



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN  
QUÍMICA APLICADA**

**TESIS**

**Síntesis y caracterización de las propiedades ópticas fotoinducidas  
y de cristal líquido de polímeros y copolímeros acrílicos  
de tipo azobenceno**

Presentada por:

**ROSA JULIA RODRÍGUEZ GONZÁLEZ**

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

**Asesores**

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez (CIQA)

Dra. Cristina E. Solano Sosa (CIO)

Saltillo, Coah.

Septiembre de 2007

## DEDICATORIA

*A Dios*

*A mi Familia*

A mis Padres: Francisco y Teresa

A mis Hermanas: Lupe, Tere, Lety y Martha

A mis Hermanos: Héctor, Francisco y Pepito

A todos mis sobrinos

A todos gracias por aguantarme, por todo su  
cariño y apoyo, especialmente por su  
confianza

A Lety

Gracias por tu amistad,  
eres parte de mi familia

## AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y a su Director el Dr. Juan Méndez Nonell, por el apoyo, las facilidades y la oportunidad que me brindó para poder alcanzar el objetivo que me tracé hace poco más de dos años, cuando se me otorgó el permiso para realizar mis estudios de maestría.

Al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), por las facilidades que me brindaron durante mi estancia de trabajo, con lo cual logré concluir una parte importante de mi trabajo de investigación. De manera especial Al Dr. Sergio Calixto por su ayuda en la caracterización de las películas mediante AFM.

A mis Asesores, la Dra. Cristina Elizabeth Solano Sosa y el Dr. Dámaso Navarro Rodríguez, por compartir conmigo sus conocimientos y por la ayuda que me brindaron durante la realización y escritura de mi trabajo.

A mis sinodales, los doctores Odilia Pérez Camacho, Leticia Larios López y Geminiano Martínez Ponce, por el tiempo que dedicaron para la revisión y corrección de mi documento; y de manera especial a la Dra. Leticia Larios y al Dr. Geminiano Martínez por el apoyo y los conocimientos que recibí de ustedes durante el desarrollo experimental de mi trabajo.

A mis compañeros de trabajo del CIQA que me ayudaron en la caracterización de mis productos; L.C.Q. Guadalupe Méndez Padilla, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, M.C. Hortencia Maldonado Textle, Dra. Ivana Moggio y Dr. Román Torres Lubián.

A mis compañeros del laboratorio, Monse, Isary, Tavo, Rocío, Claudia, Aidé y Chuy, gracias por todo su apoyo.

A mis compañeros de clase, especialmente a Pablo y Ernesto, por su amistad, por los ratos de estudio y las comidas en época de exámenes.

Al Instituto de Física y Química de los Materiales de Estrasburgo, Francia. En particular al Dr. Daniel Guillon y al Dr. Benoît Heinrich por las facilidades otorgadas para la caracterización de los materiales por difracción de rayos X (XRD), en especial a la Dra. Leticia Larios y su estudiante Rocío Guadalupe Santos Martell por llevar a cabo esta caracterización.

Al Dr. José G. Murillo Ramírez del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), por su valiosa ayuda en la determinación de los índices de refracción de las películas de los materiales estudiados.

Al CONACYT por el apoyo para la realización de este trabajo a través de los proyectos 43741-Y y 43194-A, así como por la beca que se me otorgó (ref. 122594) durante la realización de mis estudios.

## RESUMEN

La síntesis y el estudio de azopolímeros fotosensibles es de gran interés actual, en particular de aquellos que combinan en una misma macromolécula propiedades de cristal líquido y fotoalineamiento. En este sentido, en el presente trabajo fueron sintetizados nuevos polímeros y copolímeros acrílicos de cadena lateral con un mesógeno *X*-azobenceno ( $X = \text{CN}$ ,  $\text{Br}$  o  $\text{OC}_6\text{H}_5$ ) unido a la cadena acrílica principal directamente o mediante un espaciador metilénico de seis carbonos. Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo vía radicales libres utilizando AIBN como iniciador y los polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante la técnica de RMN. En todos los casos las estructuras de los compuestos fueron identificadas por RMN de  $^1\text{H}$  y en su mayoría confirmadas por RMN de  $^{13}\text{C}$ , y en el caso de los intermediarios, la pureza fue confirmada por Análisis Elemental. Por GPC fueron determinados los pesos moleculares, que resultaron ser bajos ( $\approx 4000$  g/mol), no obstante fueron útiles para los fines de este trabajo. Las temperaturas de degradación inicial de los polímeros estuvieron alrededor de  $200^\circ\text{C}$ , observándose un efecto negativo del sustituyente  $\text{Br}$  en los polímeros sin grupo espaciador, pero mejorando la estabilidad al agregarle un grupo espaciador. La caracterización termotrópica de los polímeros, realizada por DSC, POM y XRD, mostró que, con excepción del polímero con sustituyente  $\text{Br}$  y sin grupo espaciador, los materiales presentaron propiedades de cristal líquido. Estos azopolímeros también fueron caracterizados en sus propiedades ópticas fotoinducidas, las cuales se realizaron en película utilizando láseres de diferente longitud de onda (413, 457 y 488 nm). Las propiedades de anisotropía fotoinducida fueron mejores para el homopolímero y el copolímero con sustituyente hexíloxi que para los polímeros con sustituyente  $\text{Br}$ . De acuerdo con estos resultados, un sustituyente hexíloxi favorece las propiedades termotrópicas del azopolímero así como el desarrollo de birrefringencia y dicroísmo fotoinducidos. Lo anterior indica que estos materiales tienen potencial para aplicaciones en optoelectrónica y en dispositivos de almacenamiento de datos. Una aportación importante del presente trabajo fue la síntesis y caracterización de un nuevo azobenceno con sustituyente *p*-fenileno, el cual presenta propiedades termotrópicas interesantes. No fue posible obtener el polímero modificado con este grupo azobenceno, sin embargo, debido a las propiedades de cristal líquido que presentó, sería interesante estudiar en un trabajo a futuro sus propiedades ópticas fotoinducidas.

**Síntesis y caracterización de las propiedades ópticas  
fotoinducidas y de cristal líquido de polímeros y  
copolímeros acrílicos de tipo azobenceno**

## Índice

	Página
<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Generalidades</b> .....	3
2.1. La luz y su interacción con la materia.....	3
2.1.1. Naturaleza de las ondas de luz.....	3
2.1.2. Polarización de la luz.....	5
2.1.3. Dicroísmo y Birrefringencia.....	7
2.2. Cristales líquidos poliméricos.....	8
2.2.1. El estado líquido–cristalino.....	8
2.2.2. Clasificación de los cristales líquidos.....	9
2.2.3. Fases de los cristales líquidos.....	11
2.2.4. Cristales líquidos poliméricos.....	13
2.3. Generalidades de los compuestos tipo azobenceno.....	15
2.3.1. Fotoquímica del azobenceno. Fotoisomerización <i>trans-cis</i> .....	16
2.3.2. Polímeros de tipo azobenceno y sus propiedades fotoinducidas.....	19
<b>Objetivo</b> .....	34
<b>3. Desarrollo experimental</b> .....	35
3.1. Materiales.....	35
3.2. Síntesis de los productos.....	35
3.2.1. Síntesis de moléculas modelo.....	37
3.2.2. Síntesis de los intermediarios.....	39
3.2.3. Metodología general para la obtención de los monómeros.....	40
3.2.4. Polimerizaciones.....	43
3.3. Técnicas y equipos para la caracterización de los productos.....	44
3.3.1. Caracterización química.....	44
3.3.2. Caracterización fisicoquímica.....	45
3.3.3. Evaluación de las propiedades fotoinducidas.....	48

<b>4. Presentación de resultados y su discusión.....</b>	<b>52</b>
4.1. Caracterización de la estructura química.....	52
4.2. Caracterización fisicoquímica.....	67
4.3. Caracterización de las propiedades termotrópicas de los azopolímeros acrílicos.....	69
4.4. Caracterización óptica de los azopolímeros sintetizados.....	85
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>103</b>
<b>6. Trabajo a futuro.....</b>	<b>106</b>
<b>7. Bibliografía.....</b>	<b>107</b>
<b>Anexo I.....</b>	<b>113</b>
<b>Anexo II.....</b>	<b>114</b>
<b>Glosario.....</b>	<b>115</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>118</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>123</b>



## 1. Introducción

En los últimos años se ha visto cómo la informática, la telecomunicación, los medios de entretenimiento y muchas otras tecnologías han evolucionado a pasos agigantados. En gran medida esto ha ocurrido gracias a la intensa investigación y desarrollo de nueva tecnología y nuevos materiales para su aplicación en optoelectrónica, fotónica, almacenamiento y transmisión de información, entre algunas otras. Dentro de la gran variedad de materiales que se han desarrollado, y que más han atraído la atención de la comunidad científica están los materiales del tipo azobenceno, entre los cuales se encuentran los azopolímeros, que son materiales fotosensibles que desarrollan propiedades interesantes al irradiarlos con un haz de láser. La investigación en la fotoquímica de estos materiales ha fascinado a los científicos por un lado debido a sus propiedades de óptica no lineal (NLO) que tienen los azobencenos, y por otro lado, debido a que se han producido y se continúan revelando fenómenos completamente inesperados en estos materiales, algunos de ellos aún no explicados.<sup>1</sup>

Los grupos azobenceno pueden ser introducidos en un polímero, ya sea en forma dispersa en una matriz polimérica o bien unidos químicamente a la molécula del polímero, induciendo así en el material nuevos fenómenos fotoquímicos debidos a la respuesta del doble enlace<sup>2</sup>  $N=N$ , como es la fotoisomerización que presentan los grupos azobenceno al ser irradiados con luz UV o visible. Este fenómeno incrementó el interés en el estudio de polímeros modificados con compuestos de tipo azobenceno, conocidos como azopolímeros. Uno de los primeros grupos de investigación interesados en estudiar este tipo de materiales fue el de Ichimura,<sup>3</sup> quienes depositaron compuestos de tipo azobenceno sobre la superficie de sustratos y sobre los cuales depositaron posteriormente materiales líquido-cristalinos (LC). Al ser expuesta la película a luz UV se observó un fotoalineamiento inducido por los grupos azobenceno, los cuales afectaron el orden de la fase LC, a lo cual llamaron efecto de “*comandante de superficie*”. Después de esto, Knobloch y col.<sup>4,5</sup>, interesados en este fenómeno estudiaron el comportamiento de polímeros líquido-cristalinos con azobencenos de cadena lateral con el fin de ver el efecto de “*comandante de superficie*” de estos materiales, y que es de utilidad para la escritura de información a escala molecular. Posteriormente, Natansohn y col.<sup>6</sup> se interesaron en la posible aplicación de almacenamiento óptico de información en polímeros

funcionalizados con grupos azobenceno, mostrando que la propiedad líquido-cristalina no es una condición necesaria para el almacenamiento óptico en este tipo de compuestos; no obstante, se ha observado un fenómeno de movimiento cooperativo en copolímeros líquido cristalinos con grupos azobencenos y grupos fotoquímicamente inertes, lo que permitió incrementar la anisotropía fotoinducida.<sup>7,8</sup> Esta combinación de ordenamiento líquido cristalino y la respuesta al fotoalineamiento, da como consecuencia propiedades fotoópticas interesantes en azopolímeros con posibles aplicaciones ópticas.

Las propiedades y posibles aplicaciones que presente un azopolímero, ya sea de cadena principal o de cadena lateral, pueden ser controladas sintéticamente, ya que dependen en gran medida del tipo de sustituyente y del grupo espaciador que presente la estructura de la molécula azobenceno unida a la cadena polimérica.<sup>9</sup> Es debido a lo anterior que en el presente trabajo surgió el interés por sintetizar nuevas moléculas tipo azobenceno mediante la variación de los parámetros estructurales mencionados con la finalidad de utilizarlas en la síntesis de nuevos polímeros y copolímeros acrílicos de cadena lateral modificados con estas moléculas X-azobenceno (X =CN, Br o OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) unidas a la cadena acrílica principal, directamente o mediante un espaciador metilénico. Finalmente, fueron evaluados el comportamiento mesomórfico y sus propiedades fotoinducidas mediante la irradiación de un láser de Ar+, analizando las diferencias en su estructura con las propiedades que estos presentaron.

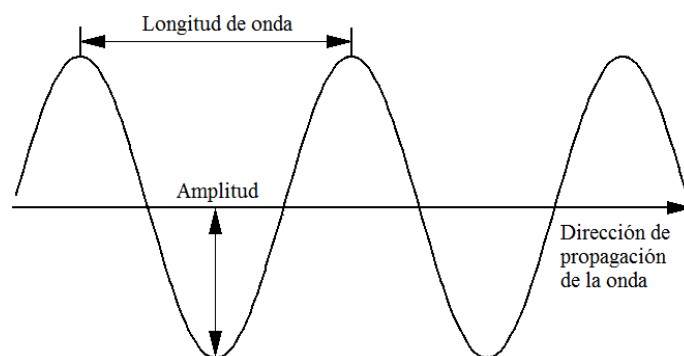
## 2. Generalidades

### 2.1. La luz y su interacción con la materia

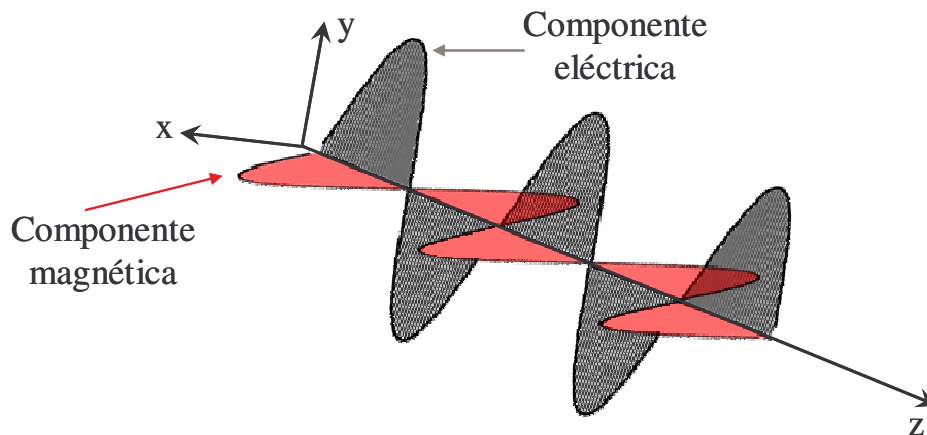
#### 2.1.1. Naturaleza de las ondas de luz

Una onda es una perturbación o alteración que se propaga a través del espacio y mediante la cual se trasmite la energía; está definida por su longitud y su amplitud, así como por su frecuencia (ver figura 2.1). La longitud de la onda ( $\lambda$ ) es la distancia entre puntos iguales de ondas sucesivas, la amplitud de la onda es la distancia vertical de la línea media a la cresta o al valle de la onda, y la frecuencia ( $\nu$ ) representa el número de ondas que pasan por un punto de referencia en un tiempo determinado.<sup>10</sup>

Las ondas electromagnéticas están formadas por una componente de campo eléctrico y por una componente de campo magnético, las cuales son perpendiculares entre sí. Una característica importante de las ondas electromagnéticas es que en el vacío todas viajan a la velocidad de la luz ( $c = 3 \times 10^8$  m/s) y en cualquier otro medio siempre tendrán una velocidad menor a  $c$ . La luz visible es un ejemplo de onda electromagnética (figura 2.2) y ocupa una parte muy pequeña del espectro electromagnético, la cual se extiende desde alrededor de los 400 hasta los 700 nm y comprende del color violeta al rojo.<sup>11</sup>



**Figura 2.1.** Representación esquemática de una onda.



**Figura 2.2.** Componentes de una onda electromagnética.

Las ondas se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de movimiento y la dirección de propagación. En este sentido, se pueden tener ondas longitudinales en las cuales la perturbación es paralela a la dirección de propagación de la onda, y ondas transversales en las que la perturbación es perpendicular a la dirección de propagación de la onda. De acuerdo a esto, las ondas de luz se clasifican como transversales.<sup>12</sup> Durante mucho tiempo se tenía la duda de si las ondas de luz eran transversales o longitudinales, pero ciertas características que fueron observadas en las ondas de luz sólo se podían explicar mediante el origen transversal de la onda. Algunas de estas características que pueden ser observadas en la luz son:

La reflexión. Se presenta cuando una onda cambia de dirección debido a que se encuentra con un nuevo medio que no puede atravesar, regresando al medio original.

La refracción. En este caso la onda puede penetrar el nuevo medio con el que se encuentra, en el cual viaja a distinta velocidad y cambia su dirección. El cambio en la velocidad a la que viaja la onda depende y es particular del material, a este se le denomina como índice de refracción ( $n$ ) y está definido por

$$n = \frac{c}{v}$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $v$  es la velocidad de la luz en el material.

La difracción. Es la capacidad de las ondas para reflejarse o cambiar de dirección alrededor de obstáculos en su trayectoria.

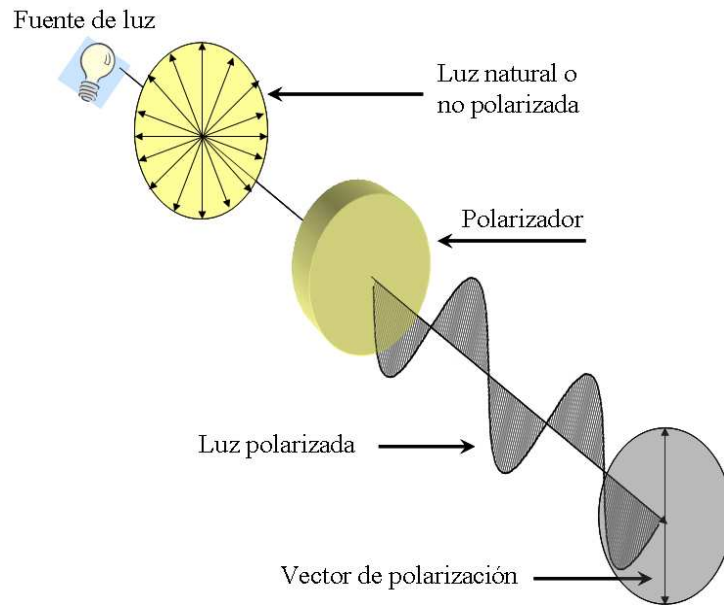
Un fenómeno interesante es aquel que se observa cuando las ondas de luz pasan a través de rejillas de difracción. Cuando las ondas de luz pasan por una abertura o por el borde de un obstáculo, siempre sufren una ligera deflexión hacia la región que no está expuesta directamente a la fuente de luz, ocasionando un efecto sobre las ondas difractadas que hace parecer que éstas se originan en la abertura de acuerdo al principio de Huygens el cual dice que *“cada punto sobre un frente de ondas puede considerarse como una nueva fuente de ondas secundarias”*.

Para que este fenómeno sea observable en la luz, la rendija en la barrera debe ser muy angosta, de dimensiones comparables a la longitud de las ondas que inciden sobre ella, para que sea más notable.<sup>12</sup> Este tipo de rejillas se aplica en los espectrógrafos de telescopios astronómicos, entre otras aplicaciones.

### **2.1.2. Polarización de la luz**

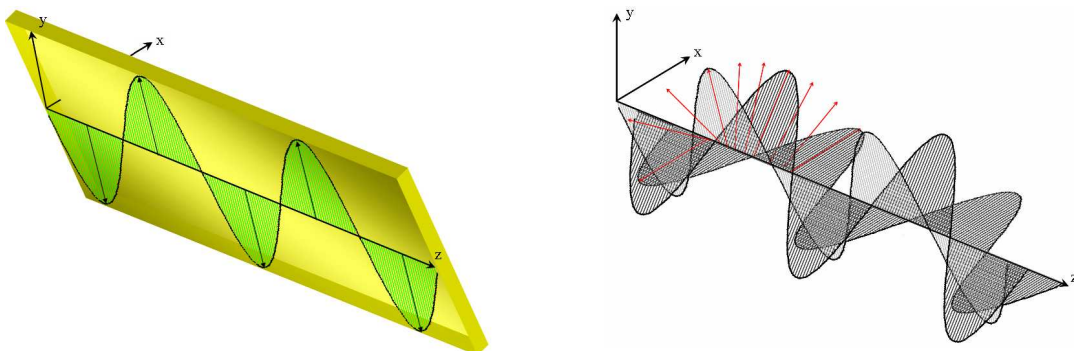
Una característica de las ondas transversales es que pueden ser polarizadas. Cuando una onda transversal es polarizada en un plano o linealmente polarizada, el campo eléctrico es paralelo entre una onda y otra y está en dirección de un plano común llamado plano de polarización. A la luz que viaja en todas direcciones se le llama luz natural, pero cuando su campo eléctrico es orientado en un sólo plano es llamada luz linealmente polarizada, y se obtiene eliminando las ondas de luz que no estén orientadas en ese plano, como se muestra en la figura 2.3.

Existen materiales que, por su estructura cristalina, son utilizados como polarizadores de luz, como es el caso de la calcita, el cuarzo y la turmalina.



**Figura 2.3.** Polarización de la luz.

Otros estados de polarización de la luz son el circular y el elíptico. En el caso en el que la luz está circularmente polarizada (figura 2.4) el plano de polarización rota continuamente, y el tipo de polarización circular que se tiene está definido por la dirección de rotación del plano de polarización. Cuando el plano de polarización gira en el sentido de las manecillas del reloj se denomina polarización circular derecha, y cuando es en sentido contrario se denomina polarización circular izquierda.<sup>11</sup> La polarización circular de la luz se considera como un caso particular de la polarización elíptica.



**Figura 2.4.** Estados de polarización de la luz, linealmente polarizada (*izq*) y circularmente polarizada (*der*).

### 2.1.3. Dicroísmo y Birrefringencia

Los materiales que se emplean como polarizadores presentan una propiedad fundamental común entre todos, ésta es que deben presentar alguna forma de anisotropía propia del material. Las configuraciones que pueden tomar estos materiales son muy diferentes y están basadas en cuatro mecanismos físicos fundamentales: dicroísmo o absorción selectiva, reflexión, esparcimiento y birrefringencia o doble refracción. De estos los que interesan para el presente trabajo son el dicroísmo y la birrefringencia.<sup>13</sup>

Como se mencionó anteriormente, una onda que se encuentra con un medio diferente al ordinario en el que viaja puede sufrir variaciones en su trayectoria y en su velocidad, pero también puede sufrir variaciones en su estado de polarización. Cuando una onda transversal se propaga en un material anisotrópico presenta dos posibles estados de polarización que son mutuamente perpendiculares, cada uno de los cuales se propagará con diferente velocidad.

Para los materiales isotrópicos la velocidad a la que se propaga una onda es igual en todas direcciones, pero para algunos materiales anisotrópicos la velocidad de la luz depende de la dirección en la que se propaga. Cuando un haz de luz incide sobre un material anisotrópico se divide en dos haces polarizados con dirección diferente. Existe una dirección en particular en un material en que ambos haces viajan a la misma velocidad, esta dirección se denomina eje óptico. La onda polarizada perpendicular al plano determinado por la dirección de propagación y por el eje óptico se denomina onda ordinaria. Esta onda se propaga en todas direcciones a una misma velocidad, por lo que se comporta como una onda en un medio isotrópico. La onda polarizada linealmente en el plano determinado por la dirección de propagación y el eje óptico se denomina onda extraordinaria, y su velocidad depende de la dirección en la que se propague.<sup>14</sup> Esta diferencia en la dirección de propagación entre los dos haces origina la doble refracción.

La birrefringencia es pues, el fenómeno llamado doble refracción que presentan los materiales anisotrópicos, en el cual para un rayo incidente corresponden dos rayos refractados. En este caso la onda ordinaria estará linealmente polarizada manteniéndose en la dirección incidente,

pero la onda extraordinaria sufrirá un desplazamiento lateral a un cierto ángulo con respecto a la dirección incidente.

Por otro lado, 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 del material.

## **2.2. Cristales líquidos poliméricos**

### **2.2.1. El estado líquido – cristalino**

Se sabe que los tres estados básicos de la materia son el estado sólido, el líquido y el gaseoso. Estos estados tienen características bien definidas como son el arreglo molecular, su forma, su volumen, etc. Un material en estado sólido puede encontrarse en dos formas diferentes de acuerdo a su arreglo molecular, en forma amorfa (sólido amorfo) en el que las moléculas no están ordenadas, y en forma cristal (sólido cristalino) en el que sus moléculas presentan orden tridimensional de corto y largo alcance, y es sabido que más del 95% de la materia en la tierra está en estado sólido cristalino.

Dentro de las características que posee un cristal están su anisotropía, tiene una temperatura de fusión constante (un sólido amorfo no la tiene), y posee una forma definida y un grado máximo de orden, a diferencia de los estados líquido y gas, en los cuales no se tiene orden ni forma definida. Existen materiales que presentan fases con propiedades mecánicas, ópticas y estructurales intermedias entre el sólido cristalino y el líquido isotrópico. A estas fases se les ha denominado líquido-cristalinas o mesofases y a las moléculas que tienen la propiedad de formarlas se les llama mesógenos.<sup>15</sup>

El descubrimiento de los cristales líquidos se debe al botánico F. Reitnizer (1888), quien observó que un material (el nonanoato de colesterilo) presentaba dos puntos de fusión diferentes, y más tarde Otto Lehmann (1900) aclaró la presencia de un estado existente entre



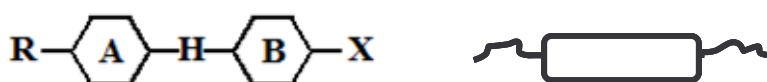
los dos puntos de fusión, definiéndolo como un nuevo estado de la materia llamado cristal líquido.<sup>16</sup> Actualmente se sabe que esta es una propiedad que presentan algunos materiales con características moleculares específicas que favorecen la existencia de este tipo de fases intermedias (mesofases) entre un cristal sólido altamente ordenado y un líquido isotrópico.

Existe una gran cantidad de reportes en la literatura referente a los cristales líquidos, uno de ellos escrito por Barón,<sup>17</sup> en el cual presenta de manera clara los términos más empleados en el campo del estudio de los cristales líquidos y que se tratarán a continuación.

### 2.2.2. Clasificación de los cristales líquidos

Los cristales líquidos están divididos en dos clases principales, los liotrópicos y los termotrópicos. Los cristales líquidos liotrópicos son aquellos que presentan mesofases cuando se encuentran en disolución a ciertas condiciones de concentración, presión y temperatura. Los cristales líquidos termotrópicos, que son los que más interesan en este trabajo, son aquellos materiales que presentan una o varias mesofases cuando son sometidos a cambios de temperatura. Estas moléculas mantienen un cierto orden en el estado líquido debido a la acción de fuerzas de tipo Van der Waals y a otro tipo de interacciones como son las de tipo polar o iónico. Las formas principales que estos cristales líquidos presentan en su estructura química son las de tipo rodillo y las discoides.<sup>15</sup>

La estructura molecular básica de un cristal líquido de tipo rodillo se muestra en la figura 2.5, en la cual X es un grupo lateral, R es un grupo sustituyente terminal, H es un grupo enlazante y, A y B son anillos aromáticos; como se aprecia, esta estructura básica presenta una parte flexible y una parte rígida, y de las diferencias en los componentes de esta estructura se darán las diferencias en el orden molecular que éstas presenten en las mesofases.<sup>16</sup>



**Figura 2.5.** Estructura molecular básica, y representación esquemática de los cristales líquidos tipo rodillo.

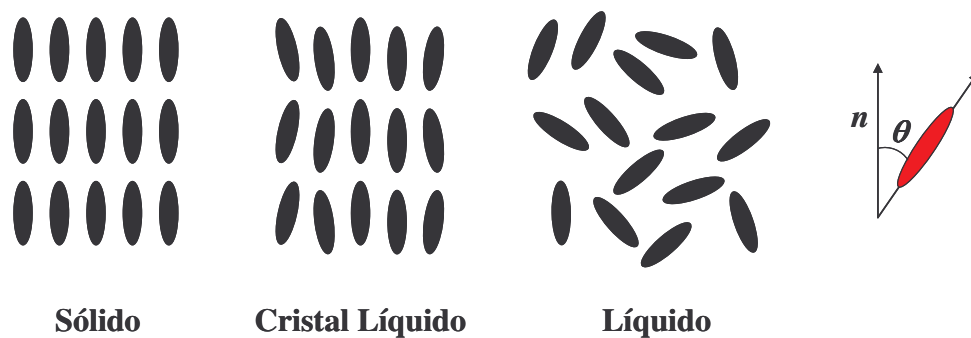
En cuanto al orden que presentan los cristales líquidos, podemos decir que estos se caracterizan por tener un *orden orientacional* (OO), esto es, que las moléculas en el estado líquido cristalino tienden a alinearse a lo largo de una dirección espacial llamada *director* ( $\mathbf{n}$ ), siendo esta la principal diferencia con un material en estado líquido (ver figura 2.6).

Pero, a diferencia de los cristales sólidos, los cristales líquidos no alcanzan a tener el grado de orden que presentan los primeros. En este sentido, existe un *parámetro de orden* ( $S$ ) que define ese grado de orden orientacional que alcanza el material, el cual no llega a ser tridimensional como en el caso de un cristal sólido. Por lo que para conocer el grado de orden de un cristal líquido se ha definido  $S$  por la ecuación

$$S = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje de simetría de la molécula y el *director*, como se muestra en la figura 2.6.

Otra de las características que describen a los cristales líquidos es su *orden posicional o traslacional* (PO) el cual se presenta en sistemas donde no se observan grandes variaciones entre capas de los centros de masa, esto significa que el arreglo de las moléculas y la densidad de masa exhiben periodicidad.<sup>15</sup>



**Figura 2.6.** Alineamiento de las moléculas en los estados sólido cristalino, líquido cristalino y líquido.

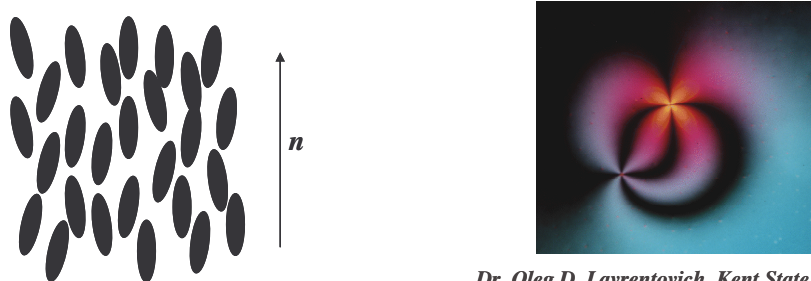
### 2.2.3. Fases de los cristales líquidos

Las fases que los cristales líquidos termotrópicos pueden exhibir dependen, en gran medida, de la geometría de la molécula líquido–cristalina. Estas fases se diferencian por el grado y el tipo de orden que presentan las moléculas. Las técnicas empleadas para realizar esta caracterización, entre otras, son calorimetría de barrido diferencial (DSC), microscopía óptica de luz polarizada (POM) y difracción de rayos X (XRD). A continuación se definen las principales fases de los cristales líquidos.

#### *Fase nemática, N*

Esta mesofase se observa cuando las moléculas están todas orientadas en promedio en la dirección del vector director, es decir, tienen *orden orientacional* pero carecen de *orden posicional* (ver figura 2.7).<sup>17</sup>

En esta fase el grado de anisotropía está directamente relacionado con este alineamiento, y puede presentar valores positivos o negativos de  $S$ , dependiendo de la orientación de las moléculas con respecto a  $\mathbf{n}$ , teniendo valores positivos para una orientación paralela a  $\mathbf{n}$  y valores negativos para una orientación perpendicular a  $\mathbf{n}$ . Esta mesofase exhibe dos texturas microscópicas, la homeotrópica y la *schlieren*. Cuando se estudian por POM, en el primer caso se observa sólo un campo oscuro, y en el segundo caso se observan uno o más pares de regiones de extinción con un punto común como se observa en la figura 2.7.<sup>15</sup>



*Dr. Oleg D. Lavrentovich, Kent State University*

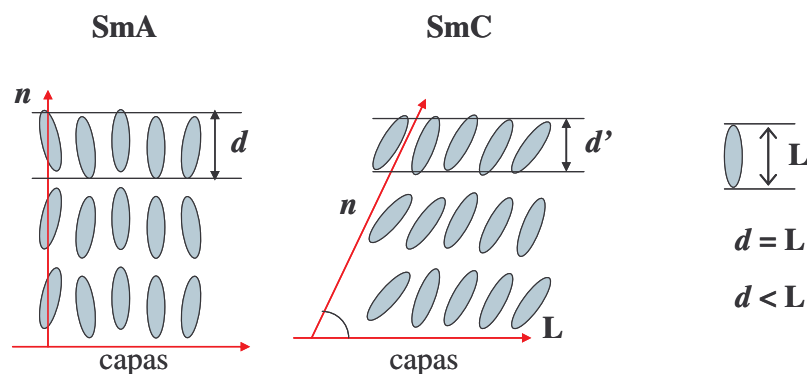
**Figura 2.7.** Alineamiento de las moléculas en la fase nemática (*izq*) e imagen de POM de textura *schlieren* (*der*).

### Fases esmécticas, *Sm*

Cuando en un sistema, las moléculas, además de presentar orden orientacional, presentan orden posicional, se tiene una mesofase esméctica (*Sm*). En ella, los centros de masa están ordenados en capas (ver figura 2.8), y, a diferencia de la mesofase *N*, se presenta restricción de movimiento al interior de las capas.

Dependiendo del grado de orden y de la orientación respecto al vector director, se pueden encontrar diferentes tipos de fases esmécticas, de las cuales, las más conocidas son la esméctica A (*SmA*) y la esméctica C (*SmC*). En la mesofase *SmA*, la dirección del vector director y la orientación de las moléculas en las capas son colineales, y en la mesofase *SmC*, se produce un ángulo entre el vector director y el vector de orientación de las moléculas en las capas, ocasionando que el espesor lamelar ( $d$ ) sea menor a la longitud de la molécula en su conformación totalmente extendida ( $L$ ), como se observa en la figura 2.8.<sup>15,17</sup>

Existe otro tipo de mesofase esméctica que tiene mayor orden molecular, muy cercano al orden de un cristal, se le conoce como mesofase esméctica hexática, de la cual existen tres tipos diferentes: esméctica B (*SmB*), esméctica F (*SmF*) y esméctica I (*SmI*). Las texturas que pueden identificarse por microscopía óptica en fases esmécticas son de tipo *schlieren*, con la diferencia, con respecto a la Nemática, de que en estas fases la textura *schlieren* presenta únicamente cuatro bandas de extinción con un punto en común, las de tipo *batonnet*, las de dominio *cónico-focal*, las de tipo *poligonal* y las de *abanico cónico-focal*.<sup>17</sup>



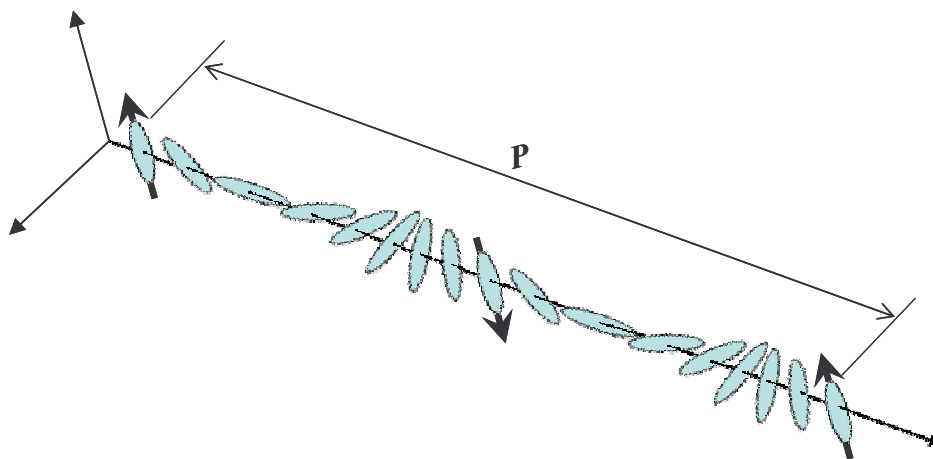
**Figura 2.8.** Alineamiento de las moléculas en la fase *SmA* (*izq*) y *SmC* (*der*).

### ***Fase colestérica (o nemática quiral), $N^*$***

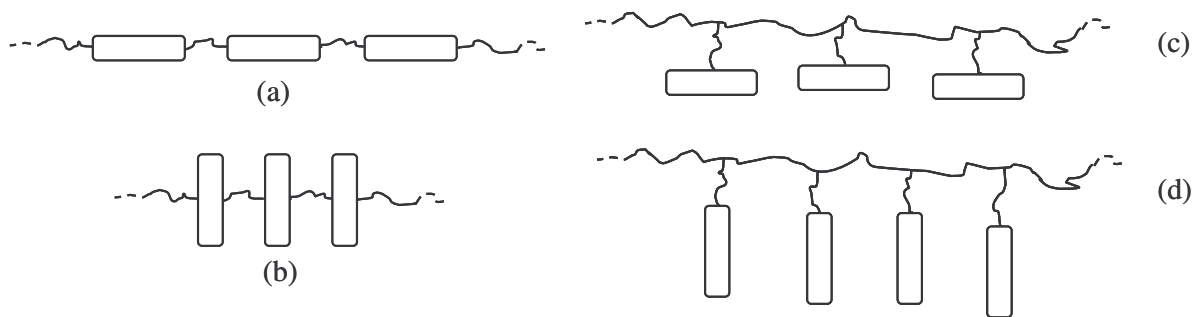
Esta es una mesofase con una estructura helicoidal, la cual puede estar formada por moléculas quirales, discóticas (forma de disco) o calamíticas (tipo rodillo). Tiene orden tanto orientacional como posicional, esto es, el vector director gira formando una hélice alrededor del eje perpendicular al plano (ver figura 2.9). Una característica importante es el período ( $P$ ), que representa la distancia de un giro completo ( $360^\circ$ ) del vector director. Esta mesofase exhibe dispersión de Bragg de luz circularmente polarizada a longitudes de onda proporcionales a  $P$ .<sup>15,17</sup>

#### **2.2.4. Cristales líquidos poliméricos**

Los materiales con propiedades líquido cristalinas son de gran importancia por el continuo incremento en sus aplicaciones tecnológicas, como los dispositivos electrónicos. Una clase muy importante de cristales líquidos es la de los cristales líquidos poliméricos, los cuales se forman a partir de monómeros modificados con moléculas que presentan propiedades de cristal líquido. Existen dos principales tipos de cristales líquidos poliméricos, estos son los de cadena principal y los de cadena lateral (figura 2.10).<sup>16</sup>



**Figura 2.9.** Representación esquemática del alineamiento de las moléculas en una fase colestérica ( $N^*$ ).



**Figura 2.10.** Tipos de cristales líquidos poliméricos, de cadena principal (a y b) y de cadena lateral (c y d).

Los polímeros de cadena principal, como se muestra en la figura 2.10, están compuestos por monómeros mesogénicos rígidos unidos entre sí mediante espaciadores flexibles. El número de estructuras posibles es muy grande, ya que se puede variar el tipo de unidad mesogénica, así como el tipo y la longitud del grupo espaciador flexible que une a los mesógenos.

Además, variando el grado de polimerización, la orientación de las unidades mesogénicas, así como su regularidad dentro de la estructura del polímero se logra un amplio intervalo de posibilidades estructurales y de propiedades de este tipo de cristales líquidos poliméricos.

El segundo tipo de cristales líquidos poliméricos es el de cadena lateral, el cual, como se observa en la figura 2.10, tiene las unidades mesogénicas unidas a los lados de la cadena principal, y como en el caso de los polímeros de cadena principal, también se tiene una amplia gama de posibilidades en la variedad de moléculas que pueden ser sintetizadas, ya que todas las variables que se vieron en los polímeros de cadena principal aplican también en los de cadena lateral.

Los cristales líquidos poliméricos están considerados como termotrópicos y pueden formar los tipos de mesofases antes mencionadas. Estas fases tienden a ser más estables en los cristales líquidos poliméricos que en los moleculares, debido a que su estructura macromolecular

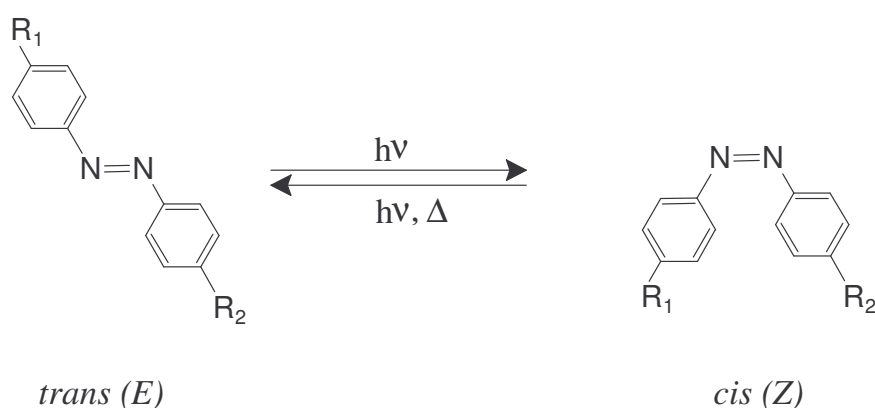
restringe en cierto grado el movimiento de la cadena en su conjunto, forzando así a que los grupos mesogénicos permanezcan juntos.<sup>11</sup>

### 2.3. Generalidades de los compuestos de tipo azobenceno

Los azobencenos son moléculas con características muy interesantes que desde su descubrimiento llamaron la atención por la amplia variedad de colores que pueden obtenerse mediante la variación de los grupos sustituyentes unidos a los anillos aromáticos, por lo que en un inicio fueron principalmente utilizados como colorantes. Estos compuestos están clasificados dentro de los compuestos azo-aromáticos, los cuales incluyen también a los compuestos tipo aminoazobenceno y los pseudo-stilbenos.<sup>18</sup>

Debido a la estructura molecular que poseen estos materiales, representada en la figura 2.11, éstos pueden existir en dos configuraciones de isómeros geométricos: la forma *trans* (*E*), que es la más estable, y la *cis* (*Z*), la menos estable.

En estas moléculas, la diferencia en sus energías entre los isómeros *trans* y *cis* es de alrededor de 50 kJ/mol. Comparado con los compuestos tipo azo alifáticos, la extensión de la conjugación en el sistema incrementa la fotoestabilidad de las moléculas, lo cual es importante para el posible aprovechamiento de sus propiedades fotoinducidas.



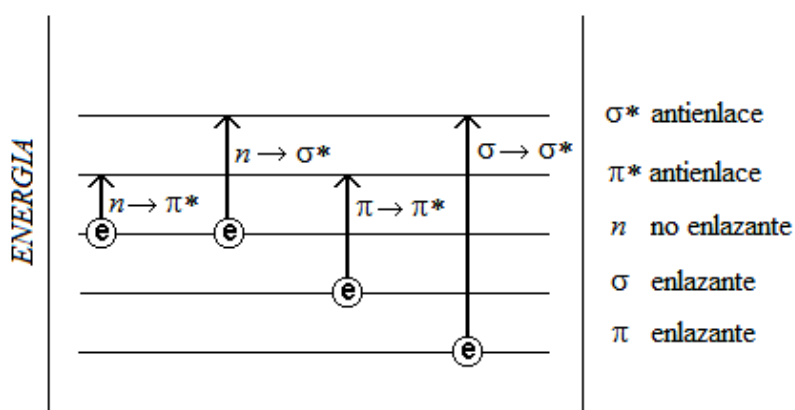
**Figura 2.11.** Isómeros geométricos *trans* (*E*) y *cis* (*Z*) de los compuestos tipo azobenceno.

Las moléculas azoaromáticas se caracterizan espectroscópicamente por sus bandas de absorción. Su espectro electrónico presenta una banda aproximadamente a 320 nm relacionada con su transición  $\pi-\pi^*$  (de mayor intensidad) y una banda alrededor de 430 nm relacionada con su transición  $n-\pi^*$  (de menor intensidad). Estas bandas corresponden a la diferencia en las longitudes de onda de absorbancia máxima de sus isómeros *cis* y *trans*.<sup>2,19</sup>

### 2.3.1. Fotoquímica de los azobenceno. Fotoisomerización *trans-cis*

Como se muestra en la figura 2.11, una de las propiedades de mayor interés de estas moléculas es la isomerización que ellas pueden sufrir, la cual puede inducirse mediante luz o calor. Este fenómeno se presenta cuando un electrón es excitado electrónicamente (figura 2.12), desde una posición de un orbital de no enlace ocupado más alto ( $n$ ) o desde un orbital de enlace ocupado más alto ( $\pi$ ), hasta un orbital de antienlace más bajo ( $\pi^*$ ).

Esta transición que sufre la molécula produce el cambio de un isómero a otro, de manera que el decaimiento del estado excitado hará que la molécula regrese a uno de sus estados basales, que puede ser el isómero *cis* o el *trans*. Debido a que el isómero *trans* es el de menor energía, cualquier especie *cis* que se haya creado en el proceso podrá regresar a la forma *trans* ya sea fotoquímicamente o térmicamente, aunque ambas transiciones ocurren más rápidamente por medio de luz que de calor.<sup>9</sup>



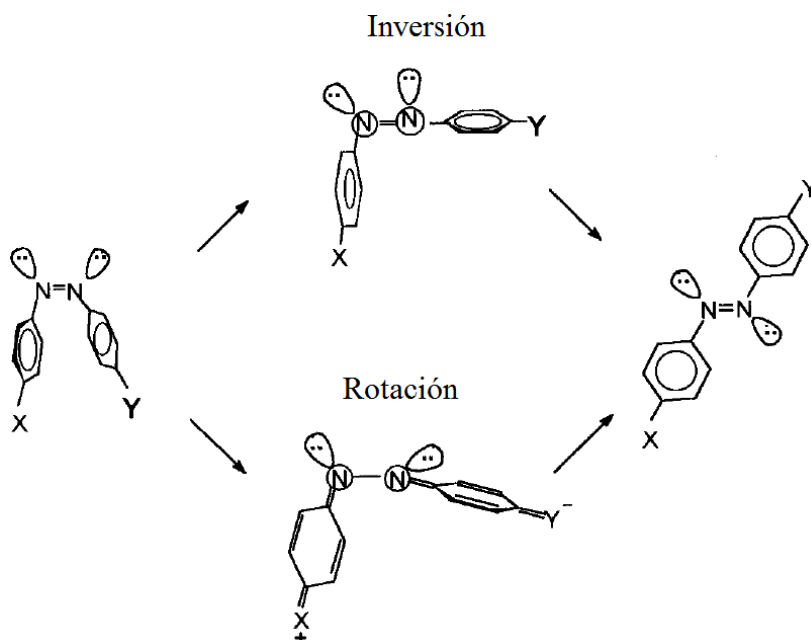
**Figura 2.12.** Tipos de transiciones electrónicas que se pueden presentar en los compuestos tipo azobenceno.



El mecanismo de isomerización ha sido ampliamente estudiado, a pesar de lo cual aún esta en debate. No obstante, dos mecanismos propuestos para tal proceso han sido aceptados hasta ahora (ver figura 2.13). El primero de ellos sugiere que el grupo azo del azobenceno isomeriza mediante la rotación sobre el enlace  $-N=N-$ . Posteriormente fue sugerido que la isomerización ocurría vía la inversión de uno o ambos nitrógenos a través de una transición a un estado lineal  $sp$ -hibridizado en el cual el doble enlace se mantiene.<sup>19,20</sup>

Este comportamiento puede describirse por medio de tres variables principales: La máxima absorbancia electrónica ( $\lambda_{max}$ ), el momento dipolar ( $\mu$ ), y la forma, la cual es cuantificada por su relación de aspecto ( $r_a$ ) y el volumen ocupado efectivo (OV). Cada una de estas variables puede ser controlada sintéticamente, ya que son afectadas, en mayor o menor grado, por los grupos sustituyentes que sean unidos a los anillos.

La influencia del grupo sustituyente tendrá un efecto importante en cada una de estas variables. En el caso de la absorbancia electrónica, el grupo sustituyente puede desplazar una o ambas bandas, aumentando o disminuyendo la absorbancia de cada uno de los isómeros.



**Figura 2.13.** Mecanismos de isomerización que se pueden presentar en los compuestos tipo azobenceno.<sup>20</sup>

En el caso del momento dipolar, un sustituyente electrodonador y/o electroceptor hará que las distancias entre las posiciones 4 y 4' de los isómeros cambien, alterando también los valores de sus momentos dipolares.

La relación de aspecto  $r_a$ , es de interés principalmente en sistemas líquido-cristalinos (LC), ésta es la relación entre la longitud de la parte rígida con el diámetro promedio, aproximando al mesógeno a ser cilíndrico.<sup>21</sup> En general, una mayor  $r_a$  dará una mayor tendencia a organizarse en fases LC, sin embargo, una fase LC también depende fuertemente de la movilidad que tenga la molécula, por lo que cuando un polímero es modificado con un grupo azobenceno, es muy importante la longitud del grupo espaciador que una al grupo azo con la cadena principal del polímero. Cuando la longitud del grupo espaciador sea menor a seis etilenos, generalmente se reducirá la movilidad del grupo mesógeno impidiendo la organización de estos para formar fases LC.

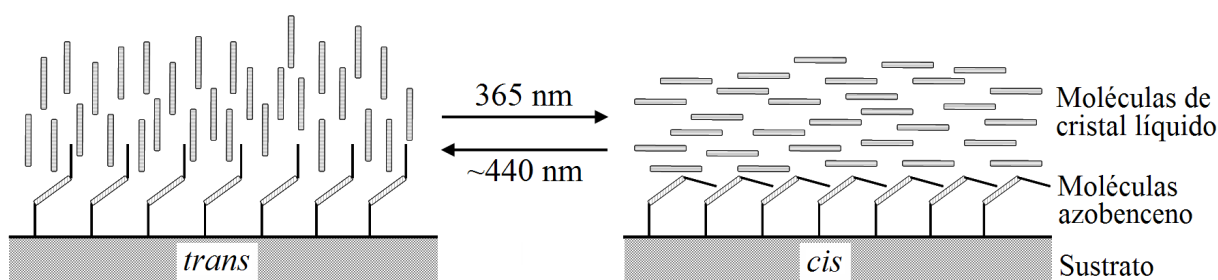
Por último, en el caso del volumen ocupado de una molécula tipo azobenceno, y para propósitos de la comprensión de transformaciones geométricas, este se define más comúnmente como el volumen ocupado efectivo (OV), y es igual a la suma del volumen ocupado por la molécula mas el necesario para que ésta se extienda y rote debido a la vibración en el estado excitado, es decir, representa el volumen necesario para que la molécula pueda sufrir esta transformación.

Cuando un grupo azobenceno es incorporado, ya sea enlazado o dispersado, a una matriz polimérica, la actividad de fotoisomerización de los grupos azobenceno da como resultado un amplio intervalo de posibles respuestas, no conocidas ni entendidas en su totalidad hasta ahora, las cuales pueden ser aprovechadas para una gran variedad de aplicaciones. Los grupos azobenceno, como en el caso de los cristales líquidos moleculares, pueden ser incorporados a moléculas poliméricas mediante enlaces covalentes, ya sea en la cadena principal o como grupo lateral, siendo este último del que se tienen mayores reportes en la literatura debido a las ventajas que representan su mayor estabilidad, las funcionalidades disponibles, su contenido de cromóforos y la facilidad de su preparación y procesamiento.

### 2.3.2. Polímeros de tipo azobenceno y sus propiedades fotoinducidas

Los compuestos de tipo azobenceno han sido ampliamente estudiados, ya sea, dispersos en una matriz polimérica o bien, enlazados covalentemente a cadenas de polímero. En este último caso se les suele llamar *azopolímeros*. La propiedad de mayor interés en estos materiales es la isomerización fotoinducida *trans-cis-trans*; fenómeno que ha sido publicado en una gran cantidad de artículos y revisiones bibliográficas y que ha demostrado ser de utilidad en diversas aplicaciones, como en holografía, optoelectrónica, almacenamiento óptico de datos, etc. La fotoisomerización en estos materiales se presenta al ser irradiados con un haz de láser de determinada longitud de onda y bajo condiciones de irradiación específica.

En un gran número de revisiones <sup>1,7,8,19,22,23,38</sup> que existen en la literatura acerca de las propiedades que presentan los azobencenos, se menciona que Todorov y col. reportaron los primeros trabajos sobre la anisotropía fotoinducida en azocompuestos disueltos en una matriz polimérica, lo que condujo a una de las primeras aplicaciones de estos materiales en el registro de hologramas de polarización. Posteriormente, Ichimura y col.<sup>3</sup> reportaron el efecto de la fotoisomerización de cristales líquidos de tipo azobenceno depositados sobre un sustrato de cuarzo, proponiendo por primera vez el concepto de “*comandante de superficie*” (figura 2.14); efecto que tienen los grupos azobenceno sobre el alineamiento de cristales líquidos cuando los primeros se fotoisomerizan por irradiación láser.<sup>24-29</sup>



**Figura 2.14.** Efecto de “*comandante de superficie*”<sup>3</sup> en el alineamiento de cristales líquidos.

Esta alineación ha encontrado aplicaciones en tecnologías avanzadas, como es el caso de las guías de onda propuestas por Seki y col.<sup>4,5</sup>, en las cuales la luz se propaga dentro de una película de cristal líquido. El control en el alineamiento de los cristales líquidos depositados sobre una capa de azocompuestos, por el efecto de “*comandante de superficie*”, también permite obtener películas en las cuales se puede grabar y borrar información de forma reversible al irradiarse con láseres de diferente longitud de onda.

Después de los primeros reportes sobre la anisotropía fotoinducida y almacenamiento óptico de información en materiales de tipo azobenceno, muchos grupos de investigación se interesaron en estudiar estos fenómenos, así como sus aplicaciones, surgiendo así diferentes líneas de investigación, como el alineamiento de cristales líquidos, almacenamiento óptico reversible, óptica no lineal, entre otros. De este interés surgieron también un gran número de trabajos sobre la síntesis de nuevos azopolímeros. Inicialmente se estudiaron colorantes de uso comercial a base de grupos azobenceno, sin embargo muy pronto surgieron una diversidad de nuevas estructuras químicas, principalmente polímeros injertados con grupos azobenceno como es el caso de poliacrilatos y polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, entre otros. Además, se sintetizaron materiales que combinaban diferentes estructuras, como copolímeros y mezclas de polímeros tipo azobenceno.<sup>30-36</sup>

A manera de ejemplo se puede citar el trabajo de Natansohn y col.<sup>6</sup> en el cual estudiaron diferentes azopolímeros acrílicos de cadena lateral usando el azobenceno “rojo disperso 1”. En estos azopolímeros acrílicos observaron el efecto del borrado de la anisotropía utilizando luz circularmente polarizada, lo que anteriormente sólo se sabía era posible con temperatura. Además, reportaron por primera vez que la propiedad de cristal líquido, que se pensaba era una condición necesaria para que un material presentara la propiedad de almacenamiento óptico reversible, no era un requisito indispensable para que el material pudiera ser útil en aplicaciones de este tipo.

Este mismo grupo estudió la anisotropía fotoinducida en copolímeros de MMA y monómeros modificados con “rojo disperso 1”, así como en mezclas de homopolímeros.<sup>37,38</sup> Con estos materiales evaluaron el efecto de la tacticidad y el contenido de grupos azo sobre la

fotoisomerización, encontrando que ésta se ve afectada por la presencia de los grupos azo vecinos, particularmente por efectos estéricos y de interacción dipolar. Además, observaron un incremento en la velocidad de isomerización a mayor contenido de grupos azo.

Debido a que la isomerización fotoinducida en azobencenos injertados en una cadena polimérica (azopolímeros) es mayor que en aquellos que se encuentran dispersos en una matriz polimérica, el interés por estudiar los primeros ha sido mucho mayor. En este mismo sentido, en el presente trabajo sólo se hará una descripción de los azopolímeros y los fenómenos de fotoinducción que éstos presentan.

Como se mencionó anteriormente, los azopolímeros son macromoléculas que contienen grupos azo en su estructura<sup>19</sup> y pueden ser de cadena principal o lateral, como se les representa en las figuras 2.10 (a) y 2.10 (d), respectivamente, y donde el grupo rígido corresponde al grupo azobenceno. En el caso de los azopolímeros de cadena lateral, estos grupos han sido injertados, directa o indirectamente (a través de un grupo espaciador), a diferentes clases de polímeros como poliésteres, poliamidas, poliureas, polisiliconas, policarbonatos, etc.

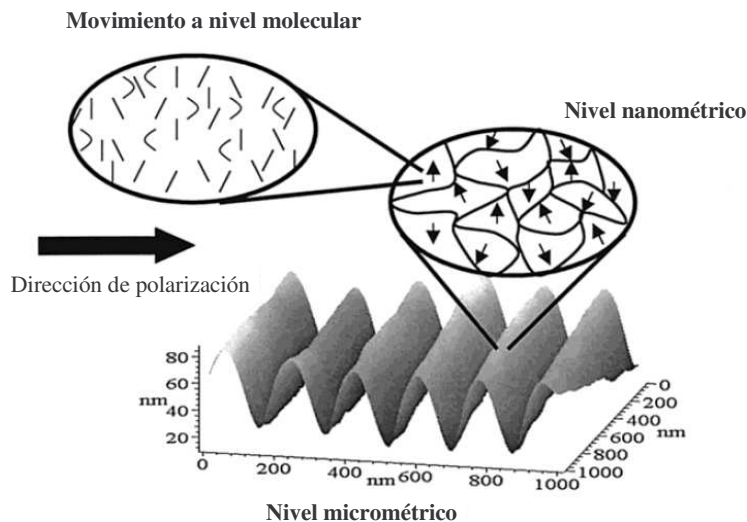
Los azopolímeros pueden presentar propiedades de cristal líquido cuando se combinan químicamente con grupos flexibles.<sup>19,23</sup> Esto significa que el azobenceno tiene las características de un grupo mesógeno. Las propiedades de cristal líquido, así como las de fotoinducción, dependen considerablemente de los siguientes factores:

- a) La longitud del grupo espaciador entre el grupo azo y la cadena polimérica; el espaciador desacopla el mesógeno de la cadena polimérica, lo que le infiere mayor movilidad.
- b) Las características de los grupos sustituyentes (electro-donador o electro-aceptor) que determinan el momento dipolar del grupo azobenceno y
- c) Las características químicas del polímero, como la estructura química, la masa molar, etc.

También dependen de las características de la cadena polimérica como es la rigidez (asociada a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ ) que de cierto modo restringe la movilidad de los grupos azobenceno injertados, lo que permite mantener por mas tiempo a los mesógenos en una determinada dirección una vez que han sido foto-orientados.

Los estudios sobre películas delgadas de estos materiales han permitido determinar tres tipos de movimientos moleculares, los cuales han sido clasificados de acuerdo al nivel en que se presentan (figura 2.15): nivel molecular, escala nanométrica y nivel micrométrico. A continuación se hace una breve descripción de estos tres tipos de movimiento.

El movimiento a nivel molecular se da cuando los grupos azobenceno interaccionan con la luz linealmente polarizada y fotoisomerizan. Debido a la anisotropía de éstos, la fotoisomerización ocurre de manera selectiva, dependiendo de la capacidad del grupo azo para absorber un fotón. Como la transición del momento dipolar de la unidad azo se da normalmente en la dirección de su eje principal, la mayor probabilidad de que la molécula absorba un fotón e isomerice se da en los mesógenos que tengan un componente dipolar paralelo a la dirección de polarización de la luz.



**Figura 2.15.** Tipos de movimientos fotoinducidos en polímeros modificados con grupos azobenceno.<sup>1</sup>

Cuando una película de azopolímero es irradiada con luz linealmente polarizada, los grupos azobenceno sufrirán ciclos continuos de fotoisomerización *trans-cis-trans* el tiempo que dure la irradiación, reorientando gradualmente su eje principal. En el momento en que el eje principal del mesógeno alcanza una orientación perpendicular al plano de polarización de la luz, la molécula se vuelve inerte a la radiación. De esta manera se llega a un nivel de saturación en el proceso de isomerización cuando ha transcurrido un cierto tiempo de irradiación. Este tipo de movimiento induce dicroísmo y birrefringencia en la película polimérica.<sup>1,9,23</sup>

El movimiento a una escala nanométrica se presenta en ambientes organizados como son los cristales líquidos o dominios cristalinos. Durante la irradiación con luz polarizada de películas de materiales con estructuras ordenadas se presenta una competencia entre dos principios de ordenamiento: por un lado, el ordenamiento inducido mediante la irradiación con luz orientará a los mesógenos azo en dirección perpendicular al plano de polarización, mientras que por otro lado, existe una oposición a esta orientación que es la energía que se encarga de mantener el orden inicial del sistema. Dado que la fotoisomerización involucra mayor cantidad de energía, comparada con la que mantiene al sistema en un orden determinado, ésta logrará reorientar a los agregados cristalinos o líquido cristalinos, los cuales por su tamaño nanométrico, harán que se desplace una cantidad de material mucho mayor comparada con la cantidad desplazada por el primer tipo de movimiento.<sup>1,7,9</sup>

El tercer tipo de movimiento ocurre cuando una película de un azopolímero es expuesta a un patrón holográfico periódico de luz lineal o circularmente polarizada. La fotoisomerización de los azobencenos produce un movimiento masivo de material polimérico a grandes distancias (del orden de micras) debido a que estos movimientos no están limitados sólo a los mesógenos azobenceno, sino que en ellos también están involucradas cadenas de polímero.<sup>1,9,23</sup> Estos movimientos ocurren a temperaturas inferiores a la Tg del polímero y ocasionan la formación de un relieve modelado sobre la superficie de la película llamada *Rejilla de Superficie de Relieve* (SRG), cuyo mecanismo de control de formación no se conoce con exactitud y aún esta siendo investigado.<sup>39-44</sup>

Existe una gran cantidad de estudios reportados sobre azopolímeros de cadena lateral, ya sea amorfos o líquido cristalinos. En ellos se ha estudiado ampliamente el efecto de la variación en la estructura de la molécula azobenceno sobre la anisotropía fotoinducida, particularmente el efecto del sustituyente que suele cambiar la polaridad del azobenceno.

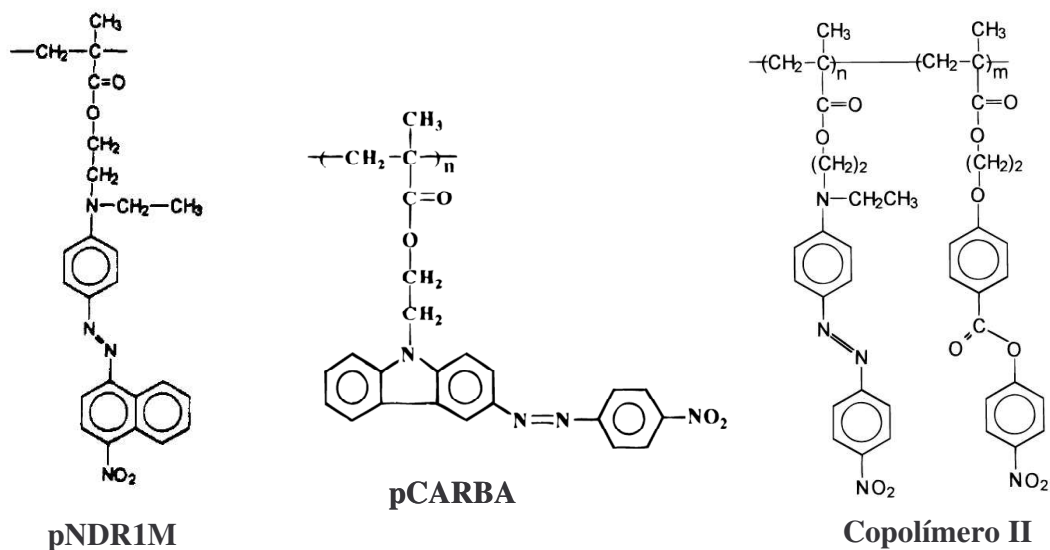
Los sustituyentes electro-donadores más usados en moléculas de tipo azobenceno son el N y el O, y los electro-aceptores han sido primordialmente los grupos  $\text{NO}_2$ , CN, y  $\text{OCH}_3$ . Por el interés particular del presente trabajo, a continuación se hace una breve descripción del estudio de la anisotropía fotoinducida en azopolímeros de cadena lateral sustituidos con diferentes grupos químicos.

### *Azopolímeros con sustituyente $\text{NO}_2$*

Natansohn y col. realizaron una serie de trabajos sobre polímeros injertados con grupos nitroazobenceno de diferente estructura (ver figura 2.16) en los cuales evaluaron propiedades fotoinducidas. Un ejemplo es el trabajo realizado sobre nitroazopolímeros sustituidos con un grupo voluminoso en el segundo anillo del azobenceno (naftilo), de los cuales estos autores evaluaron las propiedades ópticas fotoinducidas.<sup>45</sup> El material fue irradiado con luz linealmente polarizada observando que, aunque no se aprecia un efecto significativo en la birrefringencia máxima alcanzada ni en la velocidad de relajación, la velocidad de fotoisomerización de los grupos azo se hizo más lenta por la presencia del grupo voluminoso.

No obstante este resultado no favorable, continuaron con el estudio de moléculas azobenceno con grupos sustituyentes voluminosos, reportando por primera vez en 1996 la síntesis de un azocarbazol<sup>46</sup> con el cual fue modificado un polímero metacrílico. En este trabajo reportaron que, debido a que el grupo azocarbazol posee un bajo momento dipolar, la birrefringencia inducida que se alcanza es significativamente menor a la que se logra con el azopolímero de cadena lateral modificado con un nitroazobenceno.<sup>6,45</sup> A pesar de lo anterior, el azocarbazol mostró mayor estabilidad en la anisotropía fotoinducida debido a su rigidez conformacional.





**Figura 2.16.** Ejemplo de estructuras de azopolímeros de cadena lateral modificados con nitroazobencenos (pNDR1M,<sup>45</sup> pCARBA,<sup>46</sup> Copolímtero II<sup>48</sup>) estudiados por diferentes autores.

Es importante mencionar que con el azocarbazol lograron obtener rejillas de difracción de forma sinusoidal con profundidades de entre 100 y 300 nm, las cuales en teoría tienen potencial aplicación en dispositivos fotónicos multifuncionales.<sup>47</sup>

Por otra parte, Meng y col.<sup>48</sup> reportaron el estudio de copolímeros amorfos (figura 2.16) modificados con un grupo polar no fotoactivo y el grupo nitroazobenceno reportado anteriormente.<sup>6</sup> Después de irradiar con una luz linealmente polarizada observaron una mayor birrefringencia en los copolímeros estudiados comparados con los resultados obtenidos para el homopolímero del nitroazobenceno,<sup>45</sup> lo cual fue explicado en términos de la interacción entre los diferentes grupos polares laterales de la cadena polimérica. Esta interacción produjo un efecto de movimiento cooperativo de los grupos fotoactivos sobre los grupos no fotoactivos, observado por primera vez en copolímeros amorfos.

Labarthe y col.<sup>49</sup> sintetizaron y estudiaron una nueva serie de nitroazocompuestos poliméricos con propiedades de cristal líquido, los cuales tenían en su estructura un espaciador de diferente longitud (4 a 12 unidades metilénicas). En estos materiales estudiaron el dicroísmo lineal fotoinducido con un haz de láser de 488 nm en películas tratadas y sin tratamiento térmico. En todas las películas observaron diferencias en las absorbancias en dirección paralela y perpendicular con respecto al vector de polarización de la luz de irradiación. Para el caso de los azopolímeros con espaciador entre 4 y 8 unidades metilénicas, observaron un incremento en la absorbancia en dirección perpendicular y un decremento en dirección paralela, lo que dio indicios de una orientación uniaxial de los cromóforos azobenceno perpendicular al vector de polarización, además de observarse un desplazamiento batocrómico debido probablemente a interacciones polares entre los cromóforos. Debido al tratamiento térmico observaron altos valores y mejor estabilidad del dicroísmo fotoinducido.

En el caso de los azopolímeros con mayor longitud del espaciador, se observó disminución del dicroísmo y la birrefringencia fotoinducidos, atribuido principalmente a la baja T<sub>g</sub> que presentan estos materiales, la cual disminuye a mayor número de unidades metilénicas en el grupo espaciador.

Este efecto de la longitud del espaciador sobre la birrefringencia fotoinducida también lo observaron Freiberg y col.,<sup>50</sup> relacionándolo igualmente con la T<sub>g</sub> del polímero; además observaron que este efecto resultó ser independiente de las mesofases desarrolladas por el material.

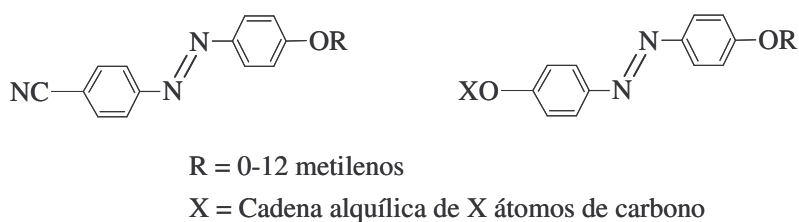
Aún cuando no queda muy claro el incremento de la birrefringencia con el decremento de la longitud del grupo espaciador, se piensa que los polímeros con un grupo espaciador corto son rígidos y promueven mayor estabilidad en la birrefringencia fotoinducida. Otros trabajos sobre polímeros con grupos nitroazobenceno han sido reportados para otras aplicaciones, como es el caso del trabajo de Yin y col.<sup>51</sup> quienes modificaron polialquinos con grupos azobenceno para aplicaciones en óptica no lineal, tema que no será tratado en el presente trabajo.

### Azopolímeros con sustituyente CN

Los polímeros de cadena lateral modificados con cianoazobencenos muestran, entre otras cosas, buenas propiedades de almacenamiento óptico.<sup>52</sup> Hvilsted y col.<sup>53</sup> reportaron en 1995 una serie de poliésteres líquido cristalinos de cadena lateral sustituidos con grupos cianoazobenceno y grupos espaciadores de diferente longitud (ver figura 2.17 *izq*), los cuales mostraron buenas características para almacenamiento óptico reversible.

Para estos materiales evaluaron el dicroísmo y la birrefringencia fotoinducidos por un haz láser de 488 nm polarizado linealmente. Los poliésteres sintetizados fueron de diferente masa molar, con el fin de estudiar el efecto que ésta tiene sobre las propiedades de almacenamiento, observando mayor respuesta de almacenamiento en el poliéster de mayor masa molar. Este resultado lo atribuyeron a un mayor movimiento cooperativo conforme aumenta el tamaño de las macromoléculas. Además, estos autores lograron obtener rejillas de difracción con relativamente buena estabilidad (> 30 meses), aún a pesar de que la Tg de los poliésteres era relativamente baja (24°C), lo cual se atribuyó a la posible cristalización del material.

En 1998 Altomare y col.<sup>54</sup> reportaron la síntesis y caracterización de polímeros de tipo metacrílico modificados con un grupo cianoazobenceno y diferente grupo espaciador como el mostrado en la figura 2.17.



**Figura 2.17.** Estructuras de moléculas tipo cianoazobenceno (*izq*) y alquioxiazobenceno (*der*) estudiadas como grupos cromóforos en azopolímeros de cadena lateral.

Estos materiales también fueron estudiados por otros grupos de investigación, los cuales evaluaron las propiedades de anisotropía fotoinducida y de almacenamiento óptico. Tal es el caso de Nikolova y col.<sup>55</sup> quienes estudiaron un poliéster con un grupo espaciador de 6 metilenos, así como un copolímero formado por un monómero acrílico modificado con un cianoazobenceno sin espaciador y metacrilato de metilo. En películas de estos materiales, estos autores analizaron el fenómeno de rotación autoinducida del ángulo azimut de la elipse de polarización después de que ésta fue irradiada con luz elípticamente polarizada (birrefringencia circular fotoinducida). El sentido en la rotación autoinducida de las moléculas dependerá del sentido del vector eléctrico de la luz incidente, así, una estructura quiral es formada similar a los cristales líquidos colestéricos. Para el caso de los polímeros amorfos, este fenómeno no se observa cuando la elipticidad del haz es igual a uno; es decir, cuando la luz incidente es circularmente polarizada.

En un trabajo posterior, Martínez-Ponce y col.<sup>56</sup> reportaron el efecto de la longitud del espaciador sobre el dicroísmo fotoinducido en homopolímeros con y sin espaciador y un copolímero sintetizado a partir de los monómeros con y sin espaciador. Los espectros de absorción UV – vis obtenidos después de la irradiación con luz linealmente polarizada de 488 nm, mostraron que en el caso del polímero amorfo el dicroísmo es inducido principalmente por una isomerización selectiva de los grupos azobenceno más que por la reorientación de los isómeros *trans*; efecto que predomina en el polímero líquido cristalino. En el caso del copolímero los procesos fotoinducidos presentaron características de ambos homopolímeros, lo que evidencia que tanto el proceso de isomerización *trans-cis*, como la reorientación fotoinducida de los isómeros *trans* se presentan en la inducción de dicroísmo.

Han y col.<sup>57</sup> estudiaron un polímero metacrílico y un poliéster modificados con un mismo cianoazobenceno injertado a través de un espaciador de 6 metilenos. Con estos materiales evaluaron la influencia de la estructura de la cadena polimérica sobre la orientación fotoinducida de los cromóforos azobenceno. Sus resultados mostraron que, en la birrefringencia fotoinducida, la estructura de la cadena polimérica así como el tratamiento térmico que se le aplique a la película son importantes en la orientación fotoinducida, ya que la Tg y las temperaturas de las transiciones influyen en la estabilidad de los grupos orientados.

Además, observaron un efecto de memoria orientacional al irradiar las películas a ciertas condiciones, lo que permitía una cierta recuperación de la anisotropía óptica perdida por la relajación de las cadenas.

### ***Azopolímeros con sustituyente alquiloxi, OR***

Otro de los grupos sustituyentes que han sido utilizados para la modificación estructural de los grupos azobenceno, y del cual recientemente han aparecido un número importante de estudios, es el grupo alquiloxi (figura 2.17 *der*), destacando particularmente el grupo metoxi. En el año de 1990 Ikeda y col.<sup>31,32</sup> estudiaron una serie de copolímeros acrílicos modificados con grupos metoxiazobencenos con diferente longitud del grupo espaciador con la idea de utilizarlos en dispositivos de almacenamiento de imagen. En este estudio hicieron el análisis termotrópico de los materiales y determinaron sus parámetros de orden. Observaron que la longitud del grupo espaciador favorece la formación de mesofases y que esto a su vez facilita la fotoisomerización inducida de los grupos azo. No obstante lo anterior las Tg's de los polímeros se vieron afectadas por dicho espaciador. Después de conocer los factores que afectan las transiciones de fase inducidas fotoquímicamente, lograron obtener el grabado de imágenes mediante la irradiación con luz linealmente polarizada.

La síntesis de nuevas moléculas tipo azobenceno es el principal objetivo de muchos grupos de investigación, como es el caso de Stewart y col.,<sup>58</sup> quienes estudiaron las propiedades de cristal líquido de nuevos copolímeros acrílicos modificados con grupos metoxiazobenceno, para aplicaciones ópticas. Ruslim y col.<sup>59</sup> estudiaron la cinética de fotoisomerización en películas de copolímeros de MMA modificados con grupos hexiloxiazobenceno con y sin sustitución en posición *meta* en los anillos del azobenceno y con un grupo espaciador de 6 metilenos, los cuales fueron irradiados con luz de 365 nm. Observaron que el volumen de los cromóforos afecta la velocidad de fotoisomerización. Además, cuando irradiaron con haces de luz de 365 y 436 nm observaron ciertos fenómenos que indicaron la posibilidad de que se estuvieran presentando dos mecanismos de isomerización distintos para cada longitud de onda: el de inversión y el de rotación,<sup>19</sup> de los cuales el más probable a 365 nm es el de rotación, y a 436 nm el de inversión; éste último más asociado al volumen libre de la

molécula. En cuanto al orden de las fases de cristal líquido, el alineamiento azimutal de una mesofase nemática pudo ser controlado en películas delgadas de ambos copolímeros mediante la irradiación con luz linealmente polarizada, aún a bajas concentraciones de grupos azobenceno en el copolímero.

Hore y col.,<sup>60</sup> por su parte, estudiaron un polímero metacrílico modificado con un metoxiazobenceno y un grupo espaciador de 6 metilenos. Analizaron el efecto del tratamiento térmico calentando hasta la temperatura de isotropización previo a la irradiación de la película con láser de Ar<sup>+</sup>. Sus resultados mostraron un ordenamiento del eje molecular de los isómeros *cis* predominantemente en dirección paralela al vector del haz de polarización, contrario a lo que ocurre cuando se tiene un estado desordenado de las moléculas en la película (sin tratamiento térmico).

Recientemente Sin y col.<sup>61</sup> reportaron un estudio sobre copolímeros metacrílicos con diferente relación de comonómeros, uno de los cuales fue modificado con un grupo butoxiazobenceno y un grupo espaciador de 6 unidades metilénicas. El propósito del trabajo fue estudiar la fotoisomerización con luz UV de estos copolímeros en solución acuosa, siendo reportado por primera vez un estudio de este tipo.

Dadas las propiedades tan interesantes y la gran variedad de estructuras moleculares que pueden presentar los azocompuestos, y en particular los azopolímeros, el campo de estudio de estos materiales sigue en aumento. En la actualidad muchos estudios aún están enfocados a entender la diversidad de fenómenos que ocurren cuando estos materiales son irradiados con luz polarizada. Sin embargo, cada vez más se realizan trabajos de investigación en los que se buscan nuevas aplicaciones y nuevas líneas de investigación, como lo muestran las últimas publicaciones sobre estos materiales y que a continuación se hace una breve descripción.

### ***Otros estudios en azopolímeros***

Entre los trabajos reportados en los últimos años podemos mencionar el de Uchida y col.,<sup>62</sup> quienes estudiaron la influencia de la longitud de onda de la luz sobre la orientación

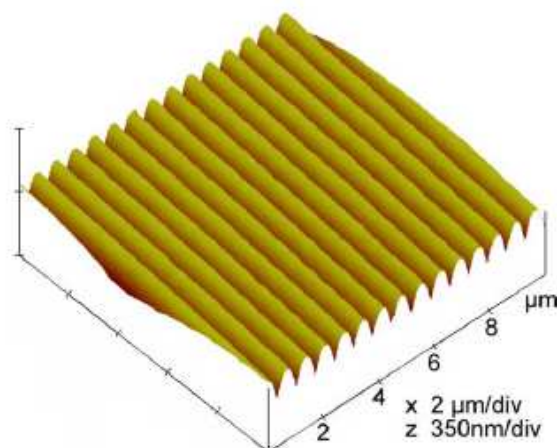
fotoinducida de películas de azopolímeros metacrílicos irradiados con luz linealmente polarizada, observando una relación entre el contenido de isómeros *trans* y *cis* en la película y los ciclos de isomerización que se presentan, ya sea *trans-cis* o *cis-trans*.

Li<sup>63</sup> y Rekha<sup>64</sup> sintetizaron azopolímeros para aplicaciones en óptica no lineal. Li reporta una sencilla ruta de síntesis de poli(arilenetilenos) con grupos azobenceno, los cuales presentaron buenas propiedades de óptica no lineal debido, entre otras cosas, a su forma esférica. Rekha, por su parte, reporta la síntesis de azopolímeros acrílicos de cadena lateral con alto peso molecular, los cuales presentaron buena estabilidad y buenas propiedades de óptica no lineal.

Zhao y col.<sup>65,66</sup> reportaron varios cristales líquidos ferroeléctricos a base de polímeros (poliacrilatos, polimetacrilatos, polieteres y poliepóxidos) modificados con grupos azobenceno, en los cuales estudiaron el alineamiento fotoinducido con luz linealmente polarizada. Estos materiales pueden ser aplicados en dispositivos ópticos y *switches* electroópticos, entre otras. Observaron además un efecto de memoria orientacional y sugirieron nuevos modelos para el fotoalineamiento de cristales líquidos inducido por el efecto de “*comandante de superficie*”. Esto demuestra que hay fenómenos que aún se discuten en cuanto la fotoisomerización de los grupos azobenceno.

En otro estudio, Zheng y col.<sup>67</sup> reportaron la síntesis y el estudio de las propiedades ópticas de azopolímeros metacrílicos líquido cristalinos de cadena lateral, en los cuales estudiaron sus propiedades quiroópticas y el dicroísmo circular inducido con luz linealmente polarizada para aplicaciones en *switches* quiroópticos y en almacenamiento óptico. Zhao y col.<sup>68</sup> estudiaron películas de politiofenos funcionalizados con grupos azobenceno, las cuales se irradiaron con luz UV observando un nuevo comportamiento fotocromático que induce fotoluminiscencia en el politiofeno, dependiendo su intensidad del tamaño del grupo espaciador del azobenceno.

Los polímeros líquido cristalinos modificados con grupos azobenceno también se están estudiando para su aplicación en la formación de SRG's (figura 2.18), ya que se ha visto que estos materiales forman rejillas con alta eficiencia de difracción y alta estabilidad.<sup>69-71</sup>



**Figura 2.18.** Imagen AFM tridimensional de una SRG típica formada en una película de azopolímero.<sup>70</sup>

Al respecto, Zettsu y col.<sup>72</sup> reportaron una serie de copolímeros líquido cristalinos con funcionalidades azobenceno, con los cuales estudiaron el fenómeno de la formación de SRG's, el cual aún no se conoce muy bien. Por su parte, Narita y col.<sup>73</sup> reportaron la inmovilización de biomoléculas sobre la superficie de películas de azopolímeros con diferente grupo sustituyente mediante la formación de SRG's, lo cual puede ser empleado en la preparación de biosensores, biochips, biorreactores, etc.

En un trabajo previo,<sup>74</sup> fue estudiada una serie de polímeros acrílicos de tipo azobenceno de cadena lateral con diferentes longitudes de grupo espaciador (0, 6, 11 y 12) y sustituyente CN, con el fin de estudiar sus propiedades ópticas fotoinducidas y de cristal líquido. Estos estudios mostraron que un grupo espaciador corto favorece el desarrollo de birrefringencia y dicroísmo, siendo los de mejor respuesta los azopolímeros con espaciador de 6 metilenos, con propiedades de cristal líquido, y sin grupo espaciador el cual no presentó propiedades de cristal líquido. Ambos materiales presentaron propiedades que favorecen su viabilidad para aplicaciones ópticas como dispositivos de almacenamiento de datos.

En base a este trabajo anterior y debido al gran potencial de aplicación que presentan estos materiales y al amplio campo de investigación científica y tecnológica que ellos ofrecen fue



que en el presente trabajo surgió el interés por sintetizar nuevos polímeros y copolímeros de tipo azobenceno de cadena lateral a partir de nuevas moléculas azobenceno variando principalmente el grupo sustituyente con el fin de que estos materiales presentaran propiedades de cristal líquido, además de mejorar sus propiedades ópticas fotoinducidas mediante la irradiación de un láser de Ar<sup>+</sup>.

## **Objetivo**

El objetivo del presente trabajo fue la síntesis de nuevos polímeros y copolímeros acrílicos modificados con grupos laterales azobenceno y la caracterización de sus propiedades ópticas fotoinducidas y de cristal líquido.

### **3. Desarrollo experimental**

#### **3.1. Materiales**

Los reactivos y disolventes utilizados en este proyecto se adquirieron de Aldrich y de J. T. Baker, y fueron usados como se recibieron, salvo en los casos en que se mencione algún procedimiento para su purificación.

##### *Reactivos y disolventes*

Los reactivos utilizados fueron nitrito de sodio (97% pureza), hidróxido de sodio (97% pureza), hidróxido de potasio (85+% pureza), hidroquinona (99% pureza), carbonato de potasio (99% pureza), carbonato de sodio (99.5% pureza), carbonato ácido de potasio (99.7% pureza), carbonato ácido de sodio, sulfato de sodio (98% pureza), yoduro de potasio (99% pureza), fenol, 4-bromoanilina (97% pureza), 4-(hexiloxi) anilina (99% pureza), 1-bromohexano (97% pureza), 1,6-dibromohexano (96% pureza), silica gel malla 70-230 para columna de cromatografía, tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0), ácido clorhídrico (37% vol), y el ácido acrílico (99% pureza) y el 2,2' azobisisobutironitrilo (AIBN). Este último fue purificado por recristalización desde metanol.

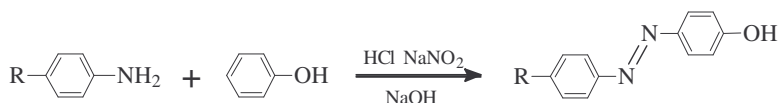
Los disolventes utilizados fueron acetona, metanol, cloruro de metileno, hexanos, cloroformo, dimetilformamida (DMF). La trietilamina fue destilada desde hidróxido de potasio, a presión normal y temperatura de ebullición, inmediatamente antes de su uso. El cloruro de acrililo fue destilado previamente antes de usarse, en un sistema cerrado, a presión reducida y a temperatura ambiente. El tetrahidrofurano (THF) fue destilado antes de su uso en un sistema con atmósfera inerte a presión normal y temperatura de ebullición a partir de un complejo de sodio-benzofenona.

#### **3.2. Síntesis de los productos**

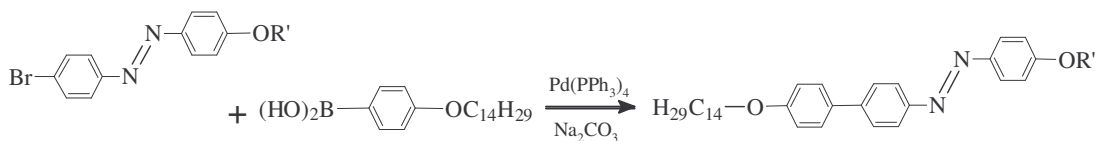
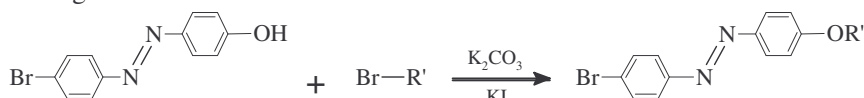
La síntesis de los productos estudiados en el presente trabajo constó de cuatro etapas. La primera de ellas consistió de la síntesis de moléculas modelo y precursores de los mesógenos

tipo azobenceno. En la segunda etapa de síntesis fueron preparados los mesógenos tipo azobenceno y los n-fenil-azobenceno. En la tercera etapa se modificó el monómero acrílico con los diferentes mesógenos azobenceno. La cuarta y última etapa fue la polimerización de los monómeros modificados. Las etapas 1 a 3 se muestran en el esquema 3.1. Enseguida se presenta, de manera detallada, la síntesis de los productos obtenidos en estas tres primeras etapas.

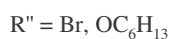
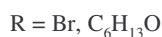
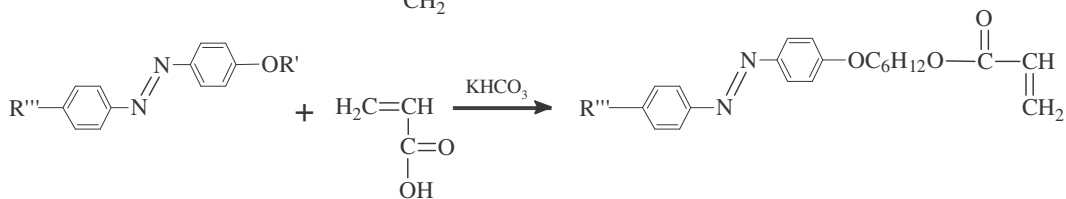
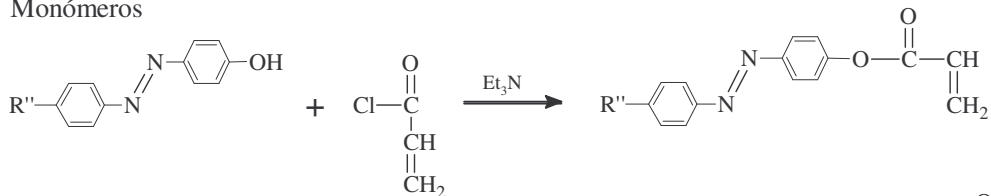
Precursores



Mesógenos



Monómeros



**Esquema 3.1.** Ruta de síntesis de los precursores, mesógenos y monómeros tipo azobenceno.

### 3.2.1 Síntesis de moléculas modelo

Las moléculas precursoras tipo azobenceno fueron sintetizadas mediante reacciones estándares de tipo azocoplación<sup>75</sup> con sólo algunas modificaciones. A continuación se describe la metodología utilizada para la síntesis de estas moléculas y se presentan las claves asignadas arbitrariamente a cada una de ellas.

#### *4-hidróxi-4'bromoazobenceno (MPAz-01)*

En un matraz bola de 100 mL fueron colocados 0.03 moles de 4-bromoanilina y 9 mL de agua destilada, a lo que se adicionaron gota a gota 9 mL de HCl concentrado. Los componentes fueron mezclados con agitación magnética procurando mantener la mezcla a no más de 5°C usando un baño con hielo. Una vez disuelta la 4-bromoanilina se añadió gota a gota una solución previamente preparada de 2.2 g de NaNO<sub>2</sub> en 11 mL de agua. Aparte, fueron mezclados, en un matraz bola de 250 mL y enfriados en un baño con hielo, 0.03 moles de fenol en una solución de NaOH al 10%. La mezcla de 4-bromoanilina fue añadida gota a gota a la solución de fenol cuidando que la temperatura permaneciera a no más de 5°C. La mezcla se dejó durante toda la noche a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla fue filtrada y el sólido fue lavado con agua abundante. El producto fue transferido a un vaso de precipitados con 200 mL de agua destilada y agitado por 30 min, para después ser filtrado. Finalmente, el producto fue secado a 30°C en vacío por 24 horas. El producto obtenido fue un sólido color naranja y el rendimiento de la reacción fue de 71%. RMN de <sup>1</sup>H: δ = 5.4 ppm (s, 1H, OH); δ = 6.9 ppm (m, 2H, H-Ar o al OH); δ = 7.6 ppm y δ = 7.75 ppm (m, 4H, H-Ar o a los N); δ = 7.87 ppm (m, 2H, H-Ar o al Br).

#### *4-hidróxi-4'hexiloxiazobenceno (MPAz-02)*

El procedimiento que se siguió fue el mismo de la reacción anterior usando las mismas cantidades, salvo algunas modificaciones en la recuperación del producto. Al término de la reacción el producto se trató de lavar con agua abundante, sin embargo, se formó una

emulsión, por lo que la mayor parte del producto se recuperó mediante su extracción con  $\text{CHCl}_3$  en un embudo de separación. El disolvente fue eliminado y el total del producto fue pasado por columna de cromatografía con  $\text{CHCl}_3$  como eluyente. Finalmente, se eliminó el disolvente y el producto fue secado a  $30^\circ\text{C}$  en vacío por 24 horas. El rendimiento de la reacción fue de 89.3% y el producto se obtuvo como polvo color café. RMN de  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.91$  ppm (t, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.25-1.54$  ppm (m, 6H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.8$  ppm (q, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ),  $\delta = 4.02$  ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ),  $\delta = 5.4$  ppm (s, 1H,  $-\text{OH}$ ),  $\delta = 6.92-6.98$  ppm (m, 4H,  $\underline{\text{H}}-\text{Ar}$  o a los O),  $\delta = 7.82$  ppm y  $\delta = 7.86$  ppm (m, 4H,  $\underline{\text{H}}-\text{Ar}$  o a los N).

La incorporación de un grupo espaciador se realizó en base a la metodología reportada por Altomare y col.<sup>76</sup> la cual es descrita a continuación.

#### ***4-hexiloxi-4'bromoazobenceno (BrAz-6)***

En un matraz bola de dos bocas se mezclaron 7.22 mmol del compuesto MPaz-01 y 7.2 mmol de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con 100 mL de acetona y 0.5 mmol de KI. La mezcla de reacción se puso a reflujo con agitación magnética por una hora, después de lo cual fueron agregados gota a gota 7.9 mmol de 1-bromohexano. La reacción se dejó por 52 horas. La mezcla de reacción fue filtrada en caliente y lavada con acetona caliente. El filtrado fue secado totalmente y el sólido recuperado fue disuelto en  $\text{CHCl}_3$  y lavado con una solución de  $\text{NaHCO}_3$  al 5% y con agua hasta pH neutro. El disolvente fue eliminado y el sólido recristalizado en acetona. Los cristales fueron filtrados y secados a  $30^\circ\text{C}$  en vacío por 24 horas. El rendimiento de la reacción fue de 72% y el producto se obtuvo en forma de cristales color naranja. RMN de  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.92$  ppm (t, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ );  $\delta = 1.36$  ppm (m, 4H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); a  $\delta = 1.48$  ppm (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ );  $\delta = 1.82$  ppm (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$ );  $\delta = 5.4$  ppm (s, 1H,  $\text{OH}$ );  $\delta = 6.9$  ppm (m, 2H,  $\underline{\text{H}}-\text{Ar}$  o al OH);  $\delta = 7.6$  ppm y  $\delta = 7.75$  ppm (m, 4H,  $\underline{\text{H}}-\text{Ar}$  o a los N);  $\delta = 7.87$  ppm (m, 2H,  $\underline{\text{H}}-\text{Ar}$  o al Br).

### 3.2.2. Síntesis de los intermediarios

#### *4-(6-bromohexiloxi)-4'bromoazobenceno (BrAz-6Br)*

Siguiendo el método de síntesis del BrAz-6, en un matraz bola de una boca de 500 mL se hicieron reaccionar 5g de 4-hidróxi-4'bromoazobenceno con 2.74g de  $K_2CO_3$  y 20 mg de KI en 50 mL de acetona por 30 min. Después fue adicionada una solución de 8.3 mL de 1,6-dibromohexano en 50 mL de acetona. Se dejó reaccionar por 24 hrs, para posteriormente dejar que alcanzara la temperatura ambiente. El disolvente fue eliminado en el rotavapor y el producto obtenido fue disuelto en  $CHCl_3$ . La solución fue filtrada y pasada por una columna de cromatografía para su purificación usando  $CH_2Cl_2$  como eluente. El disolvente fue eliminado en el rotavapor y el producto fue recristalizado desde hexano. Se obtuvo un 55% de conversión. El producto fue obtenido en cristales nacarados color amarillo. RMN de  $^1H$ :  $\delta = 1.45-1.69$  ppm (m, 4H,  $-(CH_2)_2-CH_2-CH_2-Br$ );  $\delta = 1.75-2.0$  ppm (m, 4H,  $-O-CH_2-CH_2-(CH_2)_2-CH_2-CH_2-Br$ );  $\delta = 3.43$  ppm (t, 2H,  $-CH_2-CH_2-Br$ ),  $\delta = 4.04$  ppm (t, 2H,  $-CH_2-CH_2-O$ ),  $\delta = 5.4$  ppm (s, 1H, OH);  $\delta = 6.9$  ppm (m, 2H,  $H-Ar$  o al OH);  $\delta = 7.6$  ppm y  $\delta = 7.75$  ppm (m, 4H,  $H-Ar$  o a los N);  $\delta = 7.87$  ppm (m, 2H,  $H-Ar$  o al Br).

Con el propósito de aumentar la conjugación de los compuestos azobenceno se llevaron a cabo reacciones de acoplamiento de acuerdo al método reportado por Larios López.<sup>77</sup> El procedimiento se describe a continuación.

#### *4-bromohexiloxi-4'(4-tetradeciloxifenil)-azobenceno (14BFAz-6Br)*

Esta síntesis se llevó a cabo mediante una reacción de tipo acoplamiento cruzado de Suzuki. 200 mg ( $4.87 \times 10^{-4}$  mol) de ácido 4'-tetradeciloxifenil borónico, sintetizado previamente, y 220 mg (10% exceso) del mesógeno BrAz-6Br fueron pesados y puestos en un matraz bola de dos bocas de 100 mL. El sistema fue puesto con atmósfera inerte. Después fueron añadidos 50 mg de tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) (3% mol) y 10 mL de THF recién destilado para disolver los reactivos. En cuanto estuvieron disueltos los reactivos, se adicionaron 3 mL de una solución de  $Na_2CO_3$  2M previamente preparada. La reacción fue calentada a 60 °C por 12

hrs. Después de este tiempo se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y se pasó a un embudo de separación. La fase acuosa fue desechada y la fase orgánica fue lavada con agua hasta pH neutro. Se obtuvo un líquido amarillo con un poco de precipitado color café el cual fue filtrado en un filtro de vidrio sinterizado. El filtrado fue concentrado y cristalizado en la misma solución. El rendimiento obtenido fue de 76.8%. El producto se obtuvo como cristales color naranja y fue soluble en  $\text{CHCl}_3$  caliente. RMN de  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.9$  ppm (t, 3H,  $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ );  $\delta = 1.2\text{--}1.4$  ppm (m, 20H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ );  $\delta = 1.42\text{--}1.59$  ppm (m, 6H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ );  $\delta = 1.74\text{--}1.99$  ppm (m, 6H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ );  $\delta = 3.43$  ppm (t, 2H,  $\text{O-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-Br}$ );  $\delta = 4.04$  ppm (m, 4H,  $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-CH}_3$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-Br}$ );  $\delta = 7.0$  ppm (m, 4H,  $\underline{\text{H}}\text{-Ar } o \text{ a O}$ );  $\delta = 7.58$  y  $\delta = 7.67$  ppm (m, 4H,  $\underline{\text{H}}\text{-Ar } o \text{ a los N}$ );  $\delta = 7.92$  ppm (m, 4H,  $\underline{\text{H}}\text{-Ar } m \text{ a N y O-Ar}$ ).

### 3.2.3. Metodología general para la obtención de los monómeros

La síntesis de los monómeros modificados se llevó a cabo utilizando dos métodos diferentes, dependiendo del sustituyente terminal en el intermediario empleado para la modificación del monómero.

Dependiendo del método empleado fue el monómero que se utilizó, para obtener finalmente acrilatos con un grupo azobenceno. A continuación se describen cada uno de los métodos.

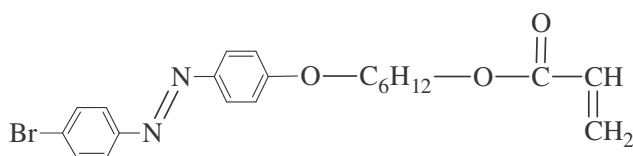
#### *Obtención de los monómeros a partir de los intermediarios con grupo terminal bromo*

De acuerdo a la metodología empleada por Larios López<sup>77</sup> basada en el trabajo reportado por Nakano y col.,<sup>78</sup> fue utilizado un sistema de reacción el cual consistió de un matraz bola de dos bocas 24/40 de 250 mL, un condensador y una válvula para tener el sistema con atmósfera de argón. A la válvula se le puso un globo con argón y se le abrió el paso para que el gas desplazara el aire del sistema. Esta operación fue repetida dos veces, cambiando el argón del globo en cada ocasión. Posteriormente fueron introducidos al matraz de reacción 0.012 mol de  $\text{KHCO}_3$ , y con la ayuda de una jeringa se agregaron 0.12 mol de ácido acrílico procurando que



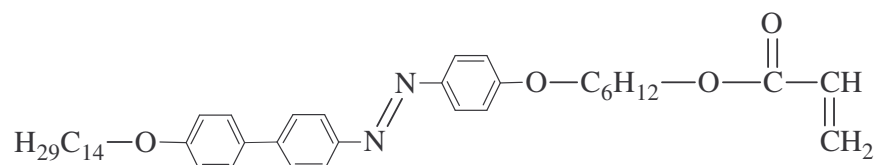
las gotas cayeran sobre el  $\text{KHCO}_3$ . Después de dejarlos reaccionar por unos minutos fueron agregados 5 mL de DMF, para enseguida poner la mezcla en agitación. Con ayuda de un embudo para sólidos fueron adicionados  $4.5 \times 10^{-3}$  mol de azobenceno y  $0.45 \times 10^{-3}$  mol de hidroquinona. El sistema fue cerrado y nuevamente purgado con argón. Finalmente fue calentado a  $80^\circ\text{C}$  y se dejó reaccionar por 20-22 horas. Para recuperar el producto fue evaporada una parte de DMF del sistema. La solución restante fue agregada gota a gota a un vaso con agua para precipitar el producto y eliminar la DMF remanente. El precipitado obtenido, de color amarillo, fue lavado con agua y secado a vacío, y posteriormente se recristalizó en hexano/cloroformo enfriando por 30 min. Finalmente fue filtrado con papel filtro Watman No. 1 y lavado con un poco más de hexano. El rendimiento fue de 83.1%.

RMN de  $^1\text{H}$  de **MBr-6** (figura 3.1):  $\delta = 1.4\text{--}1.58$  ppm (m, 4H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO);  $\delta = 1.66\text{--}1.78$  ppm (q, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO);  $\delta = 1.78\text{--}1.9$  ppm (q, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO);  $\delta = 4.04$  ppm (t, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO);  $\delta = 4.18$  ppm (t, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO);  $\delta = 5.82$  ppm (d, 1H, *cis*, =CH<sub>2</sub>);  $\delta = 6.12$  ppm (dd, 1H, =CH);  $\delta = 6.4$  ppm (d, 1H, *trans*, =CH<sub>2</sub>);  $\delta = 6.99$  ppm (m, 2H, **H-Ar o** al O);  $\delta = 7.62$  ppm y  $\delta = 7.75$  ppm (m, 4H, **H-Ar o** a los N);  $\delta = 7.9$  ppm (m, 2H, **H-Ar o** al Br).



**Figura 3.1.** Estructura del monómero con sustituyente bromo y grupo espaciador.

RMN de  $^1\text{H}$  de **M14BF-6** (figura 3.2):  $\delta = 0.88$  ppm (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);  $\delta = 1.2\text{--}1.4$  ppm (m, 20H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).  $\delta = 1.4\text{--}1.59$  ppm (m, 6H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);  $\delta = 1.67\text{--}1.89$  ppm (m, 6H, CH<sub>2</sub>  $\beta$  a los O);  $\delta = 4.03$  ppm (m, 4H, CH<sub>2</sub>  $\alpha$  a los O-Ar);  $\delta = 4.2$  ppm (t, 2H, CH<sub>2</sub>  $\alpha$  al O-CO); en la región de los aromáticos,  $\delta = 6.99$  ppm (m, 4H, **H-Ar o** a los O);  $\delta = 7.6$  ppm y  $\delta = 7.68$  ppm (m, 4H, **H-Ar o** a los N);  $\delta = 7.9$  ppm (m, 4H, **H-Ar m** a N y O-Ar).

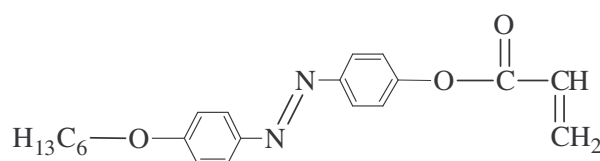


**Figura 3.2.** Estructura del monómero con sustituyente biarilo y grupo espaciador.

### *Obtención de los monómeros a partir de los intermediarios con grupo terminal hidroxilo*

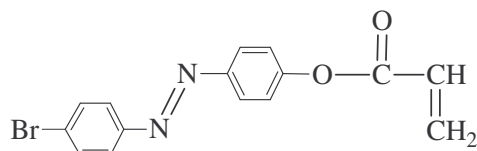
La metodología para la modificación de los monómeros a partir de los intermediarios con terminal hidroxilo se hizo en base a los estudios realizados por Rodríguez-Parada y Percec.<sup>79</sup> De acuerdo a esta metodología, fue usado un sistema cerrado con atmósfera inerte, y en él se disolvieron en suficiente THF 0.0072 mol de azobenceno con 0.014 mol de trietilamina. El sistema fue puesto en agitación y posteriormente fueron adicionados gota a gota 0.0103 mol de cloruro de acrililo y disuelto en un poco de THF. La reacción se mantuvo a 0°C con ayuda de un baño con hielo. Todos los líquidos fueron destilados el mismo día en que fueron usados. El producto fue recuperado eliminando el disolvente. Para su purificación fue disuelto en CHCl<sub>3</sub> y se le hicieron una serie de lavados primero con una solución de HCl al 5%, después con una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5% y por último con agua hasta pH neutro. Posteriormente, la fase orgánica fue secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y filtrada. La solución fue concentrada y pasada por columna de sílica gel. El producto recuperado se disolvió en CHCl<sub>3</sub> y fue recristalizado en hexano.

RMN de <sup>1</sup>H de **MOC6-0** (figura 3.3): δ = 0.91 ppm (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 1.25–1.55 ppm (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 1.82 ppm (q, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ar); δ = 4.04 ppm (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ar), δ = 6.04 ppm (d, 1H, *cis*, =CH<sub>2</sub>); δ = 6.34 ppm (dd, 1H, =CH); δ = 6.63 ppm (d, 1H, *trans*, =CH<sub>2</sub>); δ = 6.99 ppm (m, 2H, H-Ar o a O-CH<sub>2</sub>), δ = 7.27 ppm (m, 2H, H-Ar o a OCO) y δ = 7.91 ppm (m, 4H H-Ar o a los N).



**Figura 3.3.** Estructura del monómero con sustituyente hexiloxi y sin grupo espaciador.

RMN de  $^1\text{H}$  de **MBr-0** (figura 3.4):  $\delta = 6.05$  ppm (d, 1H, *cis*, =CH<sub>2</sub>);  $\delta = 6.34$  ppm (dd, 1H, =CH);  $\delta = 6.65$  ppm (d, 1H, *trans*, =CH<sub>2</sub>);  $\delta = 7.3$  ppm (m, 2H, H-Ar *o* a OCO),  $\delta = 7.64$  ppm y  $\delta = 7.79$  ppm (2m, 4H H-Ar *o* a los N)  $\delta = 7.27$  ppm (m, 2H, H-Ar *o* al Br).



**Figura 3.4.** Estructura del monómero con sustituyente bromo y sin grupo espaciador.

Las claves asignadas a los intermediarios y monómeros, así como sus estructuras correspondientes, se muestran en el Anexo I.

### 3.2.4. Polimerizaciones

La cuarta etapa de la síntesis de los productos consistió en reacciones de polimerización y copolimerización para obtener los homopolímeros y copolímeros estudiados en este trabajo. Todas las reacciones se llevaron a cabo con la misma metodología, para lo cual se fijaron las mismas variables para todos los casos. Enseguida se presenta la metodología utilizada para la obtención de los polímeros.

Las reacciones de polimerización de los diferentes monómeros sintetizados fueron hechas por el método de polimerización clásica por radicales libres mediante la técnica de *schlenk*, usando THF recién destilado como medio de reacción en cantidad suficiente para disolver los reactivos, y AIBN como iniciador en una relación de 10% mol con respecto al monómero. Los reactivos fueron pesados y colocados en matraz *schlenk* con un agitador magnético. El sistema fue puesto a vacío para eliminar el aire y después, con ayuda de un globo con argón, se puso en atmósfera libre de oxígeno. Con ayuda de una jeringa fue adicionado THF usando flujo de argón para evitar la entrada de oxígeno. El sistema fue desgasificado 2 veces y después calentado a 65°C por 40 – 44 horas. El polímero fue recuperado precipitándolo en metanol y se dejó secar a vacío. Después de esto, fue disuelto en cloroformo para precipitarlo en

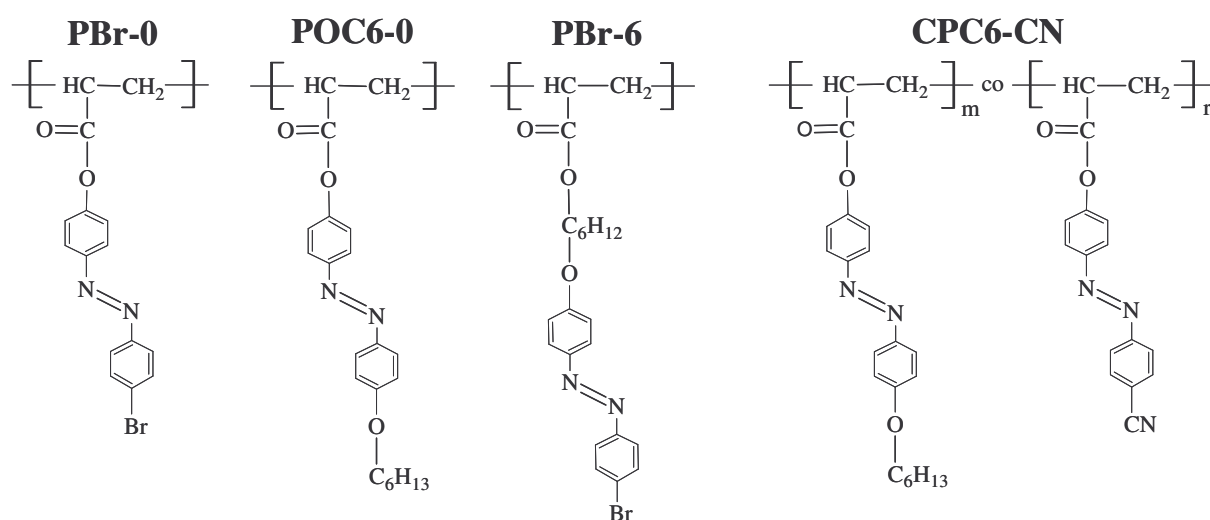
metanol. Finalmente fue secado y caracterizado. Los rendimientos obtenidos fueron en promedio del 50%.

Además fue sintetizado un copolímero usando como co-monómeros el monómero **MOC6-0** y un monómero utilizado en un trabajo previo<sup>74,80</sup> el cual tiene un grupo CN como sustituyente y no tiene grupo espaciador. La metodología empleada fue la misma y la relación de co-monómeros usada fue 50/50, obteniendo rendimientos similares a los anteriores (50%). Las claves de cada uno de los polímeros y sus estructuras se muestran en la figura 3.5.

### 3.3. Técnicas y equipos para la caracterización de los productos

#### 3.3.1. Caracterización química

Con el fin de caracterizar químicamente las moléculas tipo azobenceno obtenidas, en cuanto a su estructura química y a su pureza, se emplearon las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis elemental (E.A.).



**Figura 3.5.** Estructuras químicas de los polímeros sintetizados.

### ***Resonancia magnética nuclear, RMN***

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN de  $^1\text{H}$ ) de todos los productos fueron obtenidos empleando un espectrómetro de RMN de 7.05 [T], Marca Jeol, Modelo Eclipse<sup>+</sup> de 300 MHz. Las muestras fueron preparadas en cloroformo deuterado, y los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente, salvo en los casos en que se especifiquen otras condiciones. Para algunos productos también se obtuvieron los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) utilizando el mismo equipo.

### ***Análisis elemental, E.A.***

Con el fin de determinar experimentalmente los contenidos porcentuales de carbono e hidrógeno en cada uno de los productos sintetizados se empleó la técnica de análisis elemental usando un equipo Carlo-Erba (1106) ubicado en el Instituto Charles Sadron en Estrasburgo, Francia. Los resultados obtenidos fueron comparados con los valores teóricos calculados para cada molécula.

### **3.3.2. Caracterización fisicoquímica**

Para la caracterización fisicoquímica de los compuestos de tipo azobenceno así como para los azopolímeros de cadena lateral sintetizados fueron determinados sus pesos moleculares por la técnica de GPC, además se llevaron a cabo estudios de las transiciones mesomórficas y de las texturas microscópicas desarrolladas durante los procesos de calentamiento y enfriamiento de las muestras, además de evaluar la estabilidad térmica de algunos de los productos sintetizados. Para ello se emplearon las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría de barrido diferencial (DSC), microscopía óptica de luz polarizada (POM) y difracción de rayos X (XRD), cuyos equipos y condiciones de trabajo se describen a continuación.

### ***Cromatografía de permeación en gel, GPC***

Los pesos moleculares en peso y número ( $M_w$  y  $M_n$ , respectivamente) de los polímeros sintetizados, así como su índice de polidispersidad ( $I_p$ ), fueron determinados en un equipo de GPC Hewlett Packard Serie 1100, con detectores de luz UV e índice de refracción y THF grado HPLC como eluente. Las muestras fueron preparadas a una concentración de 1 mg/mL y filtradas con filtros Whatman GD/X con membrana de PTFE, con 13 mm de diámetro y con un tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ . La calibración del equipo se hizo con estándares de poliestireno y las columnas se mantuvieron a una temperatura de 40 °C durante la determinación.

### ***Análisis termogravimétrico, TGA***

Esta técnica fue empleada para evaluar la estabilidad térmica de los polímeros así como algunos de los compuestos azobenceno. Para ello se utilizó un analizador termogravimétrico 951 DuPont Instruments, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

### ***Calorimetría de barrido diferencial, DSC***

Para estudiar la presencia de fases líquido–cristalinas en los productos sintetizados se empleó la técnica de DSC utilizando un calorímetro de barrido diferencial MDSC 2920 de TA Instruments, y para algunas muestras fue usado un calorímetro de barrido diferencial Mettler, modelo FP84-HT. En ambos calorímetros las muestras fueron analizadas en portamuestras de aluminio, variando sus pesos entre 2.5 y 5 mg, y sometiénolas a ciclos de calentamiento y/o enfriamiento con variaciones de temperatura de 5 y 10°C/min.

### ***Microscopía óptica de luz polarizada, POM***

La técnica de POM fue utilizada para la caracterización de las texturas microscópicas desarrolladas en los productos que presentaron mesofases líquido–cristalinas en función de la temperatura. Para esta caracterización se contó con un microscopio de luz polarizada Olympus

modelo BX60 en modo de transmisión acondicionado con un sistema de micrografía digital Olympus PM-20 y una platina de calentamiento para microscopio Mettler FP82HT.

### ***Difracción de rayos X, XRD***

La difracción de rayos X es una de las técnicas más importantes para determinar la estructura de una fase líquido-cristalina, debido a que permite calcular los parámetros estructurales y asociarlos con los diferentes tipos de microestructura observados en POM. En estos estudios, el orden estructural de las mesofases se deduce matemáticamente a partir del análisis de los patrones de difracción siguiendo la ecuación de Bragg,

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

donde  $d$  representa la separación de los planos (espesor de las capas cristalinas),  $\theta$  es el ángulo del haz incidente con respecto al plano de difracción,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda (típicamente  $\lambda = 0.154$  nm). El espesor de capa es calculado del patrón de difracción y en combinación con la longitud teórica de la molécula en su conformación totalmente extendida ( $L$ , obtenida con un programa de modelamiento molecular), puede calcularse el ángulo de inclinación de las moléculas con respecto al plano normal a las capas esmécticas mediante la función trigonométrica

$$\cos\theta = \frac{d}{L}$$

Las muestras analizadas por difracción de rayos X fueron preparadas en capilares de vidrio Lindemann de 1 mm de diámetro y 15 mm de longitud, fueron sometidas a distintos ciclos térmicos y los patrones de difracción fueron obtenidos a diferentes temperaturas.

El equipo de difracción utilizado fue un difractómetro Modelo INEL CPS120 equipado con un sistema de calentamiento de temperatura controlada. La intensidad de radiación continua fue de 30 mA emitida por el filamento y una longitud de onda de la línea de  $\text{CuK}\alpha$  (1.542Å). Este

equipo esta ubicado en el Instituto de Física y Química de los Materiales de Estrasburgo, Francia (IPCMS).

### **3.3.3. Evaluación de las propiedades fotoinducidas**

La caracterización de las propiedades fotoinducidas de los polímeros acrílicos con cadena lateral azobenceno sintetizados en este trabajo consistió de tres etapas, siendo estas el estudio espectrofotométrico en disolución y en película de los azopolímeros, la evaluación de anisotropías lineales y circulares fotoinducidas de películas de los azopolímeros y la fabricación de elementos holográficos polarizantes (rejillas de transmisión y reflexión). A continuación se presenta una breve descripción del trabajo realizado para la caracterización de las propiedades fotoinducidas de los polímeros sintetizados en este trabajo.

#### ***Preparación de las películas***

Para los estudios de las propiedades fotoinducidas fueron preparadas dos tipos de películas. Para la preparación de ambos tipos de películas se prepararon disoluciones con una concentración de 40 mg/mL, empleando como disolventes THF y cloroformo grado espectroscópico. El primer tipo fue la preparación de las películas delgadas mediante la técnica de recubrimiento por centrifugado (*spin-coating*), empleando una centrífuga sobre la cual fue fijado un sustrato de cuarzo en el que fue depositado 0.1 mL de muestra en el centro del sustrato. La velocidad de la centrífuga fue de 1500 rpm.

El segundo tipo de películas preparadas para esta caracterización fueron películas gruesas, las cuales se hicieron por el método de evaporación (*casting*), el cual consistió en depositar 0.1 mL de muestra en un sustrato de vidrio limpio y nivelado, de manera que la disolución cubra de manera homogénea toda la superficie del sustrato, para posteriormente dejarlas secar. Las películas se dejaron secar completamente antes de ser irradiadas.



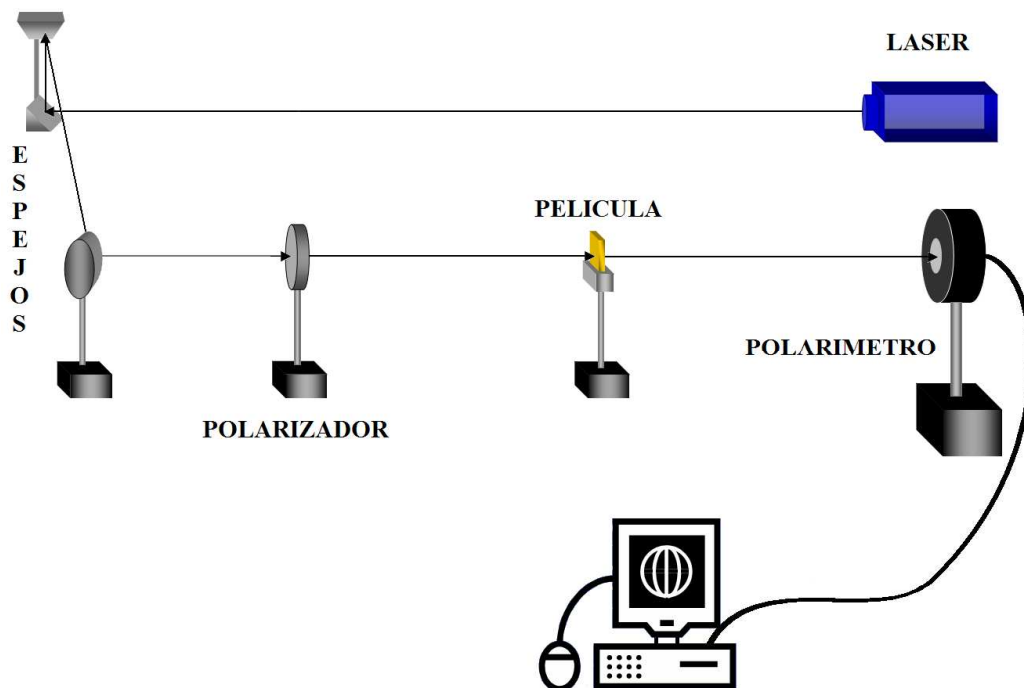
### *Caracterización por espectroscopia de UV visible*

La primera etapa consistió de la adquisición de los espectros de UV-vis tanto antes como después de ser irradiadas. Para la adquisición de los espectros de absorción de los polímeros sin irradiar, se emplearon las películas delgadas, y se usó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 calibrando previamente con sustratos de cuarzo limpios. Además se llevó a cabo la adquisición de los espectros de UV-vis para los azopolímeros en solución, lo cual se hizo calibrando primero con el disolvente de la disolución a caracterizar y después se prepararon diluciones a partir de las disoluciones concentradas usadas para la preparación de las películas gruesas (40 mg/mL).

### *Evaluación de anisotropías lineales y circulares fotoinducidas*

Para medir la anisotropía que se puede inducir en el material se determinó primero la birrefringencia de los azopolímeros a diferentes longitudes de onda. En estos estudios fue empleado un láser de Ar<sup>+</sup> a longitudes de onda de 488 y 457nm, y otro láser semiconductor de  $\lambda=413$  nm para irradiar las muestras.

El sistema empleado, el cual se muestra en la figura 3.6, consistió en un arreglo de espejos con el cual se dirigió el haz hacia la muestra, polarizando antes la luz con la ayuda de un compensador Soleil–Babinet para filtrar el haz y dirigirlo a la muestra con una polarización vertical para los estudios de birrefringencia lineal y polarización circular para birrefringencia circular (quiralidad). Y usando un láser de luz roja ( $\lambda = 633$  nm) polarizado linealmente a 45°, se hizo la lectura del cambio en la orientación debida a la fotoisomerización de las moléculas azobenceno en las películas de los azopolímeros registrando estos cambios con un polarímetro Thorlabs. Los tiempos de exposición para la adquisición de datos fueron de 600 segundos usando la potencia máxima del láser. La determinación de la birrefringencia se hizo con los datos obtenidos aplicándolos a una ecuación.



**Figura 3.6.** Arreglo empleado para la determinación de birrefringencia lineal y circular en las películas de los azopolímeros preparadas por *casting*.

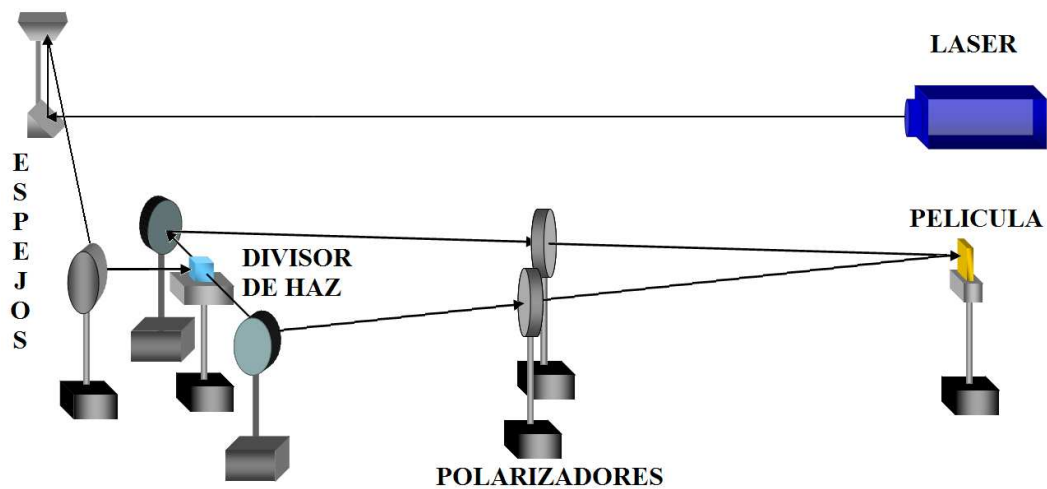
Para los estudios de inducción de quiralidad en las películas de los azopolímeros, las muestras fueron irradiadas cambiando la polarización del haz a valores diferentes de elipticidad siendo estos 0.4, 0.6, -0.4 y -0.6, manteniendo la orientación en  $90^\circ$ .

Las pruebas de la determinación del dicroísmo fotoinducido fueron hechas usando el mismo sistema de irradiación empleado para los estudios de birrefringencia. En estas pruebas las películas fueron irradiadas por 15 minutos e inmediatamente fueron obtenidos sus espectros de absorción usando un polarizador dicroico en paralelo y en perpendicular con el fin de ver su diferencia en absorción.

### ***Fabricación de las rejillas de reflexión***

Mediante un divisor de haz de cubo, un haz de láser es dividido en dos haces que son reflejados con ayuda de espejos de manera que formen un ángulo entre ellos y hacerlos incidir

en un mismo punto, que será el punto en el cual incida sobre la película, como lo muestra la figura 3.7. Con la ayuda de compensadores Soleil–Babinet, fue modulada la polarización de los haces en lineal vertical – lineal horizontal para la prueba con luz linealmente polarizada, y en circular derecha – circular izquierda para la prueba con luz circularmente polarizada. Las rejillas fueron observadas por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y por Microscopía Óptica de luz Polarizada (POM).



**Figura 3.7.** Arreglo empleado para la formación de rejillas de difracción en las películas de los azopolímeros preparadas por *casting*.

## 4. Presentación de resultados y su discusión

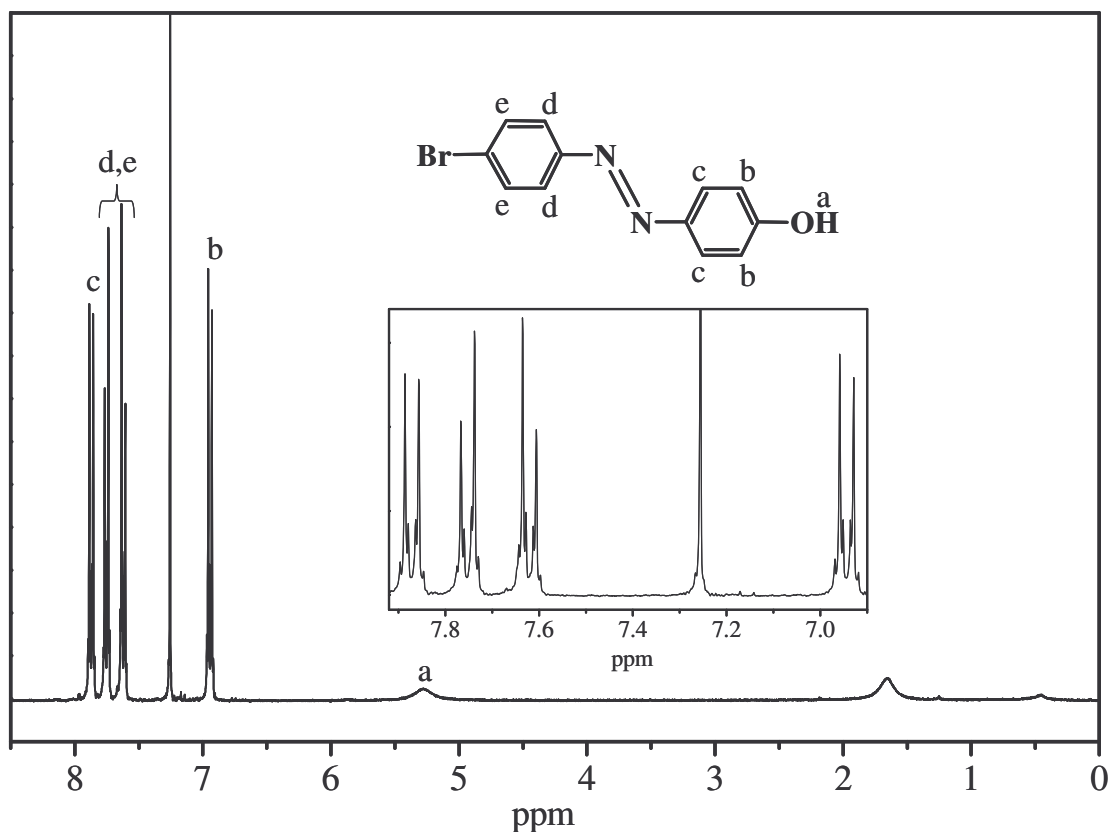
El objetivo del presente trabajo fue la síntesis de nuevos polímeros acrílicos modificados con grupos laterales azobenceno y la caracterización de sus propiedades ópticas fotoinducidas y de cristal líquido. En primer término se presentarán los resultados de la caracterización de la estructura química, partiendo desde los precursores hasta los polímeros obtenidos. Para comprobar la estructura química, todos los productos obtenidos fueron caracterizados por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN de  $^1\text{H}$ ) y en algunos casos de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ), como se mencionó en la parte experimental, además de su caracterización por Análisis Elemental. En todos los casos para la caracterización por RMN se utilizó cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 4.1. Caracterización de la estructura química

#### *Caracterización por RMN de los precursores e intermediarios*

En el presente trabajo fueron sintetizados dos precursores, a partir de 4 – bromoanilina (**MPAz-01**) o 4–hexiloxianilina (**MPAz-02**) y fenol mediante una reacción de azocoplación.<sup>74</sup> Los productos obtenidos fueron, en el caso del **MPAz-01**, un polvo rojizo y, en el caso del **MPAz-02**, un polvo café, con rendimientos de 71% y 89.3%, respectivamente, siendo para el **MPAz-02**, mayor al reportado en la literatura,<sup>59</sup> el cual fue de 29%. A continuación se muestran sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y la asignación de señales correspondiente. Así mismo, se hace mención de las señales observadas por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

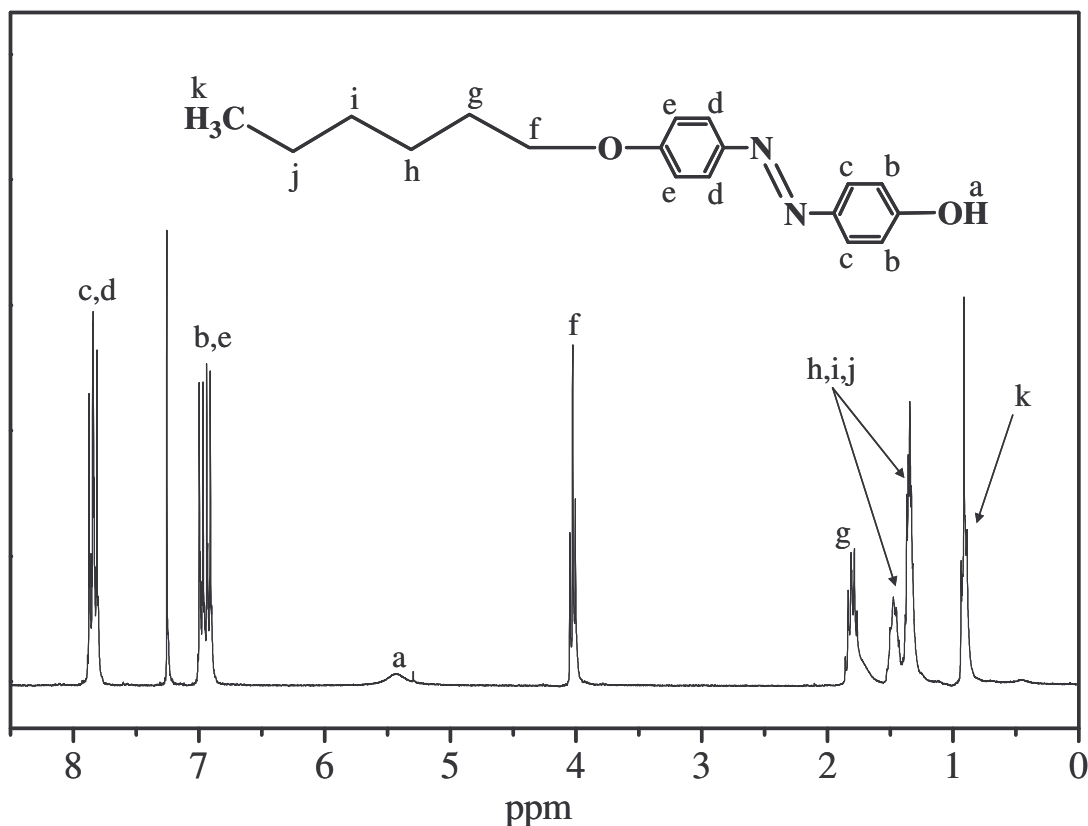
En la figura 4.1 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del precursor **MPAz-01** y las señales observadas concuerdan con la estructura del compuesto. Todas las señales de los protones aromáticos fueron multipletes complejos que forman imágenes espejo, las cuales, de acuerdo a la literatura<sup>81</sup> se ajustan a un sistema tipo AA'XX' encontrado en bencenos *p*-disustituidos. La caracterización reportada<sup>82</sup> para compuestos de tipo 4-fenil-azo-1-naftol, así como los espectros de las materias primas ayudaron a la asignación de señales.



**Figura 4.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del precursor **MPAz-01**, amplificación de las señales en la región de los aromáticos.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  presentó las señales de 8 carbonos diferentes, 4 de ellos de tipo cuaternario unidos a los sustituyentes O, N y Br, cuyas señales fueron observadas a  $\delta = 124.74$  ppm,  $\delta = 147.2$  ppm,  $\delta = 151.5$  ppm y  $\delta = 158.6$  ppm.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido para el **MPAz-02** se presenta en la figura 4.2. Los desplazamientos químicos de las señales que se observan en el espectro coinciden con lo reportado en la literatura.<sup>59</sup> Las señales de los protones aromáticos muestran multiplicidad compleja debido al ambiente químico que presenta la molécula, por lo que una ampliación de la zona de los aromáticos nos permitió hacer la asignación de los diferentes pares de protones, gracias a la identificación que se hizo de las señales traslapadas de los protones *orto* a los N del diazo, cuyo ambiente químico es más parecido y por lo tanto muestran un mayor traslape.



**Figura 4.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del precursor **MPAz-02**, y amplificación de las señales en la región de los aromáticos.

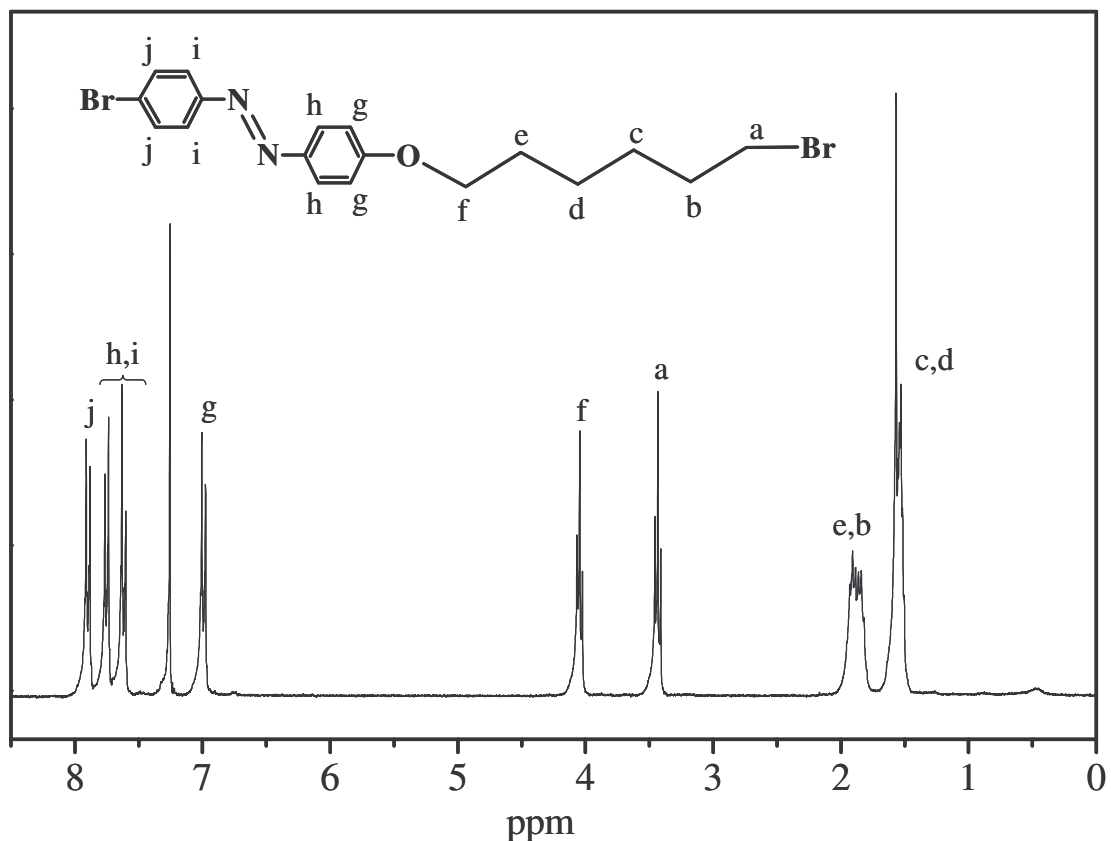
Esto también pudo comprobarse por RMN de  $^{13}\text{C}$  como se describe a continuación. Se observaron 4 señales de carbonos cuaternarios con ambientes químicos distintos, indicativo de la asimetría en la molécula. Dos señales muestran desplazamientos casi iguales ( $\delta = 146.76$  ppm y  $\delta = 147.08$  ppm), por lo se pudo concluir que corresponden a los carbonos unidos a los N del grupo azo. El desplazamiento químico del resto de los carbonos es el siguiente:  $\delta = 14.15$  ppm para el  $(-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ,  $\delta = 22.7$  ppm,  $\delta = 25.79$  ppm,  $\delta = 29.25$  ppm y  $\delta = 31.67$  ppm, para los carbonos de la cadena alquílica;  $\delta = 68.47$  ppm para el  $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$ ,  $\delta = 114.82$  ppm y  $\delta = 115.92$  ppm para los carbonos aromáticos *orto* a los O;  $\delta = 124.48$  ppm y  $\delta = 124.87$  ppm carbono aromático *orto* a los N;  $\delta = 158.09$  ppm y  $\delta = 161.39$  ppm carbonos aromáticos unidos a los átomos de oxígeno.

La diferencia en el desplazamiento indica ambientes químicos distintos, lo cual concuerda con la asimetría de la estructura propuesta para el producto obtenido. Los carbonos *orto* a los sustituyentes se observaron en  $\delta = 115.97$  ppm,  $\delta = 124.15$  ppm, 125.22 ppm y  $\delta = 132.33$  ppm.

El compuesto **MPAz-01** fue utilizado para la síntesis de los intermediarios **BrAz-6** (molécula modelo) y **BrAz-6Br** (intermediario con sustituyente Br y grupo espaciador). Para ambas moléculas se empleó la misma ruta de síntesis, partiendo del precursor **MPAz-01** y un bromoalcano (1-bromohexano y 1,6-dibromohexano, respectivamente), logrando obtener los compuestos deseados en un 72% y 55%, respectivamente. Ambos compuestos fueron obtenidos en forma de cristales color naranja.

En la figura 4.3 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del intermediario **BrAz-6Br**, en el cual se aprecian las señales de la cadena alifática a campos altos, observándose dos señales correspondientes a los protones metilénicos intermedios de la cadena alquílica. La ausencia de la señal ancha del protón del grupo hidroxilo, así como la presencia de una señal a 4.1 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno  $\alpha$  al O confirman el acoplamiento de la cadena alquílica al grupo azobenceno. Las señales de los aromáticos son las mismas que en el precursor **MPAz-01**, observándose sólo un ligero desplazamiento en la señal de los protones aromáticos *orto* al O, la cual ahora aparece a  $\delta = 7.0$  ppm, debido al cambio en el ambiente químico que sufren por la presencia de la cadena alifática, lo cual corrobora la sustitución del hidrógeno del OH por la cadena alquílica (esquema 3.1).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del intermediario **BrAz-6** (molécula modelo) y del **BrAz-6Br** (intermediario con sustituyente Br y grupo espaciador) son iguales en la región de los aromáticos, presentando variaciones en la región alifática debido a que en lugar del Br terminal se tiene en la molécula un  $\text{CH}_3$ . Los desplazamientos en esta región varían muy poco, principalmente por la presencia de la señal del grupo  $\text{CH}_3$ , la cual se observó como un triplete a 0.9 ppm. Las demás señales concuerdan con las del espectro mostrado en la figura 4.3.



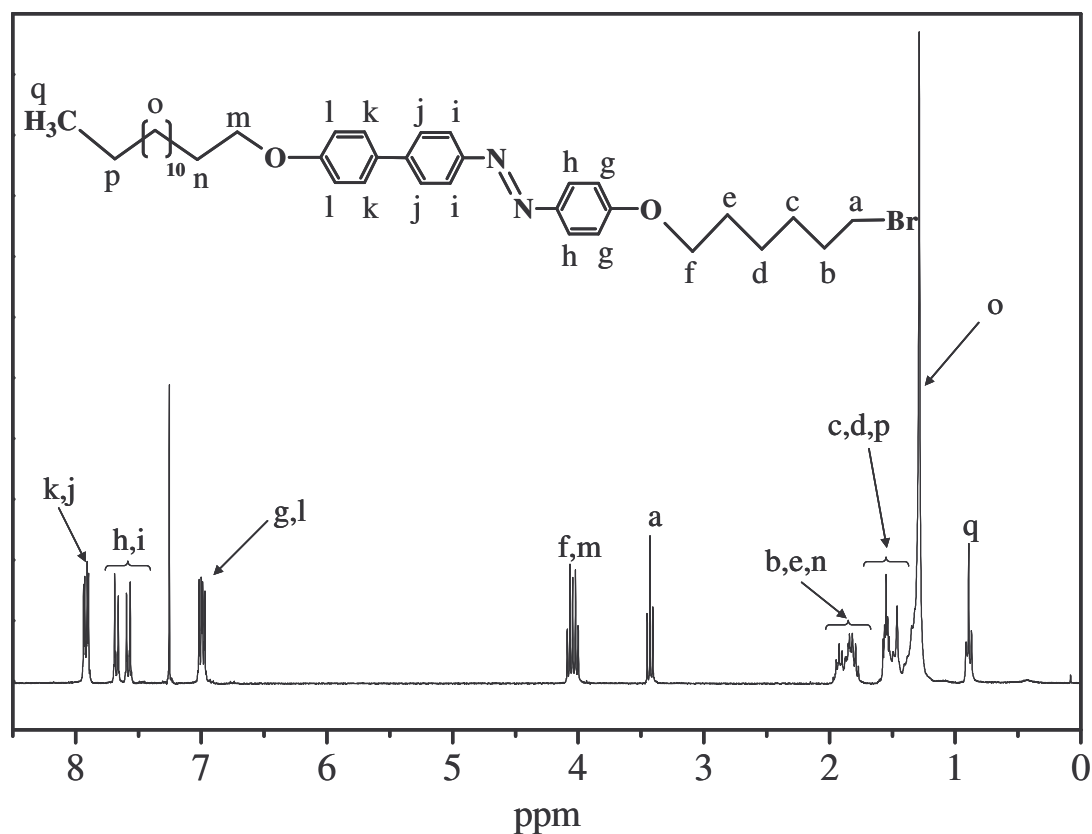
**Figura 4.3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del intermediario **BrAz-6Br**.

El compuesto bromado **BrAz-6Br** fue sintetizado con la finalidad de utilizarlo como intermediario en la síntesis de nuevos azocompuestos que tuvieran una mayor conjugación en su estructura química. Estudios hechos en copolímeros modificados con compuestos bi-azobenceno, como los de Buffeteau y col.<sup>83</sup> y Cojocariu y col.<sup>84</sup> han mostrado que existe un movimiento cooperativo en el grupo sustituyente bi-azo que induce mayor birrefringencia que en aquellos que sólo tienen un grupo azobenceno en su estructura, lo que los ha hecho de gran interés para aplicaciones en almacenamiento óptico; sin embargo, hasta ahora no existen reportes en la literatura sobre el incremento de la conjugación molecular mediante la formación de grupos *p*-fenílenos, en los cuales se hayan estudiado sus propiedades de anisotropía fotoinducida. Con base en la experiencia del grupo de investigación a cargo del presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de nuevos compuestos mediante una reacción de

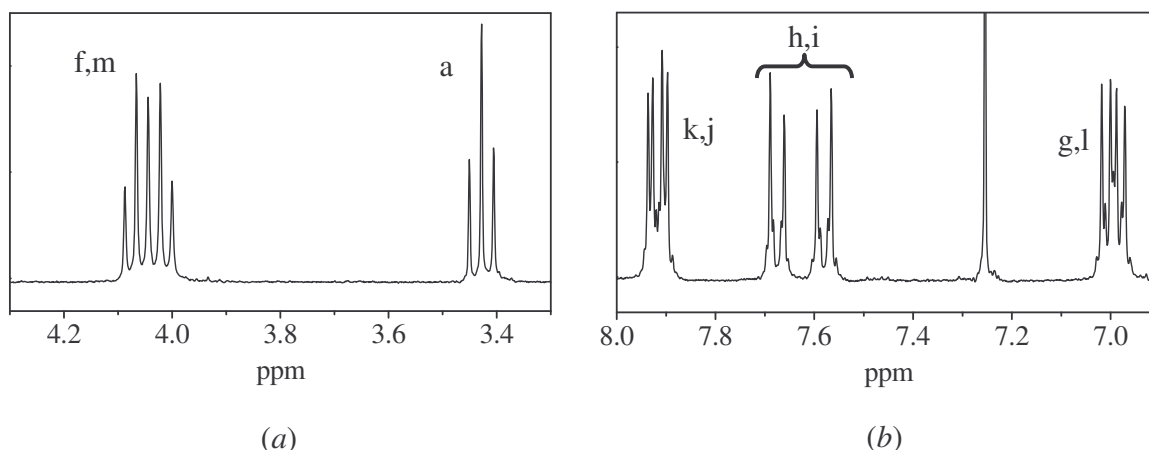


acoplamiento de Suzuki, haciendo reaccionar el **BrAz-6Br** con un arilborónico, de lo cual hay muy pocos reportes hasta ahora.<sup>85</sup>

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (ver figura 4.4) del compuesto **14BFAz-6Br** (mesógeno biarilo) muestra una nueva señal correspondiente a los protones del metilo de la cadena alquílica del grupo acoplado, además muestra cambios en la región aromática que indican que se llevó a cabo el acoplamiento del nuevo grupo arilo. Las señales de los protones metilénicos  $\alpha$  a los sustituyentes Br y O concuerdan con los del precursor, con la variación de que a  $\delta = 4.04$  ppm se observa un multiplete (figura 4.5 a) que corresponde al traslape de dos triplete de los protones de los metilenos  $\alpha$  a los O que integran para 4H.



**Figura 4.4.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del mesógeno **14BFAz-6Br**.



**Figura 4.5.** Regiones ampliadas del espectro del mesógeno **14BFAz-6Br**, (a) protones metilénicos  $\alpha$  a sustituyentes y (b) protones aromáticos.

En cuanto a los protones aromáticos (ver figura 4.5 b), se observa una señal de un sistema más complejo para los protones aromáticos *orto* a los O a  $\delta = 7.0$  ppm debido a la diferencia en los ambientes químicos de cada uno de los grupos aromáticos de la molécula. Las señales de los protones *orto* a los N del grupo azo sufren un ligero desplazamiento, apareciendo ahora en  $\delta = 7.58$  y  $\delta = 7.67$  ppm, manteniendo aún un patrón muy similar al sistema AA'XX' del intermediario. Por último, a  $\delta = 7.92$  ppm se observa un multiplete correspondiente a los 4 protones centrales del grupo bifenileno; tanto esta señal como la de los protones *orto* a los O son resultado de un traslape de señales de pares de protones con ambiente químico similar.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  presentó las señales de 6 carbonos cuaternarios bien definidas en  $\delta = 132.77$  ppm,  $\delta = 142.9$  ppm,  $\delta = 147.36$  ppm,  $\delta = 151.7$  ppm,  $\delta = 159.36$  ppm y  $\delta = 161.6$  ppm, además de 6 señales en  $\delta = 114.87$  ppm,  $\delta = 115.12$  ppm,  $\delta = 123.1$  ppm,  $\delta = 124.7$  ppm,  $\delta = 127.15$  ppm y  $\delta = 128.19$  ppm, que concuerdan con los pares de carbonos *orto* a los carbonos cuaternarios. En el caso de los carbonos alifáticos se observaron 8 señales claras de carbonos diferentes y una señal compleja en los siguientes desplazamientos:  $\delta = 14.01$  ppm,  $\delta = 22.66$  ppm,  $\delta = 25.34$  ppm,  $\delta = 26.10$  ppm,  $\delta = 27.98$  ppm,  $\delta = 29.03$ – $29.76$  ppm,  $\delta = 31.93$  ppm,  $\delta = 32.76$  ppm,  $\delta = 33.42$  ppm. La asignación de estas

señales es compleja debido a la asimetría de sus ambientes electrónicos, sin embargo, podemos afirmar a partir de los espectros de RMN de esta molécula que sí hubo acoplamiento entre el **BrAz-6Br** y el ácido 4'-tetradeciloxifenil borónico (esquema 3.1), por lo que es posible decir que se obtuvo el mesógeno **14BFaz-6Br**, el cual no ha sido reportado anteriormente en la literatura.

### *Caracterización por RMN de los monómeros modificados*

Los intermediarios mencionados anteriormente fueron modificados por dos rutas distintas con el fin de obtener monómeros acrílicos modificados con diferentes grupos de tipo azobenceno. Las señales de los espectros de cada uno de los monómeros sintetizados variaron dependiendo del grupo terminal de la molécula (3.2.3 de parte experimental). A manera de ejemplo, en las figuras 4.6 y 4.7 se muestran dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de monómeros obtenidos por cada una de las rutas de síntesis empleadas.

En el caso de los monómeros obtenidos a partir de los compuestos con grupo terminal bromo (anexo I) se muestra como ejemplo en la figura 4.6 el **MBr-6** correspondiente al monómero con sustituyente Br y grupo espaciador. En este espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ya no se observa la señal a 3.43 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno  $\alpha$  al Br, en su lugar aparece la señal de los protones del grupo metileno  $\alpha$  al grupo éster (O-CO), además se observan ligeros cambios en el resto de los protones alifáticos, específicamente dos quintupletes entre 1.66 y 1.9 ppm que corresponden a los protones  $\beta$  al O unido al anillo y al O del grupo éster. Estas señales corroboran el acoplamiento del grupo acrilato al azobenceno. Además, se observan tres nuevas señales correspondientes a los protones de los grupos metileno y metino entre 5.7 y 6.5 ppm comprobando con esto la presencia del grupo acrilato en la estructura de la molécula.

En cuanto a las señales de los protones aromáticos estos no se ven afectados por lo alejados que se encuentran del nuevo grupo acrilato acoplado a la cadena.

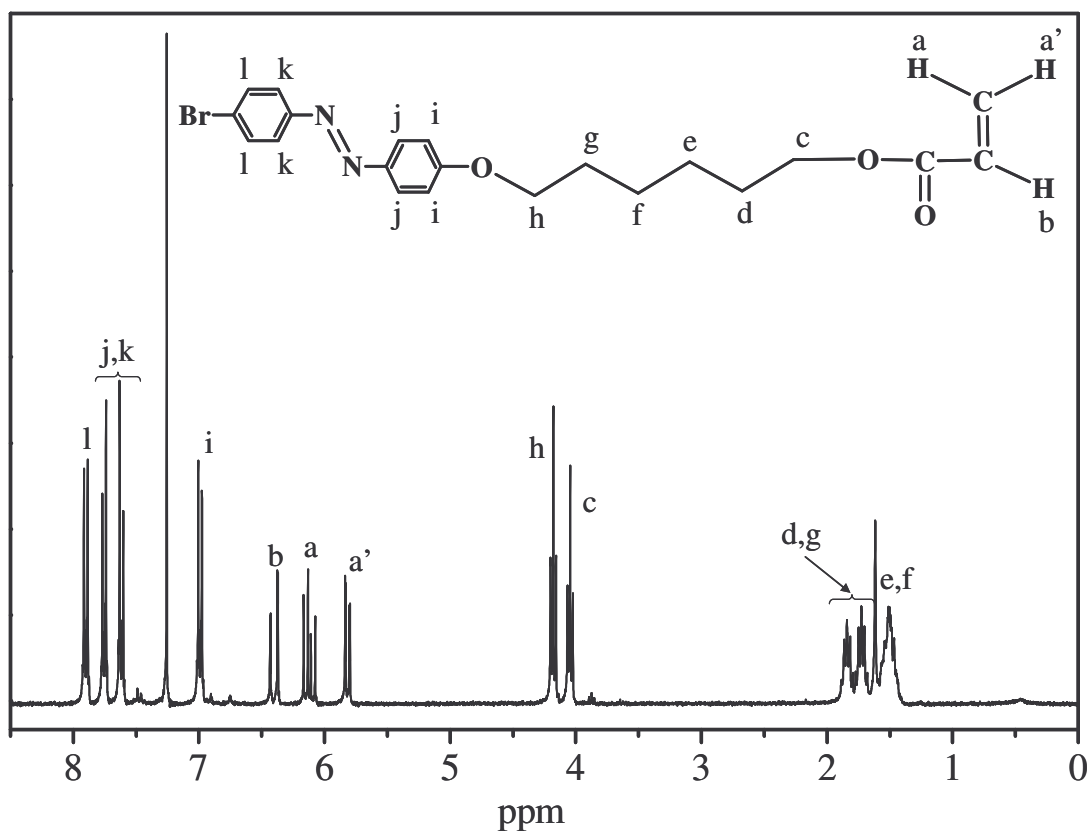
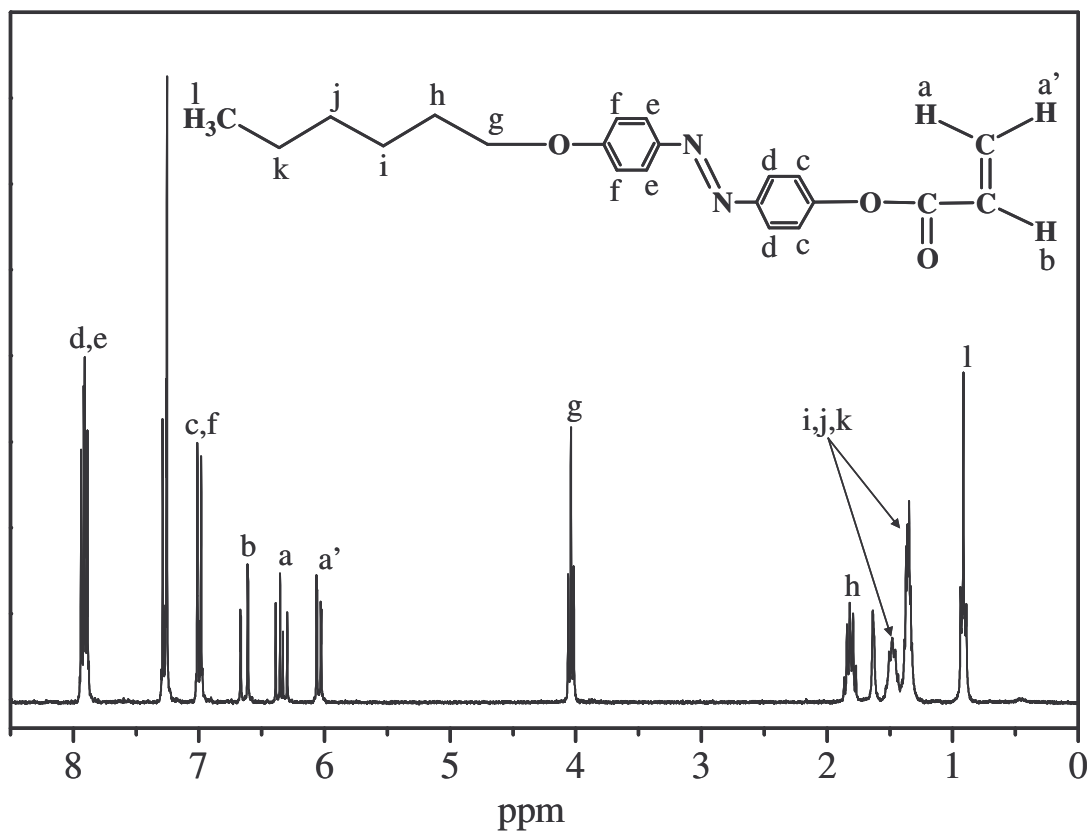


Figura 4.6. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del monómero **MBr-6**.

En cuanto a los monómeros obtenidos a partir de los intermediarios con terminal hidroxilo, en la figura 4.7 se muestra como ejemplo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del monómero **MOC6-0** correspondiente al monómero con sustituyente hexiloxi y sin grupo espaciador. En estos monómeros se observaron cambios en los protones aromáticos, observándose una nueva señal traslapada con la señal del solvente, la cual corresponde a los protones *orto* al O. En estos monómeros también aparecen las señales del grupo acrilato, pero con diferente desplazamiento, debido al ambiente químico que afecta al grupo acrilato que en estos casos esta unido y afectado directamente por el grupo azobenceno, lo que desprotege más a los protones del grupo acrilato y este efecto desplaza las señales a campos más bajos. Estos cambios en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  confirman la sustitución del grupo acrilato.



**Figura 4.7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del monómero **MOC6-0**.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (no mostrados) de todos los monómeros confirmaron la sustitución del grupo acrílico, ya que en ellos aparece la señal del carbono cuaternario del grupo carbonilo entre 160 y 170 ppm, además de observarse dos nuevas señales entre 125 y 135 ppm correspondientes a los carbonos  $\text{CH}=\text{CH}_2$  del grupo acrilato.

#### *Caracterización de la pureza por E. A. de los intermediarios y monómeros obtenidos*

Los intermediarios y monómeros sintetizados en el presente trabajo fueron caracterizados por análisis elemental para comprobar su pureza. Con estos resultados se logró ver que los productos fueron obtenidos con una buena pureza al comparar los resultados obtenidos con los teóricos. En algunos casos se observaron diferencias entre los valores experimentales y los

teóricos debido a la presencia de agua en los compuestos, atrapada posiblemente por los grupos polares que éstos presentan. En la tabla 4.1 se presentan los resultados de esta caracterización.

Algunas de las moléculas estudiadas ya habían sido reportadas previamente, como es el caso de los azobencenos con sustituyente Br, los cuales fueron sintetizados y estudiados por Galewski en 1995,<sup>86</sup> describiendo únicamente sus propiedades de cristal líquido. Es importante mencionar que no se encontraron reportes en la literatura sobre la caracterización completa de los azobencenos antes mencionados.

### *Caracterización de los polímeros*

Los monómeros sintetizados fueron polimerizados vía radicales libres, usando AIBN como iniciador. De estos monómeros sólo el **M14BF-6** no polimerizó por el método de polimerización por radicales libres, posiblemente por su baja solubilidad. A diferencia de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H obtenidos para los monómeros y sus intermediarios que exhibieron señales bien definidas, los espectros obtenidos para los polímeros presentaron señales anchas, lo que es común en sistemas macromoleculares.

**Tabla 4.1.** Resultados de Análisis Elemental de los mesógenos y monómeros tipo azobenceno.

Producto	Valores teóricos			Valores experimentales		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
<b>MPAz-01</b>	52.01	3.27	10.11	51.82	3.99	10.36
<b>MPAz-02*</b>	70.33	7.54	9.11	69.96	7.41	9.00
<b>BrAz-6</b>	59.84	5.86	7.75	59.33	6.05	7.64
<b>BrAz-6Br*</b>	49.12	4.58	6.36	48.25	4.78	6.27
<b>14BFAz-6Br</b>	70.24	8.22	4.31	70.15	8.38	4.18
<b>MOC6-0</b>	71.57	6.86	7.95	71.49	7.01	7.88
<b>MBr-6*</b>	58.48	5.37	6.49	57.74	5.40	6.44
<b>M14BF-6*</b>	75.77	8.84	4.31	75.82	9.16	4.47

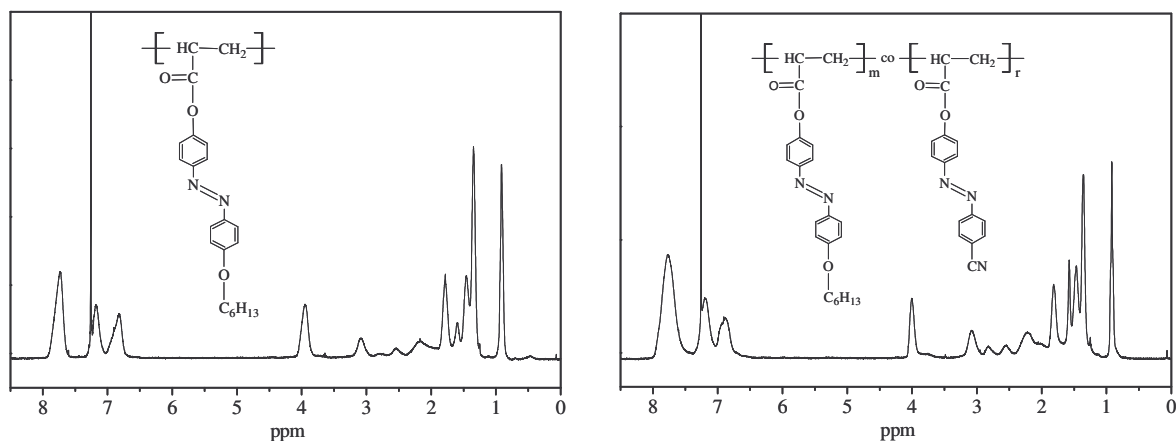
### \*Contienen media molécula de H<sub>2</sub>O

Además de los homopolímeros obtenidos, se sintetizó un copolímero a partir del **MOC6-0** y de un monómero con sustituyente CN y sin grupo espaciador, sintetizado en un trabajo previo,<sup>74,80</sup> con el fin de comparar las propiedades ópticas y de cristal líquido entre el homopolímero y el copolímero. En seguida se discuten los resultados de la caracterización por RMN de <sup>1</sup>H de estos polímeros.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H del polímero **POC6-0** y del espectro del copolímero **CPC6-CN**, los cuales presentan en su estructura la unidad monomérica del grupo hexiloxiazobenceno (**-OC6-0-**), se muestran en la figura 4.8 (*izq*) y (*der*), respectivamente. En ambos se observa una señal ancha a  $\delta = 0.82-1.01$  ppm correspondiente al grupo **CH<sub>3</sub>**, además de una señal a  $\delta=3.85-4.08$  ppm la cual se debe a los protones del **-CH<sub>2</sub>O-** del grupo hexiloxi. La señal compleja a  $\delta= 1.23-1.67$  ppm en el **POC6-0** se asignó a los protones de los metilenos centrales del grupo hexiloxi, así como a los de la cadena principal. La señal a  $\delta = 1.67-1.88$  ppm a los protones del grupo **-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-**. Un grupo de señales pequeñas y anchas en  $\delta = 1.88-3.18$  ppm también se atribuyeron a la cadena polimérica (**-CH-CH<sub>2</sub>-**); éstas varían dependiendo de la tacticidad del polímero, la cual no fue determinada.

Debido a que estos polímeros no presentan en su estructura un grupo espaciador que desacople al grupo azobenceno de la cadena polimérica, los protones de la cadena a campos altos y los de los anillos aromáticos del grupo azobenceno a campos bajos, se ven afectados por el ambiente químico que genera la cercanía entre ambos grupos. Esto propicia un patrón complejo de múltiples señales a campos altos y señales anchas a campos bajos, lo cual es característico de los azopolímeros sin grupo espaciador, ya que también fue observado para el polímero con sustituyente CN y sin grupo espaciador (ver Anexo II) estudiado previamente<sup>80</sup>.

Por último, a campos bajos se observan las señales de los protones aromáticos, las cuales presentan los siguientes desplazamientos:  $\delta = 6.72-7.02$  ppm (protones *o* al O-CH<sub>2</sub>),  $\delta=7.02-7.32$  ppm (protones *o* al O-CO) y  $\delta = 7.59-7.93$  ppm (protones *o* al N=N).



**Figura 4.8.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de los polímeros (*izq*) **POC6-0** y (*der*) **CPC6-CN**.

Las señales del **CPC6-CN** varían muy poco con respecto al **POC6-0**, la principal diferencia está en las señales correspondientes a los protones del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) y del grupo metileno ( $\text{CH}_2$ )  $\alpha$  al átomo de oxígeno enlazado a la cadena alquílica, que sólo pertenecen al grupo sustituyente hexiloxi, por lo que su integración cambia. En base a estas diferencias y con la ayuda de la integración de las señales se estimó la relación entre unidades monoméricas de los diferentes co-monómeros de la siguiente manera. Las señales de los protones aromáticos correspondientes a 8 protones de cada co-monómero integran para aproximadamente 16 protones (ver Anexo II) y la señal a 4 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno  $\alpha$  al O de la cadena alifática correspondiente al co-monómero del azobenceno con sustituyente hexiloxi integra para 2 protones, lo que indica una relación aproximada de 1:1 entre los co-monómeros.

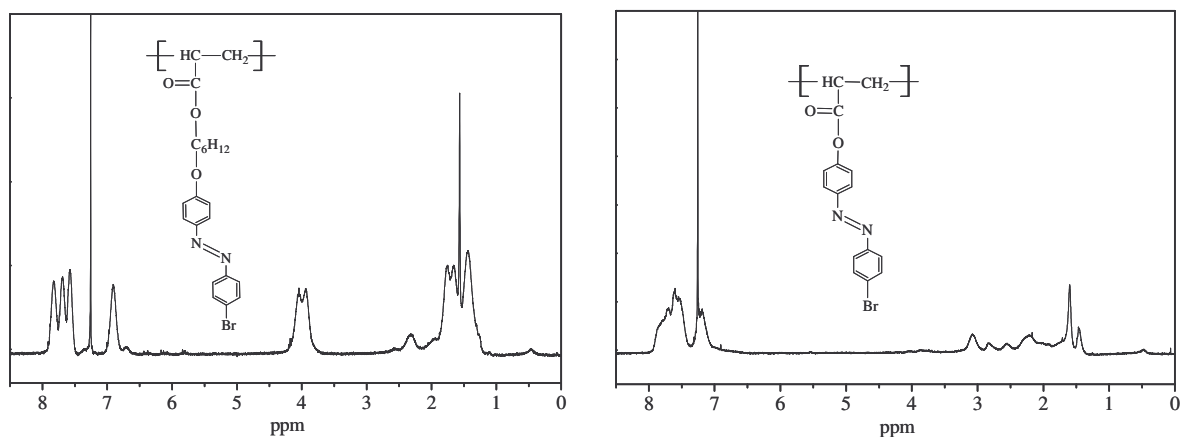
La caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  no permite afirmar que se logró obtener el copolímero deseado aún cuando pudieran coincidir el patrón de señales del espectro con lo esperado, sin embargo la caracterización por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), la cual se presentará más adelante, mostró una distribución de tamaños unimodal, lo que demuestra que no se tiene una mezcla de homopolímeros ya que debido al grupo sustituyente que tiene cada



uno en su estructura los hace que presenten diferencias en su solubilidad, por lo que de haber una mezcla de homopolímeros éstos presentarían una distribución de tamaños bimodal.

El **PBr-6** (figura 4.9 *izq*), que posee un grupo espaciador en su estructura, presenta un conjunto de señales complejas (multiplete) en  $\delta = 1.31-1.89$  ppm, el cual corresponde a los protones centrales en el espaciador, así como a los de la cadena principal. Además, las señales de los protones de la cadena principal, a diferencia de los polímeros anteriores, aparecen a  $\delta=1.89-2.69$  ppm como dos señales anchas pequeñas, debido a que disminuye la influencia del grupo azobenceno por la presencia del grupo espaciador. A  $\delta=3.69-4.2$  ppm aparece una sola señal ancha correspondiente a los protones de los  $\text{CH}_2$   $\alpha$  a los O. Pero en el caso de los protones aromáticos, se observa una señal compleja a  $\delta = 7.5-7.93$  ppm, la cual se debe a los protones vecinos al grupo azo y al Br. La señal de los protones *orto* al O presentan el desplazamiento similar al de los dos polímeros anteriores.

Para el **PBr-0** (figura 4.9 *der*), los desplazamientos que se observan en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  son: a  $\delta=1.32-3.22$  ppm un patrón complejo de señales características de los azopolímeros sin grupo espaciador, las cuales corresponden a los protones de la cadena principal, además, a  $\delta = 7-8$  ppm aparecen dos señales de los protones aromáticos, las cuales son anchas y complejas debido al ambiente electrónico que se ocasiona con la unión directa del azobenceno, sobre el grupo acrilato.



**Figura 4.9.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de los polímeros (*izq*) **PBr-6** y (*der*) **PBr-0**.

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo fue la síntesis de nuevos polímeros tipo azobenceno, por lo que es importante hacer notar que, aunque algunos de los azobencenos ya han sido estudiados anteriormente, los polímeros que contienen estos grupos nunca antes han sido reportados.

## 4.2. Caracterización fisicoquímica

Dentro de la caracterización fisicoquímica de los polímeros, fueron determinados los pesos moleculares en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ), así como su índice de polidispersidad, por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). Además, la estabilidad térmica de los polímeros fue determinada por el análisis termogravimétrico (TGA); esto, con el fin de conocer sus temperaturas de degradación así como una posible relación de éstas con los grupos sustituyentes en los azobencenos. A continuación se hace la presentación y discusión de los resultados obtenidos de esta caracterización.

### *Determinación de pesos moleculares e índice de polidispersidad de los azopolímeros*

Los resultados de GPC (Tabla 4.2) mostraron que los pesos moleculares obtenidos fueron bajos; esto se explica por la alta concentración de iniciador (10%) utilizada en la polimerización. En la literatura existen reportes<sup>45,87</sup> de la síntesis de azopolímeros utilizando concentraciones de AIBN similares a las empleadas en este trabajo, obteniendo resultados comparables a los aquí reportados, además hay trabajos recientes donde se utilizan cantidades menores de AIBN (1 y 5%)<sup>50,88,89</sup> obteniendo pesos moleculares ligeramente superiores, sin embargo manteniéndose en un intervalo de bajos pesos moleculares (aprox. 4 000 gr/mol). Los bajos pesos moleculares obtenidos permitieron realizar la caracterización deseada para estos azopolímeros.

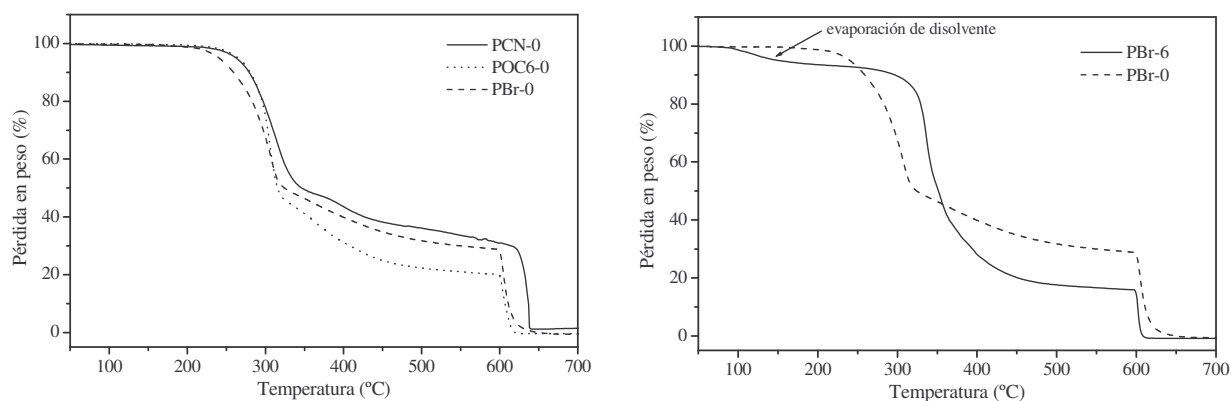
**Tabla 4.2.** Pesos moleculares, índice de polidispersidad y temperatura de degradación inicial de los polímeros sintetizados.

Polímero	$M_n$ (gr/mol)	$M_w$ (gr/mol)	Índice de Polidispersidad	$Td_i$ (°C)
PBr-0	1594	2722	1.707	160
POC6-0	3098	3928	1.268	200
PBr-6	3791	4917	1.297	250
CPC6-CN	3212	4117	1.282	170

### Determinación de la estabilidad térmica de los azopolímeros

En cuanto a la caracterización por TGA, los polímeros mostraron temperaturas de degradación inicial cercanas a los 200°C, observándose un efecto significativo del grupo sustituyente y del grupo espaciador sobre esta temperatura.

Comparando el comportamiento de la estabilidad térmica de los homopolímeros sin grupo espaciador, incluyendo el azopolímero con sustituyente CN y sin grupo espaciador, estudiado en un trabajo previo,<sup>80</sup> fue evidente que el Br como sustituyente afecta la estabilidad térmica del polímero, disminuyendo significativamente su temperatura de degradación inicial. Existen reportes acerca de la inestabilidad térmica que se presentan en polímeros que contienen Br en su estructura, lo cual está relacionado con la baja energía del enlace C-Br (66 kcal/mol)<sup>90</sup> que es muy inferior a la del C-C (84 kcal/mol) y cuyo mecanismo de disociación en polímeros ya ha sido estudiado.<sup>91,92</sup> En la figura 4.10 (*izq*) se muestran los termogramas de los polímeros sin grupo espaciador, incluyendo el del polímero sintetizado a partir del monómero modificado con el azobenceno con sustituyente CN estudiado en un trabajo previo.<sup>80</sup>



**Figura 4.10.** Termogramas de TGA de los polímeros (*izq*) sin espaciador y (*der*) con sustituyente Br.

Por otra parte, se observó (figura 4.10 *der*) que el grupo espaciador entre la cadena polimérica y el azobenceno con sustituyente Br mejora sustancialmente la estabilidad del material, inclusive por encima de los valores obtenidos para los otros polímeros sin grupo espaciador. Los resultados de las temperaturas de inicio de degradación se muestran en la tabla 4.2.

### 4.3. Caracterización de las propiedades termotrópicas de los azopolímeros acrílicos

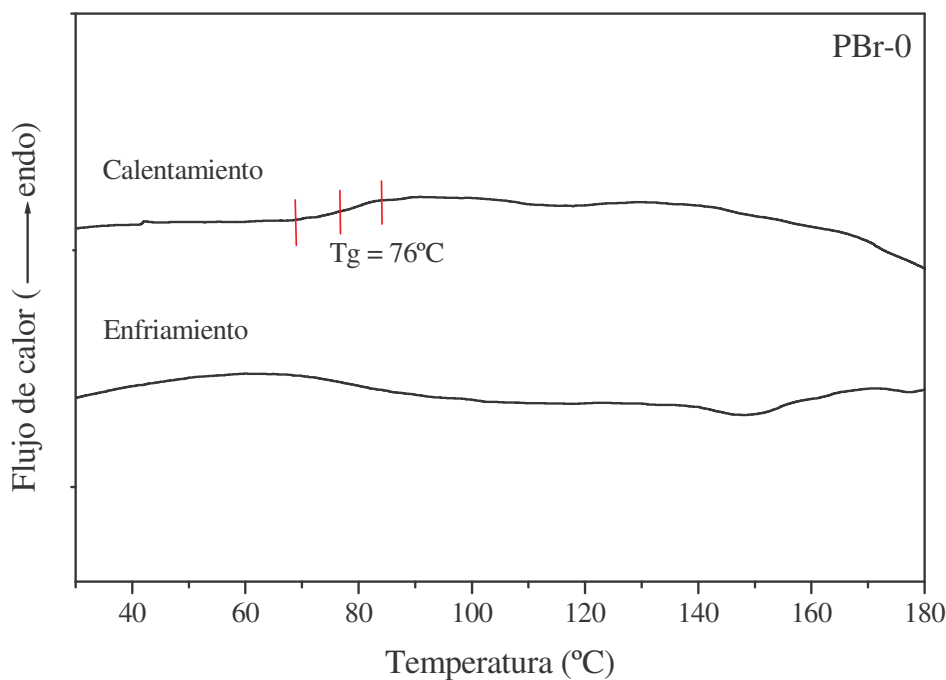
Como se mencionó anteriormente, dentro del objetivo de este trabajo está la caracterización de las propiedades de cristal líquido de los polímeros. A continuación se hará el análisis de los resultados de la caracterización termotrópica de los polímeros obtenidos, llevada a cabo por las técnicas de microscopía óptica de luz polarizada (POM), calorimetría de barrido diferencial (DSC) y difracción de rayos X (XRD). En algunos casos también se hará una breve descripción de la caracterización termotrópica de sus intermediarios. Los termogramas de DSC obtenidos para los polímeros son característicos para sistemas macromoleculares, y sólo en algunos casos fue posible determinar la T<sub>g</sub> de los mismos. Las texturas fueron comparadas con otras reportadas en la literatura<sup>93</sup> para su identificación.

#### *Caracterización termotrópica de los polímeros con sustituyente Br*

El polímero **PBr-0**, al igual que sus intermediarios **MPAz-01** y **MBr-0**, no presentó propiedades de cristal líquido. Lo anterior se deduce del termograma de DSC (ver figura 4.11), el cual no muestra endotermas de fusión o de cualquier otra transición termotrópica.

A pesar de la poca claridad del termograma obtenido, la T<sub>g</sub> del polímero fue estimada en 76°C. El estudio hecho por POM mostró que el polímero no fluye a temperaturas inferiores a su degradación (T<sub>d</sub> = 160°C), y que a temperaturas por arriba de la T<sub>d</sub> fluye muy poco.

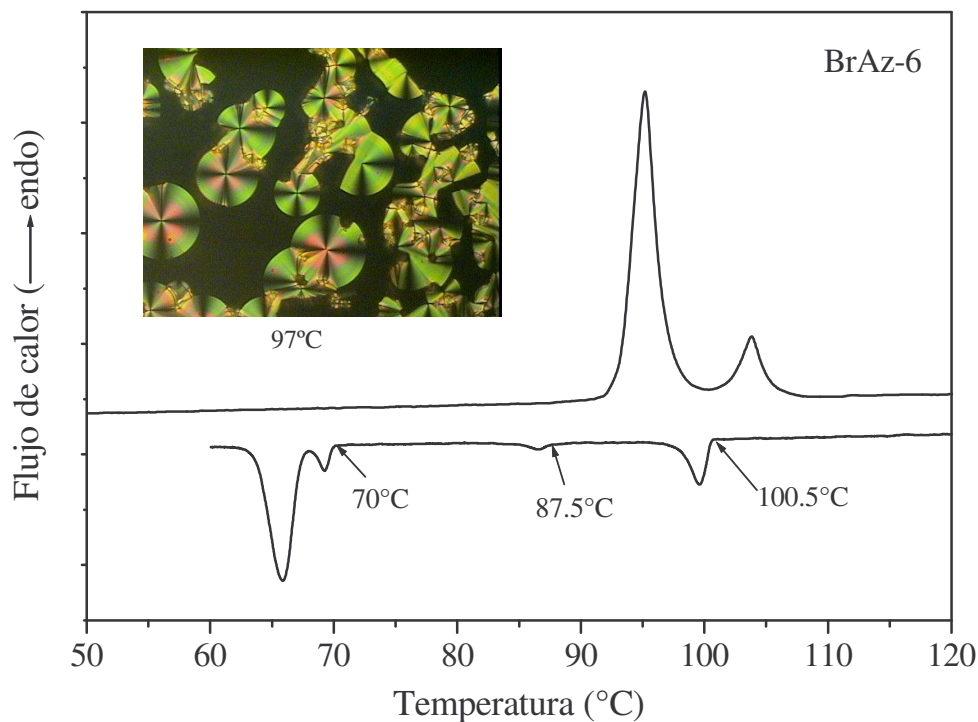
Por otro lado, los intermediarios (**BrAz-6Br** y **MBr-6**) usados para obtener el polímero **PBr-6** tampoco presentaron propiedades de cristal líquido; sin embargo, la molécula modelo **BrAz-6** (figura 4.12) y el mismo **PBr-6** (figura 4.14), presentaron varias transiciones en su caracterización por DSC, lo que da indicios de un comportamiento mesomórfico.



**Figura 4.11.** Termograma de DSC del **PBr-0**. Ciclo de calentamiento–enfriamiento a 10°C/min.

El termograma del **BrAz-6** (figura 4.12) muestra que durante el calentamiento el material presentó dos transiciones con diferente magnitud las cuales se observaron a 93°C y 101.5°C, siendo la primera la de mayor magnitud y fue asociada a la fusión del material. Durante el enfriamiento se observaron cuatro transiciones con diferente magnitud a 100.5°C, 87.5°C, 70°C y 67.4°C; siendo esta última la que corresponde a la cristalización. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Galewski.<sup>86</sup> Estas temperaturas fueron usadas como referencia para el estudio del material por POM, en el cual fueron observadas diferentes texturas (figuras 4.12 y 4.13).

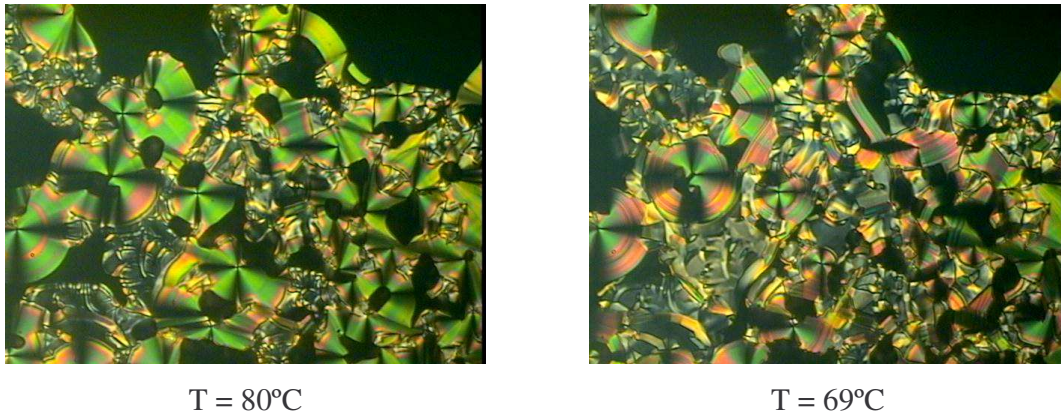
Los estudios por POM corroboraron lo observado por DSC, presentando la fusión a 93°C y la cristalización a 67.4°C, lo que indica una histéresis entre estas transiciones cercana a los 30°C. La transición observada durante el enfriamiento a 100.5°C corresponde con la observada durante el calentamiento a 101.5°C (ver figura 4.12).



**Figura 4.12.** Termograma de DSC del **BrAz-6** e imagen de POM de la textura observada a 97°C. Ciclo de calentamiento- enfriamiento a 5°C/min.

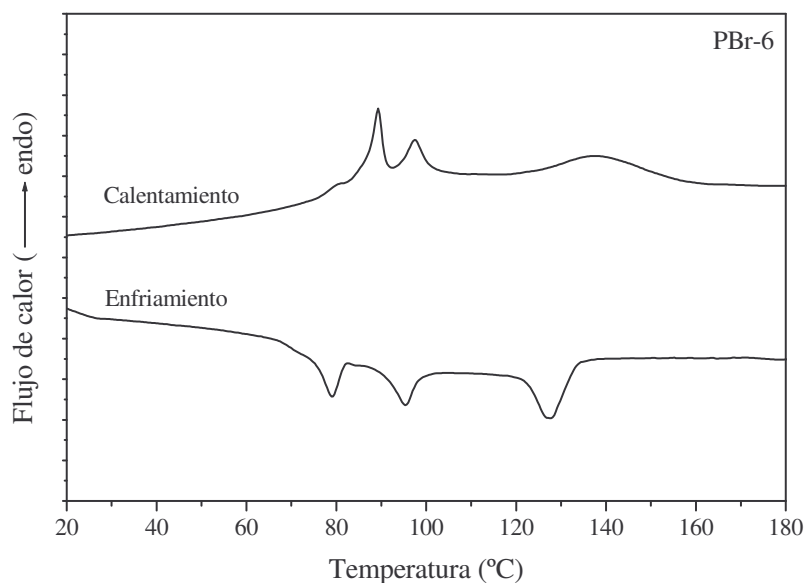
Las otras dos transiciones que aparecen durante el enfriamiento no se observaron durante el calentamiento, lo que muestra que estas transiciones son de tipo monotrópico.

Durante el enfriamiento a partir del estado isotrópico se observó (transición a 100.5°C) una textura tipo cónico focal (ver micrografía insertada en la figura 4.12) que es típica de fases esmécticas. Al continuar enfriando (transición 87.5°C) se observó una textura tipo abanico cónico focal (figura 4.13 *izq*), no observada por Galewski,<sup>86</sup> la cual en la siguiente transición (70°C) mostró la formación de estrías (figura 4.13 *der*), indicando un orden molecular mayor en la mesofase. Esta última textura no alcanza a formarse completamente debido a que el material comienza a cristalizar.



**Figura 4.13.** Texturas observadas por POM del **BrAz-6** a 80°C (*izq*) y 69°C (*der*).

Como se mencionó anteriormente, el polímero **PBr-6** fue caracterizado por DSC y POM y los resultados obtenidos mostraron que este polímero sí presentó propiedades de cristal líquido, aún cuando sus intermediarios no. El termograma obtenido por DSC mediante un programa de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min (ver figura 4.14) mostró varias transiciones, tanto en el calentamiento (82°C 100°C y 118-160°C) como durante el enfriamiento (134.5°C, 100°C y 82°C), una de las cuales es muy ancha (118-160°C). Esta transición se ve mejor definida en el enfriamiento (134.5°C) y corresponde a una transición líquido-líquido.

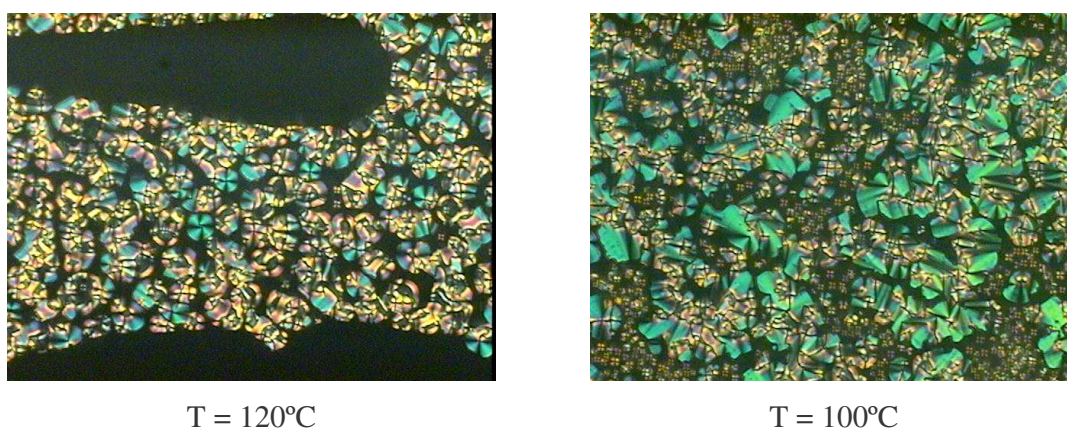


**Figura 4.14.** Termograma de DSC del **PBr-6**. Ciclo de calentamiento- enfriamiento a 10°C/min.



Mediante el estudio por POM fueron observadas las texturas formadas en cada una de las transiciones encontradas por DSC (ver figura 4.15). Por POM pudo confirmarse que la temperatura de isotropización ocurre a 160°C. Al enfriar a 140°C apareció una primera textura, lo cual difiere un poco de lo observado por DSC. La diferencia en las temperaturas de las transiciones encontradas entre una y otra técnica pudieran estar relacionadas con el hecho de que durante las observaciones por POM se considera el inicio de la fase al momento en que aparecen los primeros puntos de difracción, lo cual puede no ser detectado por DSC debido a las bajas entalpías que pueden presentar los cristales líquidos poliméricos.<sup>16</sup> Un cambio claro en textura entre las otras transiciones térmicas no pudo apreciarse durante el estudio por POM, por lo que las mesofases observadas por DSC entre 100°C y 82°C no pudieron ser identificadas por esta técnica. Sin embargo, se aprecia que la textura observada es de tipo cónico focal y que ésta se congela al final del enfriamiento, sin observarse propiamente la cristalización del polímero.

Para corroborar la presencia de mesofases se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X del polímero **PBr-6** (ver figura 4.16). Los difractogramas confirmaron la formación de mesofases con diferente grado de orden al interior de las capas en función de la temperatura, lo cual se aprecia en la forma del pico a ángulos altos ( $2\theta = 15 - 30^\circ$ ). Un resultado inesperado es la aparente ausencia de picos a ángulos bajos en todos los difractogramas de este polímero, que son los que indican la formación de capas lamelares; es decir, de fases esmécticas. Hasta este momento no se ha encontrado en la literatura un resultado similar.

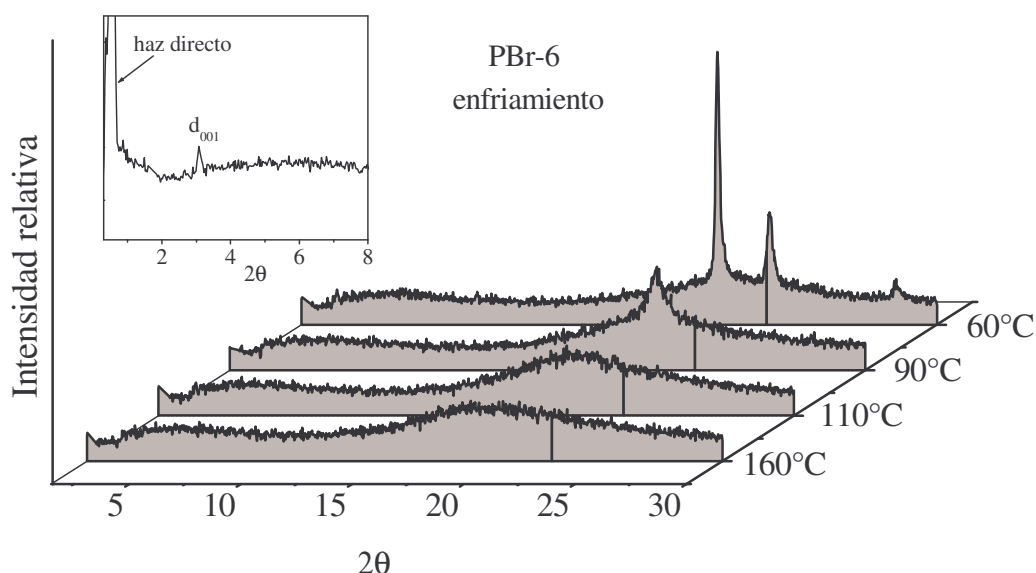


**Figura 4.15.** Texturas observadas por POM para el **PBr-6** a 120°C (*izq*) y 100°C (*der*).

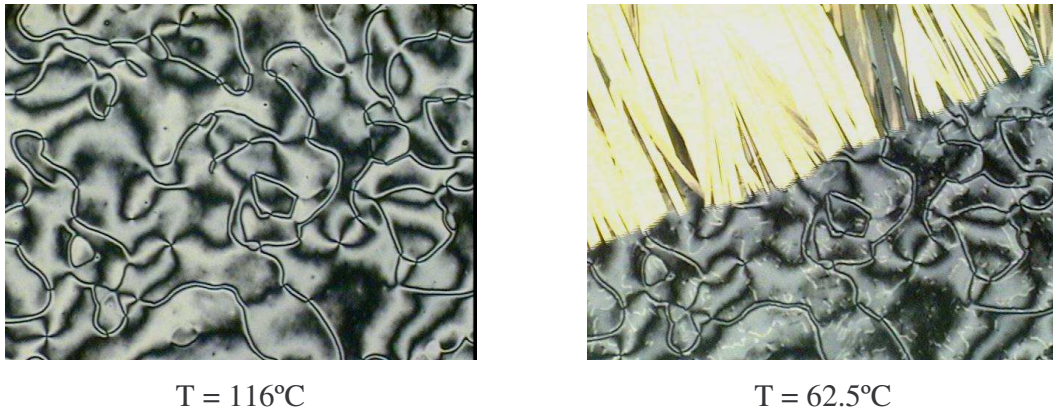
Dar una explicación de la ausencia de la señal a ángulos bajos requiere de una mayor experimentación en rayos X. No obstante, un análisis detallado de los difractogramas (ver figura 4.16 insertada) da indicios de una señal correspondiente a un orden lamelar ( $d_{001}$ ). Esta pequeña señal a ángulos bajos asociada con la señal a ángulos altos permite atribuirle al polímero **PBr-6** un arreglo esméctico con diferente grado de orden en función de la temperatura. Un arreglo esméctico similar se encontró en la molécula **BrAz-6** (molécula modelo), la cual fue descrita anteriormente.

#### *Caracterización termotrópica del polímero POC6-0*

El compuesto **MPAz-02**, que corresponde al precursor del polímero **POC6-0**, no presentó propiedades de cristal líquido, sin embargo el monómero (**MOC6-0**) del cual se obtuvo este polímero sí presentó dos transiciones (observadas por POM), una de las cuales corresponde a la cristalización del compuesto y la otra a una fase líquido cristalina. Al calentar este monómero se observa que funde a  $118^{\circ}\text{C}$ , presentándose una fase líquido cristalina nemática, cuya textura fue de tipo *schlieren* con dos y cuatro líneas de extinción, como se aprecia en la figura 4.17 (izq) y su cristalización fue observada a  $62.5^{\circ}\text{C}$  (ver figura 4.17 der).

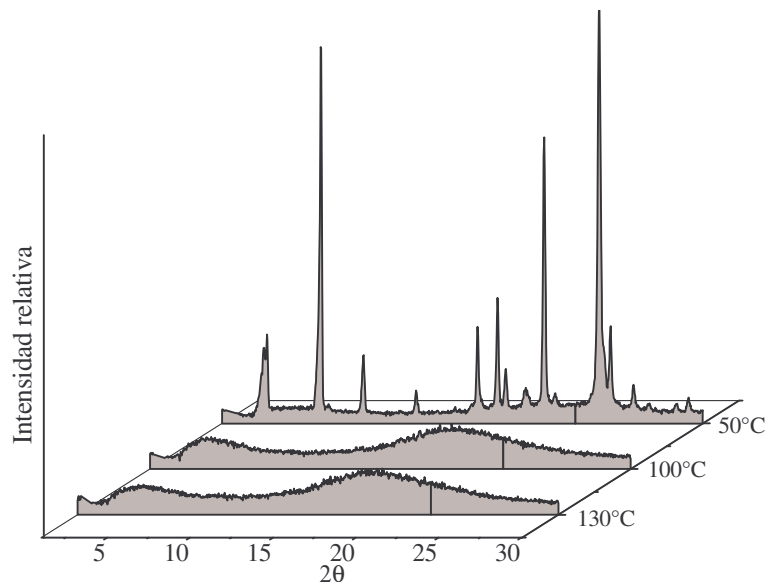


**Figura 4.16.** Difractogramas de rayos X durante el enfriamiento a diferentes temperaturas del polímero **PBr-6**.



**Figura 4.17.** Texturas del **MOC6-0** observadas por POM a (izq) 116°C y (der) 62.5°C.

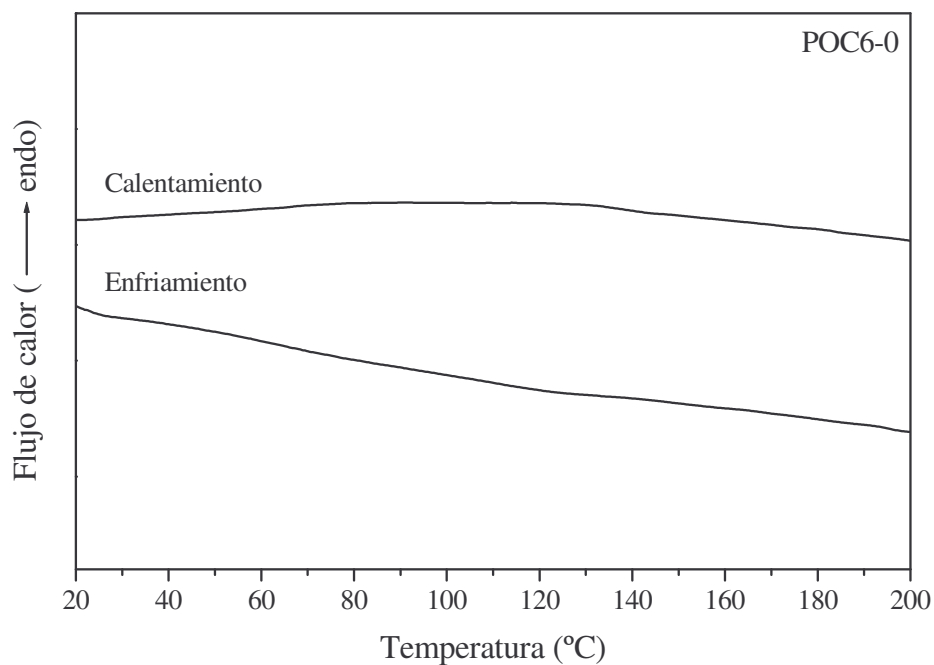
Esta textura de *schlieren* desaparece a 125°C, que corresponde a la temperatura de isotropización. La ausencia de picos o señales definidas a ángulos bajos y altos en los difractogramas de XRD que muestren indicios de orden lamelar o al interior de las capas (figura 4.18) corroboraron la presencia de una fase de tipo nemático. La última transición observada tanto por POM y confirmada por XRD fue la cristalización del material, ya que en el difractograma se observan picos a ángulos bajos y altos indicativo de un alto grado de orden.



**Figura 4.18.** Difractogramas de XRD durante el enfriamiento a diferentes temperaturas del **MOC6-0**.

Es importante mencionar que el **MOC6-0** es afectado por la luz polarizada, ya que ésta inducía una reorientación de la fase en dirección al observador, lo que provocaba la visión de un campo oscuro (textura homeotrópica) en el microscopio. La cristalización para este material fue observada a 62.5°C.

En cuanto al polímero **POC6-0**, el análisis del comportamiento térmico registrado por DSC no ayudó en la determinación de transiciones del material, ya que en el termograma (ver figura 4.19) no se pudieron observar transiciones claras, incluida la T<sub>g</sub> del material. El programa al cual se corrió la muestra fue en ciclos de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 200°C. No obstante lo anterior, el estudio por microscopía óptica mostró una textura característica de cristal líquido (figura 4.20), la cual fue registrada a una temperatura (195°C) cercana al inicio de la degradación (T<sub>d<sub>i</sub></sub> = 200°C). Al calentar por arriba de la T<sub>d<sub>i</sub></sub>, el material se hizo isotrópico presentando a la vez degradación.

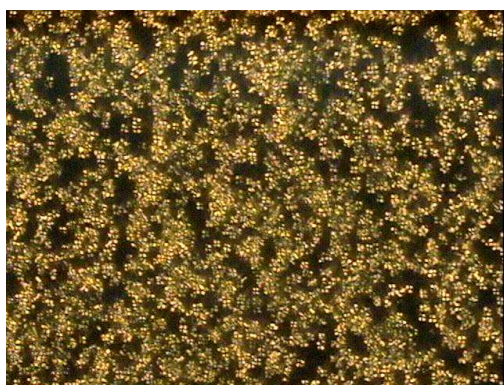


**Figura 4.19.** Termograma de DSC de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min. del **POC6-0**.

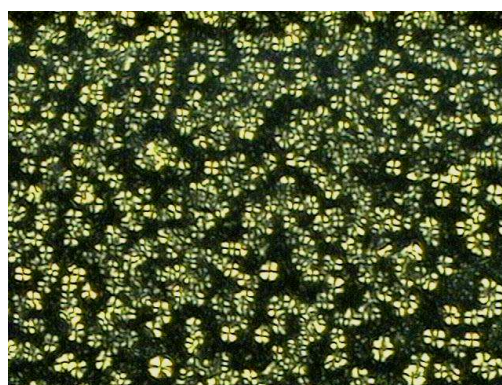
En los estudios hechos por POM para este polímero se observó que la fase líquido cristalina fue de aspecto muy viscoso, por lo que tardó mucho en formarse y cuando el material se enfrió no se observó el proceso de cristalización, únicamente se vio el congelamiento de la fase. Es probable que este comportamiento haya sido el responsable de que por DSC no se haya registrado ninguna transición térmica.

En la figura 4.20 se muestran las imágenes de POM a 160°C y a temperatura ambiente con diferente magnificación. En estas se observan campos claros (birrefringencia) y oscuros; en los primeros se distingue la cruz de malta que indica que hay orden molecular, mientras que el campo oscuro puede corresponder a un estado homeotrópico, que indica que el eje principal de las moléculas se encuentra en dirección del observador.

Las señales a ángulos bajos en los difractogramas de rayos X, mostrados en la figura 4.21, comprobaron la presencia de una mesofase de tipo esméctico. Además se observó que la señal  $d_{002}$  a ángulos bajos se incrementa conforme baja la temperatura, lo que indica mayor correlación en posición entre las lamelas. Por otro lado, en estos difractogramas se observa un ligero cambio en la forma del pico a ángulos altos, haciéndose éste un poco más fino a bajas temperaturas, lo que significa un perfeccionamiento en el orden al interior de las capas.



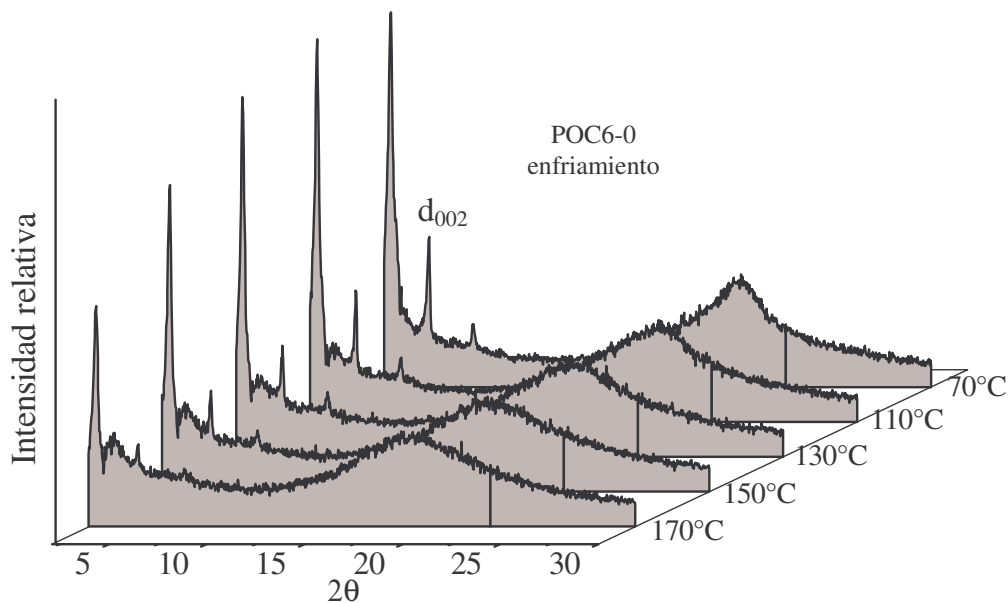
T = 160°C, 20x



T<sub>amb</sub>, 50x

**Figura 4.20.** Texturas del POC6-0 observadas por POM a 160°C 20x (izq) y T<sub>amb</sub> (der).



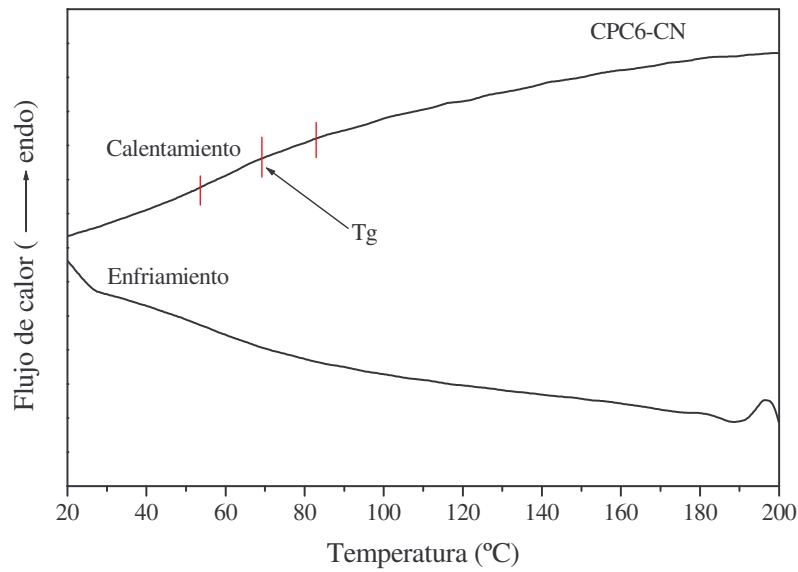


**Figura 4.21.** Difractogramas de XRD del enfriamiento del polímero **POC6-0**.

#### *Caracterización del copolímero CPC6-CN*

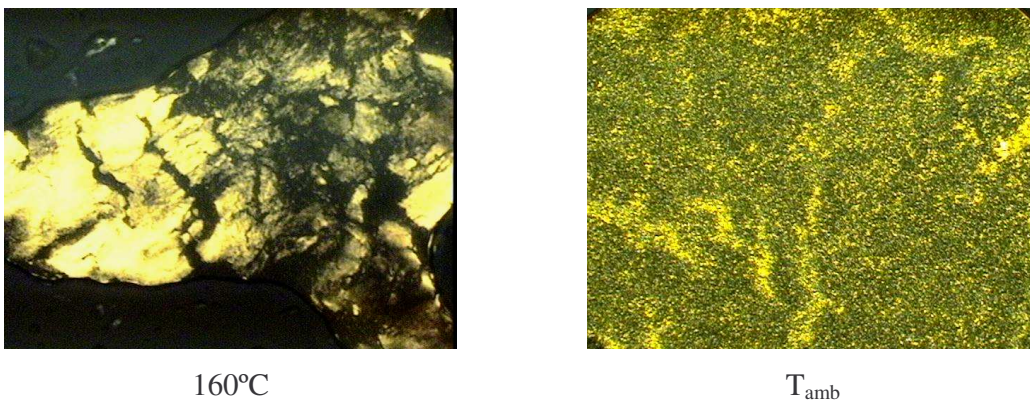
Los comonómeros utilizados en la síntesis del **CPC6-CN** fueron el **MOC6-0**, el cual ya fue analizado anteriormente, y un monómero con sustituyente CN y sin grupo espaciador, estudiado previamente<sup>80</sup> y el cual no presentó propiedades de cristal líquido, ni éste ni su mesógeno precursor. El copolímero no mostró transiciones en su caracterización por DSC (ver figura 4.22). La Tg no es muy clara, sin embargo, fue estimada en 70°C.

El análisis por POM tampoco mostró indicios de un comportamiento líquido-cristalino del material. El copolímero fue calentado por encima de sus Td<sub>i</sub>, sin lograr que se volviera isotrópico; únicamente se observó un cambio en su coloración de un tono naranja a un café oscuro, indicando la degradación del material. Las imágenes obtenidas por POM (ver figura 4.23) mostraron la poca fluidez del material a 160°C, así como la formación de cierto tipo de agregados no definidos a T<sub>amb</sub>.

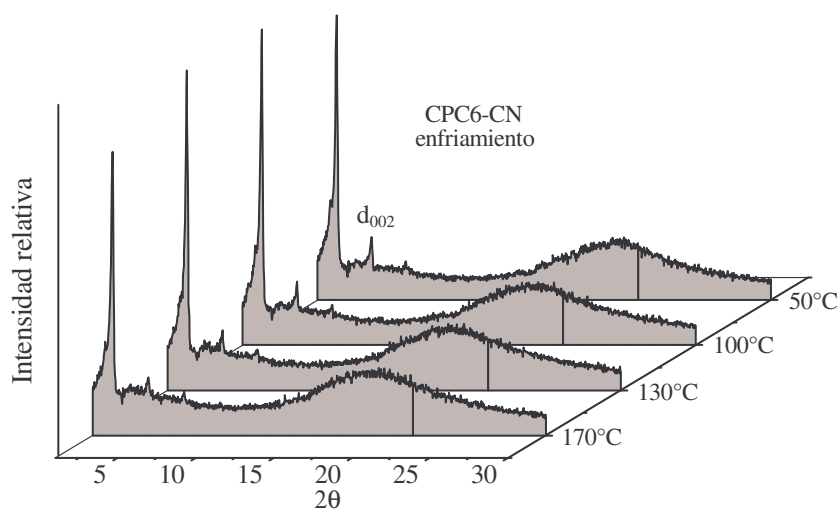


**Figura 4.22.** Termograma de DSC de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min. del **CPC6-CN**.

Por otro lado, los difractogramas de XRD del copolímero (figura 4.24) si mostraron la presencia de orden de tipo cristal líquido. Durante los análisis de rayos X no se alcanzó el estado isotrópico en la muestra, por lo que siempre apareció una señal a ángulos bajos indicativo de estructuras lamelares en el copolímero, no obstante, durante el enfriamiento se pudo apreciar el crecimiento de la señal  $d_{002}$  a ángulos bajos indicando mayor correlación entre las lamelas, sin observarse cambios en el orden al interior de las capas. Estos resultados indican la formación de una fase esméctica, aún cuando no fue posible observarla por POM.



**Figura 4.23.** Texturas del **CPC6-CN** observadas por POM a 160°C (*izq*) y  $T_{amb}$  (*der*).



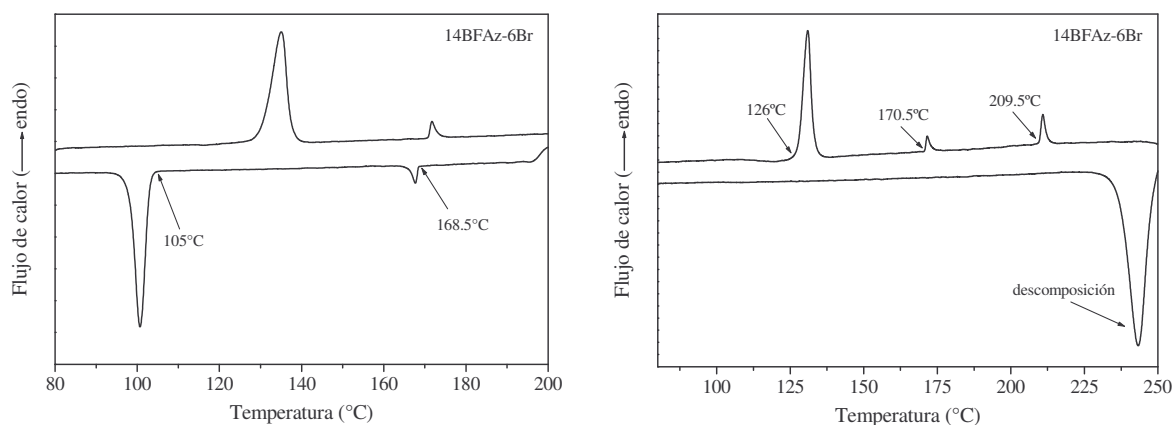
**Figura 4.24.** Difractogramas de XRD del enfriamiento a diferentes temperaturas del **CPC6-CN**.

Además, si comparamos los resultados de XRD de este copolímero con el homopolímero **POC6-0**, podemos observar una cierta similitud entre ambos resultados, lo que muestra que posiblemente la fase líquido cristalina observada en el copolímero pueda ser inducida por las unidades del azo **OC6-0**, ya que el azo **CN** no presentó propiedades de cristal líquido, promoviendo un movimiento cooperativo de las unidades del azo **CN** hacia la alineación del **POC6-0**, o posiblemente sólo las unidades del azo **OC6-0** sean las que se logran ordenar.

#### *Caracterización termotrópica de los nuevos azobencenos 14BFAz-6Br y M14BF-6*

Por último, aunque no fue posible hasta ahora obtener el polímero a partir del monómero **M14BF-6**, es importante mencionar la caracterización de las propiedades de cristal líquido de este último, así como las del mesógeno correspondiente **14BFAz-6Br**. Empezando por el mesógeno **14BFAz-6Br**, éste presentó tres transiciones durante el calentamiento (figura 4.25 *der*), la primera y de mayor magnitud, a 126°C y las restantes a 170.5°C y 209.5°C. Durante un primer enfriamiento (ver figura 4.25 *izq*), fue posible detectar dos transiciones a 168.5°C y 105°C. Un segundo enfriamiento, después de haber calentado hasta 250°C, no mostró transiciones debido probablemente a la descomposición de la muestra.

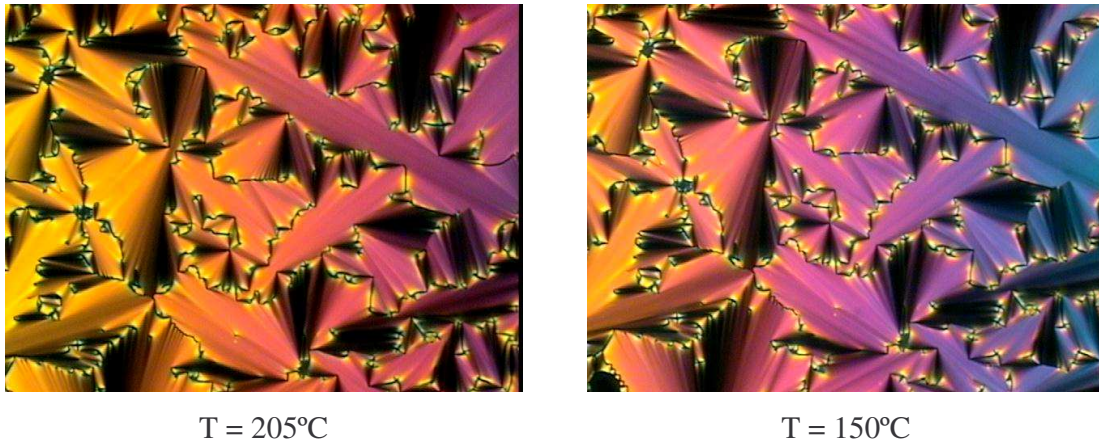




**Figura 4.25.** Termogramas de DSC del **14BFAz-6Br**, (*izq*) primer ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min. y (*der*) segundo ciclo a las mismas condiciones.

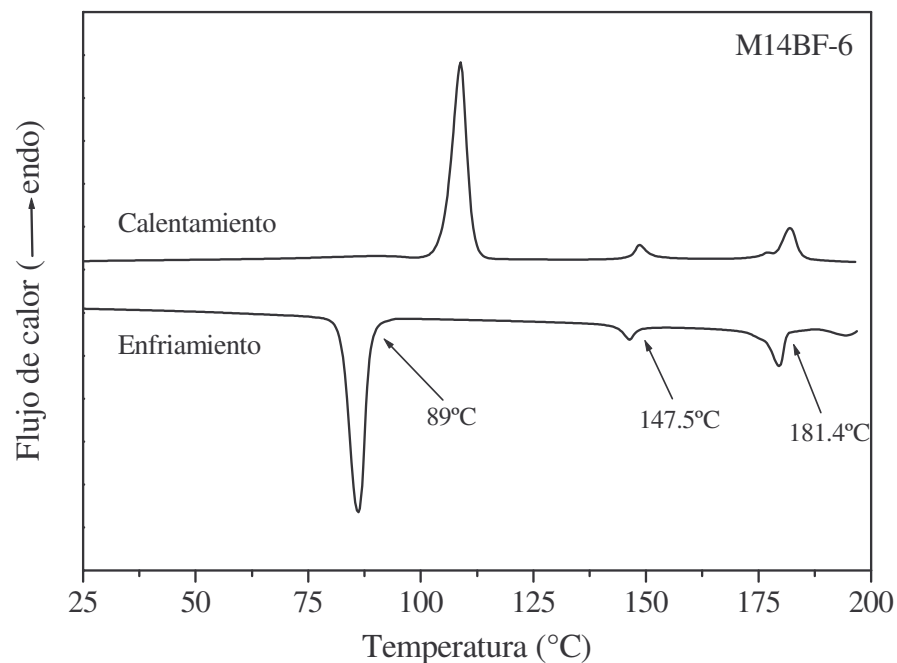
De estas transiciones observadas por DSC, las que aparecen durante el calentamiento a 126°C y durante el enfriamiento a 105°C fueron asociadas con la fusión y la cristalización del material, respectivamente. Esto fue confirmado durante la caracterización de las texturas por la técnica de POM, mediante la cual se pudo observar que a 212°C el material es totalmente isotrópico. En la figura 4.26 se muestran las texturas observadas para las transiciones de menor magnitud, las cuales corresponden a mesofases líquido-cristalinas. Ambas mesofases presentan una textura de tipo abanico cónico focal, con la diferencia, entre ellas, de un cambio de color. En el caso del monómero **M14BF-6**, el termograma de DSC presentado en la figura 4.27 muestra tres transiciones tanto en el calentamiento (103°C, 147°C y 178.7°C) como en el enfriamiento (181.4°C, 147.5°C y 89°C), correspondiendo las de mayor magnitud en el calentamiento y enfriamiento a la fusión (103°C) y cristalización (89°C), respectivamente.

Los resultados obtenidos por DSC sirvieron para el análisis de texturas realizado por POM, concordando lo observado por ambas técnicas. Las texturas observadas por POM (ver figura 4.28) son de tipo *schlieren* con 2 pares de bandas de crecimiento con un cambio en el tamaño de las bandas. Este tipo de textura es característico tanto de una fase nemática como de una fase SmC. Sin embargo, con estos resultados no es posible definir el tipo de fase al cual corresponden cada una de las texturas observadas.

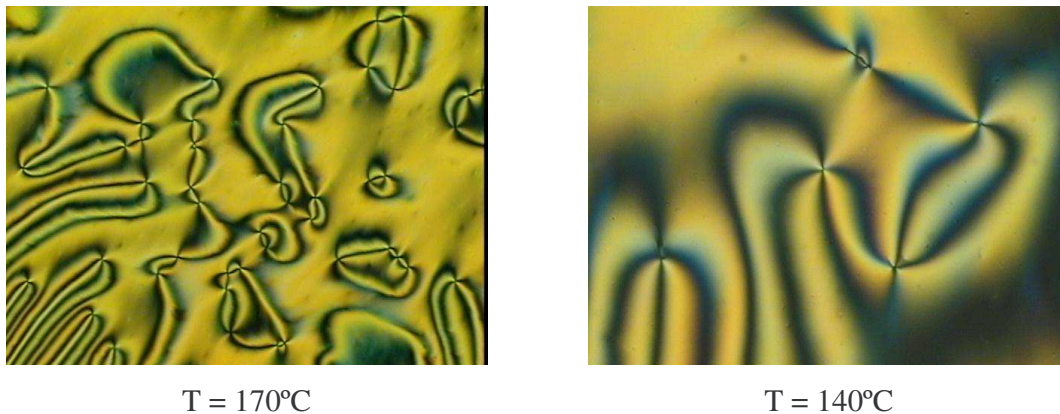


**Figura 4.26.** Texturas del **14BFaz-6Br** observadas por POM a 205°C (*izq*) y 150°C (*der*).

Durante los análisis por POM la muestra fue calentada en un primer ciclo hasta 187°C, observándose la transición al estado isotrópico del material, sin embargo, después de observarse el campo oscuro empezaron a aparecer puntos de difracción, transición que no aparece en el termograma de DSC.

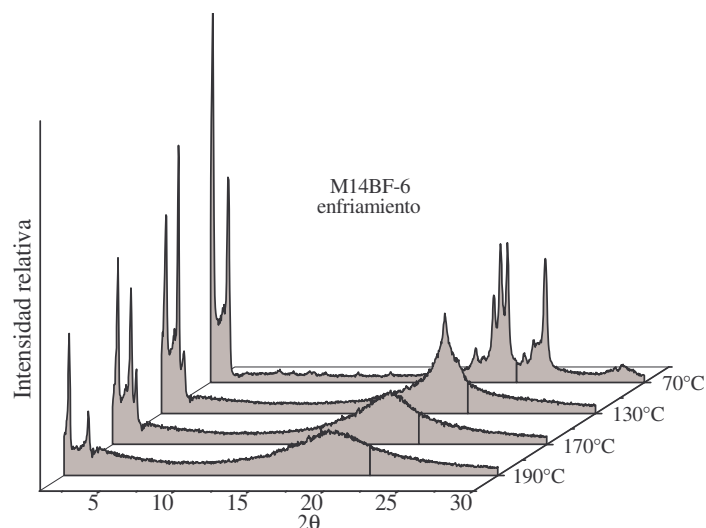


**Figura 4.27.** Termograma de DSC del **M14BF-6**. Ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.



**Figura 4.28.** Texturas del M14BF-6 observadas por POM a 170°C (*izq*) y 140°C (*der*).

Para una mejor interpretación de las observaciones hechas por DSC y por POM, se llevaron a cabo los análisis de XRD. En la figura 4.29 se observan las transiciones a las diferentes temperaturas observadas por DSC. De 170°C a 130°C se aprecian picos definidos a ángulos bajos en ambas temperaturas y a ángulos altos se observa un cambio en la forma de la señal observándose a 130°C un pico más definido; esto indica el cambio de una fase con orden lamelar y desordenada al interior de las capas (SmA o SmC) a otra fase que también presenta orden lamelar, pero la cual empieza a tener un cierto grado de orden al interior de las capas (tipo hexática). El difractograma a 70 °C muestra al material completamente cristalizado.



**Figura 4.29.** Difractogramas de XRD del enfriamiento a diferentes temperaturas del M14BF-6.

En general, las temperaturas de estas transiciones concuerdan con las observaciones efectuadas por DSC y POM. Sin embargo, se pudo observar por XRD que a 190°C aparecen un par de señales a ángulos bajos, aún cuando los resultados obtenidos por DSC mostraron que esta es la temperatura a la cual el material se vuelve isotrópico, por lo que estas señales pueden relacionarse con lo observado por POM a esa temperatura. Es posible que a 190°C el monómero polimerice térmicamente de forma parcial, de ahí que por POM y XRD se observen indicios de una evolución del material. Para una afirmación más contundente de este fenómeno es necesario un mayor estudio del monómero **M14BF-6**, como sería el estudio de la polimerización térmica del material.<sup>77</sup>

#### 4.4. Caracterización óptica de los azopolímeros sintetizados

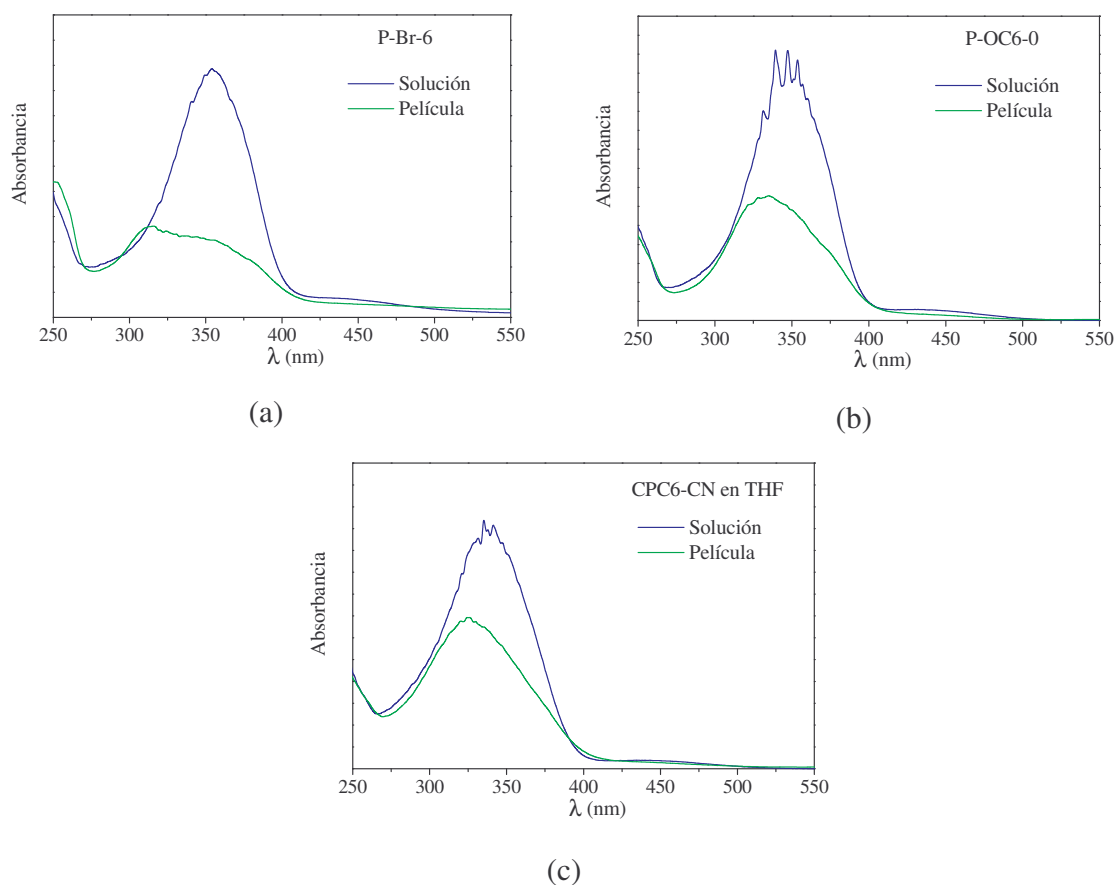
En esta sección se presentan los resultados del estudio de las propiedades ópticas inducidas, en películas de azopolímeros preparadas por recubrimiento por centrifugado (*spin coating*) y por evaporación (*casting*), mediante la irradiación de un haz láser polarizado circular o linealmente, según se mencione, a diferentes longitudes de onda.

##### *Caracterización por espectroscopia de UV-visible*

La primera etapa de esta caracterización consistió en la obtención de los espectros de absorción en el UV-visible de los azopolímeros, tanto en película como en solución, utilizando en este último caso cloroformo y THF grado espectroscópico.

Los polímeros estudiados fueron el **PBr-6**, el **POC6-0** y el **CPC6-CN**. La caracterización óptica del **PBr-0** no se llevó a cabo debido a que no presentó buena solubilidad en los dos disolventes empleados, por lo que se dejó para estudios posteriores.

Debido a la gran absorción del grupo azobenceno, las concentraciones de las soluciones fueron relativamente bajas. Las películas delgadas fueron preparadas por *spin coating* como se describió anteriormente. Los espectros de UV-visible (solución y película) de los polímeros **PBr-6**, **POC6-0** y **CPC6-CN** se muestran en la figura 4.30. El espectro del **POC6-0** en solución (figura 4.30 *b*) presentó un comportamiento irregular en la banda de absorción observada a 350 nm debido probablemente a la formación de agregados, comportamiento que ha sido reportado para algunos polímeros modificados con grupos azobencenos con sustituyente alquiloxi.<sup>59,61</sup> El copolímero **CPC6-CN** presenta un comportamiento similar, el cual puede estar relacionado con el co-monómero **OC6-0**, siendo al parecer éste el que tiende a formar agregados, no obstante, no se realizaron más pruebas que comprobaran este comportamiento. A continuación se hace una breve descripción de los espectros obtenidos para los azopolímeros estudiados.



**Figura 4.30.** Espectros de absorbanca de los polímeros (a) **PBr-6**, (b) **POC6-0** y (c) **CPC6-CN** obtenidos en solución y en película delgada.

En los espectros en solución se puede observar que todos los materiales presentaron una banda de absorción intensa con un máximo alrededor de 350 nm y otra de menor intensidad situada a 450 nm, las cuales se atribuyen a las transiciones de los grupos azobenceno  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ , respectivamente. Por la similitud de las señales se puede afirmar que éstas no se ven afectadas significativamente por el grupo sustituyente (Br,  $\text{OC}_6\text{H}_{13}$  y CN) ni por el grupo espaciador (cadena alquílica).

En cuanto a los espectros de las películas, éstos mostraron en apariencia menor intensidad en la absorción óptica en comparación con los obtenidos en solución. Sin embargo, en este caso no es posible hacer una comparación directa de la intensidad de las bandas de absorción en

película y solución debido a que los espectros mostrados no están normalizados a una concentración. Una baja intensidad de absorción en película se puede atribuir a la tendencia que presentan las unidades azobenceno a orientarse fuera del plano en las películas, y posiblemente a la formación de diferentes tipos de agregados, tal como ha sido descrito por diferentes autores.<sup>57,59,62,94</sup> Este tipo de comportamiento ya ha sido reportado anteriormente en estudios sobre azopolímeros con propiedades de cristal líquido y cuyo estado de agregación molecular estaba fuertemente influenciado por los grupos sustituyentes,<sup>94</sup> así como por el espesor de la película.<sup>57</sup> Como se demostró en la sección anterior, los polímeros estudiados en este trabajo presentan propiedades de cristal líquido por lo que se podría esperar que este fenómeno se presentara en películas de estos materiales.

Los resultados de absorción en el UV permitieron establecer las longitudes de onda para los rayos láser empleados para la caracterización de las propiedades ópticas fotoinducidas. Estas longitudes de onda fueron 413, 457 y 488 nm.

### *Evaluación de anisotropías lineales y circulares fotoinducidas*

Para la segunda etapa de la caracterización óptica, fueron medidas la birrefringencia lineal y circular, así como el dicroísmo de las películas preparadas por el método de *casting*.<sup>53</sup> La siguiente expresión fue empleada para el cálculo de la birrefringencia lineal ( $\Delta n$ ):

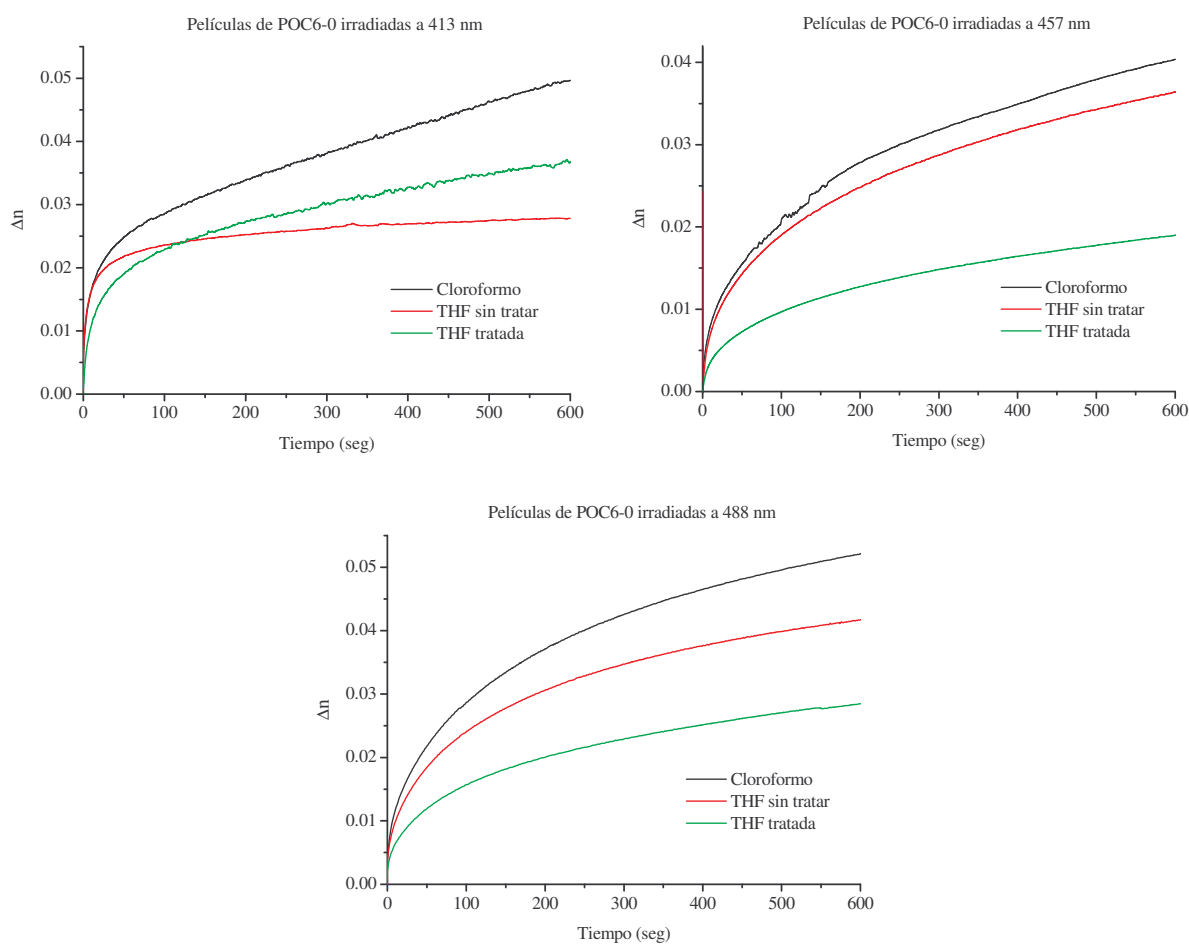
$$\Delta n = \frac{\lambda_1 \operatorname{sen}^{-1} \left( \frac{e}{e^2 \cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi} \right)}{2\pi d}$$

donde  $\lambda_1$  es la longitud de onda del haz de referencia (635 nm),  $e$  es la elipticidad de la luz transmitida,  $\varphi$  es el ángulo azimut de la elipse de polarización y  $d$  es el grosor de la película el cual se midió con un perfilómetro de contacto Federal Surfanalyzer.

Las películas fueron preparadas a partir de disoluciones en THF, sin embargo, en el caso de los polímeros **POC6-0** y **CPC6-CN**, se observaron agregados en la parte central de la placa donde tarda más en evaporarse el disolvente. Para tratar de eliminar estos agregados, para el **POC6-0** la película fue tratada térmicamente en un horno a 150 °C por 2 horas. Bajo este

tratamiento se observó una clara disminución de la opacidad, por lo que se procedió a realizar los experimentos de birrefringencia inducida.

Con el fin de obtener películas de mejor calidad se utilizó el cloroformo como medio disolvente. Las películas resultantes fueron de mayor transparencia y sin aparente formación de agregados, comparadas con las obtenidas a partir de disoluciones en THF. La evolución de la birrefringencia inducida ( $\Delta n$ ) con respecto al tiempo a diferentes longitudes de onda para las películas del **POC6-0** se muestra en la figura 4.31.



**Figura 4.31.** Evolución de la birrefringencia con respecto al tiempo de irradiación en las películas del **POC6-0** a diferentes longitudes de onda.



Comparando los resultados de birrefringencia inducida en las películas preparadas a partir de THF, es evidente que el tratamiento térmico afectó las propiedades de la película, ya que los valores observados de  $\Delta n$ , para longitudes de onda de 457 y 488 nm fueron menores comparados con los de la película sin tratar.

Freiberg y col.<sup>50</sup> reportaron que el tratamiento térmico en películas de azopolímeros líquido-cristalinos de cadena lateral produce cierto tipo de agregados, los cuales dependen de la temperatura a la cual se traten y el estado de orden que se alcance a la misma, que ocasionan dominios que limitan la movilidad de los grupos azobenceno. Por lo que el resultado de birrefringencia observado para las longitudes de onda de 457 y 488 nm puede deberse a que con el tratamiento los grupos azobenceno logran un mejor acomodo formando dominios ordenados que perturban la movilidad molecular y por consecuencia se obtiene una menor orientación molecular preferencial, es decir, una menor birrefringencia inducida.

No obstante, a una longitud de onda de 413 nm se presentó un fenómeno interesante, ya que aún cuando la respuesta de la película sin tratar a esta longitud de onda fue más rápida, la birrefringencia alcanzada resultó ser mayor en la película tratada que en aquella que no lo fue. El tratamiento térmico, como se mencionó anteriormente, produce la formación de agregados, que por lo observado responden de manera diferente a esta longitud de onda. Uchida y col.<sup>62</sup> reportaron diferencias en los coeficientes de absorción de los isómeros *E* y *Z* a diferentes longitudes de onda, lo que afecta el grado de anisotropía fotoinducida. Por lo que se puede pensar que el tratamiento térmico también afectó los coeficientes de absorción de la película,<sup>84</sup> debido al efecto que éste pudo tener sobre la concentración de los isómeros *trans* y *cis*. Sin embargo, en el presente trabajo se requiere de más estudios para poder argumentar que debido al cambio en la concentración de isómeros, ocasionado por el tratamiento térmico, y a la diferencia en los coeficientes de absorción de los isómeros a las longitudes de onda empleadas, se tuvo esta diferencia en los valores de birrefringencia obtenidos.

Es notorio que la respuesta más rápida ocurre con el láser de 413 nm, longitud de onda de mayor energía, si se compara con la de 457 y 488 nm, aún y cuando los valores máximos de birrefringencia se obtuvieron para la película sin tratar irradiada a 488 nm. Es importante

hacer notar que la película del polímero **POC6-0** preparada a partir de la disolución en cloroformo mostró valores mayores de birrefringencia para las tres longitudes de onda de irradiación (figura 4.31), comparados con los obtenidos de la película preparada a partir de THF.

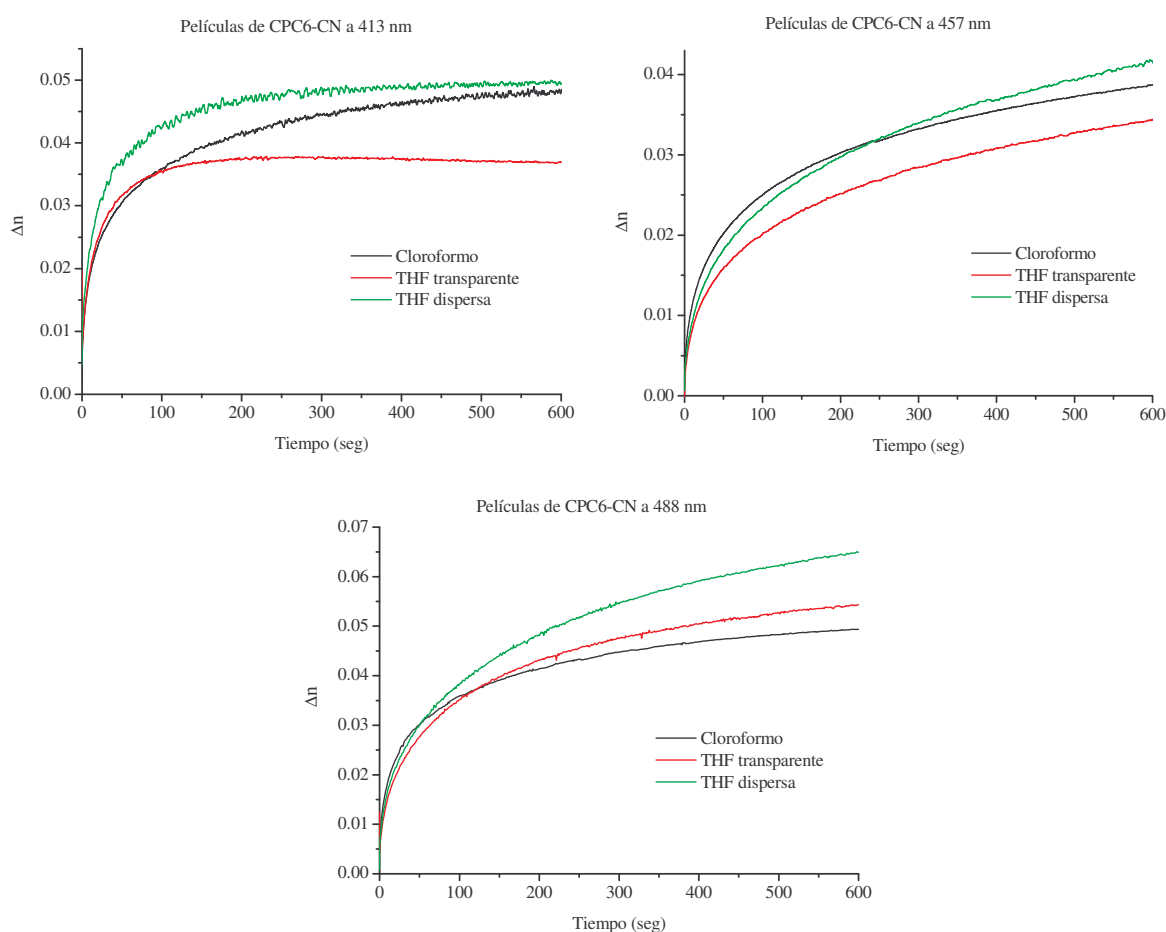
La diferencia en los valores de  $\Delta n$  se puede asociar a diferencias en el arreglo molecular en las películas, siendo éste menor en las películas transparentes. Aunque sin entrar en detalle del porqué se tienen diferencias en la calidad de las películas de un disolvente a otro, se puede mencionar que algunos factores que influyen en ésta son la velocidad de evaporación del disolvente y la afinidad disolvente-polímero. De acuerdo al trabajo reportado por Jung y col.<sup>95</sup> un disolvente con mayor punto de ebullición permitirá que quede disolvente residual en la película después del secado, lo que producirá mayor volumen libre entre las moléculas por lo que, como se argumentó anteriormente, un menor grado de empaquetamiento permite una mejor respuesta a la fotoinducción.

Sin embargo, se observó mayor anisotropía fotoinducida en las películas preparadas a partir de cloroformo, lo que sugiere que existen otros factores que afectan las características de las películas, como pudiera ser la afinidad entre el material y el disolvente. En la figura 4.31 también se puede observar que aun cuando el material mostró una respuesta más rápida a una  $\lambda$  de 413 nm, la mayor birrefringencia inducida se logra a 488 nm donde se alcanzó un valor aproximado de 0.053, observándose este mismo comportamiento en la película preparada a partir de THF sin tratamiento térmico. Los valores máximos de birrefringencia a las diferentes longitudes de onda para las películas del **POC6-0** se muestran en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Valores de birrefringencia máxima obtenida para las películas del **POC6-0** a las diferentes longitudes de onda.

Película	$\Delta n$ a diferentes $\lambda$ (nm)		
	413	457	488
POC6-0 (CHCl <sub>3</sub> )	0.0503	0.04099	0.05255
POC6-0 (THF trat)	0.03752	0.01929	0.02888
POC6-0 (THF sin trat)	0.02793	0.03671	0.04202

La película del copolímero **CPC6-CN** preparada a partir de THF no fue tratada térmicamente, debido a los resultados observados en el polímero **POC6-0**. En este caso fueron evaluadas las dos zonas de la película (transparente y opaca), con el fin de ver el efecto de los agregados formados en ellas. El efecto de la longitud de onda en las películas preparadas con el copolímero **CPC6-CN** (figura 4.32) siguió un patrón similar al observado con el homopolímero (figura 4.31); es decir, la birrefringencia inducida ( $\Delta n$ ) en este sistema fue mayor en las películas irradiadas a 488 nm y la respuesta más baja se observó a 457 nm. En este caso las películas presentaron el mismo patrón para todas las longitudes de onda, mostrando la respuesta más rápida a 413 nm, como ocurrió con el homopolímero.



**Figura 4.32.** Evolución de birrefringencia con respecto al tiempo de irradiación de las películas del **CPC6-CN** irradiadas a diferentes longitudes de onda.

Es interesante notar que los experimentos de fotoinducción hechos en la parte opaca de la película preparada con THF dieron valores de  $\Delta n$  superiores a los de la zona transparente, lo que en principio es contradictorio a las interpretaciones anteriores. Sin embargo, hay que enfatizar que la opacidad de la película no necesariamente resulta de un mayor orden molecular (cristalización) o de estado de agregación molecular (clusters), también provendría de una separación de fases de dominios que podrían ser amorfos y que la múltiple combinación de ellos resulta en películas opacas. Los resultados de birrefringencia máxima a las diferentes longitudes de onda para las películas del copolímero **CPC6-CN** se muestran en la tabla 4.4, en donde se observa que los valores máximos de birrefringencia inducida se alcanzaron irradiando a una longitud de onda de 488 nm.

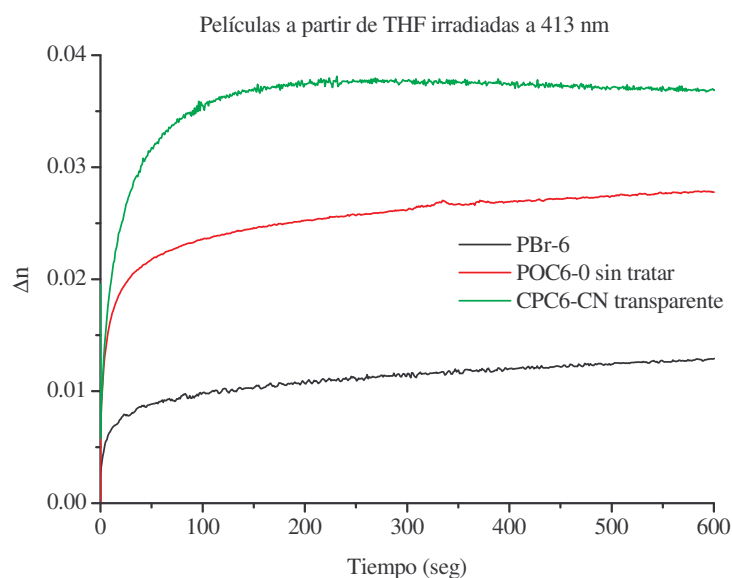
A diferencia de lo observado en el polímero **POC6-0**, en el copolímero **CPC6-CN**, la mejor respuesta la tuvo la película preparada a partir de THF en la zona opaca. En este sentido, podemos decir que el tipo de agregados formados por los diferentes grupos azobenceno de los co-monómeros en cada disolvente empleado depende de múltiples factores, tales como la interacción molécula-disolvente, la formación de microdominios entre los diferentes grupos azobenceno enlazados a la cadena principal, entre otros; dichos factores podrían producir mayor volumen libre entre las moléculas en la película, lo que permitirá mayor movilidad de los azobencenos y con ello se inducirá más fácilmente la fotoisomerización *trans-cis* de los azobencenos.

**Tabla 4.4.** Valores de birrefringencia máxima obtenida para las películas del **CPC6-CN** a las diferentes longitudes de onda.

Película	$\Delta n$ a diferentes $\lambda$ (nm)		
	413	457	488
CPC6-CN (CHCl <sub>3</sub> )	0.04853	0.03876	0.04938
CPC6-CN (THF transp.)	0.03794	0.03443	0.05522
CPC6-CN (THF disp)	0.04951	0.04188	0.06505

Un efecto de movimiento cooperativo inducido por uno de los grupos azobenceno, que en este caso podría deberse al grupo azo **OC6-0**, podría ser otra razón por la cual se obtenga mayor birrefringencia inducida, lo cual ya ha sido reportado anteriormente para copolímeros líquido-cristalinos.<sup>8</sup> Sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora no nos permiten dar una explicación satisfactoria a este hecho, por lo que se requiere de mayor estudio del efecto de los grupos laterales sobre las anisotropías fotoinducidas en este material.

La película del polímero **PBr-6** preparada a partir de la solución en THF resultó transparente y sin aparente formación de agregados, pero la respuesta a la irradiación en la prueba preliminar de birrefringencia usando un haz de 488 nm, la cual no fue registrada, fue muy pobre (menos de 0.1 de elipticidad). La mejor respuesta la tuvo a 413 nm, como se muestra en la figura 4.33, sin embargo, aún fue significativamente baja comparada con la respuesta obtenida de las películas del polímero **POC6-0** y del copolímero **CPC6-CN** preparadas a partir de THF. Esto puede estar relacionado con el bajo momento dipolar que inducen átomos como el Br, Cl o I,<sup>92</sup> lo que afecta la respuesta del material a la fotoisomerización.



**Figura 4.33.** Birrefringencia con respecto al tiempo de películas preparadas a partir de THF e irradiadas a 413 nm.

Este tipo de respuesta ya se había observado anteriormente en poliésteres azobenceno con un átomo de bromo como sustituyente,<sup>94</sup> mejorando la respuesta del material mediante un tratamiento de irradiación con luz UV previo a la irradiación con luz polarizada. En el presente trabajo, debido a esta baja respuesta a la irradiación por parte del **PBr-6**, se decidió dejar este polímero para estudios posteriores, por lo que sólo se continuó la caracterización óptica en los polímeros que dieron mejor respuesta a la irradiación (el **POC6-0** y el **CPC6-CN**).

### ***Birrefringencia circular***

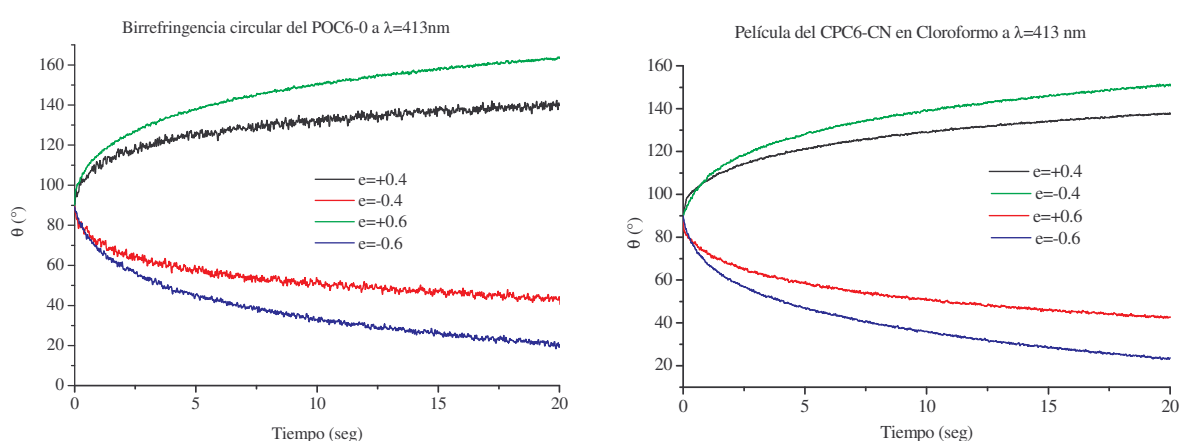
Otro de los aspectos a estudiar en este trabajo es la birrefringencia circular inducida con láseres de diferente elipticidad positiva y negativa. Esta birrefringencia circular está definida como la propiedad que presentan algunos materiales que poseen dos índices de refracción diferentes que harán girar el campo de una onda plana que incida sobre ellos. A este fenómeno también se le conoce como actividad óptica de un material y fue descubierto por primera vez en 1811 por el físico francés Dominique R. F. Arago.<sup>13</sup> Esta birrefringencia circular, o actividad óptica, la presentan materiales como el cuarzo, el cual dependiendo del tipo de estructura cristalina que presente puede hacer girar el campo de la luz en el sentido de las manecillas del reloj (dextro rotatorio) o en sentido contrario de las manecillas del reloj (levo rotatorio). Otro tipo de materiales que presentan esta propiedad son los cristales líquidos colestéricos, los cuales forman estructuras quirales que hacen rotar el campo de la luz que incida sobre ellos.

En este sentido, Nikolova y col.<sup>96</sup> reportaron en 1996 poliésteres líquido-cristalinos modificados con grupos azobencenos los cuales presentaron birrefringencia circular fotoinducida. Posteriormente observaron que el periodo ( $P$ ) de la estructura quiral formada por la irradiación depende del valor de la elipticidad de la luz polarizada, además de que el sentido de la rotación inducida dependía del sentido de la elipticidad.

En este trabajo tratamos de inducir birrefringencia circular en los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN** mediante la irradiación de luz elípticamente polarizada a valores de elipticidad de 0.4, 0.6, -0.4 y -0.6. Las gráficas de la figura 4.34 muestran la evolución de este parámetro

para películas del homopolímero **POC6-0** y del **CPC6-CN** preparadas a partir de disoluciones en cloroformo, irradiadas a longitudes de onda de 413 nm, siendo ésta la longitud de onda que mayor rotación del ángulo  $\theta$  provocó. En esta figura se observa que, a diferencia de los resultados de birrefringencia lineal mostrados anteriormente, la rotación del ángulo  $\theta$  es mayor en la película del **POC6-0**, aún cuando presentan un comportamiento similar en la rotación del ángulo  $\theta$ .

La birrefringencia circular inducida en azopolímeros presenta mecanismos diferentes para polímeros amorfos y líquido-cristalinos. En los polímeros con características de cristal líquido, como los materiales estudiados en el presente trabajo, los dominios formados en la película tienen un vector director diferente para cada dominio, de manera que el material en el total de la película tiene una orientación al azar. Cuando la película es irradiada, el director de cada dominio será orientado a una misma dirección en toda la película, y dependiendo de la elipticidad del haz incidente será la rotación del director. Como en los cristales líquidos se tiene un orden presente en cada dominio, se requiere de mayor energía para cambiar este orden; de manera que a menor energía del haz (488 nm) se da menor rotación del director, ésta puede ser la causa de que al irradiar con el haz a 413 nm, de mayor energía, se observe mayor rotación del ángulo  $\theta$ , lo cual implicaría un mecanismo de rotación de los azobenceno inducido por los de ciclos de fotoisomerización.



**Figura 4.34.** Resultados de las pruebas de birrefringencia circular de las películas del **POC6-0** y **CPC6-CN** a partir de Cloroformo irradiadas a 413 nm.

En cuanto a las películas de estos polímeros preparadas utilizando THF como disolvente, éstas exhiben un comportamiento similar a las de cloroformo, con valores menores en la rotación del ángulo  $\theta$ , debido posiblemente al tipo de agregados y al orden que estos presenten.

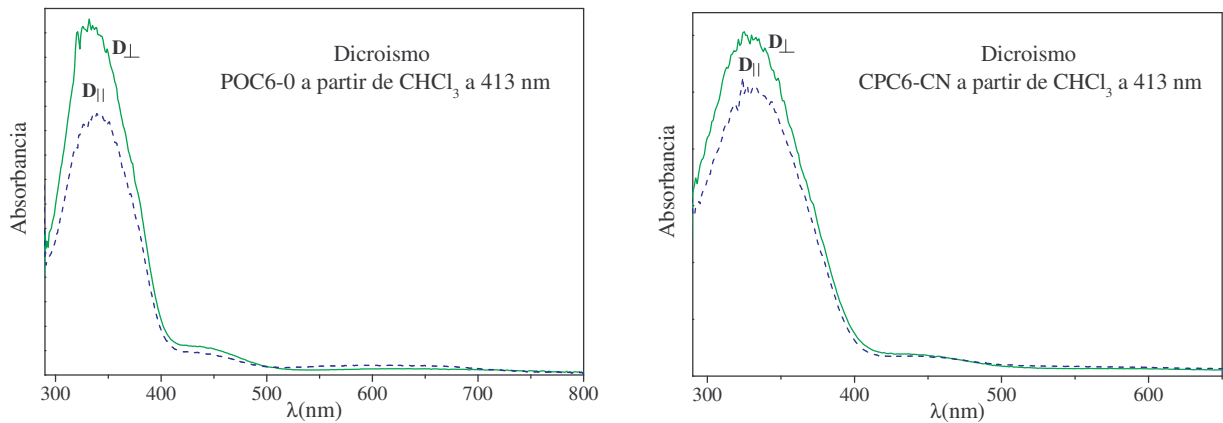
Con los resultados obtenidos podemos decir que se formaron estructuras quirales fotoinducidas con elipticidades diferentes en el punto donde fue irradiada la película, obteniendo mejores resultados en las películas preparadas a partir de cloroformo y a longitudes de onda de 413 y 488 nm. Esto muestra que el material puede presentar actividad óptica útil para aplicaciones optoelectrónicas. No obstante se requiere de mayor estudio para saber si estos materiales pueden ser empleados en este tipo de aplicaciones.

Otra de las anisotropías inducidas mediante luz polarizada fue el dicroísmo, el cual fue evaluado sobre las películas delgadas preparadas por *spin coating* como se describió previamente. Para medir los cambios inducidos en el coeficiente de absorción de la película después de ser irradiada, fueron obtenidos nuevamente los espectros de absorción colocando un par de polarizadores dicroicos con los ejes de transmisión en forma paralela y perpendicular a la dirección del campo eléctrico del haz de excitación. En la figura 4.35 se presentan los espectros de polarización de las películas de los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN** preparadas a partir de cloroformo e irradiadas a 413 nm.

En estos espectros se puede observar la diferencia en la absorción en paralelo ( $\parallel$ ) y en perpendicular ( $\perp$ ) debida a la orientación preferencial de los azobencenos en dirección perpendicular al haz de polarización. La anisotropía inducida en el coeficiente de absorción, llamada dicroísmo, se obtiene mediante la substracción de la absorbancia para luz verticalmente polarizada y aquella para luz horizontalmente polarizada.

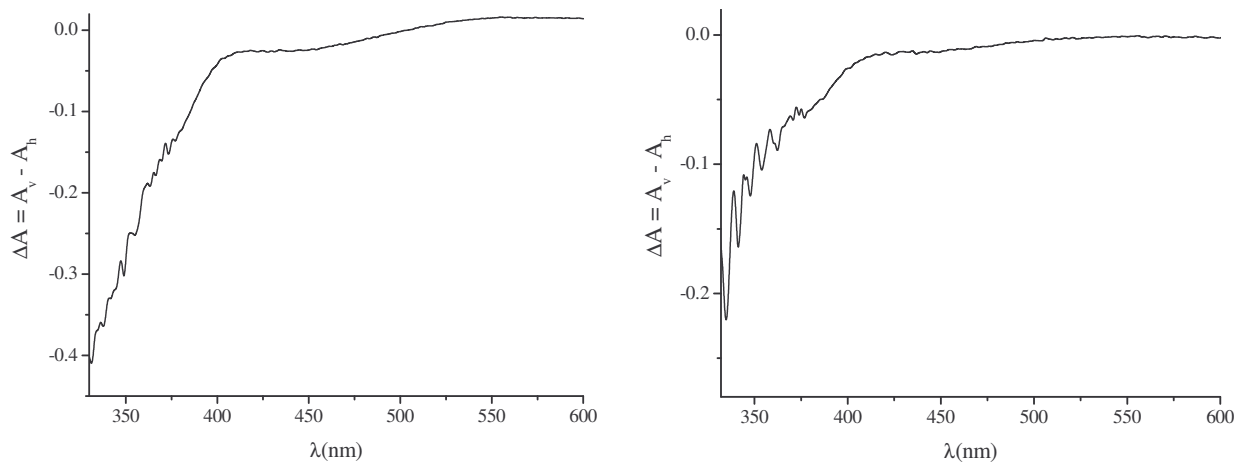
En la figura 4.36 se muestra el dicroísmo espectral observado para las películas de los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN** preparadas a partir de cloroformo. El dicroísmo fotoinducido, al igual que la birrefringencia circular, fue menor en las películas de ambos azopolímeros preparadas a partir de THF e irradiadas a 488 nm (no mostrados en este trabajo).





**Figura 4.35.** Espectros de polarización de las películas del (*izq*) **POC6-0** y (*der*) **CPC6-CN** a partir de Cloroformo irradiadas a 413 nm.

Es importante mencionar que los valores de birrefringencia lineal y dicroísmo obtenidos en el presente trabajo para los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN** son comparables con los reportados en la literatura, por lo que de acuerdo a los resultados, estos dos materiales presentan buenas propiedades para su aplicación en el área de holografía.



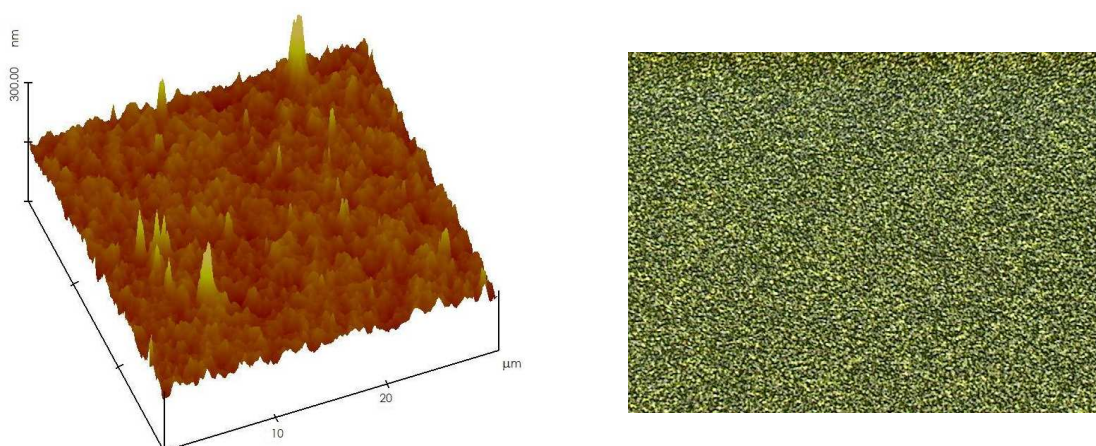
**Figura 4.36.** Dicroísmo espectral de las películas del (*izq*) **POC6-0** y (*der*) **CPC6-CN** a partir de Cloroformo irradiadas a 413 nm.

Debido a estos resultados, se procedió a realizar la última etapa de la caracterización óptica de los materiales, muy relacionada con la aplicación de los mismos en la fabricación de elementos holográficos, la cual consistió en el registro de patrones periódicos del estado de polarización de la luz en las películas de azopolímeros. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

### ***Fabricación de las rejillas de reflexión***

La metodología empleada para obtener las rejillas de reflexión fue descrita anteriormente. Las películas utilizadas fueron preparadas por *casting* con grosores de  $\approx 5\mu\text{m}$ . Los tiempos de irradiación fueron de 15 minutos.

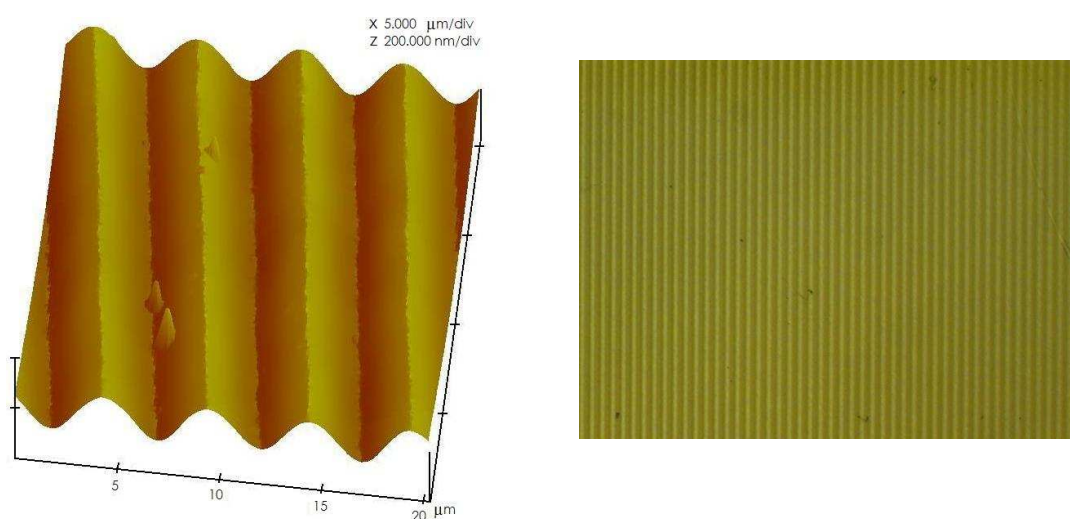
Mediante esta metodología se observó la formación de relieves superficiales causados por el transporte de masa debido a múltiples ciclos de fotoisomerización de los grupos azobencenos enlazados a la cadena polimérica. Las rejillas se formaron tanto con la irradiación con luz linealmente polarizada como con luz circularmente polarizada, no obstante, los mejores resultados se obtuvieron para la irradiación con luz polarizada circularmente. Las películas fueron analizadas por POM y por microscopía de fuerza atómica (AFM), con el fin de observar su morfología tanto en una región no expuesta como en la región expuesta en donde se formó la rejilla. Todas las películas presentaron agregados como se observa en la figura 4.37.



**Figura 4.37.** Imágenes de (*izq*) AFM y (*der*) POM de película del **CPC6-CN** sin irradiar.

Para la película preparada a partir de cloroformo del polímero **POC6-0**, la mejor respuesta se obtuvo al irradiar con luz circularmente polarizada a 413 nm, como se muestra en la imagen de AFM en la figura 4.38 (*izq*). En esta figura se puede observar la buena respuesta del material al formar un perfil sinusoidal con una profundidad de aproximadamente 140 nm. Sin embargo, el material no respondió a la irradiación con luz polarizada a la longitud de onda de 457 nm, lo cual concuerda con los resultados de las anisotropías fotoinducidas. En el caso de la irradiación con luz polarizada lineal y circular a 488 nm y lineal a 413 nm, la película mostró una pobre respuesta, aún cuando a 413 nm se logró ver con dificultad el holograma en la película, no obstante, fue difícil observar por AFM las rejillas de reflexión. La figura 4.38 (*der*) muestra la imagen obtenida por POM de la misma rejilla de superficie de relieve, en la cual se puede ver claramente la variación espacial periódica del patrón de polarización grabado en la película.

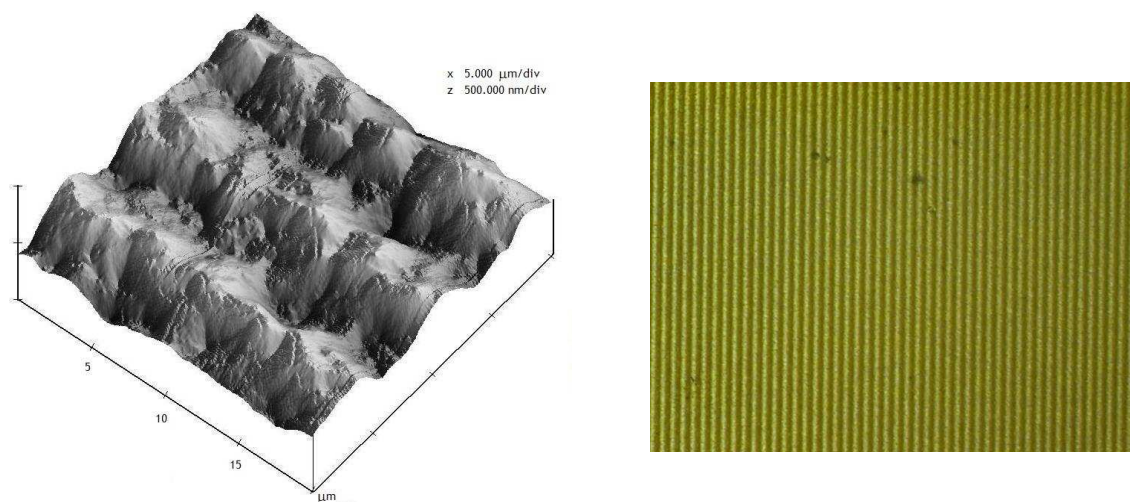
En el caso de la película del polímero **POC6-0** preparada a partir de THF sin tratamiento térmico, el comportamiento fue similar al que presentó la película preparada a partir de cloroformo, con la diferencia que, contrario a lo observado en las anisotropías fotoinducidas, la respuesta fue mayor para la película preparada a partir de THF.



**Figura 4.38.** Relieve de superficie en la película del **POC6-0** inducido por la irradiación con luz circularmente polarizada a 413 nm.

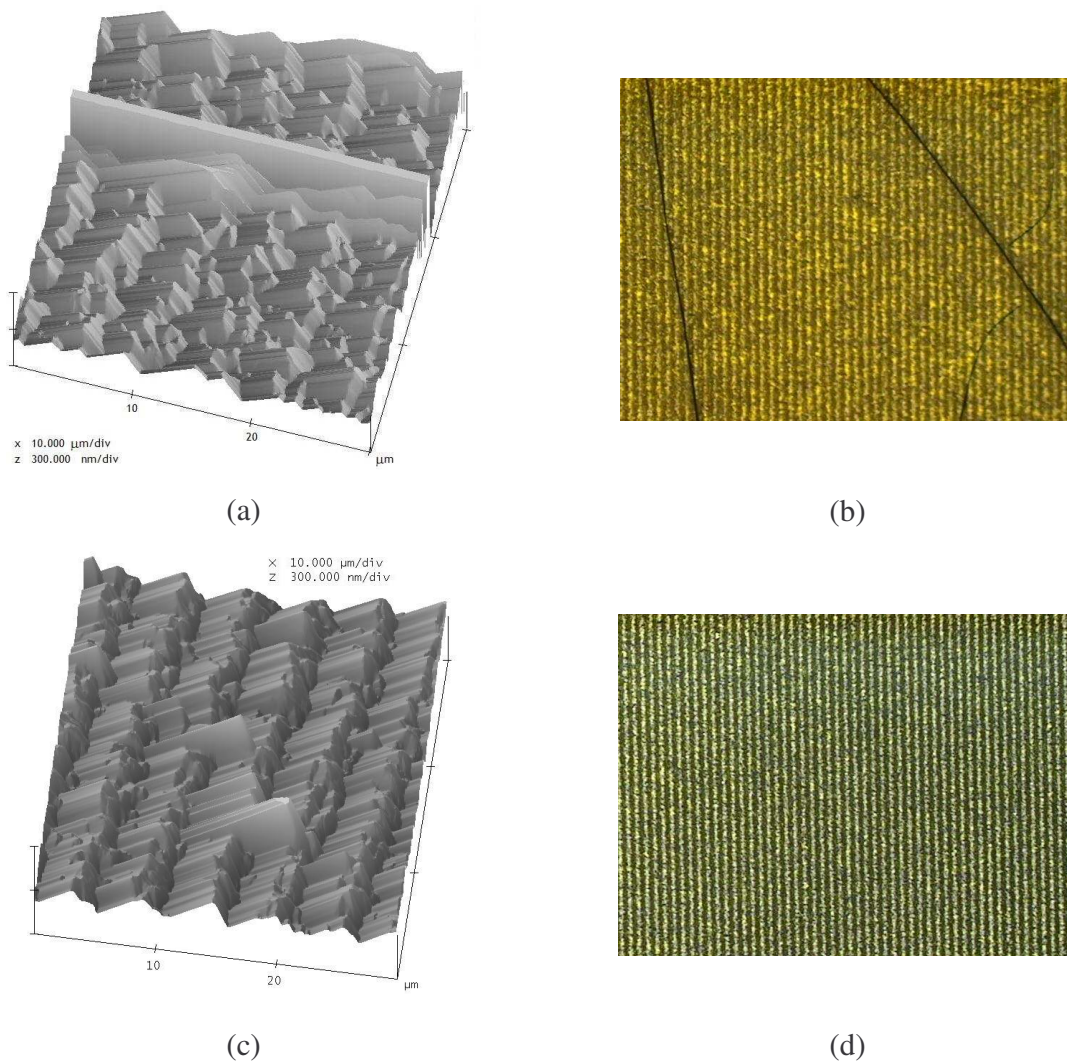
En la figura 4.39 se muestran las imágenes de AFM (*izq*) y POM (*der*) del relieve formado sobre la superficie de la película del polímero **POC6-0** preparada a partir de THF sin tratar irradiada con luz circularmente polarizada a una longitud de onda de 413 nm. En la imagen se puede observar la irregularidad del relieve, no obstante, la profundidad de la rejilla fue mayor que en la película preparada a partir de cloroformo (superior a los 200 nm). La morfología superficial del relieve formado (ver figura 4.39 *der*) también presentó una periodicidad en el espaciamiento del patrón de polarización grabado con luz circularmente polarizada. En esta película también se observó una pobre respuesta al irradiar con una longitud de onda de 457 nm.

Por último, las películas del copolímero **CPC6-CN** respondieron mejor a la formación de relieves de superficie con los dos estados de polarización empleados a longitudes de onda de 413 nm y 488 nm. No obstante, la respuesta del material formó morfologías superficiales complejas las cuales ameritan mayor estudio de la respuesta que presentó el material.



**Figura 4.39.** Relieve de superficie en la película del **POC6-0** inducido por la irradiación con luz circularmente polarizada a 413 nm.

En la figura 4.40 se muestran imágenes de AFM y POM de las películas del copolímero **CPC6-CN** preparadas a partir de cloroformo y THF, irradiadas a 413 nm con luz polarizada circular izquierda-circular derecha. Las imágenes obtenidas por AFM muestran arreglos en forma de bloques, morfología de la cual no se encontraron reportes en la literatura. No obstante, ambas películas mostraron periodicidad (ver figura 4.38 *b* y *d*) en las rejillas formadas por la irradiación con luz circularmente polarizada a éstas longitudes de onda. Ambas películas presentaron fracturas en la superficie desde antes de ser irradiadas, afectando la formación de los relieves.



**Figura 4.40.** Imágenes de AFM y POM de relieves superficiales formados en el **CPC6-CN** irradiando con luz polarizada circular a 413 nm. (*a* y *b*) a partir de cloroformo y (*c* y *d*) a partir de THF



Los resultados obtenidos en la caracterización de las propiedades ópticas fotoinducidas mostraron comportamientos muy variados, debido a la gran cantidad de parámetros que pueden afectar la respuesta del material a la irradiación. Aún así, se puede decir que el azopolímero **PBr-6** presentó baja respuesta a la irradiación con las longitudes de onda empleadas en este trabajo debido probablemente a su bajo momento dipolar. La irradiación con luz polarizada a 457 nm no mostró buenos resultados, comparados con los obtenidos con las otras longitudes de onda empleadas. En la evaluación de la birrefringencia lineal fotoinducida, los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN** mostraron buenos valores de birrefringencia, comparables con los encontrados en la literatura para azopolímeros de bajo peso molecular, respondiendo mejor a la irradiación con luz polarizada a 488 nm. No obstante, para las otras anisotropías evaluadas, dicroísmo y birrefringencia circular, la mejor respuesta de ambos polímeros fue a la irradiación con el haz de longitud de onda de 413 nm; destacando que en ambos polímeros se logró formar estructuras quirales mediante la irradiación con luz polarizada a diferentes elipticidades. Finalmente, en ambos azopolímeros, el **POC6-0** y el **CPC6-CN**, se logró la formación de rejillas de reflexión, las cuales pueden tener aplicación en almacenamiento holográfico y filtros ópticos, entre otras, obteniendo una mejor respuesta en la irradiación con luz circularmente polarizada a 413 nm.

## 5. Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron mesógenos y monómeros tipo azobenceno los cuales fueron caracterizados por NMR y Análisis Elemental. Los rendimientos fueron relativamente buenos en casi todos los casos y las estructuras fueron confirmadas por  $^1\text{H-NMR}$  y en algunos casos por  $^{13}\text{C-NMR}$ . Los materiales se obtuvieron con buena pureza.

Los mesógenos azobenceno con sustituyente Br fueron sintetizados para la preparación de nuevos compuestos azobenceno con sustituyente biarilo mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki, no reportados hasta ahora en la literatura, con la finalidad de aumentar la conjugación de la molécula. Las estructuras del mesógeno y del monómero bifenileno (**14BFaz-6Br** y **M14BF-6**) también fueron confirmadas por NMR y se obtuvieron con buena pureza. Los monómeros obtenidos fueron polimerizados vía radicales libres, obteniéndose polímeros de bajo peso molecular ( $< 4000 \text{ g/mol}$ ) con bajos índices de polidispersidad. El monómero **M14BF-6** fue el único que no polimerizó. La estabilidad térmica de los polímeros se vio afectada por el grupo sustituyente y por el grupo espaciador, variando entre 180 y 230°C.

La caracterización termotrópica se realizó en todos los productos. Con esto se logró ver que de los mesógenos sintetizados sólo el **14BFaz-6Br** y la molécula modelo **BrAz-6** presentaron propiedades de cristal líquido. Ambos compuestos presentaron varias mesofases de tipo esméctico con texturas de tipo abanico cónico focal. Aún cuando el mesógeno **MPAz-02**, con grupo sustituyente hexiloxi, no presentó comportamiento líquido cristalino, su monómero correspondiente (**MOC6-0**) presentó una transición de tipo nemático, la cual es afectada por la luz polarizada induciendo una reorientación de la fase en dirección al observador (textura homeotrópica). El monómero bifenileno **M14BF-6** también presentó mesomorfismo, observándose por POM texturas de tipo *schlieren*, las cuales fueron asociadas, por los resultados de los análisis de rayos X, a mesofases de tipo esméctico. En este monómero se observó por POM la aparición de puntos de difracción a la temperatura en que el material se vuelve isotrópico, lo cual fue confirmado por los estudios de rayos X al observarse orden a

ángulos bajos a la temperatura de isotropización. Los monómeros con sustituyente Br no presentaron propiedades de cristal líquido.

Los polímeros sintetizados, con excepción del **PBr-0** con sustituyente Br y sin grupo espaciador, presentaron propiedades de cristal líquido. En el caso del polímero **POC6-0** con sustituyente hexiloxi y sin grupo espaciador, la mesofase que presenta es de tipo esméctico, la cual se forma a una temperatura cercana a la temperatura de degradación. En el copolímero **CPC6-CN** con los grupos hexiloxi y CN como sustituyentes y sin grupo espaciador, la mesofase no fue observada por POM ni por DSC, pero los análisis de rayos X confirmaron la presencia de orden molecular de tipo esméctico cercano a la temperatura de degradación. El polímero **PBr-6**, el cual tiene un sustituyente Br y un grupo espaciador de 6 metilenos, presentó varias transiciones con texturas de tipo abanico cónico focal, sin embargo no fue posible identificarlas por XRD.

La caracterización de las propiedades ópticas fotoinducidas de los azopolímeros mostró comportamientos muy variados, debido a la gran cantidad de parámetros que pueden afectar la respuesta del material a la irradiación. Esta caracterización no se efectuó en el **PBr-0** debido a su baja solubilidad en los disolventes utilizados. El azopolímero **PBr-6** presentó baja respuesta a la irradiación con las longitudes de onda empleadas en este trabajo, debido posiblemente al bajo momento dipolar que induce el sustituyente Br. Para los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN**, la irradiación con luz polarizada a 457 nm no mostró buenos resultados, comparados con los obtenidos con 413 y 488 nm. En la evaluación de la birrefringencia lineal fotoinducida, los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN** mostraron buenos valores de birrefringencia, comparables con los encontrados en la literatura para azopolímeros de bajo peso molecular, respondiendo mejor a la irradiación con luz polarizada a 488 nm. No obstante, para el dicroísmo y la birrefringencia circular, la mejor respuesta de ambos polímeros fue a la irradiación con 413 nm; destacando que en ambos polímeros se lograron formar estructuras quirales mediante la irradiación con luz polarizada a diferentes elipticidades. Finalmente, en ambos azopolímeros, el **POC6-0** y el **CPC6-CN**, se logró la formación de rejillas de reflexión, obteniendo una mejor respuesta en la irradiación con luz circularmente polarizada a 413 nm.



Estos resultados permiten concluir que los azopolímeros **POC6-0** y **CPC6-CN** presentan buenas propiedades para posibles aplicaciones ópticas como dispositivos ópticos, guías de onda, almacenamiento óptico de datos, entre otras.

## 6. Trabajo a futuro

Con la finalidad de complementar la caracterización de los productos obtenidos, así como mejorar la respuesta a la irradiación de los azopolímeros sintetizados, se proponen las siguientes actividades:

- ❖ Determinación de los parámetros estructurales de las mesofases observadas en los compuestos que presentaron mesomorfismo por medio de los estudios de difracción de rayos X, con el fin de establecer el tipo de mesofase que presentan.
- ❖ Estudio detallado de la preparación de películas de los azopolímeros usando diferentes disolventes.
- ❖ Estudio de la polimerización de los monómeros azobencenos, variando condiciones de temperatura, medio de reacción, así como concentración y tipo de iniciador.
- ❖ Copolimerización de los monómeros azobencenos con otros monómeros acrílicos como el butil acrilato.
- ❖ Modificación del homopolímero **PBr-6** mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki, con el fin de incrementar la conjugación de la estructura del azobenceno para estudiar sus propiedades ópticas.

## 7. Bibliografía

1. A. Natansohn, P. Rochon; *Chem. Rev.*, **102**, 4139-4175, 2002
2. Kumar, G., S.; Neckers, D., S.; *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1915-1925.
3. Ichimura, K.; Susuki, Y.; Seki, T.; Hosoki, A.; Aoki, K.; *Langmuir*, 1989, **4**, 1214-1216.
4. Knobloch, H.; Orendi, H.; Büchel, M.; Seki, T.; Ito, S.; Knoll, W.; *J. Appl. Phys.*, 1994, **76** (12), 8212-8214.
5. Knobloch, H.; Orendi, H.; Büchel, M.; Seki, T.; Ito, S.; Knoll, W.; *J. Appl. Phys.*, 1995, **77** (2), 481-487.
6. Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S.; *Macromolecules*, 1992, **25**, 2268-2273.
7. K. Ichimura; *Chem. Rev.*, **100**, 1847-1873. 2000
8. Delaire, J., A.; Nakatani, K.; *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1817-1845
9. C. Cojocariu and P. Rochon, *Pure Appl. Chem.*, 76, 1479-1497, 2004
10. Chang, R., *Química*, McGraw Hill, Séptima Edición, 2002
11. Michael R. Fisch, *Liquid Crystals, Laptops and Life*, World Scientific Publish Co. 2004
12. Paul E. Tippens; *Física, Conceptos y aplicaciones*, McGraw-Hill;1994
13. E. Hecht, A. Zajac; *Optica*, Fondo Educativo Interamericano, 1977
14. M. Alonso y E. J. Finn; *Física Vol II, Campos y Ondas*, Fondo educativo interamericano, 1970
15. Satyendra Kumar; *Liquid Crystals. Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*, Cambridge University Press, 2001
16. Xin-Jiu Wang and Qi-Feng Zhou; *Liquid Crystalline Polymers*, World Scientific Publish Co. 2004
17. M. Barón; *Pure Appl. Chem.*, **73**, 5, 845-895, 2001
18. Sekkat, Z y Knoll, W; *Photoreactive Organic Thin Films*, Academia Press, 2002
19. Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P.; *Chem. Mater.*, **5**, 403-411, 1993
20. Ana M. Sanchez, Rita H. de Rossi; *J. Org. Chem.*, **61**, 3446-3451, 1996
21. R. H. Halabieh y col. *Pure Appl. Chem.*, 76, 1445-1465, 2004

22. Tomiki Ikeda; *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037–2057, 2003
23. Ernesto Rivera; *Materiales Avanzados*, **2**, 23-30, 2004
24. K. Aoki, T. Seki, Y. Suzuki; T. Tamaki, A. Hosoki, K. Ichimura; *Langmuir*, **8**, 1007-1013, 1992
25. K. Aoki, T. Tamaki, T. Seki, Y. Kawanishi, K. Ichimura; *Langmuir*, **8**, 1014-1017, 1992
26. T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, Y. Suzuki; T. Tamaki, R. Fukuda, K. Ichimura; *Langmuir*, **9**, 211-218, 1993
27. K. Ichimura; Y. Hayashi, H. Akiyama, N. Ishizuki; *Langmuir*, **9**, 3298-3304, 1993
28. N. Katayama, Y. Ozaki; T. Seki, T. Tamaki, K. Iriyama; *Langmuir*, **10**, 1898-1902, 1994
29. K. Ichimura; M. Momose, K. Kudo, H. Akiyama, N. Ishizuki; *Langmuir*, **11**, 2341-2343, 1995
30. M. Chen, L. Yu, L. R. Dalton, Y. Shi, W. H. Steier; *Macromolecules*, **24**, 5421-5428, 1991
31. T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke; *Macromolecules*, **23**, 36-42, 1990
32. T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke; *Macromolecules*, **23**, 42-48, 1990
33. S. Schrader, V. Zauls, B. Dietzel, C. Fluerau, D. Prescher, J. Reiche, H. Motschmann, L. Brehmer; *Mater. Sci. Eng. C*, **8–9**, 527–537, 1999
34. S. Xie, A. Natansohn and P. Rochon; *Macromolecules*, **27**, 1489-1492, 1994
35. S. Xie, A. Natansohn and P. Rochon; *Macromolecules*, **27**, 1885-1890, 1994
36. Y. Wu, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **34**, 7822-7828, 2001
37. C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **27**, 4781-4786, 1994
38. D. Brown, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **28**, 6116-6123, 1995
39. F. L. Labarthe, J. L. Bruneel, V. Rodriguez, C. Sourisseau; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1267-1278, 2004
40. V. Zucolotto, P. J. Strack, F. R. Santos, D. T. Balogh, C. J. L. Constantino, C. R. Mendonça, O. N. Oliveira Jr.; *Thin Solid Films*, **453–454**, 110–113, 2004

41. Kevin G. Yager, Christopher J. Barrett; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5**, 487–494, 2001
42. V. Zucolotto, J. He, C. J. L. Constantino, N. M. Barbosa Neto, J. J. Rodrigues Jr., C. R. Mendonça, S. C. Zílio, L. Li, R. F. Aroca, O. N. Olivera Jr., J. Kumar; *Polymer*, **44**, 6129-6133, 2003
43. J. J. Rodrigues Jr., C. R. Mendonça, S. C. Zílio, L. Li, R. F. Aroca, O. N. Oliveira Jr., J. Kumar; *Polymer*, **44**, 6129–6133, 2003
44. P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, F. Ujhelyi, P. Koppa, E. Lorincz, G. Erdei, G. Szarvas; *Synthetic Metals*, **124**, 145-150, 2001
45. M. S. Ho, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **28**, 6124-6127, 1995
46. M. S. Ho, C. Barrett, J. Paterson, M. Esteghamatian, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **29**, 4613-4618, 1996
47. C. Barrett, B. Choudhury, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **31**, 4845-4851, 1998
48. X. Meng, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon; *Macromolecules*, **29**, 946-952, 1996
49. F. L. Labarhet, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pézolet, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **33**, 6815-6823, 2000
50. S. Freiberg, F. L. Labarhet, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **36**, 2680-2688, 2003
51. S. Yin, H. Xu, X. Su, Y. Gao, Y. Song, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, W. Shi; *Polymer*, **46**, 10592-10600, 2005
52. A. A. Craig, I. Winchester, P. C. Madden, P. Larcey, I. W. Hamley, C. T. Imrie; *Polymer*, **39**, 1197-1205, 1998
53. S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kulinna, H. W. Siesler, P. S. Ramanujam; *Macromolecules*, **28**, 2172-2183, 1995
54. A. Altomare, L. Andruzzi, F. Ciardelli, B. Gallot, R. Solaro; *Polym. Int.*, **47**, 419-427, 1998
55. L. Nikolova, L. Nedelchev, T. Todorov, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted; *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 657-659, 2000
56. G. Martínez-Ponce, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, T. Todorov, L. Nikolova; *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **6**, 324-329, 2004

57. M. Han, M. Kidowaki, K. Ichimura, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted; *Macromolecules*, **34**, 4256-4262, 2001
58. D. Stewart, C. Imrie; *Polymer*, **37**, 3419-3425, 1996
59. C. Ruslim, K. Ichimura; *Macromolecules*, **32**, 4254-4263, 1999
60. D. K. Hore, A. Natansohn, P. Rochon; *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2197-2204, 2003
61. S. L. Sin, L. H. Gan, X. Hu, K. C. Tam, Y. Y. Gan; *Macromolecules*, **38**, 3943-3948, 2005
62. E. Uchida, N. Kawatsuki; *Polym. J.*, **38**, 724-731, 2006
63. Z. Li, A. Qin, J. W. Y. Lam, Y. Dong, Y. Dong, Ch. Y. I. D. Williams, B. Z. Tang; *Macromolecules*, **39**, 1436-1442, 2006
64. A. S. Rekha, D. Ratna, A. B. Samui; *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 425-431, 2007
65. S. Leclair, L. Mathew, M. Giguère, S. Motallebi, Y. Zhao; *Macromolecules*, **36**, 9024-9032, 2003
66. S. Sévigny, L. Bouchard, S. Motallebi, Y. Zhao; *Macromolecules*, **36**, 9033-9041, 2003
67. Z. Zheng, J. Xu, Y. Sun, J. Zhou, B. Chen, Q. Zhang, K. Wang; *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.*, **44**, 3210-3219, 2006
68. X. Zhao, M. Wang; *Eur. Polym. J.*, **42**, 247-253, 2006
69. G. J. Lee, C. H. Oh, Y. P. Lee, I. A. Kang, Y. K. Han; *J. Appl. Phys.*, **97**, 093101, 2005
70. Y. He, J. Yin, P. Che, X. Wang; *Eur. Polym. J.*, **42**, 292-301, 2006
71. J. Gao, Y. He, H. Xu, B. Song, X. Zhang, Z. Wang, X. Wang; *Chem. Mater.*, **19**, 14-17, 2007
72. N. Zettsu, T. Ogasawara, R. Arakawa, S. Nagano, T. Ubukata, T. Seki; *Macromolecules*, disponible en línea (27/05/2007)
73. M. Narita, F. Hocino, M. Mouri, M. Tsuchimori, T. Ikawa, O. Watanabe; *Macromolecules*, **40**, 623-629, 2007
74. R. J. Rodríguez González, J. A. Limón Elizalde, L. Larios López, D. Navarro Rodríguez, G. Martínez Ponce, C. Solano; *XIX Congreso Nacional de Polímeros*, SPM 2006 Saltillo Coahuila México, **SPM06-107**.
75. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell; *VOGEL's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5ª Edición, Longman Scientific and Technical, 1989

76. Altomare, A., Ciardelli, F., Gallot, B., Mader, M., Solaro, R., Tirelli, N., *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.*, **39**, 2957-2977, 2001
77. Larios López, L. Tesis Doctoral “*Síntesis de oligómeros y polímeros de tipo p-fenileno y estudio de su comportamiento termotrópico y propiedades ópticas*”, CIQA, Saltillo, Coahuila, 2003
78. T. Nakano, *Macromolecules*, **26**, 5494-5502, 1993
79. Rodríguez-Parada, J. M., Percec, V., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **24**, 1363-1378, 1986
80. Limón Elizalde J. A.; Tesis “*Síntesis de Azopolímeros y Estudio de su Comportamiento Termotrópico y de sus propiedades ópticas fotoinducidas por un haz de láser*”, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, Coahuila, México; 2007
81. R. M. Silverstein F. X. Webster; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6<sup>a</sup> Edición, John Wiley & Sons, Inc., 1998
82. G. Turgut, M. Odabasogly; *Dyes Pigments*, **70**, 117-125, 2006.
83. T. Buffeteau, F. L. Labarthe, C. Sourisseau, S. Kostromine, T. Bieringer; *Macromolecules*, **37**, 2880-2889, 2004.
84. C. Cojocariu, P. Rochon; *Macromolecules*, **38**, 9526-9538, 2005.
85. Da-Hui Qu, Quia-Chun Wang, Jun Ren, He Tian; *Org. Lett.*, **6**, 2085-2088, 2004.
86. Zbigniew Galewski; *SPIE*, **2372**, 227-234, 1995
87. C. Barrett, B. Choudhury, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromolecules*, **31**, 4845-4851, 1998
88. Li Cui, Yue Zhao; *Chem. Mater.*, **16**, 2076-2082, 2004
89. Li, N., Lu, J., Xu, Q., Wang, L., *Opt. Mat.*, en prensa (2006), disponible en línea (10 oct. 2005).
90. Smith, M.B., March; *J. Advanced Organic Chemistry*, 5<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc. N.Y., 2001
91. C. D. Borman, A. T. Jackson, A. Bunn, A. L. Cutter, D. J. Irvine; *Polymer*, **41**, 6015-6020, 2000.
92. S. Kumaresan, P. Kannan; *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, **41**, 3188-3196, 2003
93. Gray, G.W. y Goodby, J.W.G., “*Smectic Liquid Crystals. Textures and Structures*”, Ed. Leonard Hill, 1984

94. F.J. Rodríguez, C. Sánchez, B. Villacampa, R. Alcalá, R. Cases, M.V. Collados, S. Hvilsted, M. Strange; *Polymer*, **45**, 6003-6012, 2004.
95. W. H. Jung, D. Y. Kim, J. Kumar, S. P. McCarthy; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **889**, W05-04 1-6, 2006
96. L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, F. Andruzzi, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam; *Appl. Opt.*, **35**, 3835-3840, 1996

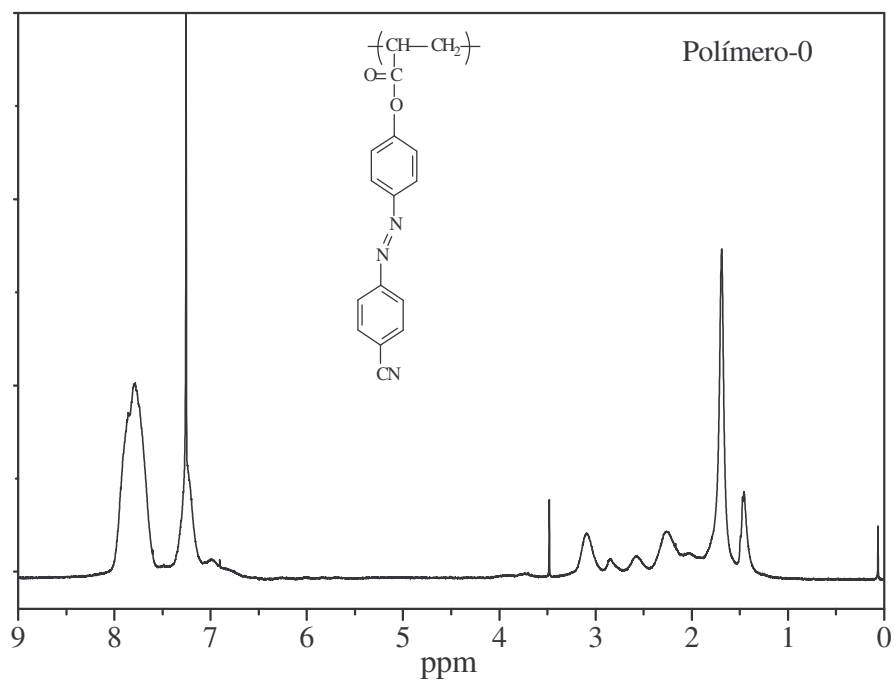


### Anexo I

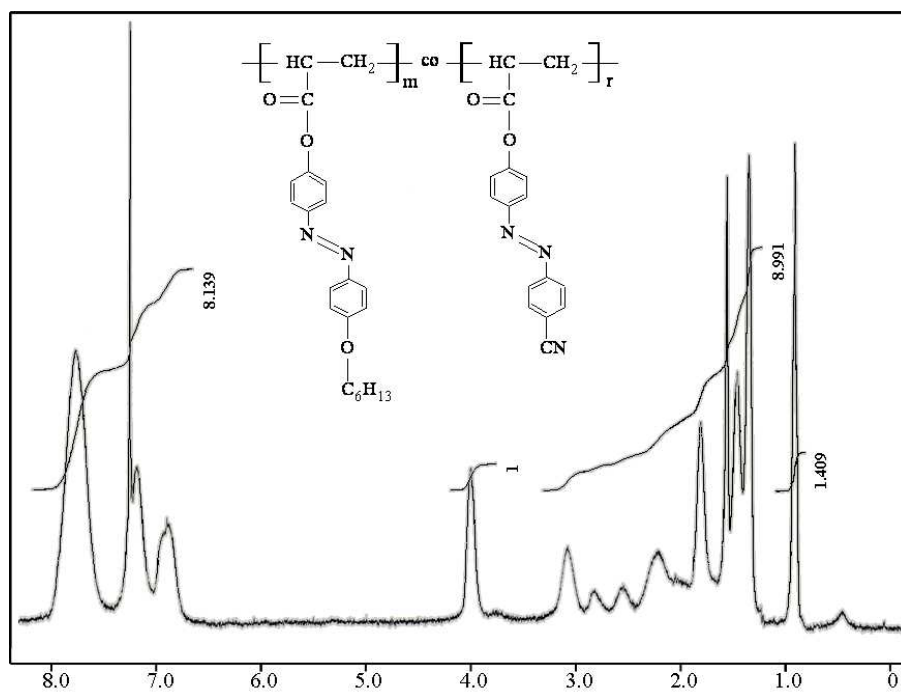
Clave Mesógenos	Estructura
MPAz-01	
MPAz-02	
BrAz-6	
BrAz-6Br	
14BFAz-6Br	
Clave Monómeros	Estructura
MBr-0	
MOC6-0	
MBr-6	
M14BF-6	
Mon-1 (ref. 80)	

## Anexo II

Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del polímero con sustituyente CN.<sup>80</sup>



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del copolímero CPC6-CN.



## Glosario

**Angulo azimut.** Angulo que presenta el vector de la componente eléctrica o el vector de la dirección de polarización de la luz.

**Anisotrópico.** Que sus propiedades dependen de la dirección de medición. En cristales líquidos, esta anisotropía se debe a la alineación y la forma de las moléculas.

**Birrefringencia.** También llamada doble refracción, 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.

**Birrefringencia circular.** Propiedad que presentan algunos materiales que poseen dos índices de refracción diferentes que harán girar el campo de una onda plana que incida sobre ellos.

**Cristal líquido.** Fase termodinámicamente estable caracterizada por la anisotropía de sus propiedades sin existir una red cristalina tridimensional.

**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, es el resultado de una anisotropía en el material, la cual se observa en una diferencia en los coeficientes de absorción del material.

**Estado mesomórfico.** Estado de la materia en el cual el grado de orden molecular es intermedio entre el orden perfecto tridimensional de largo alcance presentado por un cristal sólido y la ausencia de orden de largo alcance presente en un líquido isotrópico.

**Estabilidad de una mesofase.** Intervalo de temperaturas en el cual existe una mesofase.

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

**Grupo espaciador.** Segmento flexible entre el segmento rígido y la cadena polimérica principal.

**Histéresis.** Comportamiento de algunos materiales que responden a un retraso entre una causa externa y un efecto en sus propiedades.

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

**Isotrópico.** Que sus propiedades son independientes de la dirección de medición. En el estado isotrópico las moléculas se encuentran totalmente desordenadas.

**Liotrópico.** Materiales en los cuales las propiedades líquido-cristalinas son inducidas por la presencia de un disolvente.

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

**Mesofase enantiotrópica.** Fase líquido-cristalina observada tanto en el calentamiento del 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 trasnacional bidimensional en las capas.

**Mesofase monotrópica.** Fase líquido-cristalina observada solamente cuando la temperatura cambia en una sola dirección (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.

**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 esta orientado hacia el observador; es decir, perpendicular a la superficie del sustrato.

## Lista de figuras

Figura		Página
2.1	Representación esquemática de una onda.....	3
2.2	Componentes de una onda electromagnética.....	4
2.3	Polarización de la luz.....	6
2.4	Estados de polarización de la luz, linealmente polarizada ( <i>izq</i> ) y circularmente polarizada ( <i>der</i> ).....	6
2.5	Estructura molecular básica, y representación esquemática de los cristales líquidos tipo rodillo.....	9
2.6	Alineamiento de las moléculas en los estados sólido cristalino, líquido cristalino y líquido.....	10
2.7	Alineamiento de las moléculas en la fase nemática ( <i>izq</i> ) e imagen de POM de textura <i>schlieren</i> ( <i>der</i> ).....	11
2.8	Alineamiento de las moléculas en la fase SmA ( <i>izq</i> ) y SmC ( <i>der</i> ).....	12
2.9	Representación esquemática del alineamiento de las moléculas en una fase colestérica (N*).....	13
2.10	Tipos de cristales líquidos poliméricos, de cadena principal (a y b) y de cadena lateral (c y d).....	14
2.11	Isómeros geométricos <i>trans</i> ( <i>E</i> ) y <i>cis</i> ( <i>Z</i> ) de los compuestos tipo azobenceno.....	15
2.12	Tipos de transiciones electrónicas que se pueden presentar en los compuestos tipo azobenceno.....	16
2.13	Mecanismos de isomerización que se pueden presentar en los compuestos tipo azobenceno <sup>20</sup> .....	17
2.14	Efecto de “ <i>comandante de superficie</i> ” <sup>3</sup> en el alineamiento de cristales líquidos.....	19
2.15	Tipos de movimientos fotoinducidos en polímeros modificados con grupos azobenceno <sup>1</sup> .....	22

2.16	Ejemplo de estructuras de azopolímeros de cadena lateral modificados con nitroazobencenos (pNDR1M, <sup>45</sup> pCARBA, <sup>46</sup> Copolímero II <sup>48</sup> ) estudiados por diferentes autores.....	25
2.17	Estructuras de moléculas tipo cianoazobenceno ( <i>izq</i> ) y alquioxiazobenceno ( <i>der</i> ) estudiadas como grupos cromóforos en azopolímeros de cadena lateral.....	27
2.18	Imagen AFM tridimensional de una SRG típica formada en una película de azopolímero <sup>70</sup> .....	32
3.1	Estructura del monómero con sustituyente bromo y grupo espaciador.....	41
3.2	Estructura del monómero con sustituyente biarilo y grupo espaciador.....	42
3.3	Estructura del monómero con sustituyente hexiloxi y sin grupo espaciador.....	42
3.4	Estructura del monómero con sustituyente bromo y sin grupo espaciador.....	43
3.5	Estructuras químicas de los polímeros sintetizados.....	44
3.6	Arreglo empleado para la determinación de birrefringencia lineal y circular en las películas de los azopolímeros preparadas por <i>casting</i> .....	50
3.7	Arreglo empleado para la formación de rejillas de difracción en las películas de los azopolímeros preparadas por <i>casting</i> .....	51
4.1	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> del precursor <b>MPAz-01</b> , amplificación de las señales en la región de los aromáticos.....	53
4.2	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> del precursor <b>MPAz-02</b> , y amplificación de las señales en la región de los aromáticos.....	54
4.3	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> del intermediario <b>BrAz-6Br</b> .....	56
4.4	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> del mesógeno <b>14BFAz-6Br</b> .....	57
4.5	Regiones ampliadas del espectro del mesógeno <b>14BFAz-6Br</b> , ( <i>a</i> ) protones metilénicos $\alpha$ a sustituyentes y ( <i>b</i> ) protones aromáticos.....	58
4.6	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del monómero <b>MBr-6</b> .....	60

4.7	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del monómero <b>MOC6-0</b> .....	61
4.8	Espectros de RMN de $^1\text{H}$ de los polímeros ( <i>izq</i> ) <b>POC6-0</b> y ( <i>der</i> ) <b>CPC6-CN</b> .....	64
4.9	Espectros de $^1\text{H}$ -NMR de los monómeros ( <i>izq</i> ) <b>PBr-6</b> y ( <i>der</i> ) <b>PBr-0</b> .....	65
4.10	Termogramas de TGA de los polímeros ( <i>izq</i> ) sin espaciador y ( <i>der</i> ) con sustituyente Br.....	68
4.11	Termograma de DSC del <b>PBr-0</b> . Ciclo de calentamiento–enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	70
4.12	Termograma de DSC del <b>BrAz-6</b> e imagen de POM de la textura observada a $97^\circ\text{C}$ . Ciclo de calentamiento- enfriamiento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	71
4.13	Texturas observadas por POM del <b>BrAz-6</b> a $80^\circ\text{C}$ ( <i>izq</i> ) y $69^\circ\text{C}$ ( <i>der</i> ).....	72
4.14	Termograma de DSC del <b>PBr-6</b> . Ciclo de calentamiento- enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	72
4.15	Texturas observadas por POM para el <b>PBr-6</b> a $120^\circ\text{C}$ ( <i>izq</i> ) y $100^\circ\text{C}$ ( <i>der</i> )..	73
4.16	Difractogramas de rayos X durante el enfriamiento a diferentes temperaturas del polímero <b>PBr-6</b> .....	74
4.17	Texturas del <b>MOC6-0</b> observadas por POM a ( <i>izq</i> ) $116^\circ\text{C}$ y ( <i>der</i> ) $62.5^\circ\text{C}$ ..	75
4.18	Difractogramas de XRD durante el enfriamiento a diferentes temperaturas del <b>MOC6-0</b> .....	75
4.19	Termograma de DSC de calentamiento-enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . del <b>POC6-0</b> .....	76
4.20	Texturas del <b>POC6-0</b> observadas por POM a $160^\circ\text{C}$ 20x ( <i>izq</i> ) y $T_{\text{amb}}$ ( <i>der</i> )..	77
4.21	Difractogramas de XRD del enfriamiento del polímero <b>POC6-0</b> .....	78
4.22	Termograma de DSC de calentamiento-enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . del <b>CPC6-CN</b> .....	79
4.23	Texturas del <b>CPC6-CN</b> observadas por POM a $160^\circ\text{C}$ ( <i>izq</i> ) y $T_{\text{amb}}$ ( <i>der</i> )...	79
4.24	Difractogramas de XRD del enfriamiento a diferentes temperaturas del <b>CPC6-CN</b> .....	80



4.25	Termogramas de DSC del <b>14BFAz-6Br</b> , ( <i>izq</i> ) primer ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min. y ( <i>der</i> ) segundo ciclo a las mismas condiciones.....	81
4.26	Texturas del <b>14BFAz-6Br</b> observadas por POM a 205°C ( <i>izq</i> ) y 150°C ( <i>der</i> ).....	82
4.27	Termograma de DSC del <b>M14BF-6</b> . Ciclo de calentamiento-enfriamiento a 10°C/min.....	82
4.28	Texturas del <b>M14BF-6</b> observadas por POM a 170°C ( <i>izq</i> ) y 140°C ( <i>der</i> )..	83
4.29	Difractogramas de XRD del enfriamiento a diferentes temperaturas del <b>M14BF-6</b> .....	83
4.30	Espectros de absorbancia de los polímeros ( <i>a</i> ) <b>PBr-6</b> , ( <i>b</i> ) <b>POC6-0</b> y ( <i>c</i> ) <b>CPC6-CN</b> obtenidos en solución y en película delgada.....	86
4.31	Evolución de la birrefringencia con respecto al tiempo de irradiación en las películas del <b>POC6-0</b> a diferentes longitudes de onda.....	88
4.32	Evolución de birrefringencia con respecto al tiempo de irradiación de las películas del <b>CPC6-CN</b> irradiadas a diferentes longitudes de onda.....	91
4.33	Birrefringencia con respecto al tiempo de películas preparadas a partir de THF e irradiadas a 413 nm.....	93
4.34	Resultados de las pruebas de birrefringencia circular de las películas del <b>POC6-0</b> y <b>CPC6-CN</b> a partir de Cloroformo irradiadas a 413 nm.....	95
4.35	Espectros de polarización de las películas del ( <i>izq</i> ) <b>POC6-0</b> y ( <i>der</i> ) <b>CPC6-CN</b> a partir de Cloroformo irradiadas a 413 nm.....	97
4.36	Dicroísmo espectral de las películas del ( <i>izq</i> ) <b>POC6-0</b> y ( <i>der</i> ) <b>CPC6-CN</b> a partir de Cloroformo irradiadas a 413 nm.....	97
4.37	Imágenes de ( <i>izq</i> ) AFM y ( <i>der</i> ) POM de película del <b>CPC6-CN</b> sin irradiar.....	98
4.38	Relieve de superficie en la película del <b>POC6-0</b> inducido por la irradiación con luz circularmente polarizada a 413 nm.....	99
4.39	Relieve de superficie en la película del <b>POC6-0</b> inducido por la irradiación con luz circularmente polarizada a 413 nm.....	100

4.40	Imágenes de AFM y POM de relieves superficiales formados en el <b>CPC6-CN</b> irradiando con luz polarizada circular a 413 nm. ( <i>a</i> y <i>b</i> ) a partir de cloroformo, ( <i>c</i> y <i>d</i> ) a partir de THF.....	101
------	---	-----

## Lista de Tablas

Tabla	Página
4.1 Resultados de Análisis Elemental de los mesógenos y monómeros tipo azobenceno.....	62
4.2 Pesos moleculares, índice de polidispersidad y temperatura de degradación inicial de los polímeros sintetizados.....	67
4.3 Valores de birrefringencia máxima obtenida para las películas del <b>POC6-0</b> a las diferentes longitudes de onda.....	90
4.4 Valores de birrefringencia máxima obtenida para las películas del <b>CPC6-CN</b> a las diferentes longitudes de onda.....	92