



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y MEDICIÓN DE LA CONSTANTE
DIELÉCTRICA DE POLIDIACETILENOS CON COMPUESTOS
AZOBENCENO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

ESTHELA ALBARRÁN PREZA

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ

DIRECTOR ADJUNTO:

DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO



Toluca, Edo. de México

Abril 2013

ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO DE DESARROLLO E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS (LIDMA), CAMPUS EL ROSEDAL, FACULTAD DE QUÍMICA, UAEMex.

DEDICATORIAS

A mis padres: Rolando y Estela, por haber sido mi ejemplo en todo momento, porque gracias a ustedes conocí el amor por la química, gracias por brindarme amor, apoyo y paciencia. Por comprenderme y animarme durante toda mi carrera, gracias infinitamente por ser los mejores padres del mundo y creer en mí en todo momento.

A mis hermanos: Rolando y Jessica, por ser mis mejores amigos, apoyarme, comprenderme y estar conmigo en las buenas y en las malas. Gracias por su cariño y palabras de aliento en todo momento.

A Ricardo Daniel, por apoyarme, ayudarme, acompañarme y animarme no solo en la realización de este trabajo, si no en toda la carrera. Gracias por cada momento difícil que me ayudaste a superar, nadie más que tú podría saber todo lo que significa culminar este proyecto, gracias por la paciencia y el amor, y por todo lo que nos espere en el futuro.

A Dios, por darme el tiempo, la paciencia y la capacidad de llegar a este momento, gracias por lo logrado, la fe y el amor que hay en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la Dra. Susana Hernández, por el apoyo, la confianza, paciencia y conocimientos brindados, así como la asesoría, la dirección del presente proyecto y los recursos empleados para la culminación del mismo.

Al Dr. Enrique Viguera, por su apoyo y valiosa asesoría, por la ayuda en la medición de las constantes dieléctricas y sus aportaciones al presente proyecto.

Al Dr. David Corona, por el apoyo brindado para la obtención de los espectros de Resonancia.

Al proyecto de **CONACYT** de Ciencias Básicas **No.25496** por el financiamiento en el uso de reactivos y disolventes.

Al Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados (**LIDMA**), Campus el Rosedal, UAEMex, por las instalaciones, el equipo y el material de laboratorio para el desarrollo del presente trabajo, así como al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (**CCIQS**), UAEM-UNAM, por las instalaciones y el equipo para la obtención de las Resonancias.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	Pág.
Índice de compuestos sintetizados.	i
Índice de abreviaturas y símbolos.	iv
Índice de figuras, tablas y esquemas.	vi
Resumen.	ix
Abstract.	xi
Capítulo 1. Introducción.	1
<i>1.1 Objetivos.</i>	5
<i>1.2 Hipótesis y Justificación.</i>	6
Capítulo 2. Antecedentes.	7
<i>2.1 Azocompuestos.</i>	7
2.1.1 Grupo Funcional Azo.	7
2.1.2 Compuestos Azobenceno.	8
2.1.3 Síntesis de Azobenceno.	16
2.1.3.1 Reacción de condensación.	16
2.1.3.2 Acoplamiento Reductivo	17
2.1.3.3 Acoplamiento Oxidativo.	17
2.1.3.4 Reacción de Diazoación.	18
<i>2.2 Acetilenos.</i>	20
2.2.1 Diacetilenos (DA's).	22
2.2.2 Polidiacetilenos (PDA's).	23
2.2.2.1 Óptica No Lineal (ONL).	24

ÍNDICE GENERAL

<i>2.3 Polimerización: Acoplamiento Oxidativo.</i>	25
2.3.1 Acoplamiento de Glaser.	26
2.3.2 Acoplamiento de Hay.	27
2.3.3 Reacción de Eglinton.	28
2.3.4 Acoplamiento Cadiot – Chodkiewicz.	30
2.3.5 Reacción de Rutherford.	31
2.3.6 Reacción de Kwock.	31
2.3.7 Reacción de Fomine y Ogawa.	31
<i>2.4 Espectroscopia Dieléctrica.</i>	32
2.4.1 Materiales Dieléctricos.	33
2.4.2 Polarización.	34
2.4.3 Permitividad.	36
<i>2.5 Técnicas de caracterización.</i>	40
2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).	40
2.5.2 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	45
2.5.3 Análisis Térmico.	49
2.5.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	50
2.5.5 Constante Dieléctrica.	54
Capítulo 3. Metodología Experimental.	56
3.1 Equipos utilizados.	56
3.2 Disolventes y reactivos.	58
3.3 Metodología Experimental.	59

ÍNDICE GENERAL

Primera Parte: Síntesis de compuestos Azobenceno.

3.3.1 Síntesis del compuesto 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazo- benceno, **A_{NO2}**. 60

3.3.2 Síntesis del compuesto 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-cloroazo- benceno, **A_{Cl}**. 62

Segunda parte: Preparación del Cloruro *m*-propargiloxibenzoilo.

3.3.3 Síntesis del ácido *m*-propargiloxibenzoico. 64

3.3.4 Síntesis del cloruro *m*-propargiloxibenzoilo. 66

Tercera parte: Síntesis de Monómeros

3.3.5 Síntesis de monómero 4-*N,N*-bis[(2-(*m*-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]- 4'-nitroazobenceno, **M-AzoNO₂**. 67

3.3.6 Síntesis del monómero 4-*N,N*-bis[(2-(*m*-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]- 4'-cloroazobenceno, **M-AzoCl**. 69

Cuarta Parte: Síntesis de los Polímeros.

3.3.7 Síntesis del polímero Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}, **P-AzoNO₂**. 71

3.3.8 Síntesis del polímero Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}, **P-AzoCl**. 73

Quinta parte: Preparación de pastillas y medición de la constante dieléctrica. 75

Capítulo 4. Discusión de Resultados. 78

Primera parte.

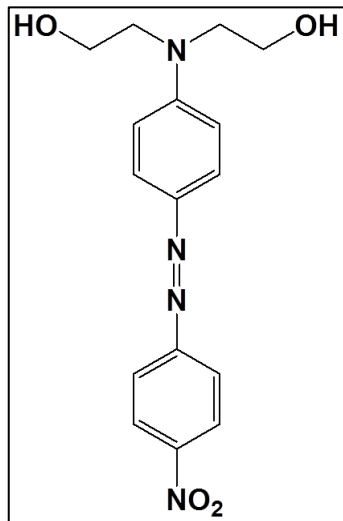
4.1 *Síntesis de compuestos Azobenceno.* 79

ÍNDICE GENERAL

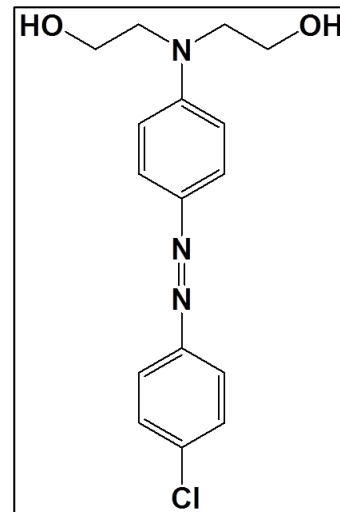
4.1.1 Caracterización del compuesto 4- <i>N,N</i> -bis-(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenceno, A_{NO2} .	84
4.1.2 Caracterización del compuesto 4- <i>N,N</i> -bis-(2-hidroxietil)amino-4'-cloroazobenceno, A_{Cl} .	88
Segunda Parte.	
4.2 <i>Síntesis del ácido m-propargiloxibenzoico.</i>	92
4.2.1 Caracterización del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico.	94
4.3 <i>Síntesis del cloruro m-propargiloxibenzoilo.</i>	98
Tercera parte.	
4.4 <i>Síntesis de los monómeros.</i>	101
4.4.1 Caracterización del monómero 4- <i>N,N</i> -bis[(2-(<i>m</i> -propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno, M-AzoNO₂ .	105
4.4.2 Caracterización del monómero 4- <i>N,N</i> -bis[(2-(<i>m</i> -propargiloxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-cloroazobenceno, M-AzoCl .	110
Cuarta parte.	
4.5 <i>Síntesis de los polímeros.</i>	115
4.5.1 Caracterización del polímero Poli-{ <i>m</i> -(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(<i>N,N</i> -bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}}, P-AzoNO₂ .	120
4.5.2 Caracterización del polímero Poli-{ <i>m</i> -(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(<i>N,N</i> -bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}}, P-AzoCl .	126
Quinta parte.	
4.6 <i>Medición de la constante dieléctrica de los polímeros.</i>	133
Capítulo 5. Conclusiones.	137
Bibliografía	139

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

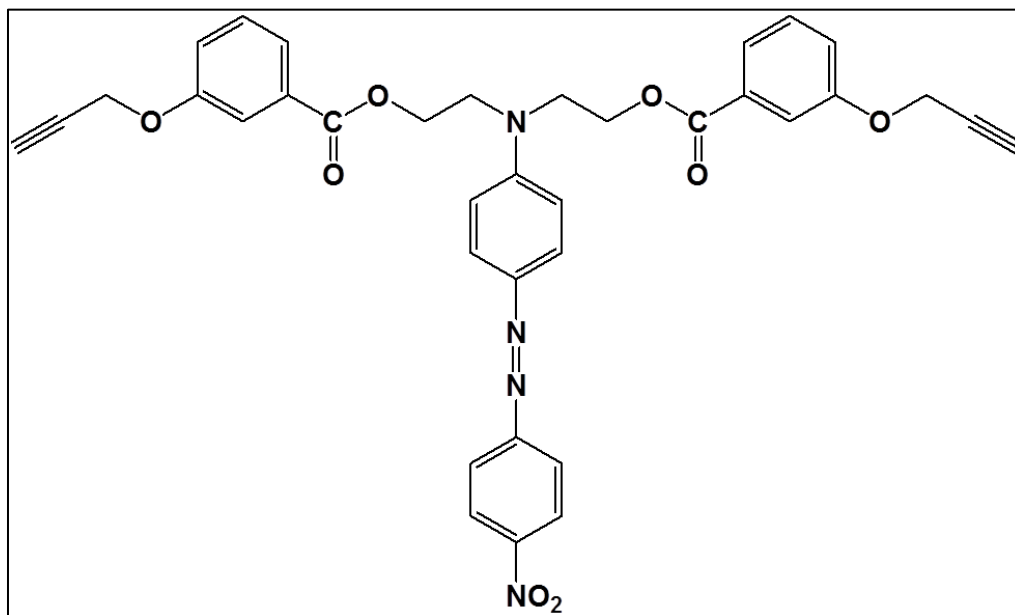
1. **Cromóforo:** 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenceno, **A_{NO2}**



2. **Cromóforo:** 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-cloroazobenceno **A_{Cl}**

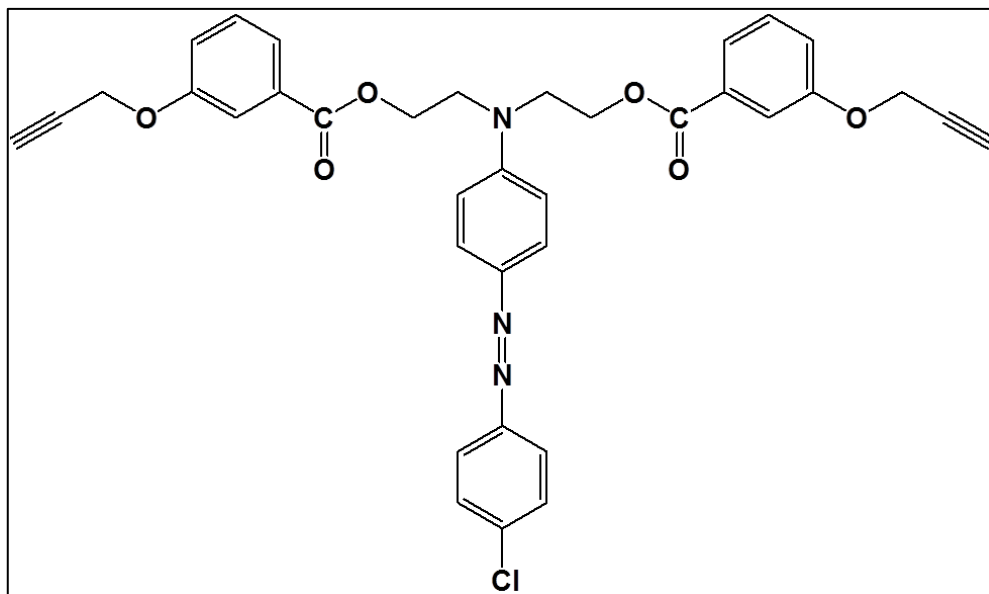


3. **Monómero:** 4-*N,N*-bis-[(2-(*m*-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno, **M-AzoNO₂**.

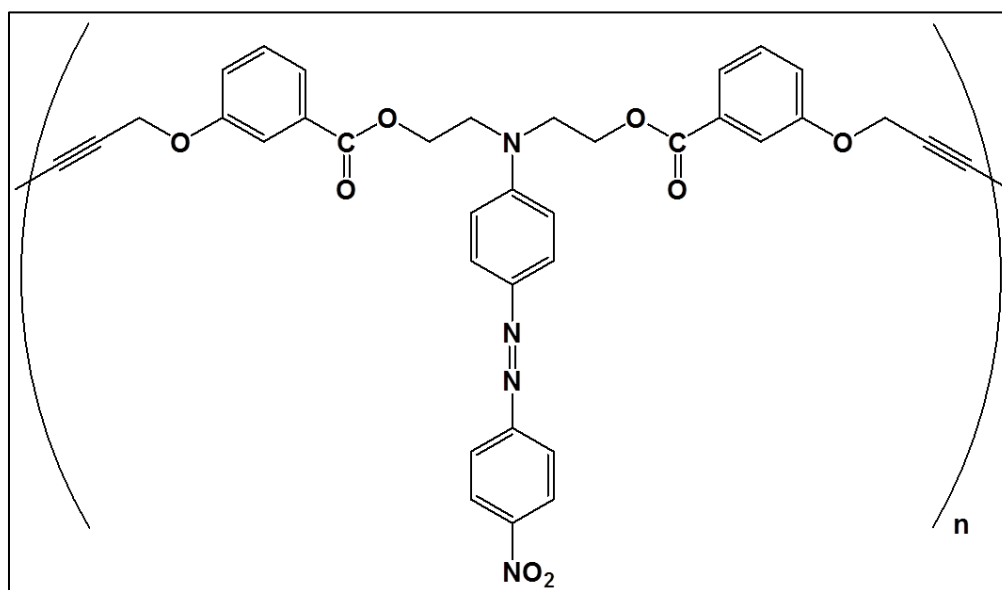


ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

4. **Monómero:** 4-*N,N*-bis-[(2-(*m*-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-cloroazobenceno, **M-AzoCl**.

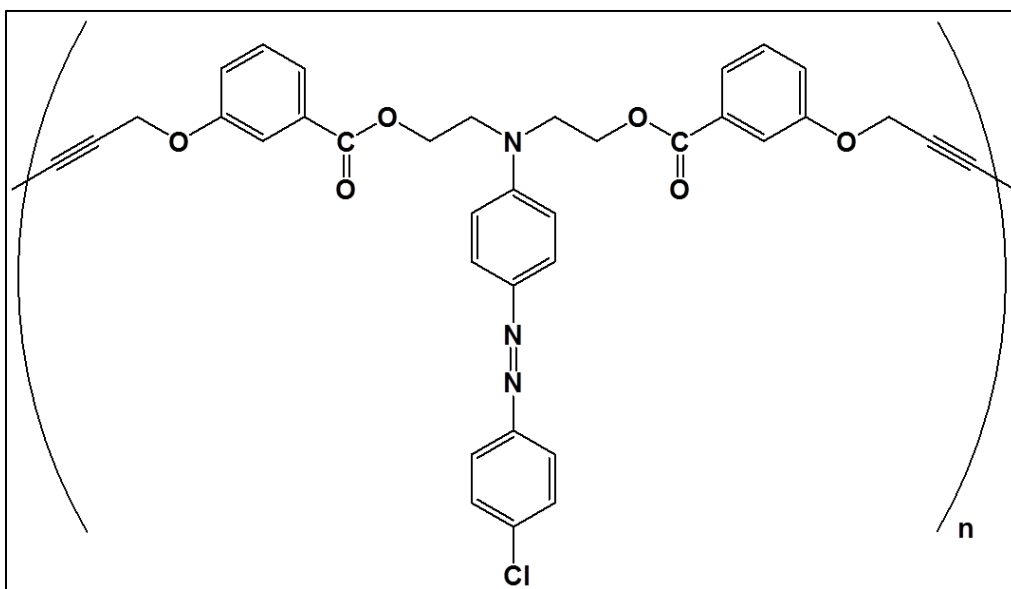


5. **Polímero:** Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}, **P-AzoNO₂**.



ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

6. **Polímero:** Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}, **P-AzoCl**.



ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.

- * **FT-IR.**- Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier.
- * **RMN ¹H y ¹³C.**- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono-13.
- * **UV-Vis.**- Espectroscopia de Ultravioleta-Visible.
- * **DSC.**- Calorimetría Diferencial de Barrido.
- * **TGA.**- Termogravimetría.
- * **DA's.**- Diacetilenos.
- * **PDA's.**- Polidiacetilenos.
- * **FID.**- Inducción libre Decayente.
- * **ONL.**- Óptica No Lineal.
- * **LIDMA.**- Laboratorio de Investigación y desarrollo de Materiales Avanzados.
- * **CCIQS.**- Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable.
- * **MHz.**- Mega Hertz.
- * **GHz.**- Giga Hertz.
- * **nm.**- nanómetro.
- * **ppm.**- partes por millón.
- * **ν.**- Frecuencia.
- * **T_g.**- Temperatura de Transición Vítrea.
- * **Q.**- Carga en Coulombs.
- * **P.**- Vector de Polarización Eléctrica.
- * **E.**- Campo eléctrico.
- * **D.**- Vector de Desplazamiento Eléctrico.
- * **X.**- Susceptibilidad Eléctrica.
- * **ε.**- Permitividad relativa (Constante Dieléctrica).
- * **S_t.**- movimiento de estiramiento (stretching).
- * **S_{t as}.**- movimiento de estiramiento asimétrico.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

- * **S_{tsy}**.- movimiento de estiramiento simétrico.
- * **ar**.- compuesto aromático.
- * **δ**.- desplazamiento químico (RMN).
- * **δ_{oop}**.- movimiento de deformación (bending) fuera del plano (IR).
- * **δ_{ip}**.- movimiento de deformación en el plano (IR).
- * **Å**.- Armstrong.
- * **M**.- Molaridad.
- * **ODCB**.- *Orto*-diclorobenceno.
- * **TMEDA**.- *N,N,N',N'* Tetrametiletilendiamina.
- * **THF**.- Tetrahidrofurano.
- * **DMF**.- Dimetilformamida.
- * **NMP**.- *N*-metilpirrolidinona.
- * **TMS**.- Tetrametilsilano.
- * **A_{NO2}**.- Compuesto Nitroazobenceno.
- * **A_{Cl}**.- Compuesto Cloroazobenceno.
- * **M-AzoNO₂**.- Monómero que contiene al Nitroazobenceno.
- * **M-AzoCl**.- Monómero que contiene al Cloroazobenceno.
- * **P-AzoNO₂**.- Polímero que contiene al Nitroazobenceno.
- * **P-AzoCl**.- Polímero que contiene al Cloroazobenceno.

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

FIGURAS	Pág.
Figura 1. Propiedades y aplicaciones del grupo Azo	7
Figura 2. Mecanismos de Isomerización para el Azobenceno.	10
Figura 3. Fotoisomerización del Azobenceno <i>para</i> sustituido. D = grupo donador y A = grupo aceptor.	11
Figura 4. Azobencenos sustituidos en <i>para</i> , con un sistema Donador – Aceptor y sus respectivos monómeros.	11
Figura 5. Estados de transición del Azobenceno.	15
Figura 6. Reacciones de sales de diazonio para la obtención de distintos grupos funcionales.	19
Figura 7. Ejemplos de colorantes obtenidos por reacciones de diazoación.	20
Figura 8. Disposición de orbitales en una triple ligadura.	21
Figura 9. Mecanismos de polarización para materiales dieléctricos.	35
Figura 10. Onda Electromagnética.	41
Figura 11. Espectro Electromagnético.	43
Figura 12. Cambio de niveles de energía en los electrones de una molécula.	45
Figura 13. Niveles de energía de las posibles transiciones electrónicas.	47
Figura 14. a) Cilindros de acero inoxidable, b) Molde de aluminio.	76
Figura 15. a) Controlador tipo PID, b) Prensa.	76
Figura 16. Pastillas procesadas de los polímeros, a) con el compuesto Nitroazobenceno y b) con el compuesto Cloroazobenceno.	77
Figura 17. Espectro de ^1H RMN, C_6D_6 , 500 MHz, del Nitroazobenceno.	84
Figura 18. Espectro de ^{13}C RMN, C_6D_6 + DMSO, 500 MHz, del Nitroazobenceno.	85
Figura 19. Espectro de FT-IR del Nitroazobenceno.	86
Figura 20. Espectro de UV-Visible del Nitroazobenceno.	87
Figura 21. Espectro de ^1H RMN, C_6D_6 , 500 MHz, del Cloroazobenceno.	88
Figura 22. Espectro de ^{13}C RMN, C_6D_6 + DMSO, 500 MHz, del Cloroazobenceno.	89
Figura 23. Espectro de FT-IR del Cloroazobenceno.	90
Figura 24. Espectro de UV-Visible del Cloroazobenceno.	91
Figura 25. Espectro de FT-IR del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico.	95
Figura 26. Espectro de ^1H RMN, DMSO- d_6 , 500 MHz, del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico.	96
Figura 27. Espectro de ^{13}C RMN, DMSO- d_6 , 500 MHz, del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico.	97
Figura 28. Avance de reacción de la cloración del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico.	101
Figura 29. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz, del monómero M-AzoNO ₂	106
Figura 30. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 500MHz, del monómero M-AzoNO ₂	107
Figura 31. Espectro de FT-IR del monómero M-AzoNO ₂ .	108
Figura 32. Espectro de UV-Visible del monómero M-AzoNO ₂ .	109
Figura 33. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz, del monómero M-AzoCl	111
Figura 34. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 500MHz, del monómero M-AzoCl	112

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

Figura 35.	Espectro de FT-IR del monómero M-AzoCl.	113
Figura 36.	Espectro de UV-Visible del monómero M-AzoCl	114
Figura 37.	Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz, del polímero P-AzoNO ₂	121
Figura 38.	Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 500MHz, del polímero P-AzoNO ₂	122
Figura 39.	Espectro de FT-IR del polímero P-AzoNO ₂ .	123
Figura 40.	Espectro de UV-Visible del polímero P-AzoNO ₂ .	124
Figura 41.	Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz, del polímero P-AzoCl	126
Figura 42.	Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 500MHz, del polímero P-AzoCl	128
Figura 43.	Espectro de FT-IR del polímero P-AzoCl.	129
Figura 44.	Espectro de UV-Visible del polímero P-AzoCl.	130
Figura 45.	Gráfica de Constante Dieléctrica vs Temperatura de medición para los polímeros P-AzoNO ₂ y P-AzoCl.	133

TABLAS

	Pág.	
Tabla 1.	Reactivos y disolventes empleados en el trabajo.	58
Tabla 2.	Compuestos obtenidos y sus características.	132

ESQUEMAS

	Pág.	
Esquema 1.	Oxidación del Grupo Azo.	13
Esquema 2.	Reducción del Grupo Azo.	14
Esquema 3.	Reacción de condensación para la obtención de Azobencenos.	16
Esquema 4.	Reacción de Acoplamiento Reductivo.	17
Esquema 5.	Reacción de Acoplamiento Oxidativo.	17
Esquema 6.	Reacción directa de monómeros bifuncionales.	24
Esquema 7.	Acoplamiento Oxidativo de Glaser.	26
Esquema 8.	Reacción de Hay.	27
Esquema 9.	Regeneración del ión Cu^{2+}	28
Esquema 10.	Reacción de Eglinton.	28
Esquema 11.	Etapas de reacción del proceso Bohlman.	29
Esquema 12.	Estructura dimérica propuesta para el proceso Bohlman.	29
Esquema 13.	Acoplamiento Oxidativo con Bromuro de Cobre de un diacetileno de aluminio.	30
Esquema 14.	Acoplamiento de Cadiot – Chodkiewicz.	30
Esquema 15.	Reacción lateral del auto-acoplamiento del bromoalquino.	30
Esquema 16.	Síntesis de los compuestos Azobenceno.	79
Esquema 17.	Mecanismo de formación del ión nitrosonio.	81
Esquema 18.	Mecanismo para la formación de la sal de diazonio.	82
Esquema 19.	Mecanismo de la formación de los compuestos Azobenceno.	83
Esquema 20.	Síntesis del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico.	92

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

Esquema 21.	Mecanismo de la formación del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico	94
Esquema 22.	Síntesis de cloruro <i>m</i> -propargiloxibenzoilo.	98
Esquema 23.	Mecanismo de la reacción de cloración del ácido <i>m</i> -propargiloxibenzoico.	99
Esquema 24.	Síntesis de los monómeros.	102
Esquema 25.	Mecanismo de la formación de los monómeros.	104
Esquema 26.	Síntesis de los polímeros.	116
Esquema 27.	Mecanismo de la polimerización por Acoplamiento Oxidativo.	119

RESUMEN

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis, caracterización y medición de la constante dieléctrica de dos polidiacetilenos con compuestos Azobenceno, cada uno conteniendo grupos electroattractores diferentes. Los compuestos Azobenceno se sintetizaron mediante una reacción de diazoación empleando una amina aromática primaria que contiene al grupo atractor; *p*-Cloroanilina y *p*-Nitroanilina. Posteriormente se hicieron reaccionar con la N-Fenildietanolamina obteniendo así las estructuras respectivas de 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietyl)-amino-4'-nitroazobenceno, A_{NO_2} y del 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietyl)-amino-4'-cloroazobenceno, A_{Cl} .

Para la síntesis de los monómeros 4-*N,N*-bis [(2-(*m*-propargil oxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitrobenceno, M-AzoNO₂ y 4-*N,N*-bis [(2-(*m*-propargil oxibenzoiloxi)-etil)-amino]-4'-cloroazobenceno, M-AzoCl, se llevaron a cabo reacciones de esterificación entre alcoholes (compuestos Azobenceno) y cloruros de ácido bifuncionales, empleando trietilamina para acelerar la reacción.

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante una reacción de acoplamiento oxidativo, obteniéndose los polímeros respectivos: Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de -[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}, P-AzoNO₂ y Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de -[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}, P-AzoCl.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas de FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C, UV-Vis; así como térmicas DSC, TGA. Para la medición de la constante dieléctrica se procesaron los polímeros mediante termomoldeo, obteniéndose pastillas de aproximadamente 2cm² x 1mm de espesor, posteriormente se obtuvieron sus constantes dieléctricas en un intervalo de frecuencia de 110 MHz -

RESUMEN

1.32 GHz y a las temperaturas de $16^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente), 30, 40, 50 y $60^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ para el P-AzoCl y además de 70 y $75^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ para el P-Azo-NO₂. Las últimas temperaturas se encuentran algunos grados por debajo de la temperatura de transición vítrea de los respectivos polímeros.

Los resultados obtenidos mostraron que para el P-AzoNO₂ la medición de la constante dieléctrica a temperatura ambiente fue de 3.26 y para el P-AzoCl de 2.9 en las mismas condiciones; el P-AzoNO₂ presenta una constante mayor a 3.0 como era de esperarse, mientras que la del P-AzoCl fue menor pero bastante cercana a lo propuesto en la hipótesis de trabajo. También se verifica que la constante dieléctrica fue mayor para el polímero que contiene al grupo nitro y se observó un aumento en la constante dieléctrica al aumentar la temperatura de medición.

ABSTRACT

ABSTRACT

In this work is reported the synthesis, characterization and measurement of the dielectric constant of two polydiacetylenes with azobenzene compounds, each one containing different electron withdrawing groups. Azobenzene compounds were synthesized by a diazotization reaction employing a primary aromatic amine containing the electron withdrawing groups, *p*-chloroaniline, and *p*-nitroaniline. Subsequently the Azobenzene compounds reacted with N-phenyldiethanolamine to obtain the respective structures of 4-*N,N*-bis-(2-hydroxyethyl)-amino-4'-nitroazobenzene, A_{NO₂} and 4-*N,N*-bis-(2-hydroxyethyl)-amino-4'-chloroazobenzene, A_{Cl}.

The synthesis of the monomers 4-*N,N*-bis [(2-(*m*-propargyloxy benzoyloxy)-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzene], M-AzoNO₂ and 4-*N,N*-bis [(2-(*m*-propargyloxy benzoyloxy)-ethyl)-amino-4'-chloroazobenzene], M-AzoCl, were carried out by esterification reactions between alcohols (the azobenzene compounds) and bifunctional acid chlorides, it was employed triethylamine to accelerate the reaction.

The polymerization was carried out by an oxidative coupling reaction to give the respective polymers: Poly-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxy)-1,6-dibenzoate-[4-(*N,N*-bis-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzene]}, P-AzoNO₂ and Poly-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxy)-1,6-dibenzoate-[4-(*N,N*-bis-ethyl)-amino-4'-chloroazobenzene]}, P-AzoCl.

The compounds were characterized by the spectroscopic techniques FT-IR, ¹H and ¹³C NMR, UV-Vis as well as the thermal techniques, DSC- TGA. For the measurement of the dielectric constant polymers were processed by thermoforming to give tablets of about 2cm² x 1mm thickness, then their dielectric constants were obtained in a frequency range of 110 MHz - 1.32 GHz, and temperatures of 16 ± 1 °C (room temperature), 30, 40, 50 and 60 °C ± 2 °C for P-AzoCl and additionally of 70 and 75°C

ABSTRACT

for P-AzoNO₂. The last temperatures are a few degrees below the glass transition temperature of the respective polymers.

The results showed that for the P-AzoNO₂ the dielectric constant at room temperature was 3.26 and for P-AzoCl of 2.9 at the same conditions, the dielectric constant of the P-AzoNO₂ was bigger than 3.0 as we expected, while the value of the P-AzoCl's dielectric constant was lower but close enough to what was proposed in the hypothesis. It was also verified that the dielectric constant was higher for the polymer containing the nitro group, and there was an increase in dielectric constant when increasing the measurement temperature.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Un polímero es una molécula de elevada masa molecular, se forma de la unión de una gran cantidad de unidades más pequeñas llamadas monómeros que se repiten a lo largo de su estructura. Los polímeros han sido conocidos a lo largo del tiempo como aislantes y son de los materiales más producidos y usados en la actualidad para aplicaciones ingenieriles y cotidianas. Sin embargo, se han desarrollado polímeros de especialidad los cuales presentan propiedades específicas tales como la conducción y propiedades ópticas no lineales, que se pueden aprovechar en la tecnología fotónica, fibras ópticas, y otras tecnologías basadas en luz.

Por otro lado, el desarrollo de materiales compuestos ha permitido un gran avance en, por ejemplo, la generación de compuestos poliméricos conductores cuando se usa como matriz un polímero o mezcla de ellos, aislantes y se adicionan partículas conductoras, ya sean metálicas o de carbono, para obtener un material conductor. Estos compuestos poliméricos conductores pueden tener aplicaciones en campos tales como: almacenamiento de energía, electrocatálisis, dispositivos electrocrómicos, electroquímica, bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electroanálisis, sensores y biosensores, tecnologías de microsistemas, dispositivos electrónicos, protección de corrosión, etc.

Estos compuestos alcanzan la conductividad a una cantidad específica de partículas conductoras llamada concentración de percolación, la cual depende de las características químicas y físicas de ambos componentes. Es altamente recomendable que esa cantidad necesaria de partículas conductoras sea la menor posible para evitar

INTRODUCCIÓN

alterar las propiedades que suelen aprovecharse de la matriz polimérica tales como las mecánicas, termoplasticidad, de absorción, ligereza, entre otras.

En un estudio sobre la modificación del aceite de linaza para la obtención de polímeros procesables [1] y en otro sobre el efecto de la polaridad de la matriz polimérica en las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos [2], se ha evidenciado que la naturaleza química polar, evaluada como constante dieléctrica, juega un papel relevante en la buena distribución de partículas conductoras de carbono, y por consiguiente, en la disminución de la concentración de percolación. Lo que se ha determinado es que a mayor polaridad del polímero, la cantidad requerida de negro de carbono para alcanzar la concentración crítica, es mucho menor en comparación con polímeros no polares tales como los polietilenos y polipropileno comerciales.

Por otro lado, los polímeros que contienen en su estructura compuestos llamados cromóforos, tales como los Azobenceno y tolanos con grupos donadores-aceptores de electrones en los extremos de su estructura altamente conjugada, generan polímeros altamente polares y presentan propiedades ópticas no lineales intensas cuando se hacen pender de grupos diacetileno; no obstante hay escasa información sobre sus valores o mediciones de constante dieléctrica, los principales estudios se han enfocado a las propiedades ópticas. Es por ello que en este trabajo se plantea sintetizar y evaluar la constante dieléctrica de dos polímeros diacetilénicos con grupos azobenceno con distintos grupos electroaceptores, y en un futuro evaluar su potencial para formar compuestos poliméricos de baja concentración de percolación con negro de carbono.

El reto a vencer en esta área, es la generación de compuestos conductores con bajas cargas de partículas conductoras para no detrimentar las propiedades propias de la matriz polimérica. Cualquier presencia adicional al polímero mismo, suele cambiar sus propiedades (mecánicas, ópticas, tribológicas, reológicas, térmicas, etc.) dependiendo

INTRODUCCIÓN

de la naturaleza, cantidad y tamaño del relleno. El negro de carbono vulcan XC-72 se ha usado principalmente para impartir propiedades eléctricas y por su facilidad de dispersión en la mayoría de los polímeros; no obstante en polímeros principalmente de tipo olefinas, la cantidad requerida sigue siendo alta (mayor a 10% en peso).

Los compuestos Azobenceno del tipo donador-aceptor de electrones son entidades altamente polares, unidas a una cadena de polímero le impartiría a la matriz polimérica resultante la propiedad de polaridad y alta constante dieléctrica.

Los compuestos Azo aromáticos son estabilizados por resonancia, siendo así su isómero *trans* el más estable y el que imparte la mayor polaridad, sus métodos de síntesis pueden ser mediante una reacción de condensación, acoplamiento reductivo, acoplamiento oxidativo y por medio de una reacción de diazoación. Un polímero que tenga grupos Azo en su estructura debe considerar (1) la localización del grupo funcional en la cadena (formando parte de la cadena principal o en cadenas laterales) pudiendo ser lineales, ramificados o entrecruzados y (2) la naturaleza del grupo Azo (alifático o aromático).

Los métodos de polimerización de los compuestos Azobenceno dependen de la posición donde se encuentre el grupo funcional en el polímero, pudiéndose tener así una policondensación, polidiazoación, un poliacoplamiento oxidativo, etc.; en la mayoría de los casos se busca un derivado de un compuesto polimerizable Azo y éste se polimeriza de forma en que se obtenga la estructura requerida.

Se ha estudiado la combinación de polidiacetilenos con compuestos Azobenceno donador-aceptor como grupos colgantes de la cadena principal, obteniéndose polímeros de manera relativamente sencilla, que absorben en el visible, fácilmente procesables y con propiedades ópticas importantes. El interés por la síntesis de este

INTRODUCCIÓN

tipo de polímeros se deriva de la posibilidad de obtener sistemas con características polares, dadas por la estructura conjugada del polidiacetileno y del compuesto Azobenceno que se encuentra unido covalentemente en las cadenas laterales del polímero y cuya polaridad estará definida por su naturaleza donadora o atractora de electrones. El estudio de su constante dieléctrica permitirá tener una idea sobre su potencial para formar compuestos conductores al combinarse con partículas de carbono.

Con base en lo mencionado anteriormente se llevó a cabo la síntesis de dos polidiacetilenos con compuestos Azobenceno del tipo donador-aceptor, conteniendo a los grupos electroaceptores nitro y cloro respectivamente, planteándose así los siguientes objetivos:

OBJETIVOS

1.1 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Medir la constante dieléctrica de los polímeros: Poli- $\{m\text{-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}\}$, P-AzoNO₂ y del Poli- $\{m\text{-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}\}$, P-AzoCl.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Llevar a cabo la síntesis, purificación y caracterización del compuesto: 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenceno, A_{NO₂}
- Llevar a cabo la síntesis, purificación y caracterización del compuesto: 4-N,N-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-cloroazobenceno A_{Cl}
- Realizar la síntesis, purificación y caracterización del monómero: 4-N,N-bis[(2-(m-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-nitroazobenceno, M-AzoNO₂.
- Realizar la síntesis, purificación y caracterización del monómero: 4-N,N-bis[(2-(m-propargiloxi benzoiloxi)-etil)-amino]-4'-cloroazobenceno, M-AzoCl.
- Realizar la síntesis, purificación y caracterización del polímero: Poli- $\{m\text{-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}\}$, P-AzoNO₂.
- Realizar la síntesis, purificación y caracterización del polímero: Poli- $\{m\text{-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}\}$, P-AzoCl.
- Llevar a cabo el procesamiento de ambos polímeros a pastillas mediante una prensa de termomoldeo y medir sus constantes dieléctricas.

HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN

1.2 HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN

HIPÓTESIS

Los polímeros resultantes presentarán una constante dieléctrica mayor a 3. El polímero que contenga al grupo nitro, presentará una constante dieléctrica mayor a aquel que contiene al grupo cloro, debido al mayor poder electroceptor de grupo nitro.

JUSTIFICACIÓN

Los polidiacetilenos (PDA's) con grupos Azobenceno colgantes, son una clase de polímeros con una alta conjugación electrónica, que han sido importantes por sus propiedades únicas químicas, ópticas y electrónicas dadas por la presencia de electrones π susceptibles a deslocalizarse y compartirse a lo largo de su estructura.

Se ha encontrado que los PDA's con sustituyentes aromáticos directamente unidos a la cadena del polímero, pueden incrementar y modular las propiedades anteriormente mencionadas, pues la densidad de electrones π por unidad repetitiva y la naturaleza de la deslocalización de éstos a lo largo de la estructura, se ven incrementados a través de la conjugación entre la cadena principal y los grupos colgantes de la misma. Dado que los compuestos Azobenceno resultan ser entidades del tipo donador-aceptor de electrones, pueden generar la propiedad de alta polaridad en la matriz polimérica, lo que les da una buena posibilidad de presentar una alta constante dieléctrica, siendo potenciales candidatos para generar compuestos poliméricos conductores con baja concentración de percolación (menor a 3% en peso de negro de carbono).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Azocompuestos

2.1.1 Grupo Funcional Azo

El grupo funcional Azo es uno de los pocos grupos en química orgánica que exhiben un intervalo de propiedades térmicas, químicas, fotoquímicas y biológicas, cada una de estas propiedades ha dado origen a una distinta clase de polímeros funcionales.

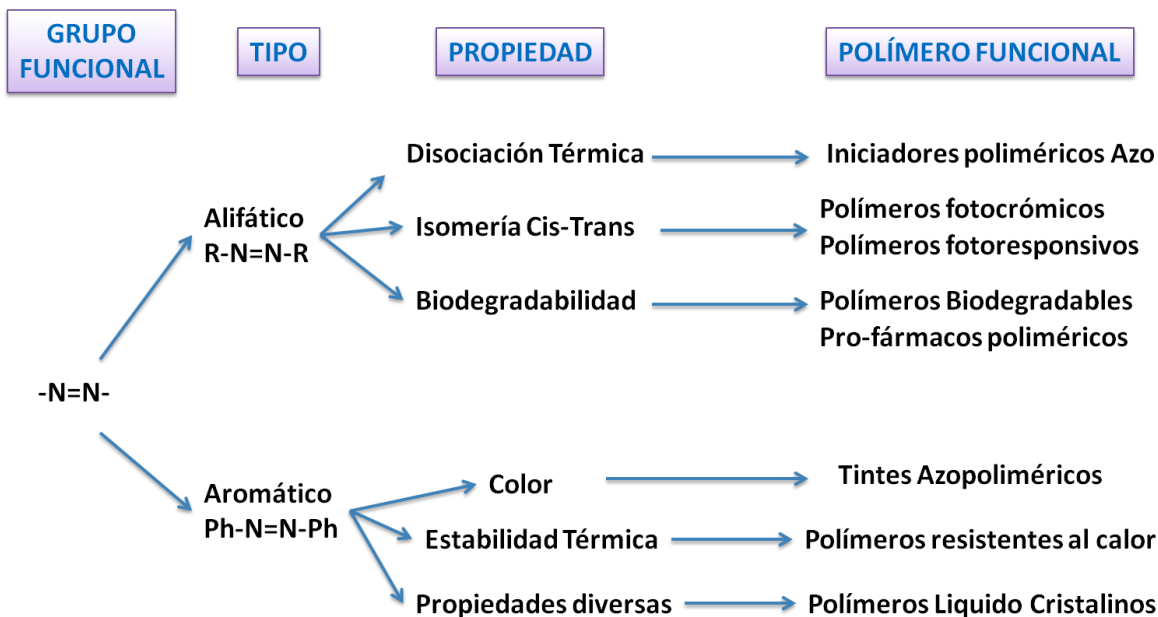


Figura 1. Propiedades y aplicaciones del grupo Azo.

Los compuestos Azo son derivados de compuestos de nitrógeno con la característica de tener un doble enlace $R-N=N-R'$, donde R y R' pueden ser grupos iguales o diferentes; así el grupo Azo es usado como conector, siendo las partes conectadas

ANTECEDENTES

grupos alquilo o arilo. El doble enlace entre los átomos de nitrógeno generalmente trae consecuencias a la estereoquímica de la molécula dándole más rigidez y restringiendo el número de formas posibles. La característica principal es la coplanaridad de los átomos adyacentes al doble enlace así como los átomos de nitrógeno mismos.

Un compuesto Azo alifático se refiere a compuestos en los cuales al menos un átomo de nitrógeno se une a un átomo de carbono con hibridación sp^3 , mientras que los compuestos Azo aromáticos se caracterizan por presentar un fenilo unido a los átomos de nitrógeno. Los compuestos Azo aromáticos son altamente coloreados, lo que explica su amplio uso en la industria como tintes y pinturas.^[9]

2.1.2 Compuestos Azobenceno

Las moléculas que contienen al grupo Azo en su estructura son generalmente planares con preferencia por la forma *trans*; los ángulos de enlace (-N=N-C) para los compuestos aromáticos son cerca de 113° mientras que para los alifáticos es de 115° . Las longitudes de enlace (-N=N-) para los compuestos aromáticos es mayor que las de los compuestos alifáticos debido a la resonancia con los anillos aromáticos en la estructura; evidencia de esta resonancia es el acortamiento de enlace C-N en la forma *trans* de 1.47 Å a 1.41 Å como resultado de una conjugación.

- Termoquímica

Para los compuestos Azo alifáticos la reacción más importante es la fisión termolítica que genera una molécula de nitrógeno y radicales libres, debido a esto son usados comercialmente como iniciadores de radicales libres; esta reacción es de primer orden y se utiliza principalmente en polimerizaciones industriales. La velocidad de

ANTECEDENTES

descomposición de los iniciadores es muy importante en las polimerizaciones por que ejerce influencia considerable en la cinética de todo el proceso.

- Fotoquímica

El comportamiento fotoquímico de los compuestos Azo es diferente para los compuestos aromáticos y alifáticos; los compuestos azo alifáticos generalmente dan una fotodisociación generando radicales libres y nitrógeno mientras que los azo aromáticos son estables con respecto a la rotura del enlace C-N. Ambos tipos dan una fotoisomerización *cis – trans* aunque no siempre es observable.

- Fotoisomerización

El Azobenceno y sus derivados se caracterizan por su transformación reversible de la forma más estable “*trans*” a la menos estable “*cis*” después de una radiación UV o luz visible para dar una composición fotoestacionaria que es dependiente tanto de la temperatura como de la longitud de onda. El isomerismo del grupo Azo puede seguirse por UV-Vis y sigue una cinética de primer orden; representa virtualmente un proceso fotoquímico en el cual un isómero es favorecido fotoquímicamente y el otro térmicamente.

El proceso además es eficiente pues no hay evidencia de emisiones cuando transcurre, pero el mecanismo del proceso no ha sido entendido completamente. Magee, Shand y Eyring^[9] proponen un estado de transición planar con la rotura del doble enlace en el grupo Azo, mientras que Curtin, Grubbs y McCarthy^[9] proponen un mecanismo lateral o de inversión. Ninguno de los dos mecanismos racionaliza la dependencia de la temperatura de los rendimientos cuánticos de la isomerización.

ANTECEDENTES

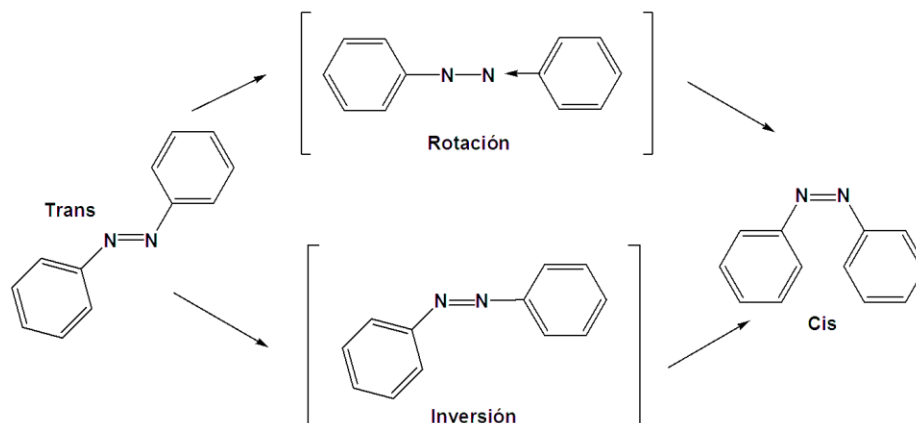


Figura 2. Mecanismos de Isomerización para el Azobenceno.

La fotoisomerización del Azobenceno no sustituido, procede con un cambio estructural que es fácilmente observable por el cambio en el momento dipolar y en la geometría de la molécula, hay una disminución en la distancia de 9 Å en la forma *trans* a 5.5 Å en la forma *cis* para los átomos en posición *para*, y mientras la forma *trans* no presenta momento dipolo, para la forma *cis* no planar es de 3.0 D. ^[32]

Sin embargo, cuando ya se presentan sustituyentes en la molécula de Azobenceno la polaridad de la molécula cambia de acuerdo a la naturaleza y posición de los sustituyentes, de tal forma que para Azobencenos que forman un sistema Donador-Aceptor con sustituyentes en las posiciones *para* del sistema, como los sintetizados en el presente trabajo, la polaridad se invierte con respecto a la estructura no sustituida, de tal forma que la estructura *trans* es mas polar que las *cis*, siendo así la primera de particular interés para los polímeros sintetizados en el presente trabajo, debido al alto momento dipolar obtenido.

ANTECEDENTES

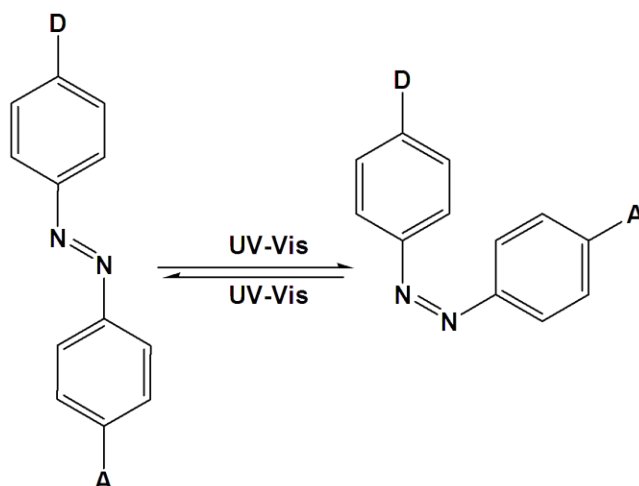


Figura 3. Fotoisomerización del Azobenceno *para* sustituido, D= grupo donador y A= grupo aceptor.

Diversos Azobencenos con grupos donador-aceptor en su estructura, han sido sintetizados, caracterizados y reportados a lo largo del tiempo; a continuación se muestran unidades de Azobenceno, similares a los obtenidos en el presente trabajo, con sus respectivos momentos dipolares.^[25]

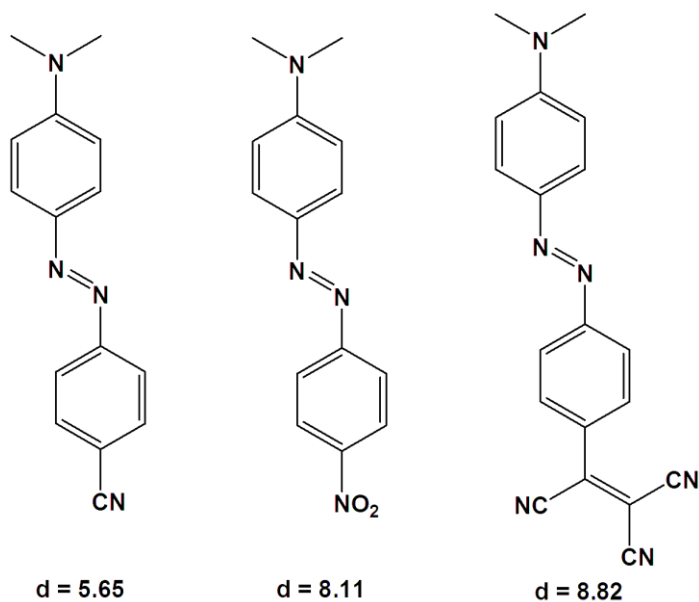


Figura 4. Azobencenos sustituidos en *para*, con un sistema Donador- Aceptor y sus respectivos momentos dipolares.

ANTECEDENTES

Los Azopolímeros con compuestos Azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con la luz polarizada linealmente dan origen a tres movimientos fotoinducidos. El primero es la fotoisomerización *cis-trans* continua de los grupos Azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo movimiento es fotoalineamiento de los cromóforos Azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz laser con que son irradiados, este alineamiento produce dicroísmo y birrefringencia. Finalmente el tercer movimiento fotoinducido consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico con luz modulada a diferentes intensidades.^[11]

- Espectro electromagnético

Los compuestos Azo del tipo Azobenceno van generalmente del color amarillo al rojo, su espectro de absorción en el UV-Vis es identificable pues es de una longitud de onda relativamente débil y larga.^[9] El espectro de los compuestos Azo aromáticos son insensibles a la polaridad de los disolventes. El Azobenceno *trans* tiene un máximo de 442 nm en hidrocarburos y a 437 nm en una solución de etanol.

- Color y constitución

El grupo Azo es un cromóforo, los cromóforos son el grupo de átomos en una molécula responsables de la absorción de radiación y por lo tanto, es la parte responsable del color de la misma; el grupo Azo es considerado de los cromóforos más importantes, debido a la gran cantidad de moléculas que lo contienen empleadas en colorantes y tintes.

Actualmente los compuestos Azo aromáticos son los más empleados para la coloración de fibras, como pigmentos, en tinciones histológicas y reactivos analíticos

ANTECEDENTES

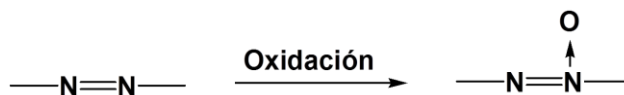
colorimétricos. Lo interesante y valioso de este tipo de compuestos es que puede obtenerse una amplia gama de colores y casi cualquier propiedad física si se agrega a la molécula conjugación y diferentes grupos donadores o atractores de electrones en las diversas posiciones de los anillos aromáticos.

Dado que la transición electrónica de estos compuestos aromáticos involucran la migración general de densidad electrónica de un grupo donador a al grupo Azo, no es sorprendente que los grupos atractores de electrones en un segundo benceno ejerzan un desplazamiento batocrómico (a mayores longitudes de onda y menores energías) para las bandas de absorción del compuesto.^[29]

- Oxidación

Los compuestos alifáticos tanto *cis* como *trans* pueden convertirse en sus respectivos compuestos Azoxi con los oxidantes apropiados, dado que los compuestos Azobenceno son más estables que los derivados Azo alifáticos, en muchos casos para la obtención de sus respectivos azoxibencenos son necesarios oxidantes muy fuertes y condiciones drásticas.

El Azobenceno *cis* reacciona mucho más rápido que el *trans* indicando así que la disponibilidad electrónica en el enlace azo del primero es mayor que en el segundo.

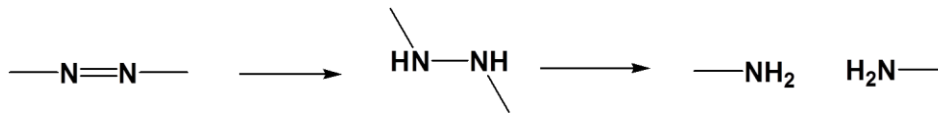


Esquema 1. Oxidación del grupo Azo.

ANTECEDENTES

- Reducción

Los reactivos y métodos más empleados para la reducción de Azobencenos son el hidruro de litio y aluminio, polvo de zinc en una solución alcalina o medianamente ácida y la hidrogenación.



Esquema 2. Reducción del grupo Azo.

- Biodegradación

Mueller y Miller ^[9] demostraron la existencia de un sistema de enzimas que se encuentran en el hígado, las cuales son capaces de reducir los grupos Azo, de la misma manera Radomsky y Mellinger ^[9] demostraron una ruptura reductiva del grupo Azo en el intestino debido a la acción de una microfibrilla.

- Óptica No Lineal

Cuando una radiación laser pasa a través de un medio dieléctrico, los campos electromagnéticos intensos interactúan con los materiales para dar lugar a nuevos campos alterados en frecuencia, fase o amplitud en relación a la radiación incidente. En los materiales que presentan propiedades ópticas no lineales de segundo orden como la generación de un segundo armónico, la luz de frecuencia ν es convertida en luz de frecuencia 2ν , de manera que esta propiedad se aprovecha en la mayor capacidad de almacenar información en dispositivos electroópticos.

Para un material que exhibe efectos de segundo orden, sus moléculas constitutivas deben poseer una no-linealidad molecular finita y debe ser organizado no

ANTECEDENTES

centrosimétricamente en el volumen del material, de tal manera que sus no linealidades individuales se cancelen.^[31]

- Almacenamiento Químico de Información.

Recientemente se descubrió que el Azobenceno tiene potencial para ser usado en dispositivos de memoria óptica, debido a los estados a los que puede cambiar ya sea fotoquímicamente o electroquímicamente.^[9]

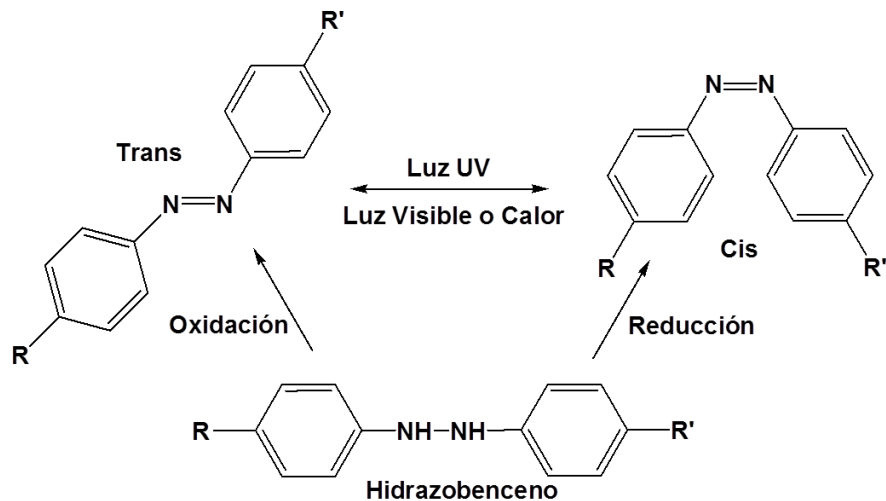


Figura 5. Estados de transición del Azobenceno.

El Azocompuesto puede ser transformado de *trans* a *cis* por radiación UV-Vis con la reacción ocurriendo a longitudes de onda visibles o térmicamente. De acuerdo a Fujishima^[9] un sistema basado en este sistema puede tener una capacidad de almacenamiento de 100 millones de bits por cm^2 .

Cuando cromóforos fotoisomerizables se incorporan a las cadenas de un polímero, ya sea en la cadena principal o en cadenas laterales, estos pueden afectar las propiedades físicas de los polímeros, específicamente el cambio de polaridad o geometría de la estructura; lo que podría afectar propiedades como la viscosidad en

ANTECEDENTES

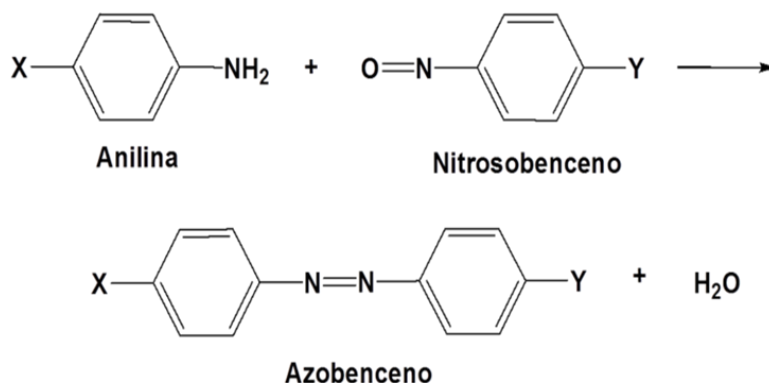
solución, el pH o la conductividad. Los polímeros que contienen grupos Azobenceno en su estructura, le proporcionan a la matriz polimérica propiedades importantes en almacenamiento de información, óptica no lineal, memorias holográficas, interruptores ópticos, dispositivos fotónicos, etc. ^[30]

2.1.3 Síntesis de Azobencenos

Existen diferentes métodos empleados para introducir el grupo Azo a una molécula, por lo que debe considerarse si se trata de un compuesto azo alifático o aromático y la posición que tendrá en la molécula; a continuación se mencionan los métodos más representativos para la síntesis de compuestos Azo aromáticos pues son los obtenidos en el presente trabajo.

2.1.3.1 Reacción de Condensación.

Ogata y Tagaki^[9] demostraron que la condensación de anilinas con nitrosobencenos mediante una catálisis ácida en una solución de etanol y Buffer de acetato al 94%, da lugar a Azobencenos.



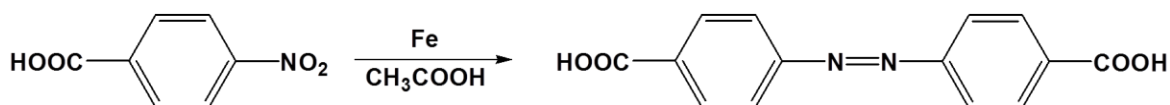
Esquema 3. Reacción de condensación para la obtención de Azobencenos.

ANTECEDENTES

Las constantes de velocidad se incrementan al aumentar el poder electroattractor de los sustituyentes polares en el nitrosobenceno (Y) y decrecen con el aumento del poder electroattractor de los sustituyentes polares en la anilina (X).

2.1.3.2 Acoplamiento Reductivo

Consiste en la reducción del ácido nitrobenzoico con hierro y ácido acético ya sea con una amalgama de sodio, sulfuros alcalinos, celulosa, melaza o dextrosa en una solución alcalina y mediante una reducción catalítica.^[9]

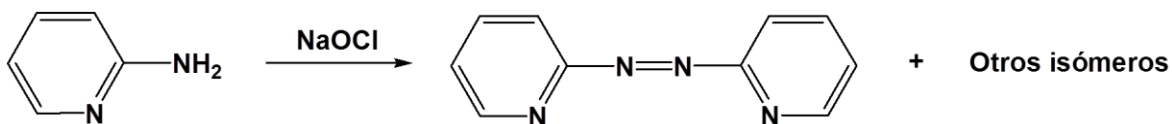


Esquema 4. Reacción de acoplamiento reductivo.

Según Alexejew^[9] también suele usarse la reducción con zinc e hidróxido de sodio como una modificación del método.

2.1.3.3 Acoplamiento Oxidativo

Este método ha sido empleado para la oxidación de la anilina a Azobenceno empleando aire y permanganato de potasio. También se han generado Azopiridinas mediante la oxidación de aminopiridinas con NaOCl.



Esquema 5. Reacción de acoplamiento oxidativo

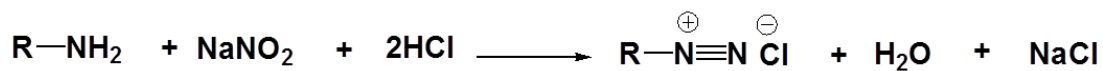
ANTECEDENTES

2.1.3.4 Reacción de Diazoación.

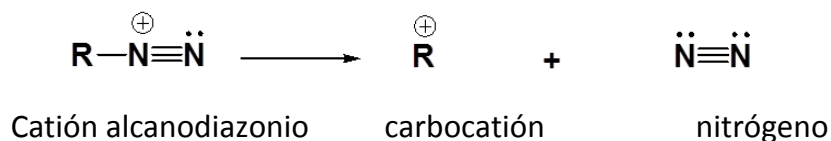
Peter Greiss descubrió la reacción de diazoación en 1858,^[16] y la empleó para sintetizar el primer azocolorante. Esta es la reacción empleada en el presente trabajo para la síntesis de los colorantes.

Las reacciones de aminas con ácido nitroso son muy relevantes en síntesis orgánica por la generación de las sales de diazonio. El proceso de formación de sales de diazonio también es denominado diazoación de una amina pues se lleva a cabo por la reacción de una amina primaria con ácido nitroso, vía ión nitrosonio, formando cationes diazonio tipo $R - N^+ \equiv N$.

La reacción de diazoación completa es:



Las sales de diazonio alifáticas son inestables y se descomponen obteniendo nitrógeno y carbocationes, lo que da lugar a una mezcla compleja de subproductos, por este motivo la diazoación de alquilaminas primarias no es utilizada.



Al contrario de las sales de diazonio alifáticas, las aromáticas llamadas sales de arenodiazonio son relativamente estables en soluciones acuosas entre 0 - 10° C, si se aíslan a temperaturas superiores en seco se descomponen y pueden explotar. Las sales de diazonio aromáticas se forman con aminas aromáticas primarias y el catión arenodiazonio deja esta posición activa para poder introducir una amplia gama de

ANTECEDENTES

grupos funcionales, a continuación se observa un esquema de los compuestos que pueden ser sintetizados mediante sales de diazonio.

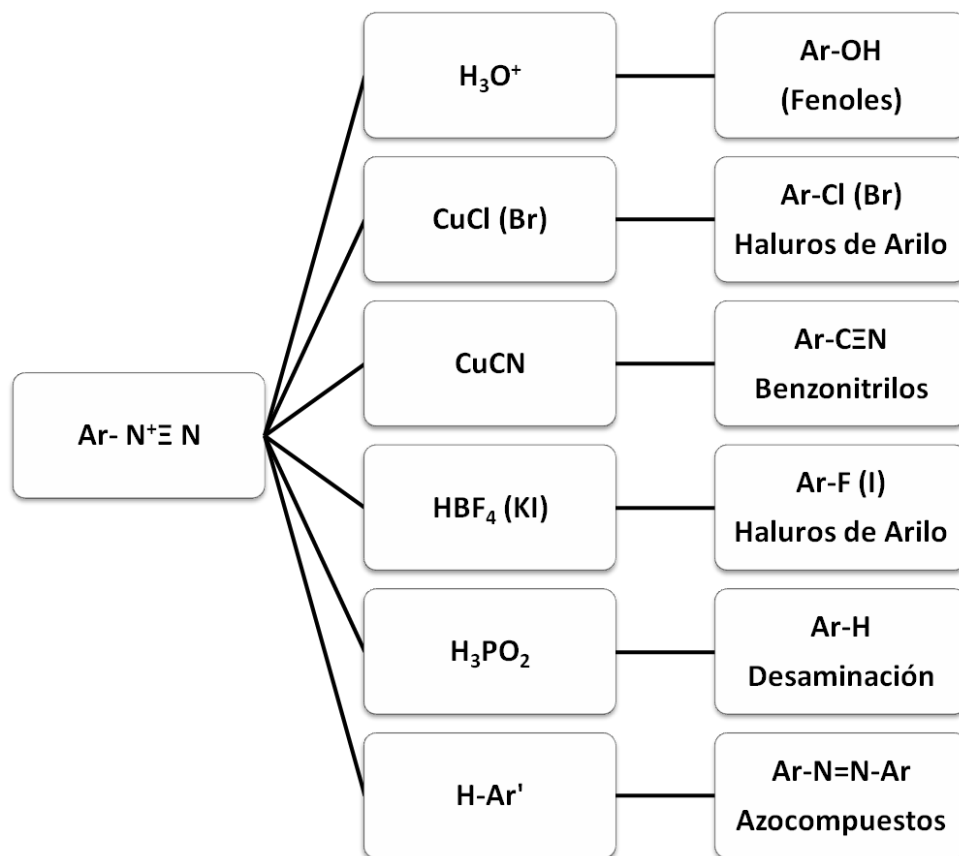


Figura 6. Reacciones de las sales de diazonio para la obtención de distintos grupos funcionales.

Una vez obtenida la sal de diazonio, para la obtención de los Azocompuestos se lleva a cabo una reacción de acoplamiento donde el ión arenodiazonio actúa como electrófilo débil en la sustitución electrofílica aromática. Todos los componentes de acoplamiento empleados para la síntesis de los azocompuestos también llamados azocolorantes, deben poseer la característica de un hidrógeno activo unido al anillo aromático.



ANTECEDENTES

Una gran cantidad de colorantes se sintetizan mediante reacciones de diazoación, ejemplos de estos son el *anaranjado de metilo*, *rojo para* y *amarillo de alizarina*.

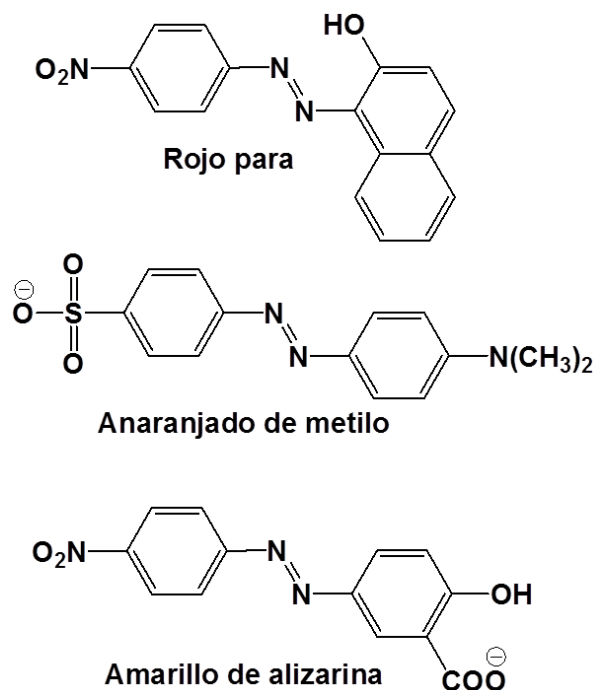


Figura 7. Ejemplos de colorantes obtenidos por reacciones de diazoación.

2.2 Acetilenos.

Los compuestos que contienen triples enlaces carbono-carbono se denominan alquinos y responden a la fórmula general $C_n - H_{2n-2}$, también son llamados acetilenos porque son derivados del acetileno, el alquino más simple. El triple enlace hace que se tengan cuatro hidrógenos menos que el correspondiente alcano, teniendo el triple enlace dos elementos de insaturación.

Los alquinos son relativamente no polares y prácticamente insolubles en agua, pero se disuelven en la mayoría de los disolventes orgánicos (acetona, éter, cloruro de metileno, cloroformo y alcoholes), muchos alquinos tienen olores característicos,

ANTECEDENTES

ligeramente desagradables.^[16] El acetileno, propino y butino son gases a temperatura ambiente, al igual que los correspondientes alcanos y alquenos.

El acetileno es el alquino comercial más importante, siendo materia prima industrial en su uso como combustible en sopletes oxiacetilénicos. El acetileno es un gas de olor desagradable, incoloro, que arde en el aire con una llama amarilla, negruzca, sin embargo, cuando se forma una mezcla con oxígeno puro, el color de la llama se vuelve azul tenue y la temperatura de la llama aumenta drásticamente.

Estructura electrónica

Los átomos de carbono en el acetileno tienen una hibridación sp . La hibridación de un enlace s con un p da lugar a la formación de dos orbitales híbridos sp , separados 180° ; el traslape de estos orbitales híbridos sp entre sí y con los orbitales s del hidrógeno, forman el enlace sigma. Del traslape de los dos orbitales p sin hibridar que quedan en cada átomo de carbono se forman dos orbitales pi . Estos orbitales que forman un ángulo recto entre ellos se traslapan dando lugar a dos enlaces pi , uno tiene su mayor densidad electrónica por encima y por debajo del enlace sigma C-C, y el otro tiene su mayor densidad electrónica por delante y por detrás de enlace $sigma$, la densidad electrónica π rodea cilíndricamente al enlace $sigma$ entre los dos átomos de carbono.

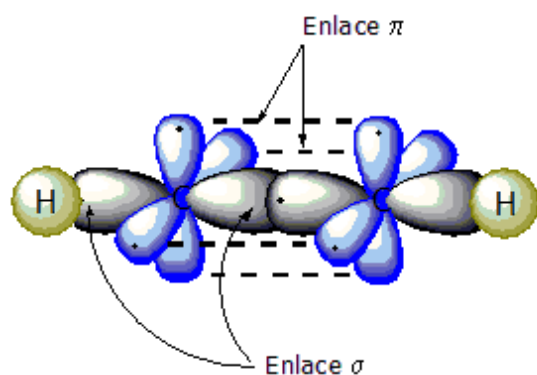


Figura 8. Disposición de orbitales en una triple ligadura.

ANTECEDENTES

La longitud de enlace C-C es de 1.20 Å y la de cada enlace C-H es de 1.06 Å, ambos enlaces son más cortos que los correspondientes enlaces en el etano y eteno. El triple enlace es corto debido al traslape atractivo de tres pares de electrones enlazantes y el alto carácter s de los orbitales híbridos sp .^[5]

2.2.1 Diacetilenos (DA's)

Un diacetileno es un compuesto que contiene dos triples ligaduras conjugadas $R-C \equiv C-R'$ donde R y R' puede ser cualquier grupo funcional, ya sean iguales o diferentes. Este tipo de compuestos tienen gran importancia al ser la base para obtener sistemas π -conjugados, pudiéndose preparar a partir de ellos compuestos insaturados como eninos, butadienos y poliinos o polidiacetilenos.

Este tipo de compuestos son altamente reactivos frente a aminas, alcoholes y compuestos carbonílicos; los productos de reacción pueden ser usados en la síntesis de compuestos aromáticos o heterociclos para la obtención de pigmentos, fármacos, herbicidas, intermediarios para la industria electrónica, etc.^[8]

Los diacetilenos al ser estructuras conjugadas, presentan una estructura fina y relativamente rígida. El incremento de las triples ligaduras aumenta la conjugación y da lugar a desplazamientos batocrómicos considerables, es decir hacia longitudes de onda más grandes o menor energía. El interés por este tipo de compuestos además de la generación de sistemas π -conjugados, es la obtención de compuestos con una gran cantidad de diacetilenos en una sola estructura, la obtención de polímeros.

Los compuestos diacetilénicos al polimerizar son llamados polidiacetilenos o poliinos y debido a lo anteriormente descrito presentan una estructura conjugada, es

ANTECEDENTES

principalmente debido a esto, y no a los sustituyentes, que estos polímeros presentan propiedades ópticas y eléctricas.

Los diacetilenos han recibido atención desde que Wegner reportó la polimerización en estado sólido de algunos cristales de DA's en 1969, esta polimerización también es llamada topoquímica, y se caracteriza por ser una transición que va del monómero cristalino de DA al polímero cristalino sin algún cambio significativo en la estructura.^[35]

2.2.2 Polidiacetilenos (PDA's)

Los polidiacetilenos son polímeros que contienen grupos DA's en la cadena principal, ha surgido un gran interés por el estudio de este tipo de compuestos debido a su estructura altamente conjugada y sus propiedades químicas, ópticas y electrónicas. Han sido estudiados exhaustivamente como conductores y semiconductores orgánicos, así como para materiales con aplicaciones en la Óptica No Lineal.^[14]

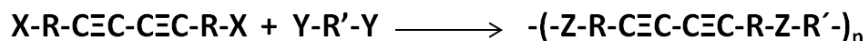
Las primeras reacciones para la obtención de polidiacetilenos se dieron en 1958 por Natta y sus colaboradores, quienes lograron obtener un poliacetileno lineal, conjugado y de alto peso molecular^[35], se sintetizó en hexano usando $\text{Al}(\text{Et}_3)/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ como iniciador del sistema.

Los polidiacetilenos se pueden obtener por distintos métodos, uno de los más usados y más ampliamente estudiados es la polimerización topoquímica, sin embargo no todos los diacetilenos sufren este tipo de polimerización en estado sólido.

Hay dos métodos, además de la polimerización topoquímica, para obtener polímeros que contengan DA's en su cadena principal, una es la reacción directa de monómeros bifuncionales y la otra es mediante una reacción de poliacoplamiento oxidativo.^[6]

ANTECEDENTES

La reacción directa de monómeros bifuncionales se basa en la policondensación o poliadición de dos grupos funcionales como se muestra a continuación:



Esquema 6. Reacción directa de monómeros bifuncionales.

En la reacción anterior X e Y son los grupos reactivos (carboxilo, amino, isocianato, etc.), mientras que R y R' son los grupos espaciadores; el problema con este tipo de reacciones es que algunos diacetilenos son inestables al calor y es conveniente que la reacción se lleve a cabo a condiciones moderadas de reacción.

Debido a lo anteriormente mencionado, en el presente trabajo se maneja una polimerización por acoplamiento oxidativo; esta reacción es uno de los métodos más sencillos y empleados debido a su versatilidad, pues permite ajustar las condiciones a las características de las especies reaccionantes y/o productos, además de tener buenos rendimientos. La reacción por acoplamiento oxidativo juega un papel importante en el desarrollo de la química de los polímeros que contienen diacetilenos en su estructura; más adelante se hablara detalladamente de ella y de su uso para la síntesis de los polidiacetilenos obtenidos en el presente trabajo.

2.2.2.1 Óptica No Lineal (ONL)

Los polidiacetilenos son una clase de polímeros conjugados y unos de los candidatos más prometedores para aplicaciones de óptica no lineal y han sido investigados para su uso como materiales para la óptica no lineal de tercer orden; se ha sugerido que los PDA's con sustituyentes aromáticos que se unen directamente a la cadena principal del polímero presentan propiedades de este tipo debido a que el número de

ANTECEDENTES

electrones π por unidad repetitiva se incrementa a través de la conjugación π entre la cadena principal y los grupos laterales.

La óptica no lineal es una propiedad que puede estudiarse en un material cuando se presenta como consecuencia de la polarización de un material por la variación de la intensidad de la luz laser aplicada, la cual es la única con la suficiente intensidad para modificar las propiedades electrónicas de un material, de manera que esta modificación incide en cambios en las propiedades de la luz aplicada, tal como la duplicación o triplicación de su frecuencia.^[10]

La actividad óptica no lineal se observó en primer lugar en cristales semiconductores e inorgánicos como el LiNbO_3 , KH_2PO_4 , etc^[8]; sin embargo, las aplicaciones de este tipo de materiales no se desarrollaron mucho dado que tienen una bajas respuestas y poca procesabilidad; el surgimiento del estudio de la ONL en materiales orgánicos en los 80's generó el desarrollo y estudio de nuevos materiales con este tipo de propiedades.

La importancia de los materiales orgánicos dentro de este tipo de propiedades es que pueden ser diseñados de tal forma que puede establecerse una relación estructura-actividad, teniendo como ventajas su elevada resistencia mecánica, su versatilidad sintética, su estabilidad térmica y en algunos casos su biodegradabilidad; además de tener un menor costo y facilidad de procesamiento.

2.3 Polimerización: Acoplamiento Oxidativo.

Estas polimerizaciones implican el uso de catalizadores, generalmente metálicos, en presencia de una base y un agente oxidante. Las reacciones de acoplamiento oxidativo suelen aplicarse a compuestos que presentan un alquino terminal.

ANTECEDENTES

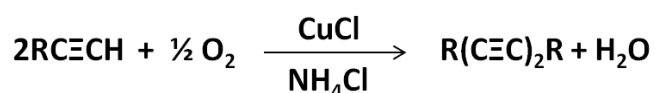
En 1869, Carl Glaser observó que en una solución de amoníaco etanólico, el fenilacetiluro de cobre (I) en presencia de aire, seguía un acoplamiento oxidativo para dar difenildiacetileno. En 1956, Eglinton y Galbraith describieron una dimerización oxidativa acetilénica usando acetato de cobre (II) en piridina y metanol. En 1957, Cameron y Bennet demostraron que algunas aminas (*t*-butilamina, etilendiamina y piridina) pueden sustituirse por amoníaco en el protocolo original de Glaser. En 1960, Hay reportó una cuarta variación involucrando cloruro de cobre (I), oxígeno y la amina bidentada *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) o piridina.^[18]

Con el paso del tiempo cada uno de estos métodos han sido estudiados y modificados para obtener variaciones más eficientes en los acoplamientos oxidativos; a continuación se mencionan las síntesis más comunes.

2.3.1 Acoplamiento de Glaser

El acoplamiento oxidativo de los acetilenos fue reportado en primer lugar por Glaser y subsecuentemente se modificó por otros, ha jugado un papel importante en el desarrollo de la química de los polidiacetilenos.

El reporte original de Glaser describe la oxidación al aire del fenilacetiluro de cobre para dar difenilbutadieno. Subsecuentemente se encontró que la misma reacción puede llevarse a cabo mas convenientemente simplemente burbujeando oxígeno o aire a través de una solución que contenga al acetileno, CuCl y NH₄Cl, para observar la dimerización oxidativa.^[16]



Esquema 7. Acoplamiento Oxidativo de Glaser.

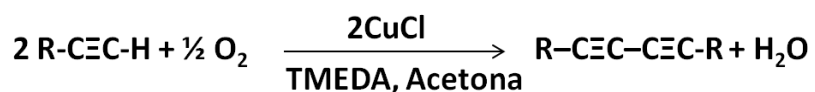
ANTECEDENTES

Esta reacción ha sido usada ampliamente para la preparación de varios diacetilenos sustituidos, tanto el aire como el oxígeno son empleados como oxidantes, empleando oxígeno la reacción se da de forma más rápida.

El acoplamiento oxidativo en medio ácido se usa para alcoholes acetilénicos; sin embargo los hidrocarburos acetilénicos se oxidan comúnmente en medios básicos. Como disolventes se usa agua para acetilenos hidrofílicos y puede agregarse metanol, etanol, dioxano, acetona y tetrahidrofurano (THF) con el fin de aumentar la solubilidad. La piridina es un buen disolvente para acetilenos y sus derivados cuprosos; las aminas terciarias como la *N,N*-dimetilformamida (DMF) o la *N*-metil pirrolidona (NMP) también son excelentes disolventes y aceleran el acoplamiento.

2.3.2 Acoplamiento de Hay

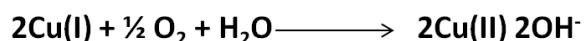
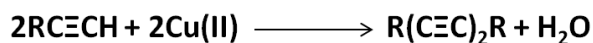
Es el método más importante para el acoplamiento oxidativo, ya que genera oligo y polidiacetilenos (PDA's) lineales. En este procedimiento, el alquino y cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) (CuCl), son disueltas en acetona en presencia de oxígeno, usando cantidades catalíticas de un ligante acomplejante bidentado como la TMEDA.



Esquema 8. Reacción de Hay

El Cobre II (Cu²⁺) es el que funciona como oxidante en estas reacciones, el oxígeno simplemente sirve para regenerar este ión del estado de Cu I (Cu¹⁺) a Cu II, como se muestra a continuación:

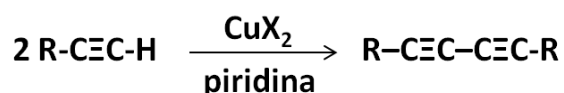
ANTECEDENTES



Esquema 9. Regeneración del ion Cu^{2+} .

2.3.3 Reacción Eglinton

En la reacción de Eglinton los alquinos terminales pueden ser acoplados por calentamiento con cantidades estequiométricas de sales de cobre en piridina o una base similar. Esta reacción produce dienos simétricos con altos rendimientos.^[16]



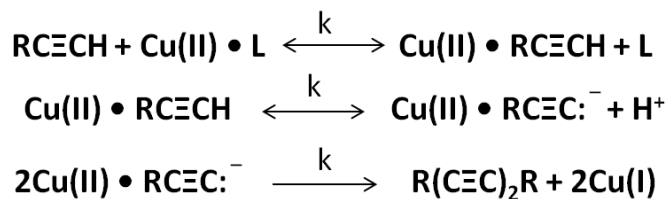
Esquema 10. Reacción de Eglinton.

En la modificación de Eglinton se aprovecha la regeneración del ión Cu^{2+} y se completa la reacción sin necesidad de aire u oxígeno usando un exceso de acetato de cobre (II) en metanol y piridina. Debido a que el cobre (II) es un oxidante suave, el acoplamiento puede llevarse a cabo satisfactoriamente con alquinos terminales. La reacción no se limita a monoalquinos, y ha sido usado ampliamente para convertir dienos en tetrainos, triinos en hexainos, etc.

Muchos estudios de la cinética y efectos de la estructura en la reactividad permiten proponer un mecanismo del acoplamiento oxidativo del primer tipo propuesto por Bohlman y sus trabajadores. La velocidad es de segundo orden con respecto al Cu (II) y al alquino y varía inversamente con respecto al $[\text{H}]^{2+}$. Esto se interpreta en términos de pasos rápidos que involucran el desplazamiento de una molécula de disolvente u otro ligante de la esfera de coordinación del Cu (II) por una molécula de alquino, seguido por la disociación del ácido del alquino coordinado para dar un complejo de acetiluro.

ANTECEDENTES

En el paso determinante de la reacción el Cu (II) es reducido y simultáneamente los grupos alquínilo se acoplan.^[16]



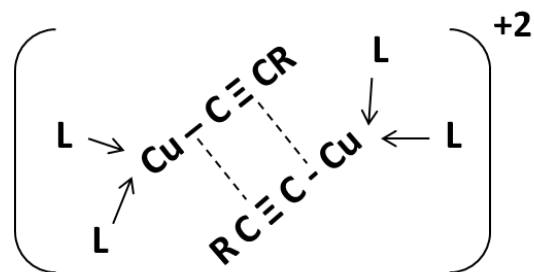
Esquema 11. Etapas de reacción del proceso.

Donde:

L = ligante-disolvente

R•R = especies acomplejadas

No hay una estructura específica para los compuestos, sin embargo se ha propuesto una estructura dimérica involucrando puentes acetiluro.^[16]

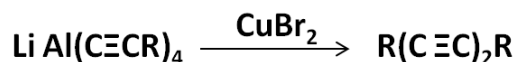


Esquema 12. Estructura dimérica propuesta.

- Otros derivados organometálicos.

Se han reportado acoplamiento oxidativo de derivados organometálicos, como la oxidación de complejos de acetiluros de aluminio con bromuro de cobre (II) que da los siguientes diinos.

ANTECEDENTES

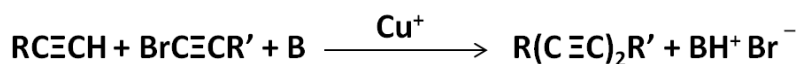


Esquema 13. Acoplamiento Oxidativo con bromuro de cobre de un acetiluro de aluminio.

Una gran cantidad de métodos ha sido reportada la oxidación de dialquildialquinilboratos y es interesante debido a su potencial de trabajo.

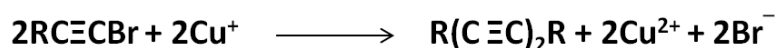
2.3.4 Acoplamiento de Cadiot- Chodkiewicz

El acoplamiento de un alquino terminal con 1-bromoalquino en presencia de una sal de cobre (I) y una amina como base se conoce como el acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz, es de importancia sintética particular porque esta ruta facilita la obtención de poliacetileno asimétricos con cantidades pares o impares de triples ligaduras.^[16]



Esquema 14. Acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz.

La reacción se lleva a cabo por la lenta adición de 1-bromoalquino a una solución que contiene el alquino terminal, la amina, el cloruro de cobre (I) y clorhidrato de hidroxilamina. La amina se usa en exceso y solo cantidades catalíticas del cloruro de cobre (I). Una de las reacciones laterales es el auto-acoplamiento del bromoalquino inducido por el Cu (I) que se oxida a Cu (II). La sal de hidroxilamina sirve para reducir el cobre de nuevo al estado cuproso.



Esquema 15. Reacción lateral de auto-acoplamiento del bromoalquino.

ANTECEDENTES

Muchos diarilpoliinos han sido sintetizados por secuencias utilizando el acoplamiento oxidativo en alguna etapa. Se pueden mezclar acoplamientos de manera exitosa para la síntesis de poliinos con un número impar de triples ligaduras.

2.3.5 Reacción de Rutherford.

Rutherford reportó polímeros que contienen grupos DA's aromáticos totalmente conjugados. Estos se prepararon por reacciones de poliacoplamiento oxidativo de 2,5-dietiniltiofeno, usando un sistema catalítico TMEDA-CuCl en una mezcla de disolventes, DMF/piridina a temperatura ambiente.

2.3.6 Reaccion de Kwock.

Obtuvo polímeros que contienen grupos DA's aromáticos en una mezcla de disolventes *O*-diclorobenceno (ODCB)/piridina con CuCl/TMEDA.

2.3.7 Reacción de Fomine y Ogawa.

Han preparado polímeros que contienen grupos aromáticos diacetilénicos, ellos incluyen poliésteres, los cuales contienen grupos butadiinilenodibencilo y una serie de nuevas poliamidas conteniendo diacetilenos y de un alto peso molecular, consistentes en unidades de *m,m'*-butadiinilen-dianilida.^[13]

Para el presente trabajo el método empleado es un acoplamiento oxidativo que se llevó a cabo en 1-*N*-metil 2-pirrolidona donde fue agregado CuCl y la TMEDA para catalizar la reacción y como agente oxidante se burbujeó oxígeno al sistema. Se ocupó agitación y calentamiento (70°C) para la obtención de los polímeros deseados.

2.4 Espectroscopia Dieléctrica.

La espectroscopia dieléctrica mide la permitividad dieléctrica en función de una frecuencia y temperatura dadas, y puede aplicarse a todos los materiales no conductores. La espectroscopia dieléctrica es sensible a las especies dipolares así como a materiales que contienen cargas localizadas; determina su fuerza, su cinética y sus interacciones; es por esto una poderosa herramienta para la caracterización de los materiales conductores y semiconductores en relación a su estructura, así como de los dispositivos electrónicos.

La espectroscopia dieléctrica es una técnica antigua cuyas raíces se remontan al siglo pasado con los estudios de Clarius, Mesott, Lorenz, Maxwell, etc.; quienes hicieron importantes contribuciones para entender los fenómenos dieléctricos y eléctricos. En la segunda década de este siglo, Debye formuló la teoría de la dispersión dieléctrica, que se describe en su famoso libro “Polar Molecules”, esta es la base del entendimiento microscópico de los procesos dieléctricos de relajación; posteriormente el estudio fue refinado por Kirkwood, Fröhlich, Onsager y Cole. ^[22]

Actualmente la espectroscopia dieléctrica ha cobrado gran interés e importancia debido a las potenciales aplicaciones tecnológicas; así propiedades dieléctricas y eléctricas de una gran cantidad de materiales se han medido sobre distintos intervalos de frecuencia y temperatura.

Las propiedades dieléctricas son usadas para el estudio del movimiento molecular en polímeros sólidos, mientras que las propiedades eléctricas se usan cuando se estudia el proceso de conducción en sólidos iónicos o electrolitos líquidos. ^[40]

2.4.1 Materiales Dieléctricos

Los dieléctricos conocidos como materiales no conductores o aislantes, son materiales cuyas cargas dominantes, positivas y negativas se encuentran unidas en sus átomos y moléculas por fuerzas atómicas y moleculares que no les permiten viajar. Así los materiales dieléctricos no contienen cargas libres, como en el caso de los conductores, y sus átomos y moléculas son macroscópicamente neutros. Sin embargo cuando un campo eléctrico se aplica, estas cargas positivas y negativas conjuntas, no se mueven a la superficie del material, como sería en el caso de los conductores, pero sus respectivos centroides pueden variar ligeramente sus posiciones unos respecto a otros creando así numerosos dipolos eléctricos.^[44]

Para los dieléctricos la formación de dipolos eléctricos es referida usualmente a una polarización por orientación. El efecto de cada dipolo eléctrico puede ser representado por un dipolo con un momento dipolo dp_i dado por:

$$dp_i = Ql_i$$

Donde Q es la magnitud en Coulombs de cada carga positiva y negativa juntas cuyos centroides se desplazan vectorialmente la distancia l_i .

Cuando un material se sujeta a un campo eléctrico, los dipolos de polarización del material interactúan con el campo electromagnético aplicado. Para los dieléctricos o aislantes, ya sean sólidos, líquidos o gases; esta interacción le proporciona al material la capacidad de almacenar energía eléctrica, que se logra mediante el cambio contra las fuerzas de restricción de sus cargas cuando se sujetan a fuerzas externas aplicadas.

ANTECEDENTES

En la práctica, el comportamiento de los dipolos y de las cargas conjuntas se representa de un modo cuantitativo introduciendo un vector de polarización eléctrica. El momento dipolo p_i de un material se obtiene sumando cada uno de los momentos dipolos de todos los dipolos de la polarización por orientación. Para un volumen Δv donde hay N_e dipolos eléctricos por unidad de volumen o $N_e\Delta v$ dipolos eléctricos, escrito como:

$$P_t = \sum_{i=1}^{N_e\Delta v} dp_i$$

El vector de polarización eléctrica P puede ser definido como el momento dipolo por unidad de volumen, sus unidades son C/m^2 , que es representativo de la densidad de carga de una superficie.

2.4.2 Polarización

La polarización eléctrica para los dieléctricos puede producirse por cualquiera de los siguientes tres mecanismos. Muy pocos materiales los presentan todos.^[44]

1. Polarización dipolar por orientación.

Esta polarización se da en materiales en los que en ausencia de un campo aplicado y debido a su estructura, poseen momentos dipolo permanentes que están orientados al azar; sin embargo, cuando un campo eléctrico se aplica, los dipolos tienden a alinearse con el campo aplicado. Estos materiales son conocidos como polares y el agua es un ejemplo de estos.

ANTECEDENTES

2. Polarización Iónica o molecular.

Esta polarización es evidente en materiales que poseen iones positivos y negativos y que tienden a desplazarse ellos mismos cuando un campo eléctrico es aplicado; ejemplo de estos es el cloruro de sodio (NaCl).

3. Polarización electrónica.

Esta polarización se da en casi todos los materiales, existe cuando un campo eléctrico aplicado desplaza el centro de la nube electrónica de un átomo relativo al centro del núcleo.



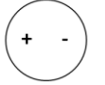



Mecanismo	Sin campo aplicado	Con campo aplicado
Polarización dipolo u orientacional		
Polarización iónica o molecular		
Polarización electrónica		

Figura 9. Mecanismos de polarización para materiales dieléctricos.

Material no polar. Se trata de un material no polar si sus cargas eléctricas positivas y negativas, en ausencia de un campo eléctrico aplicado, están dispuestas de manera que se cancelan unas a otras a través de todo el material y no hay formación de momentos dipolo, siendo así el momento dipolo total y el vector de polarización iguales a cero. Y sin embargo al aplicarle un campo eléctrico se puede observar una polarización neta diferente de cero.

ANTECEDENTES

Material polar. Un material polar es aquel cuyas cargas, en ausencia de un campo eléctrico aplicado, se encuentran distribuidas de tal forma que se generan momentos dipolo, cada uno con un momento dipolo $dp_i = Ql_i$ pero con un momento dipolo total neto de cero, al igual que el vector de polarización. Esto es generalmente el resultado de una orientación al azar de los dipolos, como es el caso de los polímeros presentes en el presente trabajo.

Los materiales que en ausencia de un campo eléctrico aplicado poseen un momento dipolo neto y un vector de polarización diferentes de cero se conocen como “electretes”. Otra clase de materiales dieléctricos son los ferroeléctricos, los cuales poseen una polarización remanente y un campo eléctrico coactivo; a una temperatura crítica conocida como temperatura ferroeléctrica de Curie, desaparece la polarización espontanea de estos materiales.

Cuando un campo eléctrico se aplica a un material dieléctrico polar o no polar, las cargas en el medio se alinean de tal forma que se forman en el material dipolos individuales con momentos dipolo diferentes de cero.^[38]

1. En la capa inferior de material existe una densidad de carga neta positiva.
2. En la capa superior del material existe una densidad de carga neta negativa.
3. El volumen de densidad de carga dentro del material es cero debido a que las cargas negativas y positivas de los dipolos adyacentes se cancelan unas a otras.

2.4.3 Permitividad

Considerando tener una muestra de un material dieléctrico en un capacitor de placas paralelas, y considerando que en la superficie superior la carga es positiva y en la inferior es negativa, como se sabe que las placas del capacitor están en contacto con el

ANTECEDENTES

material; las cargas tanto positivas como negativas del material tenderán a cancelar las cargas libres positivas y negativas de las placas del capacitor y se esperaría que la intensidad del campo eléctrico en el material dentro de las placas se redujera o fuera menor; sin embargo dado que se mantiene un voltaje constante que pasa por las placas, la carga neta en las placas superior e inferior se mantiene, así como la intensidad de campo aplicado en el material dieléctrico.^[44]

Debido a lo anterior, se sabe que entre la superficie superior e inferior del dieléctrico hay un vector de polarización eléctrica P dirigido de la superficie superior a la inferior, en la misma dirección del campo aplicado E_a cuya amplitud está dada por:

$$P = q_{sp} \quad (A)$$

Mientras que el campo eléctrico aplicado mantiene su valor, la densidad de flujo eléctrico dentro del material dieléctrico difiere de lo que sería si el material dieléctrico se sustituye por espacio libre. En la parte del espacio libre del capacitor de placas paralelas, el flujo de densidad D_0 está dado por:

$$D_0 = \epsilon_0 E_a \quad (B)$$

En la porción del dieléctrico, la densidad de flujo eléctrico D está relacionada a aquella en el espacio libre D_0 por:

$$D = \epsilon_0 E_a + P \quad (C)$$

Donde la magnitud de P está dada por $P = q_{sp}$. El flujo de densidad D , puede relacionarse también a la intensidad de campo eléctrico aplicado E_a por un parámetro que se designa como ϵ_s (farads/metro), pudiéndose escribir de la siguiente manera:

ANTECEDENTES

$$\mathbf{D} = \epsilon_s \mathbf{D}_a \quad (\text{D})$$

De acuerdo a lo anterior el vector de polarización eléctrica \mathbf{P} puede relacionarse con el campo eléctrico aplicado \mathbf{E}_a y ser expresado de la siguiente manera:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_a \quad (\text{E})$$

O

$$\chi_e = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}_a} \quad (\text{F})$$

Donde χ_e es llamado susceptibilidad eléctrica y es una cantidad adimensional. Sustituyendo E en C se puede escribir:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}_a + \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_a = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E}_a = \epsilon_s \mathbf{E}_a \quad (\text{G})$$

O como:

$$\epsilon_s = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (\text{H})$$

En esta última ecuación ϵ_s es la permitividad estática del medio cuyo valor relativo ϵ_{sr} comparado con el del espacio libre esta dado por:

$$\epsilon_{sr} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} = 1 + \chi_e \quad (\text{I})$$

La cual se refiere usualmente a la “permitividad relativa”, mejor conocida en práctica como la “constante dieléctrica”. A la raíz cuadrada de la permitividad relativa se le considera por científicos e ingenieros como el índice de refracción.

La constante dieléctrica de un material dieléctrico es un parámetro que indica la capacidad de almacenamiento de carga o energía relativa, entre mayor sea el valor,

ANTECEDENTES

mayor la capacidad de almacenar esta carga o energía. Los capacitores de capas paralelas utilizan materiales dieléctricos entre sus placas para incrementar su capacidad de almacenamiento forzando cargas libres adicionales para ser inducidas en las placas. Estas cargas libres neutralizan las cargas conjuntas en la superficie del dieléctrico, de tal forma que el voltaje y la intensidad de campo eléctrico se mantienen constantes entre los platos.

Los valores de la permitividad representan valores a frecuencias estáticas o cuasiestáticas y varían en función de la frecuencia del campo alternado.

- **Aplicaciones de la espectroscopia dieléctrica.**

La importancia de la medición de la espectroscopia dieléctrica abarca distintos ámbitos de estudio; en ingeniería el interés se da por la posible fabricación de equipos microelectrónicos con nuevas propiedades, en física el interés se centra en el entendimiento de los procesos microscópicos responsables de la relajación dieléctrica; en química el entendimiento de los procesos dieléctricos, ayuda al estudio de estructuras de polímeros con características y estructuras específicas para su uso como materiales conductores.

Algunas aplicaciones potenciales de la espectroscopia dieléctrica son: ^[33,34]

- Estudios en la dinámica molecular de líquidos, cristales líquidos y polímeros.
- Transporte de carga en semiconductores, cristales orgánicos, cerámicos, etc.
- Para monitorear reacciones químicas en procesos de polimerización.
- Propiedades estructurales del material como las composiciones de fase, transiciones de fase y procesos de cristalización.
- Efectos de electrónica y óptica no lineal.

ANTECEDENTES

Las aplicaciones industriales son en control de calidad, caracterización de materiales aislantes y semiconductores, así como aplicaciones en sensores, dispositivos electromecánicos, baterías, celdas electrocrómicas, LED's, etc.

En las últimas dos décadas una cantidad importante de polímeros con posibles aplicaciones en la espectroscopia dieléctrica han sido sintetizados, sin embargo el estudio del comportamiento de la orientación molecular y el mecanismo de relajación en estos polímeros aun no está completamente entendido y actualmente se encuentra en desarrollo.

El presente trabajo representa una aportación para el estudio de este tipo de compuestos, pues la medición de las constantes dieléctricas no ha sido reportada previamente en la bibliografía.

2.5 Técnicas de caracterización.

En este apartado se tratan las técnicas empleadas para la caracterización de cada uno de los compuestos sintetizados, su fundamento y uso en el presente trabajo.

2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo

Una onda electromagnética viaja en el espacio a la velocidad de la luz (3×10^8 m/s), tiene componentes eléctricos y magnéticos que son perpendiculares entre sí y se considera que está compuesta de fotones, partículas discretas de energía. La luz infrarroja es un ejemplo de radiación electromagnética, al igual que la luz visible, la de microondas, la ultravioleta y de ondas de radio; todas viajan a la velocidad de la luz pero difieren en su frecuencia, longitud de onda y los efectos que causan a la materia.^[3] Los fotones en el infrarrojo no tienen la energía suficiente para producir

ANTECEDENTES

transiciones electrónicas, pero generan que los átomos vibren respecto a los enlaces que los unen.

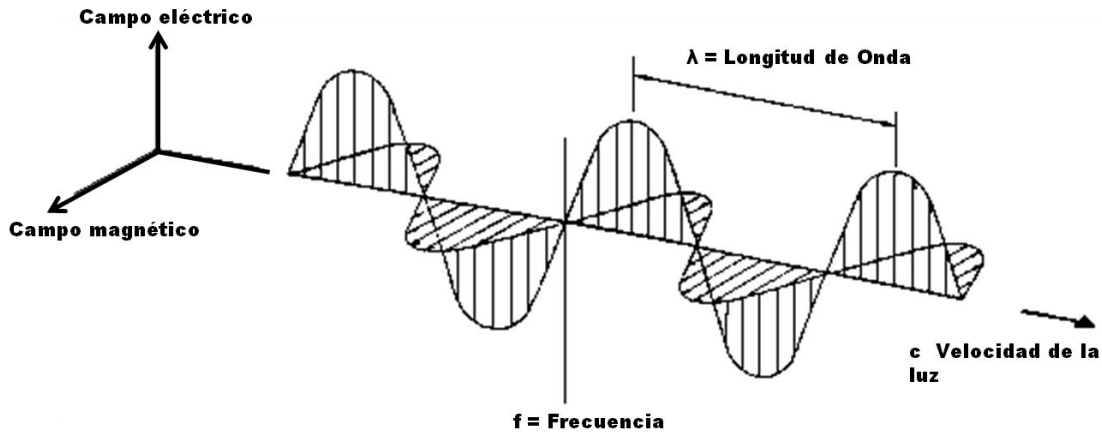


Figura 10. Onda electromagnética.

Las moléculas están formadas por átomos, los cuales se unen mediante enlaces químicos; esto puede verse como un sistema de resortes y esferas que se encuentra en constante movimiento. Este movimiento tiene dos componentes, las vibraciones de flexión y las de estiramiento, ambas dependen no solo de la naturaleza de los enlaces sino del ambiente general de la molécula. El movimiento interno del sistema será mayor si a este se le transfiere energía (rayo de luz infrarroja) incrementando la amplitud de esas vibraciones internas.^[4]

La posición de una banda de absorción de un espectro de Infrarrojo puede determinarse por la frecuencia de estiramiento de la molécula; para una molécula diatómica compuesta de átomos con masas m_1 y m_2 se tiene:

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m^1 + m^2)}{m^1 m^2}}$$

c = velocidad de la luz.

ANTECEDENTES

f = constante de fuerza (fuerza u orden de enlace, correspondiente a la constante de los resortes de Hook).

Como se observa, la posición depende de la fuerza de enlace y la masa de los átomos, entre más fuertes sean los enlaces y pequeñas las masas, la frecuencia de absorción del enlace será mayor y se requerirá mayor energía para hacerlo vibrar.

Una molécula no lineal con n átomos generalmente tiene $3n - 6$ modos de vibración fundamental, sin embargo un espectro de infrarrojo también presenta las combinaciones y los múltiplos de estos modos fundamentales de vibración, por lo que incluso en los compuestos más sencillos, un espectro de infrarrojo presenta muchas absorciones diferentes y no solo una por cada enlace.

Cuando un sistema de 3 átomos es parte de una molécula mayor, es posible tener vibraciones que implican movimientos de los átomos fuera del eje del enlace, se distinguen 4 tipos específicamente: ^[3]

- Tijera (Cizalleo): Los dos átomos unidos a un átomo central se acercan y se alejan uno de otro deformando el ángulo de valencia.
- Balanceo (Mecimiento): La unidad estructural se balancea en el plano de simetría de la molécula.
- Abanico (Alabeo): La unidad estructural se balancea en el plano perpendicular al de simetría de la molécula.
- Torsión: La unidad estructural gira en vaivén alrededor del enlace que la une con el resto de la molécula.

Sin embargo, no todas las vibraciones necesariamente generan una banda de absorción en el Infrarrojo, esto ocurre solo cuando la vibración causa un cambio en la

ANTECEDENTES

distribución de la carga dentro de la molécula, y esto ocurre solamente cuando ésta presenta un momento dipolar.

Espectro de Infrarrojo

La región del infrarrojo del espectro electromagnético incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm o, en número de onda entre 14000 y 20 cm^{-1} [5]. La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio; a continuación se mencionan las regiones del Infrarrojo y la importancia que cada una de ellas tiene.

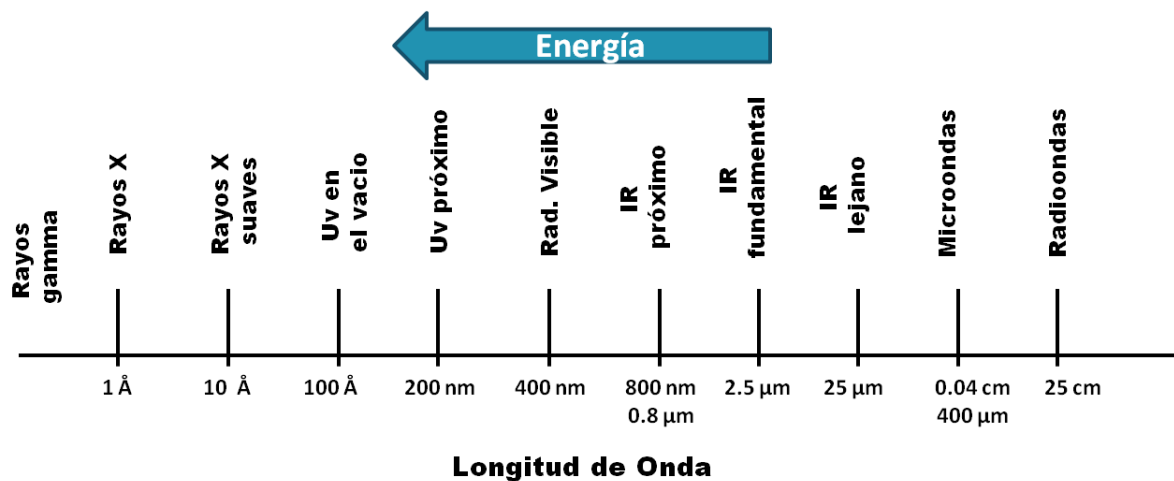


Figura 11. Espectro electromagnético.

- Región del Infrarrojo Cercano

Se toca con la región visible a aproximadamente 12500 cm^{-1} y se extiende a los 4000 cm^{-1} . En esta región se observan bandas de absorción que provienen de sobretonos armónicos de la banda fundamental o de bandas de combinación asociadas con los átomos de hidrógeno.

ANTECEDENTES

- Región del Infrarrojo Intermedio

Esta región se divide en la “región de frecuencias de grupo” de $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ y la región de la “huella digital” de $1300-650\text{ cm}^{-1}$. En la primera, las bandas principales se asignan a unidades consistentes en vibraciones de sólo dos átomos de una molécula; es decir, a aquellas que dependan sólo del grupo funcional que da la absorción y no de la estructura molecular completa.

De manera general para esta región se tiene:

- *En el intervalo de los 4000 a los 2500 cm^{-1} , la absorción es característica de las vibraciones de estiramiento del hidrógeno con los elementos de masa 19 o menores.
- *Entre $2500-1540\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la región no saturada o insaturada, pudiendo observarse aquí los triples, dobles enlaces y grupos similares.
- *Entre $1300-650\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las frecuencias de estiramiento de enlace sencillo y las vibraciones de flexión o dobléz, de sistemas poliatómicos que involucran movimientos de enlaces que ligan a un grupo sustituyente con el resto de la molécula, este es la llamada región de huella digital.

- Región del Infrarrojo Lejano

La región de $667-10\text{ cm}^{-1}$ contiene las vibraciones de flexión de carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor con átomos de masa mayor a los 19, así como los movimientos de deformación de los sistemas cíclicos o insaturados.

Así tenemos que la espectroscopia de Infrarrojo es una espectroscopia de absorción, se mide la cantidad de radiación absorbida por un compuesto en función de la longitud

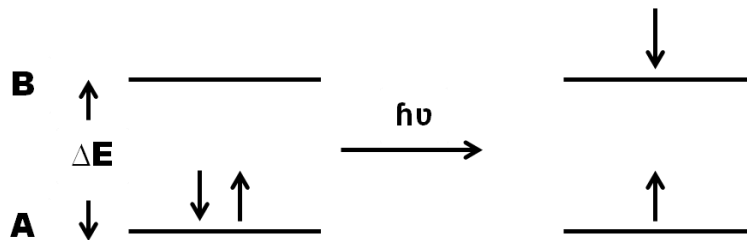
ANTECEDENTES

de onda de la luz e involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales, de torsión y flexión de los átomos en una molécula.

2.5.2 Espectrometría de Ultravioleta y Radiación Visible

En comparación con la espectroscopia de Infrarrojo, la espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) tiene frecuencias a longitudes de onda más cortas y se da a energías más altas. La energía que se necesita para excitar un electrón de un orbital molecular a otro es correspondiente a las transiciones detectables para el UV-Vis.

En una molécula, los electrones de valencia se encuentran en los orbitales más estables (estado basal), pero si se les transfiere la energía adecuada, pueden saltar a otro orbital vacío de mayor nivel energético. Este cambio puede producirse al absorber un cuanto (fotón) de radiación electromagnética de longitud de onda adecuada; el fotón transmite su energía al electrón, éste queda excitado y la radiación correspondiente es absorbida. El salto más favorable va del orbital ocupado de nivel más alto al orbital desocupado de nivel más bajo.



A-Nivel basal; orbital ocupado por electrones de espines opuestos.

B-Nivel de energía superior; orbital desocupado.

Para que se cumpla el salto debe cumplirse que $h\nu = \Delta E$

Figura 12. Cambio de niveles de energía en los electrones de una molécula.

Los compuestos que pueden presentar absorciones en UV-Vis son aquellos que contienen enlaces conjugados dobles y triples, y/o electrones no compartidos;

ANTECEDENTES

generalmente a medida que un compuesto contenga mayor cantidad de dobles enlaces conjugados, absorberá radiación de mayor longitud de onda.

Hay tres tipos de transiciones electrónicas y las especies absorbentes pueden clasificarse en base a ellas: ^[3]

1. Transiciones que implican electrones π , σ y n .
2. Transiciones que implican electrones d y f .
3. Transiciones con electrones de transferencia de carga.

Transiciones electrónicas que implican electrones π , σ y n

Los electrones sigma (σ), provienen de orbitales moleculares *sigma*, los cuales están asociados a enlaces sencillos, donde su distribución de densidad de carga es rotacionalmente simétrica alrededor del enlace. El doble enlace en una molécula orgánica posee dos tipos de orbitales moleculares, un orbital σ asociado a un par de electrones enlazantes, y un orbital molecular π (π) asociado al otro par, la densidad de carga se caracteriza por un plano nodal a lo largo del eje de enlace y la densidad máxima está por encima y debajo de él. Tanto los orbitales moleculares sigma como los pi se consideran enlazantes y existen sus correspondientes orbitales moleculares antienlazantes σ^* y π^* de mayor energía.

Los electrones denominados n , son aquellos que se encuentran en los compuestos orgánicos y no participan en enlaces, llamados electrones no enlazantes. La energía de los distintos orbitales difiere significativamente, generalmente el nivel de energía de un electrón no enlazante se encuentra entre los de los orbitales enlazantes y antienlazantes σ y π . ^[5]

ANTECEDENTES

Hay 4 posibles transiciones electrónicas de acuerdo a lo anteriormente mencionado: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$.

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Un electrón de una molécula en un orbital σ enlazante es excitado al correspondiente orbital antienlazante σ^* por absorción de radiación. La energía necesaria para esta transición es grande y corresponde a radiaciones de frecuencias en la región del ultravioleta al vacío.

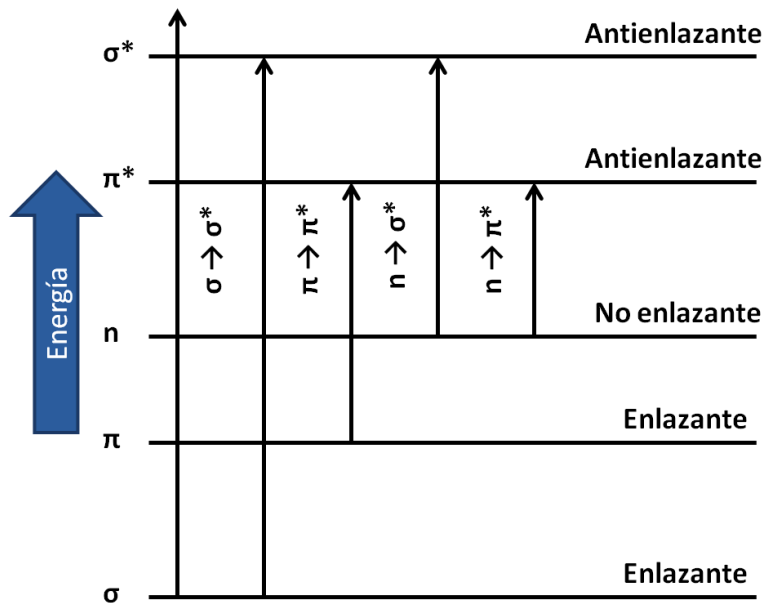


Figura 13. Niveles de energía para las posibles transiciones electrónicas.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. Se da en compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones no enlazantes, requiere menor energía que las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, y se producen por radiación en la región de 150- 250 nm, los máximos de absorción para estas transiciones suelen observarse por debajo de los 200 nm pero tienden a desplazarse a longitudes de onda más cortas en presencia de disolventes polares.

Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$. La mayoría de las absorciones en compuestos orgánicos se basan en estas transiciones y requieren de energías que conducen a picos en la región espectral de 200-700 nm lo que es experimentalmente conveniente.

ANTECEDENTES

Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional que suministre electrones π , los compuestos Azobenceno, los monómeros y polímeros sintetizados en el presente trabajo caen dentro de esta clasificación al tener un grupo cromóforo en su estructura.

Transiciones electrónicas que implican electrones d y f

La mayoría de los iones y complejos de la primera y segunda serie de los metales de transición, absorben en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético para todos sus estados de oxidación debido a los electrones $3d$ y $4d$ (los metales de la serie de transición se caracterizan por tener orbitales d parcialmente ocupados, capaces de acomodar un par de electrones), éstos no participan en enlaces pero las transiciones electrónicas que ocurren entre los niveles de energía de estos orbitales son las que generan la absorción en el UV-Vis.

Para las series de los lantánidos y actínidos, los procesos de absorción resultan de transiciones electrónicas de electrones $4f$ y $5f$.

Absorción por transferencia de carga.

Un complejo presenta transferencia de carga cuando uno de sus componentes tiene características de dador de electrones y el otro, propiedades de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica entonces la transferencia de un electrón desde el dador hasta un orbital que está asociado con el aceptor, el estado excitado es entonces el producto de un tipo de proceso de oxidación/reducción interno. Las especies que presentan transferencia de carga son de gran importancia con fines analíticos pues sus absorptividades molares son muy altas y la sensibilidad es elevada pudiendo detectar y determinar especies absorbentes.

2.5.3 Análisis Térmico

Hay una serie de técnicas para el análisis térmico de un compuesto, en estas se miden sus propiedades físicas en función de la temperatura. De manera general para todas ellas, la muestra se calienta a una velocidad determinada en un ambiente a temperatura controlada y los cambios en las propiedades específicas de la muestra se monitorean en respuesta a los cambios de temperatura. En el presente trabajo se hizo uso de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la medición del calor y temperatura de las transiciones y del Análisis Termogravimétrico (TGA) para la medición de los cambios de peso.

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica de análisis térmico más empleada. En esta técnica la muestra y la referencia se someten a cambios de temperaturas programadas con precisión. Un cambio físico o químico en la muestra durante la medición se considera como una transición térmica, pues hay liberación o absorción de calor. Cuando esto sucede se adiciona energía térmica ya sea a la muestra o a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura y esta transferencia de energía es registrada. La transferencia de energía es equivalente en magnitud a la energía absorbida o emitida por la transición.

Los cambios físicos o químicos que presente la muestra en el análisis se observan en un termograma como picos exotérmicos o endotérmicos, o como cambios de pendiente de la línea base.^[7]

La DSC proporciona una exactitud calorimétrica máxima desde -170 a 750°C, los tamaños de la muestra varían de 0.1 a 100 mg y puede medir directamente tanto la

ANTECEDENTES

temperatura como la entalpía de una transición o calor de reacción, también es útil para determinar constantes térmicas o cinéticas de reacción, ya que las áreas de los picos de los termogramas están relacionados directamente con los cambios de entalpía en la muestra.^[3]

- **Análisis termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas, o con respecto al tiempo en el caso de una deshidratación o descomposición.

Los cambios de peso en la muestra se deben entonces al rompimiento de enlaces físicos o químicos al someterse a temperaturas elevadas; las curvas termogravimétricas son características de un compuesto debido a la secuencia única de transiciones físicas en intervalos definidos de temperatura.

El intervalo de temperatura usual para la TGA va de la temperatura ambiente hasta los 1200°C tanto en atmósfera inerte como en reactiva y los tamaños de muestra van del 1 a 300 mg.^[3]

2.5.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En resonancia magnética nuclear (RMN) pueden ser observados los núcleos que tienen un número atómico o número de masa impar, pues presentan un espín nuclear. Así la RMN se utiliza para estudiar una amplia variedad de núcleos como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P ; las resonancias más útiles y que fueron empleadas en el presente trabajo son la de hidrógeno (^1H RMN) y la de carbono (^{13}C RMN), pues son de los componentes mayoritarios en las moléculas orgánicas.

ANTECEDENTES

- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (^1H RMN)

Un hidrógeno puede visualizarse como una esfera con carga positiva que gira sobre su propio eje, al girar su carga se comporta como una corriente eléctrica generando un campo magnético en forma de espira de alambre alrededor de él, este campo magnético se conoce como momento magnético.

Los momentos magnéticos en un hidrógeno están normalmente orientados al azar, cuando se somete a un campo magnético externo, estos momentos magnéticos suelen orientarse ya sea en el sentido del campo externo o en el sentido contrario a éste. Cuando se orientan en el mismo sentido se dice que están en el estado de espín alfa (α) siendo el estado de energía más bajo; y cuando se orientan en sentido opuesto al campo externo estos se encuentran en el estado de energía más alto llamado estado de espín beta (β), dado que el estado de espín α es más bajo en energía, hay más espines α que β .^[5]

Cuando un hidrógeno interacciona con un fotón con la cantidad de energía electromagnética adecuada, el espín del hidrógeno puede cambiar de α a β o viceversa, cuando esto sucede se dice que el núcleo está en resonancia. Mientras están bajo la influencia del campo magnético, los hidrógenos se irradian con una frecuencia de radio que les permite cambiar la orientación relativa de su espín, la absorción de energía resultante es registrada por un espectrómetro de RMN para la obtención del gráfico correspondiente. Los espectrómetros de RMN suelen tener imanes muy poderosos de forma que la diferencia de energías sea lo mayor posible y así pueda ser fácilmente detectable.

Los hidrógenos en un compuesto orgánico no se encuentran aislados, están rodeados de una nube electrónica que los apantalla del campo magnético externo; los

ANTECEDENTES

electrones que se encuentran girando alrededor del núcleo generan un pequeño campo magnético inducido y este se opone al campo magnético externo, apantallando al núcleo. Lo anterior genera que el campo magnético en el núcleo sea más débil y debe aumentarse el campo externo para obtener la resonancia deseada a una frecuencia dada. Sin embargo esta característica es la que permite que la Resonancia Magnética Nuclear sea un éxito al identificar sustancias, pues los hidrógenos con entornos químicos diferentes están apantallados de manera desigual y absorben la radiación a intensidades de campo magnético diferentes, así las estructuras diversas y complejas de las moléculas orgánicas pueden ser diferenciadas.

En un espectro de RMN puede obtenerse información del número de absorciones diferentes, del grado de apantallamiento, de las intensidades de las señales y del desdoblamiento de las mismas. El número de absorciones diferentes o señales en el espectro indica cuantos tipos diferentes de hidrógenos hay en la molécula, el grado de apantallamiento indica la densidad electrónica de la molécula próxima a cada tipo de hidrógeno, la intensidad de las señales es proporcional a la cantidad de hidrógenos de ese tipo y los desdoblamientos espín-espín nos dan información de los hidrógenos de los átomo próximos.

El desdoblamiento espín-espín en una molécula también es llamado comúnmente “multiplicidad” de una señal; este fenómeno se debe a la existencia de dos tipos de hidrógenos diferentes los cuales se encuentran lo suficientemente cerca uno de otro como para que sus campos magnéticos tengan influencia uno sobre el otro, y se dice que están magnéticamente acoplados. Generalmente las multiplicidades siguen la regla $N+1$ que dice que si un protón está acoplado con N protones equivalentes, su señal se desdobra en $N+1$ picos, lo que da una relación de áreas siguiendo el triángulo de Pascal ^[5].

ANTECEDENTES

Además de lo anteriormente mencionado, es importante considerar tanto el desplazamiento químico de las señales con respecto a la señal de referencia del tetrametilsilano (TMS), pues es indicativo de los apantallamientos electrónicos y del grupo funcional que está siendo observado, como de las constantes de acoplamiento, que es la distancia entre los picos de un multiplete, pues los grupos de protones vecinos a veces pueden identificarse con las medidas de acoplamiento obtenidas.

- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (^{13}C RMN)

Dado que el 99% de los isótopos de una muestra natural de carbono son isótopos ^{12}C y solo el 1% son ^{13}C , la sensibilidad de la resonancia de carbono disminuye con respecto a la de hidrógeno, debido a lo anterior la técnica para la obtención del espectro es diferente y se emplea la espectroscopia de RMN de transformada de Fourier en lugar de la de onda continua.

En la espectroscopia de transformada de Fourier se irradia a los núcleos con pulsos de radiofrecuencia cercanos a su frecuencia de resonancia, los núcleos absorben parte de la energía y sufren movimientos de precesión, estos movimientos generan una señal compleja que decae a medida que los núcleos pierden la energía ganada, este decaimiento se llama “decaimiento inductivo libre” o FID por sus siglas en inglés (*free induction decay*), la espectroscopia de transformada de Fourier computa el espectro a partir de la FID. ^[5]

La interpretación de un espectro de ^{13}C RMN es más sencilla que el de ^1H RMN, es necesario considerar el número de señales diferentes pues indica el número de tipos de carbonos que hay, los desplazamientos químicos ya que sugieren el tipo de grupo funcional al que pertenecen y el área de los picos, cuando se tiene la forma integrada, para saber la cantidad de carbonos de cada tipo.

ANTECEDENTES

El área de los picos no necesariamente da la información del número de carbonos que las han generado, se ha observado que los carbonos unidos a dos o tres protones dan lugar a absorciones más intensas que los que no se enlazan a protones y los espectrofotómetros más modernos tienen un sistema de integración que usa desacoplamiento selectivo para modular las señales de los carbonos con distintas sustituciones, en caso de que se use este espectro de desacoplamiento de ^1H , pueden observarse multiplicidades que indican los protones que se enlazan a cada carbón.

2.5.5 Constante dieléctrica

La espectroscopia dieléctrica mide la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia y/o la temperatura, el intervalo de frecuencias generalmente va de 10^{-5} a 10^{11} Hz y es sensible a las especies que presentan un dipolo, así como a cargas localizadas en un material. De este tipo de espectroscopia puede obtenerse información como la cinética de reticulación y las interacciones internas de los movimientos moleculares y de relajación de un compuesto.^[2] En el intervalo de frecuencias de 10^6 MHz a 10^3 GHz la información obtenida de la técnica es la relajación de momentos dipolares, lo cual es esperado medir en el presente trabajo para cada uno de los polímeros.

En la materia, las cargas internas se encuentran dispuestas de acuerdo al tipo de enlaces y átomos presentes en ella, cuando se someten a un campo eléctrico externo, las cargas ligadas a ellas o libres, se perturban, es decir se orientan en dirección al campo externo y una vez alineadas, éstas generan un campo eléctrico interno; se dice entonces que el material está polarizado y la respuesta dependerá del tipo de cargas y el intervalo temporal de la perturbación externa.

ANTECEDENTES

La polarización por orientación de dipolos es evidente en materiales que en ausencia de un campo aplicado y debido a su estructura, poseen momentos dipolo permanentes que se encuentran orientados al azar, y cuando un campo eléctrico se aplica a la muestra, sus dipolos tienden a alinearse con el campo externo aplicado. Los polímeros sintetizados en el presente trabajo caen dentro de este tipo de polarización, siendo así posible la medición de su constante dieléctrica al colocar la muestra en un sistema de placas paralelas al cual se le aplica un voltaje manteniéndose una intensidad de campo eléctrico.

La constante dieléctrica puede verse como un parámetro que indica la capacidad relativa de almacenamiento de carga de un material dieléctrico, entre mayor sea su valor, mayor la capacidad de almacenar carga (energía).^[2]

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPITULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Equipos Utilizados

Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de FT-IR y UV-Vis, además de las técnicas térmicas DSC y TGA. Estas caracterizaciones se llevaron a cabo en los Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) campus el Rosedal de la Facultad de Química de la UAEM, al igual que la medición de la constante dieléctrica de los polímeros. La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C se llevó a cabo en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM.

- Espectroscopia Infrarroja

Se utilizó un espectrómetro FT-IR SHMADZU, modelo IRPrestige-21, en un intervalo de $4500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, a una resolución de 8 cm^{-1} con 32 barridos.

- Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C)

Se utilizó un espectrómetro Varian de 500 MHz, empelando TMS como estándar interno.

- Espectroscopia UV- visible

Se empleó un espectrómetro Varian UV-Vis-NIR Cary 5000 .

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Esta técnica fue empleada para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros, el análisis se realizó en atmósfera de nitrógeno (100ml/min) con un intervalo de temperatura de 25 -600 °C a una velocidad de calentamiento de 20°/min. El equipo empleado fue un módulo TGA acoplado a DSC, SDT Q600 de T.A Instruments.

- **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Esta técnica se empleó para determinar la temperatura de descomposición de los polímeros, el equipo y las condiciones empleadas, fueron las mismas descritas para el análisis de DSC.

- **Medición de la constante dieléctrica**

Para la medición de la constante dieléctrica de ambos polímeros, se utilizó un equipo Agilent E4991A. 1MHz-3GHz RF Impedance.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2. Disolventes y Reactivos

Los reactivos y disolventes empleados en el presente trabajo fueron adquiridos de diferentes proveedores según se muestra en la siguiente tabla. Los reactivos y disolventes se emplearon sin previa purificación o tratamiento alguno; a excepción del Cloruro de Cobre I (CuCl).

Tabla 1. Reactivos y disolventes empleados en el presente trabajo.

No.	Nombre del Reactivo o disolvente.	Grado de pureza (%)	Compañía de Adquisición.
1	1-metil-2-pirrolidona.	99.5	Aldrich.
2	Acetato de Etilo.	99.8	JK Baker.
3	Acetona.	99.9	Aldrich.
4	Ácido 3-hidroxibenzóico.	99	Aldrich.
5	Ácido Acético.	99.7	Fermont.
6	Ácido Clorhídrico.	99	JK Baker.
7	Ácido Sulfúrico.	99.99	Fermont.
8	Benceno.	99.8	Aldrich.
9	Bicarbonato de Sodio.	99.7	JK Baker.
10	Bromuro de Propargilo. (BrCH ₂ C≡CH)	80 en Tolueno	Aldrich.
11	Cloroformo.	99.5	Merk.
12	Cloruro de Cobre I (CuCl)*	97	Fermont.
13	Cloruro de Oxalilo.	99	Aldrich.
14	Cloruro de Sodio (NaCl)	99.5	Productos Monterrey.
15	Diclorometano.	99.8	Merk.
16	Hexano.	95	JK Baker.
17	Hidróxido de Potasio.	98.1	JK Baker.
18	Metanol.	99.9	Fermont.
19	N-Fenildietanolamina.	97	Aldrich.
20	N,N,N',N'-Trimetiletilendiamina	98	Aldrich.
21	Nitrito de Sodio.	97	Aldrich.
22	Nitrobenzeno.	99	Aldrich.
23	p - Cloroanilina.	98	Aldrich.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

24	<i>p</i> – Nitroanilina.	99	Aldrich.
25	<i>p</i> – Nitrotolueno.	99	Aldrich.
26	Sulfato de Magnesio Anhidro.	99.5	Fermont.
27	Tetrahidrofurano (THF)	99.9	Fermont.
28	Tolueno.	99.9	Aldrich.
29	Trietilamina.	99	Aldrich.

* El CuCl se lavó con una solución de H₂SO₄ al 20% (50 mL) y 10% (50 mL), con ácido acético (100 mL) y finalmente acetona (100 mL).

3.3. Metodología Experimental

El objetivo del presente trabajo es conocer las constantes dieléctricas de polidiacetilenos con compuestos Azobenceno en su estructura, para esto fue necesario sintetizar los compuestos Azobenceno y los monómeros correspondientes, así como los polímeros mediante una reacción de acoplamiento oxidativo. A continuación se presentan los procedimientos y condiciones de reacción para la generación de los compuestos obtenidos en el presente trabajo, así como sus señales características en las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN ¹H y ¹³C) e Infrarrojo (FT-IR).

La metodología experimental se divide en cinco partes fundamentales:

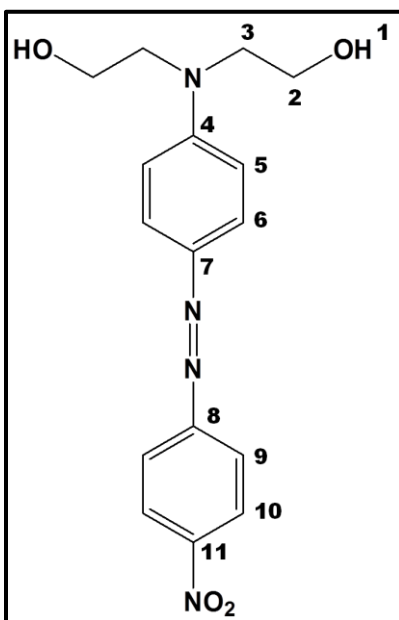
1. **Primera parte:** Síntesis de los compuestos Azobenceno.
2. **Segunda parte:** Preparación del cloruro *m*-propargiloxibenzoilo.
3. **Tercera parte:** Síntesis de los monómeros.
4. **Cuarta parte:** Síntesis de los polímeros.
5. **Quinta parte:** Preparación de las pastillas para la medición de la constante dieléctrica de los polímeros.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el siguiente capítulo se discutirán los resultados obtenidos de las síntesis presentadas, así como sus mecanismos de reacción y caracterizaciones correspondientes a las técnicas de caracterización anteriormente mencionadas.

Primera parte: Síntesis de los compuestos Azobenceno

3.3.1 Síntesis del Compuesto 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietil) amino-4'-nitroazobenceno, A_{NO_2} .



En un vaso de precipitados de 250 mL se disolvieron 12.1 g (0.0877 mol) de *p*-Nitroanilina en la mínima cantidad de metanol (30 mL), aparte se disolvieron 6.6 g (0.0965 mol) de nitrito de sodio en 50 mL de agua con 4 mL de ácido clorhídrico concentrado. La solución de *p*-Nitroanilina se colocó en un baño de hielo con sal para alcanzar una temperatura de -5 a 0°C; se fue adicionando gota a gota el nitrito de sodio disuelto previamente y se dejó en agitación durante 15 minutos, la solución de ser de color amarillo cambió a ser verde claro (generación de la sal de diazonio).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Posteriormente, la sal de diazonio formada se agregó gota a gota a 16.7 g (0.0921 mol) de *N*-Fenildietanolamina previamente disueltos en 30 mL de agua, 4mL de ácido clorhídrico y en baño de hielo (-5 a 0°C). La reacción de acoplamiento generó una solución de color rojo intenso, la cual se dejó en agitación por un día a temperatura ambiente. Se obtuvo un precipitado de color rojo oscuro el cual se filtró en un embudo de fibra de vidrio y se lavó con una solución de bicarbonato de sodio fría hasta completa neutralidad, el producto se colocó al vacío para completa sequedad.

La purificación del producto fue mediante una recristalización colocando el sólido a reflujo en *p*-Nitrotolueno (230°C) hasta disolución homogénea y se filtró en caliente dejando en reposo la solución, al enfriarse se obtuvo un precipitado color rojo brillante, el cual se filtró y lavó con hexano; p.f de 214°C. Rendimiento del 75%, 9.1 g (0.0275 mol).

Las técnicas de caracterización arrojaron las siguientes señales, que dan evidencia de la formación del compuesto esperado:

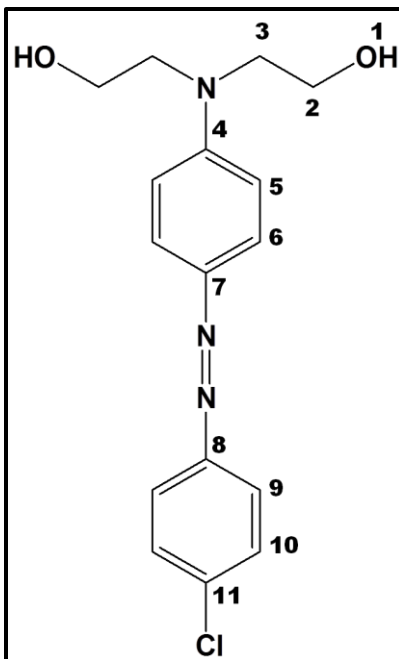
FT-IR, ν (cm^{-1}): 3213.4 ($O - H_{st}$), 1253.7 ($O - H_{\delta ip}$), 1134.1 ($C - O_{st}$), 686.7 ($O - H_{\delta oop}$), 2661.8 ($CH_2 - N$), 1045.4 ($CH_2 - OH$), 1377.2 ($C - N_{st}$), 3063 ($arC - H_{st}$), 999.1 ($arC - H_{\delta ip}$), 856.4 ($arC - H_{oop}$), 1438.9 ($N = N_{st}$), 1589.3 ($NO_{2st as}$), 1330.9 ($NO_{2st sy}$), 1508.3 ($N = O_{st}$), 1099.4 ($C - NO_{2st}$).

1H RMN (500MHz, C_6D_6) δ ppm): 3.6 (*t*, 4H, H^3 , $J = 2.24$ Hz), 3.9 (*t*, 4H, H^2 , $J = 2.22$ Hz), 5.2 (*s*, 2H, H^1 , $J = 1.01$ Hz), 6.9 (*d*, 2H, H^5 , $J = 1.08$ Hz), 7.3 (*d*, 2H, H^9 , $J = 0.91$ Hz), 7.9 (*d*, 2H, H^{10} , $J = 1.02$ Hz), 8.1 (*d*, 2H, H^6 , $J = 1.00$ Hz).

^{13}C RMN (500MHz, $C_6D_6 + DMSO$) δ (ppm): 54.2 (C^2), 58.9 (C^3), 111.9 (C^5), 122.3 (C^6), 124.4 (C^9), 126.2 (C^{10}), 143.5 (C^7), 146.9 (C^{11}), 152.5 (C^4), 156.6 (C^8).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.3.2 Síntesis del compuesto 4-*N,N*-bis-(2-hidroxiethyl) amino-4'-cloroazobenceno, A_{Cl}.



En un vaso de precipitados de 250 mL se disolvieron 11.5 g (0.0906 mol) de *p*-Cloroanilina en 50 mL de agua y 6 mL de ácido clorhídrico. En otro vaso se disolvieron 6.9 g (0.0996 mol) de nitrito de sodio en 15 mL de agua. La solución de *p*-Cloroanilina se colocó en un baño de hielo a un intervalo de temperatura de -5 a 0 °C, se agregó gota a gota el nitrito de sodio disuelto y se dejó en agitación durante 15 minutos, generándose un precipitado color amarillo. Posteriormente se disolvieron 17.2 g (0.0951 mol) de *N*-Fenildietanolamina en 50 mL de agua y 6 mL de ácido clorhídrico, se colocó la solución en un baño de hielo (-5 a 0°C) y se agregó gota a gota la solución de *p*-Cloroanilina y nitrito de sodio generada anteriormente, la coloración cambió de amarillo a rosa, a rojo y finalmente fue de color verde limón, se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente por un día.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El producto obtenido se filtró en un embudo de fibra de vidrio y se lavó con una solución de bicarbonato de sodio fría hasta completa neutralidad, el producto fue un sólido de color verde limón que se dejó secar al vacío para su posterior purificación.

La purificación consistió en una recristalización en tolueno, colocándose el producto a reflujo en la mínima cantidad de disolvente (20 mL) hasta completa disolución, se filtró en caliente y se dejó en reposo, al enfriarse se obtuvieron precipitados color verde claro los cuales se filtraron y se secaron; p.f de 161°C. Rendimiento del 80%, 9.18 g (0.02873 mol).

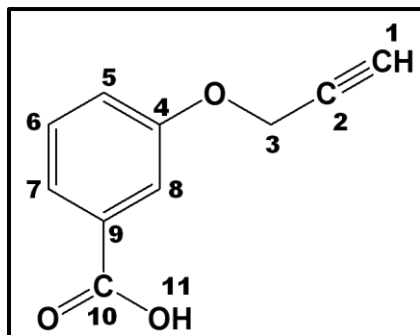
FT-IR, ν (cm^{-1}): 3290.6 ($O - H_{st}$), 1311.6 ($O - H_{\delta ip}$), 1138 ($C - O_{st}$), 659.7 ($O - H_{\delta oop}$), 2873.9 ($CH_2 - N_{st}$), 1045.4 ($CH_2 - O$), 1392.6 ($C - N_{st}$), 3074.5 ($arC - H_{st}$), 1597.1 ($arC - C$), 999.1 ($arC - H_{\delta ip}$), 829.4 ($arC - H_{\delta oop}$), 1477.5 ($N = N_{st}$), 1060.9 ($C - Cl_{st}$).

1H RMN (500MHz, C_6D_6) δ (ppm): 3.5 ($t, 4H, H^3, J = 2.76$ Hz), 3.8 ($t, 4H, H^2, J = 2.30$ Hz), 5.1 ($s, 2H, H^1, J = 0.94$ Hz), 6.8 ($d, 2H, H^5, J = 1.11$ Hz), 7.2 ($d, 2H, H^{10}, J = 0.99$ Hz), 7.8 ($d, 2H, H^9, J = 1.00$ Hz), 8 ($d, 2H, H^6, J = 1.11$ Hz).

^{13}C RMN (500MHz, $C_6D_6 + DMSO$) δ (ppm): 54.5 (C^2), 59.2 (C^3), 111.8 (C^5), 123.6 (C^6), 125.4 (C^9), 129.1 (C^{10}), 134.4 (C^{11}), 143.4 (C^7), 151.5 (C^8), 151.8 (C^4).

Segunda parte: Preparación del cloruro *m*-propargiloxibenzoilo

3.3.3 Síntesis del ácido *m*-propargiloxibenzoico



En un vaso de precipitados de 250 mL se disolvieron 10.3 g (0.1843 mol) de hidróxido de potasio en 50 mL de metanol, posteriormente la solución se colocó en agitación en un matraz bola de 500 mL provisto de un refrigerante y se le adicionaron 10 g (0.0568 mol) de ácido 3-hidroxibenzoico previamente disueltos en un mínimo de metanol (20 mL); enseguida se agregaron 8.5 mL (0.0954 mol) de bromuro de propargilo generándose una solución naranja, se dejó en agitación por un día a temperatura ambiente y se siguió el avance de reacción por cromatografía en capa fina (CCF) e Infrarrojo, donde se observó la desaparición de la señal ancha típica de los alcoholes en $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ y la aparición de las señales de la formación del éter a 1242.2 y 1037 cm^{-1} ; además se observa el desplazamiento de la señal de la triple ligadura de 3295 cm^{-1} , cuando es parte del bromuro de propargilo, a 3275 cm^{-1} , formando parte del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

Una vez terminada la reacción se obtuvo una solución café claro y un precipitado de color blanco (KBr) subproducto de la reacción, el cual se filtró de la solución. Las aguas madres se evaporaron a presión reducida quedando un sólido color beige el cual se disolvió en 50 mL de agua y se extrajo con acetato de etilo, se recuperó la parte acuosa

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

y se neutralizó con una solución de ácido clorhídrico 10 M obteniéndose un precipitado de color blanco, el cual se filtró en un embudo de fibra de vidrio, se lavó con agua y se dejó a vacío para completa sequedad.

Su purificación fue mediante una recristalización de tolueno: se colocó a reflujo el producto hasta disolución homogénea y se filtró en caliente, se obtuvo un sólido de color blanco que precipitaba al tocar la superficie del vaso recolector. El producto obtenido se filtró, se lavó con tolueno frío y se dejó en el desecador durante 24 hrs para completa sequedad. p. f de 138-140°C; rendimiento del 82%, 8.25 g (0.0469 mol).

FT-IR, ν (cm^{-1}): 3275.1 ($\equiv C - H_{st}$), 2129.4 ($C - C \equiv C - H$), 671.2 ($\equiv C - H_{\delta}$), 2819.9 ($C - H_{st}$), 1242.2 ($arC - O - alC_{st as}$), 1037.7 ($arC - O - alC_{st sy}$), 3078-2260 ($COO - H_{st}$) 1681.9 ($C = O_{st}$), 3082.3 ($arC - H_{st}$), 1585.5 ($arC - C$), 748.4 ($arC - H_{\delta oop}$).

1H RMN: 3.6 ($t, 1H, H^1, J = 0.87 \text{ Hz}$), 4.8 ($s, 2H, H^3, J = 2.07 \text{ Hz}$), 7.2 ($d, 1H, H^5, J = 1.01 \text{ Hz}$), 7.4 ($t, 1H, H^6, J = 1.02 \text{ Hz}$), 7.5 ($s, 1H, H^8, J = 0.99 \text{ Hz}$), 7.6 ($d, 1H, H^7, J = 1.01 \text{ Hz}$), 12.9 ($s, 1H, H^{11}, J = 0.69 \text{ Hz}$).

^{13}C RMN: 55.6 (C^3), 78.6 (C^1), 79 (C^2), 114.9 (C^8), 119.9 (C^5), 122.3 (C^7), 129.8 (C^6), 132.3 (C^9), 157.2 (C^4), 167.1 (C^{10}).

3.3.4 Síntesis del cloruro *m*-propargiloxibenzoilo

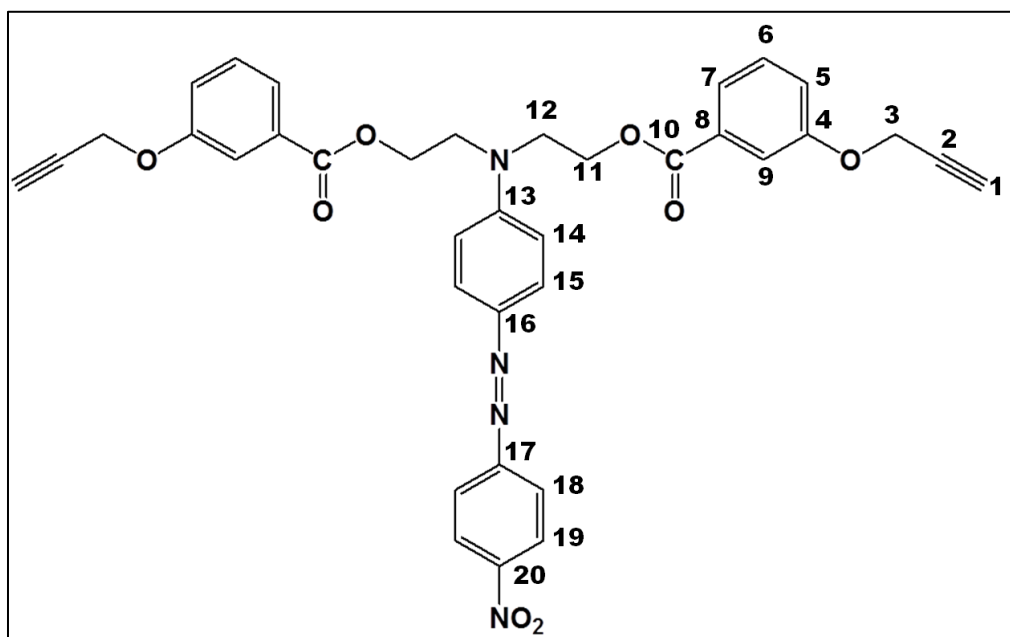
Una vez obtenido el ácido *m*-propargiloxibenzoico, se llevó a cabo una reacción de cloración para la obtención del precursor de síntesis de los monómeros, el cloruro de *m*-propargiloxibenzoilo.

En un matraz de bola de 100 mL se colocaron 1.2 g (0.0067 mol) del ácido *m*-propargiloxibenzoico con la mínima cantidad de cloroformo (10 mL) para disolver, se agregaron 0.7 mL (0.0082 mol) de cloruro de oxalilo y se dejó a reflujo (65°C) y en agitación por un día. El avance de la reacción se monitoreó mediante Infrarrojo, dando seguimiento a la desaparición de la señal correspondiente al carbonilo del ácido carboxílico, situada en 1681.9 cm^{-1} y observando la aparición y crecimiento de la señal correspondiente al carbonilo del cloruro de ácido, situada en 1759.1 cm^{-1} . Se obtuvo un líquido color café claro. El cloroformo se evaporó a presión reducida y el producto se dejó en vacío, obteniéndose un sólido color crema. Rendimiento del 81.66%, 0.96 g.

El producto obtenido no fue caracterizado debido a su uso inmediato en la siguiente etapa de la síntesis secuencial, la generación de los monómeros, sin embargo, en el capítulo de Discusión de Resultados se muestra y discute el avance de reacción para la obtención del producto deseado.

Tercera parte: Síntesis de los monómeros.

3.3.5 Síntesis del monómero 4-*N,N*-bis[(2- (*m*-propargiloxi benzoiloxi)- etil)- amino]- 4'-nitroazobenceno, M-AzoNO₂.



Se disolvieron 1.2 g (0.0061 mol) de cloruro *m*-propargiloxibenzoilo en 25 mL de cloroformo en un matraz de bola de 100 mL, posteriormente se agregó 1 g (0.00303 mol) del compuesto Nitroazobenceno y se dejó en agitación por una hora, enseguida se agregaron 10 mL de trietilamina y se dejó reaccionando por 4 días a temperatura ambiente. Se monitoreó el avance de reacción por cromatografía en placa fina e Infrarrojo. Una vez terminada la reacción, se filtró la solución y se extrajo 3 veces con una solución acuosa básica de bicarbonato de sodio y 3 veces en una solución ácida, se recuperó la fase orgánica y se secó agregando sulfato de sodio anhidro en agitación por una hora; finalmente se filtró, se evaporó a presión reducida y se secó en un desecador al vacío.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

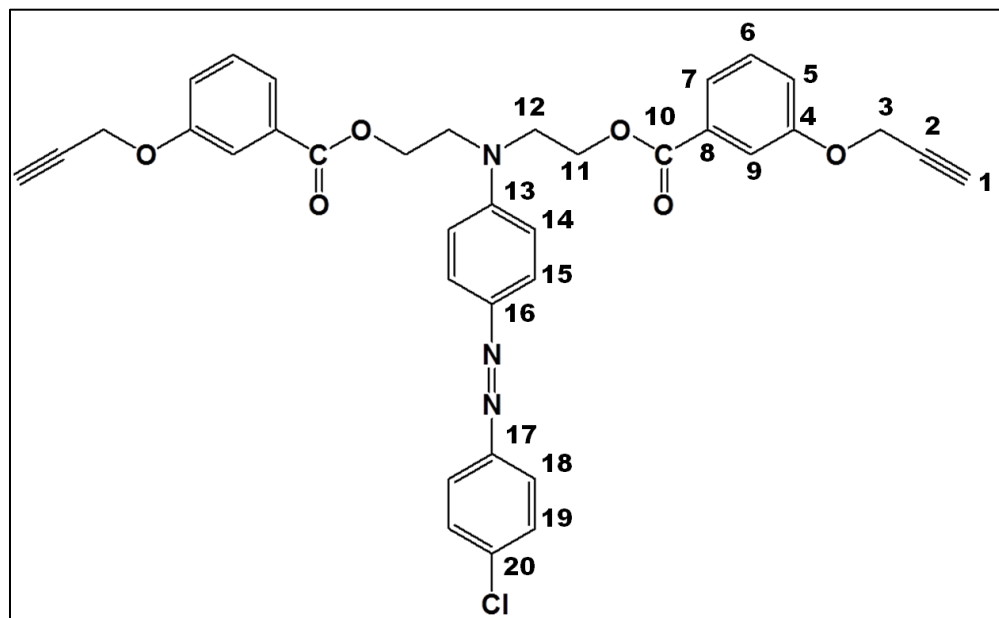
El monómero obtenido se purificó mediante una recristalización de benceno en un matraz de bola de 100 mL provisto de un refrigerante y posteriormente se pasó por una columna cromatográfica bajo un sistema 70:30 en Hexano-Acetato de etilo, se obtuvo un sólido color rojo oscuro, p. f de 121 °C. Rendimiento del 68%, 0.68 g (0.00105 mol).

FT-IR, ν (cm^{-1}): 3282.8 ($\equiv C - H_{st}$), 2121.7 ($-C \equiv C-$), 663.5 ($\equiv C - H_{\delta}$), 1716.7 ($C = O_{st}$), 1072.4 y 1103.3 ($C - O_{st}$), 2854.7 ($CH_2 - N$), 1026.1 ($CH_2 - O_{st}$), 1438.9 ($N = N_{st}$), 1381.0 ($C - N_{st}$), 1597.1 ($NO_{2st as}$), 1338.6 ($NO_{st sy}$), 1508.3 ($N = O_{st}$), 1138 ($C - N_{st}$), 3074.5 ($arC - H_{st}$), 1585.5 ($arC - C$), 1222.8 ($arC - H_{\delta ip}$), 748.4 ($arC - H_{\delta oop}$).

1H RMN (500MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.5 (s, 2H, H^1 , $J = 0.75$ Hz), 3.9 (t, 4H, H^{12} , $J = 2.21$ Hz), 4.6 (t, 4H, H^{11} , $J = 2.25$ Hz), 4.7 (s, 4H, H^3 , $J = 2.18$ Hz), 7.0 (d, 2H, H^5 , $J = 1.14$ Hz), 7.2 (d, 2H, H^{14} , $J = 1.00$ Hz), 7.4 (d, 2H, H^6 , $J = 1.07$ Hz), 7.6 (t, 2H, H^9 , $J = 1.0$ Hz), 7.85 (s, 2H, H^7 , $J = 0.99$ Hz), 7.9 (d, 2H, H^{18} , $J = 1.04$ Hz), 8.0 (d, 2H, H^{19} , $J = 1.04$ Hz), 8.3 (d, 2H, H^{15} , $J = 1.02$ Hz).

^{13}C RMN (500MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 49.9 (C^{12}), 56.1 (C^3), 62.1 (C^{11}), 76.2 (C^1), 78.2 (C^2), 112.1 (C^9), 115.5 (C^{14}), 120.8 (C^5), 122.9 (C^7), 123.1 (C^{15}), 124.9 (C^{18}), 126.4 (C^{19}), 129.8 (C^6), 131.1 (C^8), 144.6 (C^{16}), 147.8 (C^{20}), 151.2 (C^{13}), 156.7 (C^{17}), 157.7 (C^4), 166.3 (C^{10}).

3.3.6 Síntesis del monómero 4-*N,N*-bis[2-(*m*-propargiloxi benzoiloxi)-etil]-amino]-4'-cloroazobenceno, M-AzoCl.



Se pesaron 1.2 g (0.0063 mol) de cloruro *m*-propargiloxibenzoilo en un matraz bola de 100 mL y se disolvieron en 25 mL de Cloroformo, se agregó 1 g (0.00313 mol) del compuesto Cloroazobenceno y se dejó en agitación por una hora, posteriormente se agregaron 10 mL de trietilamina y se dejó en agitación a temperatura ambiente por 4 días, el avance de reacción se siguió por cromatografía en placa fina y por infrarrojo. Una vez terminada la reacción, al cabo de 96 hs, se filtró la solución y se extrajo 3 veces con una solución acuosa de bicarbonato de sodio y 3 con una solución acuosa ácida. Se recuperó la fase orgánica y se secó agregando sulfato de magnesio anhidro en agitación, se filtró, se evaporó a presión reducida y se dejó a vacío para completa sequedad.

La purificación del monómero se llevó a cabo mediante una recristalización de benceno, se colocó a reflujo (80°C) hasta completa disolución y se filtró en caliente, se dejó en reposo y el producto precipitó en frío, se filtró y se dejó al vacío para completa

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

sequedad. El monómero adicionalmente se purificó mediante cromatografía en columna en un sistema 80:20 Hexano-Acetato de etilo, el producto que se obtuvo fue un sólido de color naranja claro, p.f de 78.6 °C. Rendimiento del 71 %, 0.71 g (0.0022 mol).

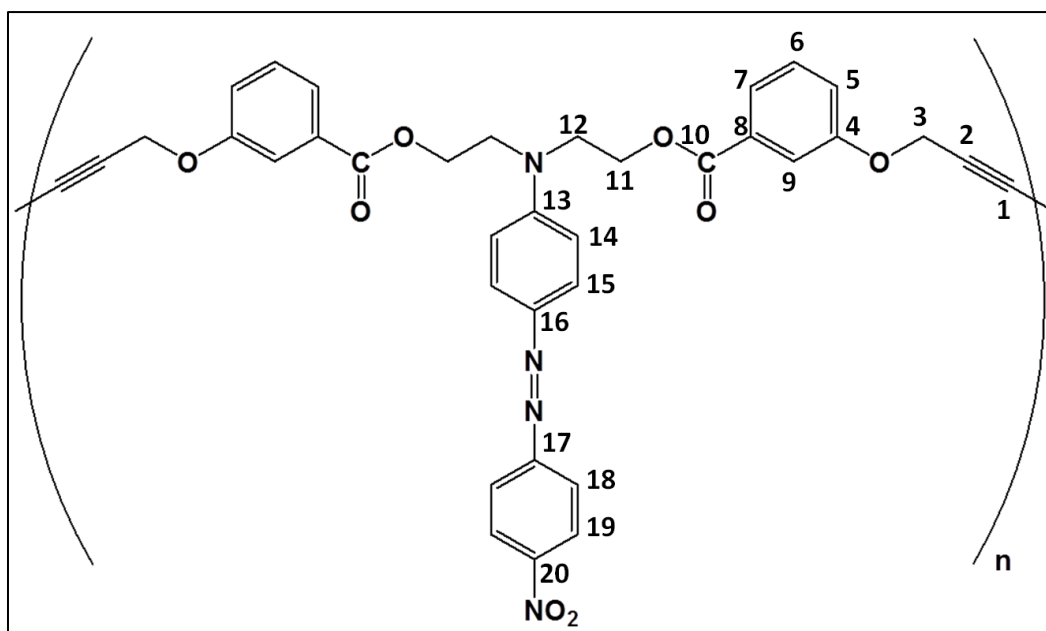
FT-IR, ν (cm^{-1}): 3290.6 ($\equiv C - H_{st}$), 2121.7 ($C - C \equiv C - H_{st}$), 678.9 ($\equiv C - H_{\delta}$), 2862.4 ($CH_2 - N_{st}$), 1038.9 ($CH_2 - O_{st}$), 1712.8 ($C = O_{st}$), 1269.2 y 1207.4 ($C - O_{st}$), 1381 ($C - N_{st}$), 1485.2 ($N = N_{st}$), 1033.9 ($C - Cl_{st}$), 3074.5 ($arC - H_{st}$), 1597.1 ($arC - C$), 1138 ($arC - H_{\delta ip}$), 752.2 ($arC - H_{\delta oop}$).

1H RMN (500MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.5 (s, 2H, H^1 , $J = 0.77$ Hz), 3.9 (t, 4H, H^{12} , $J = 2.07$ Hz), 4.6 (t, 4H, H^{11} , $J = 2.11$ Hz), 4.7 (s, 4H, H^3 , $J = 2.15$ Hz), 6.9 (d, 2H, H^5 , $J = 1.04$ Hz), 7.2 (d, 2H, H^{14} , $J = 1$ Hz), 7.3 (t, 2H, H^6 , $J = 1.15$ Hz), 7.4 (s, 2H, H^{19} , $J = 1.04$ Hz), 7.6 (d, H^9 , $J = 1.06$ Hz), 7.7 (d, H^7 , $J = 1$ Hz), 7.8 (d, 2H, H^{18} , $J = 1$ Hz), 7.9 (d, 2H, H^{15} , $J = 1.03$ Hz).

^{13}C RMN (500MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 49.9 (C^{12}), 56.1 (C^3), 62.2 (C^{11}), 76.2 (C^1), 78.3 (C^2), 112.1 (C^9), 115.4 (C^{14}), 120.8 (C^5), 123.1 (C^7), 123.8 (C^{15}), 125.6 (C^{18}), 129.3 (C^{19}), 129.8 (C^6), 131.2 (C^8), 135.5 (C^{20}), 144.4 (C^{16}), 150.2 (C^{17}), 151.6 (C^{13}), 157.7 (C^4), 166.4 (C^{10}).

Cuarta parte: Síntesis de los polímeros.

3.3.7 Síntesis del polímero Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-nitrozobenceno]}, P-AzoNO₂.



A una solución de 1 g (1.55×10^{-3} mol) de monómero M-AzoNO₂ en 7 mL de 1-metil-2 pirrolidona, contenida en un matraz de bola de 250 mL, se adicionaron 0.075 g (9.43×10^{-3} mol) de CuCl y 0.5 mL de *N,N,N,N*- tetrametiletilendiamina (TMEDA); se colocó en agitación, se le burbujeó oxígeno (O₂) y se colocó en calentamiento (70° C) por 4 días, se observó el avance de reacción por FT-IR monitoreando la desaparición de las señales correspondientes a la triple ligadura en 3282.8 cm^{-1} y en 2121.7 cm^{-1} y en cambio se muestra una pequeña señal a 2237.4 cm^{-1} correspondiente al enlace C≡C-C_{st}, que indica que la polimerización se llevó a cabo obteniéndose diacetilenos.

El polímero obtenido en solución, se precipitó en 150 mL de metanol (CH₃OH) con 4 gotas de ácido clorhídrico, se filtró y se secó a vacío. El polímero se disolvió en acetato

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

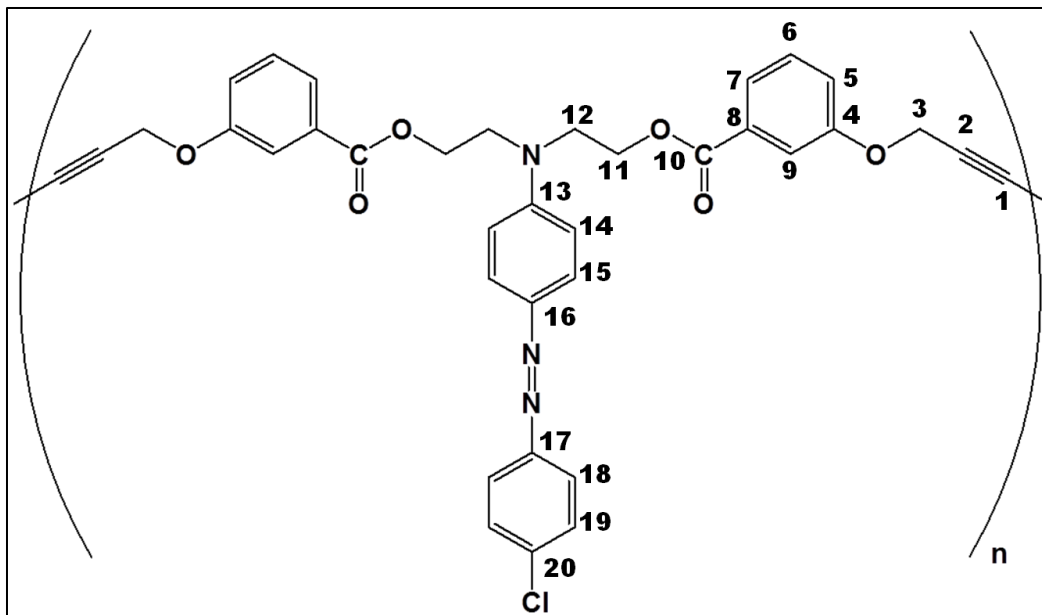
de etilo y se precipitó en hexano, se obtuvo un sólido color rojo oscuro. T_g de 85 °C. Rendimiento del 84%, (8.43 g).

FT-IR, ν (cm^{-1}): 3074.5 (*arC* - H_{st}), 1585.5 (*arC* - C), 1207.4 (*arC* - $H_{\delta ip}$), 752.2 (*arC* - $H_{\delta oop}$), 1597.1 ($NO_{2st as}$), 1334.7 ($NO_{2st sy}$), 1512.2 ($N = O_{st}$), 1134.1 ($C - NO_{2st}$), 1381 ($C - N_{st}$), 1442.8 ($N = N_{st}$), 2854.7 ($CH_2 - N$), 1026.1 ($CH_2 - OH$), 1716.7 ($C = O_{st}$), 1076.3 y 1099.4 ($C - O_{st}$).

1H RMN (500MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.9 (s, 4H, H^{12} , $J = 2$ Hz), 4.5 (s, 4H, H^{11} , $J = 2$ Hz), 4.7 s, 4H, H^3 , $J = 2.01$ Hz, 6.9 s, 2H, H^5 , $J = 1.13$ Hz, 7.1 s, 2H, H^{14} , $J = 1.12$ Hz, 7.3 (s, 2H, H^6 , $J = 1.30$ Hz), 7.5 (s, 2H, H^9 , $J = 1.00$ Hz), 7.6 (s, 2H, C^7 , $J = 1.10$ Hz), 7.9 (s, 2H, H^{18} , $J = 1.13$ Hz), 7.9 (s, 2H, H^{19} , $J = 1.13$ Hz), 8.3 (d, 2H, H^{15} , $J = 1.18$ Hz).

^{13}C RMN (500MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 49.8 (C^{12}), 56.5 (C^3), 62.2 (C^{11}), 71.4 (C^1), 74.5 (C^2), 112.1 (C^9), 115.1 (C^{14}), 120.7 (C^5), 122.9 (C^7), 123.3 (C^{15}), 124.9 (C^{18}), 126.4 (C^{19}), 129.9 (C^6), 131.1 (C^8), 144.4 (C^{16}), 147.8 (C^{20}), 151.3 (C^{13}), 156.6 (C^{17}), 157.4 (C^4), 166.2 (C^{10}).

3.3.8 Síntesis del polímero Poli- $\{m\text{-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de -[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}\}$, P-AzoCl.



A una solución de 1 g (0.0016 mol) de monómero M-AzoCl en 7 mL de 1-metil-2-pirrolidona, se le adicionaron 0.075 g (9.43×10^{-3} mol) de CuCl, 0.5 mL de *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y se burbujeó oxígeno (O₂) durante la reacción; la cual se llevó a cabo por 4 días a 70°C en agitación. Se monitoreó el avance de reacción por FT-IR monitoreando la desaparición de las señales correspondientes a la triple ligadura en 3290.6 cm⁻¹ y en 2121.7 cm⁻¹ y en cambio se muestra una pequeña señal a 2326.2 cm⁻¹ correspondiente al enlace C≡C-C_{st} que indica que la polimerización se llevó a cabo obteniéndose diacetilenos. Una vez terminada se precipitó el producto en metanol (CH₃OH) y 4 gotas de ácido clorhídrico (pH: 4), se filtró y se secó a vacío.

Adicionalmente para su purificación, el polímero fue disuelto en acetato de etilo y precipitado en hexano; se obtuvo un sólido color naranja. T_g de 65°C. Rendimiento del 86%, (8.62 g).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

FT-IR, ν (cm^{-1}): 3074.5 ($arC - H_{st}$), 1597.1 ($arC - C$), 1138 ($arC - H_{\delta ip}$), 752.2 ($arC - H_{\delta oop}$), 2854.7 ($C - H_{st}$), 1083.9 ($C - O_{st}$), 1029.9 ($C - Cl_{st}$), 1485.2 ($N = N_{st}$), 1381 ($C - N_{st}$), 1716.6 ($C = O_{st}$), 1269.2 y 1207.4 ($C - O_{st}$).

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.9 ($s, 4H, H^{12}, J = 2.04 \text{ Hz}$), 4.5 ($s, 4H, H^{11}, J = 1.87 \text{ Hz}$), 4.7 ($s, 4H, H^3, J = 1.80 \text{ Hz}$), 6.9 ($s, 2H, H^5, J = 1 \text{ Hz}$), 7.1 ($s, 2H, H^{14}, J = 1.13 \text{ Hz}$), 7.3 ($s, 2H, H^6, J = 1.22 \text{ Hz}$), 7.4 ($s, 2H, H^{19}, J = 1.03 \text{ Hz}$), 7.5 ($s, 2H, H^9, J = 1.03 \text{ Hz}$), 7.6 ($s, 2H, H^7, J = 1.37 \text{ Hz}$), 7.8 ($s, 2H, H^{18}, J = 1 \text{ Hz}$), 7.9 ($s, 2H, H^{15}, J = 1 \text{ Hz}$).

^{13}C RMN (500MHz, CDCl_3) δ (ppm): 49.8 (C^{12}), 56.5 (C^3), 62.3 (C^{11}), 71.4 (C^1), 74.5 (C^2), 112 (C^9), 115.1 (C^{14}), 120.7 (C^5), 123.3 (C^7), 123.8 (C^{15}), 125.5 (C^{18}), 129.3 (C^{19}), 129.9 (C^6), 131.2 (C^8), 135.5 (C^{20}), 144.3 (C^{16}), 150.2 (C^{17}), 151.6 (C^{13}) 157.4 (C^4), 166.2 (C^{10}).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Quinta Parte: Preparación de las pastillas para la medición de la constante dieléctrica de los polímeros.

Para la medición de la constante dieléctrica de los polímeros, fue necesario procesarlos previamente a pastillas cilíndricas, con una superficie y grosor del material lo más uniformemente posible. Esto se llevó a cabo por la técnica de termomoldeo, utilizando una prensa hidráulica y chaquetas (resistencias) para el calentamiento, el cual fue regulado por un controlador tipo PID.

La elaboración de las pastillas se realizó con 0.75 g de cada polímero, el compuesto se pesó y se colocó entre dos cilindros de acero inoxidable, los cuales se montaron dentro de un molde de aluminio (Figura 14). Éste se sometió a presión y calentamiento; bajo la siguiente metodología:

Para ambos casos, el polímero en polvo primero se colocó bajo una presión de 8 kg/cm² con la finalidad de compactarlos de manera uniforme entre los cilindros. Posteriormente se colocó la resistencia al molde de aluminio y se inició el proceso de calentamiento para llegar a la temperatura deseada, en ambos casos fue 10°C debajo de la temperatura de transición vítrea de los polímeros. Una vez alcanzada la temperatura, el sistema se deja enfriar y 10 grados debajo de la temperatura alcanzada se aplica presión hasta llegar a 10 kg/cm², se mantiene 30 minutos bajo estas condiciones y posteriormente se va eliminando presión cada 5 minutos hasta eliminarla por completo. La muestra se deja enfriar en el dispositivo hasta temperatura ambiente y se retira una vez fría para evitar fracturas. Las pastillas obtenidas fueron de un espesor de aproximadamente 1 mm por 2 cm de diámetro.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

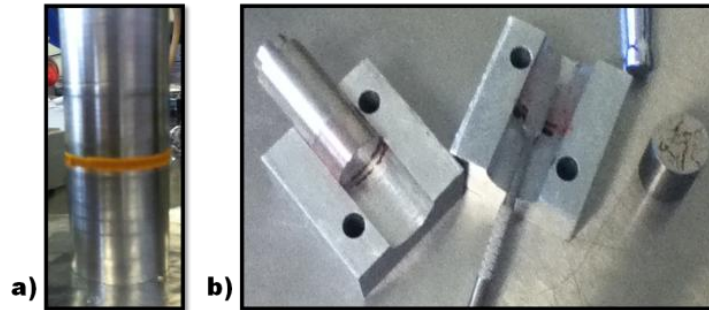


Figura 14. a) Cilindros de acero inoxidable, b) Molde de aluminio.

En la Figura 14 se observan los cilindros de acero y la forma en que el compuesto se compacta para generar la pastilla de polímero, así como el molde de aluminio donde se colocan los tubos para ser sometidos a presión y calentamiento. Para quitar la muestra se desmonta el molde y con cuidado se separan los cilindros, teniendo la precaución de no fracturar la muestra. La pastilla presenta un grosor y superficie uniforme para realizar las mediciones respectivas de la constante dieléctrica.

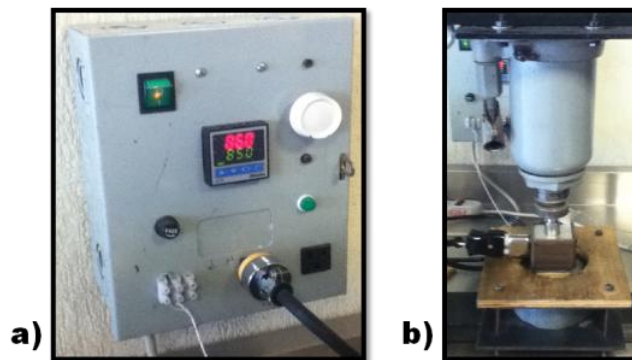


Figura 15. a) Controlador tipo PID, b) Prensa.

La Figura 15 muestra el controlador tipo PID el cual, con ayuda del termopar, se ocupó para regular las temperaturas de las muestras, así como la prensa que se empleó para

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

la compactación de los polvos y su transformación en pastillas. Ejemplos de las pastillas obtenidas para ambos polímeros se observan en la Figura 16.

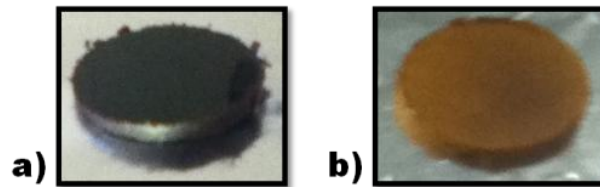


Figura 16. Pastillas procesadas de los polímeros a) con el compuesto Nitroazobenceno y b) con el compuesto Cloroazobenceno.

La pastilla del polímero que contiene al Nitroazobenceno (a) es de un color rojo oscuro, mientras que la pastilla del polímero que contiene al Cloroazobenceno (b) es de color naranja fuerte, ambos mantienen su color original pero con mayor intensidad después del procesamiento para transformarlos a pastillas.

A las pastillas de ambos monómeros se les quitaron las rebabas de producto de las orillas y se les midió el grosor con un micrómetro para la posterior medición de su constante dieléctrica. Las mediciones de las constantes para ambos polímeros se llevaron a cabo en un intervalo de frecuencia de 110 MHz - 1.32 GHz y a las temperaturas de $16^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente), 30, 40, 50°C y $60^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ para el P-AzoCl y además de 70 y $75^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ para el P-Azo-NO₂. Las últimas temperaturas se encuentran algunos grados por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los respectivos polímeros.

En el siguiente capítulo se reportan los resultados obtenidos y su respectiva discusión.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 4.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

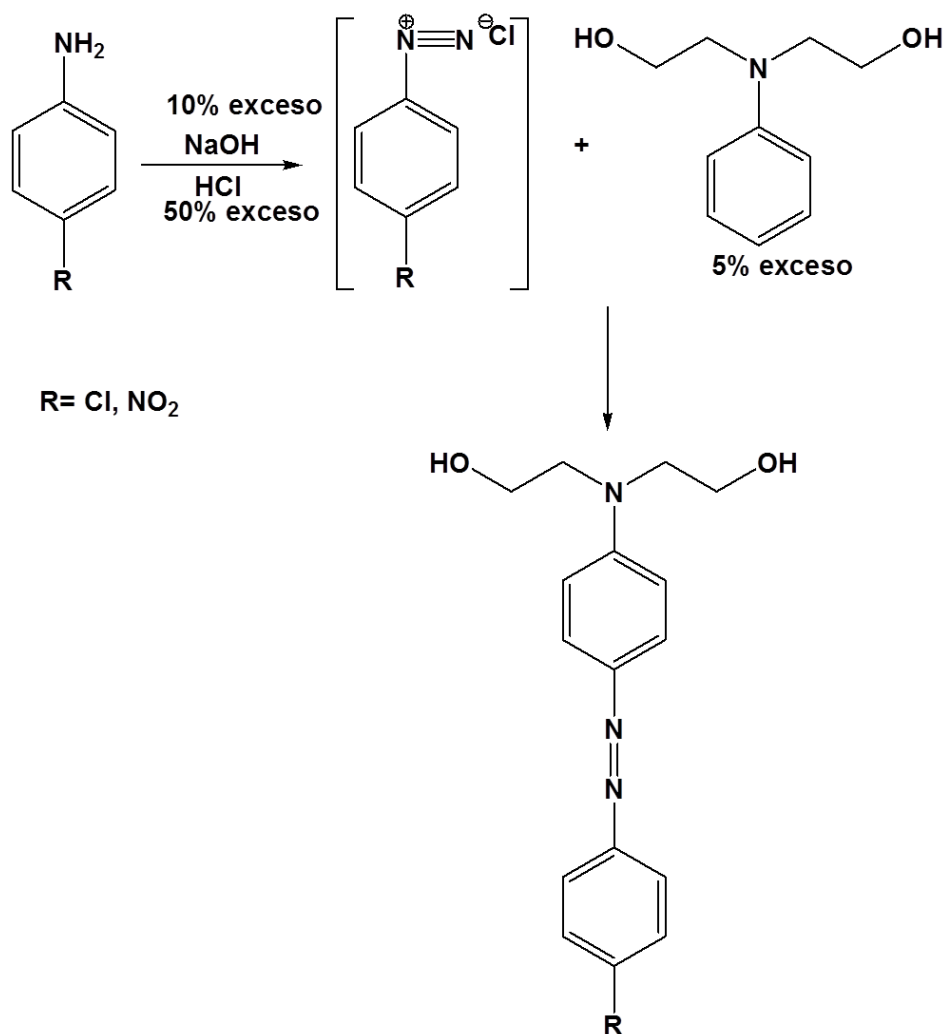
En el presente capítulo se realizó un análisis de los resultados obtenidos de las propuestas de síntesis empleadas para la obtención de los compuestos azobenceno, monómeros y polímeros deseados, así como sus mecanismos de reacción y el análisis de los espectros obtenidos por las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (^1H) y Carbono (^{13}C), Infrarrojo (FT-IR) y Ultravioleta-Visible (UV-Vis), así como la información obtenida por las técnicas térmicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Primera parte: Síntesis de los compuestos Azobenceno.

4.1 Síntesis de los compuestos Azobenceno.

La síntesis llevada a cabo para la obtención del Nitroazobenceno y Cloroazobenceno es análoga para ambos compuestos y se realizó bajo las mismas condiciones; sin embargo, los productos no presentaron las mismas características a lo largo del proceso de reacción. A continuación se muestra el esquema de síntesis general para la obtención de los Azobencenos; la R representa al grupo electroattractor ya sea Nitro o Cloro.



Esquema 16. Síntesis de los compuestos Azobenceno.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los Azobencenos *4-N,N*-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenceno y *4-N,N*-bis-(2-hidroxietil)amino-4'-cloroazobenceno se obtuvieron mediante una reacción de diazoción, a partir de una amina aromática primaria (*p*-Nitroanilina o *p*-Cloroanilina) en presencia de nitrito de sodio y ácido clorhídrico.

En primer lugar la amina aromática primaria fue disuelta; la *p*-Nitroanilina en metanol y la *p*-Cloroanilina en agua, y en ambos casos a la solución se le agregó ácido clorhídrico pues era necesario tener un medio de reacción ácido para la correcta obtención del ión nitrosonio y la sal de diazonio. Posteriormente esta solución que contenía a la amina aromática, fue colocada en un baño de hielo (-5 a 0 °C) después se agregó el nitrito de sodio disuelto para la generación de la sal de diazonio. Las sales de diazonio suelen descomponerse de forma violeta a temperaturas superiores a los 0 °C y dado que se trata de reacciones exotérmicas, fue necesario cuidar que el intervalo de temperatura mencionado se mantuviera constante durante esta reacción.

Una vez generada la sal de diazonio, se agregó gota a gota la *N*-Fenildietanolamina previamente disuelta en una solución acuosa ácida. La reacción de acoplamiento generó una solución de color rojo para el caso de la obtención del Nitroazobenceno y de color verde limón para el Cloroazobenceno. En ambos casos se filtró el producto y se purificó mediante recristalización.

Para la recristalización de los compuestos, se buscaron disolventes en los que éstos fueran solubles sólo en caliente, de tal forma que el Azobenceno pudiera disolverse y quedar en solución cuando se pusiera el sistema a reflujo, y posteriormente después de ser filtrado, éste pudiera ser recuperado al precipitar cuando el sistema se enfriase; el Nitroazobenceno fue purificado en *p*-Nitrotolueno mientras que el Cloroazobenceno se purificó en Tolueno.

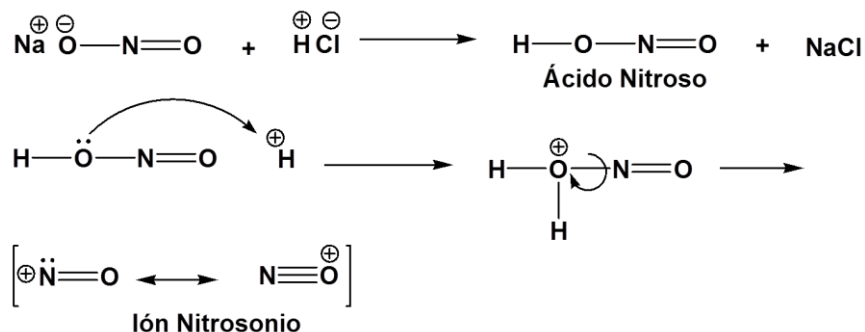
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los productos finales fueron sólidos y se diferenciaron por su color y textura; el Nitroazobenceno fue de color rojo brillante y en forma de agujas finas, mientras que el Cloroazobenceno fue un polvo opaco color verde limón. Los rendimientos variaron de igual manera, siendo mayor para el Cloroazobenceno con un 80%, mientras que para el Nitroazobenceno fue de 75%.

A continuación se muestran los mecanismos de reacción que explican la obtención de los compuestos deseados.

Mecanismo de la formación del ión nitrosonio.

La reacción de diazotación de una amina aromática primaria, se lleva a cabo vía ión nitrosonio que proviene del ácido nitroso; sin embargo, debido a su inestabilidad, el ácido nitroso debe generarse *in situ* mediante la reacción entre el nitrito de sodio y el ácido clorhídrico; el medio de reacción debe ser ácido para la correcta obtención del ión que se forma acorde al mecanismo mostrado en el Esquema 17. Una vez formado el ácido nitroso, este puede protonarse y perder agua para la formación del ión nitrosonio.

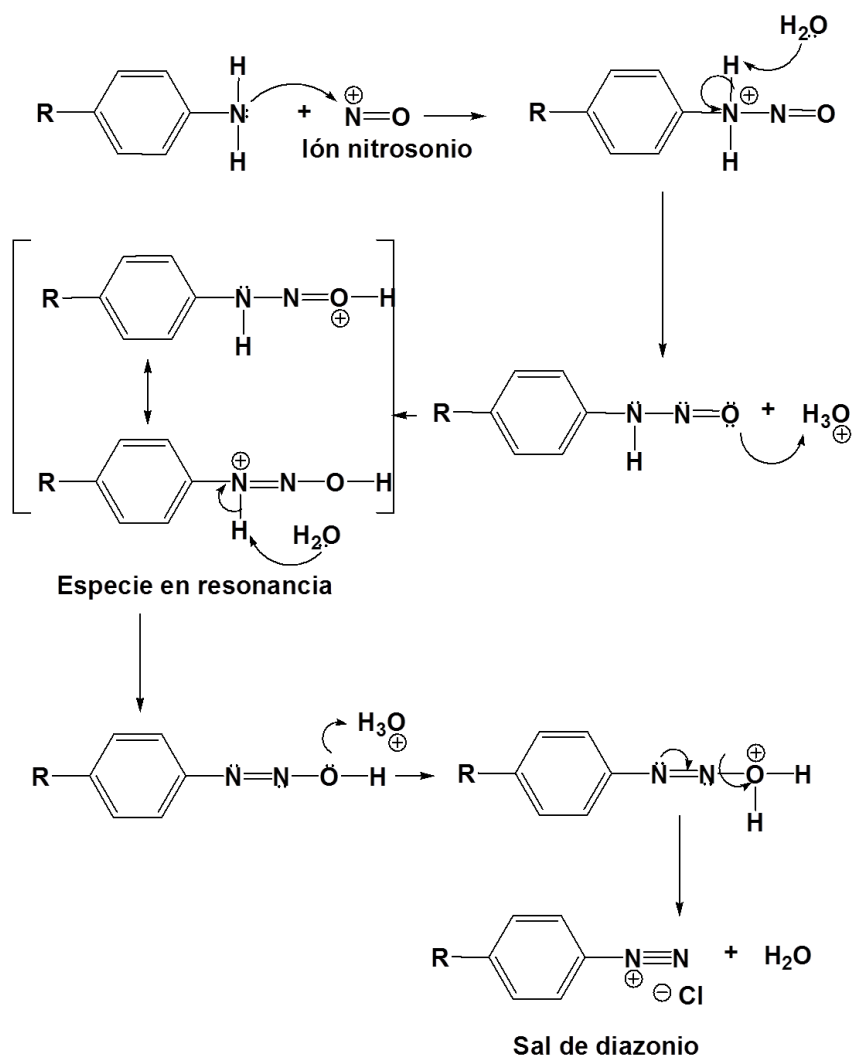


Esquema 17. Mecanismo de formación del ión nitrosonio.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Mecanismo de formación de la sal de diazonio.

Una vez formado el ion nitrosonio en el medio de reacción, el par de electrones del nitrógeno en la amina aromática primaria lo atacan, generándose el primer enlace entre los átomos de nitrógeno, el agua del medio ayuda a estabilizar la carga de la molécula al desprender un protón de la misma, generando la especie H_3O^+ (ión hidronio). El oxígeno de la molécula ataca al ion hidronio, generándose una especie en resonancia con un doble enlace entre los átomos de nitrógeno; el agua del medio nuevamente ayuda a estabilizar la carga y finalmente se libera agua, generándose el triple enlace de la sal de diazonio esperada (Esquema 18).

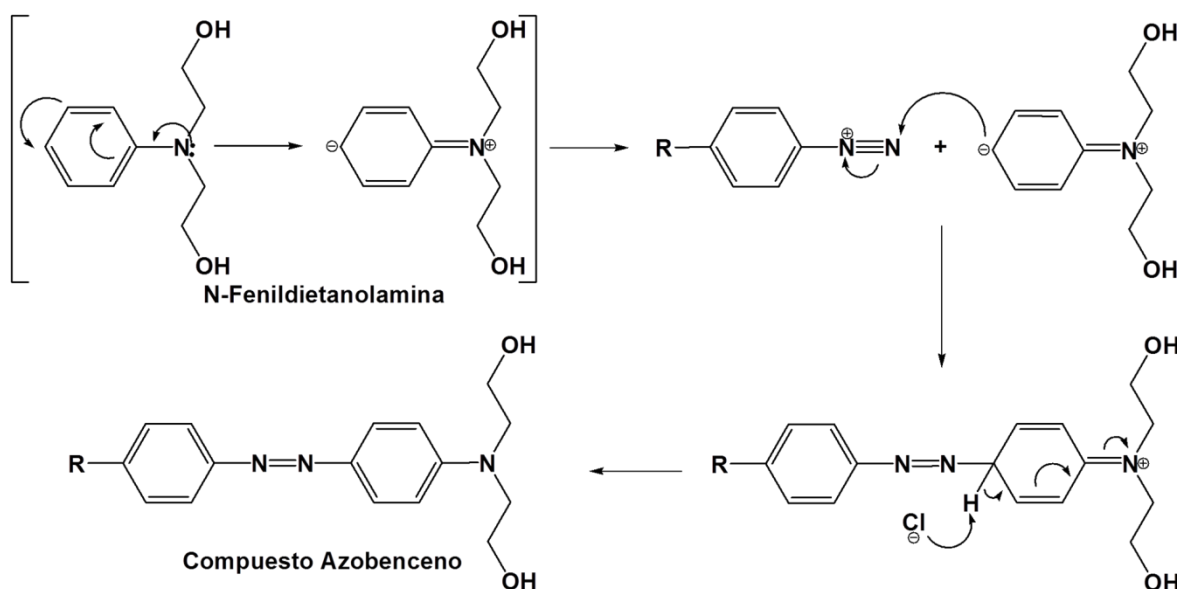


Esquema 18. Mecanismo de la formación de la sal de diazonio.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Mecanismo para la formación de los compuestos Azobenceno.

La estructura de la *N*-Fenildietanolamina que posee un nitrógeno unido a un anillo aromático, goza de una deslocalización de carga generando una estructura resonante que le permite acoplarse con la sal de diazonio; el ion arenodiazonio se comporta como un electrófilo débil que reacciona con el anillo aromático, fuertemente activado, mediante una sustitución electrofílica aromática. La *N*-Fenildietanolamina ataca a la sal de diazonio generando el acoplamiento de la molécula, el ion cloruro en el medio al tomar un hidrógeno del anillo que se acopla, ayuda a restablecer la aromaticidad de la molécula y se genera el Azobenceno correspondiente (Esquema 19).



Esquema 19. Mecanismo de la formación de los compuestos Azobenceno.

Los compuestos Nitroazobenceno y Cloroazobenceno fueron caracterizados por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H) y Carbono-13 (RMN ^{13}C), Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) y Ultravioleta-Visible (UV-Vis), así como por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA). A

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

continuación se analizan los respectivos espectros para cada Azocompuesto por separado.

4.1.1 Caracterización del compuesto Azobenceno 4-*N,N*-bis-(2-hidroxietyl)amino-4'-nitroazobenceno.

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H)

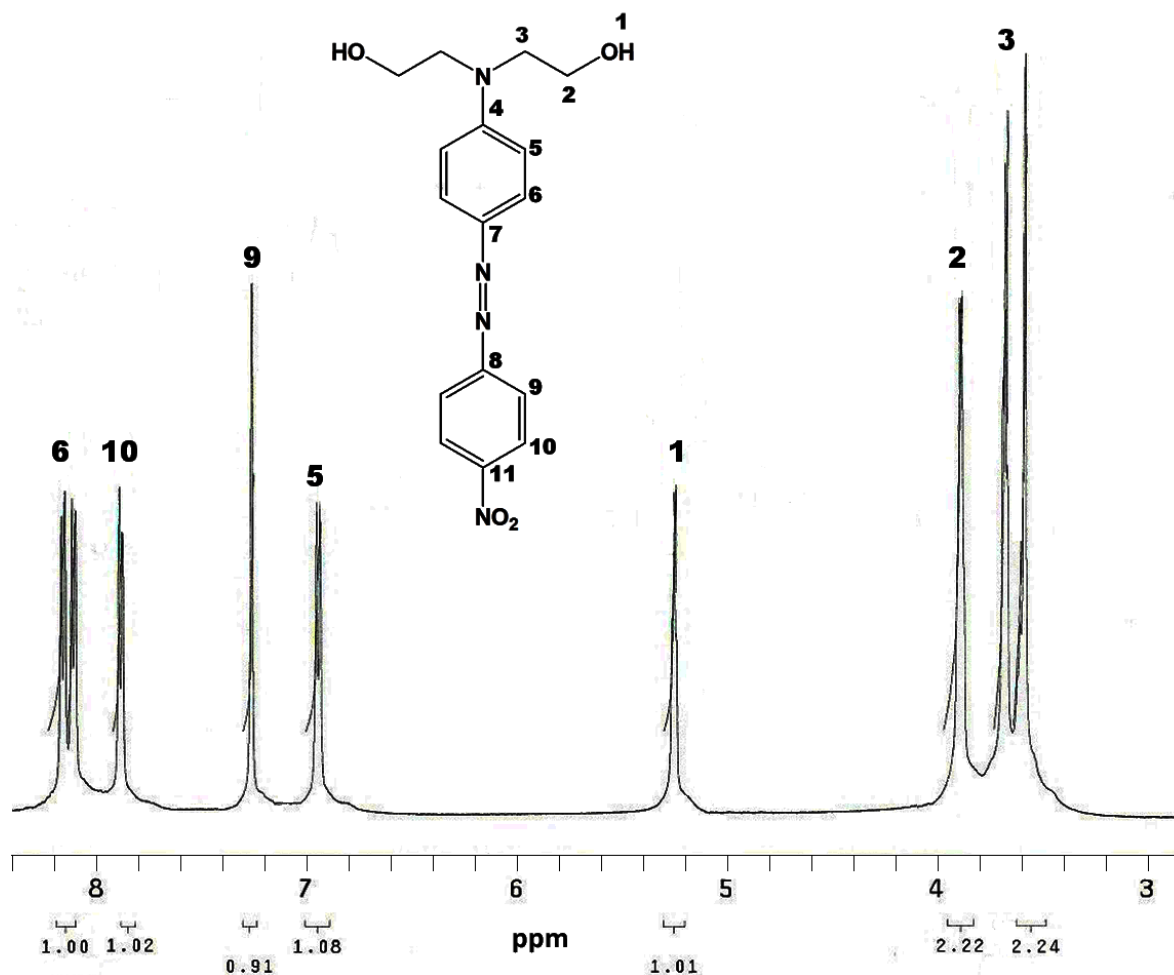


Figura 17. Espectro de ^1H RMN, C_6D_6 , 500MHz, del compuesto Nitroazobenceno.

En el espectro se observan dos señales triples a aproximadamente δ 3.6 y 3.9 ppm que corresponden a los hidrógenos CH_2 de la cadena lineal en la estructura (H^3 y H^2 respectivamente), a δ 5.2 ppm se encuentra una señal simple asignada al hidrógeno

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

del OH (H^1), a δ 6.9, 7.3, 7.9 y 8.1 ppm se observan señales dobles con constantes de acoplamiento $J = 1.08, 0.91, 1.02$ y 1.00 Hz respectivamente, que corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos (H^5, H^9, H^{10}, H^6).

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

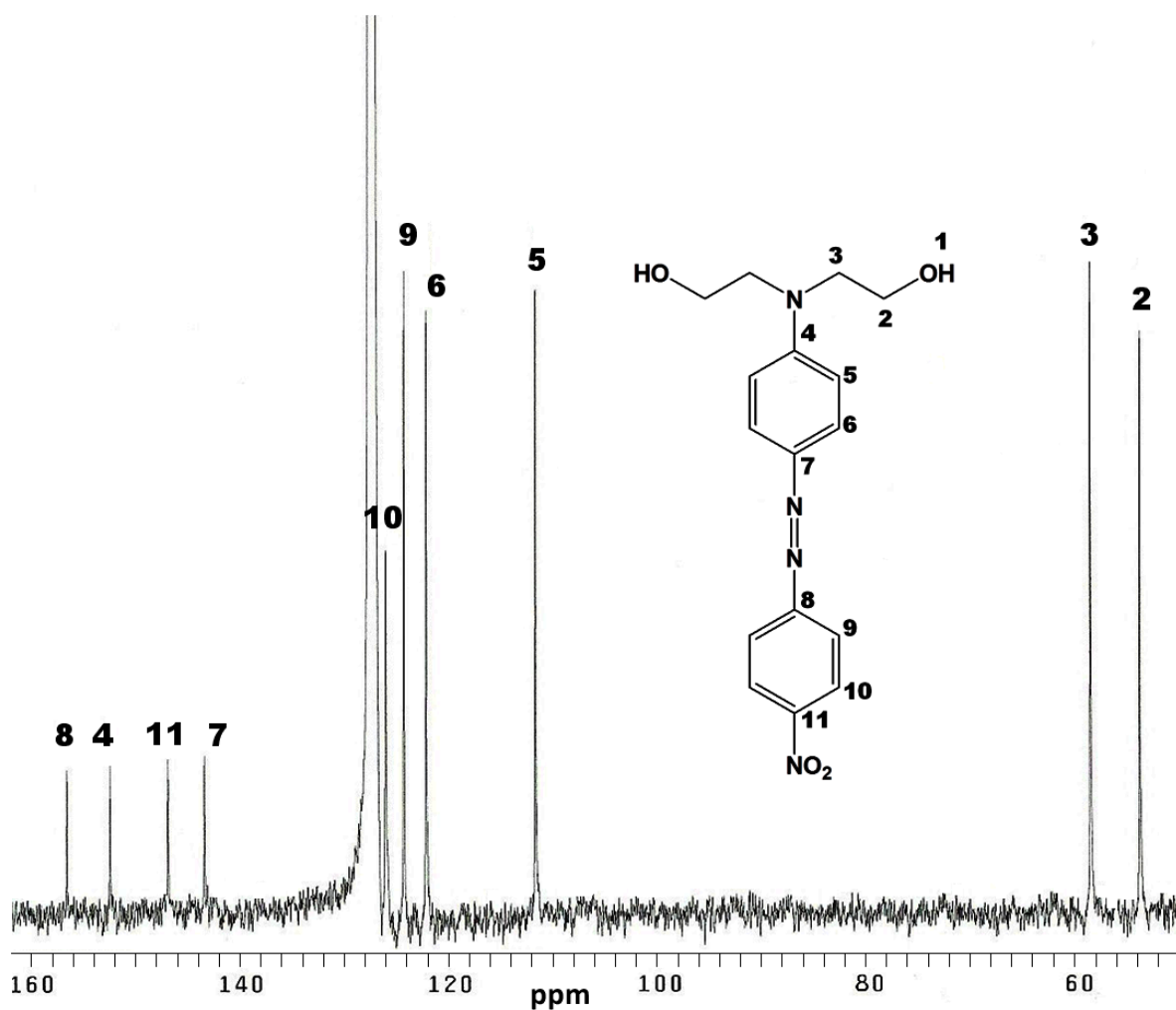


Figura 18. Espectro de ^{13}C RMN, $C_6D_6 + DMSO$, 500MHz, del compuesto Nitroazobenceno.

En el espectro de RMN ^{13}C se pueden observar a δ 54.2 y 58.9 ppm las señales correspondientes a los carbonos de la cadena alifática (C^2 y C^3), las señales a δ 152.5, 111.9, 122.3 y 143.5 ppm corresponden a los carbonos del anillo aromático que se

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

encuentra unido al nitrógeno de la amina y el grupo Azo (C^4 , C^5 , C^6 y C^7 , respectivamente); finalmente las señales en δ 156.6, 124.4, 126.2 y 146.9 ppm (C^8 , C^9 , C^{10} y C^{11} respectivamente) se tratan de los carbonos del segundo anillo aromático en la estructura, que se encuentra unido al grupo azo y al grupo nitro.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

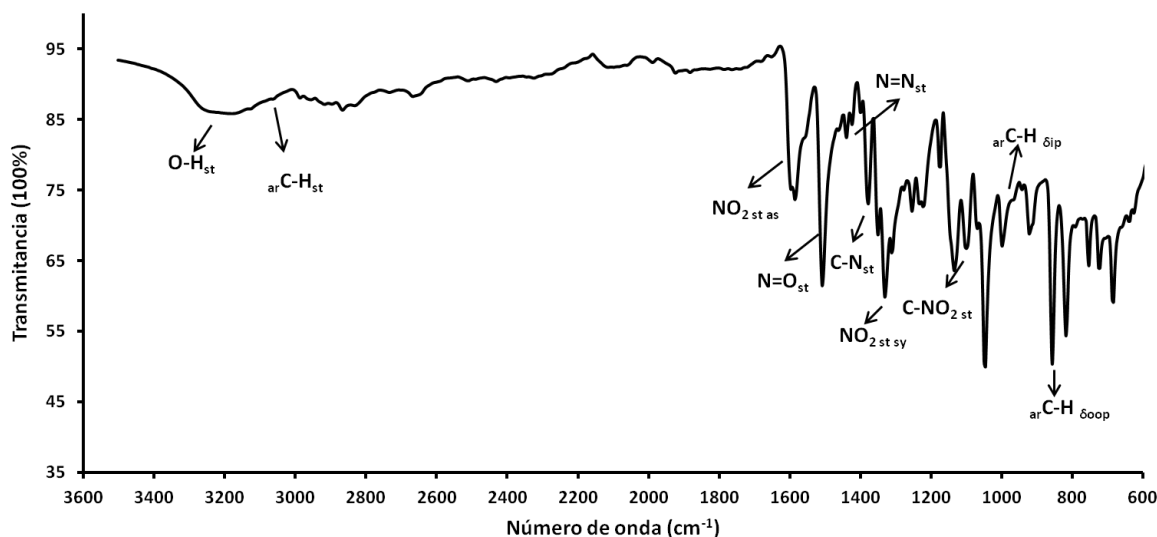


Figura 19. Espectro de FT-IR del compuesto Nitroazobenceno.

El espectro de Infrarrojo obtenido para el compuesto Nitroazobenceno (Figura 19), muestra las señales características para los grupos funcionales contenidos en la molécula; a 3213.4 cm^{-1} puede observarse la señal de la vibración $O-H_{st}$ característica de los alcoholes, siendo una banda ancha y de intensidad media; otra señal característica es la de la vibración del enlace $C-N_{st}$ de los carbonos alifáticos unidos al nitrógeno de la amina en 1377.2 cm^{-1} , la señal del grupo azo $N=N_{st}$ puede observarse a 1438.9 cm^{-1} siendo una señal débil y angosta, se presentan señales para las vibraciones de los anillos aromáticos en 3063 cm^{-1} para $ar-C-H_{st}$, en 999.1 cm^{-1} para $ar-C-H_{\delta ip}$ y en 856.4 para $ar-C-H_{\delta oop}$. Las señales del grupo nitro se observan en 1589.3 cm^{-1} para $NO_{2st,as}$ siendo una señal muy fuerte y angosta, en 1330.9 cm^{-1} para $NO_{2st, sy}$ siendo

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

generalmente 2 bandas, en 1508.3 cm^{-1} para $\text{N}=\text{O}_{\text{st}}$ siendo una señal intensa y 1099.4 cm^{-1} para la vibración $\text{C}-\text{NO}_{2\text{st}}$.

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

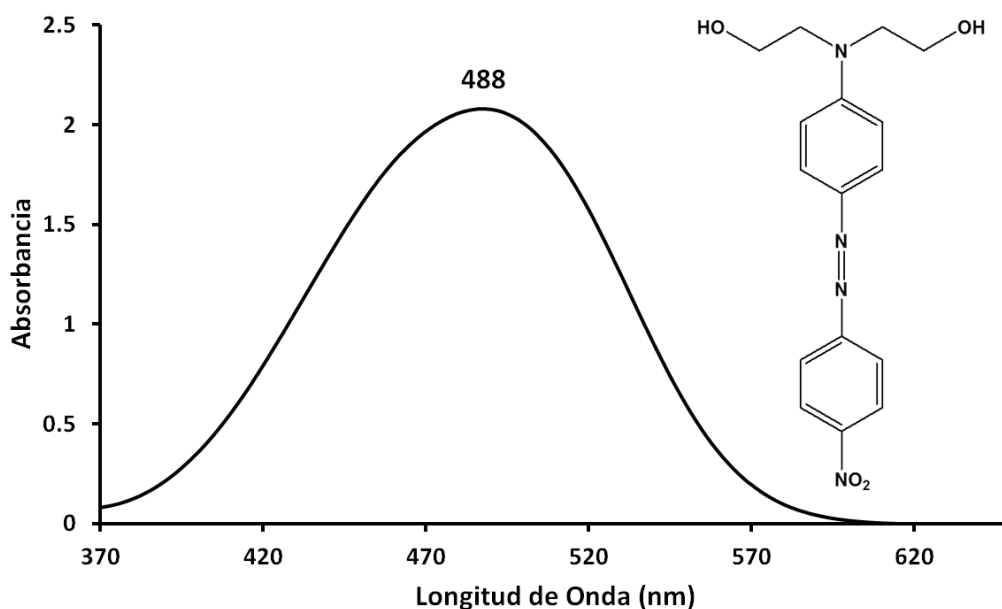


Figura 20. Espectro de UV-Visible del compuesto Nitroazobenceno.

Se caracterizó el compuesto Nitroazobenceno en UV-Vis (Figura 20), dado que se trata de un compuesto que presenta coloración debido a su sistema electrónico conjugado. Para ello, se preparó una solución diluida del compuesto para realizar la lectura, se pesaron 0.0017g del Azobenceno y se disolvieron en 20 mL de tetrahydrofurano, (disolvente en el que el compuesto es completamente soluble y que resultó adecuado pues no absorbe en el visible y por consecuencia no presenta señales que afecten las bandas mostradas por la estructura del compuesto).

Posteriormente, de esta solución se tomaron 1.3 mL y se diluyeron con 4 mL de THF, capacidad de la celda de lectura; así se obtuvo una concentración 8.37×10^{-5} M del

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

compuesto, que mostró una señal de longitud de onda máxima a 488 nm, evidencia de las transiciones $n-\pi^*$ del grupo Azo $-N=N-$ en la estructura de resonancia.

Análisis Térmico

Los termogramas de DSC-TGA para el compuesto Nitroazobenceno permitieron corroborar en primer lugar que se trataba de un compuesto puro; mediante la Calorimetría Diferencial de Barrido se encontró que el punto de fusión del compuesto fue de 214 °C y el Análisis Termogravimétrico mostró una temperatura de descomposición de 287 °C para el mismo.

4.1.2 Caracterización del compuesto Azobenceno 4-*N,N*-bis-(2-hidroxiethyl)amino-4'-cloroazobenceno.

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H)

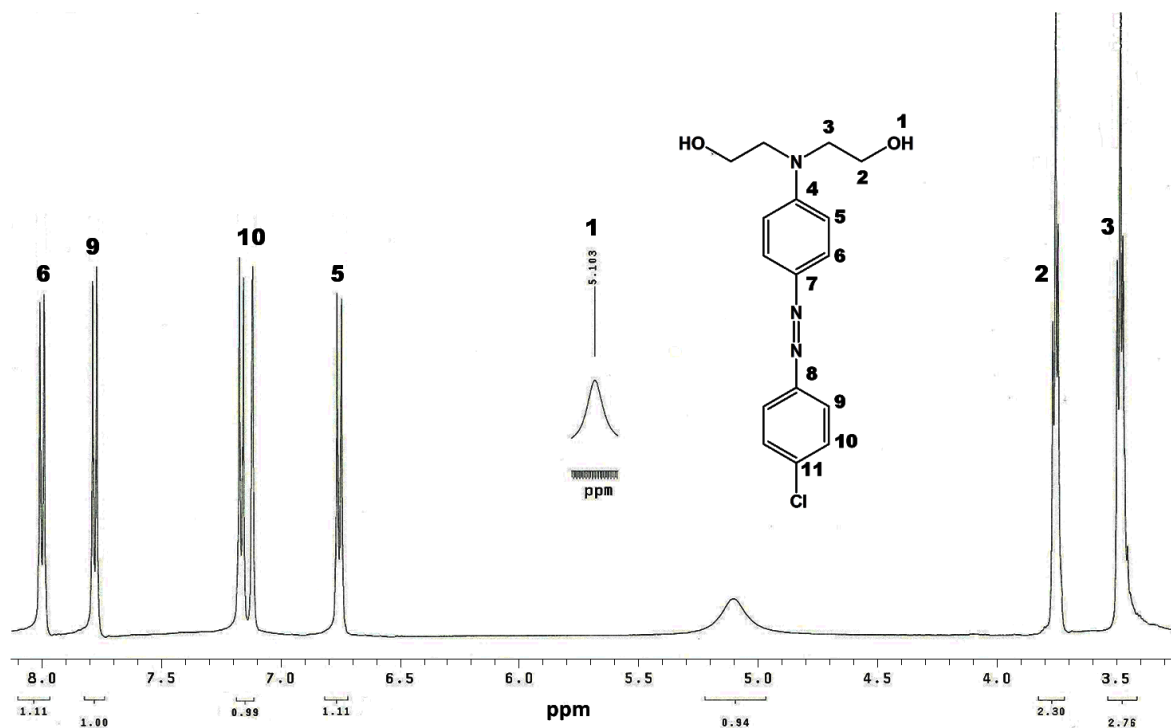


Figura 21. Espectro de ^1H RMN, C_6D_6 , 500MHz, del compuesto Cloroazobenceno.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de ^1H RMN (Figura 21) pueden observarse dos señales triples a δ 3.5 y 3.8 ppm, que corresponden a los hidrógenos CH_2 que se localizan en la cadena alifática de la molécula (H^3 y H^2 respectivamente), así mismo se observa una señal simple en δ 5.1 ppm que corresponde a los hidrógenos de los OH en la estructura (H^1). En la parte de aromáticos se observan 4 señales dobles a δ 6.8, 7.2, 7.8 y 8.0 ppm con las siguientes constantes de acoplamiento $J = 1.11, 0.99, 1.00$ y 1.11 Hz respectivamente, las cuales corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos arC-H , ($\text{H}^5, \text{H}^{10}, \text{H}^9$ y H^6).

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

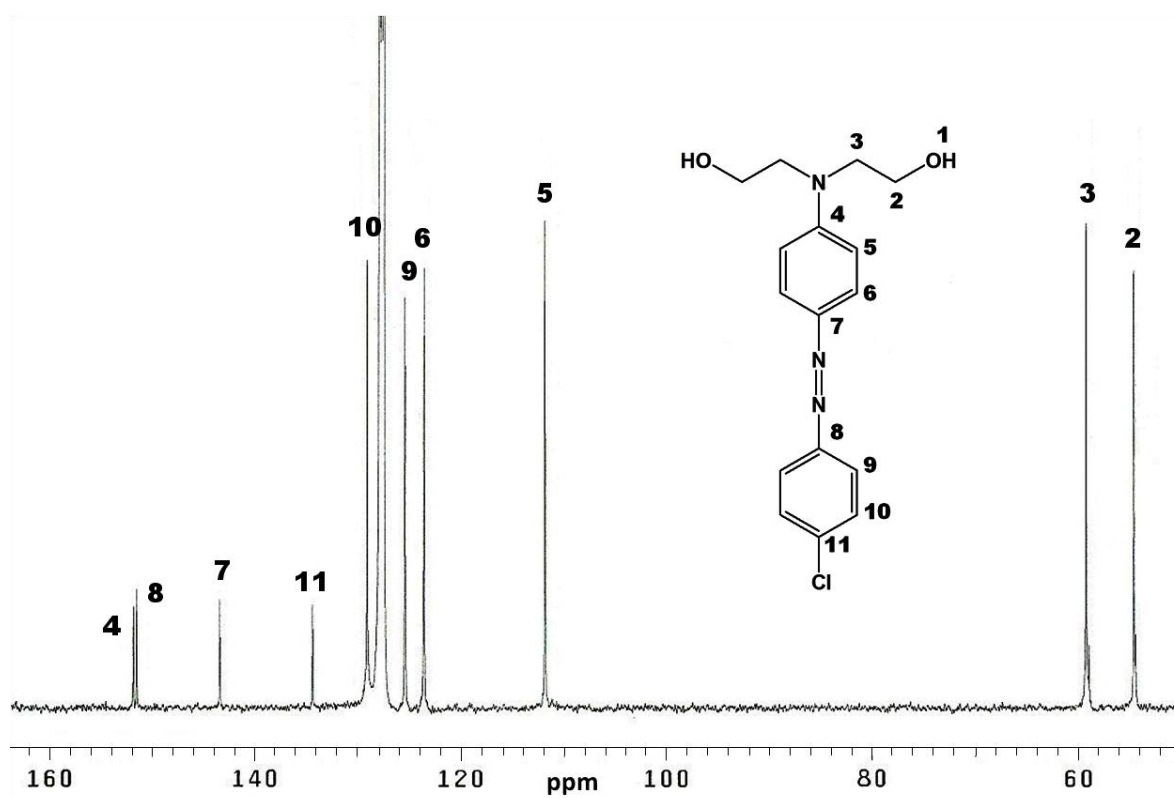


Figura 22. Espectro de ^{13}C RMN, $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{DMSO}$, 500MHz, del compuesto Cloroazobenceno.

El espectro de ^{13}C RMN (Figura 22) para el compuesto Cloroazobenceno, muestra dos señales a δ 54.5 y 59.2 ppm, correspondientes a los carbonos de la cadena alifática en

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

la molécula C^2 y C^3 respectivamente. Las señales en δ 151.8, 111.8, 123.6 y 143.4 ppm corresponden a las señales del anillo aromático que se encuentra unido al nitrógeno de la amina y al grupo azo, siendo los carbonos C^4 , C^5 , C^6 y C^7 respectivamente. Finalmente las señales en δ 151.5, 125.4, 129.1 y 134.4 ppm corresponden a los carbonos del segundo anillo aromático que se encuentra entre el grupo Azo y el grupo atractor cloro, siendo los carbonos C^8 , C^9 , C^{10} y C^{11} respectivamente.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

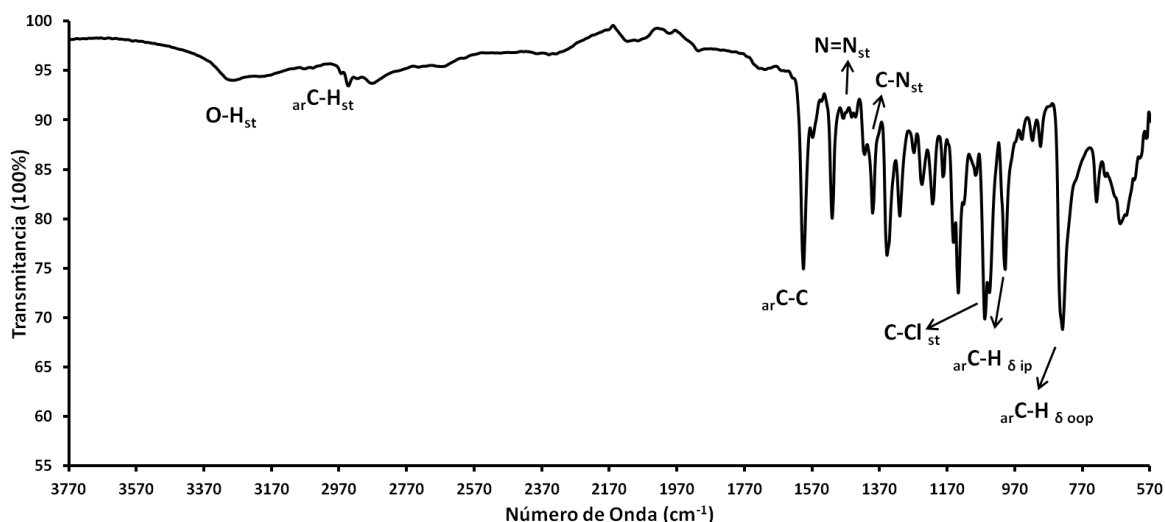


Figura 23. Espectro de FT-IR del compuesto Cloroazobenceno.

En el espectro de Infrarrojo (Figura 23) obtenido para el compuesto Cloroazobenceno puede observarse a 3290.6 cm^{-1} la señal característica de la vibración del enlace O-H_{st}, siendo una señal ancha y de intensidad media; a 1392.6 cm^{-1} se observa la señal del enlace C-N_{st} de la amina con intensidad media, la señal correspondiente al grupo Azo N=N_{st} se observa a 1477.5 cm^{-1} siendo una señal angosta y de baja intensidad debido a la asimetría en la molécula. Las señales correspondientes a los anillos aromáticos se observan en 3074.5 cm^{-1} para ar-C-H_{st}, señal que generalmente presenta varias bandas; a 1597.1 cm^{-1} se observa la señal para el tipo de vibración ar-C-C la cual generalmente se presenta en forma de señal doble, en 999.1 cm^{-1} se puede observar la señal que

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

corresponde a $\nu_{\text{arC-H}}^{\text{ip}}$ y en 829.4 cm^{-1} la señal de la vibración $\nu_{\text{arC-H}}^{\text{oop}}$; finalmente la señal de la unión C-Cl_{st} se observa a 1060.9 cm^{-1} presentándose como una banda angosta de gran intensidad.

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

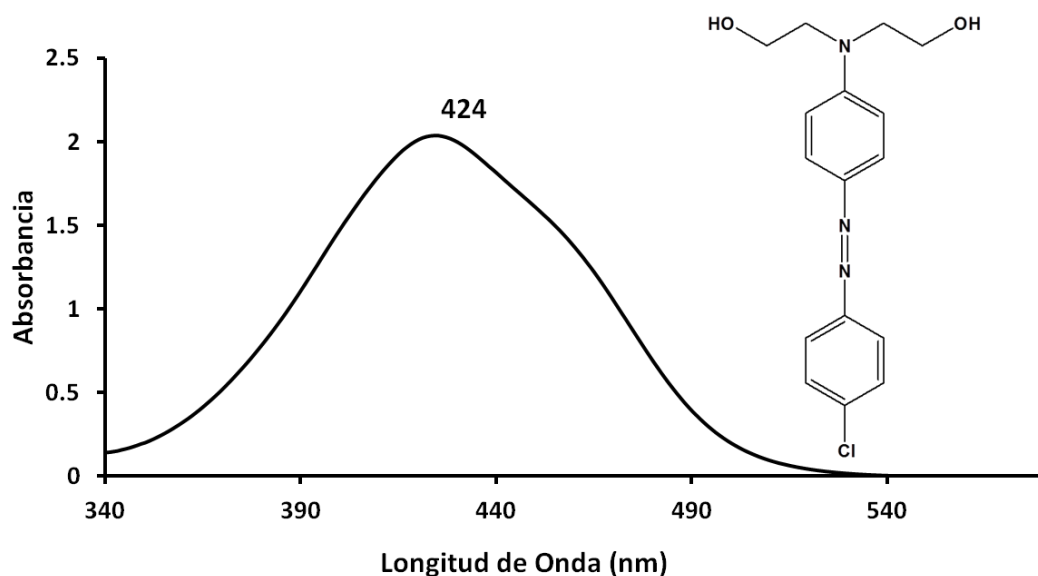


Figura 24. Espectro de UV-Visible del compuesto Cloroazobenceno.

De manera similar al compuesto Nitroazobenceno, para la medición de la señal del compuesto Cloroazobenceno en el espectro de UV-Vis (Figura 24), se preparó una solución diluida del compuesto, pues se trata de un compuesto colorido que contiene al grupo Azo en su estructura. Se pesaron 0.0017g del compuesto y se disolvieron en 20 mL de THF, de esta solución se tomaron 1.3 mL que fueron diluidos en 2.7 mL de THF para obtener 4 mL (capacidad de la celda) teniendo una solución de concentración $8.65 \times 10^{-5} \text{ M}$ de compuesto en THF. La señal obtenida de longitud de onda máxima se observó en 424 nm, evidencia de las transiciones $n-\pi^*$ del grupo Azo $-\text{N}=\text{N}-$ en la estructura.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

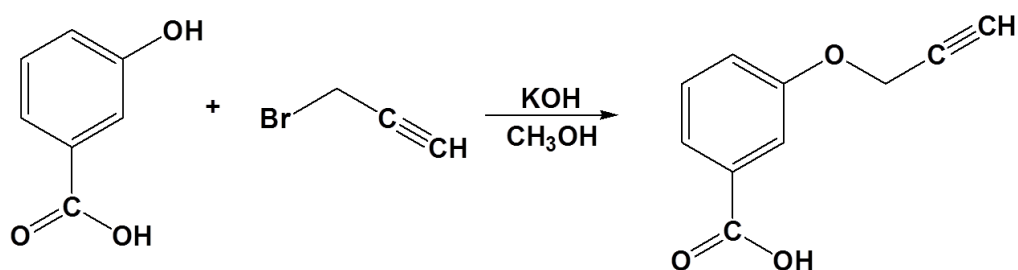
Análisis Térmico

Para el compuesto Cloroazobenceno el termograma de DSC-TGA dio evidencia del punto de fusión del compuesto, así como de la temperatura de descomposición para el mismo. El punto de fusión obtenido fue de 161 °C y la temperatura de descomposición de 304°C.

Segunda parte: Preparación del Cloruro *m*-propargiloxibenzoilo.

4.2 Síntesis del ácido *m*-propargiloxibenzoico

Previo a la síntesis de los monómeros, se llevó a cabo la síntesis del ácido *m*-propargiloxibenzoico, cuyo producto de cloración al reaccionar con los Azobencenos, forma parte de la cadena principal de los monómeros y da el triple enlace a la estructura para generar finalmente los polidiacetilenos. El ácido *m*-propargiloxibenzoico se sintetizó de acuerdo al Esquema 20.



Esquema 20. Síntesis del ácido *m*-propargiloxibenzoico

Esta reacción se trata de una síntesis de eterificación de Williamson, la cual se lleva a cabo entre un fenol y un halogenuro de alquilo, en presencia de una base fuerte y en un disolvente polar prótico. En primer lugar se disolvió el hidróxido de potasio en metanol y se dejó en agitación a temperatura ambiente en un matraz de bola, se le

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

agrega entonces el ácido *m*-hidroxibenzoico que había sido disuelto previamente en un mínimo de metanol, (durante este paso de reacción en la solución se ha generado como intermediario un alcóxido, el cual reaccionará con el halogenuro de alquilo, como posteriormente se describirá en el mecanismo de reacción). En seguida se agregó el bromuro de propargilo, se tapó y dejó en agitación reaccionando por un día a temperatura ambiente. Al principio la solución era color blanco-beige y al agregar el bromuro inmediatamente se tornó de color naranja; casi inmediatamente comenzó a precipitar un sólido de color blanco que resultó ser KBr, subproducto de reacción, y la solución terminó siendo de color café una vez completada la reacción. La solución se filtró, rotavaporó, se disolvió en agua y se extrajo en acetato de etilo, se neutralizó y se lavó con agua, resultando finalmente un producto sólido de color blanco con un rendimiento del 82%.

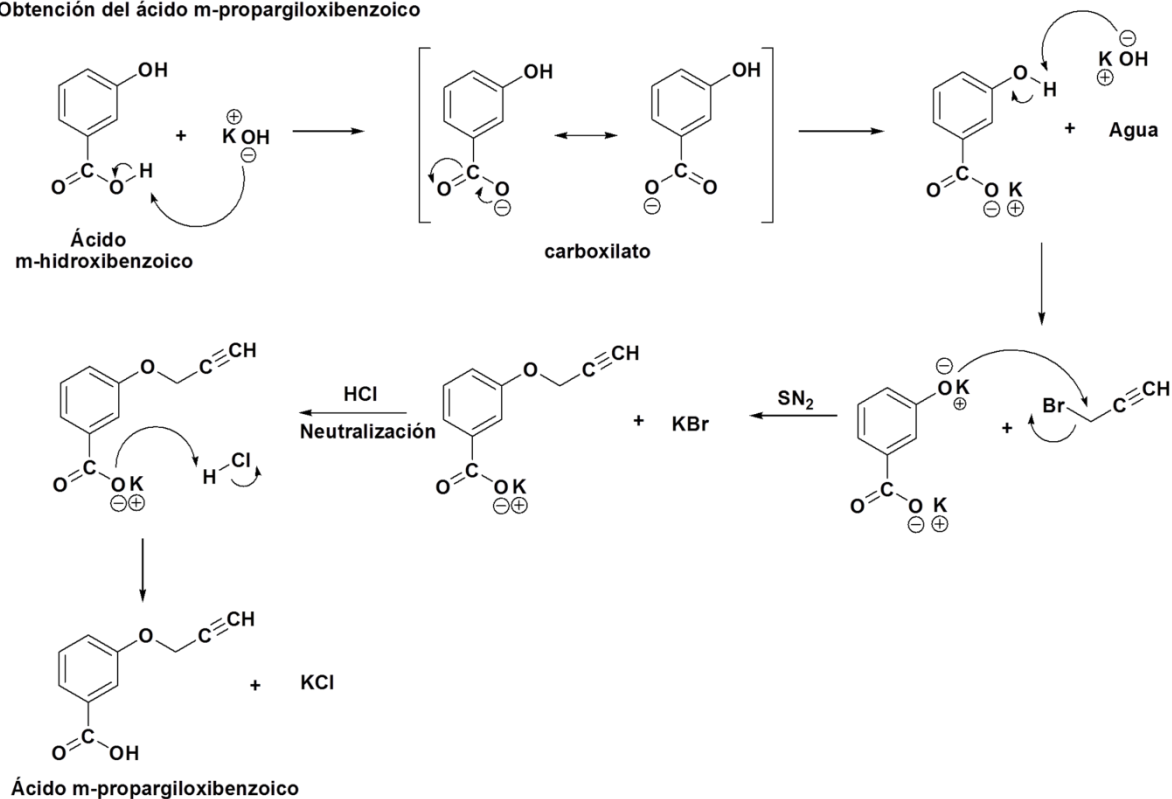
A continuación se muestra el mecanismo de reacción para la formación del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

El esquema 21 muestra el mecanismo de reacción para la obtención del ácido *m*-propargiloxibenzoico, las primeras interacciones que ocurren en la molécula son las ácido-base con el medio de reacción, y debido a que el hidróxido de potasio es una base intermedia, reacciona en primer lugar con el ácido carboxílico cuyo protón es más ácido que el del OH, generando un ión carboxilato con su carga negativa estabilizada por resonancia y repartida por igual entre los dos átomos de oxígeno. Posteriormente el hidróxido de potasio procede a extraer el protón del alcohol aromático y se genera un ion alcóxido; como la carga en el carboxilato está estabilizada por resonancia, el ion carboxilato es más estable que el ion alcóxido siendo este último el que reacciona con la molécula del halogenuro de alquilo primario mediante un mecanismo SN_2 , generando KBr como subproducto en la reacción. Finalmente se lleva a cabo la neutralización del medio mediante la adición de ácido clorhídrico y el ión carboxilato

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

recupera un protón estabilizando la molécula y generando el ácido *m*-propargiloxibenzoico deseado y cloruro de potasio como subproducto de reacción.

Obtención del ácido *m*-propargiloxibenzoico



Esquema 21. Mecanismo de la formación del ácido *m*-propargiloxibenzoico

4.2.1 Caracterización del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

El ácido *m*-propargiloxibenzoico fue caracterizado por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (¹H RMN) y Carbono (¹³C RMN) a continuación se muestran sus espectros.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

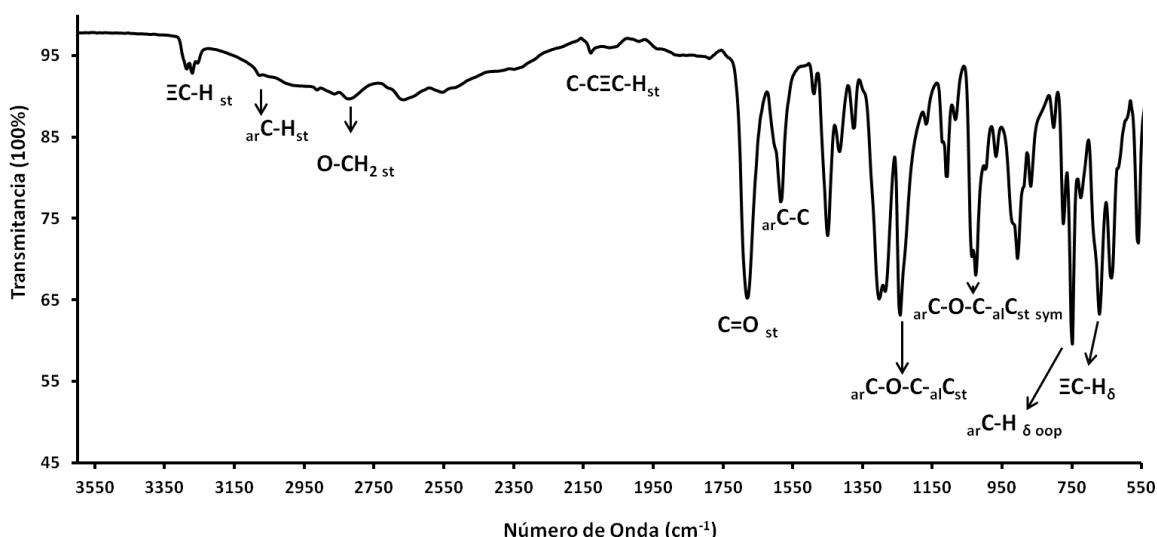


Figura 25. Espectro de FT-IR del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

El ácido *m*-propargiloxibenzoico muestra en su espectro de infrarrojo (Figura 25) las señales características de una triple ligadura a 3275.1 cm^{-1} para $\equiv\text{C-H}_{st}$, a 2129.4 cm^{-1} se observan las vibraciones del enlace $\text{C-C}\equiv\text{C-H}_{st}$ siendo una señal débil; y a 671.2 cm^{-1} se observa la señal de las vibraciones del enlace $\equiv\text{C-H}_{\delta}$ como una señal fuerte y amplia. En 2819.9 cm^{-1} se encuentra la señal correspondiente al enlace O-CH_2_{st} del CH_2 entre el oxígeno y la triple ligadura. Las señales del éter se observan a 1242.2 cm^{-1} para las vibraciones del enlace $ar\text{C-O-C}_{alC_{st}}$, siendo una señal fuerte, y en 1037.7 cm^{-1} para $ar\text{C-O-C}_{alC_{st\ sym}}$ siendo una señal mediana. A 1681.9 cm^{-1} se observa la señal esperada para el enlace C=O_{st} del ácido carboxílico siendo esta una señal intensa y puede observarse la señal ancha típica para este grupo funcional del enlace COO-H_{st} entre $3078.4\text{--}2260.6\text{ cm}^{-1}$. Evidencia del anillo aromático se encuentra en las señales a 3082.3 , 1585.5 y 748.4 cm^{-1} para los enlaces $ar\text{C-H}_{st}$, $ar\text{C-C}$ y $ar\text{C-H}_{\delta oop}$ respectivamente.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H)

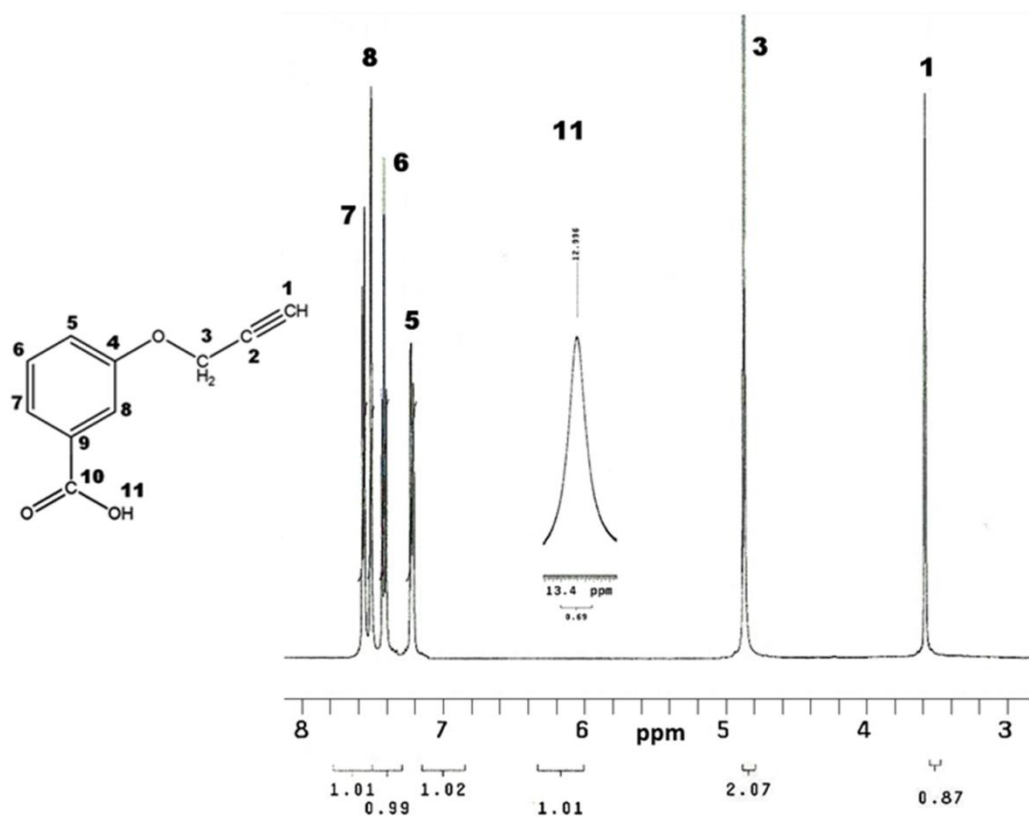


Figura 26. Espectro de ^1H RMN, DMSO- d_6 , 500MHz, del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

En la Figura 26 puede observarse el espectro de ^1H RMN para el ácido, a δ 3.6 ppm se observa la señal correspondiente al hidrógeno terminal de la triple ligadura (H^1), a δ 4.8 ppm puede apreciarse la señal de los hidrógenos CH_2 que se encuentran entre el oxígeno del éter y la triple ligadura (H^3), su constante de acoplamiento ($J = 2.07$ Hz) indica que integra para dos hidrógenos en la estructura. Evidencia del anillo aromático se presenta en las señales a δ 7.2, 7.4, 7.5 y 7.6 ppm, correspondientes a los hidrógenos H^5 , H^6 , H^8 y H^9 , y presentan las constante de acoplamiento $J = 1.01$, 1.02, 0.99 y 1.01, respectivamente. Finalmente a δ 12.9 ppm se observa la señal correspondiente al hidrógeno del ácido carboxílico unido al anillo aromático (H^{11}).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

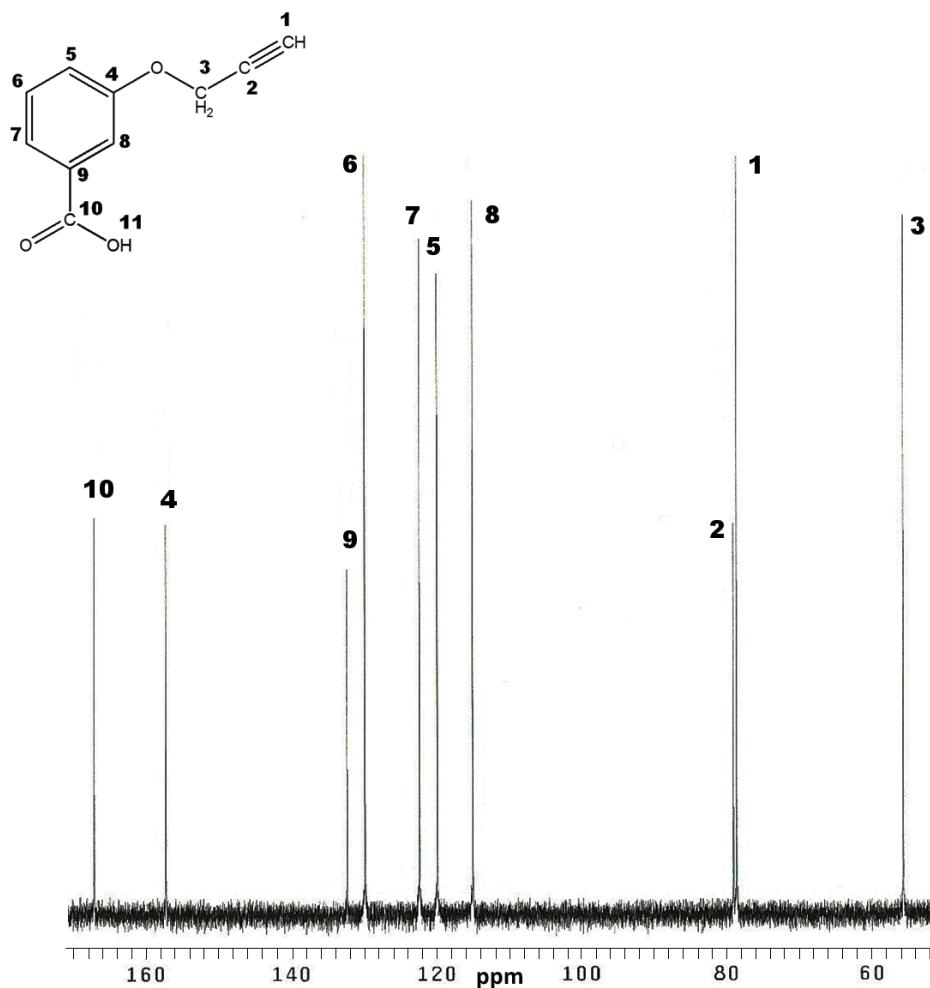


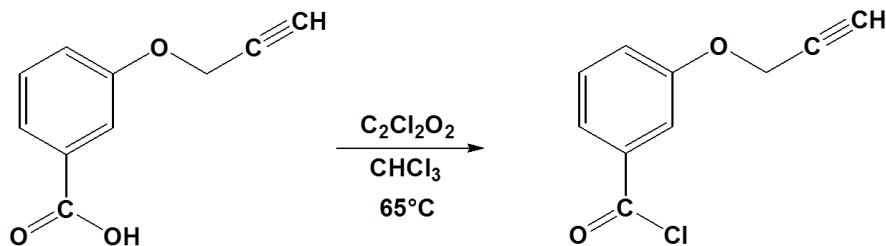
Figura 27. Espectro de ^{13}C RMN, DMSO- d_6 , 500MHz, del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

El espectro de ^{13}C RMN para el ácido se observa en la Figura 27, a δ 78.6 y 79 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos de la triple ligadura C^1 y C^2 respectivamente. A δ 55.6 ppm se observa la señal del carbono que se encuentra entre el oxígeno del éter y la triple ligadura C^3 . En la sección de los aromáticos se observan a δ 157.2, 119.9, 129.8, 122.3, 114.9 y 132.3 ppm las señales correspondientes a los carbonos C^4 , C^5 , C^6 , C^7 , C^8 y C^9 respectivamente, y finalmente a δ 167.1 ppm se observa la señal correspondiente al carbono del grupo carboxilo en la estructura (C^{10}).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3 Síntesis del Cloruro *m*-propargiloxibenzoilo

Una vez obtenido el ácido *m*-propargiloxibenzoico se llevó a cabo una reacción de cloración (Esquema 22) para posteriormente unirlo a la molécula del Azobenceno a través de un grupo éster, y obtener los monómeros correspondientes previos a la polimerización.

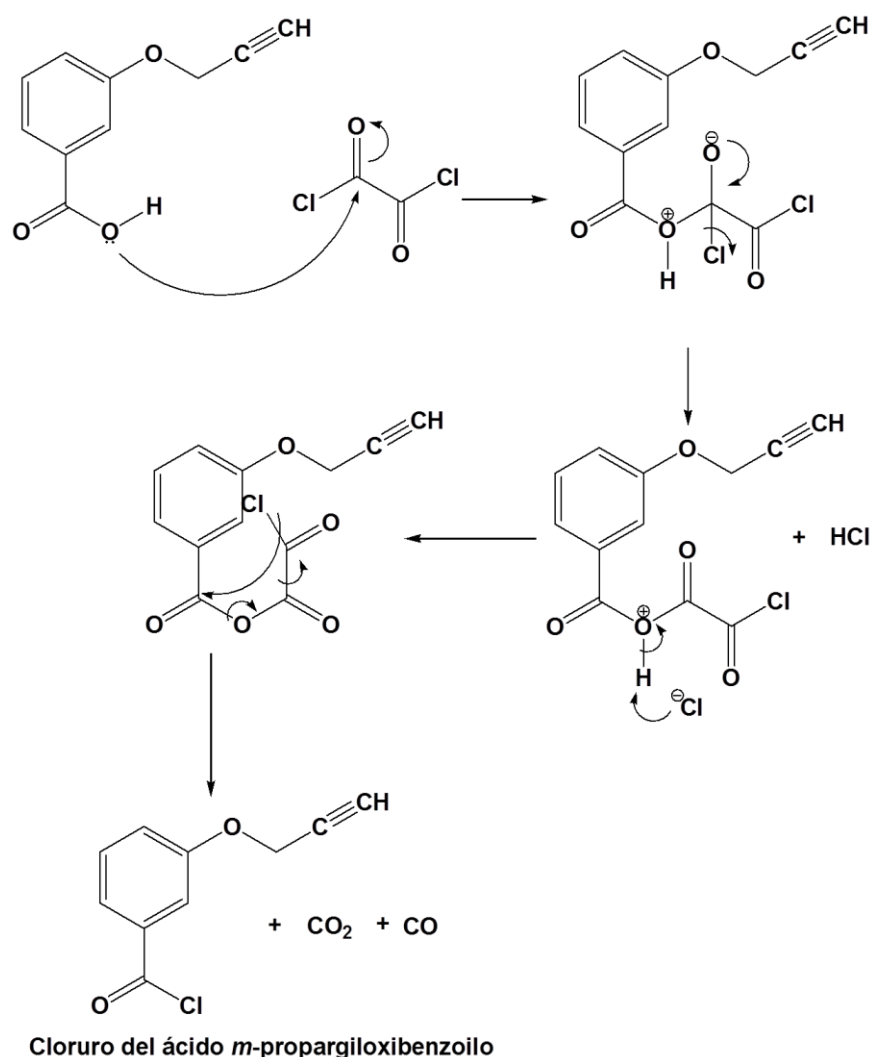


Esquema 22. Síntesis del Cloruro *m*-propargiloxibenzoilo.

Los cloruros de ácido se obtienen de manera sencilla y generalmente se usan como forma activada de un ácido carboxílico, en el presente caso se empleará para posteriormente unirlo a la molécula de Azobenceno mediante una esterificación entre el cloruro de ácido y un alcohol. Para la reacción de cloración del ácido carboxílico se empleó el cloruro de oxalilo, este reactivo junto con el cloruro de tionilo se consideran los más adecuados para este tipo de reacciones, dado que los subproductos que forman son gaseosos y no contaminan el producto; se empleó en este caso el cloruro de oxalilo pues puede separarse fácilmente el remanente de la mezcla de reacción y no es tan tóxico en comparación del cloruro de tionilo. Se disolvió el ácido *m*-propargiloxibenzoico en una mínima cantidad de cloroformo y se le agregó el cloruro de oxalilo, la reacción se dejó a reflujo y en agitación durante un día, se verificó el avance de reacción mediante espectroscopia de Infrarrojo (Figura 28). Al finalizar la reacción la solución era de un color café claro, el producto se obtuvo evaporando a presión reducida y dejando a vacío para eliminar el remanente de cloruro de oxalilo. Se obtuvo un sólido color crema con un rendimiento del 81.66%.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se muestra el mecanismo de reacción para la cloración del ácido *m*-propargiloxibenzoico.



Esquema 23. Mecanismo de reacción de la cloración del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

Mediante un mecanismo de adición-eliminación, el oxígeno del ácido carboxílico unido al hidrógeno ataca a uno de los carbonos del cloruro de oxalilo, desplazando su carga; al estabilizarse regresa formando nuevamente su doble enlace y desplaza al cloruro unido a él; el ión cloruro toma el hidrógeno que previamente se encontraba unido al oxígeno en el ácido carboxílico y éste estabiliza su carga, generándose un anhídrido mixto altamente reactivo. Posteriormente mediante un proceso concertado, el átomo de cloro de la molécula del cloruro de oxalilo agregado, ataca al carbonilo próximo al

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

anillo aromático y libera un grupo saliente que se fragmenta para dar lugar a dióxido de carbono y monóxido de carbono como subproductos, además del ácido clorhídrico; obteniéndose así e cloruro de ácido *m*-propargiloxibenzoico.

El producto obtenido no fue caracterizado debido a su inmediato uso en la siguiente etapa de la síntesis secuencial (obtención de los monómeros); sin embargo, a continuación se muestra el avance de reacción monitoreado por Infrarrojo, lo cual da evidencia de la formación del producto deseado.

La Figura 28 muestra los espectros de Infrarrojo obtenidos al verificar el avance de reacción para la cloración del ácido *m*-propargiloxibenzoico; se monitoreó la reacción a las 0, a las 6 horas (tiempo 1), a las 18 horas (tiempo 2) y finalmente a las 24 horas (tiempo 3), verificándose la obtención del producto deseado. Al inicio (tiempo 0) se puede observar en el espectro la señal típica de los ácidos carboxílicos COO-H_{st} en el intervalo de 2268-3055 cm⁻¹, así como el carbonilo de este mismo grupo funcional a 1681.9 cm⁻¹, además se observa la señal de la triple ligadura ≡C-H_{st} a 3275.1 cm⁻¹ y las señales del éter en la molécula a 1242.2 cm⁻¹ y a 1037.7 cm⁻¹ para arC-O-alC_{st as} y arC-O-alC_{st sy} respectivamente.

Con el paso del tiempo, se observa la desaparición de la banda ancha típica de los ácidos carboxílicos (COO-H_{st}), el desplazamiento del grupo carbonilo, al pasar de ser un ácido carboxílico a un cloruro de ácido, así como la aparición del enlace carbono-cloro CO-Cl. El espectro a las 24 horas (tiempo 3) muestra la completa desaparición de la señal ancha de los ácidos carboxílicos (COO-H_{st}), el grupo carbonilo unido al átomo de cloro C=O_{st} se observa a 1759.1 cm⁻¹ y el enlace C-Cl_{st} se observa a 748.4 cm⁻¹; se siguen apreciando las señales para la triple ligadura ≡C-H_{st} a 3298.3 cm⁻¹ y las señales del éter a 1238.3 y 1014.6 cm⁻¹ para arC-O-alC_{st as} y arC-O-alC_{st sy} respectivamente, verificándose así la obtención del cloruro del *m*-propargiloxibenzoico.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

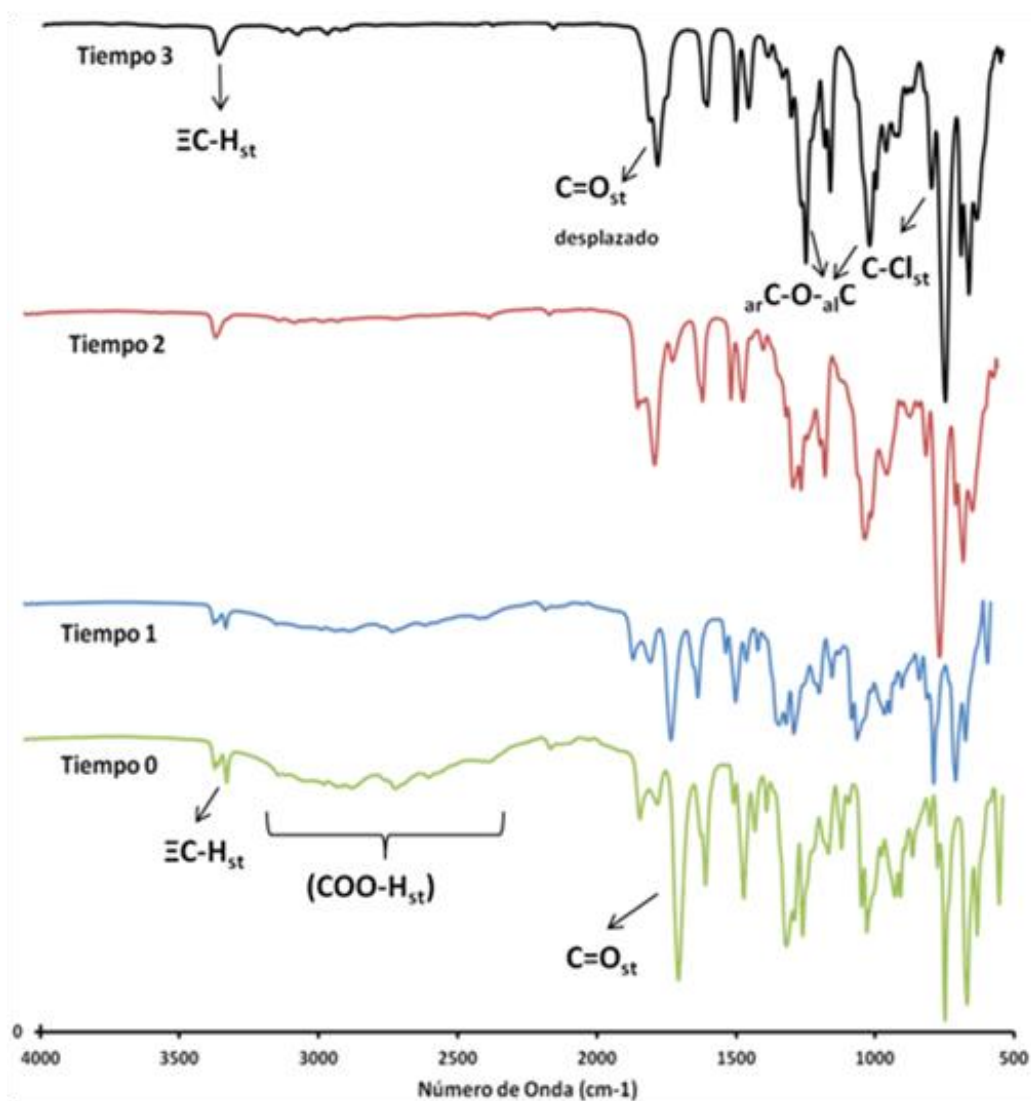


Figura 28. Avance de reacción de la cloración del ácido *m*-propargiloxibenzoico.

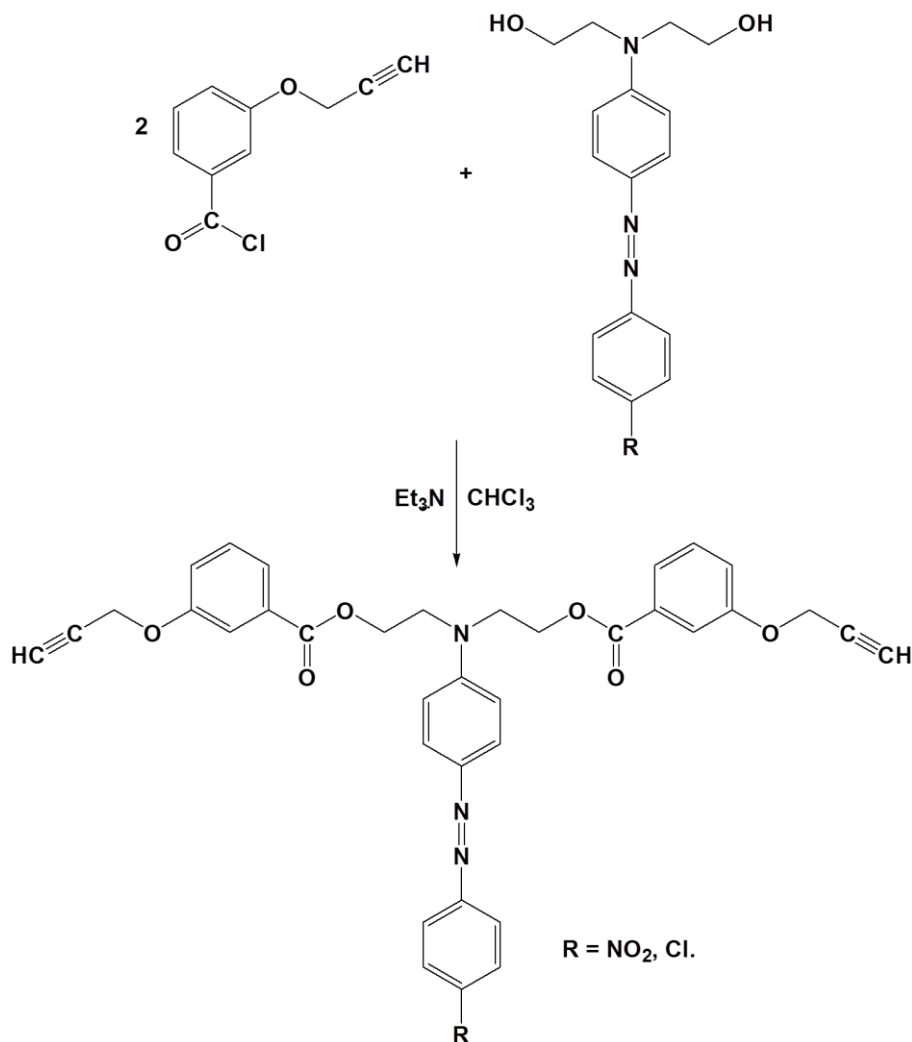
Tercera parte: Síntesis de los Monómeros.

4.4 Síntesis de los Monómeros

Una vez habiendo sintetizado el cloruro de *m*-propargiloxibenzoilo y los respectivos compuestos Azobenceno, se sintetizaron los monómeros correspondientes mediante una reacción de esterificación. Al igual que los compuestos Azobenceno, para los

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

monómeros se siguieron síntesis análogas; a continuación se observa un esquema general de síntesis para la obtención de los monómeros; donde R representa al grupo electroattractor (Nitro y Cloro).



Esquema 24. Síntesis de los monómeros M-AzoNO₂ y M-AzoCl.

Cuando los cloruros de ácido reaccionan con alcoholes, generan ésteres mediante una sustitución nucleofílica acílica. Para la generación de los monómeros deseados, se llevó a una reacción 2:1 entre dos moles de cloruro por una mol del compuesto Azobenceno respectivo. Primero se disolvió en cloroformo el cloruro de *m*-propargiloxibenzoilo, se le agregó posteriormente el Azobenceno (Nitroazobenceno o Cloroazobenceno) y se dejó en agitación por una hora para homogeneizar la mezcla

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de reacción; posteriormente, se agregó la trietilamina para acelerar la reacción y se dejó a temperatura ambiente por 4 días.

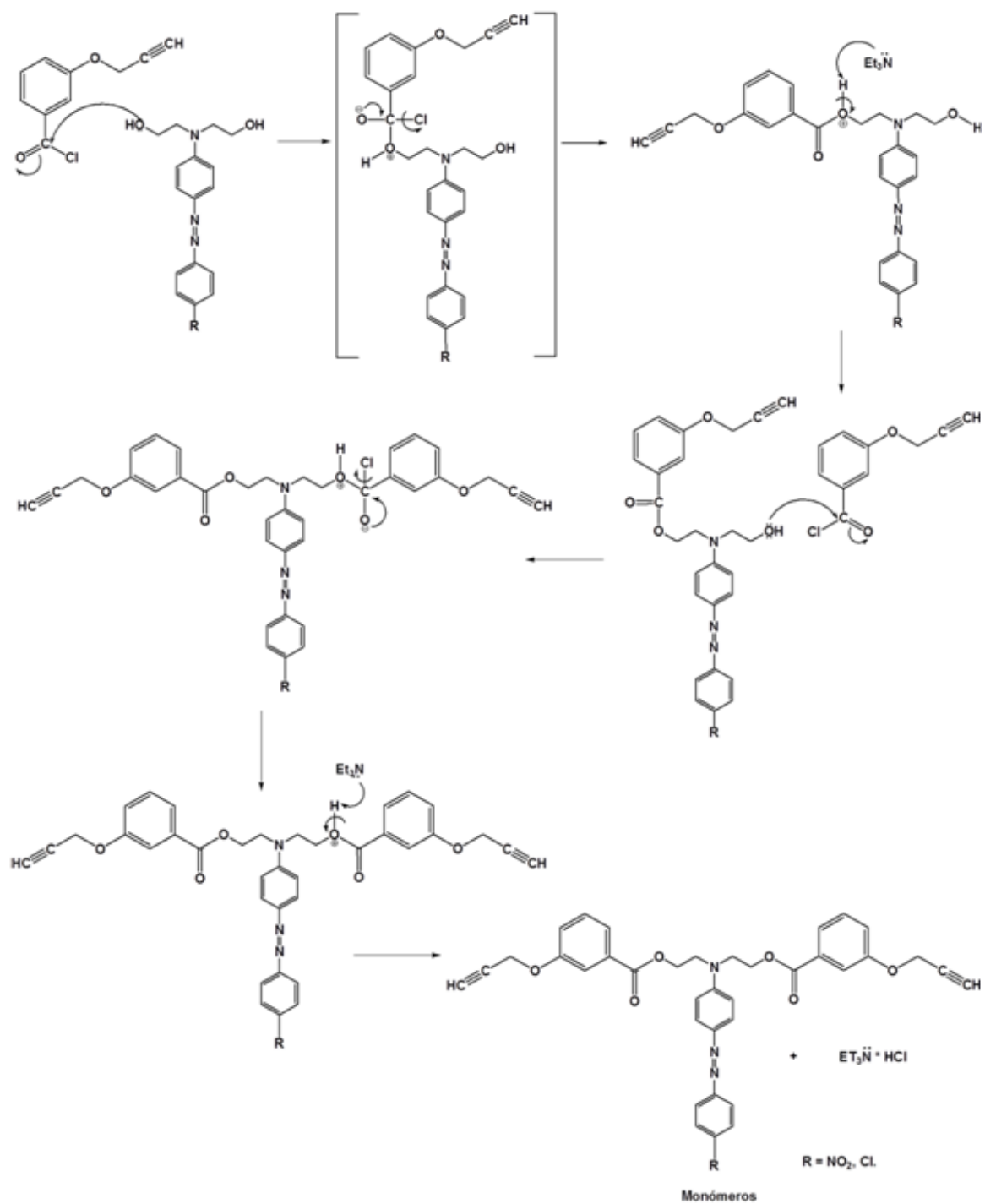
El producto de reacción obtenido con el Nitroazobenceno fue una solución de color rojo oscuro, mientras que para el Cloroazobenceno fue de color amarillo. Una vez terminada la reacción, la solución se filtró y el producto se extrajo con una solución de bicarbonato de sodio para extraer posible remanente de cloruro de ácido y posteriormente con una solución ácida para eliminar el exceso de trietilamina que pudiera estar presente, la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro para eliminar la posible humedad, fue filtrada y evaporada a presión reducida a completa sequedad para finalmente recrystalizar el sólido de benceno y posteriormente mediante columna cromatográfica; para el caso del Nitroazobenceno fue un sistema 70:30 Hexano-Acetato de etilo y para el Cloroazobenceno un sistema 80:20 igualmente Hexano-Acetato de etilo. Al final el compuesto M-AzoNO₂ resultó ser un sólido rojo oscuro de un punto de fusión de 121°C y su rendimiento fue del 68% mientras que el monómero M-AzoCl resultó ser un sólido color naranja claro con un punto de fusión de 78.6°C y rendimiento del 71%.

A continuación se muestra y explica brevemente el mecanismo de reacción para la obtención de los monómeros con los compuestos Azobenceno.

El Esquema 25 muestra el mecanismo que comienza con el ataque del alcohol en la molécula del compuesto Azobenceno hacia el grupo carbonilo electrofílico del cloruro de ácido, el estado electrofílico de este carbono se debe a que tanto el átomo de oxígeno del grupo carbonilo como el del cloro le están sustrayendo densidad electrónica, dejándolo susceptible al ataque. El ataque del alcohol al cloruro de ácido deja un intermediario tetraédrico. La trietilamina toma el protón del oxígeno que se

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

adicionó al carbonilo, regenerándose inmediatamente el grupo carbonilo y eliminando al ion cloruro el cual se estabiliza formando la sal de cloruro de trietilamonio.



Esquema 25. Mecanismo de la formación de los monómeros M-AzoNO₂ y M-AzoCl.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los monómeros M-AzoNO₂ y M-AzoCl fueron caracterizados mediante las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ¹H) y de Carbono-13 (RMN ¹³C), por espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) y Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Además se obtuvo el punto de fusión y de descomposición de los monómeros mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA). A continuación se muestran y analizan los espectros correspondientes a cada monómero por separado.

4.4.1 Caracterización del monómero 4-*N,N*-bis[2- (*m*-propargiloxi benzoiloxi)- etil]-amino]- 4'-nitroazobenceno, M-AzoNO₂.

En el espectro de ¹H RMN para el monómero M-AzoNO₂ de la Figura 29, puede observarse una señal simple a δ 2.5 ppm correspondiente al hidrógeno terminal de la triple ligadura (H¹), a δ 4.7 ppm se observa la señal correspondiente a los hidrógenos del CH₂ que se encuentra entre el oxígeno y la triple ligadura (H³), a δ 7.0, 7.4, 7.85 y 7.6 ppm se muestran las señales correspondientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos que se encuentran en la cadena principal, teniendo las constantes de acoplamiento $J = 1.14, 1.07, 0.99$ y 1.00 Hz para (H⁵), (H⁶), (H⁷) y (H⁹), respectivamente.

A δ 4.6 ppm se muestra una señal triple asociada al hidrógeno del CH₂ que se encuentra en la cadena principal próximo al oxígeno del éster del ácido carboxílico (H¹¹) y a δ 3.9 ppm se observa otra señal triple que corresponde a los hidrógenos del CH₂ (H¹²) próximos al nitrógeno de la amina en la cadena principal. A δ 7.2 y 8.3 ppm se observan las señales de los hidrógenos correspondientes al anillo aromático que se encuentra entre la cadena principal y el grupo azo, siendo ambas señales dobles con constantes de acoplamiento de $J = 1.00$ y 1.02 Hz para (H¹⁴) y (H¹⁵) respectivamente.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H)

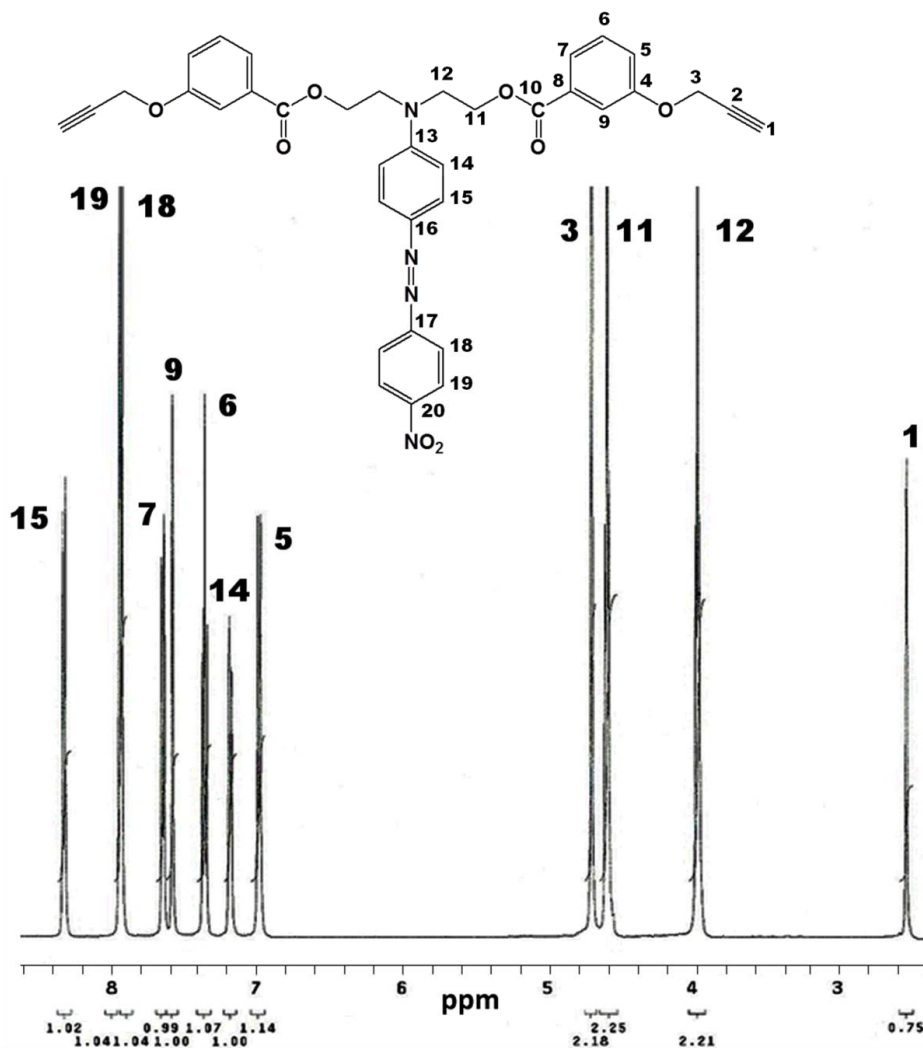


Figura 29. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500MHz, del monómero M-AzoNO₂.

Finalmente a δ 7.9 y 8.0 ppm se observan una señal doble y una simple, correspondientes a las señales de los hidrógenos del anillo aromático unido al grupo azo y conteniendo al grupo electroattractor nitro en la cadena colgante, presentan las contantes de acoplamiento $J = 1.04$ y 1.04 Hz respectivamente, para (H^{18}) y (H^{19}).

En el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono, ^{13}C RMN (Figura 30) pueden observarse a δ 76.2 y 78.2 ppm las señales correspondientes a los carbonos de la triple ligadura (C^1 y C^2). En δ 56.1 ppm se observa la señal correspondiente al CH_2

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

que se encuentra próximo a la triple ligadura (C^3), a δ 157.7, 120.8, 129.8, 122.9, 131.1 y 112.1 ppm se observan las señales de los anillos aromáticos que se encuentran en la cadena principal (C^4), (C^5), (C^6), (C^7), (C^8) y (C^9), respectivamente.

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

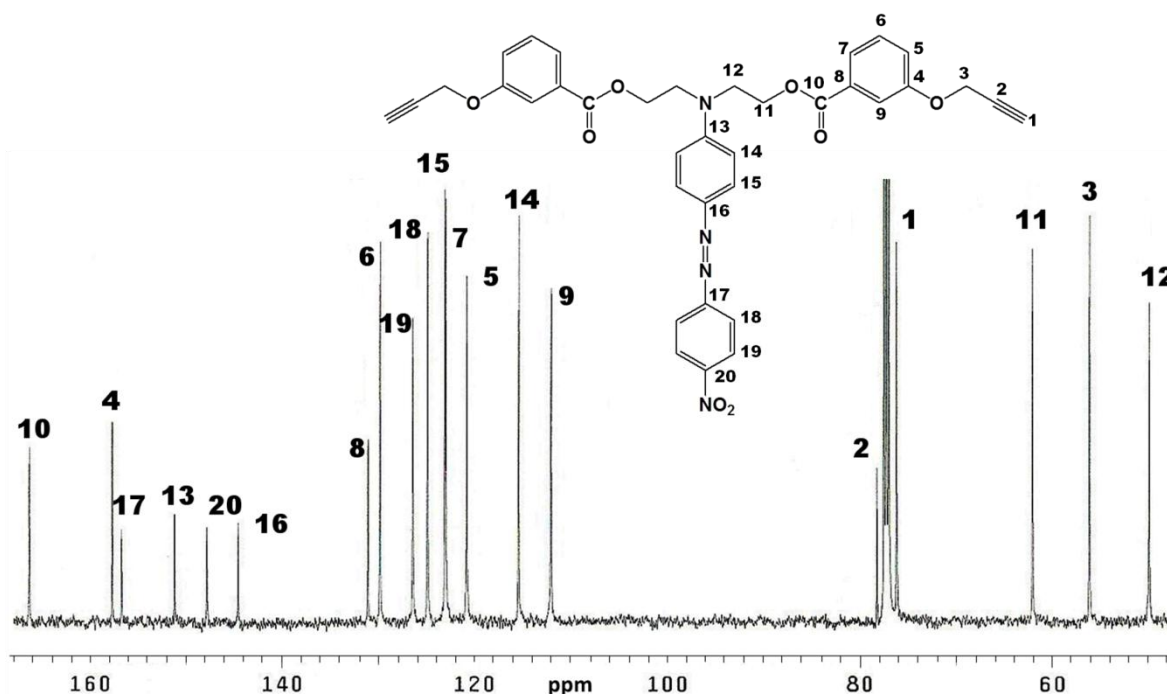


Figura 30. Espectro de ^{13}C RMN, $CDCl_3$, 500MHz, del monómero M-AzoNO₂.

A δ 166.3 ppm se observa la señal de los carbonos del grupo carbonilo del éster (C^{10}). En δ 62.1 y 49.9 ppm se observan las señales correspondientes a los CH_2 de la cadena principal que se encuentra próximo al oxígeno del éster y próximo al nitrógeno de la amina (C^{11}) y (C^{12}) respectivamente. Las señales en δ 151.2, 115.5, 123.1 y 144.6 ppm se tratan de los carbonos del anillo aromático de la cadena colgante que se encuentra unido a la cadena principal y a grupo azo (C^{13}), (C^{14}), (C^{15}) y (C^{16}), respectivamente, finalmente las señales observadas en δ 156.7, 124.9, 126.4 y 147.8 ppm se trata de las señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático que está unido al grupo azo y contiene al grupo Nitro (C^{17} , C^{18} , C^{19} y C^{20} , respectivamente).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

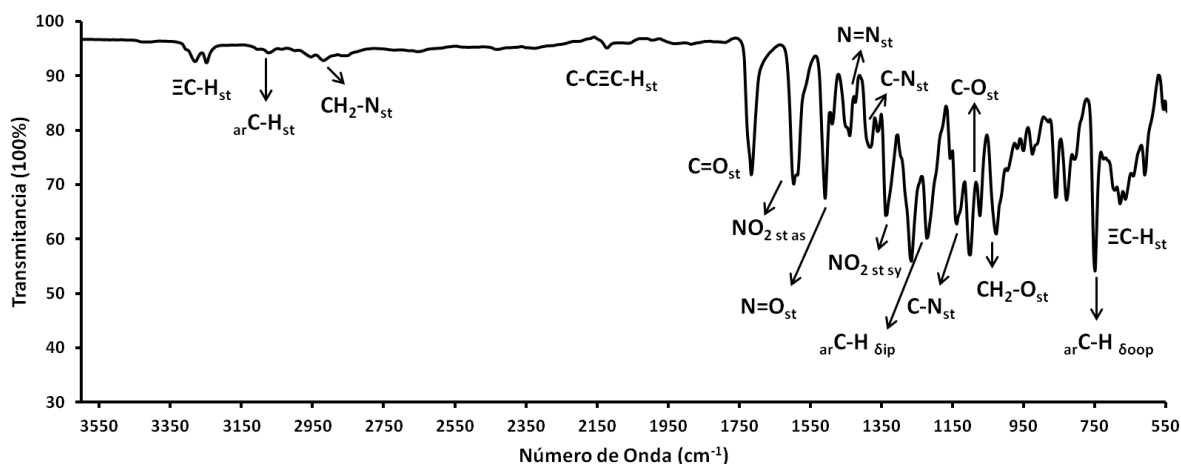


Figura 31. Espectro de FT-IR del monómero M-AzoNO₂.

En el espectro de Infrarrojo del monómero que contiene al compuesto Nitroazobenceno (Figura 31) pueden observarse a 3282.8, 2121.7 y 663.5 cm⁻¹ las señales para ≡C-H_{st}, C-C≡C-H_{st} y ≡C-H_δ que evidencian la presencia de una triple ligadura en la molécula. Para el éster pueden observarse las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces C=O_{st} en 1716.7 cm⁻¹ siendo una señal intensa y para C-O_{st} en 1072.4 y 1103.3 cm⁻¹ siendo dos bandas intensas. Los alcanos en la cadena principal presentan señales en 2854.7 cm⁻¹ para CH₂-N_{st} y a 1026.1 cm⁻¹ para CH₂-O_{st}.

Evidencia del grupo azo N=N_{st}, se observa en la banda a 1438.9 cm⁻¹ como una señal débil. Para la amina, la vibración del enlace C-N_{st} puede observarse a 1381 cm⁻¹ siendo una señal mediana. Las señales que evidencian la existencia del grupo nitro en la molécula se observan en 1597.1 cm⁻¹ para NO_{2st as} como una señal fuerte y medianamente ancha, a 1338.6 cm⁻¹ se observa la señal fuerte y medianamente ancha de la vibración del enlace NO_{2 st sy}, a 1508.3 cm⁻¹ se observa una señal fuerte para el enlace N=O_{st} y finalmente para la unión C-N_{st} se observa una banda en 1138 cm⁻¹.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La parte de aromáticos presenta señales en 3074.5, 1585.5, 1222.8 y 748.4 cm^{-1} para los enlaces arC-H_{st} , arC-C , $\text{arC-H}_{\delta\text{ip}}$ y $\text{arC-H}_{\delta\text{oop}}$ respectivamente.

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

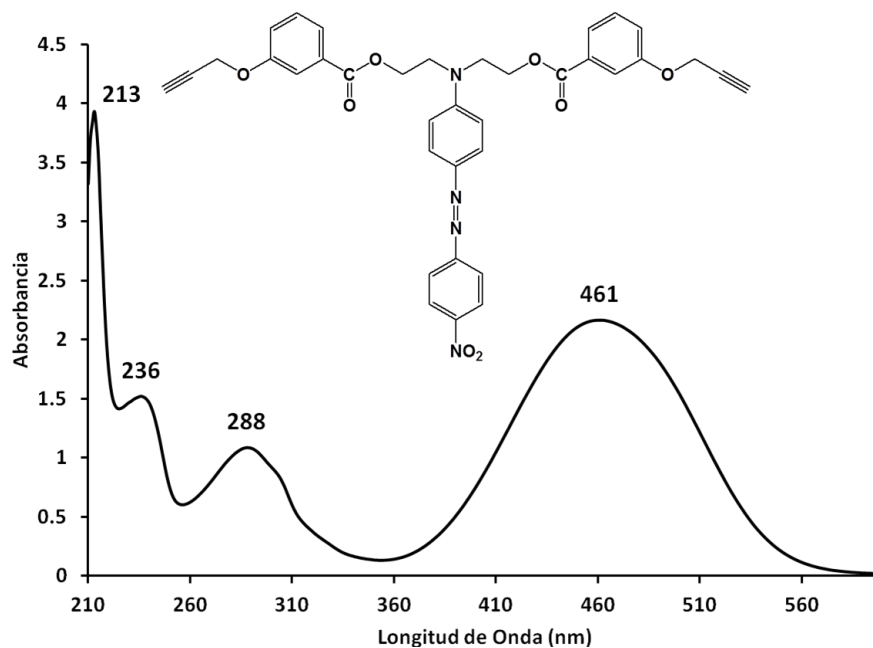


Figura 32. Espectro de UV-Visible del monómero M-AzoNO₂.

Para la medición del espectro de UV-Vis (Figura 32) se preparó una solución del monómero, al igual que los compuestos anteriores se trata de un compuesto coloreado, se empleó como disolvente THF. Se pesaron 0.0032g del monómero que contiene al compuesto Nitroazobenceno y se disolvieron en 20 mL de THF, posteriormente se tomaron 1.3 mL de esta solución y se llevaron a 4 mL con THF. La concentración final de la solución fue de 2.46×10^{-4} M.

En el espectro la señal a la longitud de onda $\lambda = 461$ nm es la señal esperada para el sistema conjugado azobenceno; también se observan 3 señales más a longitudes de onda más bajas pertenecientes a los anillos aromáticos individuales. La señal a 288 nm corresponde a la “banda bencenoide” típica del benceno, es de baja intensidad pues

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

se da en moléculas asimétricas y la presente molécula tiene alta asimetría. La señal a 236 nm corresponde a la señal de la “banda primaria” es más intensa que la bencenoide y suele aparecer a aproximadamente 204 nm pero se desplaza a mayores longitudes de onda en bencenos sustituidos, así en el espectro esta señal es observada a los 236 nm.

Finalmente se observa una banda a los 213 nm correspondiente a la “segunda banda primaria” del benceno; esta suele aparecer en el UV lejano pero se desplaza a mayores longitudes de onda cuando contiene un grupo cromóforo, por lo que ésta es observada a los 213 nm.

Análisis Térmico

Para el M-AzoNO₂ el termograma de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) dio evidencia del punto de fusión del compuesto a 121°C, mientras que el termograma obtenido por Termogravimetría (TGA) muestra un punto de descomposición a 271°C para el mismo.

4.4.2 Caracterización del monómero 4-*N,N*-bis[2-(*m*-propargiloxi benzoiloxi)-etil]-amino]-4'-cloroazobenceno, M-AzoCl.

El espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (Figura 33) para el monómero que contiene al compuesto Cloroazobenceno, muestra una señal a δ 2.5 ppm, correspondiente a los hidrógenos acetilénicos de la cadena principal (H¹); a δ 4.7 ppm se muestra la señal correspondiente a los hidrógenos CH₂ que se encuentran entre la triple ligadura y el oxígeno del éter (H³); las señales a δ 6.9, 7.3, 7.7 y 7.6 ppm corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos que se encuentran en la cadena principal (H⁵, H⁶, H⁷ y H⁹) y presentan las siguientes constantes de acoplamiento

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$J = 1.04, 1.15, 1$ y 1.06 Hz respectivamente, todas se presentan como señales dobles a excepción de H_5 que puede apreciarse como una señal triple.

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN 1H)

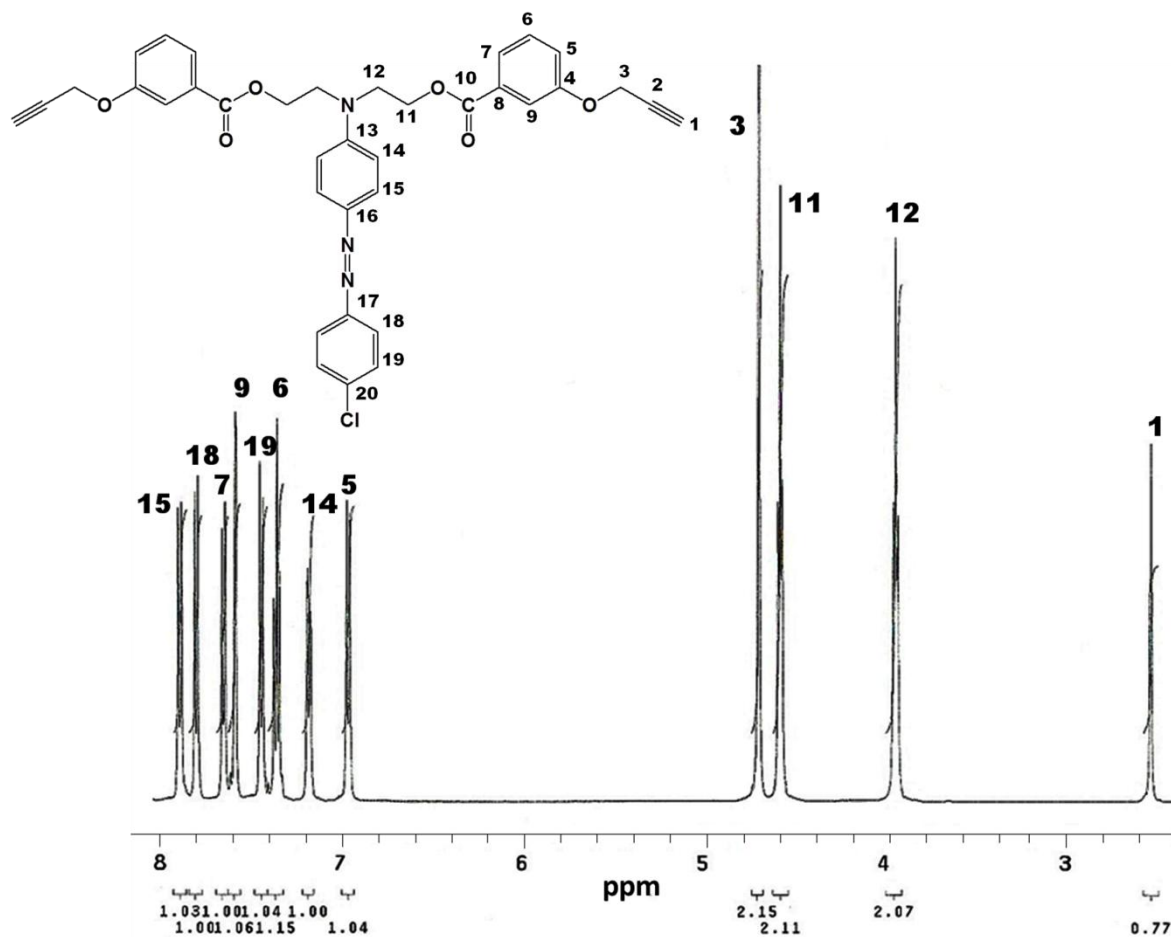


Figura 33. Espectro de 1H RMN, $CDCl_3$, 500MHz, del monómero M-AzoCl

La señal a δ 4.6 ppm corresponde a los CH_2 que se encuentran próximos al éster en la cadena principal (H^{11}) y la señal a δ 3.9 ppm corresponde a los CH_2 restantes, que se encuentran unidos al nitrógeno de la amina igualmente en la cadena principal (H^{12}). Las señales a δ 7.2 y 7.9 ppm corresponden a las señales de los hidrógenos del anillo aromático de la cadena lateral que está unido al nitrógeno de la amina y al grupo azo (H^{14} y H^{15}), se presentan ambas como señales dobles y tienen las constantes de

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

acoplamiento $J = 1.00$ y 1.03 Hz respectivamente. Finalmente las señales a $\delta 7.8$ y 7.4 ppm corresponden a las señales del segundo anillo aromático en la cadena lateral que se encuentra entre el grupo Azo y el grupo Nitro (H^{18} y H^{19}), para el primero la señal es doble y se observa una señal simple para la última; sus constantes de acoplamiento son $J = 1$ y 1.04 Hz respectivamente.

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

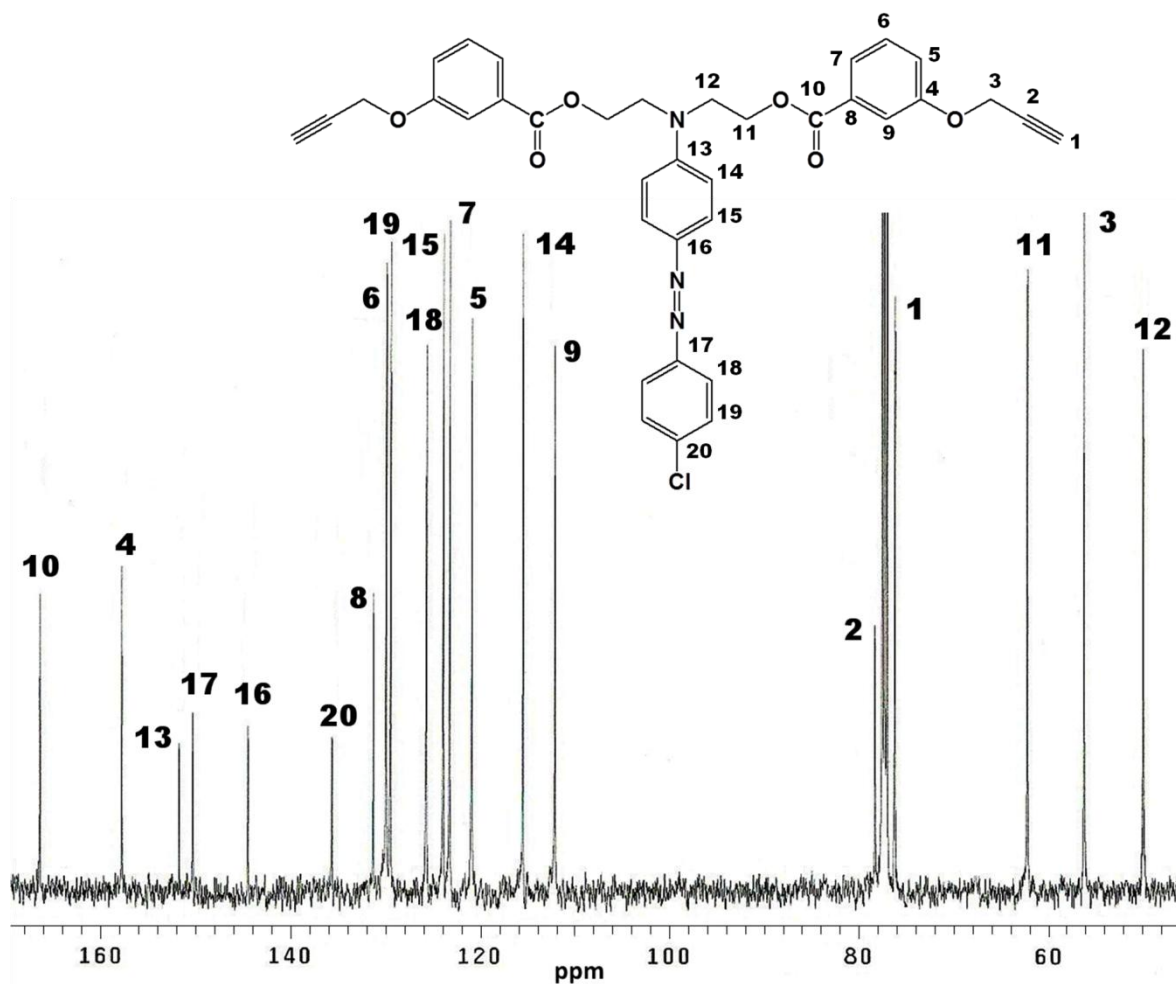


Figura 34. Espectro de ^{13}C RMN, $CDCl_3$, 500MHz, del monómero M-AzoCl.

El espectro de ^{13}C RMN para el monómero M-AzoCl (Figura 34), muestra a $\delta 76.2$ y 78.3 ppm las señales correspondientes a los carbonos de la triple ligadura (C^1 y C^2), a $\delta 56.1$ ppm se observa la señal de los carbonos CH_2 que se encuentran entre el oxígeno del

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

éter y la triple ligadura (C^3); las señales a δ 157.7, 120.8, 129.8, 123.1, 131.2 y 112.1 ppm corresponden a los hidrógenos del anillo aromático que se encuentran en la cadena principal (C^4), (C^5), (C^6), (C^7), (C^8) y (C^9) respectivamente. A δ 166.4 ppm se observa la señal del carbono del carbonilo del éster (C^{10}), y las señales δ 62.2 y 49.9 ppm corresponden a los carbonos CH_2 restantes en la cadena principal (C^{11}) y (C^{12}), siendo el carbono unido al oxígeno del éster y el unido al nitrógeno de la amina, respectivamente. A δ 151.6, 115.4, 123.8 y 144.4 ppm se encuentran los carbonos del anillo aromático que se encuentra en la cadena lateral, unido al nitrógeno de la amina (C^{13} , C^{14} , C^{15} y C^{16}) y a δ 150.2, 125.6, 129.3 y 135.5 ppm se muestran los carbonos del segundo anillo aromático en la cadena lateral, que se encuentra entre el grupo Azo y el grupo Nitro (C^{17} , C^{18} , C^{19} y C^{20}) respectivamente.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

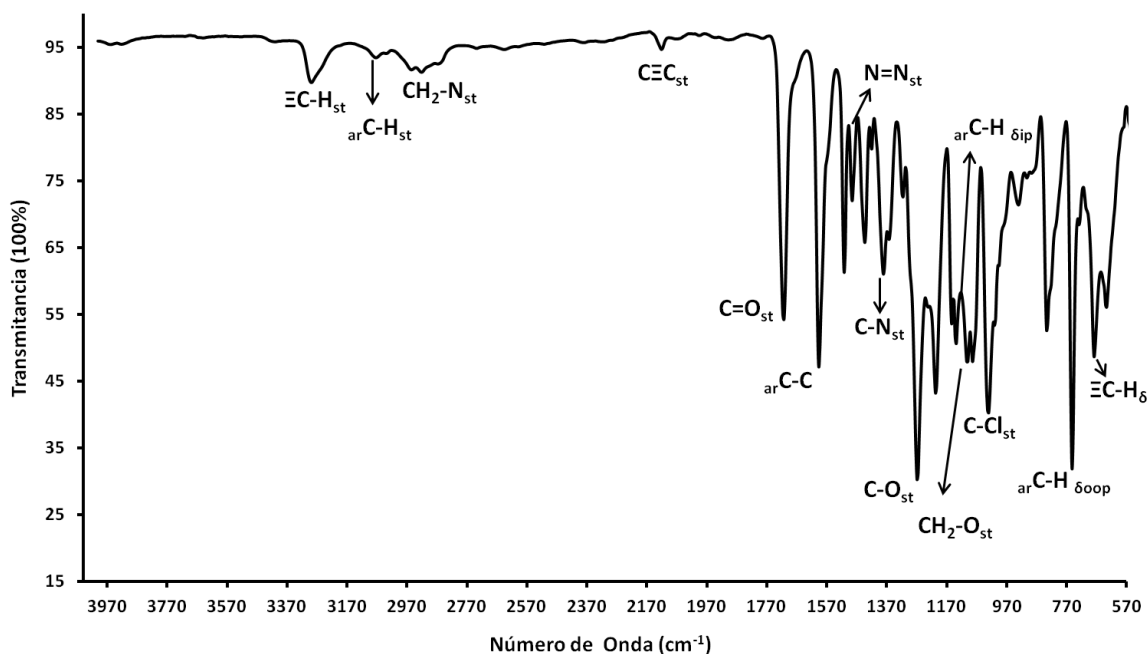


Figura 35. Espectro de FT-IR del monómero M-AzoCl

En el espectro de Infrarrojo FT-IR para el monómero que contiene al compuesto Cloroazobenceno (Figura 35) se observan para la triple ligadura las señales a 3290.6,

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2121.7 y 678.9 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de los enlaces $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$, $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$, $\text{C}\equiv\text{H}_{\delta}$ respectivamente. Las señales a 1712.8, 1269.2 y 1207.4 cm^{-1} corresponden al grupo éster en la molécula, siendo la primer señal para las vibraciones $\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$ y las dos restantes para el enlace $\text{C}-\text{O}_{\text{st}}$, todas las señales para este grupo funcional se muestran intensas. La vibración del enlace de la amina $\text{C}-\text{N}_{\text{st}}$ en la molécula se observa a 1381 cm^{-1} , siendo una señal de mediana intensidad. A 1485.2 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al grupo Azo $\text{N}=\text{N}_{\text{st}}$, esta señal es débil y estrecha. Las señales a 2862.4 y 1083.9 cm^{-1} corresponden a los enlaces de los alcanos presentes en la cadena principal, asociadas a las vibraciones $\text{CH}_2-\text{N}_{\text{st}}$ y $\text{CH}_2-\text{O}_{\text{st}}$, respectivamente. Evidencia de los grupos aromáticos se observan en las señales a δ 3074.5, 1597.1, 1138 y 752.2 cm^{-1} para las vibraciones $\text{arC}-\text{H}_{\text{st}}$, $\text{arC}-\text{C}$, $\text{arC}-\text{H}_{\delta\text{ip}}$ y $\text{arC}-\text{H}_{\delta\text{oop}}$ respectivamente. Finalmente la señal en 1033.9 cm^{-1} da evidencia de la existencia del enlace $\text{C}-\text{Cl}_{\text{st}}$ siendo esta una señal intensa.

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

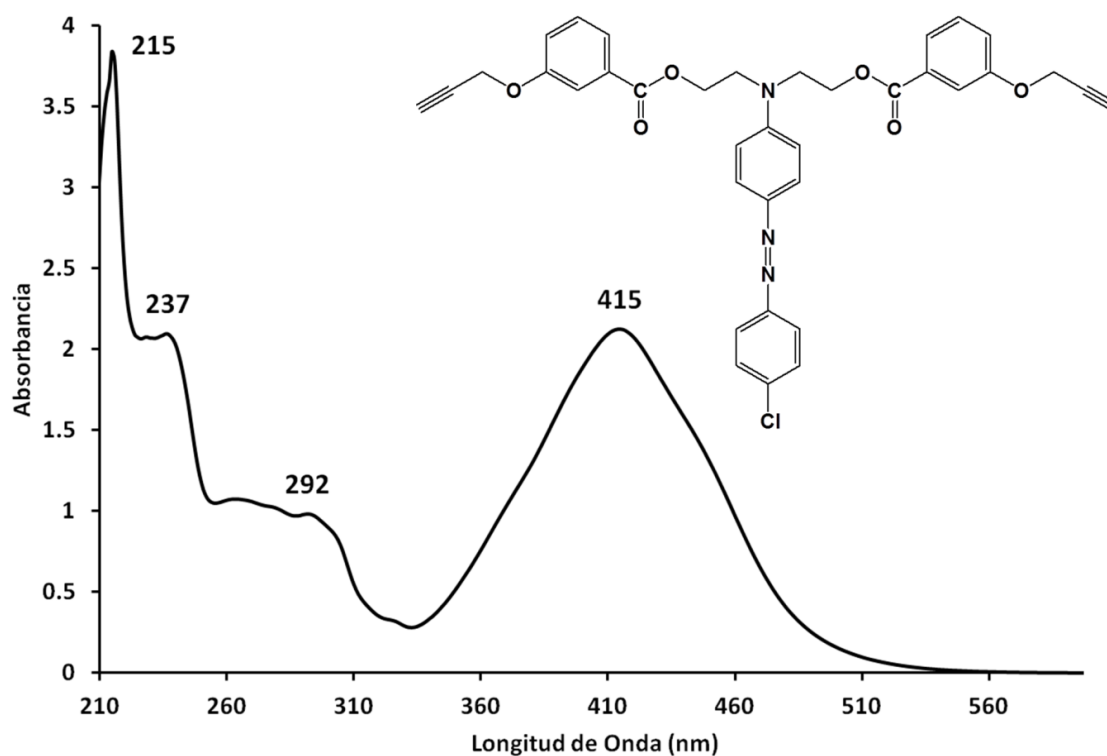


Figura 36. Espectro de UV-Visible del monómero M-AzoCl

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la obtención del espectro de UV-Vis para el monómero con el compuesto Cloroazobenceno (Figura 36) se llevó a cabo el procedimiento mencionado anteriormente, pues igualmente se trata de un compuesto con color. Se disolvieron 0.0040g de compuesto en 20 mL de THF y posteriormente se prepararon 4mL de una solución de concentración 1.02×10^{-1} M y se obtuvo el espectro en el cual puede apreciarse la señal correspondiente al grupo Azo de la estructura a $\lambda = 415$ nm.

Se observan además 3 señales a longitudes de onda más bajas, correspondientes a los bencenos en la estructura; a 292 nm se observa una señal poco intensa correspondiente a una “banda secundaria o bencenoide” la cual es de baja intensidad pues la excitación de electrones solo corresponde a los bencenos individuales y no cuando están conjugados. A 237 nm se observa una señal más intensa correspondiente a una “banda primaria” típica de bencenos sustituidos y finalmente a 202 se observa la señal de una “segunda banda primaria” correspondiente a bencenos con algún cromóforo en la estructura.

Análisis Térmico

El termograma obtenido por las técnicas térmicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA) da evidencia de la obtención del producto puro, presentando un punto de fusión de 78.6 °C y uno de descomposición de 275°C.

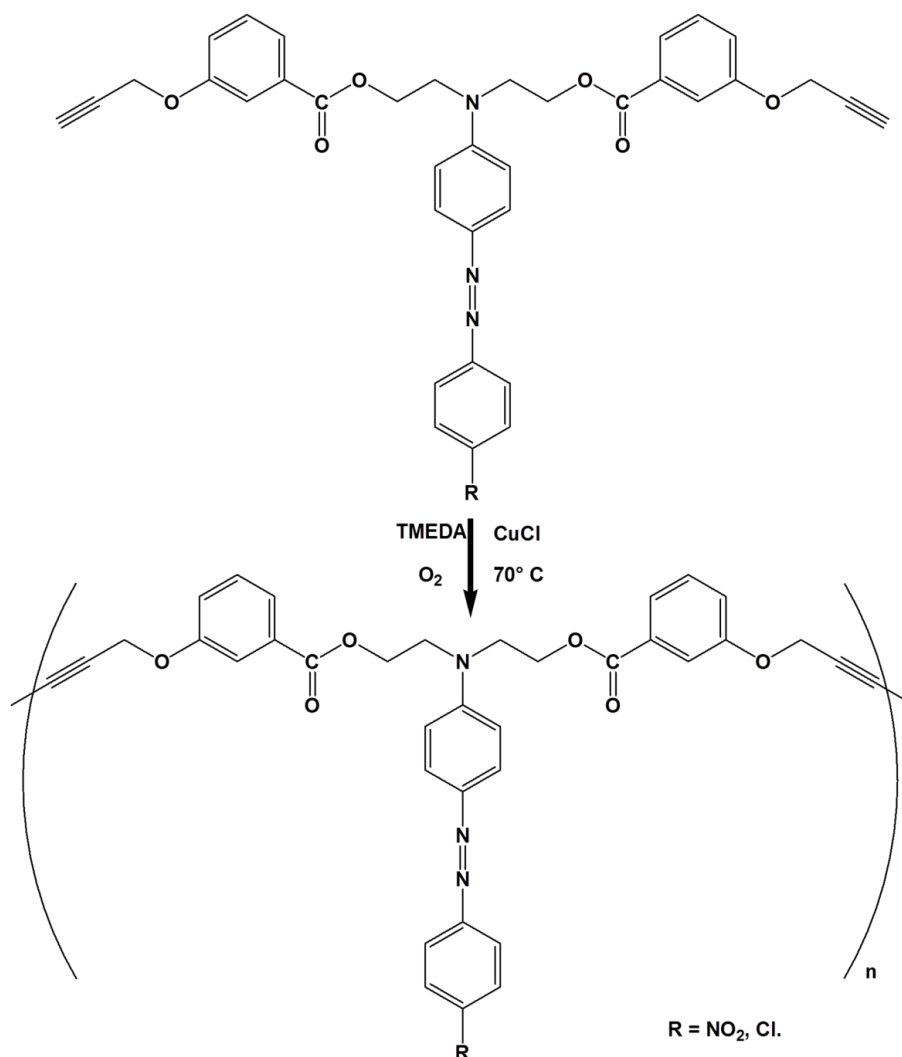
Cuarta parte: Síntesis de los Polímeros.

4.5 Síntesis de los Polímeros.

La última etapa de síntesis consistió en la obtención de los polímeros deseados mediante una reacción de acoplamiento oxidativo. Igualmente que con los

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

compuestos Azobenceno y los monómeros, los polímeros P-AzoNO₂ y P-AzoCl se obtuvieron de manera análoga. A continuación se observa el esquema general de síntesis donde R es el grupo electroattractor Nitro o Cloro.



Esquema 26. Síntesis de los polímeros P-AzoNO₂ y P-AzoCl.

Los polímeros Poli-*{m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]} y Poli-*{m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}, se sintetizaron mediante un acoplamiento oxidativo empleando como sistema catalizador CuCl, TMEDA y Oxígeno (O₂) en 1-metil-2-pirrolidona. La reacción se completó para ambos casos después de 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

días, obteniéndose un mayor rendimiento para el P-AzoCl, el cual fue de 86% en comparación con el del P-AzoCl de 84%.

La purificación de ambos compuestos fue mediante una precipitación en metanol y 4 gotas de ácido clorhídrico de tal forma que las materias primas y subproductos quedaran en la solución; el P-AzoNO₂ fue un sólido color rojo oscuro con una T_g de 85°C, mientras que el P-AzoCl fue un sólido color naranja con una T_g de 65°C.

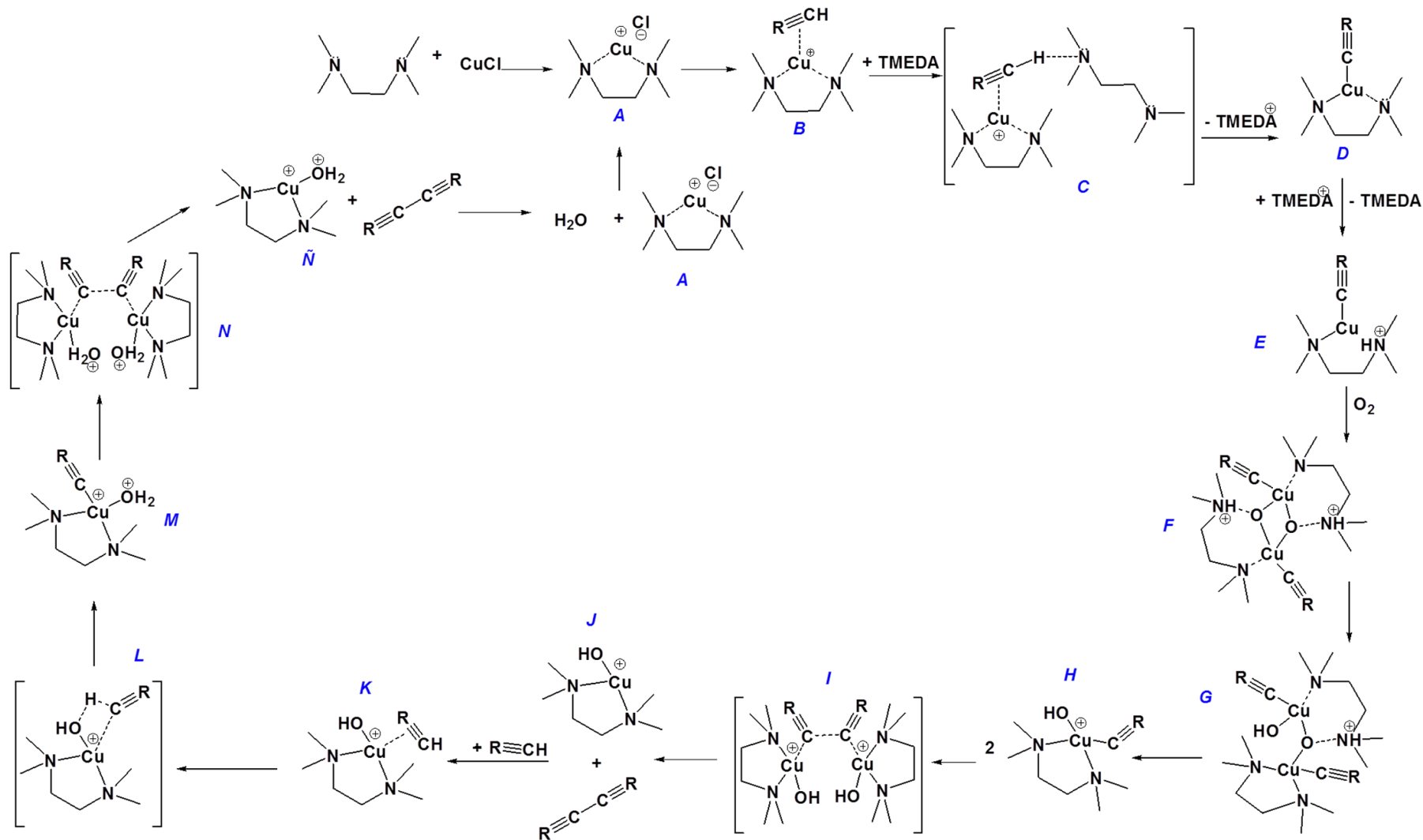
A continuación se muestra y explica una propuesta de mecanismo para el poliacoplamiento oxidativo. Esta propuesta se basa en la modificación de Hay y ha sido previamente analizada por Fomine, mediante un estudio DFT ^[19].

La *N,N,N',N'* Tetrametiletilendiamina (TMEDA) se conoce por ser un fuerte agente acomplejante, al estar en contacto con el CuCl en disolventes orgánicos, genera iones Cu (TMEDA)⁺ (**A**); este es considerado el primer paso del mecanismo de la reacción propuesta por Hay. Enseguida se observaría una coordinación del acetileno con el ion **A** para dar la especie **B**, este proceso es exotérmico e incrementa la acidez de los protones acetilénicos, facilitando su extracción. Otra molécula de TMEDA extrae intramolecularmente un protón del acetileno (**C**) para dar como resultado la especie **D** en un proceso que resulta ser ligeramente endotérmico, aquí el carbono de la triple ligadura se une al cobre de manera formal y se debilitan los enlaces del nitrógeno al cobre rompiéndose cuando los nitrógenos del complejo se protonan (**E**). El siguiente paso es la formación de un complejo dicobre-dioxo con el burbujeo de oxígeno al medio para dar la especie **F**. En el proceso la especie **F** se forma por una reacción redox, donde el Cu pasa de Cu (I) a Cu (III) oxidándose, mientras que la molécula de oxígeno se reduce.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las transformaciones para dar **G** y **H** son exotérmicas e involucran la transferencia de un protón al átomo de oxígeno con la formación simultánea del enlace C-N y el rompimiento del enlace Cu-O. El siguiente paso es la transformación de dos moléculas de la especie **H**, a una especie que contiene el diacetileno y dos moléculas del complejo mononuclear de Cu (II), (**I**). Posteriormente se obtiene el diacetileno y la especie **J**; ésta reacción es altamente exotérmica, la fuerza que la impulsa es la oxidación del carbono acetilénico de su estado de oxidación -1 en la especie **H** a un estado de estado de oxidación 0 en el diacetileno, transformándose a su vez el Cu (III) en Cu (II). Una vez formado el intermediario **J**, éste reacciona con otra molécula de acetileno dando el complejo **K**, esta reacción es exotérmica y es similar al acomplejamiento que se dio en **B**, incrementándose igualmente la acidez de los protones acetilénicos y facilitando su transferencia al OH de la especie **K**, como se observa en **L** para dar la especie acetiluro **M**. Posteriormente dos moléculas de acetiluro (**M**) forman otra molécula de diacetileno y 2 moléculas del complejo **Ñ** mediante la transición de la especie **N**. En este último paso se libera agua y nuevamente el ion A (Cu (TMEDA)⁺) que se formó al principio de todo el proceso, de tal forma que el proceso de polimerización puede verse como un ciclo catalítico de acoplamiento oxidativo donde se va generando el polidiacetileno deseado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Esquema 27. Mecanismo de Polimerización por Acoplamiento Oxidativo

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los polímeros P-AzoNO₂ y P-AzoCl fueron caracterizados por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ¹H) y Carbono-13 (RMN ¹³C), mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) y Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Además fue posible conocer la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada polímero, su temperatura de reticulación y el punto de descomposición de cada uno de ellos, mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

A continuación se muestran y explican los espectros obtenidos para cada uno de los polímeros sintetizados.

4.5.1 Caracterización del Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(*N,N*-bis etil)-amino-4'-nitroazobenceno]}.

El espectro de resonancia magnética de hidrógeno (¹H RMN) para el presente polímero, (Figura 37) es bastante parecido al espectro de su monómero, evidencia de la polimerización del compuesto es la presencia de señales anchas típicas de los polímeros y la diferencia clave con respecto al espectro de su monómero es la desaparición de la señal correspondiente a los hidrógenos terminales de la triple ligadura C≡C-H (δ 2.5 ppm) en la cadena principal.

En el espectro se observa la señal a δ 4.7 ppm correspondiente a los hidrógenos CH₂ en la cadena principal que están próximos a la triple ligadura (H³); las señales en δ 6.9, 7.3, 7.6 y 7.5 ppm corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos en la cadena principal (H⁵, H⁶, H⁷ y H⁹) los cuales presentan las siguientes constantes de acoplamiento $J = 1.13, 1.30, 1.10$ y 1.00 Hz, respectivamente.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H)

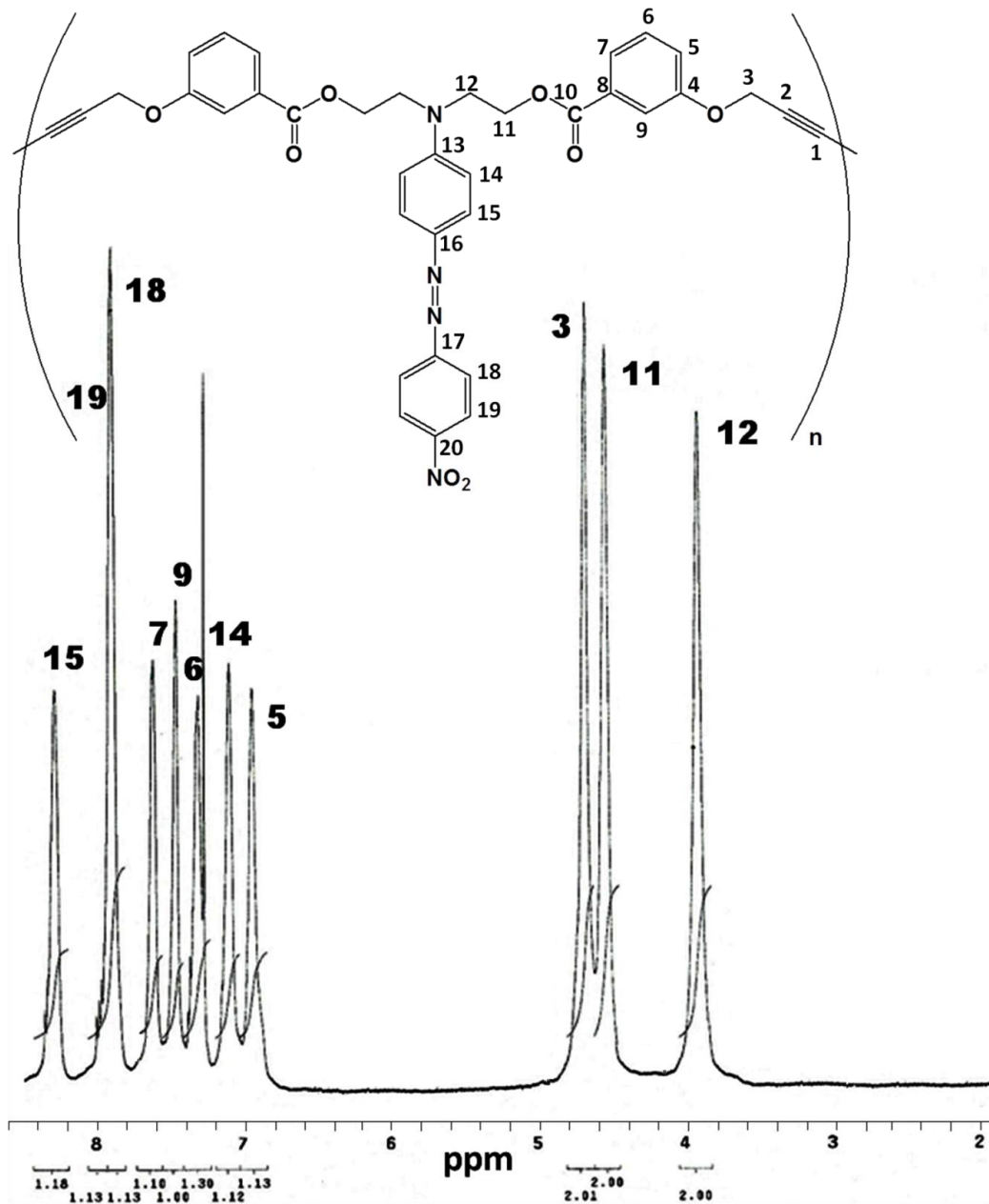


Figura 37. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500MHz, del polímero P-AzoNO₂.

Las señales en δ 4.5 y 3.9 ppm corresponden a los CH₂ restantes en la cadena principal, para el primer caso se trata de los que se encuentran próximos al éster (H¹¹) y la segunda señal corresponde a los que se encuentran unidos al carbono enlazado a la amina (H¹²). Las señales en δ 7.1 y 8.3 ppm corresponden a los hidrógenos del grupo

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

aromático en la cadena lateral que está unido a la amina y al grupo Azo (H^{14} y H^{15}) y presentan las constantes de acoplamiento $J = 1.12$ y 1.18 Hz, respectivamente. Finalmente las dos señales en δ 7.9 ppm que se aprecian muy juntas corresponden a los hidrógenos del anillo restante de la cadena lateral que se encuentra unido al grupo Azo y al Nitro (H^{18} y H^{19}), la constante de acoplamiento para ambas es de $J = 1.13$ Hz.

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

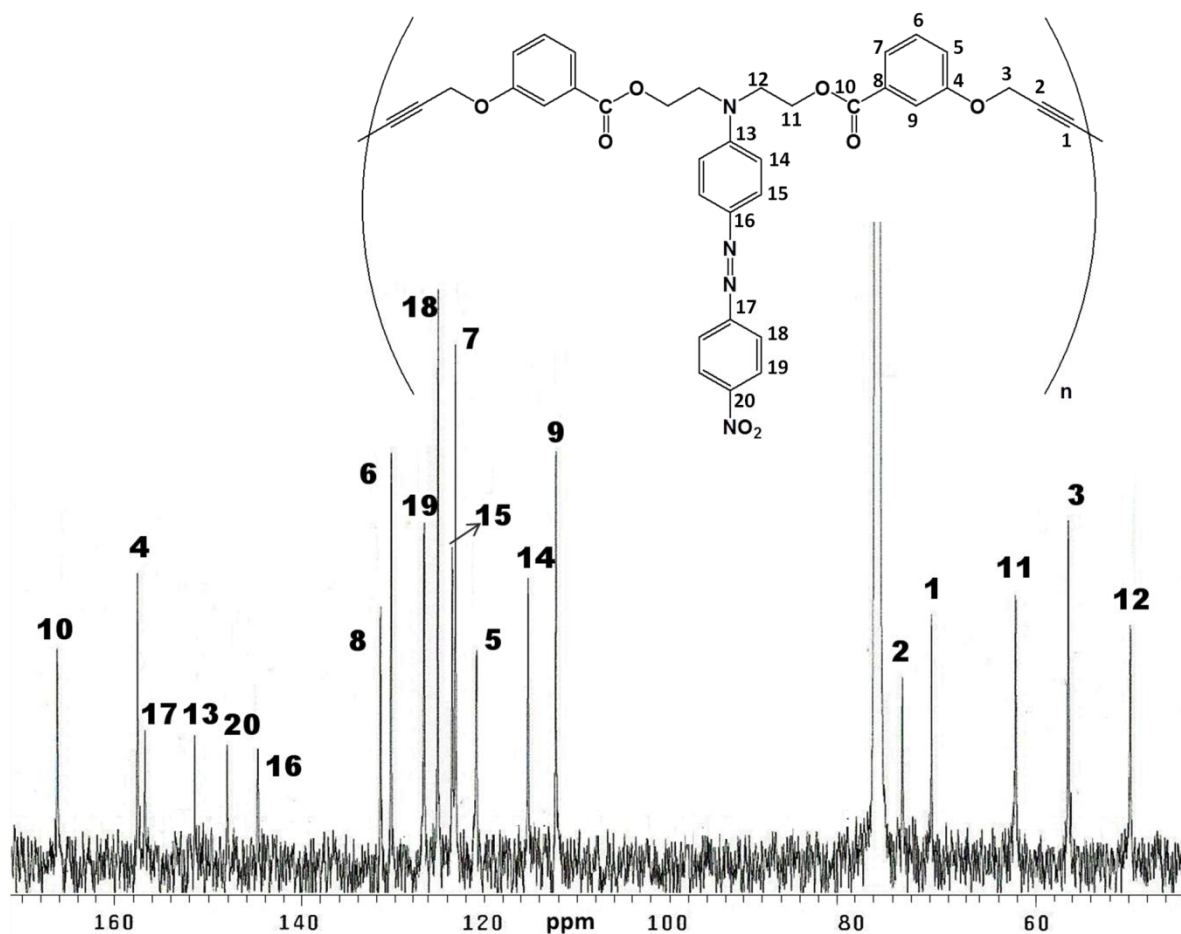


Figura 38. Espectro de ^{13}C RMN, $CDCl_3$, 500MHz, del polímero P-AzoNO₂

El espectro de resonancia magnética de carbono ^{13}C RMN (Figura 38) muestra de manera similar al espectro del monómero, las señales correspondientes a los carbonos en la estructura del polímero. A δ 71.4 y 74.5 ppm se muestran las señales

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

correspondientes a los carbonos de la triple ligadura en la cadena principal (C^1 y C^2 respectivamente), a δ 56.5 ppm se muestra el carbono unido al éster y la triple ligadura (C^3) mientras que a δ 62.2 y 49.8 ppm se observan las señales de los carbonos CH_2 restantes en la cadena principal, siendo el carbono unido al éster y el carbono unido a la amina de la cadena principal (C^{11} y C^{12} respectivamente). Las señales en δ 157.4, 120.7, 129.9, 122.9, 131.1 y 112.1 ppm corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos en la cadena principal (C^4 , C^5 , C^6 , C^7 , C^8 y C^9 respectivamente). A δ 166.2 ppm se observa la señal correspondiente al carbonilo del éster (C^{10}) y en δ 151.3, 115.1, 123.3 y 144.4 ppm se observan las señales de los carbonos del anillo aromático de la cadena lateral que se encuentra unido a la amina y al grupo azo (C^{13} , C^{14} , C^{15} y C^{16} respectivamente). Finalmente las señales observadas en δ 156.6, 124.9, 126.4 y 147.8 ppm corresponden a las señales de los carbonos del segundo anillo aromático en la cadena lateral que se encuentra unido al grupo Azo y Nitro (C^{17} , C^{18} , C^{19} y C^{20} respectivamente).

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

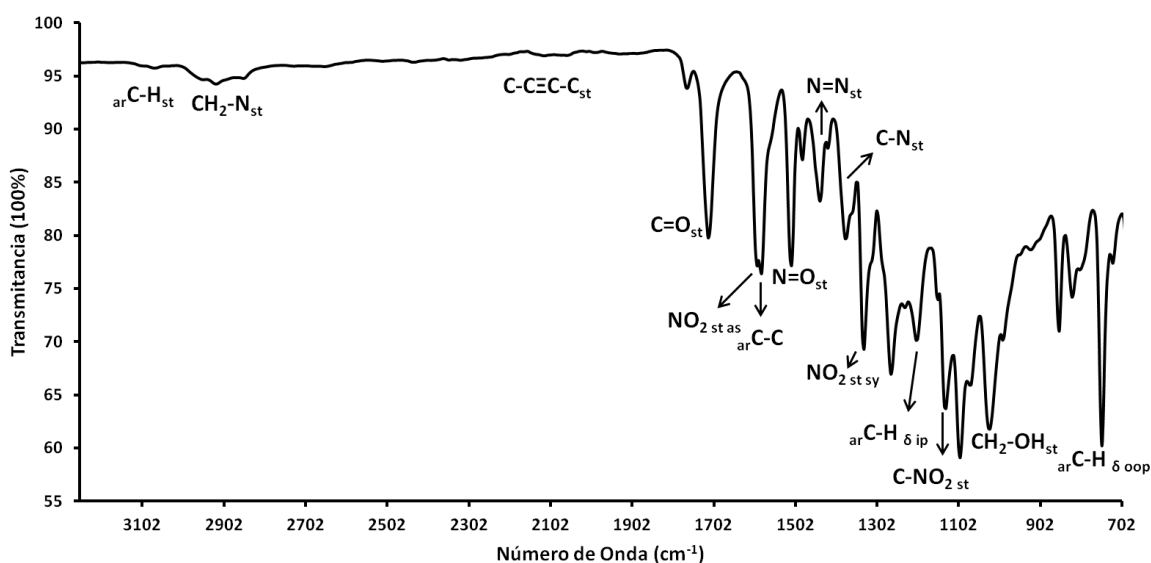


Figura 39. Espectro de FT-IR del polímero P-AzoNO₂.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de Infrarrojo (Figura 39) para el polímero con el Nitroazobenceno, se observa la desaparición de las señales correspondientes a la triple ligadura terminal en 3282.8 cm^{-1} para $\equiv\text{C-H}_{\text{st}}$ y en 2121.7 cm^{-1} para $\text{C}\equiv\text{C-H}_{\text{st}}$, y en cambio se muestra una pequeña señal a 2237.4 cm^{-1} correspondiente al enlace $\text{C}\equiv\text{C-C}_{\text{st}}$ que indica que la polimerización se llevó a cabo obteniéndose diacetilenos. Las señales de los anillos aromáticos se observan a 3074.5 , 1585.5 , 1207.4 y 752.2 cm^{-1} , respectivamente para los enlaces arC-H_{st} , arC-C , $\text{arC-H}_{\text{dip}}$ y $\text{arC-H}_{\text{dooop}}$. Las señales en 1597.1 , 1334.7 , 1512.2 y 1134.1 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces del grupo Nitro, respectivamente a $\text{NO}_2_{\text{st as}}$, $\text{NO}_2_{\text{st sy}}$, N=O_{st} y $\text{C-NO}_2_{\text{st}}$. El enlace de la amina se observa a 1381 cm^{-1} siendo C-N_{st} , y a 1442.8 cm^{-1} para el grupo Azo N=N_{st} , las señales de los carbonos alifáticos en la cadena principal muestran sus señales a 2854.7 y 1026.1 cm^{-1} siendo los enlaces $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{st}}$ y $\text{CH}_2\text{-OH}_{\text{st}}$ respectivamente. Finalmente la señal que se observa en 1716.7 cm^{-1} de gran intensidad, corresponde a la unión del éster de la cadena principal C=O_{st} .

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

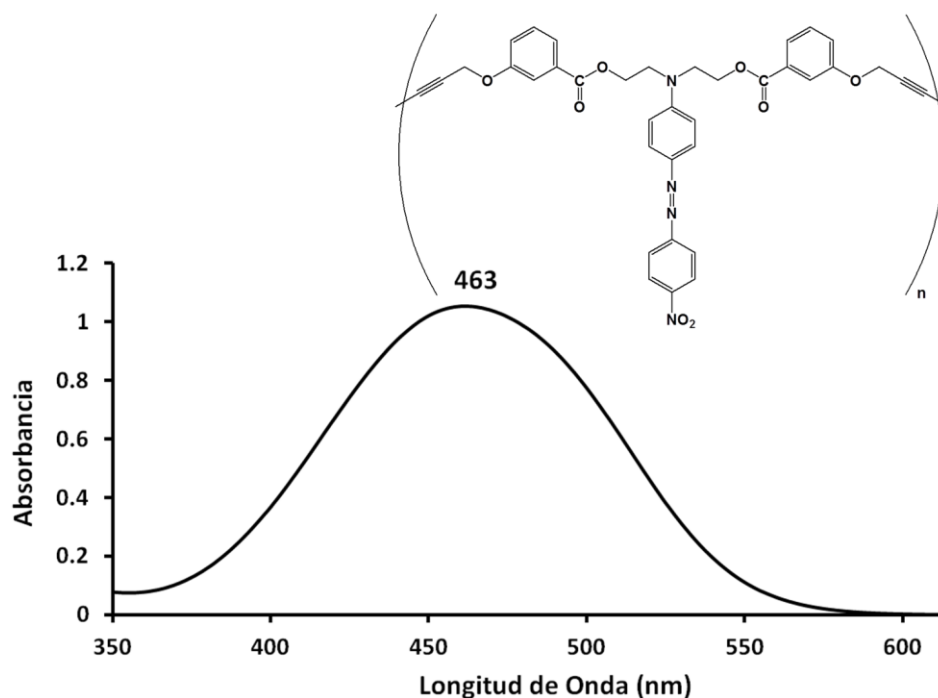


Figura 40. Espectro de UV-Visible del polímero P-AzoNO₂

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la medición de la señal en UV-Vis se preparó una solución del polímero como en las ocasiones anteriores, el compuesto es un sólido color rojo que se disuelve completamente en tetrahidrofurano (THF). Las lecturas se hicieron enfocándose en la parte del visible de ~250-800 nm y hasta aproximadamente 1% de Absorbancia.

Se pesaron 0.0022 g del polímero y se disolvieron en 20 mL de THF, posteriormente se prepararon 4mL de una solución a una concentración de 0.000715 g/mL. La longitud de onda máxima obtenida fue de $\lambda_{\max} = 463 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la estructura completamente conjugada; medida ligeramente mayor al presentado por el monómero ($\lambda_{\max} = 461 \text{ cm}^{-1}$) bajo las mismas condiciones.

Análisis Térmico

El termograma DSC para este compuesto representa el comportamiento del polímero en un intervalo de temperatura de 20 – 150°C. La importancia del presente análisis fue conocer la temperatura de transición vítrea T_g para el polímero, la cual fue de 85°C. El determinar la T_g del polímero ayudó a establecer la temperatura para el procesamiento de los polímeros a pastillas mediante termomoldeo y además con ella se determinaron los límites de temperatura para el análisis de las mediciones de las constantes dieléctricas del material con respecto al aumento de temperatura.

También fue posible determinar la temperatura de reticulación para el compuesto, siendo de 169°C; y con ayuda del termograma TGA se obtuvo su punto de descomposición, el cual es a los 256°C. Se conoce que los polidiacetilenos tienen la capacidad de reticular a través de los grupos diacetilenos ya sea con temperatura o algún tipo de radiación tal como la ultravioleta, radiación gamma o electrones acelerados. La reticulación puede otorgar a los sistemas finales, tales como compuestos poliméricos conductores con negro de carbono, estabilidad a condiciones

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

tales como térmicas elevadas, ataque químico, resistencia mecánica, estabilidad conductiva, entre otras. Por lo que queda por explotar esta propiedad en los sistemas compuestos mencionados.

4.5.2 Caracterización del Poli-{*m*-(hexa-2,4-diinilén-1,6-dioxi)-1,6-dibenzoato de-[4-(N,N-bis etil)-amino-4'-cloroazobenceno]}.

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H)

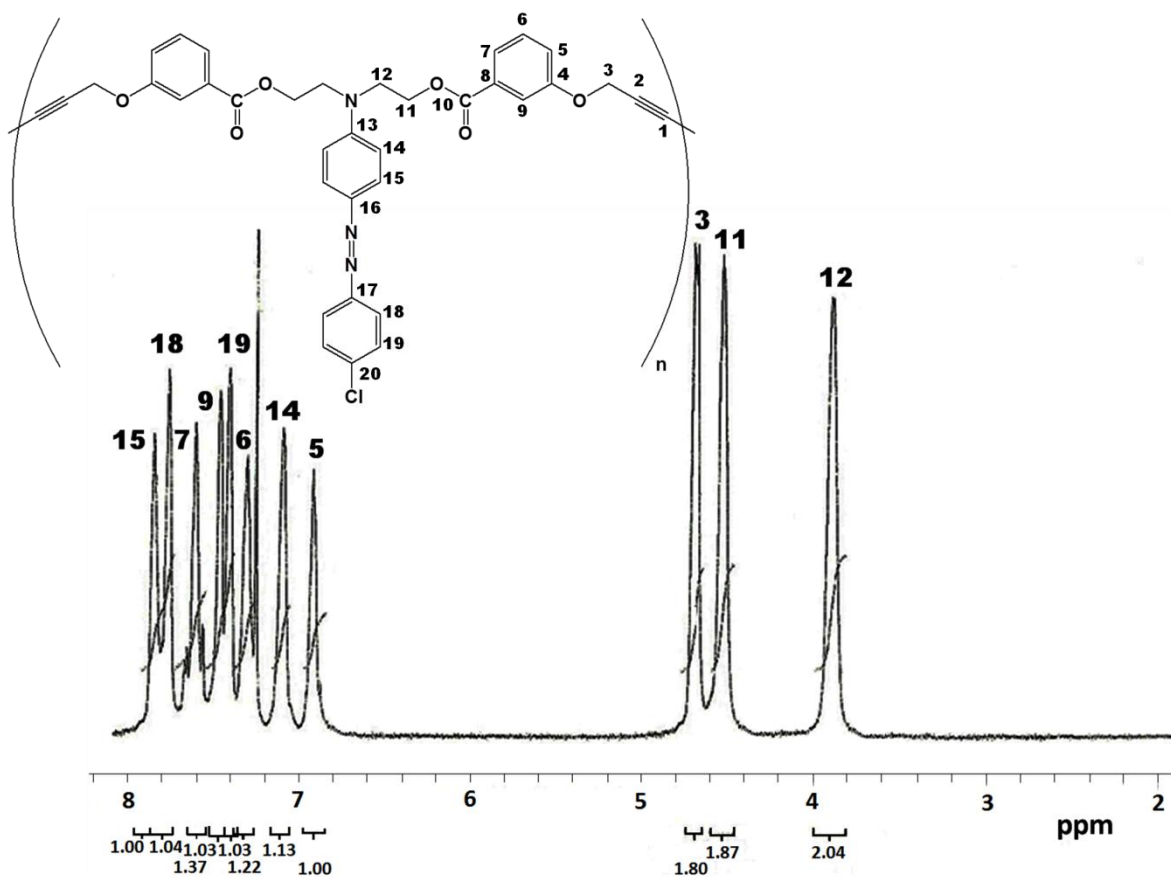


Figura 41. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500MHz, del polímero P-AzoCl.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno ^1H RMN para el polímero con el compuesto Cloroazobenceno (Figura 41) se observa la desaparición del hidrógeno terminal de la triple ligadura en la cadena principal, el cual estaba en δ

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.5 ppm, indicando la polimerización del compuesto, además se observan las señales gruesas a diferencia del espectro del ^1H RMN de su respectivo monómero, lo cual es típico en los polímeros.

En el espectro puede observarse a δ 4.7 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos CH_2 que se encuentran entre la triple ligadura y el oxígeno del éter en la cadena principal (H^3), así mismo se pueden observar a δ 4.5 y 3.9 ppm las señales correspondientes a los hidrógenos CH_2 restantes en la cadena principal, el primero asignado a CH_2 unido al éster (H^{11}) y el segundo al que se encuentra unido al nitrógeno de la amina (H^{12}) respectivamente. Las señales en δ 6.9, 7.3, 7.6 y 7.5 ppm corresponden a los hidrógenos presentes en los anillos aromáticos que se encuentran en la cadena principal (H^5 , H^6 , H^7 y H^9), los cuales presentan las constantes de acoplamiento $J = 1.00, 1.22, 1.37$ y 1.03 Hz respectivamente. Las señales en δ 7.1 y 7.9 ppm corresponden al primer anillo aromático de la cadena lateral que se encuentra unido a la amina y al grupo azo (H^{14} y H^{15}), presentando como constantes de acoplamiento $J = 1.13$ y 1 Hz respectivamente. Finalmente a δ 7.8 y 7.4 ppm se observan las señales correspondientes a los hidrógenos del segundo anillo aromático en la cadena lateral, unido al grupo Azo y al grupo Nitro (H^{18} y H^{19}), sus respectivas constantes de acoplamiento son $J = 1$ y 1.03 Hz respectivamente.

El espectro de resonancia magnética nuclear de carbono ^{13}C RMN para el polímero que contiene al compuesto Cloroazobenceno (Figura 42), presenta las señales de los carbonos en la estructura del polímero, siendo el espectro muy similar al obtenido para su respectivo monómero, así se observan a δ 71.4 y 74.5 ppm las señales correspondientes a los carbonos de la triple ligadura en la cadena principal (C^1 y C^2), a δ 56.5, 62.3 y 49.8 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos CH_2 presentes en la cadena principal, respectivamente al carbono unido al oxígeno del

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

éster y la triple ligadura (C^3), al carbono unido al éster (C^{11}) y al carbono unido a nitrógeno de la amina (C^{12}).

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

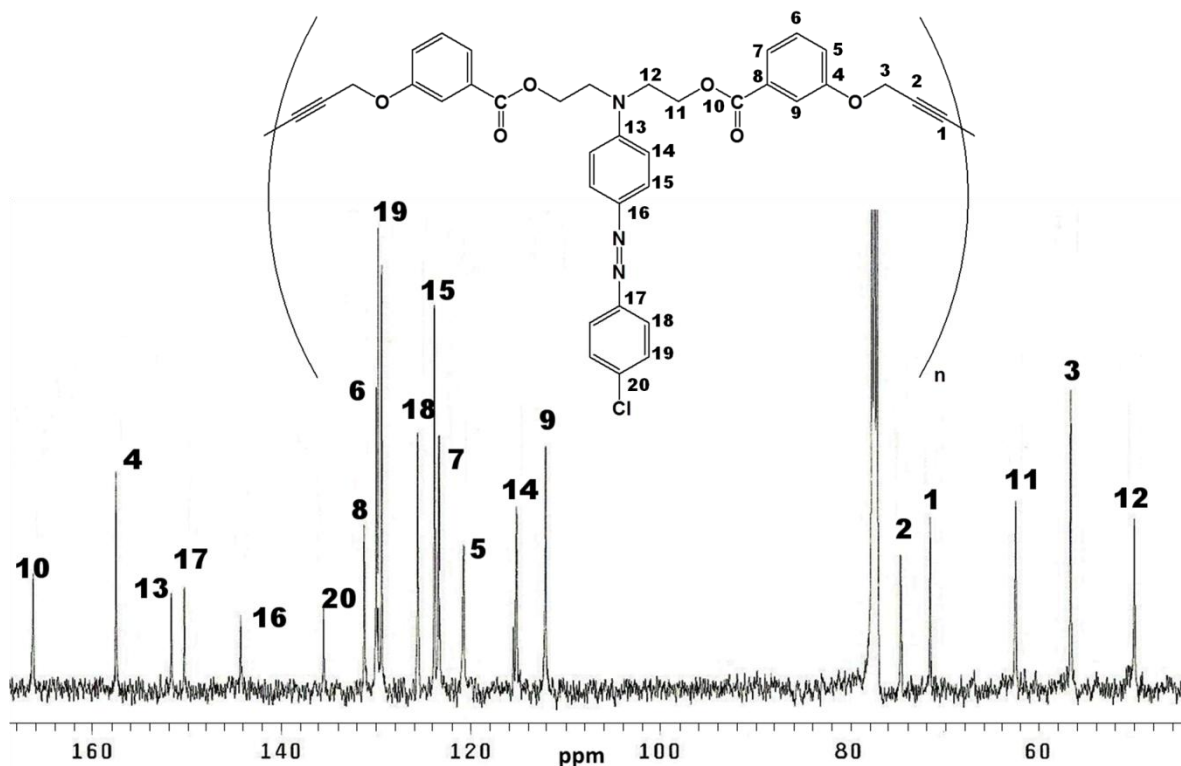


Figura 42. Espectro de ^{13}C RMN, $CDCl_3$, 500MHz, del polímero P-AzoCl.

La señal en δ 166.2 ppm corresponde al carbono en el grupo carbonilo del éster (C^{10}). Para los carbonos correspondientes a los anillos aromáticos que se encuentran en la cadena principal, se observan señales a δ 157.4, 120.7, 129.9, 123.3, 131.2 y 112 ppm (C^4 , C^5 , C^6 , C^7 , C^8 y C^9 respectivamente). A δ 151.6, 115.1, 123.8 y 144.3 ppm se observan las señales de los carbonos correspondientes al primer anillo aromático presente en la cadena lateral, que se encuentra unido al nitrógeno de la amina y el grupo Azo (C^{13} , C^{14} , C^{15} y C^{16}), mientras que a δ 150.2, 125.5, 129.3 y 135.5 ppm se observan las señales correspondientes al segundo anillo aromático presente en la cadena lateral (C^{17} , C^{18} , C^{19} y C^{20}), que se encuentra unido al grupo Azo y al grupo Nitro.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

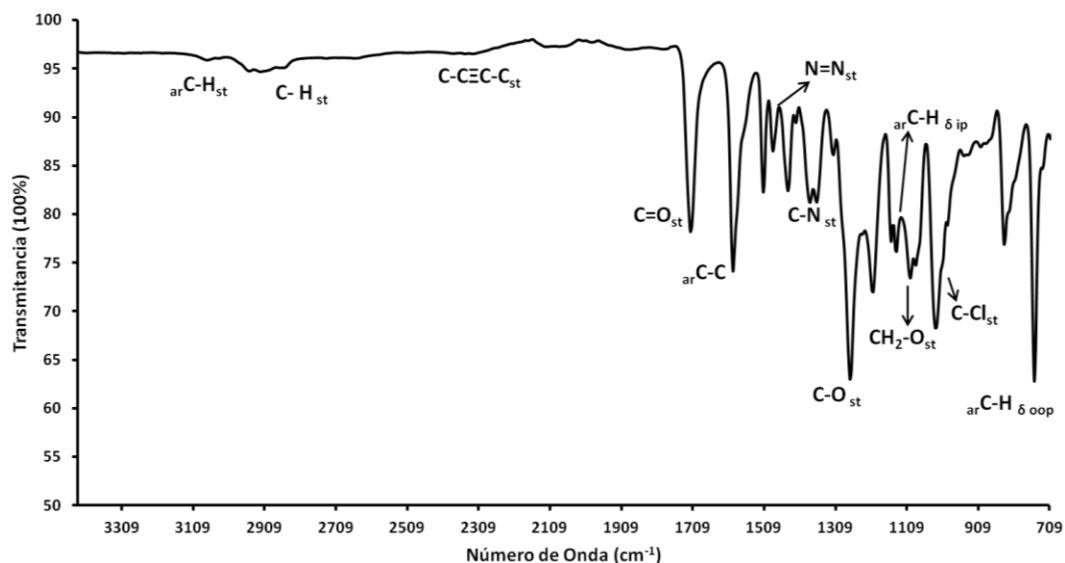


Figura 43. Espectro de FT-IR del polímero P-AzoCl.

En comparación al espectro de Infrarrojo obtenido para el monómero (Figura 35), para el espectro de Infrarrojo del polímero que contiene al compuesto Cloroazobenceno (Figura 43), se observa la desaparición de las señales en 3290.6 cm^{-1} para $\equiv\text{C-H}_{st}$ y la señal a 2121.7 cm^{-1} correspondiente a $-\text{C}\equiv\text{C-H}$; en su lugar se observa ligeramente una señal a 2326.2 cm^{-1} que corresponde a la unión $-\text{C}\equiv\text{C-C}_{st}$, lo que indica que se llevó a cabo la polimerización convirtiéndose en diacetilenos esos enlaces. Los aromáticos presentan señales a 3074.5 , 1597.1 , 1138 y 752.2 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces $ar\text{C-H}_{st}$, $ar\text{C-C}$, $ar\text{C-H}_{\delta ip}$ y $ar\text{C-H}_{\delta oop}$ respectivamente. Las uniones de los CH_2 en la cadena principal muestran señales a 2854.7 cm^{-1} para C-H_{st} y en 1083.9 cm^{-1} para C-O_{st} . La señal para el enlace del grupo azo $\text{N}=\text{N}_{st}$ se observa a 1485.2 cm^{-1} , y la de la amina C-N_{st} a 1381 cm^{-1} . El éster muestra señales intensas a 1716.6 cm^{-1} para $\text{C}=\text{O}_{st}$ a 1269.2 y 1207.4 cm^{-1} para la señal del enlace C-O_{st} que suele presentarse como dos bandas. Finalmente se observa la señal de la vibración correspondiente a C-Cl_{st} en 1029.9 cm^{-1} .

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

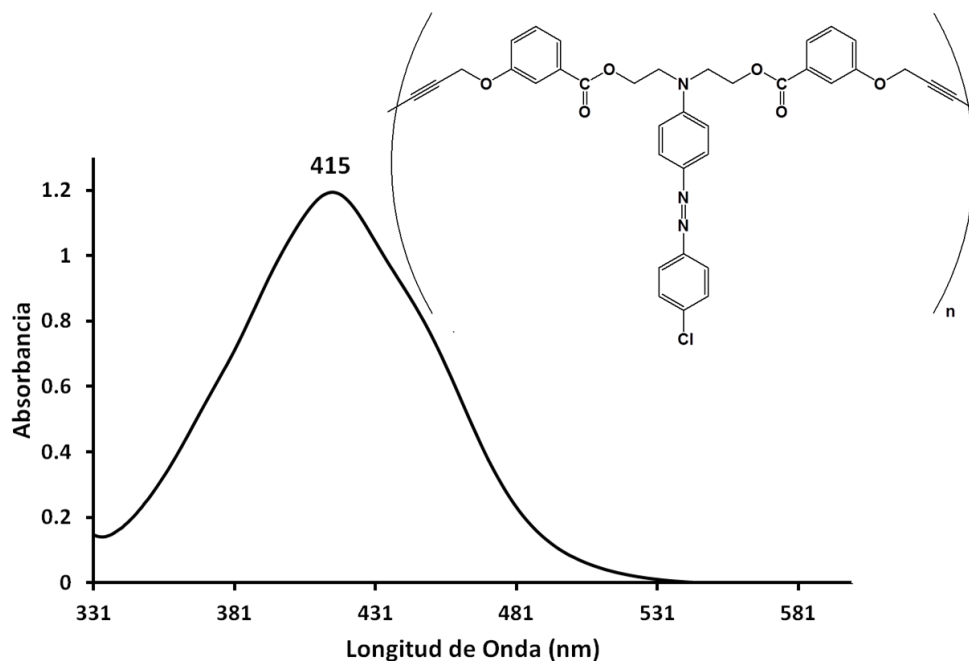


Figura 44. Espectro de UV-Visible del polímero P-AzoCl.

El espectro de UV-Vis para el polímero que contiene al compuesto Cloroazobenceno (Figura 44) fue obtenido de manera similar a los espectros obtenidos anteriormente para la misma técnica. Se disolvieron 0.0030 g de polímero en 20 mL de THF y se tomaron 1.3 mL de esta solución para llevarlas a 4 mL, volumen de la celda de medición, la lectura dio una longitud de onda máxima a $\lambda_{max} = 415 \text{ nm}$, la cual es igual a la obtenida para su respectivo monómero como era de esperarse.

En los resultados de UV-Vis para los polímeros se observa que existe una diferencia de absorciones entre el P-AzoNO₂ y el P-AzoCl lo cual se debe a una diferencia de conjugación con el grupo aceptor en la estructura; el grupo aceptor Nitro es un excelente aceptor de electrones por efecto de inducción y resonancia, teniendo una excelente conjugación con la molécula, mientras que el grupo aceptor Cloro es aceptor solo por su electronegatividad.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Análisis Térmico

Como ya se había mencionado anteriormente, el objetivo de la Calorimetría Diferencial de Barrido es conocer los cambios físicos y químicos que sufre el material al someterse a un análisis térmico donde se varía la temperatura de medición, dichos cambios se representan como picos exotérmicos o endotérmicos o como cambios de pendiente con respecto a la línea base del termograma; lo que se determinó en el presente análisis es la temperatura de transición vítrea para el P-AzoCl, la cual es de 65°C. El principal objetivo de conocer la T_g del polímero fue además de su caracterización, el saber la temperatura ideal para su procesamiento a pastilla mediante termomoldeo. Además fue útil para comprender el comportamiento de las mediciones de la constante dieléctrica del material con respecto al aumento de la temperatura de medición.

Así mismo se pudo observar la temperatura a la que el polímero comienza a reticular, la cual fue de 179°C y su temperatura a la cual comienza a descomponerse siendo de 269°C.

A continuación se observa una tabla donde se resumen las características y propiedades de los compuestos obtenidos en el presente trabajo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 2. Compuestos obtenidos y sus propiedades.

<u>Compuesto</u>	<u>Rendimientos finales</u>	<u>Punto de Fusión (°C)</u>	<u>Temperatura de descomposición** (°C)</u>	<u>Momento Dipolar*</u>	
C-AzoNO ₂ .	75%	214	287	6.7 D	
C-AzoCl.	80%	161	304	2.9 D	
M-AzoNO ₂ .	51%	121	271	-----	
M-AzoCl.	57%	78.6	275		
<u>Polímero</u>	<u>Rendimiento</u>	<u>T_g (°C)</u>	<u>Porcentaje teórico de Cromóforo</u>	<u>T_{ret} (°C)</u>	<u>T_{desc} (°C)**</u>
P-AzoNO ₂ .	43%	85	51%	169	269
P-AzoCl.	49%	65	50%	179	256

*Valores calculados mediante el software Chem 3D Ultra, MOPAC MP3.

**Temperatura a la que inicia la descomposición (*onset*)

Las propiedades anteriores se han discutido a lo largo del trabajo a excepción del momento dipolo para los compuestos Azobenceno, los cuales fueron obtenidos mediante el software Chem 3D Ultra, MOPAC MP3.

El momento dipolo define la magnitud de polaridad de la molécula por la distribución de sus cargas en ella; como puede observarse, el momento dipolo del Nitroazobenceno (C-AzoNO₂) es más del doble que del Cloroazobenceno; esperándose así una mayor constante dieléctrica para el primero, lo que confirma los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Dado que la cantidad de cromóforo calculada es prácticamente igual para los dos polímeros, no se espera que sea un parámetro que influya en la diferencia de valores de la constante dieléctrica entre los polímeros evaluados.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Quinta Parte: Medición de la constante dieléctrica de los Polímeros.

En el capítulo anterior se mencionó el procedimiento seguido para la preparación de las pastillas de los respectivos polímeros; en la presente sección se presentan los resultados de la medición de las constantes dieléctricas, así como las condiciones a las que fueron obtenidas.

Para ambos polímeros se midió la constante dieléctrica a temperatura ambiente y posteriormente se fue aumentando la temperatura hasta algunos grados por debajo de la T_g de los polímeros, para obtener la medición de las constantes dieléctricas a distintos puntos y observar el efecto y comportamiento de las mismas. A continuación se muestran los resultados obtenidos para los polímeros mediante una gráfica de Constante Dieléctrica vs Temperatura de medición.

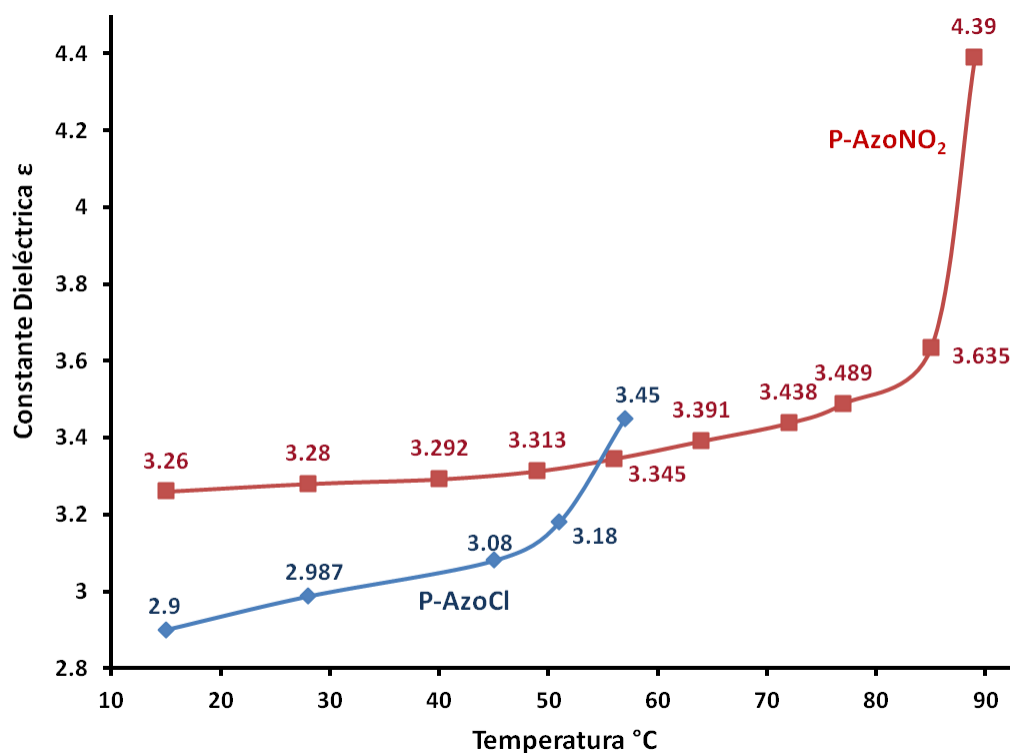


Figura 45. Gráfica de Constante dieléctrica vs Temperatura de medición para los polímeros P-AzoNO₂ y P-AzoCl.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 45 pueden observarse los resultados obtenidos de la medición de la constante dieléctrica de los polímeros a distintas temperaturas, la línea roja indica el comportamiento de la constante dieléctrica para el P-AzoNO₂ y la azul corresponde a la del P-AzoCl; las mediciones se realizaron en un intervalo de frecuencia de 110 MHz – 1.32 GHz, y el grosor de las pastillas fue de 0.674 mm para el primero y 1.64 mm para el segundo respectivamente.

De los resultados anteriormente mostrados se puede concluir que a temperatura ambiente, para el P-AzoNO₂ la constante dieléctrica es mayor a 3.0 como era de esperarse, mientras que la del P-AzoCl fue menor pero bastante cercana a lo propuesto en la hipótesis de trabajo, ambos polímeros presentan una mayor constante dieléctrica que la del poliestireno que es de 2.56 ^[2]; polímero que fue tomado como referencia.

Se observa que conforme se aumenta la temperatura de medición, la constante dieléctrica aumenta en ambos polímeros y en todos los casos la constante dieléctrica del P-AzoNO₂ fue mayor a la del P-AzoCl para una misma temperatura. También se observa, para ambos polímeros, que para las primeras temperaturas de medición hay un comportamiento de incremento lineal en la constante dieléctrica conforme se aumenta la temperatura y que hay un cambio de pendiente volviéndose un incremento exponencial conforme las temperaturas de medición se acercan a las T_g's de los polímeros. Es de esperarse que la constante dieléctrica se incremente más conforme nos acercamos a la T_g del polímero, dado que hay mayor libertad de movimiento de los grupos polares, los cromóforos (compuestos azobenceno) se alinean más fácilmente en la dirección del campo aplicado, incrementando el volumen de dipolos que contribuyen a la magnitud de la constante dieléctrica

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Lo anterior se debe al grupo atractor de la molécula y al efecto que está causando en la estructura del polímero. Al parecer el polímero con el grupo nitro presenta una mayor estabilidad y rigidez en su estructura que la del polímero con el grupo cloro, pudiendo observar que la T_g del primero es a temperaturas más elevadas que la del P-AzoCl y este último comienza a sufrir el efecto del cambio de tendencia a un punto de temperatura más alejado de su T_g que el del nitro. Lo anterior puede explicarse por el mayor efecto de resonancia y mayor poder electroceptor del grupo nitro en la molécula.

El grupo nitro atrae electrones en la molécula por efecto de resonancia, el átomo de nitrógeno presenta una hibridación sp^2 y es más electronegativo que el carbono, facilitando la deslocalización de la carga y su estabilización con el anillo aromático. El cloro exhibe efectos inductivos y de resonancia grandes pero actúan en sentidos opuestos y se anulan. El cloro es muy electronegativo por lo que su efecto atractor consiste en retirar electrones del anillo aromático, sin embargo, el cloro tiene uno de sus pares de electrones sin compartir en un orbital p paralelo a los orbitales p del anillo aromático y esos electrones pueden ser cedidos al anillo. El cloro no es buen dador de electrones por resonancia debido en parte a su electronegatividad elevada y en parte al mal recubrimiento de los orbitales $2p$ (C) – $3p$ (Cl), así el efecto inductivo del cloro supera al efecto de resonancia. El efecto de resonancia siempre tiene mayor influencia en el desplazamiento de electrones, en este caso, generando mayor polaridad en los polímeros estudiados. Además de lo anteriormente mencionado la rigidez de la molécula del P-AzoNO₂ puede deberse también a lo voluminoso del grupo, siendo necesaria mayor temperatura para alcanzar la T_g de este polímero.

Finalmente la diferencia de constantes dieléctricas entre ambos polímeros indica que el grupo aceptor en la molécula del polímero es determinante para la obtención de una mayor constante dieléctrica y el grupo nitro es mejor para la evaluación de la

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

propiedad de conducción, sin embargo el compuesto más fácilmente sintetizado fue el compuesto aceptor cloro gracias a su mayor solubilidad en disolventes orgánicos.

Debido a lo anteriormente mencionado, desde el punto de vista de materiales compuestos, ambos polímeros sintetizados pueden ser estudiados por su capacidad de generar compuestos poliméricos conductores.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

- Se logró llevar a cabo la síntesis de dos compuestos de tipo Azobenceno con dos distintos grupos electroaceptores (Nitro y Cloro), sus respectivos monómeros, así como sus polímeros; uno de los cuales no ha sido reportado previamente en la literatura (P-AzoCl).
- Se caracterizaron los compuestos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas de FT-IR, RMN ^1H y ^{13}C , UV-Vis, así como por las técnicas térmicas DSC y TGA; lo que permitió dar certeza de la obtención de los productos deseados con un grado de pureza aceptable y las propiedades deseadas.
- Mediante las técnicas térmicas DSC y TGA se obtuvo la temperatura de transición vítrea para cada uno de los polímeros, siendo de 85°C para el P-AzoNO₂ y de 65°C para el P-AzoCl; lo que permitió establecer las condiciones de procesamiento de los mismos, así como las temperaturas requeridas para la medición de las constantes dieléctricas.
- Se procesaron los polímeros a pastillas mediante una prensa de termomoldeo y se midió su constante dieléctrica. Para el P-AzoNO₂ la medición de la constante dieléctrica a temperatura ambiente fue de 3.26 y para el P-AzoCl de 2.9 en las mismas condiciones; el P-AzoNO₂ presenta una constante mayor a 3.0 como era de esperarse, mientras que la del P-AzoCl fue menor pero bastante cercana a lo propuesto en la hipótesis de trabajo.

CONCLUSIONES

- Se verificó que la constante dieléctrica fue mayor para el polímero que contiene al grupo nitro en todos los casos, debido al mayor poder electroceptor del grupo y su conjugación con la estructura.
- Las constantes dieléctricas de los polímeros aumentaron de manera lineal con respecto al aumento de temperatura y parecen aumentar de manera exponencial al acercarse a la Tg de los polímeros para ambos casos. No obstante, la diferencia en los valores de las correspondientes constantes dieléctricas indicó que el grupo aceptor como parte del polímero contribuye en gran medida a la polaridad de las macromoléculas estudiadas.
- El polímero que contiene al grupo nitro, resultó más polar, sin embargo, el polímero más fácilmente sintetizado fue el que contiene al grupo electroceptor cloro gracias a su mayor solubilidad en disolventes orgánicos. Desde el punto de vista de materiales compuestos, ambos polímeros sintetizados pueden ser candidatos para ser evaluados en la formación de compuestos conductores con negro de carbono.
- La contribución del presente trabajo es la medida de la polaridad de dos polidiacetilenos con compuestos Azobenceno, que han sido estudiados exhaustivamente para su uso en propiedades de óptica no lineal (ONL), pero cuyo estudio de constante dieléctrica es relativamente reciente.
- Los resultados de la medición de la constante dieléctrica de los polidiacetilenos sintetizados en el presente trabajo, abren paso a la síntesis de compuestos poliméricos conductores con futuras aplicaciones en campos como la electroquímica, bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electroanálisis así como para la preparación de dispositivos electrónicos y sensores.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gustavo López Téllez. *Modificación del aceite de linaza para la obtención de polímeros procesables*. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, UAEM, **2008**.
- [2] Mariana Castro Martínez. *Efecto de la polaridad de la matriz polimérica en las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos*. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, UAEM, **2008**.
- [3] Willard, H., Merrit, L., Dean, A. Settle, A. *Métodos Instrumentales de Análisis*. Grupo Editorial Iberoamericano. 7ª Edición. México D.F., **1991**.
- [4] Nakanishi K. *Infrared Absorbtion Spectroscopy*. Holden-Day, Inc. 1st Edition. **1977**, USA. pp 1-4.
- [5] Wade, L.G. *Química Orgánica*. 5ta Edición. Editorial Pearson. España, **2008**.
- [6] Hernández López Susana. *Síntesis y caracterización de compuestos orgánicos y polímeros, para aplicación fotónica*. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas. Facultad de Química. UNAM, **2003**.
- [7] Hernández López Susana. *Síntesis y caracterización de Poli (amidas-co-uretano) Diacetilenos*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UAEM, **1995**.
- [8] Sandra Luz Castañon Alonso. *Síntesis, caracterización y propiedades de polímeros hexa-2,4-diinilen-1,6-dioxi-benzoatos. Dibenzoato y Dicinamato, que contienen 4-Nitro-4'-Aminotolanos y 4-(Amino)-4'-Nitrodifenilbutadiinos en las*

BIBLIOGRAFÍA

- cadena lateral*. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, **2011**.
- [9] Kumar, S.G. *Azo Funtional Polymers. Functional Group Approach in Macromolecular Design*. Technomic, Publishing Co, Inc. India. **1992**
- [10] W. H. Kim, B. Bihari, R. Moody, N. B. Kodali, J. Kumar y S. K. Tripathy. *Self-Assembled Spin-Coated and Bulk Films of a Novel Poly(Diacetylene) as Second-Order Nonlinear Optical Polymers*. *Macromolecules* **1995**, 28, 642-647
- [11] García, T., Rivera, E., Salazar, R y Dircio, J. *Los Azopolímeros: Materiales inteligentes con respuesta a la luz*. *Bol. Soc. Quim. Méx.* **2008**, 2(1), 24-34.
- [12] Hay, A. S. *Oxidative Copuling of Acetylenes*. General Electric Company Research Laboratory, Schenectady, N. Y. **1962**.
- [13] Ogawa, T., Posada, I., Fomine S. *Synthesis and characterization of novel high molecular weight diacetylene-containing poly (ester-co-urethanes)*. *Macromolecules*. **1995**, Chem. Phys. 196, 3723-3732.
- [14] Paley, M.S., Frazier, O.D, Abdeldeyem, H., Armstrong, S., and McManus, S.P. *Photodeposition of Amorphous Polydiacetylene Films from Monomer Solutions onto Transparent Substrates*. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**. 117, 4775-4780
- [15] Kim, W. H., Kodali, N. D., Kumar, J. y Tripaty, K. A. *Novel Soluble Poly (diacetylene) Containing an Aromatic Substituent*. *Macromolecules* **1994**, 27, 1819-1824.

BIBLIOGRAFÍA

- [16] Patai, S. *The chemistry of the carbon-carbon triple bond, parts 1 and 2*. Ed. Wiley. 1st Edition. **1978**. pp 554-569.
- [17] Young, R. J. y Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*. CRC Press. Third Edition. **2011**. pp 193-195.
- [18] Kenneth, D., Karlin and Shindou Itho. *Copper-Oxygen Chemistry*. Volume 4. Chapter 11. Ed. Wiley. **2011**.
- [19] Kitayama, T., Hatada, K. *NMR Spectroscopy of Polymers*. Ed. Springer. 2004. Germany. pp 1-8
- [20] Fomine, S. Fomina, L., Vazquez, B., Tkatchouk, E. *The Glaser Reaction Mechanism. A DFT study*. Tetrahedron **58**, **2002**, 6741-6747.
- [21] Choi Hoon Dong. Effect of Temperature on Photoinduced Reorientation of Azobenzene Chromophore in the Side Chain Copolymers. Bull Korean. Chem. Soc. **1999**, Vol. 20, No, 9.
- [22] Williams, G. *Dielectrics Newsletter, Scientific Newsletter for dielectric spectroscopy*. **1994**. Germany.
- [23] Boese D. y Kremer Friedrich. Molecular Dynamics in Bulk cis-Polyisoprene As studied by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules* **1990**, 23, 829-835.
- [24] Yadav, V. S., Sahu, D., Singh, Y., y Dhubkarya, D. C. *The effect of Frequency and Temperature on Dielectric Properties of Pure Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) Thin Films*. IMECS **2010**. Vol III. 17-19. Hong Kong.

BIBLIOGRAFÍA

- [25] Hernández, S., Ogawa, T., Watanabe, T., y Miyata S. *Novel Diacetylene- and Chromophore-Containing Polymers and their Second Order Nonlinear Optical Properties*. Mol. Cryst. Liq. **2002** Vol. 374. Pp 503-512.
- [26] Iftime, G., Natansohn, A y Rochon, P. *Synthesis and Characterización of Two Chiral Azobenzene-Containing Copolymers*. Macromolecules **2002**, 35, 365-369.
- [27] Masahiro, I., Tanaka, H. *Photoresponsive Polymers. Reversible Solubility Change of Polystyrene Having Azobenzene Pendant Groups*. Macromolecules **1983**, 16, 210-214.
- [28] Gaonkar, R.S y Kumar, Sudesh. *Photochromism of Azobenzene- Containing Polymers*. Macromolecules **1990**, 23, 5146-5148
- [29] Halabieh, R., Mermut, Ozzy y Barret, C. *Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores*. Pure. Appl. Chem., **2004** Vol 76, 1445-1465.
- [30] Lim, S., Li, Na-Jun., Lu Jian-Mei., Ling, Q., Zhu, C., Kang, En-Tang y Neoh K. *Conductivity Switching and Electronic Memory Effect in Polymers with Pendant Azobenzene Chromophores*. Applied Materials & interfaces. **2009**, Vol. 1. No. 1 60-71.
- [31] Yeshoda, S., Sadashiva Pillai, C. y Tsutsumi, N. *Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review base on azobenzene systems*. Prog. Polym Sci. 29 (2004) 45-47.

BIBLIOGRAFÍA

- [32] Kumar, S. G., Neckers D. C., *Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers*. Chem. Rev. ACS. **1989**, 89, 1915-1925.
- [33] Harun, M. H., Saion, E., Kassim, A., Yaha, N. and Mahmud, E., *Conjugated Conducting Polymers: A brief Overview. Review*. JASA. **2007**, 63-68.
- [34] Kumar, D. y Sharma, R. C. *Advances in Conductive Polymers*. Review Article. Eur. Polym. J. **1998**. Vol. 34. No. 8. pp 1053-1060.
- [35] Feast, W. J., Tsibouklis, J., Pouwer, K. L., Groenendaal, L. and Meijer, E. W. *Synthesis, Processing and Material Properties of Conjugated Polymers*. *Polymer*. **1992**. Vol. 37. No. 22.
- [36] Vera, N. Ricardo. **1994**. *Síntesis y caracterización de Diacetilenos de alto peso molecular que contienen Poliésteres*. Tesis de Licenciatura. Instituto de Materiales. UNAM, Mex. D.F.
- [37] Sotelo, Lerma Mérida. **1993**. *Síntesis y caracterización de Poliésteres Diacetilénicos*. Tesis de Maestría en Ciencias. Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F.
- [38] Ram Arie. *Fundamentals of Polymer Engineering*. **1997**. Plenum Press. 1st Edition. U.S.A pp 91-92.
- [39] ASM International. *Characterization and Failure Analysis of Plastics*. **2003**. 1st Edition. USA. pp 41-46.

BIBLIOGRAFÍA

- [40] Blythe, T. y Bloor, D. *Electrical Properties of Polymers*. **2005**. Cambridge University Press. 2nd Edition. pp 27-49.
- [41] Hideki, S. y Ikeda, S. *Infrared Spectra of Poly (acetylene)*. *Polymer Journal*, **1971**. Vol 2, No. 2, pp 231-244.
- [42] Van Krevelen, D.W and Nijenhuis, K. *Properties of Polymers*. **2009**. Elsevier. 4th Edition. pp 333-347.
- [43] Allinger, N.L. *Química Orgánica*. **1984**. Editorial Reverté. 2^a Edición. pp 504-506.
- [44] Balawis C. A. *Advanced Engineering Electromagnetics*. 1a Edición. **1989**. John Wiley & Sons. Arizona States University. pp 44-51