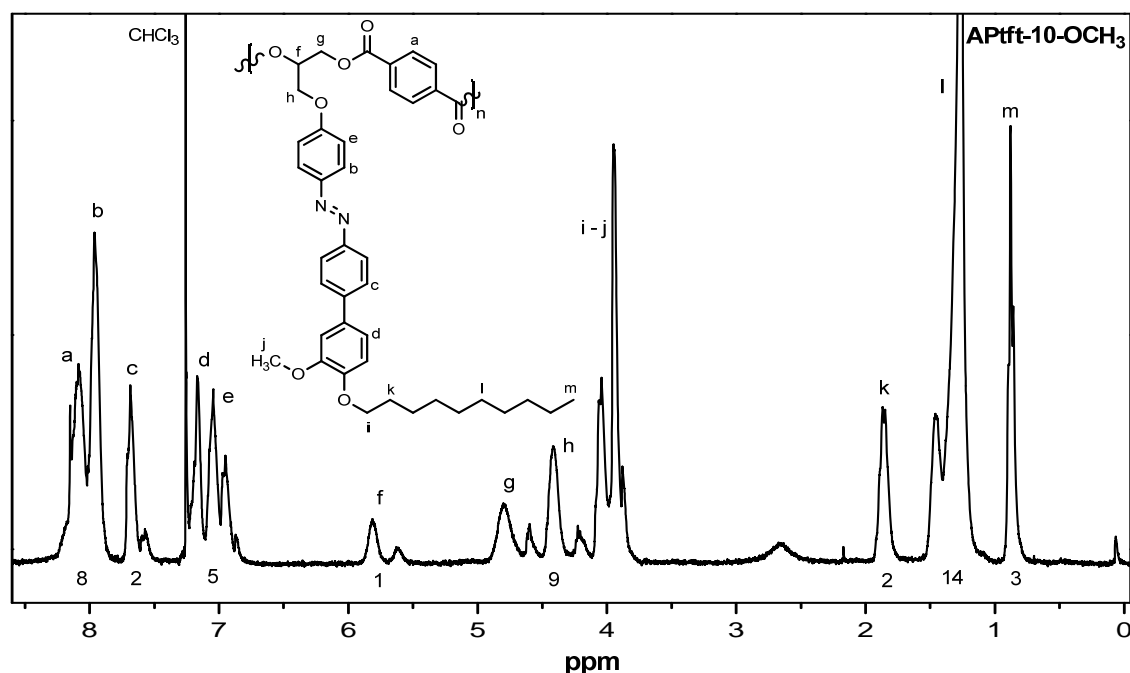


Figura 4.21 Espectro de ¹H RMN del azopolíéster **APtft-10-OCH₃** en CDCl₃.

Los azopolíésteres **AP10-10-OCH₃** y **APtft-10-OCH₃** también fueron analizados por FTIR como se muestra en la Figura 4.22, donde es importante destacar que en el polímero **AP10-10-OCH₃**, que tiene una cadena alquílica en la cadena principal, las bandas de absorción del C-H a 2924 cm⁻¹ y 2854 cm⁻¹ son más intensas que las del polímero **APtft-10-OCH₃**. También se observa que la banda de absorción para el grupo carbonilo del **AP10-10-OCH₃** se encuentra en 1742 cm⁻¹ mientras que para el **APtft-10-OCH₃** ésta se presenta en 1724 cm⁻¹. Otras bandas características para estos polímeros son: alargamiento C-H (aromático) en 1597 cm⁻¹, alargamiento moderado en 1495 cm⁻¹ de un fenilo disustituido en

posición *para*, alargamiento Ph-O-C (éter) en 1254 cm^{-1} , alargamiento COO-R (éster) en 1153 cm^{-1} y flexión fuera del plano C-H (aromático) en 868 cm^{-1} .⁵⁶

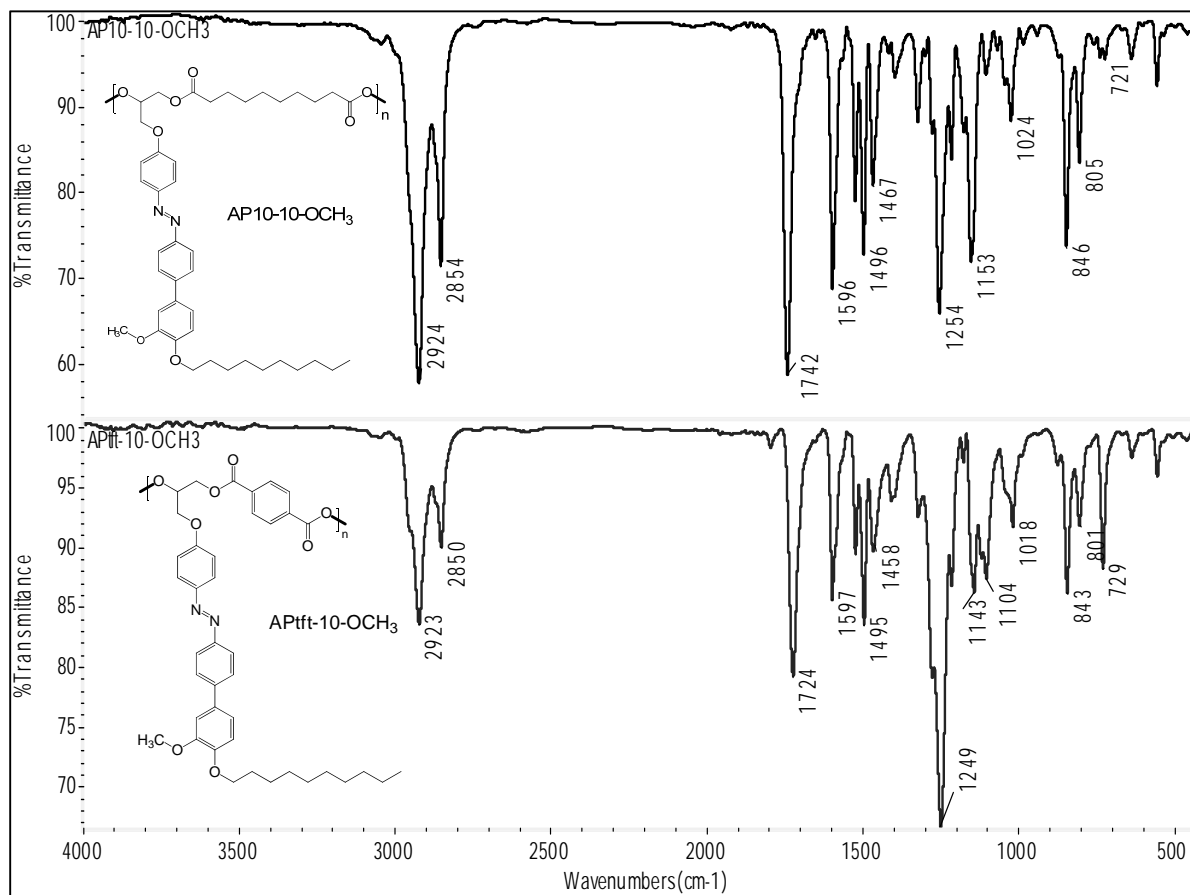


Figura 4.22 Espectro de FTIR de los azopolíésteres AP10-10-OCH₃ y APtft-10-OCH₃.

4.1.2.3 Azopolíésteres con mesógenos con grupo lateral CN (serie 3)

La última serie de azopolíésteres comprende a aquellos con un grupo lateral CN en el mesógeno y con longitud variable de espaciador en la cadena principal. El espectro de ^1H RMN del polímero **AP6-10-CN** se muestra en la Figura 4.23. Para esta serie sólo se presenta el análisis de la señales de la región aromática debido a la similitud del resto de la señales con los polímeros de la primera serie. En 7.01 ppm está la señal correspondiente los tres protones en posición *orto* al oxígeno (**c**); en el intervalo de 7.51 a 7.99 ppm se presentan las señales de los protones **b** y **b'**, los cuales no son químicamente equivalentes, y los cuatro protones en posición *orto* al grupo azo (**a**).

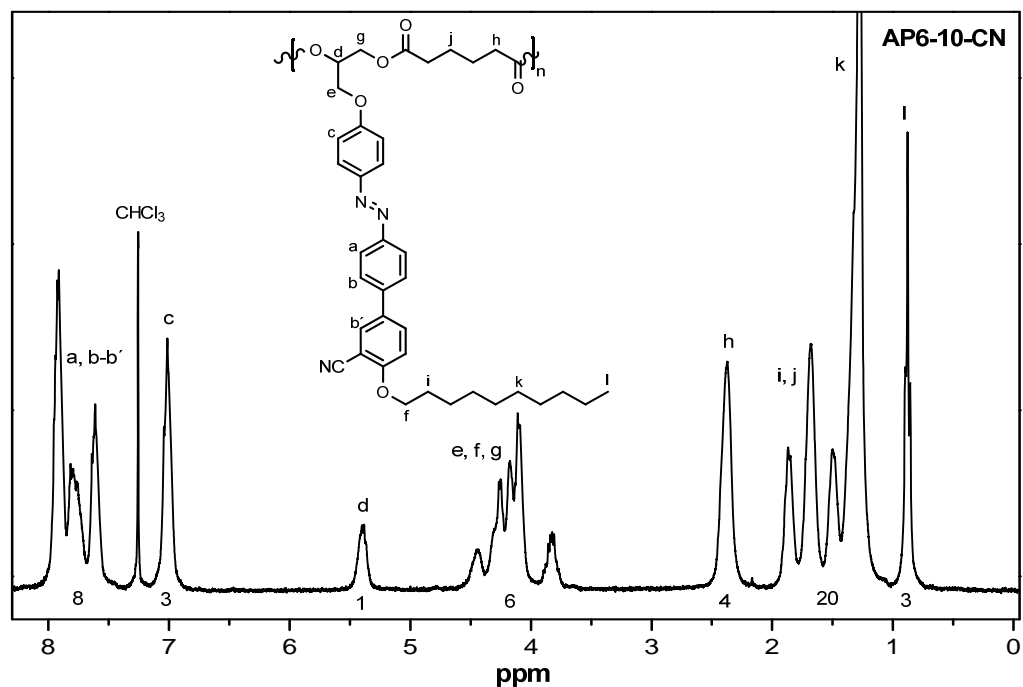


Figura 4.23 Espectro de ^1H RMN del azopolíéster **AP6-10-CN** en CDCl_3 .

En las Figuras 4.24 y 4.25 se presentan los espectros de ^1H RMN de los polímeros **AP8-10-CN** y **AP10-10-CN**, que son similares al del polímero **AP6-10-CN**, con la única diferencia en los valores de integración en la región de 1.1-1.93 ppm son mayores, debido a que sus grupos espaciadores son más largos.

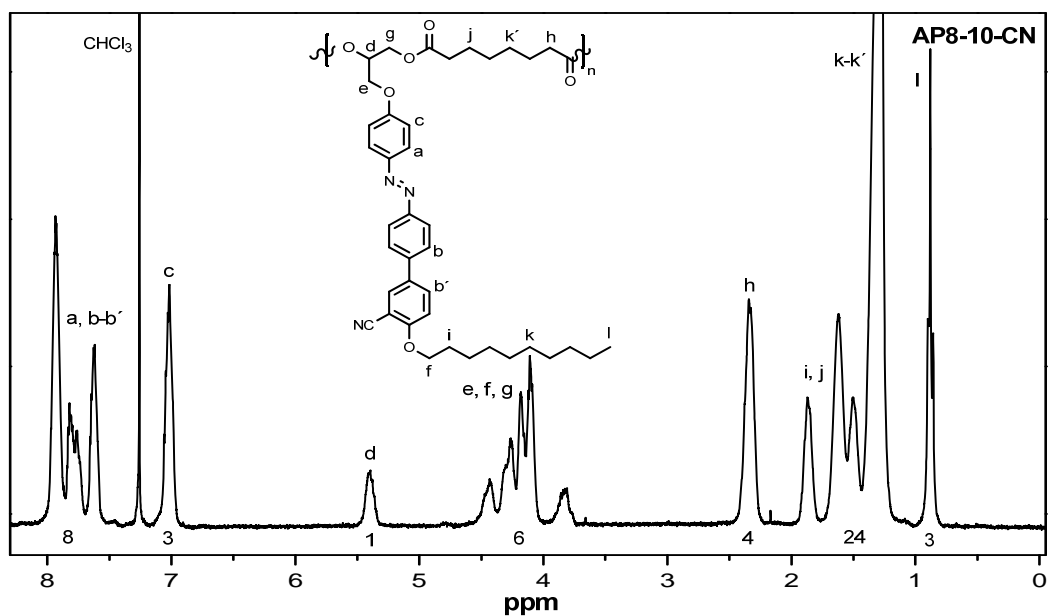


Figura 4.24 Espectro de ^1H RMN del azopolíéster **AP8-10-CN** en CDCl_3 .

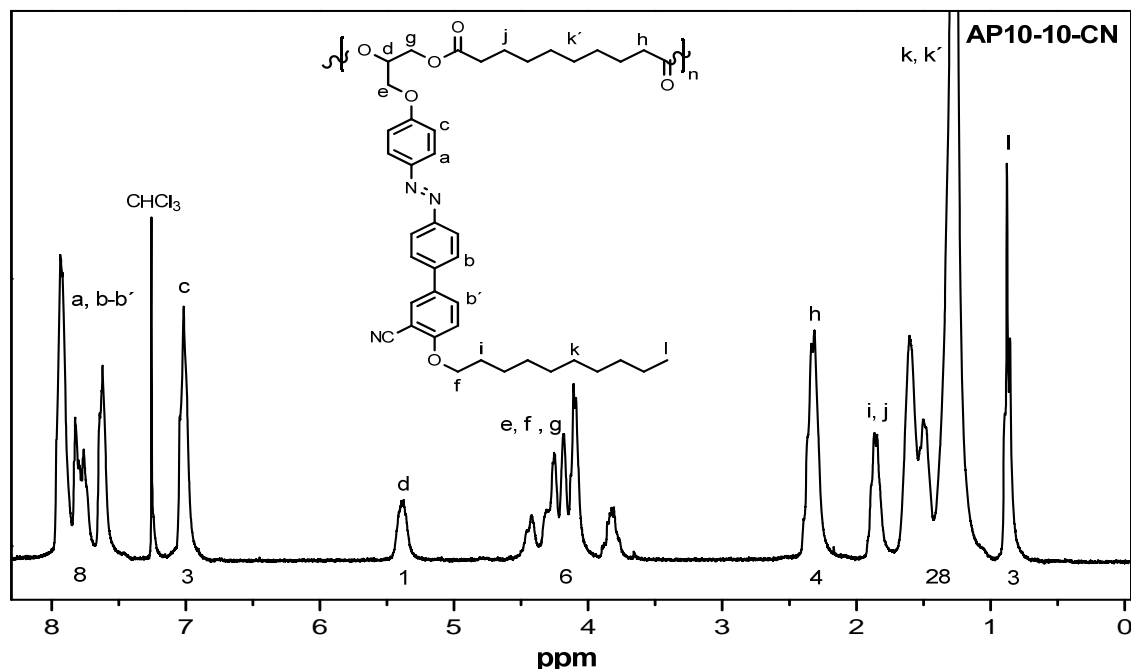


Figura 4.25 Espectro de ^1H RMN del azopoliéster **AP10-10-CN** en CDCl_3 .

El azopoliéster **APtft-10-CN**, a diferencia del resto de la serie presenta un fenilo en la cadena principal, por tanto en el análisis por ^1H RMN tiene algunas señales diferentes respecto a los demás polímeros de la serie. En la Figura 4.26 se muestra el espectro de ^1H RMN del polímero **APtft-10-CN** del cual se analizan sólo las señales que aparecen a campos bajos. En 5.72 ppm se presenta una señal doble que corresponde al protón del carbono quiral (**e**). En 7.05 ppm aparece la señal de los tres protones *orto* a oxígeno (**d**). En el intervalo de 7.55-8.23 ppm aparecen diversas señales correspondientes a los cuatro protones **c** y **c'**, los cuales no son químicamente equivalentes por efecto del grupo CN, los cuatro protones en posición *orto* al grupo azo (**b**) y finalmente, los cuatro protones *orto* al grupo carbonilo (**a**).

En la Figura 4.27 se presenta el espectro de FTIR de los polímeros **AP10-10-CN** y **APtft-10-CN** donde se observan los mismos cambios con respecto a los discutidos para la Figura 4.22 por lo que la única banda a destacar es la banda característica del grupo CN a 2226 cm^{-1} . Además se observan las bandas características de este tipo de compuestos, que son: alargamiento de C=O en 1742 cm^{-1} (**AP10-10-CN**) y 1724 cm^{-1} (**APtft-10-CN**), alargamiento C-H (aromático) en 1601 cm^{-1} , alargamiento moderado característico del fenilo disustituido en

posición *para* en 1495 cm^{-1} , alargamiento Ph-O-C (éter) en 1251 cm^{-1} , alargamiento COO-R (éster) en 1157 cm^{-1} y la flexión fuera del plano C-H (aromático) en 868 cm^{-1} .

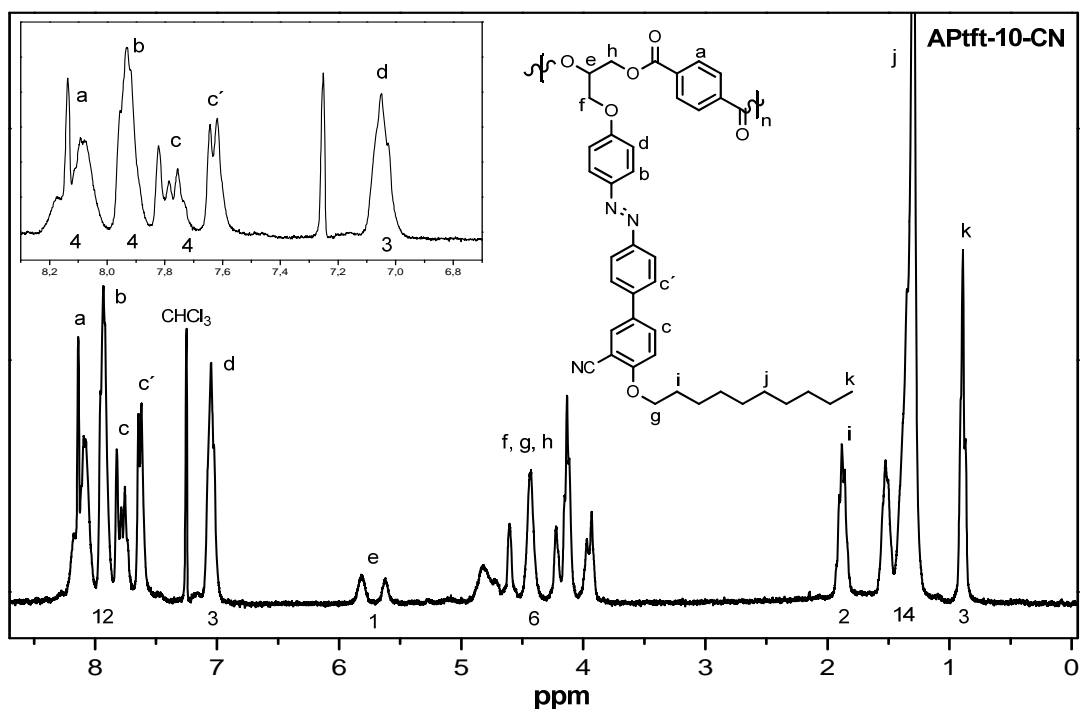


Figura 4.26 Espectro de ^1H RMN del azopoliéster **APtft-10-CN** en CDCl_3 .

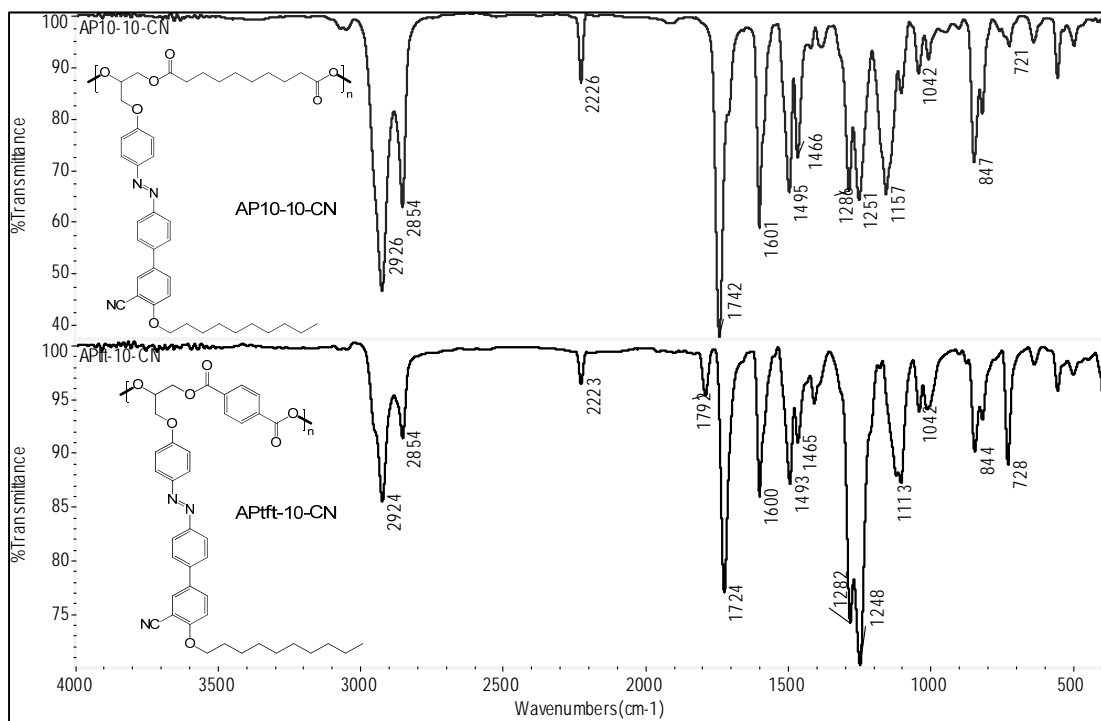


Figura 4.27 Espectros de FTIR de los azopoliésteres **AP10-10-CN** y **APtft-10-CN**.

4.2 Determinación de los pesos moleculares

Estos azopolíesteres de cadena lateral están formados por una mezcla de cadenas poliméricas de distinta longitud, debido a esto, su peso molecular se define en valores promedio. Los pesos moleculares experimentales difieren según el método empleado. Los azopolímeros fueron caracterizados mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) empleando estándares de PMMA, obteniendo su peso molecular promedio en peso (M_w), promedio en número (M_n) y a partir de estos se calculó su polidispersidad (I_p). En base al peso del monómero y al valor de M_n se determinó el grado de polimerización (X_n). En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de la caracterización por GPC, donde se observa que los pesos moleculares son relativamente bajos, y en la literatura se han reportado valores similares para este tipo de polímeros funcionales.^{30, 34}

Tabla 4.1 Resultados de la caracterización por GPC de los azopolíesteres, donde se usaron estándares de PMMA y se calculó la conversión en la reacción de polimerización.

Serie	Azopolíéster	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p	X_n	Conversión (%)
1	AP6-6	4228	6367	1.5	8	87.5
	AP6-10	3982	5283	1.3	7	85.7
	AP6-14	5170	7816	1.5	8	87.5
2	AP6-10-OCH ₃	5394	7734	1.4	8	87.5
	AP8-10-OCH ₃	5485	8052	1.5	8	87.5
	AP10-10-OCH ₃	5903	8408	1.4	8	87.5
	APtft-10-OCH ₃	3716	5628	1.5	6	83.3
3	AP6-10-CN	3972	5619	1.4	6	83.3
	AP8-10-CN	4825	8421	1.8	7	85.7
	AP10-10-CN	4182	8631	2.0	6	83.3
	APtft-10-CN	2827	7475	2.6	4	75.0

4.3 Estabilidad térmica de los azopoliésteres de cadena lateral

Antes de efectuar la caracterización termotrópica de los azopoliésteres fue necesario evaluar la estabilidad térmica de éstos mediante el análisis termogravimétrico (TGA). Así, la temperatura máxima en el análisis termotrópico es la temperatura de inicio de degradación de cada uno de los materiales, con lo cual se evita la degradación durante su estudio.

Todos los azopoliésteres sintetizados fueron estudiados por TGA, sin embargo por ser similares entre ellos sólo se presentan y analizan tres de ellos. En la Figura 4.28 se presentan los termogramas de los polímeros **AP6-10**, **AP6-10-CN** y **AP6-10-OCH₃**, los cuales se diferencian entre sí por el grupo lateral unido al mesógeno. Se observa que los tres polímeros tienen un comportamiento térmico similar, con una temperatura de inicio de degradación (T_{id}) en 300°C y con una velocidad máxima de degradación alrededor de los 330°C.

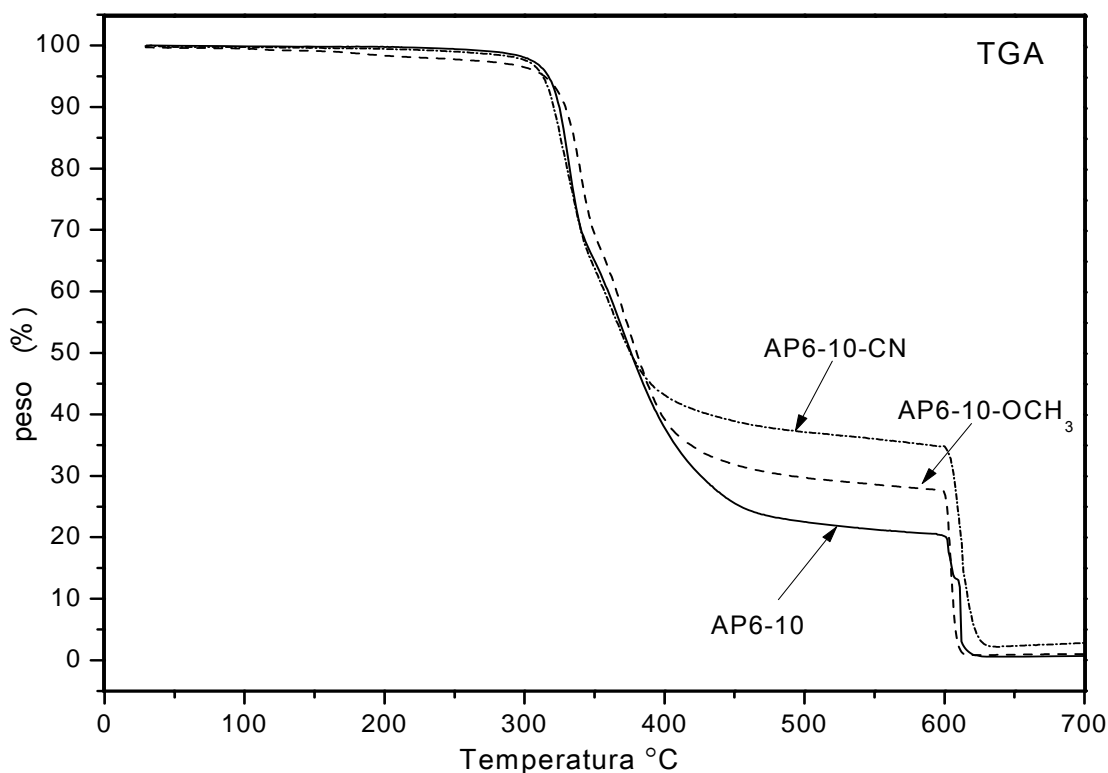


Figura 4.28 Análisis termogravimétrico de **AP6-10**, **AP6-10-CN** y **AP6-10-OCH₃**.

4.4 Caracterización termotrópica

El comportamiento termotrópico de los azopoliésteres fue evaluado por diferentes técnicas de análisis con el fin de determinar el número de transiciones térmicas que presenta cada uno de los materiales y la temperatura en que éstas se presentan (DSC), así como la textura microscópica característica (POM), y el número y forma de los picos de difracción (XRD) de cada una de las mesofases. El conjunto de estos resultados permitirá elucidar la presencia y estabilidad de las fases de cristal líquido, lo mismo el arreglo molecular en éstas.

4.4.1 Análisis termotrópico de los azopoliésteres sin grupo lateral (serie 1)

En esta serie de azopoliésteres se varió la longitud de la cadena oxialquílica terminal de los mesógenos (**XIII-XV**), los cuales exhiben propiedades de cristal líquido, que se presentan en detalle en el Anexo 3, dicha longitud es de 6 (**AP6-6**), 10 (**AP6-10**) y 14 (**AP6-14**) carbonos. En la Figura 4.29 se presentan los termogramas de estos tres polímeros, en el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min. De acuerdo con esta figura, los tres polímeros presentan múltiples transiciones térmicas tanto en el calentamiento como en el enfriamiento; las temperaturas descritas a continuación corresponden al máximo y mínimo de la endoterma y exoterma, respectivamente. En el calentamiento del polímero **AP6-6** se presentan tres transiciones en 142.8, 185.8 y 246.7°C, mientras que en el enfriamiento se observan cuatro en 240.4, 182.3, 155 y 135.7°C. En contraste en el azopoliéster **AP6-10** se presentan dos endotermas en 152 y 216.9°C, y cuatro exotermas en 231, 210.6, 202, y 138.2°C. El polímero **AP6-14** exhibe un traslapamiento de endotermas, habiendo cuatro transiciones en 115, 150.4, 157.5 y 220°C, mientras que en el enfriamiento se presentan cuatro transiciones en 221, 154.5, 145 y 108°C.

Cabe señalar que el azopoliéster **AP6-6**, cuya cadena oxialquílica terminal es la de menor longitud (6 carbonos), muestra transiciones térmicas mejor definidas, con una temperatura de inicio de 245°C hacia la primera fase en el enfriamiento. El análisis de los valores de ΔH en las exotermas permite tener una idea preliminar acerca del tipo de mesofase presente en los azopoliésteres; a manera de ejemplo, el polímero **AP6-6** presenta una primer exoterma

($\Delta H=8.7$ J/g) propia de una transición de tipo $I \rightarrow SmA$ y al continuar el enfriamiento, la siguiente transición es de tipo $SmA \rightarrow SmB$ ($\Delta H=4.5$ J/g).¹⁴ El azopolíester **AP6-10** presenta endotermas anchas, una transición compleja en el enfriamiento y un traslapamiento de las exotermas, lo cual es característico de sistemas poliméricos.⁸ Al haber una exoterma compleja con un valor de $\Delta H=25.3$ J/g es difícil asignar una transición hacia un estado mesomórfico específico. Los termogramas del polímero **AP6-14**, cuya cadena oxilaquímica es la más larga (14 carbonos), muestra transiciones térmicas traslapadas, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento y la primera exoterma se presenta a menor temperatura (227°C) respecto a los otros dos azopolíesteres. Las entalpías ($\Delta H=2.1$ y 7.2 J/g) mostradas por este polímero también corresponden inicialmente a una transición hacia un estado mesomórfico de tipo esméctico desordenado que da lugar a otro de mayor orden de tipo hexagonal, lo cual debe ser confirmado por POM y XRD.

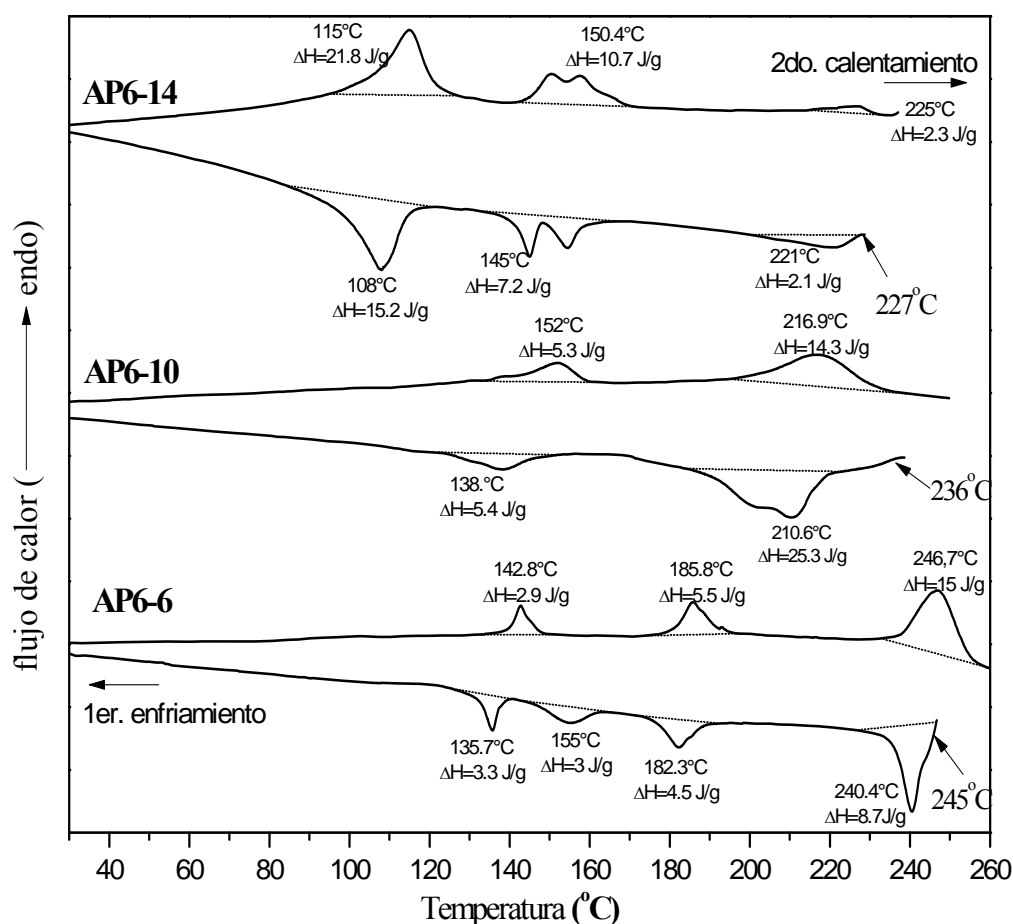


Figura 4.29 Termogramas de DSC de los azopolíesteres de la serie 1, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

El azopolíéster **AP6-6** fue caracterizado por POM empleando polarizadores colocados en posición cruzada, utilizando como base las temperaturas de las transiciones térmicas obtenidas por DSC. Debido a que los cristales líquidos presentan texturas características por microscopía, su comparación con las reportadas en la literatura es de gran utilidad para deducir el tipo de mesofase presente.

En la Figura 4.30 se presentan las micrografías obtenidas en el enfriamiento del polímero **AP6-6** a partir del líquido isotrópico (258°C), en las cuales se observa que a 240°C (Figura 4.30a) se desarrollan pequeños centros de crecimiento con alta fluidez que posteriormente coalescen para formar una textura de abanico cónico focal (Figura 4.30b); textura que es característica de fases de tipo esméctico.⁴⁹ En el enfriamiento de esta mesofase no se observa que haya un cambio significativo en la textura, solamente las superficies lisas de los abanicos desarrollan cierta rugosidad (Figuras 4.30 c y d), indicando la posible presencia de fases esmécticas de mayor orden.

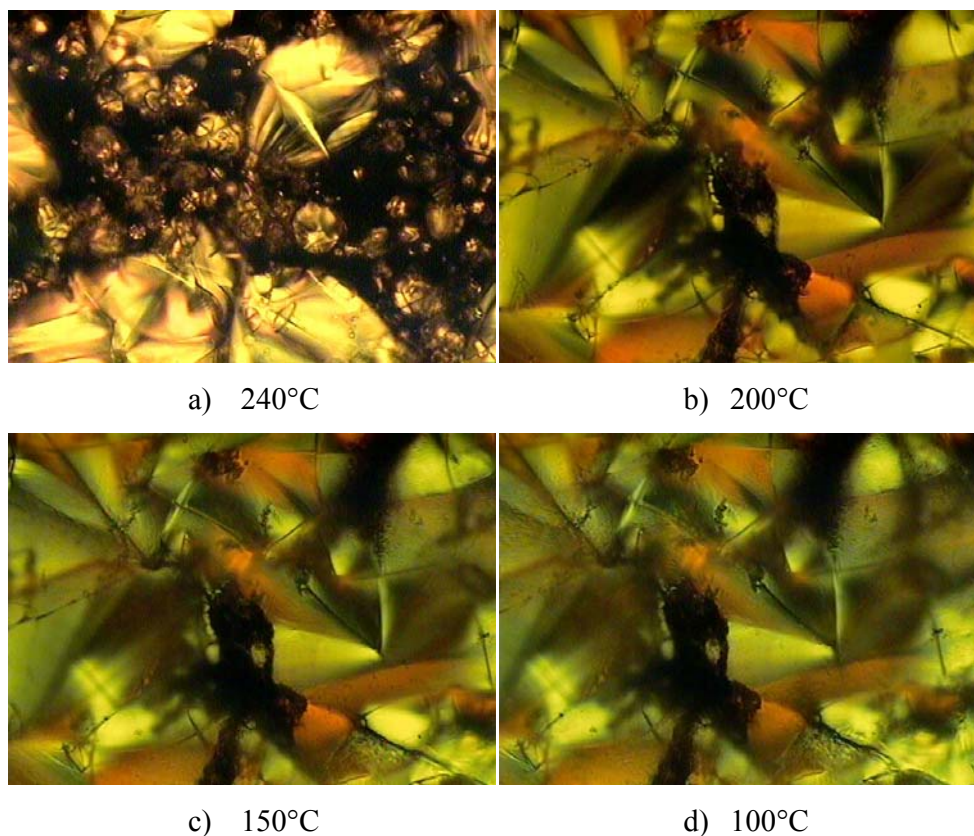
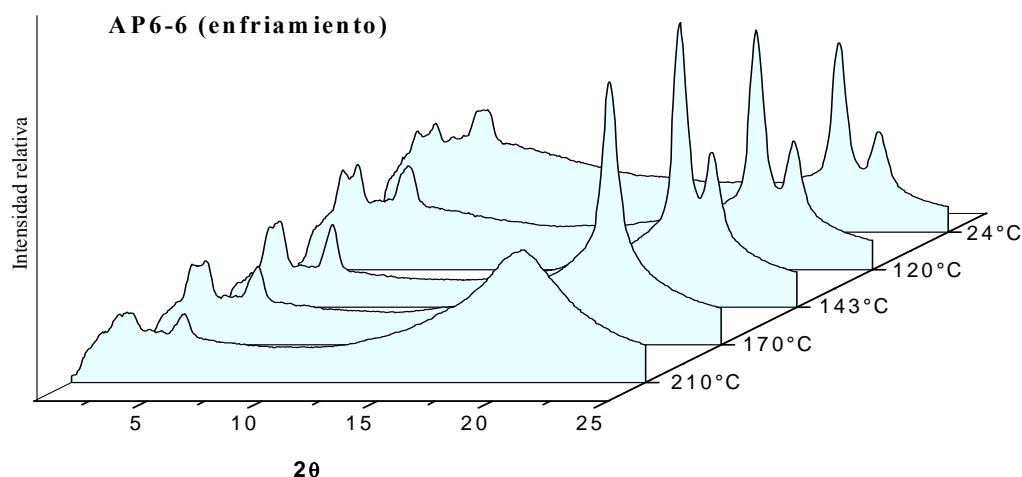


Figura 4.30 Texturas por POM del azopolíéster **AP6-6**.

Para conocer la naturaleza del mesomorfismo observado en el azopoliéster **AP6-6**, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X a diferentes temperaturas, los cuales se muestran en la Figura 4.31. Analizando la región de ángulos bajos ($2\theta=2.5 - 5^\circ$) de los patrones de rayos X se observan dos picos de difracción de Bragg equidistantes (d_{001} y d_{002}), que corresponden a un arreglo de moléculas en capas.⁴⁶ Esto corrobora las observaciones hechas al microscopio, donde se asumió la presencia de fases esmécticas. Por otra parte, en la región de ángulos altos ($2\theta = 18 - 23^\circ$) del patrón de rayos X, obtenido a 210°C , se observa un pico ancho que indica la ausencia de orden al interior de las capas esmécticas, por lo que a esta temperatura se tiene una fase esméctica desordenada (SmA o SmC). Al enfriar el polímero a 170°C se observa un pico fino intenso ($2\theta = 20.1^\circ$) asociado con un orden hexagonal y que correspondiente a una fase esméctica ordenada (SmB, SmF o SmI). Siguiendo con el enfriamiento, a 143°C se observan dos picos en esta misma región de ángulos amplios que revela que el orden estructural dentro de la fase aumenta (SmE o CrH/CrK)¹⁴, prevaleciendo así hasta la temperatura ambiente.

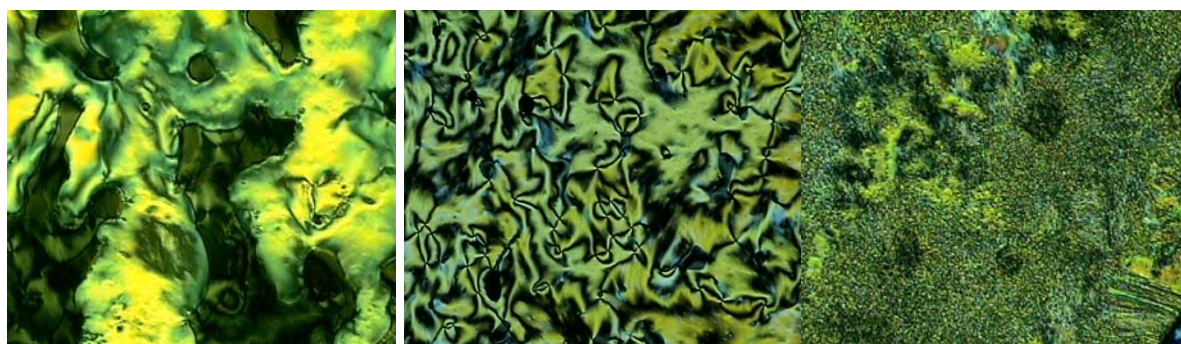


4.31 Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP6-6.

Para determinar los parámetros morfológicos de los polímeros es necesario tener conocimiento del espesor lamelar de todos los azopoliéster en su conformación totalmente extendida, L , los cuales son obtenidos por simulación molecular con *Spartan 10*, por ejemplo en el azopoliéster **AP6-6** $L=31.5\text{\AA}$. Así entonces, al comparar L con el espesor lamelar

experimental d_{001} , calculado con la Ley de Bragg y conociendo la forma y el número de picos de difracción a ángulos altos se determinó el posible arreglo lamelar, la inclinación de las moléculas y la mesofase presente. En la Tabla 4.2 se presentan los parámetros morfológicos antes mencionados, así como el tipo de cristal líquido que se desarrolla en cada mesofase para este azopoliéster. Hay que puntualizar que para todos los modelos propuestos, en este trabajo sólo se consideró el espesor lamelar calculado a partir de la longitud del monómero en su conformación extendida.

En la Figura 4.32 se presentan las micrografías obtenidas en el enfriamiento del polímero **AP6-10** a partir del líquido isotrópico (250°C), donde se observa una fase muy fluida (Figura 4.32a) que por su apariencia y textura se puede atribuir a una fase esméctica inclinada de bajo orden (SmC). Al continuar el enfriamiento la muestra sigue siendo fluida y colorida con regiones donde hay texturas de tipo schlieren (Figura 4.32b), lo cual es característico de fases esmécticas inclinadas.⁴⁹ La aparición de una textura de arena (Figura 4.33c) acompaña a la última transición térmica del polímero.



a) 204°C

b) 156°C

c) 143°C

Figura 4.32 Texturas por POM del azopoliéster **AP6-10**.

En la Figura 4.33 se presentan los patrones de difracción de rayos X del polímero **AP6-10**. En el difractograma registrado a 205°C se observa un pico de Bragg intenso en ángulos bajos ($2\theta = 0.5-3.5^\circ$), acompañado de uno más pequeño que mantiene cierta periodicidad, mientras que en ángulos altos el pico de difracción es ancho, lo cual es característico de fases esmécticas desordenadas.⁴⁶ Al enfriar a 170°C no se observan cambios en el difractograma, lo que sugiere que se mantiene el mismo orden molecular. En base a las características de los

picos de difracción y a las texturas observadas por POM, se puede pensar en una fase esméctica inclinada desordenada (SmC). Posteriormente en 122°C, en ángulos bajos, no se observan cambios, sin embargo en la región de ángulos altos ($2\theta = 20.2^\circ$) la señal se hace un poco más estrecha e intensa, lo cual es un indicio de la presencia de una mesofase esméctica de mayor orden (SmF o SmI). Finalmente, a bajas temperaturas (25°C) prevalece prácticamente este mismo orden. Los parámetros estructurales de las mesofases se dedujeron al comparar el espesor lamelar simulado (mesógenos totalmente extendidos) con el espaciamiento lamelar determinado experimentalmente (d_{001}) para cada temperatura, los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 4.2.

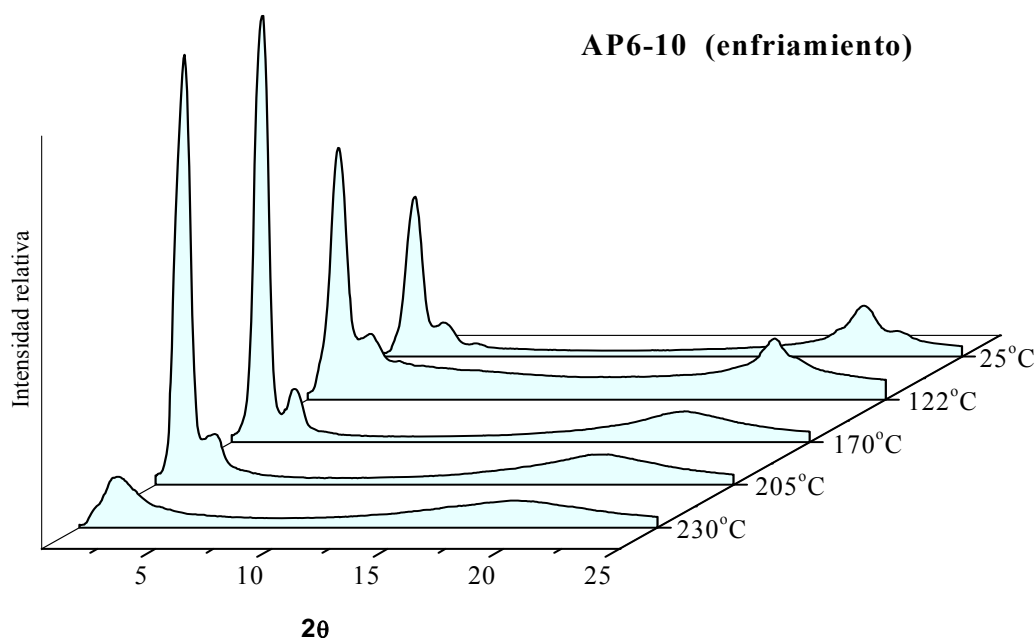
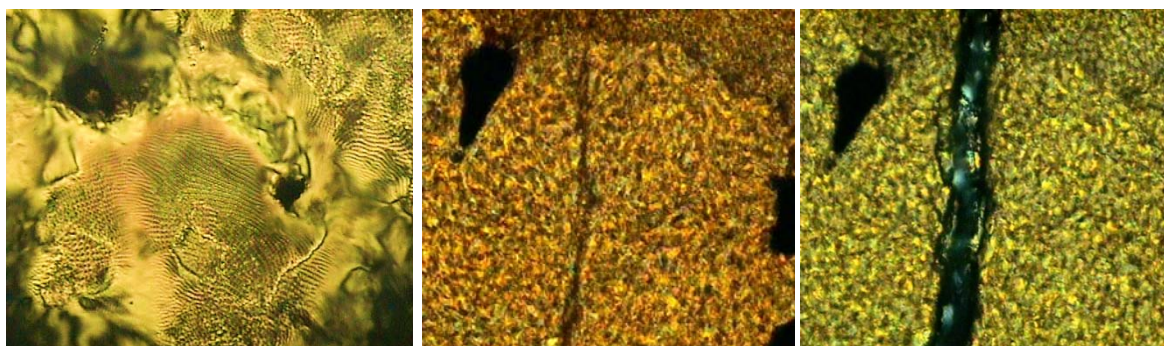


Figura 4.33 Patrones de difracción de rayos X del azopolíéster **AP6-10**.

Las micrografías del polímero **AP6-14** obtenidas durante el enfriamiento, partiendo del estado líquido isotrópico (245°C), se observan en la Figura 4.34. La micrografía tomada a 225°C muestra una combinación de texturas de tipo *finger print*⁴⁹ (Figura 4.34a) que corresponden a una fase muy fluida. Posteriormente, al enfriar a 138°C la textura se vuelve rugosa y de tipo arena conservando cierta fluidez (Figura 4.34b). Finalmente, después la última transición térmica (90°C) la textura comienza a agrietarse dando indicio de la vitrificación del polímero (Figura 4.34c).



a) 225°C

b) 138°C

c) 90°C

Figura 4.34 Texturas por POM del azopolíéster **AP6-14**.

En la Figura 4.35 se observan los difractogramas del polímero **AP6-14** durante el enfriamiento. En el difractograma registrado a 220°C se presenta un pico de Bragg intenso en la región de ángulos bajos, acompañado de un pico equidistante menos intenso ($2\theta = 0.5 - 3.5^\circ$), lo cual da indicios de que se trata de una fase esméctica, que de acuerdo a la forma del pico de difracción en ángulos altos y a las texturas ópticas observadas, se puede asumir que se trata de una fase esméctica. A temperaturas inferiores ($T \leq 148^\circ\text{C}$) se mantiene la fase esméctica pero con mayor orden debido a la aparición de picos ligeramente más intensos a ángulos altos. A partir del espesor lamelar modelado (L) y de los espesores lamelares experimentales (d_{001}) se determinaron los parámetros morfológicos (Tabla 4.2).

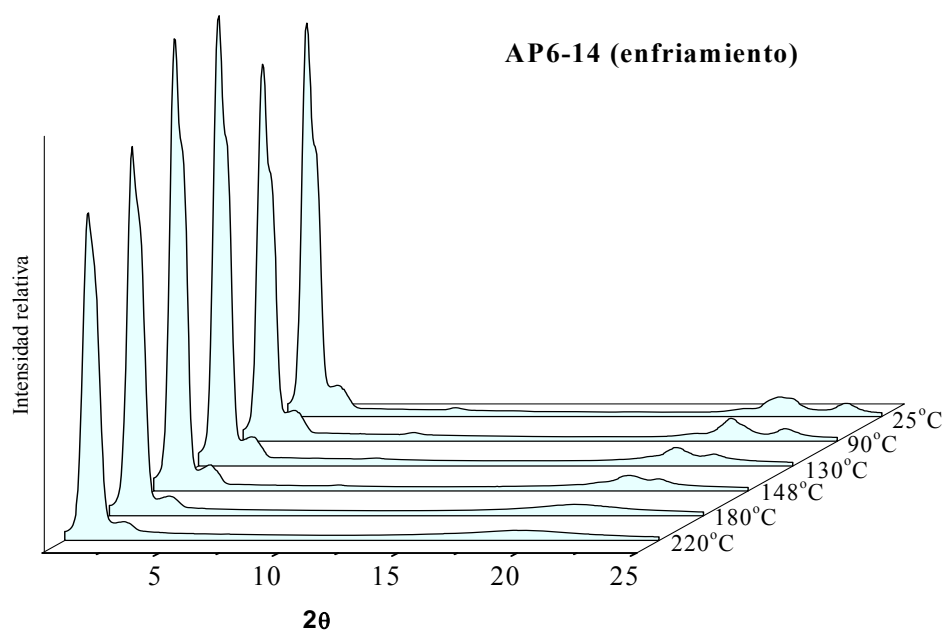


Figura 4.35 Patrones de difracción de rayos X del azopolíéster **AP6-14**.

Tabla 4.2 Parámetros morfológicos correspondientes a los azopoliésteres sin grupo lateral (serie 1): **AP6-6**, **AP6-10** y **AP6-14**.

Azopoliéster	Temp.(°C)	d ₀₀₁ (Å)	d ₀₀₂ (Å)	d/L	Arreglo	Mesofase
AP6-6 <i>L</i> =31.5 Å	210	34.6	18.2	1.10	monocapa	SmA
	170	34.6	18.2	1.10	monocapa	SmB
	143	34.6	18.0	1.10	monocapa	SmE
AP6-10 <i>L</i> =36.5 Å	205	65.40	33.30	1.79	bicapa	SmC (26.4°)
	170	63.06	31.54	1.73	bicapa	SmC (30.3°)
	122	63.06	31.54	1.73	bicapa	SmF/I(30.3°)
AP6-14 <i>L</i> =43.0 Å	180	84.07	-	1.95	bicapa	SmA
	148	88.27	-	2.05	bicapa	SmE
	130	92.92	-	2.16	bicapa	SmE

Los resultados de la Tabla 4.2 indican que el arreglo molecular depende de la longitud del grupo terminal flexible. Así, el polímero **AP6-6**, que tiene un grupo terminal de 6 carbonos, desarrolla un arreglo en monocapa, mientras que los polímeros **AP6-10** **AP6-14**, que tienen un grupo terminal de mayor longitud (10 y 14 carbonos, respectivamente) presentan un arreglo en bicapa. Otro aspecto a destacar es el hecho de que los mesógenos en el polímero **AP6-10** se acomodan de manera inclinada con respecto al plano de las lamelas. Ambos modelos monocapa⁶⁰ y bicapa⁶¹ son comunes en polímeros líquido cristalinos de cadena lateral como los sintetizados en el presente trabajo. En la Figura 4.36 se muestran esquemáticamente los posibles modelos de arreglo molecular para esta serie de azopoliésteres, los cuales satisfacen los espesores lamelares experimentales para los diferentes tipos de fases esmécticas.

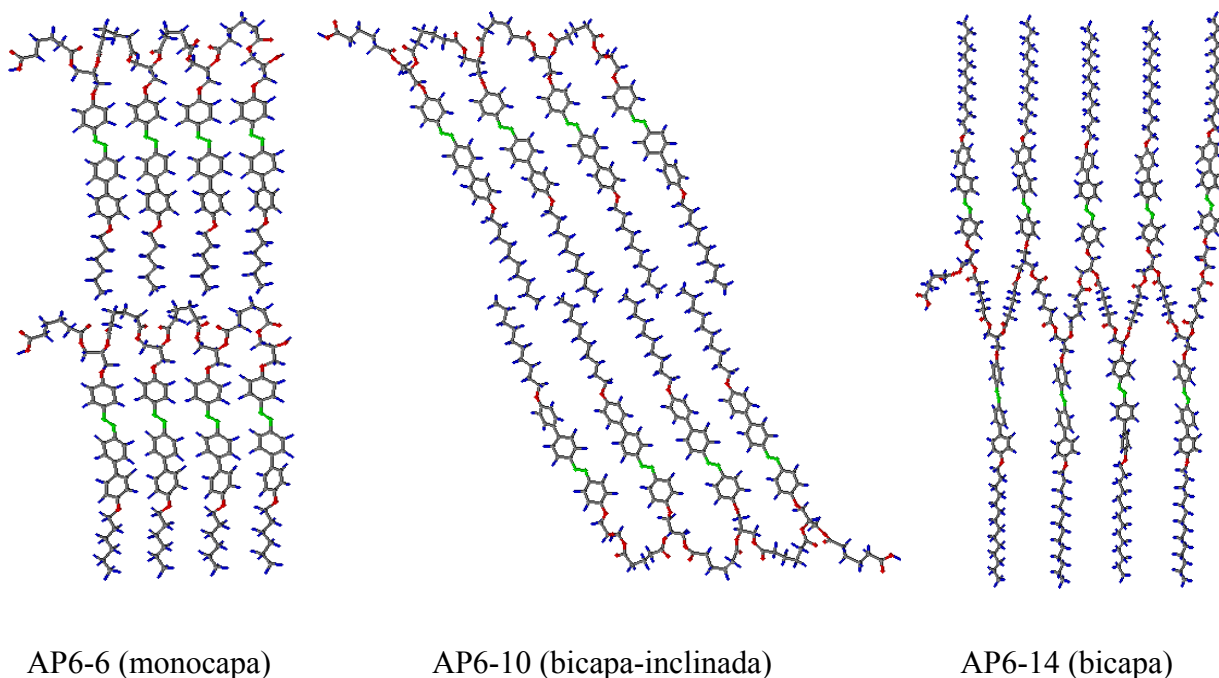


Figura 4.36 Modelos de arreglo molecular en monocapa y bicapa para los polímeros de la serie 1.

4.4.2 Análisis termotrópico de los azopoliésteres con grupo lateral OCH_3 (serie 2)

En esta serie de polímeros (**AP6-10- OCH_3** , **AP8-10- OCH_3** , **AP10-10- OCH_3**) se hizo variar la longitud del grupo espaciador en la cadena principal, manteniendo igual el tipo y longitud de mesógeno. Adicionalmente, se incluyó un polímero (**APtft-10- OCH_3**) con el mismo mesógeno, pero con espaciador rígido tipo tereftalato. En la Figura 4.37 se presentan los termogramas de los azopoliésteres con grupo espaciador alifático y en la Figura 4.38 se muestra al polímero con el grupo espaciador terftálico. De acuerdo con la Figura 4.37 los tres azopoliésteres presentan al menos dos transiciones térmicas en los procesos de calentamiento y enfriamiento. El polímero **AP6-10- OCH_3** presenta tres endotermas en 115, 122.2 y 155°C y sólo dos exotermas en 150 y 101°C. El azopoliéster **AP8-10- OCH_3** en el calentamiento exhibe dos transiciones en 105.5 y 116.5°C y en el enfriamiento presenta tres exotermas en 110.5, 105.5 y 86.7°C. En estos dos azopoliésteres al analizar las exotermas se presume la presencia de fases SmA a partir del líquido isotrópico ($\Delta H=5.4\text{-}5.7$ J/g) que posteriormente dan lugar a la cristalización ($\Delta H=24.5\text{-}28.1$ J/g). En el caso del polímero **AP10-10- OCH_3** se

observan dos endotermas en 89.1 y 116.2°C durante el calentamiento, mientras que en el enfriamiento hay tres transiciones en 104.5, 100.5 y 83.3°C. Al observar una exoterma con un valor de $\Delta H=34.2$ J/g, es indicativo de la cristalización del polímero **AP10-10-OCH₃** sin haber formación previa de alguna mesofase.

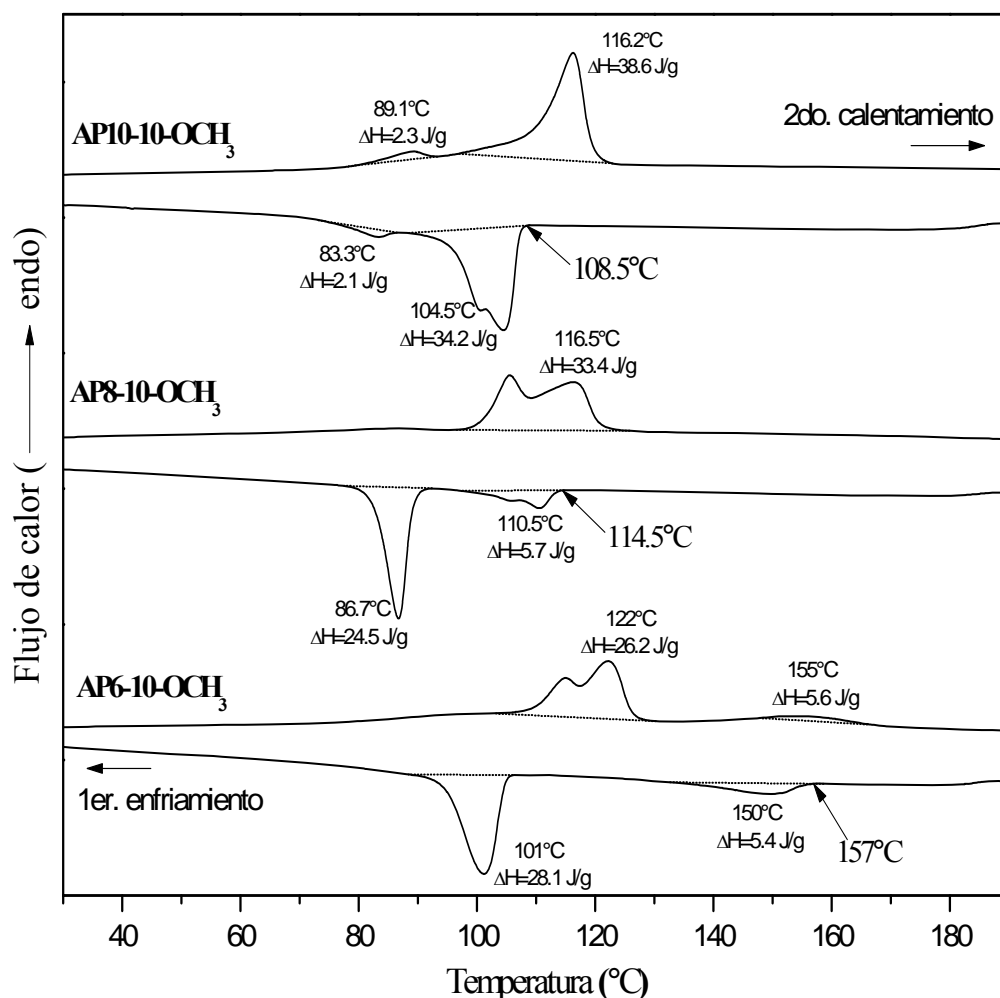


Figura 4.37 Termogramas de DSC de los azopolíesteres de la serie 2 con grupo espaciador alquílico, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.

Para tener una mejor apreciación de las transiciones térmicas del polímero **APtft-10-OCH₃**, su termograma se presenta de manera independiente en la Figura 4.38, exhibiendo dos endotermas en 136.7 y 175.5°C y cuatro exotermas en 175, 161, 147.2 y 107.3°C, siendo las transiciones poco nítidas y complejas; donde un valor de $\Delta H=1.8$ J/g, hace pensar en la posible formación de una fase de tipo esméctica.

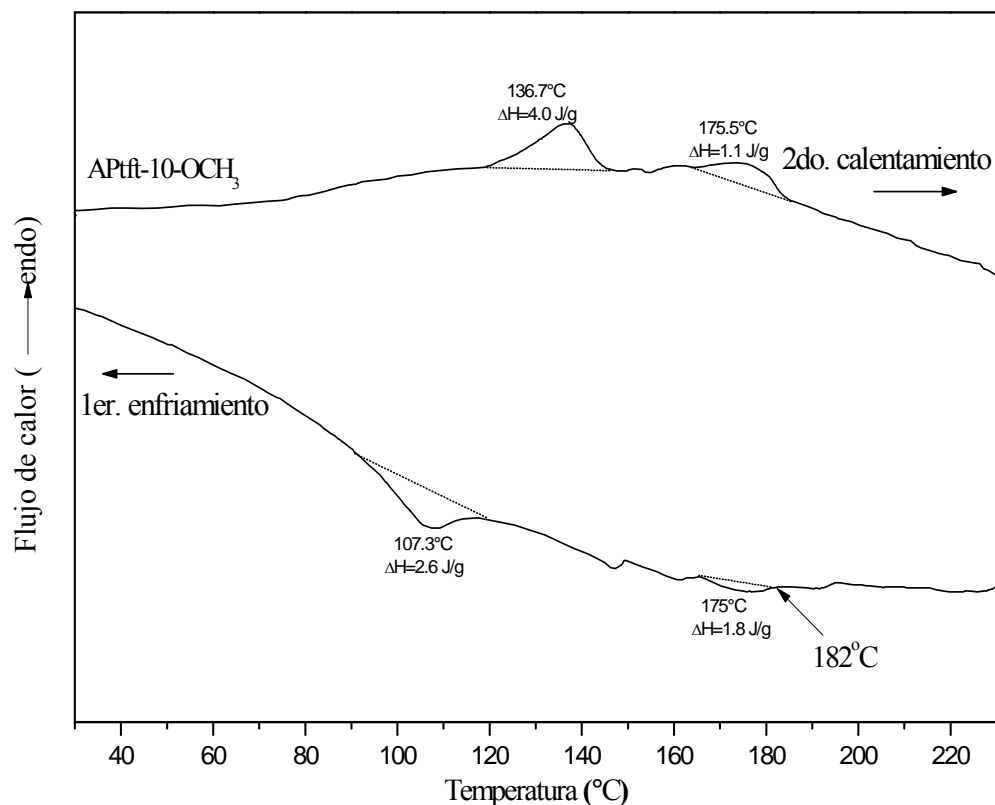


Figura 4.38 Termogramas de DSC del azopoliésteres **APtft-10-OCH₃**, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.

Del análisis de los termogramas anteriores (Figuras 4.37 y 4.38) se deduce que un aumento en la longitud del espaciador flexible en la cadena principal provoca una disminución en la temperatura a la cual se presentan las transiciones térmicas durante el enfriamiento de los polímeros, al grado tal que para el polímero con el espaciador más largo (**AP10-10-OCH₃**) no se observan mesofases. Los azopoliésteres **AP6-10-OCH₃** y **AP8-10-OCH₃** durante el calentamiento muestran dos transiciones anchas que se traslapan y en el enfriamiento presentan histéresis; lo cual hace pensar que dichos polímeros han cristalizado a baja temperatura. El azopoliéster **AP10-10-OCH₃** durante el enfriamiento sólo presenta un traslapamiento en sus exotermas y una transición sólido-sólido, la cual también se manifiesta durante el calentamiento. Para el caso del polímero con espaciador rígido (**APtft-10-OCH₃**) se observaron transiciones térmicas a más altas temperaturas comparado con los polímeros con espaciador flexible.

En la Figura 4.39 se presentan las micrografías obtenidas durante el enfriamiento del polímero **AP6-10-OCH₃** a partir del líquido isotrópico (170°C), en las cuales se observa que en 150°C (Figura 4.39a) se desarrolla una textura de abanico cónico focal correspondiente a alguna fase esméctica desordenada; posteriormente la textura desarrolla cierta rugosidad sobre los abanicos (Figura 4.39b) y mantiene amplia zonas homeotrópicas (campos oscuros); finalmente, al pasar por la última transición el azopoliéster cristaliza (Figura 4.39c) indicando la presencia de una fase de mayor orden.

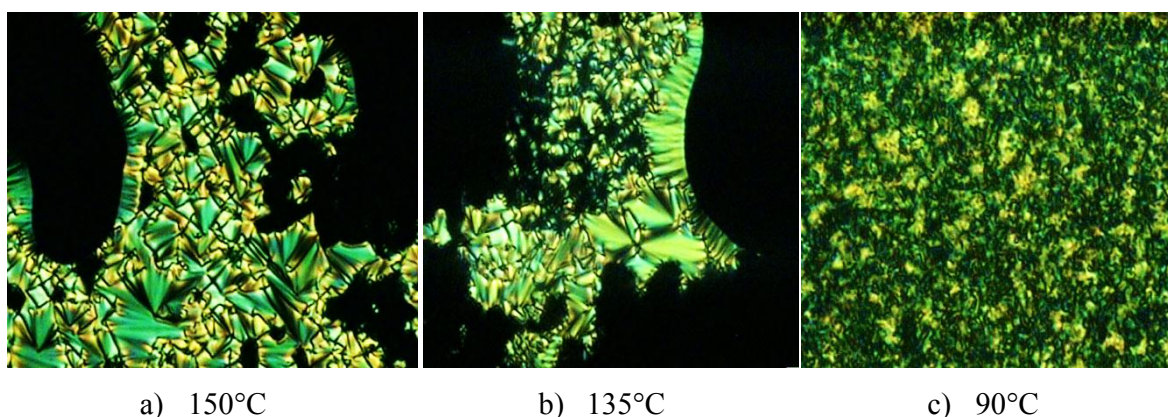


Figura 4.39 Texturas por POM del azopoliéster **AP6-10-OCH₃**.

En la Figura 4.40 se presentan los difractogramas del azopoliéster **AP6-10-OCH₃**, donde en 165°C se observa un pico de Bragg intenso (d_{001}) en ángulos bajos y otro difuso en ángulos altos, característico de una fase esméctica desordenada (SmA o SmC). Al continuar el enfriamiento, llama la atención la aparición de un pico d_{002} ($2\theta = 2.65^\circ$) equidistante (1:2) respecto a la señal intensa ($2\theta = 1.35^\circ$), lo cual indica un incremento en la distancia de correlación entre las capas esmécticas. Posteriormente en 80°C, prevalecen las dos señales en ángulos bajos ($2\theta = 1.95$ y 4.05°), mientras que en ángulos altos aparecen dos picos ($2\theta = 19.1$ y 21.1°); además se observan pequeñas señales en ángulos medios ($2\theta = 10.30$ y 14.45°) que son un indicio de la presencia de una fase de mayor orden probablemente de tipo cristalino.⁴⁶ En la Tabla 4.3 se presentan los parámetros morfológicos del polímero **AP6-10-OCH₃** calculados a partir de estos difractogramas.

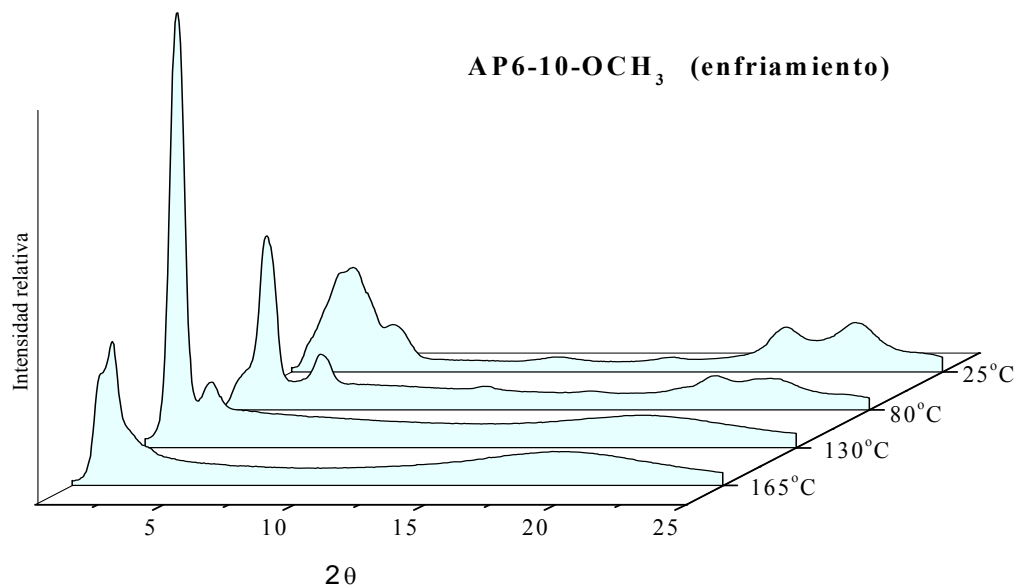
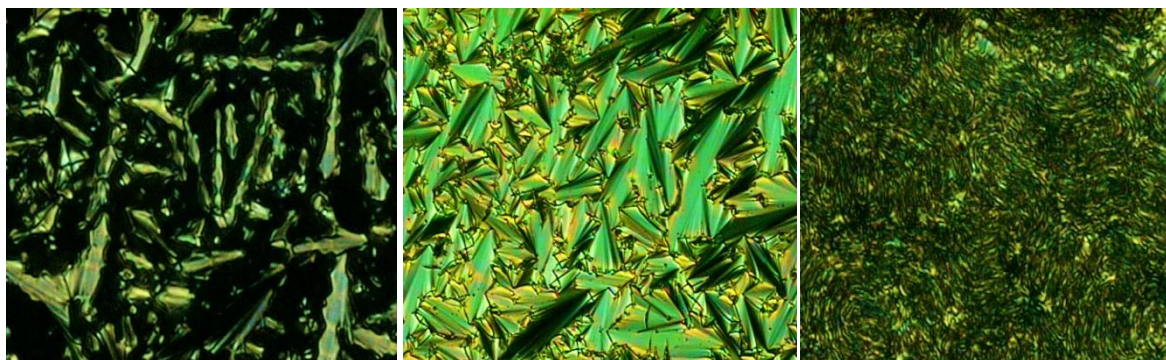


Figura 4.40 Patrones de difracción de rayos X del azopolíéster **AP6-10-OCH₃**.

El azopolíéster **AP8-10-OCH₃** presenta una temperatura de isotropización en 135°C. Durante su enfriamiento en 112°C se desarrollan *batonnets* que dan lugar a la aparición de abanicos como se puede observar en la micrografía (Figura 4.41a). Al continuar el enfriamiento se presenta una textura de abanico cónico focal perfectamente definida (Figura 4.41b), la cual debe corresponder a una fase de tipo esméctico A (SmA) al haber sido precedida por *batonnets*.¹⁴ Cuando el polímero pasa a través de la última exoterma presenta una textura de mosaico que se formó espontáneamente (Figura 4.41c), lo cual sugiere que se tiene una mesofase esméctica de mayor orden.



a) 112°C

b) 100°C

c) 90°C

Figura 4.41 Texturas por POM del azopolíéster **AP8-10-OCH₃**.

En la Figura 4.42 se presentan los patrones de difracción de rayos X durante el enfriamiento del azopoliéster **AP8-10-OCH₃**. En el difractograma tomado a 110°C se observan dos picos de Bragg intensos en la región de ángulos bajos ($2\theta = 1.55$ y 3.85°) y un pico amplio en ángulos altos ($2\theta = 19.05^\circ$), lo cual corrobora la existencia de una fase desordenada SmA (antes vista por POM). En los otros difractogramas prevalece el mismo patrón en los picos de difracción a ángulos bajos, sin embargo a ángulos altos ($2\theta = 19.05$ y 21.30°) se desarrollan dos picos que se van definiendo medida que disminuye la temperatura, lo cual se relaciona con orden rectangular centrado de las moléculas al interior de la fase, probablemente de tipo esméctico E (SmE).⁴⁶ También se observan algunos picos en ángulos medios ($2\theta = 10.10$ y 14.40°), lo cual hace creer que el orden estructural es de tipo cristalino. Los parámetros morfológicos del polímero **AP8-10-OCH₃** se muestran en la Tabla 4.3.

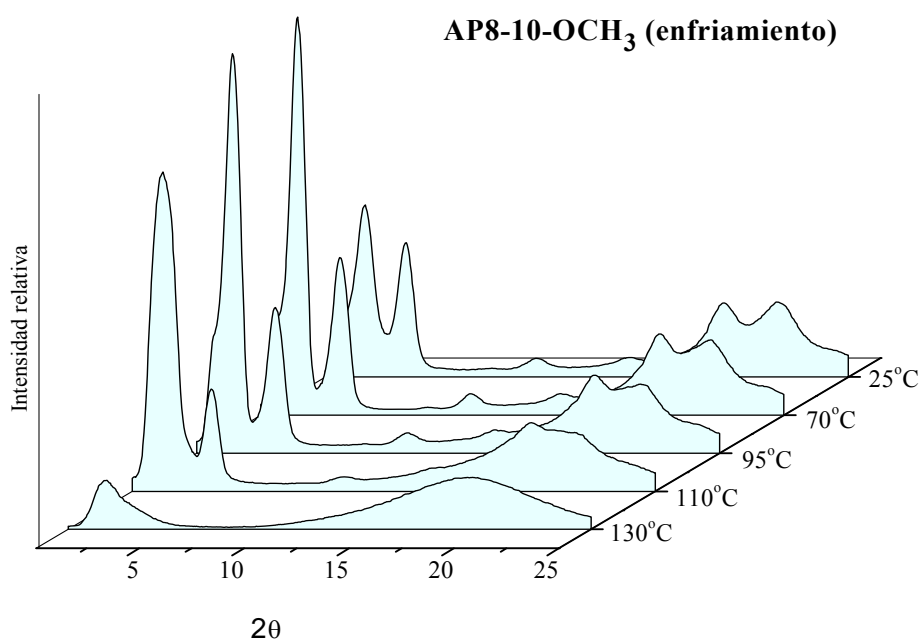


Figura 4.42 Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster **AP8-10-OCH₃**.

En cuanto al análisis por POM del azopoliéster **AP10-10-OCH₃**, se observa que éste presenta una temperatura de isotropización de 120°C. Las micrografías presentadas indican que durante el enfriamiento a 110°C comienza la aparición de pequeños centros de nucleación de tipo cruz de malta (Figura 4.43a) que dan lugar a la formación de una textura granular (Figura 4.43b), que acaba con esferulitas perfectamente formadas (Figura 4.43c). Estas texturas hacen suponer que se trata de un polímero que no exhibe un comportamiento líquido cristalino.

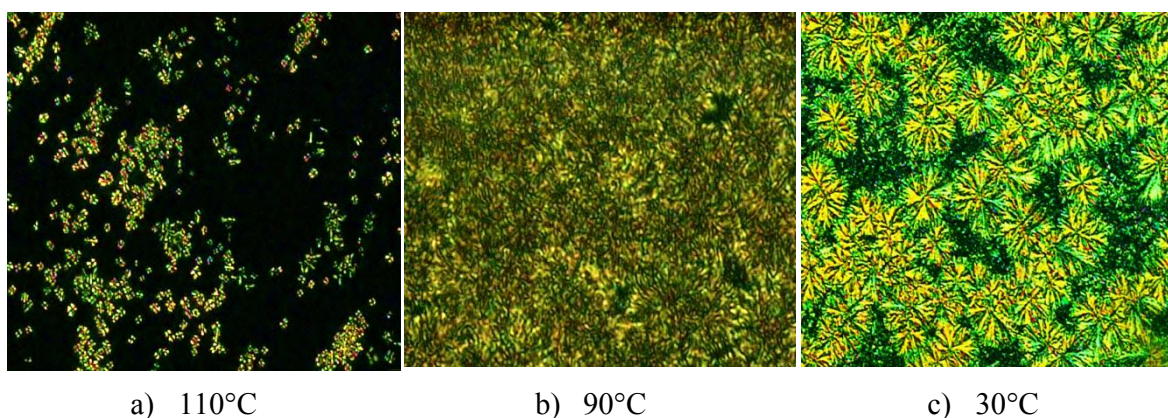


Figura 4.43 Texturas por POM del azopolíéster AP10-10-OCH₃.

Al analizar el azopolíéster AP10-10-OCH₃ por difracción de rayos X durante el proceso de enfriamiento, a diferentes temperaturas, se observan una gran cantidad de picos de difracción, por lo que se deduce que el polímero pasa de un estado líquido isotrópico a un estado cristalino sin presentar alguna fase líquido cristalina (Figura 4.44). Sin embargo, de las señales a ángulo bajo, que son intensas, se calcularon los parámetros estructurales de este polímero (Tabla 4.3), asumiendo que los cristales guardan un orden primordialmente lamelar.

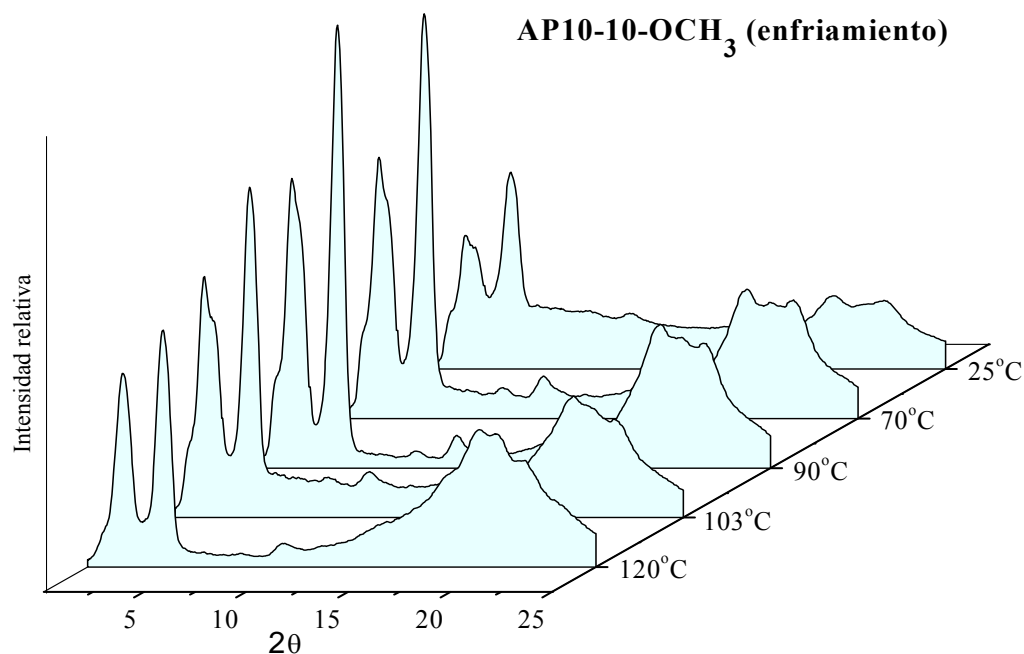


Figura 4.44 Patrones de difracción de rayos X del azopolíéster AP10-10-OCH₃.

Una variante de esta serie de polímeros fue la introducción de un grupo rígido tereftálico en lugar de un espaciador flexible, buscando ver el efecto sobre la capacidad de los mesógenos de auto organizarse en condiciones de mayor restricción. En la Figura 4.45 se presentan las micrografías del polímero **APtft-10-OCH₃** que fueron obtenidos a partir del líquido isotrópico (200°C), donde a 182°C se observa una textura rugosa con formación de gotas sobre su superficie (Figura 4.45a); al continuar el enfriamiento (130°C) la textura tipo mosaico se hace más rugosa suponiendo la presencia de una mesofase ordenada (Figura 4.45b). Finalmente a baja temperatura (40°C) la textura es granular (Figura 4.45c) y altamente estratificada.

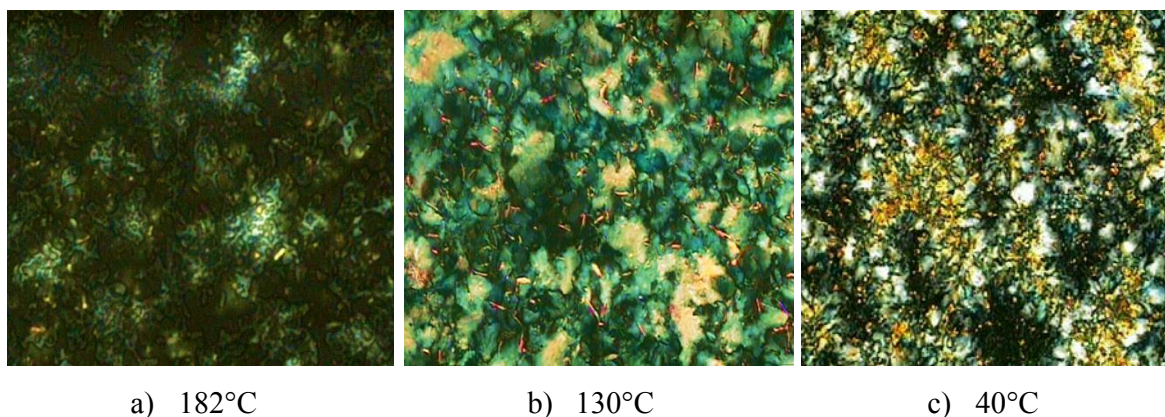


Figura 4.45 Texturas por POM del azopoliéster **APtft-10-OCH₃**.

Los difractogramas del azopoliéster **APtft-10-OCH₃** muestran un comportamiento similar en los picos de Bragg presentes tanto en ángulos bajos, como en ángulos altos. La presencia primordial de 2 picos de igual intensidad en ángulos amplios hace suponer que se trata de una mesofase ordenada de tipo rectangular centrada (posiblemente CrE, CrH o CrK)¹⁴ (Figura 4.46), que también se soporta con la observación por POM de la textura tipo mosaico, la cual es típica de este tipo de mesofases. Los parámetros morfológicos calculados para este azopoliéster se presentan en la Tabla 4.3.

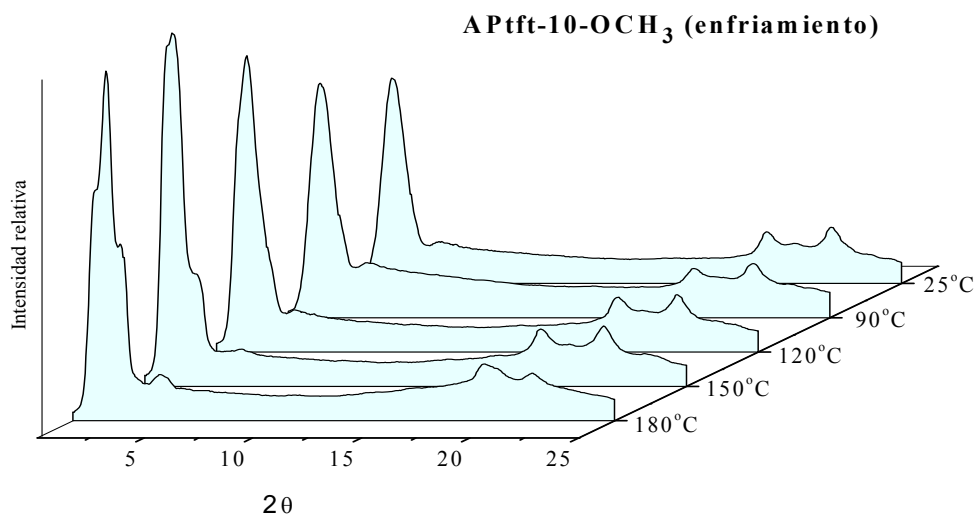


Figura 4.46 Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster **APtft-10-OCH₃**.

Tabla 4.3 Parámetros morfológicos de los azopoliésteres con grupo lateral OCH₃ (serie 2):
AP6-10-OCH₃, AP8-10-OCH₃, AP10-10-OCH₃ y APtft-10-OCH₃.

Azopoliéster	Temp.(°C)	d ₀₀₁ (Å)	d ₀₀₂ (Å)	d/L	Arreglo	Mesofase
AP6-10-OCH₃ <i>L</i> = 37.0 Å	130	65.41	33.33	1.77	Bicapa	SmA
AP8-10-OCH₃ <i>L</i> = 38.5 Å	110	56.97	22.95	1.48	Interdig	SmA
	95	49.05	22.95	1.27	Interdig	SmE
AP10-10-OCH₃ <i>L</i> = 40.2 Å	103	56.96	23.56	1.42	-	Cristal
	90	56.96	23.56	1.42	-	Cristal
APtft-10-OCH₃ <i>L</i> = 36.0 Å	150	65.39	19.42	1.82	Bicapa	SmH (24.7°)
	120	60.9	24.2	1.63	Bicapa	SmK (32.2°)

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.3 los polímeros adoptan arreglos diferentes en función de la longitud del espaciador. En el polímero con espaciador más corto **AP6-10-OCH₃** (6 carbonos) los mesógenos se arreglan en bicapa, con una posición ortogonal con respecto a las capas esmécticas.⁶² Por su parte, el polímero con espaciador de longitud intermedia **AP8-10-OCH₃** (8 carbonos) desarrolla un arreglo en bicapa interdigitado con el eje principal de las moléculas en dirección perpendicular al plano de las lamelas. Por otro lado, en polímero con espaciador rígido **APtft-10-OCH₃** presentó un arreglo en bicapa con los mesógenos inclinados. Por último, el polímero **AP10-10-OCH₃**, cuyo espaciador alquílico es el más largo presentó un arreglo cristalino. Este último resultado no era de esperarse ya que para este polímero se pensaba que los mesógenos tendrían mayor libertad de movimiento para el desarrollo de mesomorfismo, puesto que el precursor mostró un comportamiento termotrópico en un amplio intervalo de temperatura (ver Anexo 3, compuesto **XVI**). En la Figura 4.47 se presentan los modelos de posibles arreglos moleculares en la mesofase, para esta serie de azopoliésteres.

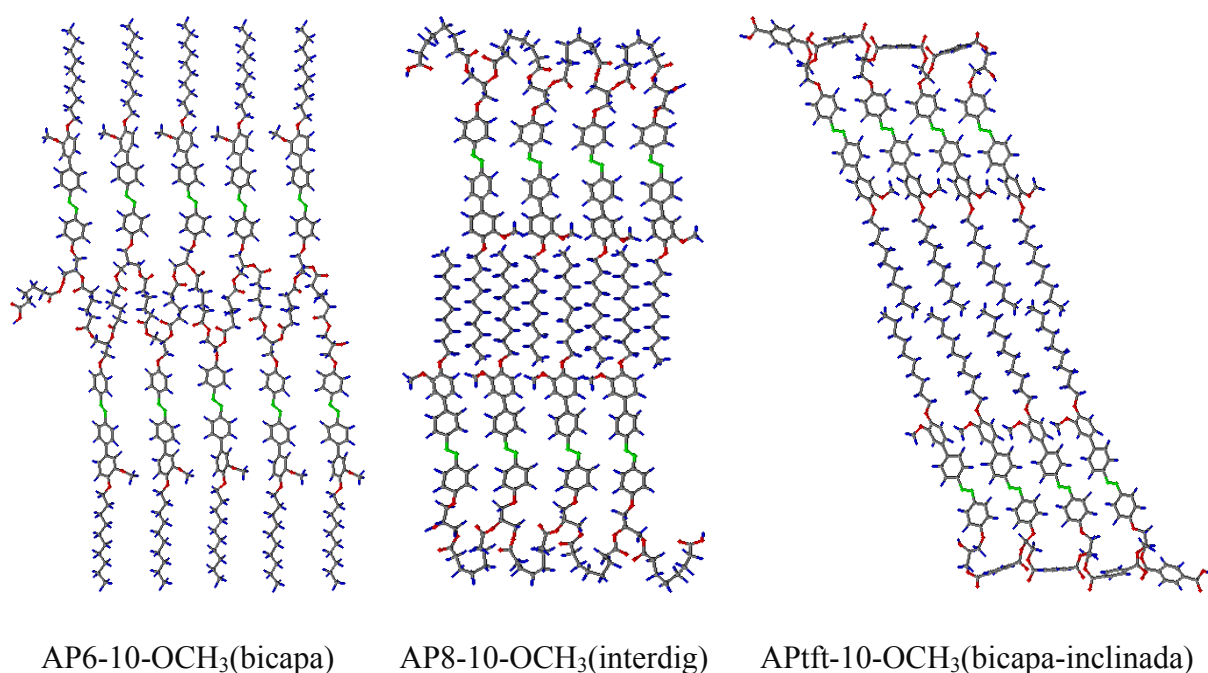


Figura 4.47 Modelos de arreglo molecular en bicapa e interdigitados para los polímeros de la serie 2.

4.4.3 Análisis termotrópico de los azopoliésteres con grupo lateral CN (serie 3)

En esta serie (**AP6-10-CN**, **AP8-10-CN**, **AP10-10-CN**) se hizo variar la longitud del grupo espaciador en la cadena principal, manteniendo igual el tipo y longitud de mesógeno (compuesto **XVII**), el cual presenta comportamiento líquido cristalino, ver Anexo 3. Además, se incluyó el polímero **APtft-10-CN**, el cual tiene el mismo mesógeno, pero con espaciador rígido tipo tereftalato.

Los termogramas de los azopoliésteres con grupo espaciador alifático se presentan en la Figura 4.48 y el azopoliéster con el grupo espaciador tereftalato en la Figura 4.49. De acuerdo a la Figura 4.48 durante el calentamiento del polímero **AP6-10-CN** se presenta la temperatura de transición vítrea (T_g) en 27°C y una endoterma en 117.3°C; en el enfriamiento se observa sólo una exoterma en 115°C. El azopoliéster **AP8-10-CN** exhibe la T_g en 21°C, una endoterma en 105.5°C, y también se aprecia una exoterma en 103.2°C. El polímero **AP10-10-CN** presenta la T_g en 19°C y dos endotermas en 96.4 y 100.8°C, mientras que en el enfriamiento hay una exoterma en 93.5°C. El azopoliéster **APtft-10-CN** en el calentamiento presenta la T_g en 55°C y una endoterma en 182.6°C; en el enfriamiento hay sólo una exoterma en 152.2°C. Es importante resaltar que en los cuatro azopoliésteres de esta serie, las exotermas presentan valores de ΔH del orden de 2.0-4.4 J/g, correspondientes a la formación de una fase SmA a partir del líquido isotrópico, lo cual debe ser confirmado por POM y XRD.

Del conjunto de termogramas de la serie 3 (Figura 4.48) se observa que hay una reducción en la temperatura de las transiciones térmicas durante el enfriamiento que se asocia simplemente al aumento de la longitud del espaciador flexible en la cadena principal del azopoliéster, lo cual indica que se imparte mayor flexibilidad al polímero. Cuando se utiliza un espaciador como el tereftalato las transiciones térmicas se presentan a mayores temperaturas (Figura 4.49) debido a la rigidez de este grupo que de cierto modo restringe la movilidad de la cadena polimérica y por lo tanto de los mesógenos. En cuanto a la T_g también se observa un aumento en su valor al disminuir la longitud del espaciador flexible o al introducir un espaciador rígido, lo cual se debe al efecto antes mencionado.

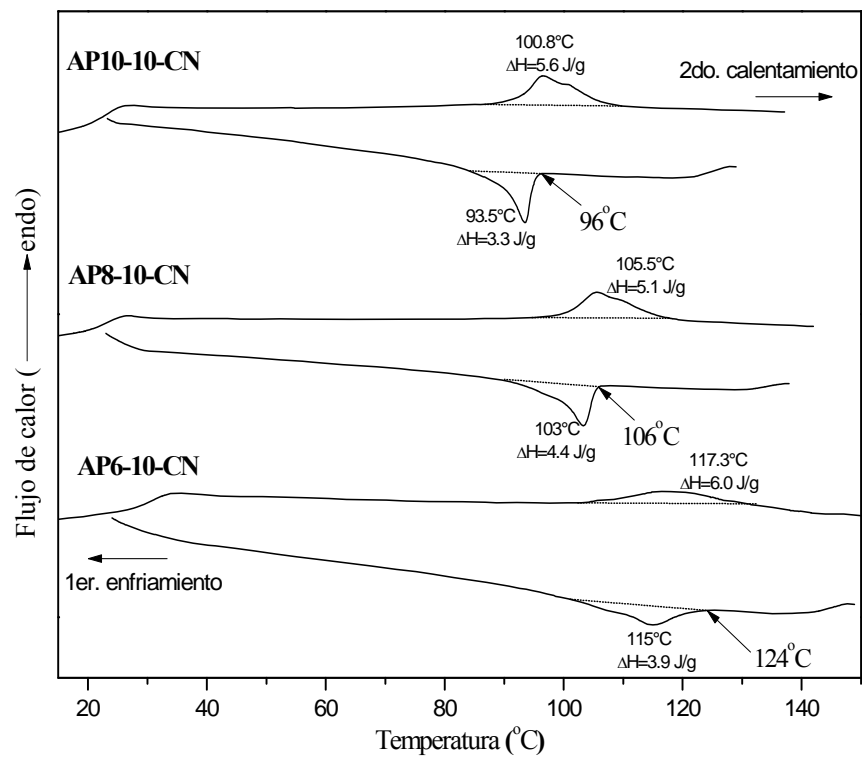


Figura 4.48 Termogramas de DSC de los azopoliésteres de la serie 3 con grupo espaciador alquílico, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.

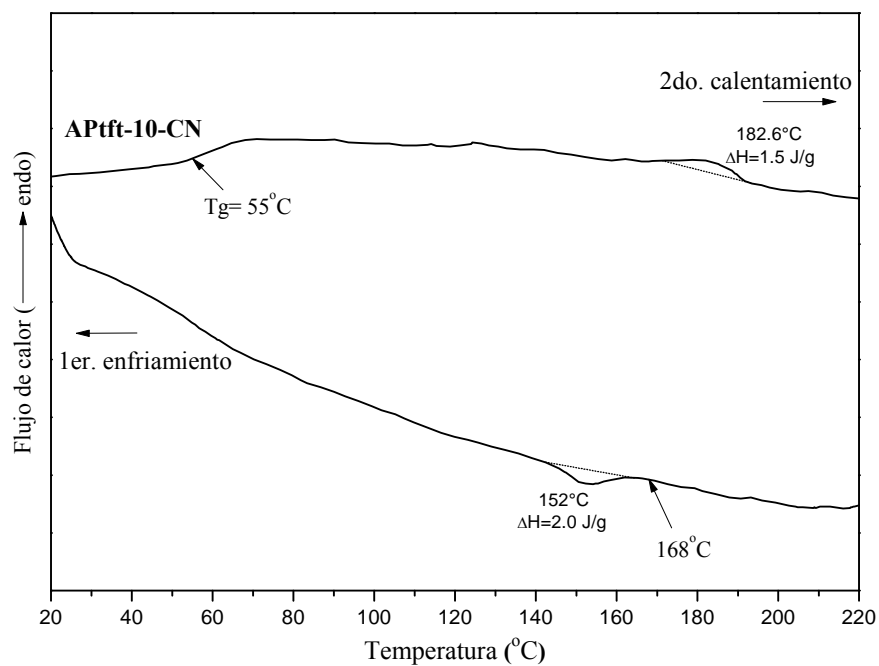


Figura 4.49 Termogramas de DSC del azopoliéster **APtft-10-CN**, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.

Cabe mencionar que en esta serie de polímeros las transiciones térmicas son de baja energía respecto a las series 1 y 2 antes analizadas (ver Anexo 4). Además en esta serie de polímeros no se presenta un desfaseamiento entre las transiciones durante el calentamiento y el enfriamiento, por lo tanto se debe pensar que no hay cristalización de ninguno de estos polímeros. Esto es importante debido a que el orden molecular alcanzado a alta temperatura se puede mantener a temperatura ambiente, por ejemplo una alineación molecular inducida.

En la Figura 4.50 se muestran las micrografías del azopoliéster **AP6-10-CN** partiendo de una temperatura de isotropización de 140°C; en el enfriamiento del polímero se observa la aparición de *batonnets* sobre una textura homeotrópica; o sea zonas oscuras en las cuales el material líquido cristalino está alineado en posición paralela respecto al haz de luz monocromático que incide sobre la muestra (Figura 4.50a). Posteriormente los *batonnets* dan lugar a la formación de abanicos cónico focales prevaleciendo una zona homeotrópica relativamente extensa (Figura 4.50b), lo cual es un indicativo de la presencia de una mesofase de tipo SmA.¹⁴ Al continuar el enfriamiento por debajo de la Tg del polímero, se observa una textura con abanicos cónicos sin fluidez y sin campo oscuro (homeotrópico) (Figura 4.50c).

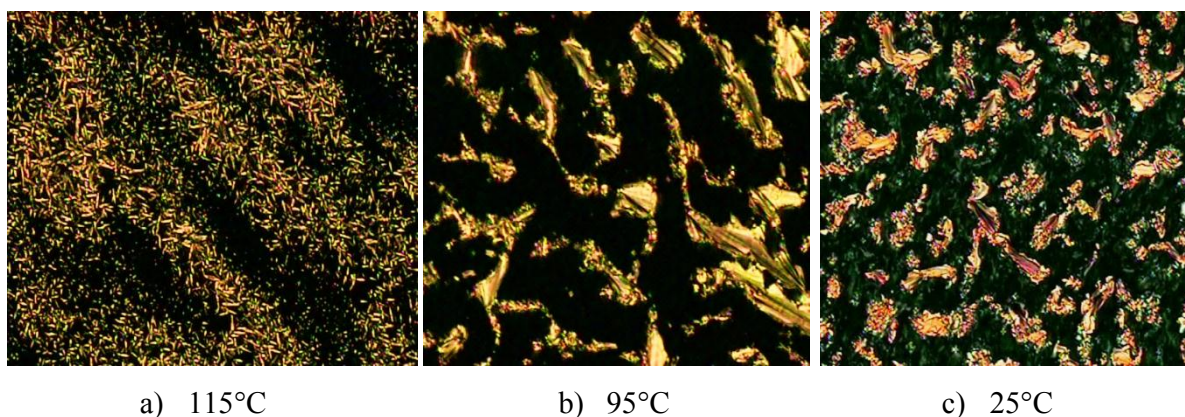


Figura 4.50 Texturas por POM del azopoliéster **AP6-10-CN**.

En los difractogramas del azopoliéster **AP6-10-CN**, en la región de ángulos bajos, se observa un pico de difracción de Bragg intenso, acompañado de un pico equidistante (1:2) de baja intensidad, mientras que en ángulos altos sólo se observa un pico ancho y difuso que es característico de fases esmécticas desordenadas.⁶³ Cabe hacer mención que todos los difractogramas mantienen la misma forma e intensidad de los picos, como se muestra en la

Figura 4.51. Los parámetros morfológicos del azopoliéster **AP6-10-CN** se presentan en la Tabla 4.4. Se observa un desplazamiento de los picos hacia valores de 2θ menores durante el enfriamiento, lo cual es indicativo de un aumento en el espesor lamelar de las capas.

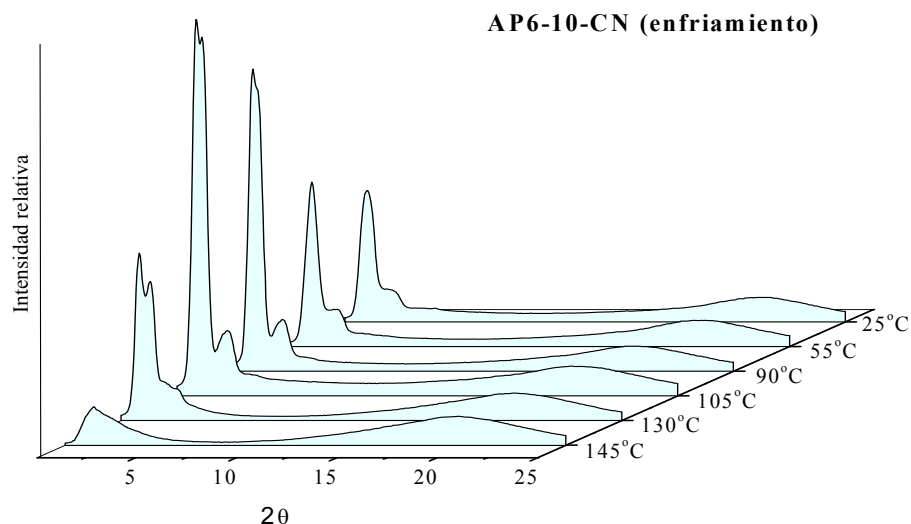


Figura 4.51 Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP6-10-CN.

Por POM se observa que el azopoliéster **AP8-10-CN** tiene una temperatura de isotropización de 125°C, y durante el enfriamiento presenta la formación de texturas fluidas de tipo abanico cónico focal formadas a partir de *batonnets* (Figura 4.52a). Al seguir enfriando, los abanicos totalmente formados sobre una textura homeotrópica (Figura 4.52b) pierden fluidez dentro de la fase, mientras que el campo homeotrópico comienza a desaparecer (Figura 4.52c). Este hecho hace pensar que se trata de una fase esméctica desordenada que no cristaliza.

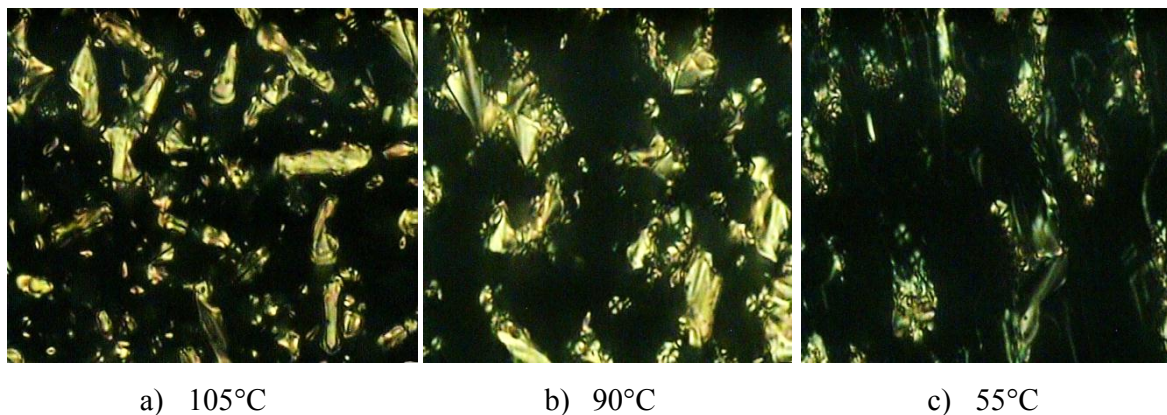


Figura 4.52 Texturas por POM del azopoliéster AP8-10-CN.

Los difractogramas del azopoliéster **AP8-10-CN** exhiben un pico de Bragg intenso en ángulos bajos ($2\theta = 2.15 - 2.40^\circ$) y un pico ancho a ángulos altos ($2\theta = 19.95 - 20.85^\circ$) (Figura 4.53). Esta clase de patrones de difracción obtenidos a diferente temperatura corresponden a fases esmécticas desordenadas. Los parámetros morfológicos del polímero **AP8-10-CN** se reportan en la Tabla 4.4. El desplazamiento de los picos hacia valores de 2θ menores es indicativo de un incremento en el espesor lamelar de las capas esmécticas.

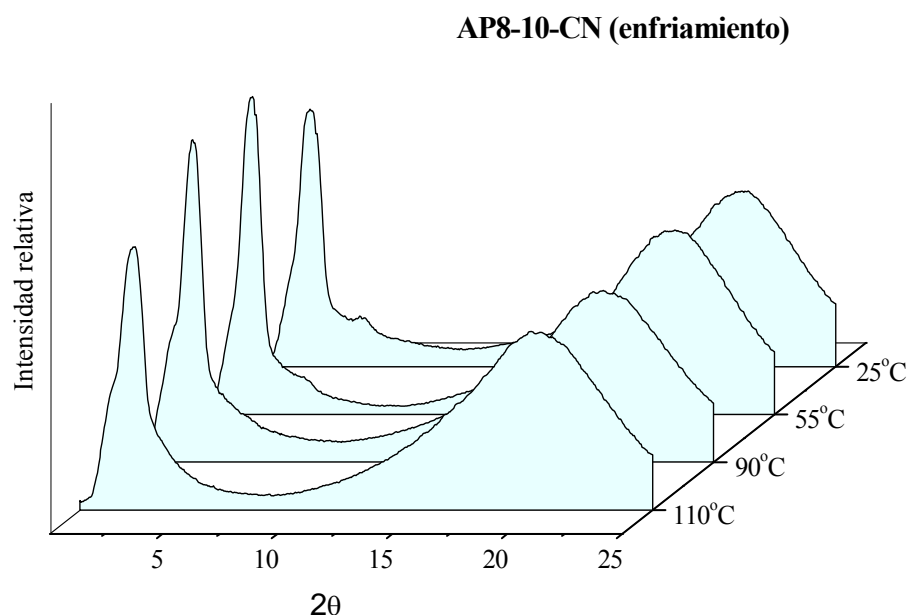
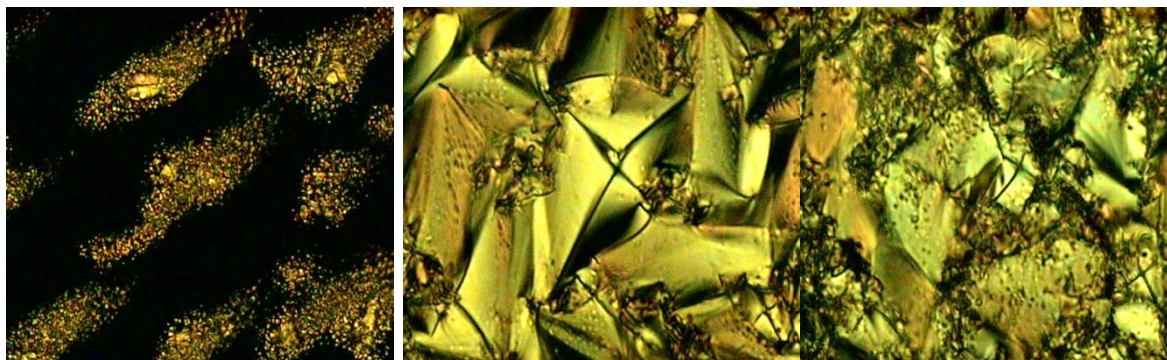


Figura 4.53 Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster **AP8-10-CN**.

En la Figura 4.54 se muestran las micrografías del azopoliéster **AP10-10-CN**, el cual tiene una temperatura de isotropización de 110°C . Durante el enfriamiento a 98°C se observa la formación de la fase a partir de pequeñas gotas altamente fluidas (Figura 4.54a) que crecen dando lugar a una textura de tipo abanico cónico focal (Figura 4.54b), la cual es característica de una mesofase de tipo esméctica. Al continuar el enfriamiento se observa como los abanicos comienzan a desarrollar rugosidad y estrías en su superficie (Figura 4.54c).



a) 98°C

b) 81°C

c) 45°C

Figura 4.54 Texturas por POM del azopolíéster **AP10-10-CN**.

En la Figura 4.55 se presentan los difractogramas del azopolíéster **AP10-10-CN** obtenidos a diferentes temperaturas, los cuales presentan un pico intenso a ángulos bajos ($2\theta = 2.20 - 2.40^\circ$) y un pico ancho a ángulos altos ($2\theta = 19.0 - 21.0^\circ$). Por la forma de los patrones de difracción se concluye que estos corresponden a fases esmécticas no ordenadas (SmA o SmC). El pico a ángulos bajos también presenta un desplazamiento hacia valores menores de 2θ al ir descendiendo la temperatura, lo cual se interpreta como un incremento en el espesor lamelar de las capas esmécticas. Los parámetros morfológicos del azopolíéster **AP10-10-CN** se muestran en la Tabla 4.4.

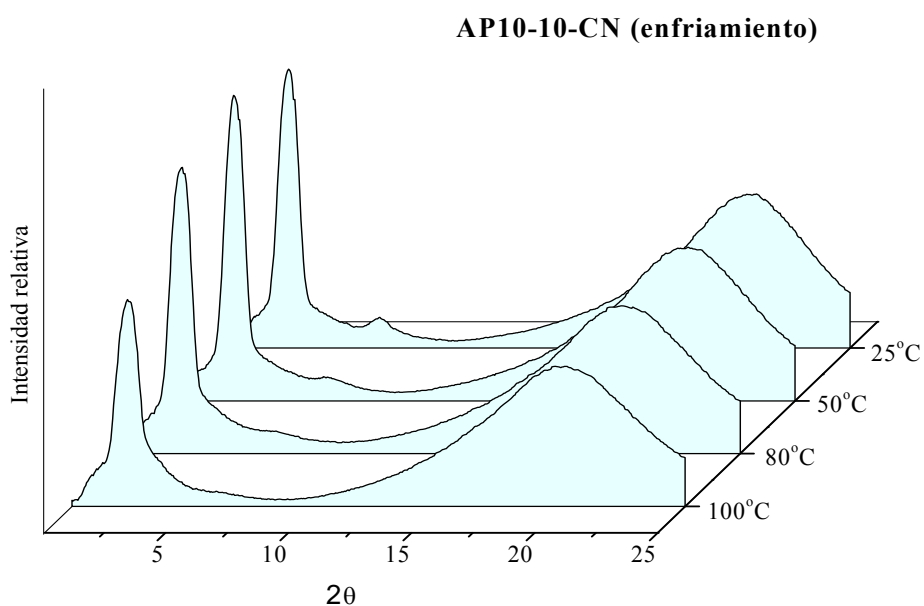


Figura 4.55 Patrones de difracción de rayos X del azopolíéster **AP10-10-CN**.

Por último, el azopoliéster **APtft-10-CN** muestra una temperatura de isotropización de 185°C. Durante el enfriamiento este polímero presenta la formación de puntos brillantes a partir de los cuales se da la formación de la mesofase (Figura 4.56a). Al seguir enfriando se presenta una textura homeotrópica y *batonnets* (Figura 4.56b) aunque pareciera que crecen en forma radial como lo hace un cristal. Esta textura se congela paulatinamente dando lugar una textura granular vitrificada donde la mesofase puede ser de tipo esméctica ordenada (Figura 4.56c).

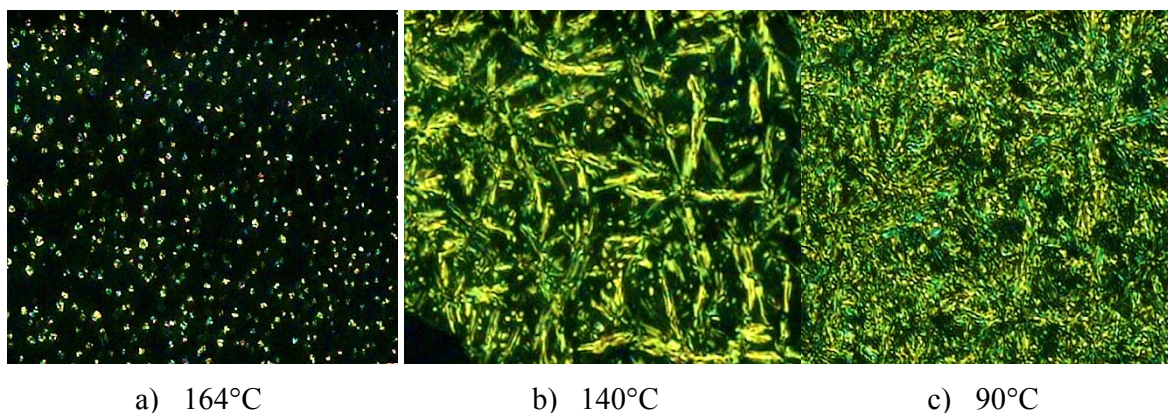


Figura 4.56 Texturas por POM del azopoliéster **APtft-10-CN**.

La caracterización por difracción de rayos X del azopoliéster **APtft-10-CN** fue realizada a diferentes temperaturas durante el enfriamiento, donde se pueden observar difractogramas en los cuales se presenta una señal intensa a ángulos bajos, mientras que en ángulos altos hay varios picos que son de baja intensidad, aunque perceptibles (Figura 4.57). Un análisis riguroso de las señales a ángulos amplios indica la presencia mesofases altamente ordenadas. La presencia de fases altamente ordenadas ya se había previsto por el análisis por POM donde se vio que los *batonnets* muestran un crecimiento radial típico de cristales. Los parámetros morfológicos del azopoliéster **APtft-10-CN** se muestran en la tabla 4.4.

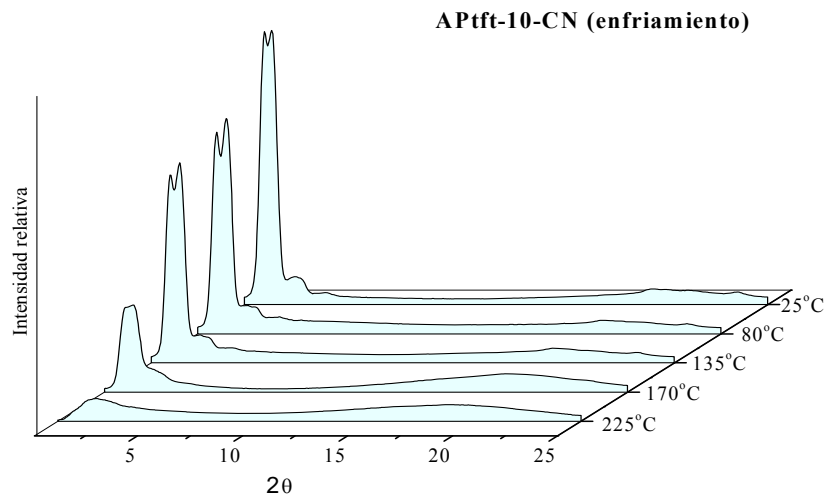


Figura 4.57 Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster **APtft-10-CN**.

Tabla 4.4 Parámetros morfológicos correspondientes a los azopoliésteres con grupo lateral CN (serie 3): **AP6-10-CN**, **AP8-10-CN**, **AP10-10-CN** y **APtft-10-CN**.

Azopoliéster	Temp.(°C)	d_{001} (Å)	d_{002} (Å)	d/L	Arreglo	Mesofase
AP6-10-CN $L=37.0$ Å	105	65.93	33.96	1.78	bicapa	SmA
	90	73.56	34.63	1.99	bicapa	SmA
	55	73.56	35.32	1.99	bicapa	SmA
AP8-10-CN $L=39.5$ Å	90	37.57	-	0.95	monocapa	SmA
	55	39.24	19.0	0.99	monocapa	SmA
AP10-10-CN $L=41.0$ Å	80	37.57	-	0.92	monocapa	SmA
	50	40.13	15.0	0.98	monocapa	SmA
APtft-10-CN $L=36.5$ Å	170	63.06	33.96	1.73	bicapa	SmA
	135	60.88	33.96	1.67	bicapa	SmE

La Tabla 4.4 muestra que todos los azopoliésteres de la serie 3 desarrollan fases esmécticas ortogonales. Sin embargo, se observan diferencias respecto a la longitud del espaciador de la cadena principal que se manifiesta en el modo de apilamiento de los mesógenos. Para el polímero con espaciador más corto (**AP6-10-CN**), lo mismo que para el más rígido (**APtft-10-CN**) el apilamiento es en bicapa, sin embargo para aquellos con espaciador largo y flexible (**AP8-10-CN** y **AP10-10-CN**) se presenta un arreglo en monocapa. Un aspecto interesante de esta serie es la presencia de fases fluidas a baja temperatura, las cuales guardan el orden hasta la temperatura ambiente, como se observó por las tres técnicas de análisis utilizadas. En la Figura 4.58 se muestran los modelos de posibles arreglos moleculares en la mesofase, para esta serie de azopoliésteres.

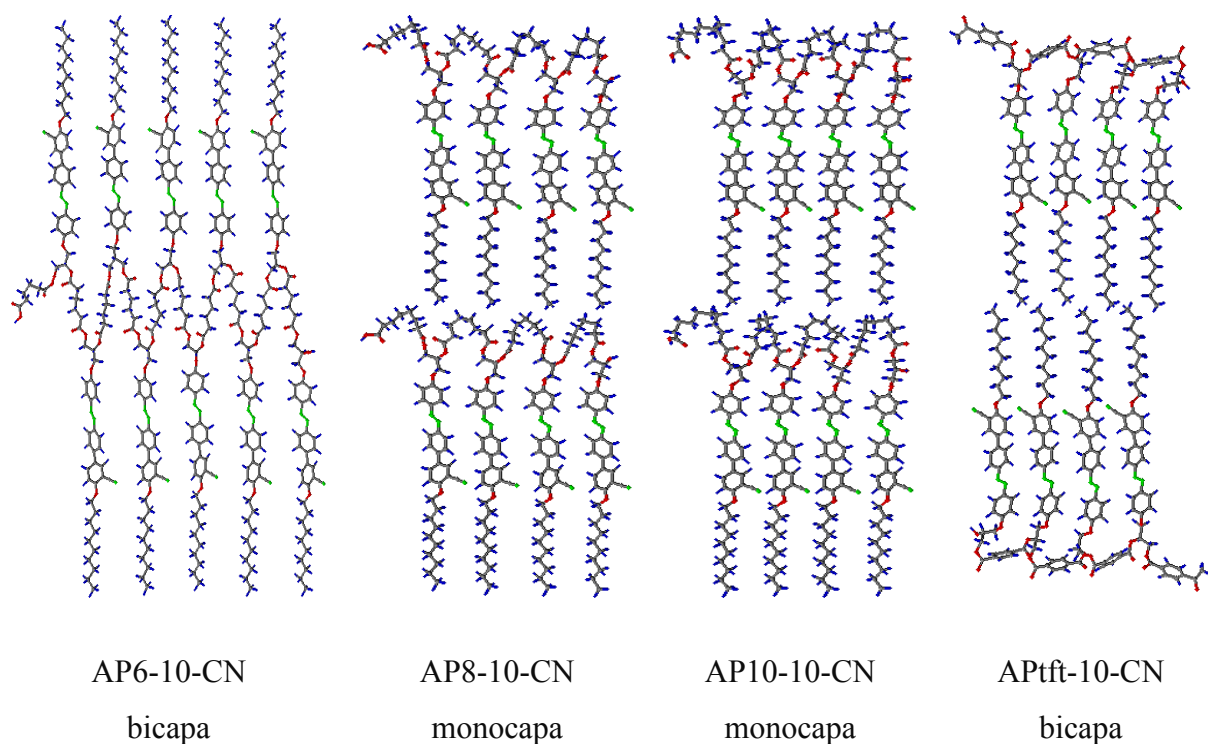


Figura 4.58 Modelos de arreglo molecular en monocapa y bicapa para los polímeros de la serie 3.

En la Figura 4.59, se observa la temperatura a la cual se da el inicio del comportamiento líquido cristalino durante el ciclo de enfriamiento en las tres series de azopoliésteres. En los azopoliésteres sin grupo lateral (Serie 1) y espaciador corto ($\text{CH}_2 = 4$) las fuertes interacciones entre mesógenos hacen que el inicio de la mesofase se presente a temperaturas relativamente altas (227-245°C). Al insertar grupos laterales en los mesógenos e incrementar la longitud de los grupos espaciadores en la cadena principal las temperaturas de inicio de las mesofases disminuyen drásticamente (Series 2 y 3), que es un reflejo de la disminución de la interacción entre mesógenos y del aumento en la separación entre éstos, lo cual incrementa su movilidad.

Es importante mencionar que en las tres series de azopoliésteres el comportamiento mesomórfico es diferente (Figura 4.60). A manera de ejemplo, el polímero **AP6-10** presenta una fase inclinada desordenada (SmC) que da lugar a la vitrificación del sistema como una fase hexagonal ordenada (SmF). En el caso del azopoliéster **AP6-10-OCH₃**, se tiene una fase de poco orden (SmA) que posteriormente da lugar a la cristalización (Cr) del material y finalmente el polímero **AP6-10-CN**, exhibe una fase SmA, la cual vitrifica (G) a baja temperatura (27°C).

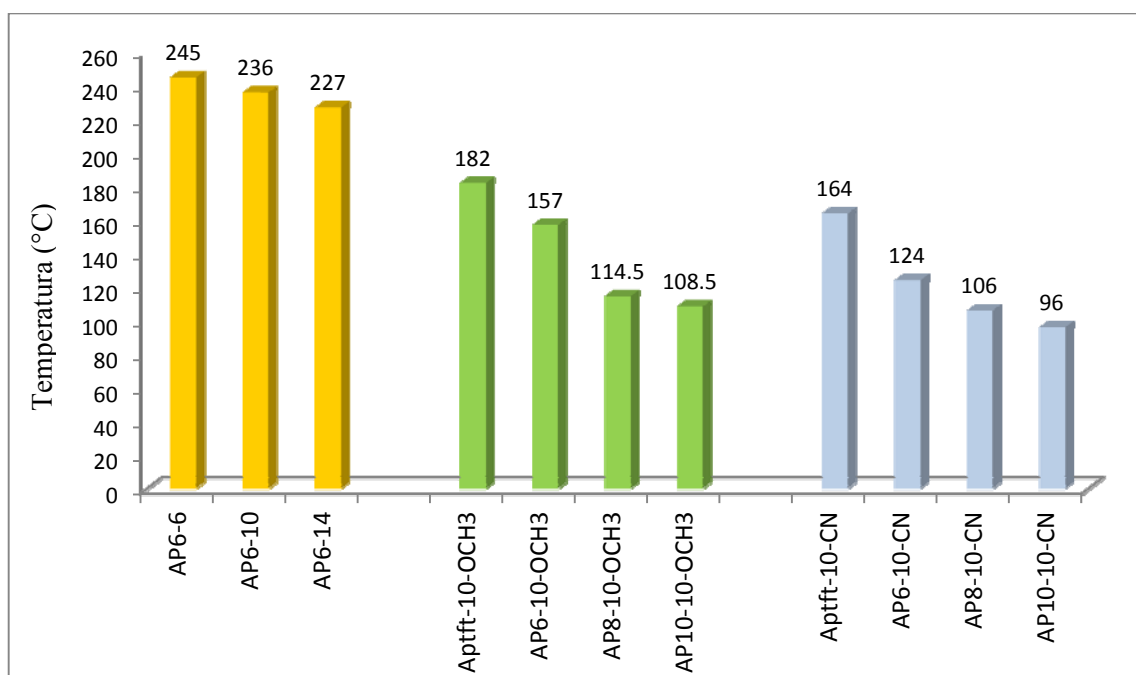


Figura 4.59 Temperatura de inicio de las fases líquido cristalinas, observadas por DSC durante el enfriamiento.

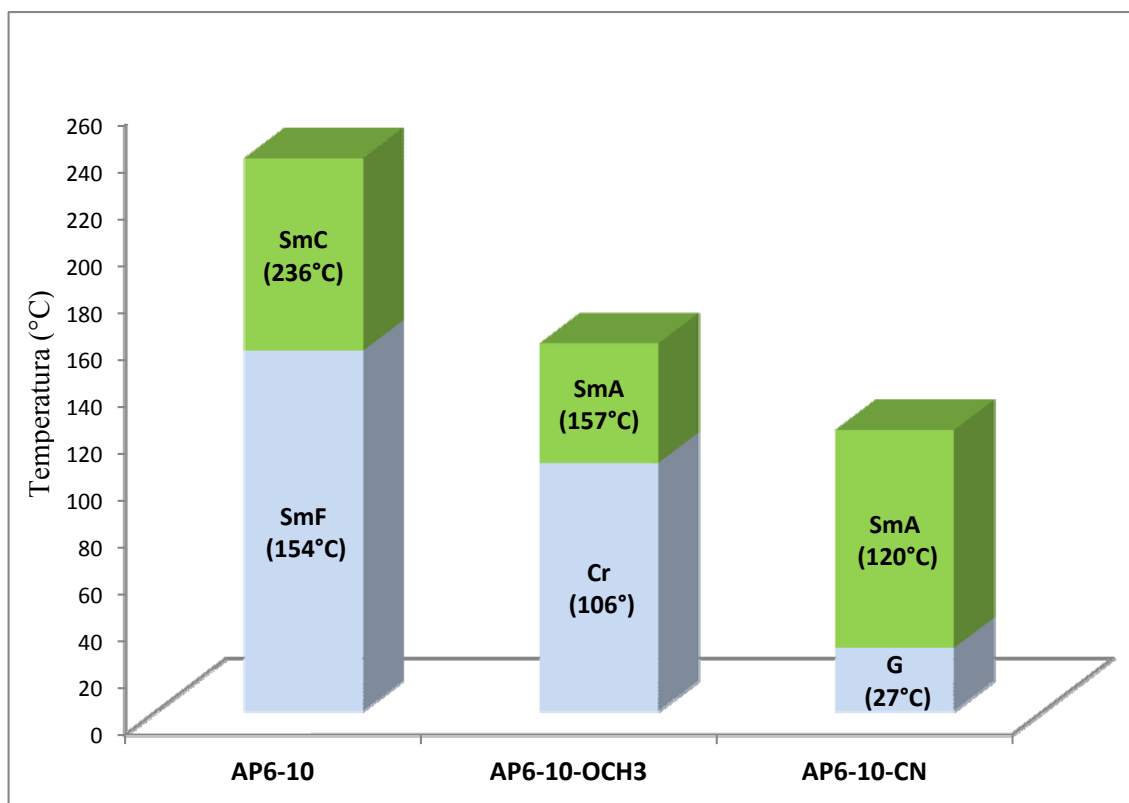


Figura 4.60 Comportamiento mesomórfico observado para un polímero de cada una de las tres series de azopoliésteres, variando el grupo lateral en el mesógeno.

En la Tabla 4.5 se presentan las temperaturas asociadas a las transiciones térmicas, tomadas en los máximos de cada endoterma o exoterma. Cabe mencionar que el comportamiento termotrópico en cada uno de los azopoliésteres es diferente. Los azopoliésteres de la serie 1 presentan múltiples transiciones térmicas; los polímeros pertenecientes a la serie 2 cristalizan durante el enfriamiento y los polímeros en la serie 3 vitrifican presentando sólo una transición térmica de primer orden en el calentamiento-enfriamiento; además exhiben una evidente T_g .

Tabla 4.5 Transiciones térmicas en azopoliésteres durante el calentamiento y enfriamiento.

Polímero	Temperatura (°C) (calentamiento)				Temperatura (°C) (enfriamiento)			
	Tg	1ra.	2da.	3ra.	1ra.´	2da.´	3ra.´	4ta.´
AP6-6	-	142.8	185.8	246.7	240.4	182.3	155	135.7
AP6-10	-	152	216.9	-	231	210.6	138.2	-
AP6-14	-	115	150.4	225	221	145	108	-
APtft-10-OCH3	-	136.7	175.5	-	175	107.3	-	-
AP6-10-OCH3	-	122	155	-	150	101	-	-
AP8-10-OCH3	-	116.5	-	-	110.5	86.7	-	-
AP10-10-OCH3	-	89.1	116.2	-	104.5	83.3	-	-
APtft-10-CN	55	182.6	-	-	152	-	-	-
AP6-10-CN	27	117.3	-	-	115	-	-	-
AP8-10-CN	21	105.5	-	-	103	-	-	-
AP10-10-CN	19	100.8	-	-	93.5	-	-	-

El conjunto de resultados antes descritos muestra que los azopoliésteres sintetizados en este trabajo de investigación presentan un polimorfismo variado con fases de cristal líquido estables en amplios intervalos de temperatura. La longitud del espaciador en la cadena principal y del grupo terminal en el mesógeno, no sólo determinaron el tipo de mesofases, sino también el tipo de arreglo de las moléculas que puede ser en monocapa, interdigitado o en bicapa. Los grupos laterales CN y OCH₃ mostraron un efecto desacoplador favoreciendo el mesomorfismo a bajas temperaturas, siendo de particular interés el uso del grupo CN por favorecer el mesomorfismo a temperaturas relativamente bajas y permitir un congelamiento de las mesofases a temperatura ambiente.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron tres series de azopoliésteres de cadena lateral, lo cuales presentan alta estabilidad térmica ($T_d \sim 300^\circ\text{C}$). Todos los precursores, monómeros y polímeros fueron obtenidos con rendimientos relativamente buenos ($>65\%$), a excepción de los ácidos aril-borónicos ($\sim 30\%$). La caracterización por ^1H RMN, ^{13}C RMN y FTIR mostró que todos estos materiales se obtuvieron con la estructura esperada.

Los azopoliésteres mostraron propiedades de cristal líquido con varias transiciones térmicas a temperaturas relativamente bajas cercanas a la temperatura ambiente, con excepción del poliéster **AP10-10-OCH₃** que no mostró polimorfismo. Estas propiedades mostraron diferencias al variar la longitud del espaciador en la cadena principal, lo mismo que al variar la longitud del grupo terminal en el mesógeno. En los azopoliésteres sin grupo lateral en la unidad mesogénica un incremento en la longitud del grupo oxialquílico terminal en el mesógeno se manifiesta en una disminución en la temperatura a la cual se presentan las transiciones térmicas. Al utilizar grupos laterales ciano o metoxi en los mesogenos se logró un abatimiento en las transiciones térmicas, debido a la reducción en las interacciones entre los mesógenos. Para el caso del grupo CN las transiciones se observan a más bajas temperaturas, seguidas por las del grupo OCH₃ y finalmente, aquellas donde no está involucrado algún grupo lateral.

El valor de las entalpías calculadas a partir de las exotermas en DSC dieron indicios sobre la existencia de fases líquido cristalinas que posteriormente se corroboró su presencia por POM y XRD, siendo estas mesofases de tipo esmécticas tanto de bajo como de alto orden.

La presencia de las fases esmécticas se debe a la fuerte interacción lateral entre los mesógenos favorecida por la existencia de un grupo espaciador entre en la cadena principal y por la anisotropía de las unidades mesogénicas.

Para los azopoliésteres con grupo CN el empaquetamiento en fases esmécticas es un tanto perturbado, de manera que al enfriar no se observa la cristalización y arreglo esméctico que es congelado por la vitrificación de los polímeros. Esta serie de polímeros mostró valores de T_g alrededor de la temperatura ambiente.

Las transiciones térmicas en los azopoliésteres **APtft-10-CN** y **APtft-10-OCH₃** se presentan a más altas temperaturas respecto al resto de los polímeros pertenecientes de sus series respectivas; este hecho se debe a la rigidez del grupo tereftalato, que contrario a los espaciadores flexibles, restringe la movilidad de los mesógenos.

Los materiales aquí sintetizados y estudiados presentan dos propiedades de interés, mesomorfismo e isomerización foto-inducida, esta última ya estudiada con este tipo de mesógenos dentro de sistemas de tipo metacrílico.⁴⁵ En este trabajo sólo se estudió lo correspondiente a la parte mesomórfica, demostrando que estos azopoliésteres presentan una diversidad de mesofases; algunas de ellas altamente fluidas que son de gran interés para el auto-alineamiento. Además, estos materiales presentan mesofases a baja temperatura, lo mismo que ausencia de cristalización. Tales características permitirían la fijación de orden molecular a temperatura ambiente, lo que sería útil para las aplicaciones tecnológicas de este tipo de materiales.

Referencias bibliográficas

1. Collins P., Hird M., Introduction to Liquid Crystals, Taylor and Francis Ed., (2001).
2. Coates D., Liquid Crystal Polymers, Rapra Rev. Vol 10 (10), 5-7 (2000).
3. Wang X., Zhou Q., Liquid Crystalline Polymers, World Scientific Pub., USA (2004).
4. Rau H., Photochemistry and Photophysics, Vol. 2, J. K. Rabek Ed., Florida, 119 (1990).
5. Gutiérrez K., Tesis maestría: Síntesis y estudio de las propiedades de cristal líquido de nuevos polímeros de cadena lateral funcionalizados con derivados de azobenceno, CIQA (2009).
6. Hvilsted S., Andruzzi F., Kulinna C., Sielser H., Ramanujam P., *Macromolecules* 28, 2172-2183 (1995).
7. Hvilsted S., Pedersen M., Holme N., Ramanujan P., *Tr. J. Chem.* 22, 33-45 (1998).
8. Donald A., Windle A., Hanna S., Liquid Crystal Polymers, 2nd Ed., Cambridge United Kingdom (2006).
9. Wunderlich B., *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 49-59, (2007).
10. Sperling H., Introduction to Physical Polymer Science, 4a Ed., Wiley (2006).
11. Pershan P., Structure of Liquid Crystal Phases, World Scientific Pub., Singapore (1988).
12. Gray G. *Critical reports on chemistry* Vol. 22 Thermotropic Liquid Crystals, Wiley Great Britain, 178 (1987).
13. Ober C., Weiss R., Current Topics in Liquid Crystalline Polymers, Cornell University, Ithaca, NY (1990).
14. Kumar S., Liquid Crystals, Cambridge Ed., U. K., 483 p.p. (2001).
15. Imrie C., Attard G., Karasz F., *Macromolecules*, 29, 1031-1035 (1996).
16. Tejedor R., Vera F., Oriol L., Serrano J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 489, 105-118, (2008).
17. Scharf T., Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers, Wiley, USA, (2007).
18. Kurdek L., Liquid Crystalline Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 9, (1988).
19. Ciferri A., Liquid Crystallinity in Polymers, Principles and Fundamental Properties, WCH Publishers Inc, New York (1991).
20. McMurry. J., Química Orgánica, 5ta. Edición, Thompson Editores, México (2001).
21. Odian G., Principles of Polymerization, 4ta. Ed., Wiley, USA, (2004).

22. Stevens M., Polymer Chemistry an Introduction, 2da. Edición, New York, (1990).
23. Todorov T., Nikolova L., Tomova N., *Appl. Opt.* 23, 4309-4315, (1984).
24. Eich M., Wendorff J., Reck B., Ringsdorf H., *Makromol.Chem.* 8, 59-63, (1987).
25. Rivera E., García T., Salazar R., Dircio J., *Bol. Soc. Quím. Méx.* 2, 24-34 (2007).
26. Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S., *Macromolecules* 25, 2268-2273 (1992).
27. Natansohn A., Rochon P., Progress in Pacific Polym. Sci.: *Photonic and optoelectronic polymers*, Vol. 3, K.P. Ghiggino Ed., Springer-Verlag, Berlin, 295-302, (1994).
28. Rochon P., Batalla E., Natansohn A., *Appl. Phys. Lett.* 66, 136-138, (1995).
29. Rodríguez R., Larios L., Navarro D., Solano C., Martínez G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 511, 283–291, (2009).
30. Freiberg S., Rochon P., Natansohn A., *Macromolecules* 36, 2680-2688, (2003).
31. Poths H., Zertel R., Vallerien U., Kremer F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 203, 101-111, (1991).
32. Zebger I., Rutloh M., Hoffmann U., Stumpe J., Siesler H., Hvilsted S., *J. Phys. Chem.*, 106, 3454-3462 (2002).
33. Ichimura K., *Chem. Rev.* 100, 1847-1873, (2000).
34. Huskic M., Zigon M., *Polym. Bull.* 47, 209-216, (2001).
35. Huskic M., Zigon M., *Polym. Bull.* 44, 6187-6193, (2003).
36. Voigt-Martin I., Reck B., Ringsdorf H., *Macromolecules* 21, 1620-1626 (1988).
37. Reck B., Ringsdorf H., *Liq. Cryst.* 8, (2), 247-262 (1990).
38. Bohme A., Lindau J., Rotz U., Hoffmann F., Fischer H., Diele S., Kuschel F., *Makromol. Chem.* 193, 2581-2588, (1992).
39. Bohme A., Novotna E., Kresse H., Kuschel F., Lindau J., *Makromol. Chem.* 194, 3341-3348, (1993).
40. Liu J., Wang M., Li Y., Zhong H., *Liq. Cryst.* 38(1), 105–113, (2011).
41. Canessa G., Aguilera C., Serrano J., Oriol L., *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* 34, 1465-1473, (1996).
42. Otsuki N., Fujioka N., Kawatsuki N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 458, 139–148 (2006).
43. Huskic M., Zigon M., *Liq. Cryst.*, 33 (8), 883–890, (2006).
44. Morales L., Tesis de licenciatura: Síntesis y caracterización de azopoliésteres de cadena lateral, CIQA (2009).

45. Torres O., Tesis de Maestría: Síntesis de una serie de copolímeros metacrílicos de cadena lateral funcionalizados con grupos 4-deciloxi azobenceno, estudio de sus propiedades de cristal líquido y birrefringencia fotoinducida, CIQA, **(2010)**.
46. Demus D., Goodby J., Gray G., Spiess H., Vill V., Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1 Fundamentals 914 p.p., Germany **(1998)**.
47. Rodríguez R., Tesis de Maestría: Síntesis y caracterización de las propiedades ópticas fotoinducidas y de cristal líquido de polímeros y copolímeros acrílicos de tipo azobenceno, CIQA **(2007)**.
48. Larios L., Estudio de las fases de cristal líquido utilizando la difracción de rayos X, Curso corto CIQA **(2009)**.
49. Dierking I., Textures of Liquid Crystals, Wiley Germany **(2003)**.
50. Furnis B., Hannaford A., Smith P., Tatchell A., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, Wiley 5th Ed., New York, 1540 p.p. **(1989)**.
51. Morrison R., Boyd R., Química Orgánica, 5ta. Ed. Addison Wesley Longman, Mexico, **(1998)**.
52. Li W., Nelson D., Jensen M., Scott R., *J. Org. Chem.* 67, 5394-5397, **(2002)**.
53. Astruc D., Organometallic Chemistry and Catalysis, Springer, New York, **(2007)**.
54. Blinov L., Structure and Properties of Liquid Crystals, Springer, New York, **(2011)**.
55. March J., M. B. Smith, March's Advanced Organic Chemistry, 5^a Ed., John Wiley & Sons, N.Y. **(2001)**.
56. Silverstein R., Webster F., Kiemle D., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Ed., Wiley, USA, **(2005)**.
57. Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.*, 95, 2457 **(1995)**.
58. Buzin P., Lahcini M., Schwarz G., Kricheldorf H., *Macromolecules*, 41, 8491-8495, **(2008)**.
59. Skoog D., Leary J., Análisis Instrumental, 4a Ed., Mc Graw Hill, México **(1994)**.
60. Duran R., Guillon D., Gramain Ph., Skoulios A., *J. Physique* 48, 2043-2047, **(1987)**.
61. Santos R., Larios L., Rodríguez R., Donnio B., Guillon D., Navarro D., *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 2074-2081, **(2011)**.
62. Davidson P., Levelut M., *Liq. Cryst.* 11(4), 469-517, **(1992)**.
63. Piao X., Kim J., Yun Y., Jin J., Hong S., *Macromolecules* 30, 2294-2299, **(1997)**.

Trabajo a futuro

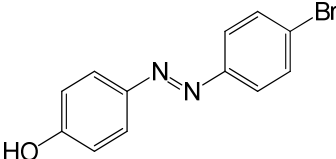
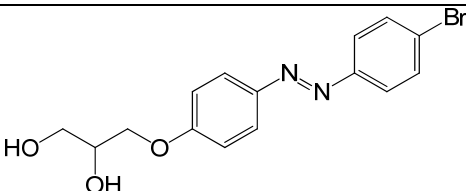
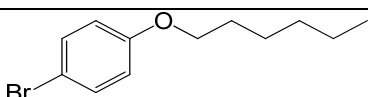
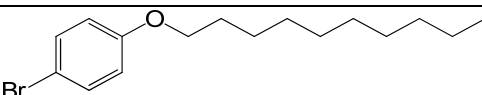
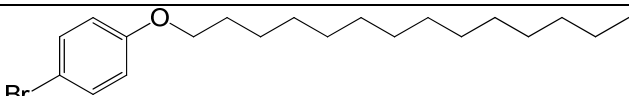
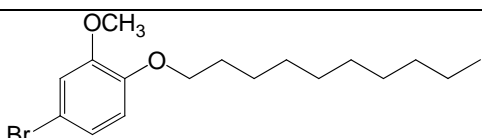
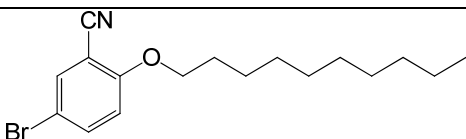
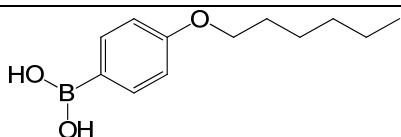
Llevar a cabo la caracterización mediante espectroscopía UV-vis para determinar las propiedades de fotoisomerización. También llevar a cabo experimentos de foto-inducción de propiedades en película delgada que anteceden el posible desarrollo de dispositivos como rejillas de difracción y de almacenamiento holográfico.

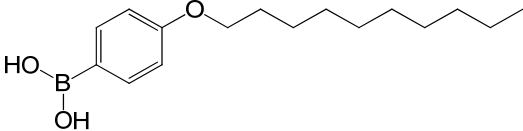
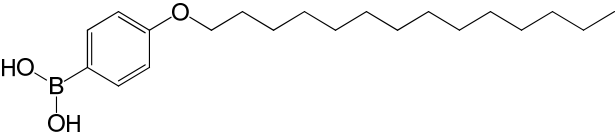
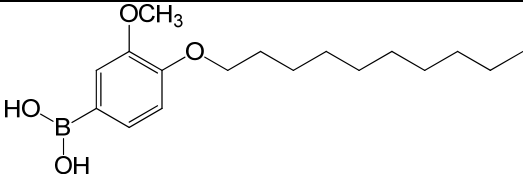
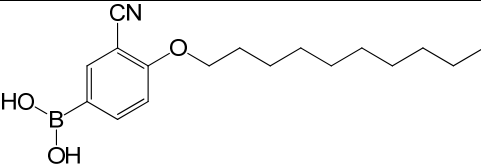
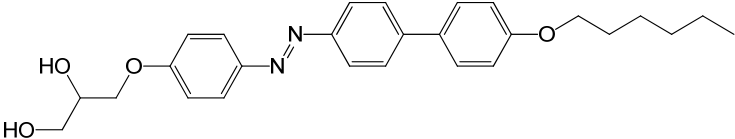
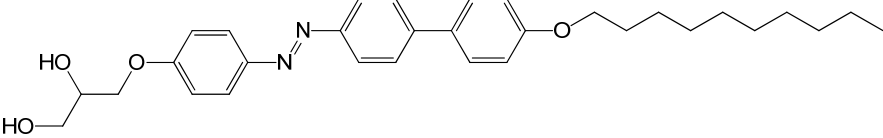
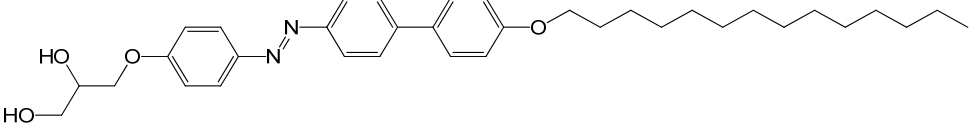
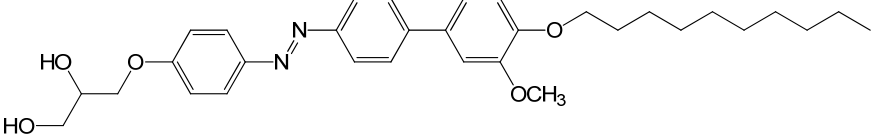
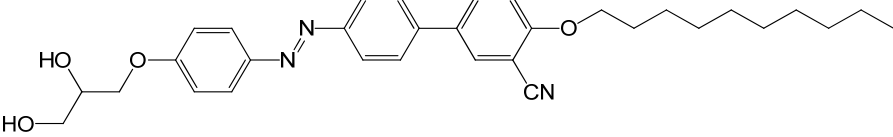
Realizar la síntesis de copolímeros, los cuales involucren combinaciones de los monómeros dioles funcionalizados; en diversas proporciones de estos y estudiar el efecto de estas variantes en las propiedades líquido cristalinas.

Efectuar la síntesis de nuevos mesógenos que involucren otra clase de grupos laterales (NO_2 , halógenos, etc.), o el uso de grupos terminales de naturaleza distinta a los sustituyentes oxialquílicos y así determinar su comportamiento termotrópico en sistemas de tipo poliéster.

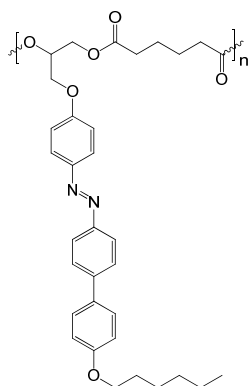
Anexo 1. Estructuras químicas

Tabla A1 Listado de los azopoliésteres y precursores sintetizados en este trabajo.

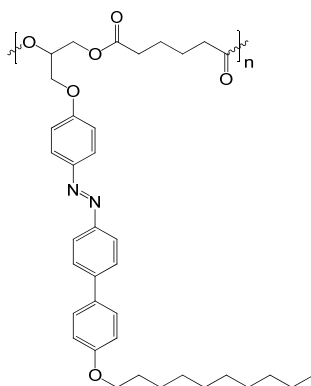
Compuesto	Derivados del azobenceno
I	
II	
Compuesto	Compuestos 1-Bromo-n-alkiloxibenceno
III	
IV	
V	
VI	
VII	
Compuesto	Ácidos aril-borónicos
VIII	

IX	
X	
XI	
XII	
Compuesto	Monomeros dioles funcionalizados con los grupos mesógenos
XIII	
XIV	
XV	
XVI	
XVII	

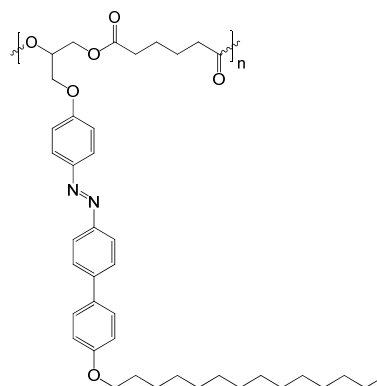
Azopoliésteres sin grupo lateral (Serie 1)



AP6-6

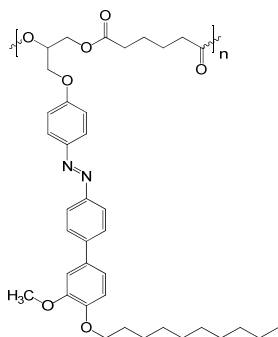


AP6-10

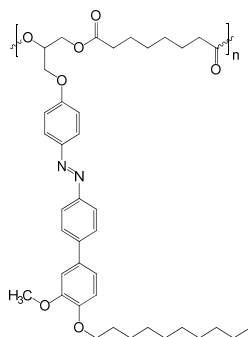


AP6-14

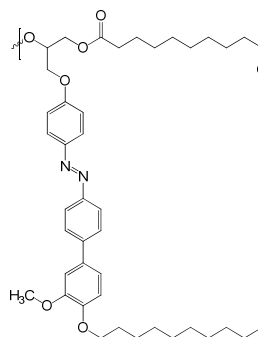
Azopoliésteres con grupo lateral OCH₃ (Serie 2)



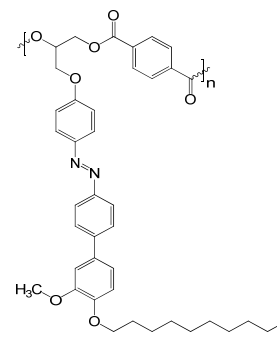
AP6-10-OCH₃



AP8-10-OCH₃

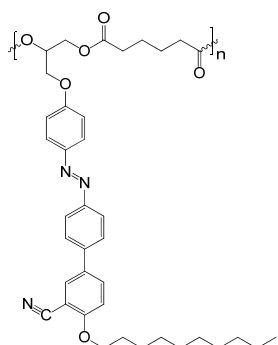


AP10-10-OCH₃

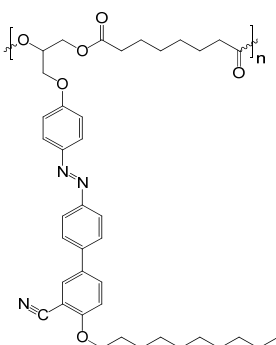


APtft-10-OCH₃

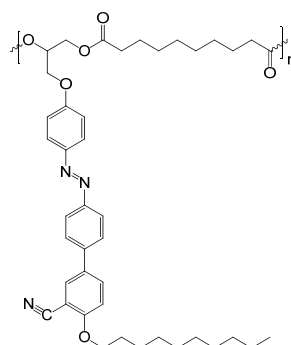
Azopoliésteres con grupo lateral CN (Serie 3)



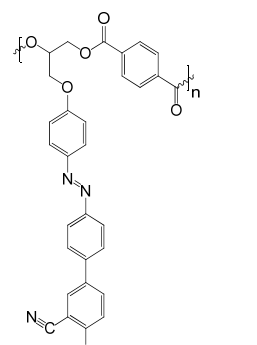
AP6-10-CN



AP8-10-CN



AP10-10-CN



APtft-10-CN

Anexo 2. Simbología y abreviaturas

AC-6	cloruro de adipoilo
AC-8	cloruro de suberoilo
AC-10	cloruro de sebacoilo
AC-tft	cloruro de tereftaloilo
<i>d</i>	espesor de capas esmécticas (periodicidad)
¹³ C RMN	resonancia magnética nuclear de carbono
CLPCL	cristales líquidos poliméricos de cadena lateral
CLPCP	cristales líquidos poliméricos de cadena principal
Cr	mesofase que ha cristalizado durante el enfriamiento
DSC	calorimetría de barrido diferencial
FTIR	espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
G	mesofase que ha vitrificado durante el enfriamiento
GPC	cromatografía de permeación en gel
¹ H RMN	resonancia magnética nuclear de protón
I	estado líquido isotrópico
<i>L</i>	espesor lamelar modelado (mesógeno totalmente extendido)
N	mesofase nemática
POM	microscopia óptica de luz polarizada
SmA	fase esméctica A
SmA*	fase esméctica A de tipo quirál
SmB, SmF, SmI	fases hexagonales de tipo B, F o I
SmC	fase esméctica C
SmC*	fase esméctica C de tipo quirál
SmH, SmK	fases esmécticas hexagonales de mayor orden, respecto a F e I.
TGA	análisis termogravimétrico
T _g	temperatura de transición vítrea
XRD	difracción de rayos X
θ	ángulo de difracción
λ	longitud de onda

Anexo 3. Comportamiento termotrópico de los monómeros dioles

En la Figura A3.1 se presentan los termogramas en ciclos de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min correspondientes a los monómeros dioles (**XIII-XV**), los cuales no presentan grupo lateral y simplemente una variación en la longitud del grupo terminal oxialquílico. En todos los termogramas se observan múltiples transiciones térmicas, estrechas y bien definidas, lo cual es característico de cristales líquidos moleculares.¹⁴ Cabe hacer mención que, el monómero **XIII**, cuya cadena alquílica terminal es la más corta (6 carbonos), presenta una temperatura de inicio de fase en el enfriamiento de 277°C, que es superior respecto a la de los otros dos mesógenos; dicha temperatura es relativamente cercana a la degradación (300°C). En el caso de los monómeros **XIV** y **XV** se presenta un abatimiento en la temperatura a la cual se da la primera transición térmica durante el enfriamiento, debido a la mayor movilidad y flexibilidad en los mesógenos al incrementar la longitud de la cadena oxialquílica en éstos.

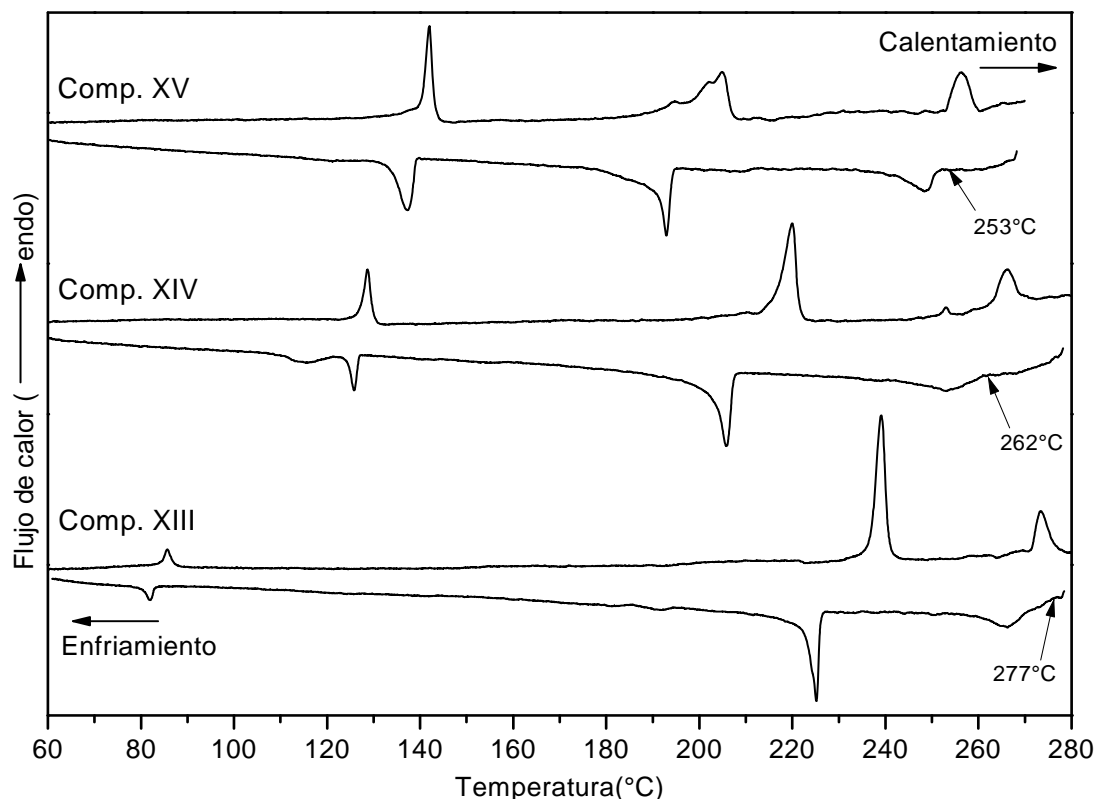
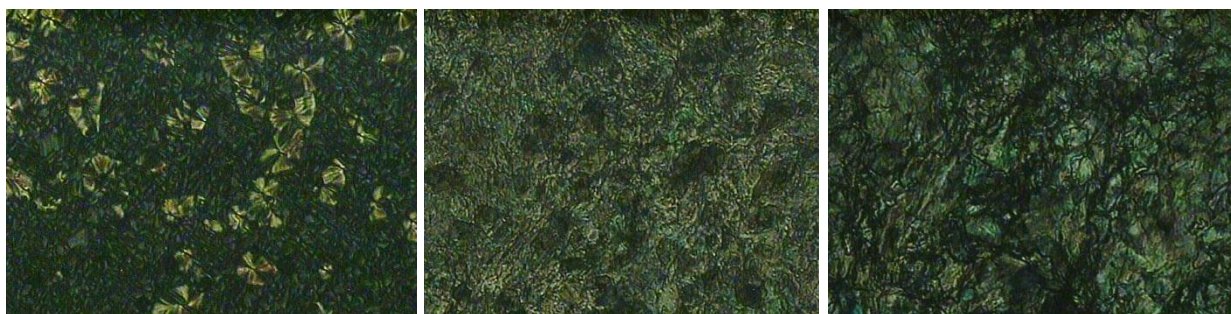


Figura A3.1 Termogramas de DSC de los mesógenos con variación en la longitud del grupo terminal oxialquílico, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.

En la Figura A3.2 se presentan las micrografías del mesógeno **XIII** obtenidas a partir del líquido isotrópico (280°C). En 260°C se observa una textura de abanicos sobre una superficie rugosa (Figura A3.2a); al continuar el enfriamiento la mesofase adopta una textura tipo arena (Figura A3.2b), típico de mesofases altamente ordenadas.¹⁴ Finalmente a más baja temperatura (100°C) la textura es granular y altamente estratificada (Figura A3.2c).



a) 260°C

b) 215°C

c) 100°C

Figura A3.2 Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) **XIII**.

En cuanto al análisis por POM del compuesto **XIV**, se observa que éste presenta una temperatura de isotropización de 270°C. Las micrografías indican que durante el enfriamiento a 250°C se presenta una textura de Schlieren asociada a alguna mesofase desordenada (Figura A3.3a) que da lugar a la formación de una textura de mosaico (Figura A3.3b), típica de mesofases esmécticas altamente ordenadas (SmG/J).⁴⁹ A más baja temperatura (160°C) se presenta una textura de mosaico que desarrolla estrías (Figura A3.3c).



a) 250°C

b) 205°C

c) 160°C

Figura A3.3 Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) **XIV**.

Por POM se observa que el compuesto **XV** tiene una temperatura de isotropización de 255°C, y al continuar el enfriamiento (230°C) se presenta una textura de Schlieren (Figura A3.4a). A

menor temperatura se tiene una textura compleja (Figura A3.4b) que da lugar a una textura granular con rugosidad (Figura A3.4c) típica de fases esmécticas ordenadas.

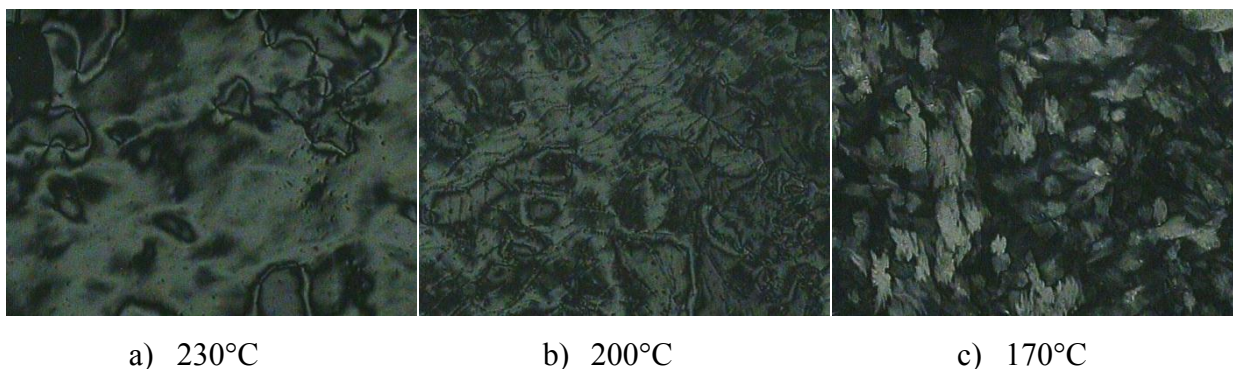


Figura A3.4 Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) XV.

Los mesógenos **XVI** y **XVII** fueron analizados por DSC y sus termogramas se presentan en la Figura A3.5. Un hecho a destacar es la reducción de las interacciones entre mesógenos por la inclusión de un grupo lateral (CN o OCH₃), la cual se manifiesta como un abatimiento en la temperatura en que se presenta la primera exoterma (212-214°C) respecto a la de los mesógenos **XIII-XV**, con transiciones en temperaturas de 253-277°C.

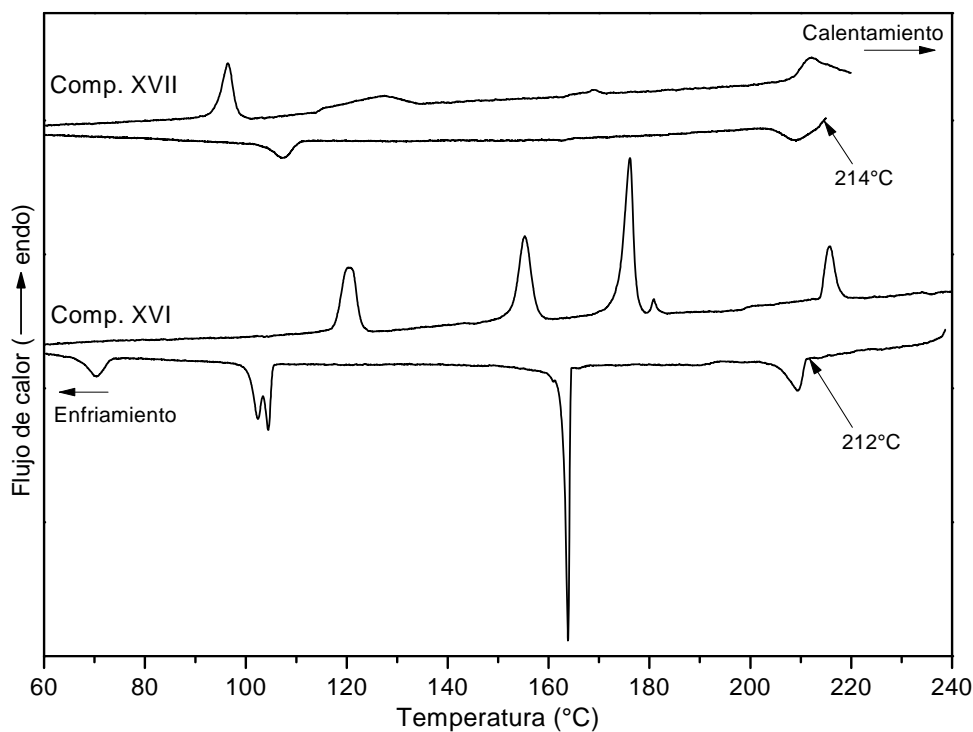


Figura A3.5 Termogramas de DSC de los mesógenos con grupo lateral CN y OCH₃, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.

En la Figura A3.6 se presentan las micrografías obtenidas durante el enfriamiento del mesógeno **XVI** a partir del líquido isotrópico (220°C), en las cuales se observa que en 168°C (Figura A3.6a) se desarrolla una textura de mosaico correspondiente a alguna fase esméctica; al continuar el enfriamiento se presenta una textura compleja con cierta rugosidad (Figura A3.6b). En 95°C se observan estrías en toda la textura (Figura A3.6c) indicando la posible vitrificación de la mesofase.

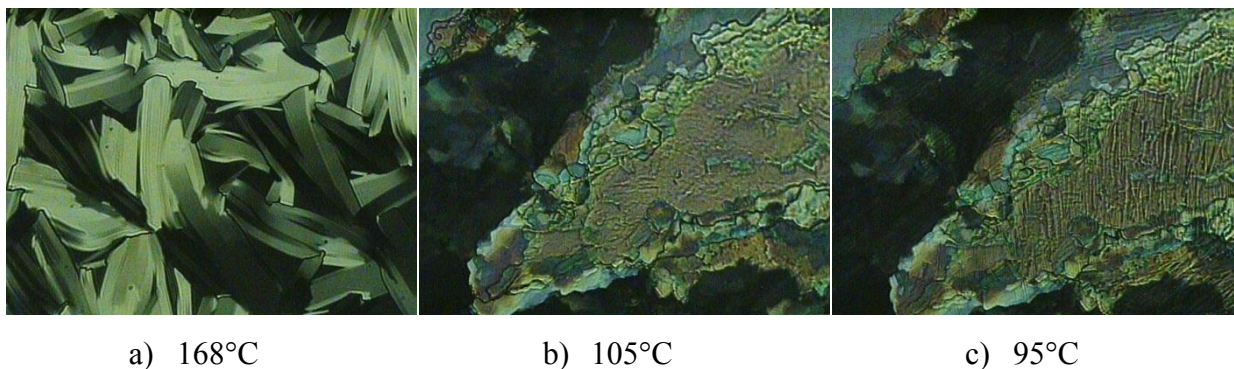


Figura A3.6 Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) **XVI**.

Por último, el compuesto **XVII** muestra una temperatura de isotropización de 220°C. Durante el enfriamiento este mesógeno presenta una textura muy fluida y colorida (Figura A3.7a). Al seguir enfriando se tiene una textura de tipo *finger print* típica de fases quirales SmA* o SmC*⁴⁹ (Figura A3.7b). En 130°C se observa una textura de mosaico con bandas y estrías (Figura A3.7c), lo cual es indicio de una mesofase más ordenada.

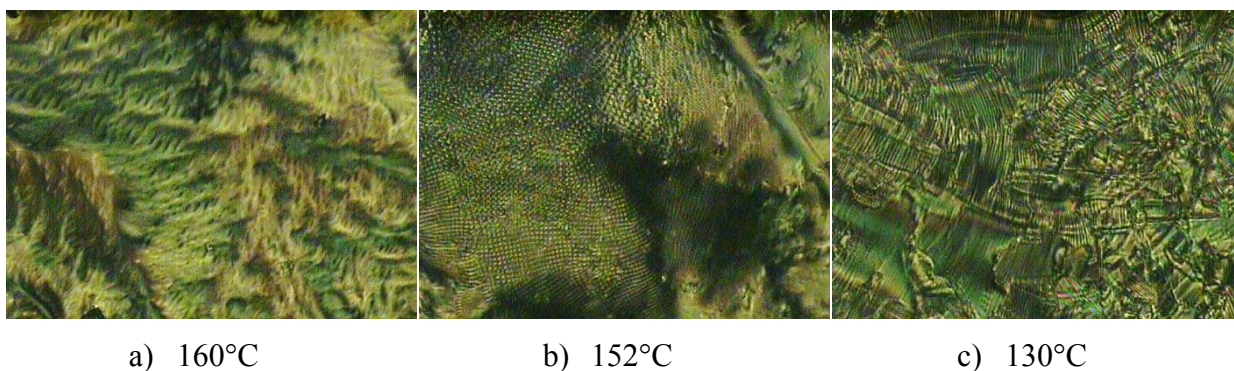


Figura A3.7 Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) **XVII**.

Anexo 4. Transiciones térmicas de los azopoliésteres

Tabla A4.1 Temperaturas y entalpías correspondientes a las transiciones térmicas (Serie 1).

AP6-6		AP6-10		AP6-14	
endoterma	exoterma	Endoterma	exoterma	endoterma	exoterma
T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]
142.8 [2.9]	240.4 [8.7]	152 [5.3]	231 [0.4]	115 [21.8]	221 [2.1]
185.8 [5.5]	182.3 [4.5]	216.9 [14.3]	210.6 [25.3]	150.4 [10.7]	145 [7.2]
246.7 [15]	155 [3.0]		138.2 [5.4]	225 [2.3]	108 [15.2]
	135.7 [3.3]				

Tabla A4.2 Temperaturas y entalpías correspondientes a las transiciones térmicas (Serie 2).

AP6-10-OCH3		AP8-10-OCH3	
endoterma	exoterma	endoterma	exoterma
T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]
122 [26.2]	150 [5.4]	116.5 [33.4]	110.5 [5.7]
155 [5.6]	101 [28.1]		86.7 [24.5]

AP10-10-OCH3		APtft-10-OCH3	
endoterma	exoterma	endoterma	exoterma
T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]
89.1 [2.3]	104.5 [34.2]	136.7 [4.0]	175 [1.8]
116.2 [38.6]	83.3 [2.1]	175.5 [1.1]	107.3 [2.6]

Tabla A4.3 Temperaturas y entalpías correspondientes a las transiciones térmicas (Serie 3).

AP6-10-CN		AP8-10-CN	
T _g (27°C)		T _g (21°C)	
Endoterma	exoterma	Endoterma	Exoterma
T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]
117.3 [6.0]	115 [3.9]	105.5 [5.1]	103 [4.4]

AP10-10-CN		Atft-10-CN	
T _g (19°C)		T _g (55°C)	
Endoterma	exoterma	Endoterma	Exoterma
T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]	T[ΔH] °C[J/g]
100.8 [5.6]	93.5 [3.3]	182.6 [1.5]	152 [2.0]

Glosario

Anisotropía. Las propiedades en un material no son uniformes en determinada dirección. En cristales líquidos, esta anisotropía se debe a la alineación y la forma de las moléculas.

Birrefringencia. Es una propiedad que presentan ciertos materiales de poder desdoblar un haz de luz incidente en dos haces linealmente polarizados perpendiculares entre sí, de manera que el material presenta dos índices de refracción.

Cristal líquido. Estado mesomórfico que es termodinámicamente estable y se caracteriza por la anisotropía de sus propiedades.

Cristal sólido. Arreglo cristalino tridimensional.

Difracción. Es la capacidad de las ondas para reflectarse o cambiar de dirección alrededor de obstáculos en su trayectoria.

Dicroísmo. Diferencia en la absorción de las ondas ordinarias y extraordinarias que presenta un material anisotrópico; es decir, una diferencia en los coeficientes de absorción del material.

Estado mesomórfico. Estado en el cual el orden molecular es intermedio entre un orden tridimensional de largo alcance (cristal sólido) y la ausencia de orden de largo alcance presente en un líquido isotrópico.

Fusión. Temperatura a la cual ocurre un cambio de estado físico desde un sólido a un líquido.

Grupo espaciador. Segmento flexible unido a un segmento rígido, presente en la cadena polimérica principal o unido a la unidad mesogénica.

Histéresis. Comportamiento de algunos materiales que responden a un retraso entre una causa externa y un efecto en sus propiedades, que es común en la cristalización de los polímeros.

Isotropización. Temperatura a la cual un líquido pierde todas sus características anisotrópicas.

Isotrópico. Las propiedades dentro de un sistema se mantienen constantes y son independientes de la dirección en que son medidas. En el estado isotrópico las moléculas se encuentran totalmente desordenadas.

Mesofase. Fase fluida parcialmente ordenada en una o dos dimensiones cuyo grado de orden se encuentra entre un estado cristalino de orden tridimensional y un estado desordenado isotrópico.

Mesofase enantiotrópica. Fase líquido cristalina observada tanto en el calentamiento desde el estado sólido así como en el enfriamiento desde el estado líquido.

Mesofase esméctica. Las moléculas tienden a alinearse (a lo largo del vector director \mathbf{n}) formando capas o planos lamelares.

Mesofase hexática. Tipo de mesofase esméctica que presenta un orden traslacional bidimensional en las capas.

Mesofase monotrópica. Fase líquido cristalina observada solamente cuando se presenta una transición térmica en una sola dirección, ya sea en el calentamiento o el enfriamiento.

Mesofase nemática. Se caracteriza por que los ejes moleculares tienden a orientarse en una misma dirección a lo largo de un vector director \mathbf{n} y no poseen ningún grado de orden en cuanto a su posición.

Mesógeno. Molécula compuesta de una parte flexible y otra rígida, con tendencia a formar fases líquido cristalinas.

Momento dipolar. Medida de la polaridad de un enlace obtenida del producto de la carga y la distancia entre las cargas.

Orden orientacional. Describe la orientación de los enlaces de los centros de masas de los vecinos más cercanos.

Orden posicional. Promedio molecular o grupo de moléculas que muestran simetría traslacional.

Orientación molecular. Se refiere a la dirección en el espacio de las moléculas en las capas.

Termotrópico. Materiales en los cuales las propiedades líquido cristalinas son inducidas solamente por efecto de la temperatura.

Textura. Microestructura de una muestra líquido cristalina observada a través de un microscopio de luz polarizada cuando los dos polarizadores se encuentran en un arreglo cruzado.

Textura homeotrópica. Textura óptica que presenta un cristal líquido cuyo vector director está orientado hacia el observador; es decir, perpendicular a la superficie del sustrato.

Transmetalación. Proceso en el cual dos compuestos organometálicos intercambian sus componentes metálicos.

Lista de figuras

2.1	Fases de tipo esméctica y nemático respecto a los estados sólido cristalino y líquido isotrópico.....	4
2.2	Fases líquido cristalinas de tipo colestérica (a), nemática (b), esméctica A (c) y esméctica C (d).....	5
2.3	Representación de la estructura discótica y sus ejes característicos (a), un arreglo discótico nemático (b) y discótico columnar (c).....	6
2.4	Representación de la estructura calamítica y sus ejes (a). Arreglo hexagonal (b) y rectangular centrado (c), característicos en esta clase cristales líquidos....	7
2.5	Representación de agregados lamelares (1) y micelares (2), donde las cabezas polares están en contacto con la fase acuosa (P) y las colas no polares con la fase orgánica (U).....	7
2.6	Componentes generales que integran el grupo mesógeno.....	8
2.7	Cristales líquidos poliméricos de cadena principal con y sin grupo espaciador.....	11
2.8	Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral de tipo polimetilmetacrilato (a) y tipo poliéster.....	12
2.9	Isomerización trans-cis de la molécula de azobenceno.....	14
2.10	Poliéster con espaciador flexible (a) y rígido (b) en la cadena principal.....	18
2.11	Azopoliéster con unidades mesogénicas en la cadena lateral y principal.....	18
2.12	Azopoliésteres de cadena lateral con diferente estructura y sustituyentes.....	19
2.13	(a) Azopoliéster de cadena lateral con mesógeno de tipo 4-azofenil-azobenceno, (b) azopoliéster con grupo terminal NO ₂ en el mesógeno azobenceno.....	20
2.14	(a) Azopoliéster de cadena lateral con grupo terminal ciano en el mesógeno, (b) azopoliéster con grupo terminal OC ₅ H ₁₁ en el mesógeno.....	20

2.15	(a) Azopoliéster con diferente longitud de cadena del espaciador en el mesógeno (b) Azopoliéster con grupos terminales en el mesógeno CN y OCH ₃	21
2.16	Azopoliéster sin grupo espaciador en la cadena principal y con grupos terminales NO ₂ y OCH ₃ en el mesógeno.....	21
2.17	(a) Azopoliéster de cadena lateral con grupo terminal hexiloxi y (b) azopolímero metacrílico con un grupo <i>p</i> -fenileno en el mesógeno.....	22
2.18	Transiciones térmicas presentes en un cristal líquido durante un ciclo de calentamiento-enfriamiento ⁴⁷	23
2.19	Texturas correspondiente a diferentes fases líquido-cristalinas observadas por POM ⁴⁹	24
2.20	Patrones de difracción de fases esmécticas a diferentes temperaturas del polímero acrílico PA 6,6 con grupos laterales de tipo azobenceno ⁵	24
3.1	Ruta de síntesis de los azopoliésteres.....	29
3.2	Esquema de reacción para la formación del derivado azobenceno.....	30
3.3	Funcionalización del propanodiol con el derivado azobenceno.....	31
3.4	Obtención de éteres alquil-aromáticos.....	32
3.5	Obtención de los ácidos aril-borónicos.....	35
3.6	Obtención de los dioles a partir de la reacción de Suzuki-Miyaura.....	37
3.7	Reacción de policondensación para la obtención de los azopoliésteres.....	40
4.1	Espectro de ¹ H RMN del compuesto I en CDCl ₃	49
4.2	Espectro de ¹ H RMN del compuesto II en DMSO-d ₆	50
4.3	Espectros de ¹ H RMN de los compuestos III en CDCl ₃ y VIII en THF-d ₈	52
4.4	Espectros de ¹ H RMN de los compuestos VII en CDCl ₃ y XII en THF-d ₈	53
4.5	Espectro de FTIR del compuesto XII	53
4.6	Espectro de ¹ H RMN del compuesto XIII en DMSO-d ₆	54
4.7	Espectro de ¹ H RMN del compuesto XIV en DMSO-d ₆	55
4.8	Espectro de ¹ H RMN del compuesto XV en DMSO-d ₆	55
4.9	Espectro de ¹ H RMN del compuesto XVI en DMSO-d ₆	56
4.10	Espectro de ¹ H RMN del compuesto XVII en DMSO-d ₆	57
4.11	Espectros de FTIR de los compuestos XIV y XVII	58

4.12	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP6-6 en CDCl_3	60
4.13	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP6-10 en CDCl_3	60
4.14	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP6-14 en CDCl_3	61
4.15	Espectro de FTIR de los azopoliésteres AP6-6 , AP6-10 y AP6-14	62
4.16	Espectro de ^{13}C RMN del azopoliéster AP6-10 en CD_2Cl_2	62
4.17	Correlación ^1H - ^1H COSY del azopoliéster AP6-10 en CD_2Cl_2	63
4.18	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP6-10-OCH₃ en CDCl_3	64
4.19	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP8-10-OCH₃ en CDCl_3	65
4.20	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP10-10-OCH₃ en CDCl_3	65
4.21	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster APtft-10-OCH₃ en CDCl_3	66
4.22	Espectro de FTIR de los azopoliésteres AP10-10-OCH₃ y APtft-10-OCH₃ ...	67
4.23	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP6-10-CN en CDCl_3	68
4.24	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP8-10-CN en CDCl_3	68
4.25	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster AP10-10-CN en CDCl_3	69
4.26	Espectro de ^1H RMN del azopoliéster APtft-10-CN en CDCl_3	70
4.27	Espectro de FTIR de los azopoliésteres AP10-10-OCH₃ y APtft-10-OCH₃ ...	70
4.28	Análisis termogravimétrico de AP6-10 , AP6-10-CN y AP6-10-OCH₃	72
4.29	Termogramas de DSC de los azopoliésteres de la serie 1, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$	74
4.30	Texturas por POM del azopoliéster AP6-6	75
4.31	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP6-6	76
4.32	Texturas por POM del azopoliéster AP6-10	77
4.33	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP6-10	78
4.34	Texturas por POM del azopoliéster AP6-14	79
4.35	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP6-14	79
4.36	Modelos de arreglo molecular en monocapa y bicapa para los polímeros de la serie 1.....	81
4.37	Termogramas de DSC de los azopoliésteres de la serie 2 con grupo espaciador alquílico, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$	82
4.38	Termogramas de DSC del azopoliésteres APtft-10-OCH₃ , durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$	83

4.39	Texturas por POM del azopoliéster AP6-10-OCH₃	84
4.40	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP6-10-OCH₃	85
4.41	Texturas por POM del azopoliéster AP8-10-OCH₃	85
4.42	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP8-10-OCH₃	86
4.43	Texturas por POM del azopoliéster AP10-10-OCH₃	87
4.44	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP10-10-OCH₃	87
4.45	Texturas por POM del azopoliéster APtft-10-OCH₃	88
4.46	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster APtft-10-OCH₃	89
4.47	Modelos de arreglo molecular en bicapa e interdigitados para los polímeros de la serie 2.....	90
4.48	Termogramas de DSC de los azopoliésteres de la serie 3 con grupo espaciador alquílico, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min	92
4.49	Termogramas de DSC del azopoliéster APtft-10-CN , durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.....	92
4.50	Texturas por POM del azopoliéster AP6-10-CN	93
4.51	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP6-10-CN	94
4.52	Texturas por POM del azopoliéster AP8-10-CN	94
4.53	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP8-10-CN	95
4.54	Texturas por POM del azopoliéster AP10-10-CN	96
4.55	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster AP10-10-CN	96
4.56	Texturas por POM del azopoliéster APtft-10-CN	97
4.57	Patrones de difracción de rayos X del azopoliéster APtft-10-CN	98
4.58	Modelos de arreglo molecular en monocapa y bicapa para los polímeros de la serie 3.....	99
4.59	Temperatura de inicio de las fases líquido cristalinas, observadas por DSC durante el enfriamiento.....	100
4.60	Comportamiento mesomórfico observado para un polímero de cada una de las tres series de azopoliésteres, variando el grupo lateral en el mesógeno.....	101

A3.1	Termogramas de DSC de los mesógenos con variación en la longitud del grupo terminal oxialquílico, durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.....	113
A3.2	Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) XIII	114
A3.3	Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) XIV	114
A3.4	Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) XV	115
A3.5	Termogramas de DSC de los mesógenos con grupo lateral CN y OCH ₃ , durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.....	115
A3.6	Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) XVI	116
A3.7	Texturas por POM del monómero diol (mesógeno) XVII	116

Lista de tablas

3.1	Asignación de la nomenclatura a las series de azopoliésteres sintetizados.....	30
3.2	Cantidad de reactivos y porcentaje de conversión en la síntesis de los azopoliésteres de la serie 1.....	41
3.3	Cantidad de reactivos y porcentaje de conversión en la síntesis de los azopoliésteres de la serie 2.....	43
3.4	Cantidad de reactivos y porcentaje de conversión en la síntesis de los azopoliésteres de la serie 3.....	44
4.1	Resultados de la caracterización por GPC de los azopoliésteres, donde se usaron estándares de PMMA y se calculó el porcentaje de conversión en la reacción de polimerización.....	71
4.2	Parámetros morfológicos correspondientes a los azopoliésteres sin grupo lateral (serie 1): AP6-6 , AP6-10 y AP6-14	80
4.3	Parámetros morfológicos de los azopoliésteres con grupo lateral OCH ₃ (serie 2): AP6-10-OCH₃ , AP8-10-OCH₃ , AP10-10-OCH₃ y APtft-10-OCH₃	89
4.4	Parámetros morfológicos correspondientes a los azopoliésteres con grupo lateral CN (serie 3): AP6-10-CN , AP8-10-CN , AP10-10-CN y APtft-10-CN	98
4.5	Transiciones térmicas en azopoliésteres durante el calentamiento y enfriamiento	101
A1	Listado de los azopoliésteres y precursores sintetizados en este trabajo.....	109
A4.1	Temperaturas y entalpías correspondientes a las transiciones térmicas (Serie 1)...	117
A4.2	Temperaturas y entalpías correspondientes a las transiciones térmicas (Serie 2)...	117
A4.3	Temperaturas y entalpías correspondientes a las transiciones térmicas (Serie 3)...	118