

# PREPARACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS CON FOTORESPUESTA BASADOS EN AZOBENCENO

---

Trabajo Fin de Máster: Máster en Química  
Molecular y Catálisis Homogénea

Grupo Cristales Líquidos y Polímeros  
Dpto. Química Orgánica

Universidad de Zaragoza

Curso 2014/2015

José Alejandro Roche Areta

Directores

Dra. Milagros Piñol Lacambra

Dr. Luis Oriol Langa



**Universidad**  
Zaragoza



**CSIC**

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



## Resumen

El azobenceno es una de las unidades más utilizadas en la preparación de polímeros que responden a la luz debido a su isomerización reversible *trans-cis-trans* si es irradiado con luz de longitud de onda adecuada. En las últimas décadas se han estudiado gran variedad de homopolímeros y copolímeros que contienen unidades azobenceno en su cadena lateral preferentemente unida mediante unión covalente a la cadena polimérica. Esta unión tiene la ventaja de que evita macrosegregación, lo que permite alcanzar unas propiedades mejores, más homogéneas y estables, aunque su preparación es más laboriosa.

La unión covalente de la unidad azobenceno a la cadena polimérica puede darse de dos formas: polimerización de un monómero que ya contiene la unidad azobenceno, o mediante post-funcionalización de un polímero precursor, permitiendo la segunda alcanzar mayores grados de polimerización, si bien las desventaja es una posible funcionalización incompleta del polímero. La química *click* nos ofrece una serie de reacciones con elevados rendimientos que dan acceso a polímeros modificados con una funcionalización prácticamente completa, siendo la cicloadición de Huisgen catalizada por Cu(I) entre alquinos y azidas la más utilizada en este campo.

En este trabajo se describe la síntesis de una serie de azidas derivadas de bis-MPA que contienen en su estructura la unidades 4-ciano-4'-oxiazobenceno o la unidad promesógena 4-ciano-4'-oxitolano, para posteriormente funcionalizar un polímero precursor con grupos alquino en su cadena lateral: poli(metacrilato de propargilo) ,PPMA. Se obtiene así una serie de azopolímeros de estructura controlada y grado de polimerización elevado.

Las azidas y polímeros sintetizados han sido caracterizados estructuralmente mediante espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y FTIR y cromatografía SEC. Por otra parte, también se ha llevado acabo el estudio de sus propiedades térmicas mediante termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica de luz polarizada (MOP). Las propiedades ópticas mediante UV-Vis, tanto en disolución como en película. Por último, se comprobó la respuesta a luz de los polímeros, así como la reversibilidad térmica de la fotoisomerización en tiempos inferiores a 24 h.



## Abstract

Azobenzene moiety is one of the most used units in the preparation of light-responsive polymers due to its reversible *trans-cis-trans* isomerization when irradiated with suitable wavelength light. Over the last decades, a large variety of homopolymers and copolymers containing azobenzene moieties as a side-chain unit has been synthetized, linked preferably by covalent bonding. The advantage of this linking is that avoids macrosegregation, providing more homogeneous and stable properties, although, its preparation is more laborious.

Polymers having covalently linked side azobenzene groups can be approached by two strategies: by polymerization of a monomer containing the azobenzene unit, or by post-functionalization of a pre-formed polymer, which allows obtaining polymers with a larger polymerization degree although the main disadvantage can be the partial functionalization of the polymer. Click chemistry provides a series of high yield reactions useful for preparing post-functionalized polymers with almost total functionalization, being the Cu(I)-catalyzed Huisgen cycloaddition between azides and alkynes the most used reaction in this field.

In this work it is described the synthesis of a series of azides derived from bis-MPA containing 4-cyano-4'-oxyazobenzene and/or 4-cyano-4'-oxytolane promesogen units in their structure for the subsequent functionalization of a pre-formed polymer containing side-chain alkyne groups: poly(propargyl methacrylate) or PPMA. Thus a series of azopolymers with controlled structure and large polymerization degrees is obtained.

All azides and polymers have been structurally characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and FTIR spectroscopy and by SEC chromatography. On the other hand, thermal properties were evaluated by thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM). Optical properties were also investigated by UV-Vis spectroscopy, both in solution and in thin films. Finally, we checked that the synthetized polymers were responsive to light and that this process was thermally reversible in less than 24 h.



## Abreviaturas

Abs – Absorbancia

bis-MPA – Ácido 2,2-bis(hidroximetil)-propiónico

CuAAC – *Copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition* – Cicloadición azida-alquino catalizada por cobre(I)

DCC – Diciclohexilcarbodiimida

DIAD – Azadicarboxilato de diisopropilo

DMF – Dimetilformamida

DPTS – *p*-toluensulfonato de 4-(dimetilamino)piridinio

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetría diferencial de barrido

EDC – 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* – Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

MOP – Microscopía óptica con luz polarizada

PMDETA - *N,N,N',N',N''*-pentametildietylentriamina

PPMA – Poli(metacrilato de propargilo)

PPTS – *p*-toluensulfonato de piridinio

SEC – *Size-exclusion chromatography* – Cromatografía de exclusión por tamaño

TGA – *Thermogravimetric analysis* – Análisis termogravimétrico

THF – Tetrahidrofurano

THP – Tetrahidropirano

T<sub>g</sub> – Temperatura de transición vítrea

T<sub>i</sub> – Temperatura de aclaramiento o isotropización (paso de mesofase a líquido isótropo)

UV-Vis – Ultravioleta-Visible



## Índice

<b>1- Introducción .....</b>	1
1.1 – Polímeros .....	1
1.2 – Materiales fotoactivos.....	3
1.3 – Aplicación de derivados de azobenceno como materiales .....	3
1.4 – Unidades promesógenas.....	5
<b>2 – Objetivos y planteamiento.....</b>	7
2.1 – Antecedentes y objetivos generales .....	7
2.2 – Planteamiento y nomenclatura.....	9
<b>3- Resultados y discusión.....</b>	11
3.1 – Síntesis de las azidas .....	11
3.2 – Funcionalización de los polímeros con grupos alquino mediante CuAAC .....	14
3.3 – Estudio de las propiedades térmicas de azidas y polímeros.....	17
3.4 - Estudio de las propiedades ópticas de azidas y polímeros.....	20
<b>4- Conclusiones.....</b>	25
<b>Bibliografía .....</b>	26



## 1- Introducción

### 1.1 – Polímeros

Los polímeros de origen natural han sido empleados por el ser humano como materiales desde la Antigüedad. Sin embargo, el descubrimiento de la estructura química de estas macromoléculas y la posibilidad de su preparación sintética es más reciente y se remonta a la década de los años veinte del siglo pasado. Desde entonces, los polímeros sintéticos de mayor interés han sido los *commodities*, es decir aquellos producidos a escala industrial en grandes cantidades y a bajo precio como el polietileno o el poliestireno. En las últimas décadas ha crecido el interés por nuevos polímeros con una estructura definida y controlada que determina las propiedades para diferentes aplicaciones ópticas, electrónicas o biomédicas, entre otras. Para ello, es necesario incorporar en los polímeros unidades funcionales que aporten dichas propiedades. A este tipo de polímeros con propiedades definidas para aplicaciones avanzadas también se les denomina polímeros funcionales, y suelen distinguirse de aquellos cuya aplicación principal suele estar basada en las propiedades mecánicas y, en general, en la economía de costes con respecto a otros materiales.

La incorporación de dichas unidades funcionales a la estructura de un polímero puede darse, en principio, de dos formas: como parte de la cadena polimérica (polímeros de cadena principal), o como sustituyentes laterales de la cadena polimérica (polímeros de cadena lateral) (véase figura 1.1).

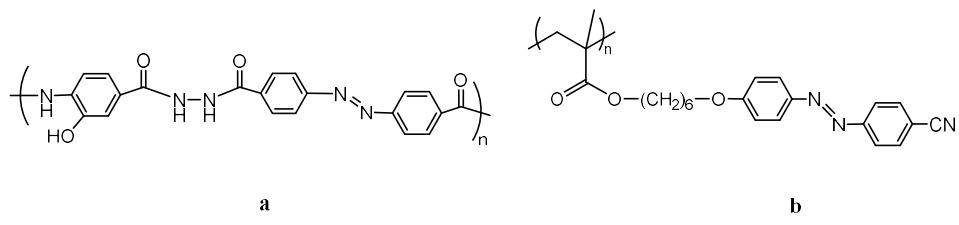


Figura 1.1: Polímeros que contienen la unidad funcional azobenceno en su cadena principal (a)<sup>1</sup> o lateral (b)<sup>2</sup>

Los polímeros funcionales más habituales son los de cadena lateral, ya que la unión de las unidades funcionales a la cadena polimérica mediante un espaciador flexible permite separar los movimientos de la cadena polimérica de los de las unidades funcionales. Este hecho facilita, por ejemplo, los movimientos de dichas unidades y su orientación. Además, con respecto a polímeros convencionales en los que se dispersan físicamente las unidades funcionales como aditivos, tienen la ventaja de que evita la macrosegregación, garantizando

unas propiedades mejores (admiten mayor contenido de unidades funcionales), más homogéneas y estables. Sin embargo, como desventaja su preparación es más laboriosa.

La síntesis de polímeros funcionalizados covalentemente puede llevarse a cabo mediante dos estrategias: por polimerización o copolimerización de monómeros que contiene la unidad funcional de interés, o mediante modificación química o post-funcionalización de polímeros previamente sintetizados.

Las principales ventajas que ofrece la post-funcionalización de polímeros es que, primero, se evita la síntesis (con frecuencia costosa) y purificación de monómeros funcionales, así como la polimerización de los mismos a veces compleja de optimizar o que suele llevar a polímeros de un grado de polimerización no muy alto ya que los métodos tradicionales de polimerización están bien desarrollados para monómeros sencillos con pocos grupos funcionales. Por otra parte, desde un mismo polímero precursor puede accederse a toda una familia de polímeros funcionales. Sin embargo, para obtener polímeros reproducibles por post-funcionalización se requiere reacciones con ciertos requisitos que aseguren que todos los grupos funcionales (o al menos un elevado porcentaje de ellos) de la cadena polimérica reaccionen. En este sentido la ‘química *click*’ agrupa a una serie de reacciones sencillas, con rendimientos y selectividades elevadas, y condiciones de reacción compatibles con la mayoría de grupos funcionales que permiten funcionalizar con relativa facilidad precursores poliméricos.<sup>3</sup> De entre todas las reacciones de la ‘química *click*’, la más conocida es la cicloadición [1,3] dipolar entre azidas y alquinos, o cicloadición de Huisgen, catalizada por Cu(I), también conocida por las siglas CuAAC de la terminología en inglés.<sup>4</sup> El ciclo catalítico de esta reacción se muestra en la Figura 1.2.

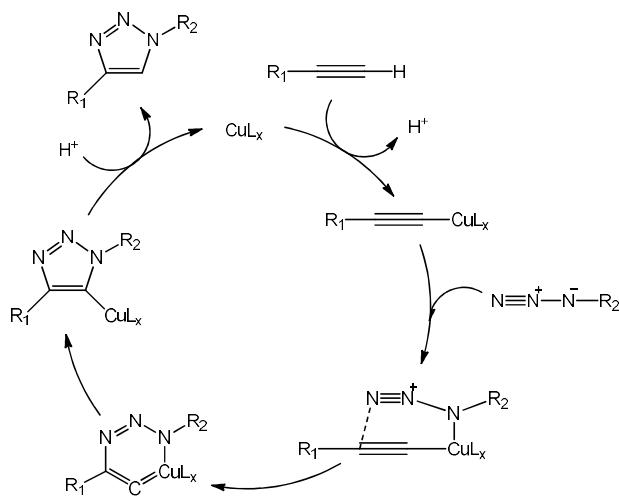


Figura 1.2: Ciclo catalítico de la reacción CuAAC<sup>3</sup>

## 1.2 – Materiales fotoactivos

Dentro de la química orgánica de materiales, en particular materiales poliméricos, un área de investigación de interés es la síntesis de materiales capaces de responder a estímulos externos, ya sean físicos o químicos, y preferentemente de forma reversible. La aplicación de dicho estímulo induce un cambio en la estructura molecular de la unidad funcional, lo que implica uno o varios cambios en las propiedades del material. Existen diversos estímulos de interés como la temperatura o el pH. Sin embargo, el uso de luz es particularmente interesante, ya que puede actuar de forma controlada espacial y temporalmente, a la vez que se puede controlar fácilmente la longitud de onda, la intensidad y la polarización de la radiación.<sup>5</sup>

Para que un material sea sensible a la luz, es necesario que en su estructura contenga unidades fotoactivas que induzcan un cambio estructural en el material cuando son irradiadas. Dentro de las unidades fotoactivas, son de interés las unidades fotocrómicas que bajo la radiación electromagnética experimentan una transformación reversible entre dos isómeros con distinto espectro de absorción.<sup>6</sup> El cambio espectral no es la única variación que habitualmente se observa, ya que también se pueden producir modificaciones en otras propiedades como el momento dipolar, la geometría molecular, el índice de refracción, la constante dieléctrica, la conductividad eléctrica o la solubilidad.<sup>7</sup>

Hay gran variedad de unidades fotocrómicas descritas: espiropiranos y espiroxazinas, diariletenos, azobencenos o alguna clase de quinonas. De todos ellos, los más estudiados son los azobencenos, debido a su elevada estabilidad química, térmica y fotoquímica. Además de isomerizar por acción de la luz, también lo hacen por estimulación eléctrica o tensión mecánica.

## 1.3 – Aplicación de derivados de azobenceno como materiales

El azobenceno es una molécula formada por un grupo azo ( $-N=N-$ ) al que se han unido dos anillos de benceno. El isómero termodinámicamente más estable es el *E*, concretamente 49 kJ mol<sup>-1</sup> más estable que el *Z* al que isomeriza vía fotoquímica. Además la energía de activación para la isomerización *Z-E* es de 95 kJ mol<sup>-1</sup> en disolución o 105 kJ mol<sup>-1</sup> en fase condensada, y la isomerización es reversible tanto por luz como térmicamente.<sup>8</sup>

Durante la isomerización *E*-*Z* se producen cambios en la geometría de la molécula, pasando de una geometría lineal y estructura plana en el isómero *E* a una geometría angular, no plana en el isómero *Z*, lo que provoca cambios en el momento dipolar, tamaño molecular y espectro de absorción. El (*E*)-azobenceno tiene un momento dipolar nulo mientras que el *Z* tiene un momento dipolar de aproximadamente 3 D. Además, la distancia entre los átomos más alejados de los anillos de benceno pasa de ser 9 Å en el caso del isómero *E*, a solo 5,5 Å en el caso del *Z* (véase Figura 1.3).

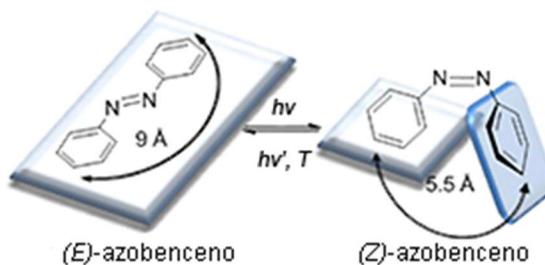


Figura 1.3: (*E*) y (*Z*)-azobenceno.<sup>9</sup>

En el espectro de absorción del (*E*)-azobenceno se observan dos bandas importantes, una en la zona del UV cercano y otra en la zona visible del espectro. La primera es la más intensa ( $\epsilon \approx 22000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mientras que la segunda corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , con un coeficiente de absorción molar mucho menor ( $\epsilon \approx 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), que no está permitida por las reglas de simetría. En el espectro de absorción del (*Z*)-azobenceno se observan estas mismas bandas. La banda correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  es menos intensa ( $\epsilon \approx 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y está desplazada a longitudes de onda más cortas, mientras que la banda  $n \rightarrow \pi^*$  ahora está permitida, por lo que es más intensa que la del isómero *E* ( $\epsilon \approx 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>10</sup>

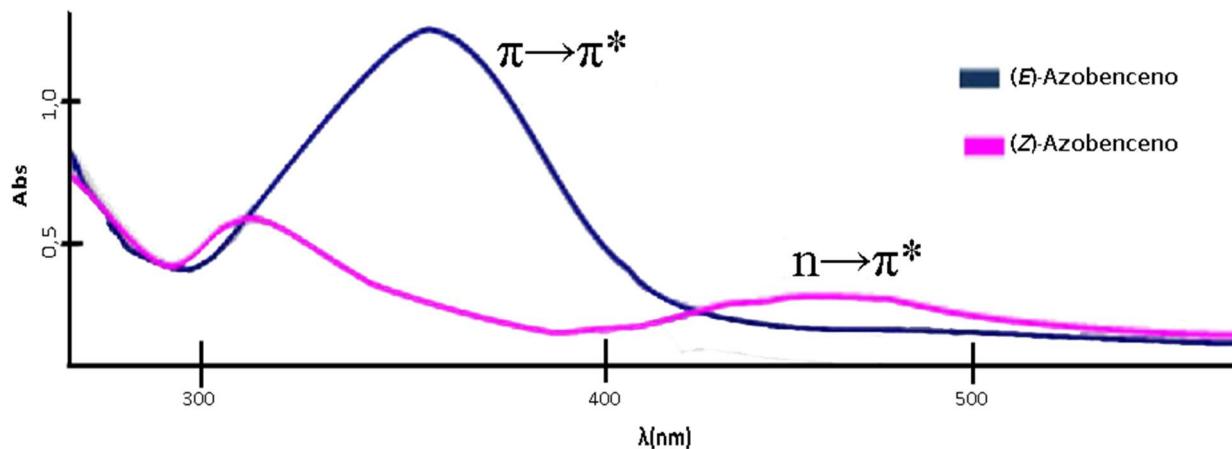


Figura 1.4: Espectro de absorción UV-Vis de (*E*)-azobenceno y (*Z*)-azobenceno.<sup>9</sup>

Puesto que tanto la isomerización *E-Z* como la *Z-E* pueden realizarse con luz, si se selecciona una longitud de onda en la que absorban ambos isómeros se producirán ciclos sucesivos de isomerización, hasta alcanzar un estado estacionario. Si se irradia con luz linealmente polarizada, la probabilidad de isomerización es proporcional al ángulo entre el vector polarización de la luz y el vector momento de transición de la molécula, que en este caso es paralelo al eje molecular. Por ello, en el estado fotoestacionario, las moléculas se disponen preferentemente de forma perpendicular al vector polarización de la luz, ya que la probabilidad de isomerización en ese plano es cero. Este fenómeno que se conoce como efecto Weigert está en el origen de la generación de orientación y anisotropía en la zona irradiada, y se utiliza por ejemplo para grabar información.<sup>11</sup> Si las unidades azobenceno son incorporadas en cadenas poliméricas, los polímeros derivados, a los que se denominan azopolímeros, pueden emplearse como materiales en diversas aplicaciones ópticas.

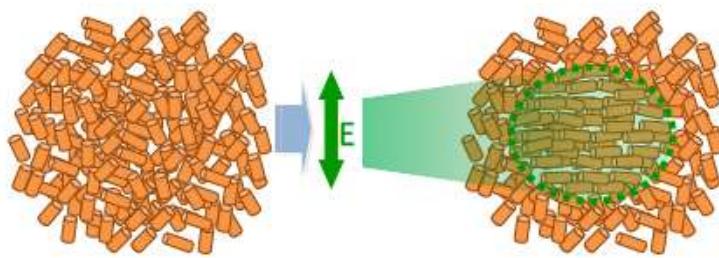


Fig 1.5: Representación esquemática del efecto Weigert

#### 1.4 – Unidades promesógenas

Las unidades promesógenas son aquellas que favorecen el comportamiento cristal líquido. Este tipo de unidades se caracterizan por su anisotropía de forma, siendo la más común la que se asemeja a una varilla, es decir que tiene una elevada relación de aspecto longitud/diámetro. Los azobencenos 4,4'-disustituidos tienen esta forma de varilla y por tanto tendencia a formar cristales líquidos, lo que facilita la orientación molecular producida por el efecto Weigert, debido a las interacciones cooperativas que se producen en fase cristal líquido. Al inducir una orientación molecular preferente en el material se induce un cambio en la birrefringencia del mismo. Esta es la causa de que los polímeros cristal líquido que contienen unidades azobenceno en su estructura tengan el almacenamiento óptico de información como una de las principales aplicaciones. Esta no es la única ya que también inducen fenómenos de transporte de materia para generar redes de relieve superficial o tienen aplicación como actuadores fotomecánicos o en otro tipo de aplicaciones ópticas.<sup>12</sup>

No obstante debe precisarse que en los polímeros cristal líquido, como consecuencia de los dominios cristal líquido, pueden producirse fenómenos de dispersión de luz que no son favorables en determinadas aplicaciones. Esto se evita utilizando materiales amorfos, si bien con ellos se pierde parte de la cooperatividad molecular antes mencionada (se traduce en una menor orientación).

Como se ha comentado, la razón por la que los azopolímeros son buenos materiales para aplicaciones ópticas es que su rápida fotoisomerización con la longitud de onda adecuada produce grandes cambios en la birrefringencia del material ( $\Delta n$ ).<sup>13</sup> En el caso de azopolímeros cristal líquido, el cambio en  $\Delta n$  puede darse por dos mecanismos: el ya mencionado alineamiento de las unidades azobenceno por irradiación con luz polarizada (desorden – orden), pero también en el caso de alineamiento previo de las unidades azobenceno por una transición de fase fotoquímica (orden – desorden), estando esta última muy favorecida en los azobencenos 4,4'-disustituidos.<sup>14</sup> Es decir, si partimos de un polímero en fase cristal líquido, la isomerización puede provocar el cambio de fase de cristal líquido a líquido isótropo.

---

## 2 – Objetivos y planteamiento

### 2.1 – Antecedentes y objetivos generales

En el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros de la Universidad de Zaragoza se han sintetizado y caracterizado diversas series de polimetacrilatos que contienen como grupo lateral una unidad de azobenceno como el polimetacrilato mostrado en la Figura 1.1 (b). Este polímero ha sido extensamente estudiado en la Universidad de Zaragoza, y con él se han preparado películas en las que se ha conseguido inducir birrefringencia tanto lineal como circular irradiando con luz lineal o circular, respectivamente, y empleadas como medios de almacenamiento óptico de información o como sistemas de fotoinducción de quiralidad.<sup>2</sup> Sin embargo, los monómeros de metacrilato con estas unidades no siempre son fáciles de polimerizar de forma reproducible, ya que el grupo azo actúa como inhibidor o retardante en las reacciones de polimerización radicalarias.<sup>15</sup> Por dicho motivo se desarrolló una serie de homopolímeros derivados de poli(metacrilato de propargilo) (PPMA) que se modifican con unidades funcionales mediante CuAAC, reacción selectiva con conversiones quasi cuantitativas.<sup>16</sup> De esta forma se consiguen alcanzar grados de polimerización (los del polímero de partida) que no son fácilmente accesibles por polimerización directa de metacrilatos de azobenceno.

La comparación de los polímeros obtenidos por post-funcionalización mediante CuAAC con los polimetacrilatos análogos obtenidos por polimerización directa ha demostrado que la presencia del anillo 1,2,3-triazol en los primeros incrementa la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero pero no modifica otras propiedades como la estabilidad térmica, las propiedades mesomorfas o las propiedades ópticas.<sup>16</sup>

Para aumentar el número de unidades funcionales por unidad de monómero también se prepararon una serie de homopolímeros donde se utilizaron derivados del ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (bis-MPA) que permiten incorporar dos unidades funcionales simultáneamente. En estos homopolímeros, se incorporaron el cromóforo 4-ciano-4'-oxiazobenceno y la unidad promesógena 4-ciano-4'-oxibifenilo, utilizando azidas homobifuncionales o heterobifuncionales. Los trabajos realizados permitieron determinar la influencia de la longitud de la cadena metilénica que unía las unidades funcionales al bis-MPA (véase figura 2.1), encontrándose que la disminución de la cadena aumentaba la  $T_g$  de los polímeros, lo que mejoraba la estabilidad de las propiedades ópticas fotoinducidas en el material.<sup>17</sup> Del mismo modo, se demostró que con la incorporación de unidades

heterobifuncionales también es posible modular las propiedades térmicas, observándose un descenso de la  $T_g$  y de la temperatura de transición de mesofase a líquido isótropo.

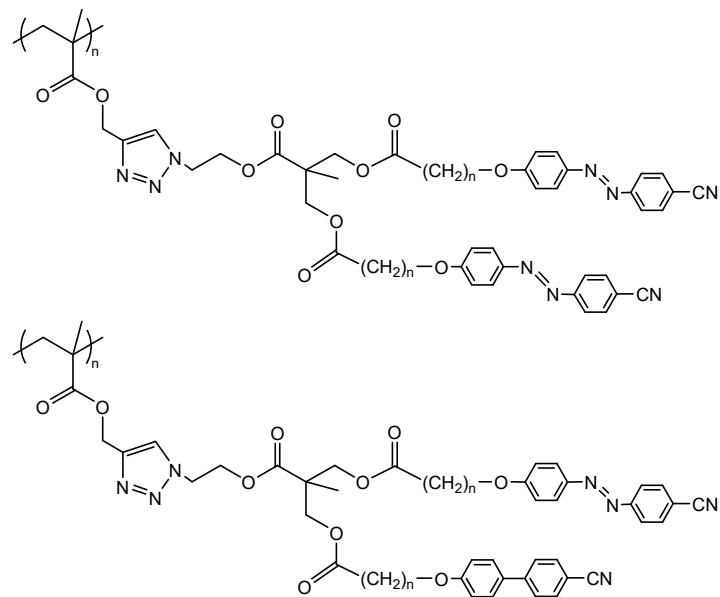


Figura 2.1: Estructura general de los homopolímeros con unidades homo y heterobifuncionales.

De especial interés es el homopolímero de la Figura 2.2, en el que se combinan la unidad azobenceno y cianobifenilo unidas por cadenas cortas, y un grupo carbamato, en vez del éster utilizado en los ejemplos anteriores, para incorporar la unidad cianobifenilo al bis-MPA. Estas variaciones estructurales condujeron a un polímero amorfo no cristal líquido que fue estudiado por investigadores de la Universidad de La Calabria y en el que se logró inducir valores iguales de birrefringencia lineal y circular, lo que es de gran interés para la aplicación óptica de estos materiales, y que no se había descrito previamente en este tipo de polímeros.<sup>18</sup>

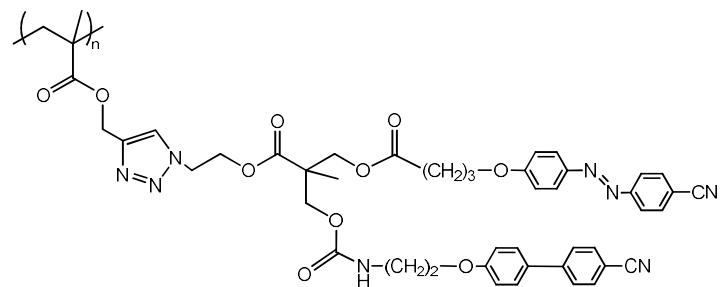


Figura 2.2: Polímero heterobifuncional con las unidades cianobifenilo y azobenceno

A la vista de estos resultados, el objetivo de este trabajo es evaluar la posibilidad de sustituir la unidad 4-cianobifenilo por la unidad 4-cianotolano ya que, de acuerdo a los resultados descritos en la bibliografía, permite inducir valores de  $\Delta n$  elevados.<sup>19</sup> Para ello se

propone sintetizar y caracterizar polímeros derivados de PPMA que contengan en la unidad repetitiva la unidad 4-ciano-4'-oxiazobenceno y la unidad promesógena 4-ciano-4'-oxitolano, separadas ambas por cadenas metilénicas de 3 carbonos.

## 2.2 – Planteamiento y nomenclatura

El esqueleto polimérico precursor utilizado es PPMA (grado de polimerización: n=97) en el que los grupos etinilo presentes en la cadena lateral son capaces de reaccionar con los grupos azida que contienen las unidades fotocrómicas mediante CuAAC para dar lugar a los polímeros fotoactivos (Figura 2.3).

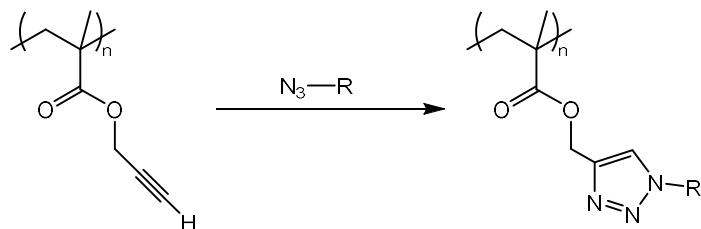


Figura 2.3: Esquema de la reacción CuAAC utilizada para funcionalizar polímeros

Se prepararán dos azidas bifuncionales derivadas del bis-MPA (Figura 2.4). El grupo carboxilo del bis-MPA se empleará para incorporar el grupo funcional azida a través de un espaciador de dos átomos de carbono y los dos grupos hidroxilo para incorporar dos unidades funcionales mediante enlace éster. Las azidas contienen dos unidades azobenceno (N<sub>3</sub>-AZO/AZO) o una unidad azobenceno y otra tolano (N<sub>3</sub>-AZO/TOL). Por otra parte, también se preparará una azida monofuncional con la unidad promesógena tolano (N<sub>3</sub>-TOL).

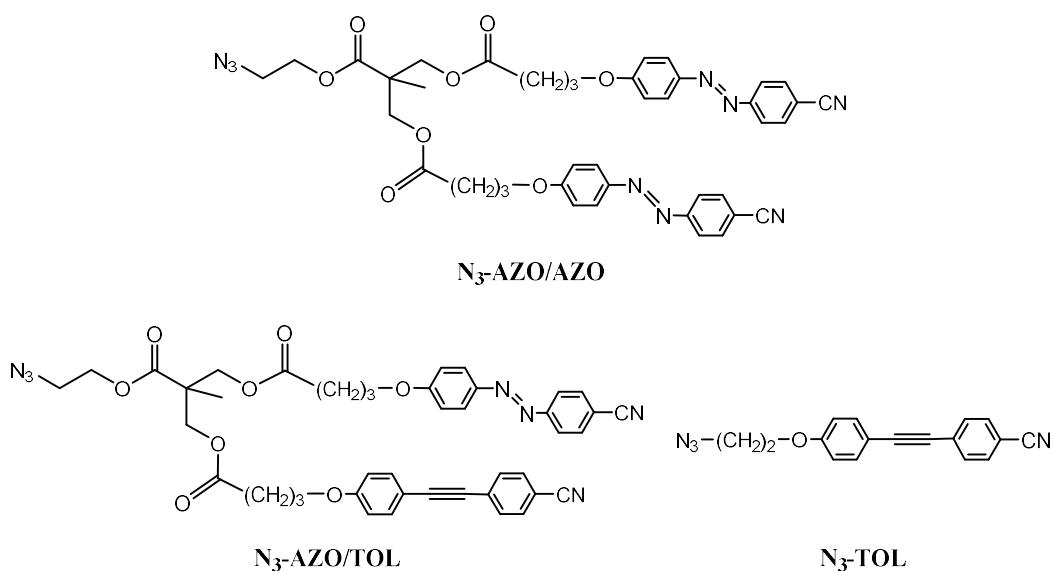


Figura 2.4: Estructura química y nomenclatura de las azidas preparadas

La estructura de los polímeros fotoactivos que se desea preparar se muestra en la Figura 2.5.

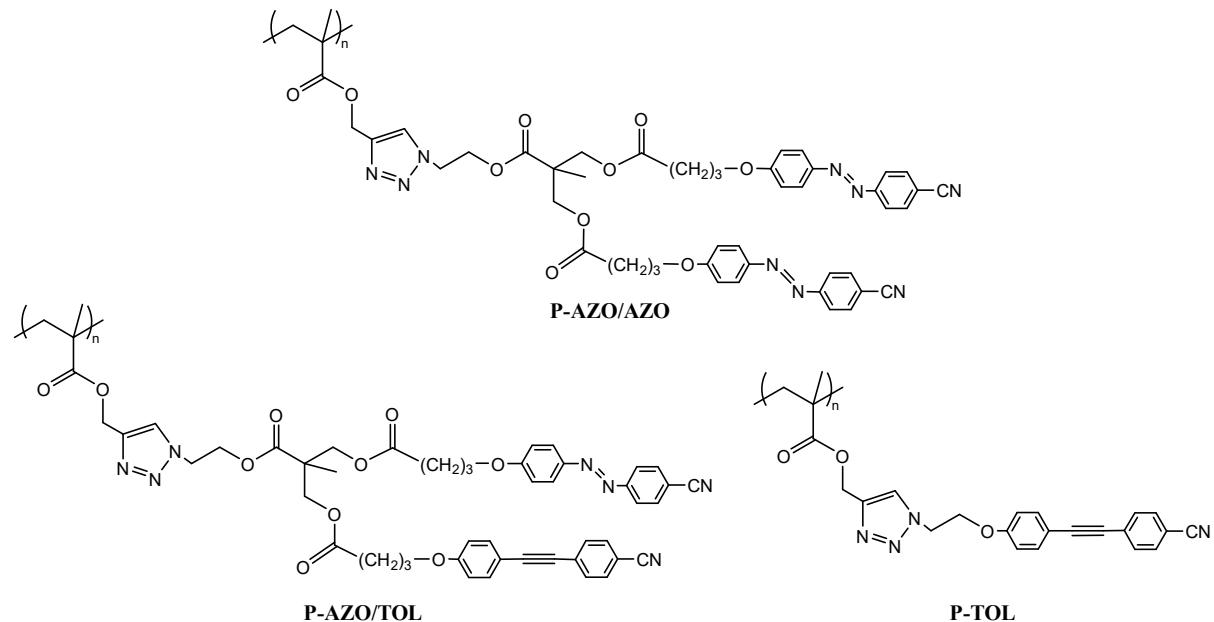


Figura 2.5: Estructura química y nomenclatura de los polímeros preparados

De acuerdo a este planteamiento, las tareas del plan de trabajo para alcanzar los objetivos son las siguientes:

1. Síntesis y caracterización de las azidas propuestas.
2. Preparación y caracterización de los polímeros fotoactivos mediante CuAAC a partir de PPMA y las azidas preparadas.
3. Estudio de las propiedades térmicas y ópticas de todos los materiales preparados.

### 3- Resultados y discusión

#### 3.1 – Síntesis de las azidas

Para la síntesis de las azidas **N<sub>3</sub>-AZO/AZO** y **N<sub>3</sub>-AZO/TOL** se parte de bis-MPA y 2-azidoetanol (Figura 3.1). En un primer paso se protegen los grupos hidroxilo del bis-MPA mediante la formación de un acetal cíclico, para posteriormente unir el fragmento con el grupo funcional azida mediante una reacción de esterificación. Finalmente, la desprotección de los grupos hidroxilo nos conduce al precursor, 2,2-bis(hidroximetil)propionato de 2-azidoetilo (**3**).

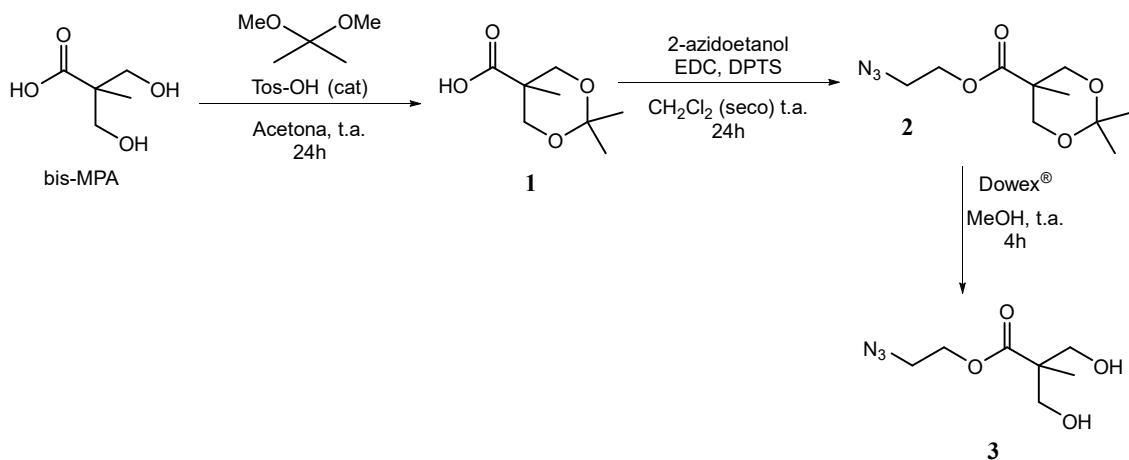


Figura 3.1: Ruta sintética de 2,2-bis(hidroximetil)propionato de 2-azidoetilo

Las azidas bifuncionales se preparan mediante esterificación de los grupos hidroxilo del bis-MPA con los correspondientes ácidos carboxílicos portadores de las unidades azobenceno y tolano, cuya síntesis se muestra en las figuras 3.2 y 3.3.

El compuesto 4-ciano-4'-hidroxiazobenceno (**4**) se preparó mediante acoplamiento diazoico de la sal derivada de 4-aminobenzonitrilo con fenol. Posteriormente, una reacción de Williamson con 3-bromopropionato de metilo, seguida de la hidrólisis del éster metílico, condujo al ácido carboxílico **6**.

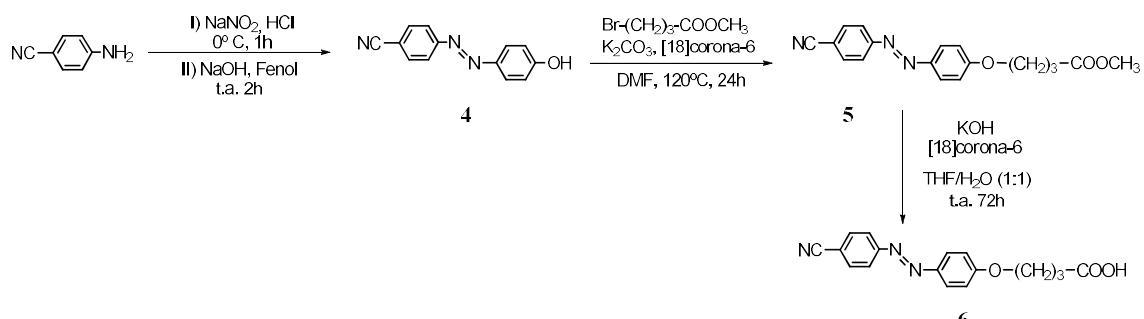


Figura 3.2: Síntesis del ácido carboxílico **6**

El compuesto 4-ciano-4'-hidroxitolano (**11**) se sintetizó en cuatro etapas (Figura 3.3). En la primera etapa se llevó a cabo un acoplamiento de Sonogashira entre 4-yodofenol protegido con un grupo tetrahidropiranilo (THP) (**7**) y trimetilsililacetileno. La desprotección del triple enlace del producto obtenido (**8**) condujo a un derivado acetilénico (**9**) que se hace reaccionar con 4-bromobenzonitrilo, de nuevo un acoplamiento de Sonogashira. Finalmente la desprotección del grupo hidroxilo llevó al compuesto **11**. Una vez sintetizada la unidad promesogéna (**11**) se preparó el ácido carboxílico correspondiente (**13**) de forma análoga a la descrita para el derivado azobenceno.

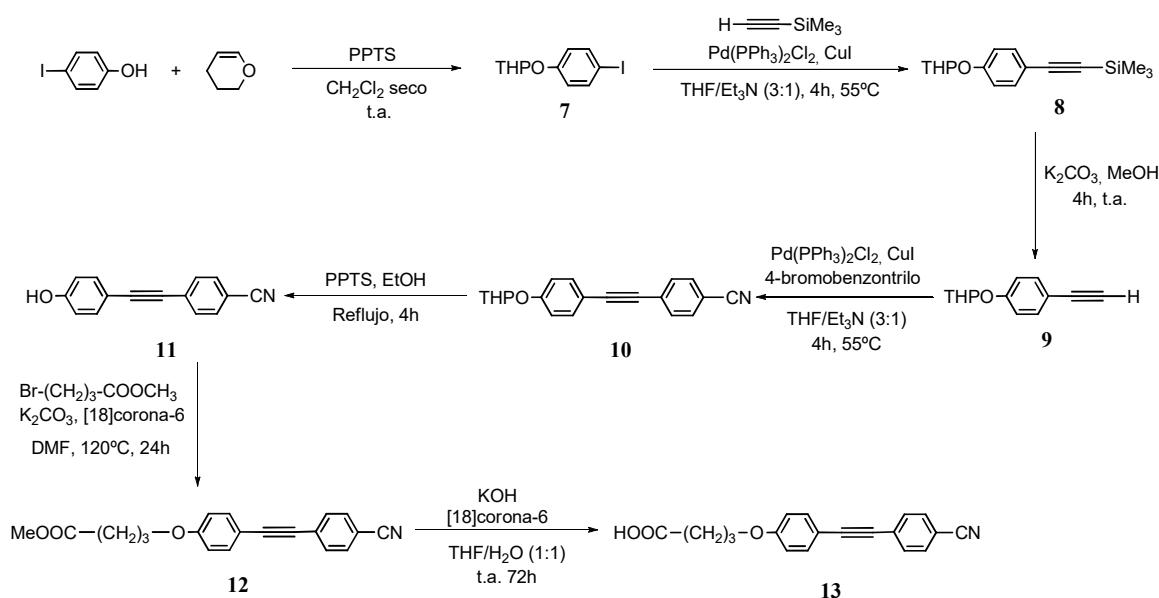


Figura 3.3: Síntesis del ácido carboxílico **13**

Finalmente, se prepararon las azidas **N<sub>3</sub>-AZO/AZO** y **N<sub>3</sub>-AZO/TOL** mediante reacción de esterificación de Steglich del precursor **3** con los ácidos carboxílicos **6** (**N<sub>3</sub>-AZO/AZO**) o **6** y **13** (**N<sub>3</sub>-AZO/TOL**), tal y como se muestra en la figura 3.4. La azida **N<sub>3</sub>-AZO/AZO** se preparó haciendo reaccionar el compuesto dihidroxílico **3** con el ácido carboxílico **6** en una relación molar 1:2,5. Para preparar la azida **N<sub>3</sub>-AZO/TOL**, en primer lugar se hizo reaccionar **3** con el ácido **6** en una relación 1:0,8 obteniéndose el compuesto **14** que mediante una segunda etapa de esterificación con el ácido **13** dio lugar a la azida buscada. La utilización de 1-etyl-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) en la segunda etapa de la síntesis de **N<sub>3</sub>-AZO/TOL** en lugar del activante habitual en este tipo de esterificaciones, diclohexilcarbodiimida (DCC), se debe a que el subproducto que se forma, 1-etyl-3-(3-dimetilaminopropil)urea es soluble en medio acuoso por lo que puede ser más fácilmente eliminado con agua mientras que el subproducto de la DCC, diciclohexilurea, no

es soluble en medio acuoso, por lo que su purificación es más laboriosa. Dada las dificultades encontradas se optó finalmente por este activante.

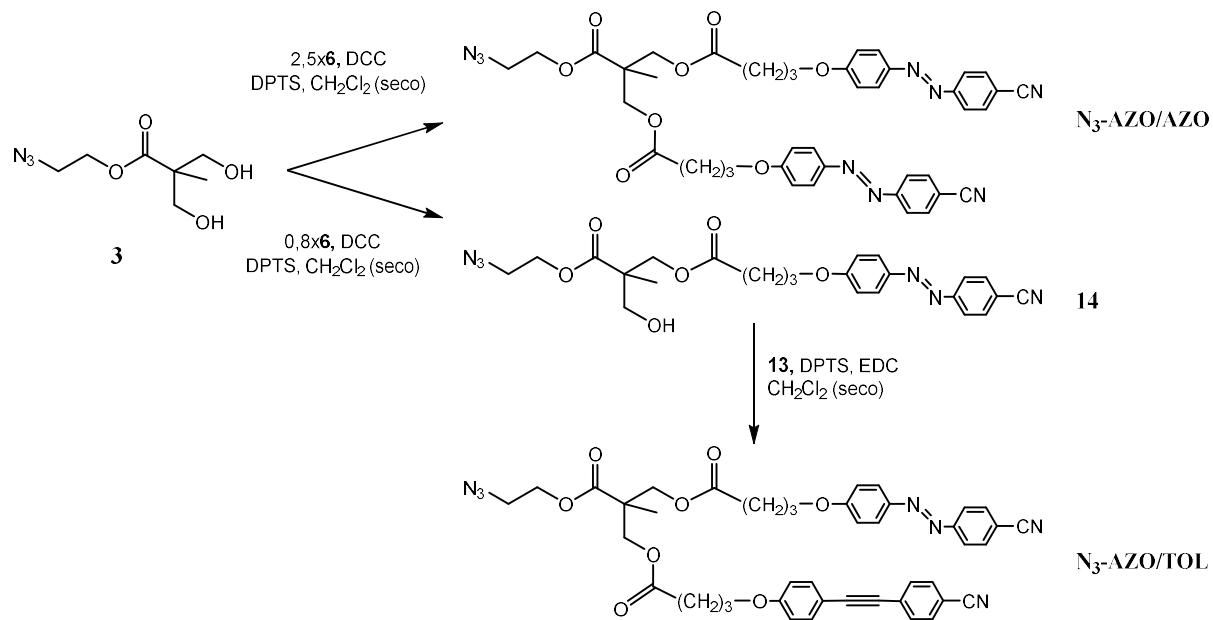


Figura 3.4: Síntesis de las azidas N<sub>3</sub>-AZO/AZO y N<sub>3</sub>-AZO/TOL

Por último se preparó la azida monofuncional **N<sub>3</sub>-TOL** a partir del intermedio 4-ciano-4'-hidroxitolano (**11**) (Figura 3.5). En primer lugar, se intentó realizar una reacción de Williamson sobre este compuesto con 1,2-dibromoetano utilizando una relación molar 1:1 de ambos reactivos para, en una etapa posterior, introducir el grupo azida por tratamiento con azida de sodio. Sin embargo se obtiene mayoritariamente el producto disustituido. Alternativamente se llevó a cabo una reacción de Mitsunobu con 2-bromoetanol para obtener 4-(2-bromoethyl)-4'-cianitolano (**15**) que mediante S<sub>N</sub>2 con azida de sodio permite aislar la azida **N<sub>3</sub>-TOL**.

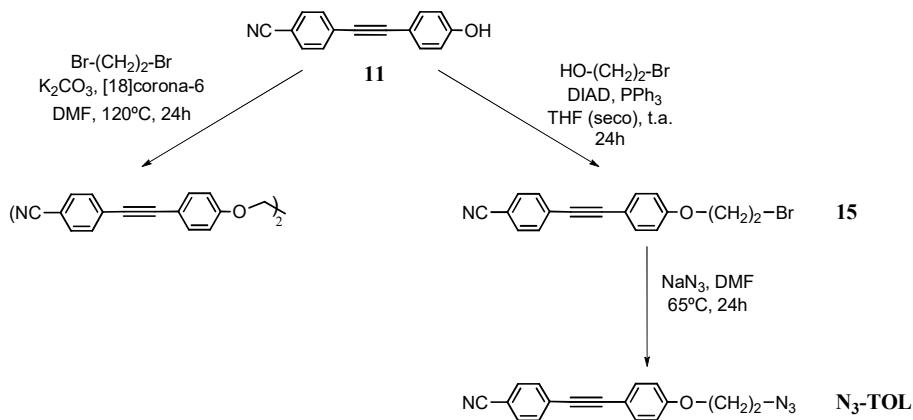


Figura 3.5: Síntesis de la azida N<sub>3</sub>-TOL

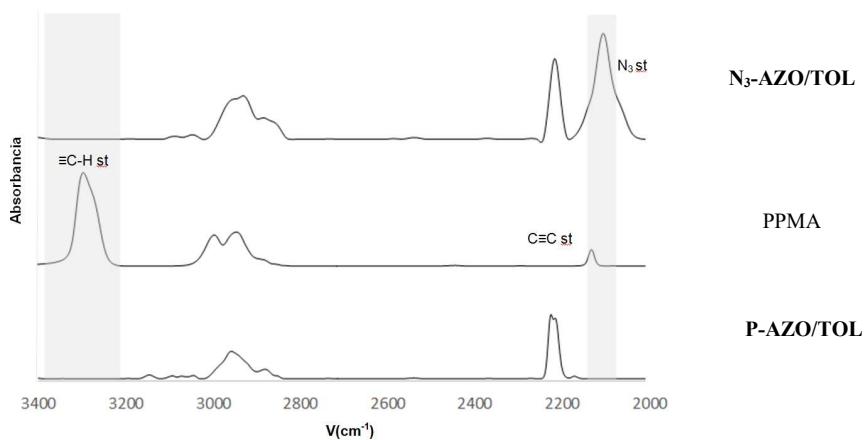
### 3.2 – Funcionalización de los polímeros con grupos alquino mediante CuAAC

La reacción de CuAAC para funcionalizar polímeros ha sido utilizada con éxito dado altos grados de funcionalización alcanzados. La reacción ya ha sido descrita para polímeros y azidas similares a las sintetizadas en este trabajo.<sup>17</sup>

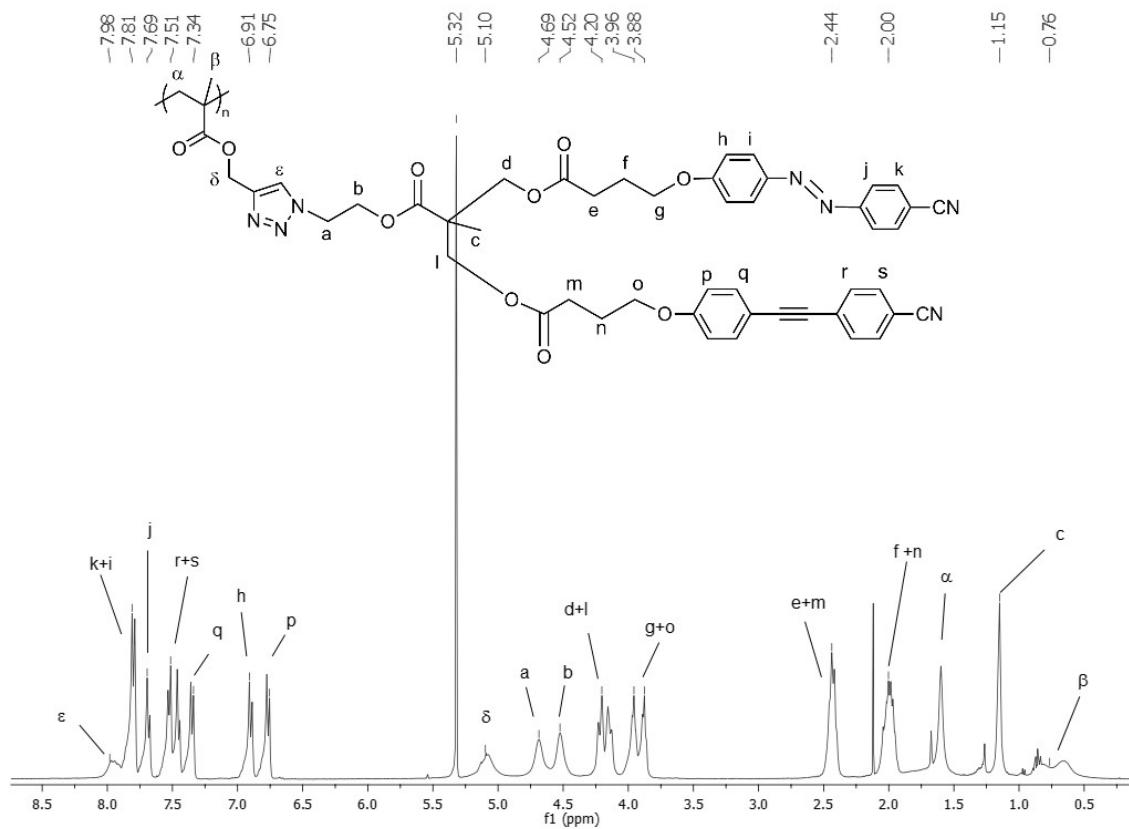
En este trabajo se han probado dos posibles sistemas catalíticos, CuSO<sub>4</sub>/ascorbato de sodio, en el cual el Cu(I) se genera *in-situ*, y CuBr/PMDETA. La principal ventaja del primero es que al haber gran exceso de agente reductor no es tan crítica la presencia de oxígeno. Así, utilizando una relación, optimizada en trabajos previos, [Alquino]:[Azida]:[CuSO<sub>4</sub>]:[Ascorbato] 1:2:0,1:0,3 en DMF a 35°C se logró el polímero **P-AZO/TOL**. Sin embargo, se encontraron problemas en la reacción con la azida **N<sub>3</sub>-TOL**. En este caso, al aislar el polímero, se obtuvo un material insoluble en los disolventes orgánicos convencionales que previsiblemente debido al entrecruzamiento del polímero por acoplamiento entre los triples enlaces de la cadena lateral.<sup>20</sup> Por ello, se recurrió al sistema CuBr/PMDETA usando la relación [Alquino]:[Azida]:[CuBr]:[PMDETA] es 1:2:0,1:0,1 en DMF a 35°C. En este caso fue posible aislar los polímeros **P-TOL** y **P-AZO/AZO**. En la reacción de CuAAC, es necesario utilizar un exceso de la azida para asegurar la completa funcionalización del polímero. Sin embargo, la azida residual se separa fácilmente mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC).

El polímero precursor utilizado, sintetizado previamente en el grupo de investigación, es un poli(metacrilato de propargilo) o PPMA, con una masa molecular promedio ( $M_n$ ) de 12000, determinada mediante análisis de grupos terminales por <sup>1</sup>H-RMN. El grado de polymerización correspondiente es  $n=97$ .

La funcionalización de los polímeros puede comprobarse por <sup>1</sup>H-RMN, observando una señal que aparece en torno a 7,90 ppm correspondiente al protón del anillo de 1,2,3-triazol formado y por FTIR, mediante la desaparición de las bandas de vibración del triple enlace terminal del polímero precursor y de la azida, observados a 3300 y 2100 cm<sup>-1</sup> respectivamente en los reactivos. En la figura 3.6 se muestran, como ejemplo, los espectros de FTIR del PPMA, de la azida **N<sub>3</sub>-AZO/TOL** y del correspondiente polímero **P-AZO/TOL**. En espectro de **P-AZO/TOL** se observa la desaparición de la banda del grupo alquino presente en el PPMA a 3300cm<sup>-1</sup> y de la banda de la azida presente en **N<sub>3</sub>-AZO/TOL** a 2090cm<sup>-1</sup>, lo que corrobora la funcionalización del polímero y que no quedan restos de azida (una vez realizada la separación).

Figura 3.6: Espectros FTIR de **N**<sub>3</sub>-AZO/TOL, PPMA y **P**-AZO/TOL

Por <sup>1</sup>H-RMN puede comprobarse la aparición de una nueva señal debido al anillo de 1,2,3-triazol formado que en el caso del polímero **P-AZO/TOL**, mostrado como ejemplo en la figura 3.7, aparece a 7,98 ppm (protón  $\epsilon$ ; la señal aparece solapada con las señales de los protones  $k$ ,  $i$ ) y como la señales correspondiente a los grupos metíleno contiguos al anillo triazol (prtiones  $\delta$  y  $\alpha$ ) se desplazan a campos más bajos con respecto a la azida de partida, de 4,60 a 5,10 ppm en el caso del protón  $\delta$  y de 3,30 a 4,69 ppm en el caso del protón  $\alpha$ .

Figura 3.7: Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **P**-AZO/TOL en  $CD_2Cl_2$

Toda la caracterización restante de  $^1\text{H}$ -RMN y FTIR en el caso de los polímeros, y  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y FTIR en el resto de los compuestos se encuentra en el anexo B.

Los polímeros sintetizados se estudiaron por cromatografía de exclusión (SEC) utilizando THF como eluyente. Las curvas registradas (Figura 3.8) indican que no hay restos de azida en los azopolímeros. Los picos obtenidos para ellos son anchos y distorsionados, con varios picos que podrían indicar distribuciones de masas molares multimodales. Este tipo de curvas no es observada en el polímero de partida (véase figura D7 en Anexo D). Además, se han observados efectos similares en polímeros con aminas terciarias y grupos piridinio que interaccionan con la columna produciendo artefactos, y que en este caso pueden deberse al anillo de 1,2,3-triazol.<sup>21, 22</sup>, Puede descartarse que se deba a polímero con grupos alquino sin funcionalizar, ya que de ser así se observaría la banda C<sub>sp</sub>-H en FTIR y el protón del alquino en  $^1\text{H}$ -RMN.

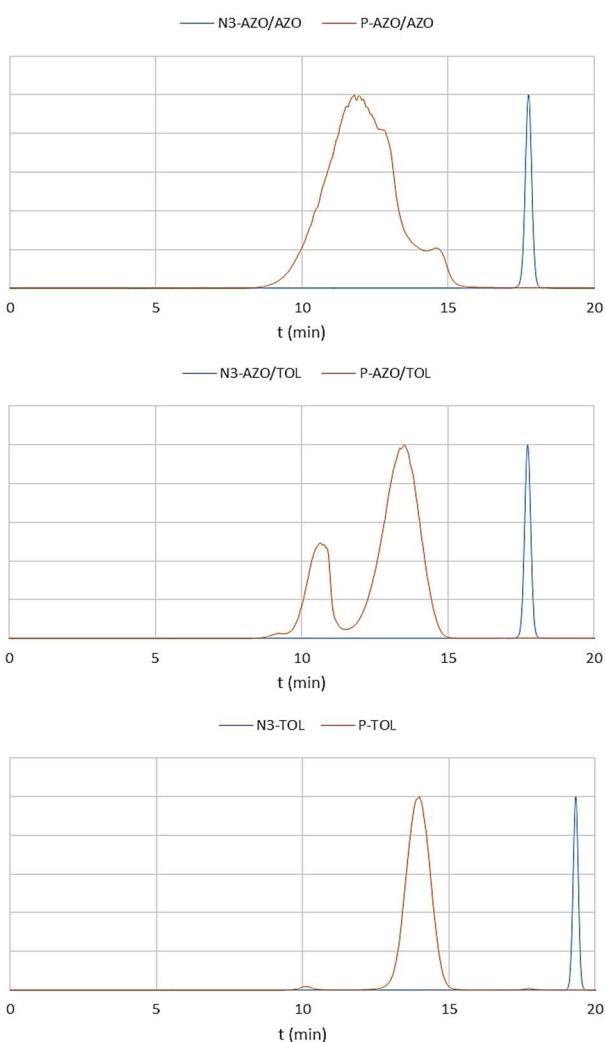


Figura 3.8: Cromatogramas SEC con detector DLS de las azidas y polímeros preparados

### 3.3 – Estudio de las propiedades térmicas de azidas y polímeros

Los cristales líquidos son materiales que presentan una o varias fases intermedias entre la fase líquido isótropo y la fase sólido cristalino. Dichas fases reciben el nombre de mesofases o fases cristal líquido, y si su formación viene dada por efecto de la temperatura, se habla de cristales líquidos termotropos. Dentro de los cristales líquidos termotropos, los más numerosos son los calamíticos, aquellos derivados de moléculas con forma de varilla, como las unidades 4-ciano-4'-oxiazobenceno y 4-ciano-4'oxitolano utilizadas en este trabajo. En la mesofase, este tipo de cristales líquidos se organizan disponiendo sus ejes en la misma dirección, formando lo que se conocen como mesofases nemáticas y esmécticas (véase ejemplos en figura 3.9).

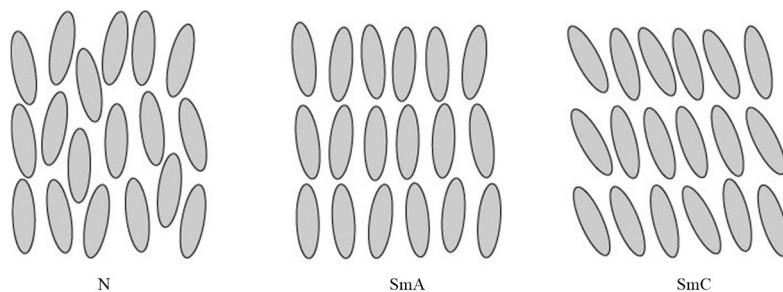


Figura 3.9: Mesofases nemática (N), esmética A (SmA) y esmética C (SmC)<sup>23</sup>

Las propiedades térmicas y mesomorfas de las azidas y polímeros preparados se estudiaron mediante las técnicas de termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica con luz polarizada (MOP). En la tabla 3.1 se compara la estabilidad térmica, asociada a la pérdida de masa de los compuestos preparados, incluyéndose el polímero PPMA precursor, así como todas las transiciones térmicas.

La estabilidad térmica de las azidas es suficiente para su estudio por DSC, ya que todos los cambios de fase se dan por debajo de 110 °C y en todas ellas las pérdidas de masa se dan a temperaturas superiores a 160 °C (véase tabla 3.1).

Las curvas de DSC de las azidas **N<sub>3</sub>-AZO/AZO** y **N<sub>3</sub>-AZO/TOL** muestran varios picos superpuestos en las curvas de calentamiento, comportamiento que ya había sido observado previamente en las azidas derivadas de bis-MPA con la unidad 4-ciano-4'-oxiazobenceno y que dificulta la interpretación de las curvas en el proceso de calentamiento, particularmente en el caso de la presencia de fase cristal líquido.<sup>24</sup> En las curvas de enfriamiento hay mayor coherencia con las transiciones observadas en MOP en particular en el paso de fase isótropa a mesofase y cristalización de la azida **N<sub>3</sub>-AZO/AZO**, que es cristal

líquido en un intervalo de 12 °C. Las azidas **N<sub>3</sub>-AZO/TOL** y **N<sub>3</sub>-TOL** no presentan fases cristal líquido.

Tabla 3.1: Propiedades térmicas de las azidas y polímeros preparados

Compuesto	T <sub>onset</sub> <sup>a</sup> °C	DTGA <sup>b</sup> °C	Transiciones térmicas (ΔH) <sup>c</sup> °C (kJ mol <sup>-1</sup> )
N <sub>3</sub> -AZO/AZO	168	172, 271, 302	I 106 (0,1) N 78 (32,5) C <sup>d</sup>
P-AZO/AZO	319	334, 447	g 48 Sm 127 (4,1) I
N <sub>3</sub> -AZO/TOL	190	205, 327, 343, 368	C 97 (36,5) I
P-AZO/TOL	307	329, 427	g 50 Sm 112 (3,3) I
N <sub>3</sub> -TOL	366	389	C 106 (22,5) I
P-TOL	297	328, 439	g 94 I
PPMA	209	232, 349, 413	g 59 I

<sup>a</sup> Temperatura de *onset* de la descomposición térmica en TGA

<sup>b</sup> Máximo o máximos de la curva de DTGA

<sup>c</sup> Transiciones y entalpías determinadas por DSC en el segundo barrido de calentamiento a 10°C min<sup>-1</sup>. ΔH: entalpía asociada a la transición por mol de unidad repetitiva. g: sólido vítreo. C: sólido cristalino. I: líquido isótropo. Sm: mesofase esméctica. N: mesofase nemática

<sup>d</sup> Determinada por DSC en el segundo barrido de enfriamiento a 10°C min<sup>-1</sup>.

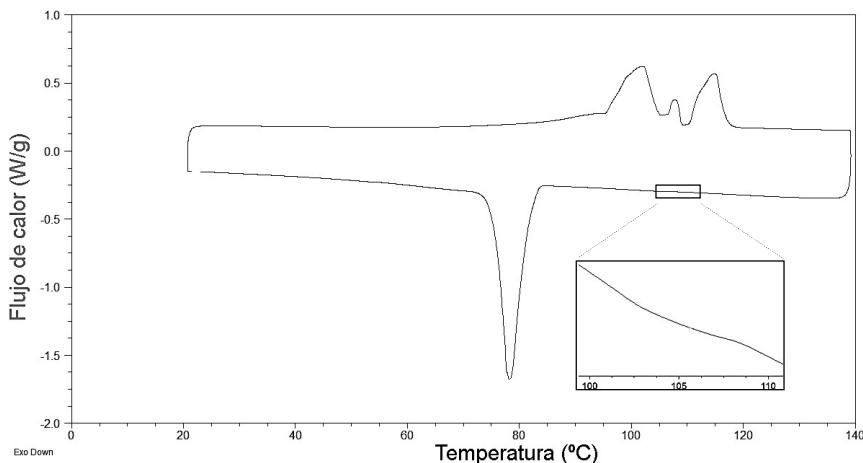


Figura 3.10 : Segunda curva de DSC de la azida **N<sub>3</sub>-AZO/AZO**, segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento a 10 °C min<sup>-1</sup>

En el caso de los polímeros, la estabilidad térmica aumenta con la funcionalización de PPMA, ya que en los tres polímeros sintetizados las temperaturas de onset aumentan en más de 90 °C respecto al polímero precursor, tal y como puede observarse en la tabla 3.1.

Todos los polímeros sintetizados son sólidos amorfos a temperatura ambiente. Los dos azopolímeros **P-AZO/AZO** y **P-AZO/TOL** tienen propiedades cristal líquido, en el intervalo de temperaturas entre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de aclaramiento o isotropización ( $T_i$ ), mientras que el polímero **P-TOL** no es cristal líquido. Las transiciones térmicas han sido extraídas de la segunda curva de calentamiento en DSC (para borrar la historia térmica previa del polímero que afecta a la primera curva de calentamiento, y hacer dicha historia térmica uniforme para todos polímeros). En la figura 3.11 puede observarse la segunda curva de calentamiento de los polímeros preparados, donde se puede apreciar la  $T_g$  y la  $T_i$ , en su caso.

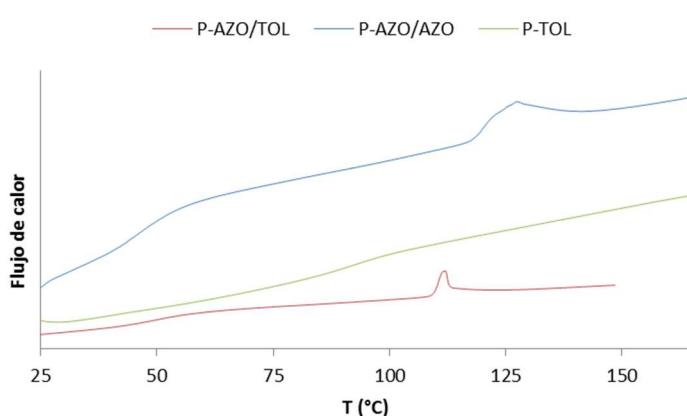


Figura 3.11: Curvas de DSC correspondiente al segundo ciclo de calentamiento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

**P-AZO/AZO** y **P-AZO/TOL** presentan mesomorfismo esméctico, confirmado mediante MOP (véase figura 3.12). Las mesofases se forman por encima de su  $T_g$ , vitrifican al enfriar por debajo de dicha temperatura y desaparecen por encima de  $T_i$ , cuando pasa a isótropo. El azopolímero **P-AZO/AZO** es cristal líquido en un intervalo de aprox.  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que el **P-AZO/TOL** es cristal líquido en aprox.  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las texturas observadas para la mesofase de ambos polímeros (véase figura 3.12) corresponden a una mesofase esméctica.

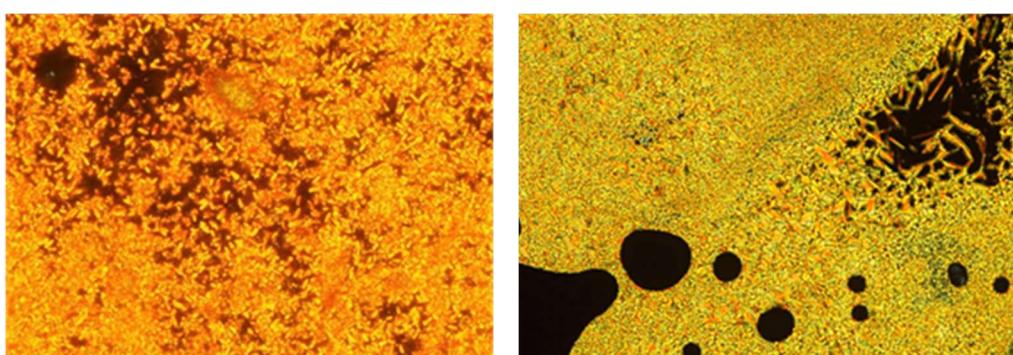


Figura 3.12: Imágenes de MOP de **P-AZO/AZO** (izq) a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  y **P-AZO/TOL** (dcha) registrada a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante el enfriamiento

### 3.4 - Estudio de las propiedades ópticas de azidas y polímeros

Los espectros de absorción UV-Vis de las azidas sintetizadas se registraron en disoluciones de THF a una concentración aproximada de  $1,8 \times 10^{-5}$  M. En la tabla 3.2, se muestran las longitudes de onda de los máximos de absorción ( $\lambda$ ) y los correspondientes coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ).

Tabla 3.2: *Datos UV-Vis de las azidas sintetizadas*

Azida	$\lambda_{\max}$ (nm) [ $\epsilon \times 10^{-3}$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )]
$N_3$ -AZO/AZO	360 [48,75]
$N_3$ -AZO/TOL	315 [36,56], 332 [40,78], 360 [25,82]
$N_3$ -TOL	314 [31,12], 328 [30,13]

En el espectro de absorción de la azida  **$N_3$ -AZO/AZO** se observa una banda intensa a 360 nm correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  característica de la unidad (*E*)-azobenceno y otra mucho más débil a 450 nm correspondiente a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . En el espectro de la azida  **$N_3$ -AZO/TOL** también se observa la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la unidad azobenceno aunque la intensidad es aproximadamente la mitad que la registrada para  **$N_3$ -AZO/AZO** a concentración similar, ya que contiene la mitad de unidades azobenceno por molécula. Los valores comentados coindicen con los descritos previamente para compuestos con la misma unidad azobenceno, por lo que se descarta la formación de agregados a la concentración estudiada en THF.<sup>17</sup>

Por otra parte, en el espectro de la azida  **$N_3$ -AZO/TOL** aparece además una banda ancha con máximos a 315 y 332 nm. Estas bandas se observan igualmente en el espectro de absorción de la azida  **$N_3$ -TOL**, con valores de  $\epsilon$  similares. Tal como se puede observar en la figura 3.13, el espectro de la azida heterobifuncional  **$N_3$ -AZO/TOL** es aproximadamente una superposición de los espectros de las azidas  **$N_3$ -AZO/AZO** y  **$N_3$ -TOL**.

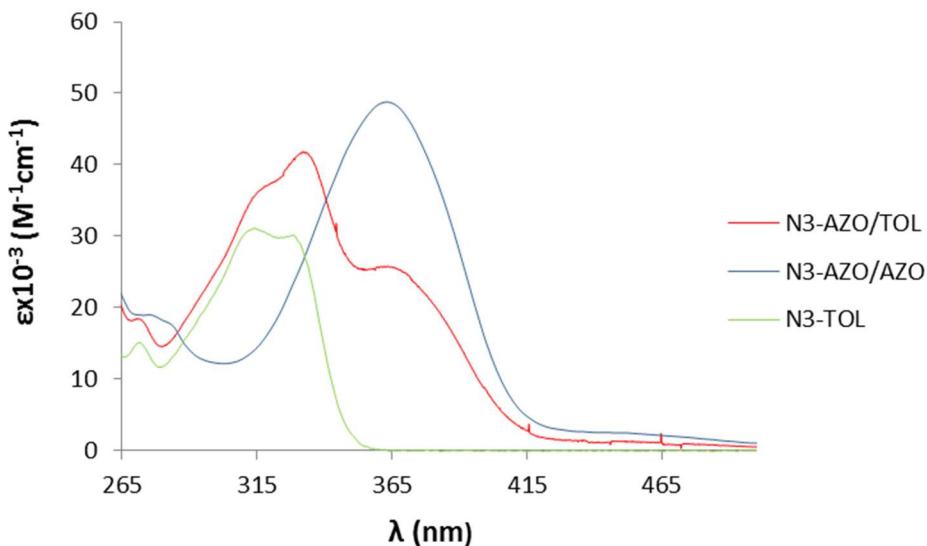


Figura 3.13: Espectro de absorción UV-Vis de las azidas sintetizadas.

Los espectros UV-Vis de los polímeros se midieron en disolución aproximadamente  $1,8 \times 10^{-5}$  M en THF (tomando como referencia la unidad repetitiva), y se prepararon además películas por evaporación de una disolución de diclorometano, que fueron también estudiadas por esta técnica. Las películas se sometieron a un tratamiento térmico a una temperatura por encima de  $T_i$  y a continuación se enfriaron rápidamente con  $N_2$  líquido. Los datos se recogen en la tabla 3.3 y figuras 3.14 y 3.15.

Tabla 3.3: Datos UV-Vis en disolución (izq.) y película (der.) de los polímeros sintetizados.

Polímero	$\lambda_{\max}$ (nm) [ $\epsilon \times 10^{-3} (M^{-1} cm^{-1})$ ] <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}$ (nm) <sup>b</sup>
P-AZO/AZO	360 [47,87]	350 aprox.
P-AZO/TOL	315 [35,69], 332 [38,27], 369 [19,03]	325 aprox, 360 sh
P-TOL	314 [28,10], 329 [25,50]	-

Comparando los datos correspondientes a los máximos de absorción y sus correspondientes coeficientes de absorción molar en disolución de THF entre las azidas y los polímeros preparados apenas se observan diferencias, lo que indica que los espectros de los polímeros, al igual que los de las azidas como se ha comentado anteriormente, corresponden a los cromóforos no agregados.

En el caso de las películas de los azopolímeros se observa ensanchamiento de las bandas, lo que dificulta la asignación del máximo correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el caso de **P-AZO/AZO** y de los máximos correspondientes a las bandas del tolano y del azobenceno en **P-AZO/TOL**, lo que parece indicar la agregación de las unidades cromóforas en estos medios. Además debe de tenerse en cuenta que, dado el carácter cristal líquido, estas películas presentan cierta difusión de luz.

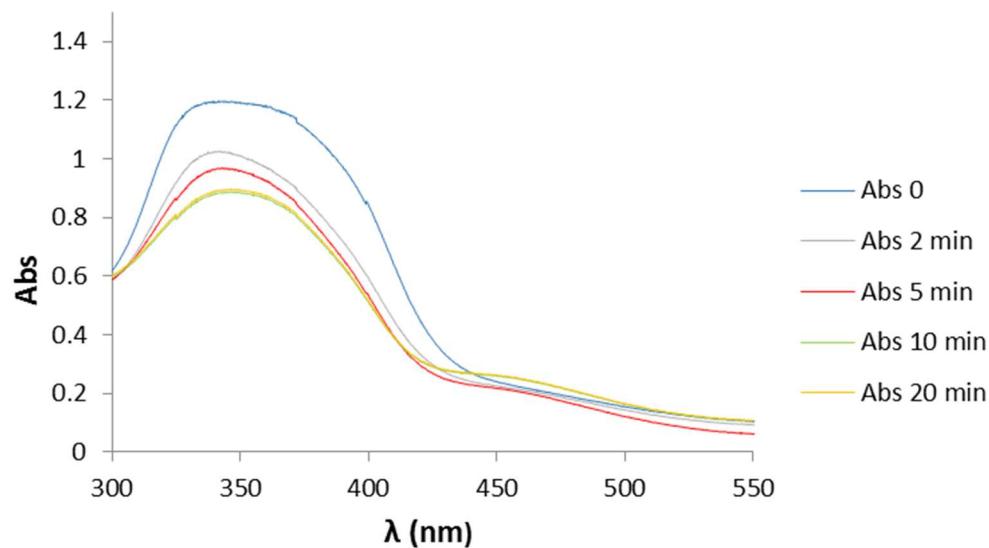


Figura 3.14: Espectro de absorción en película de **P-AZO/AZO**

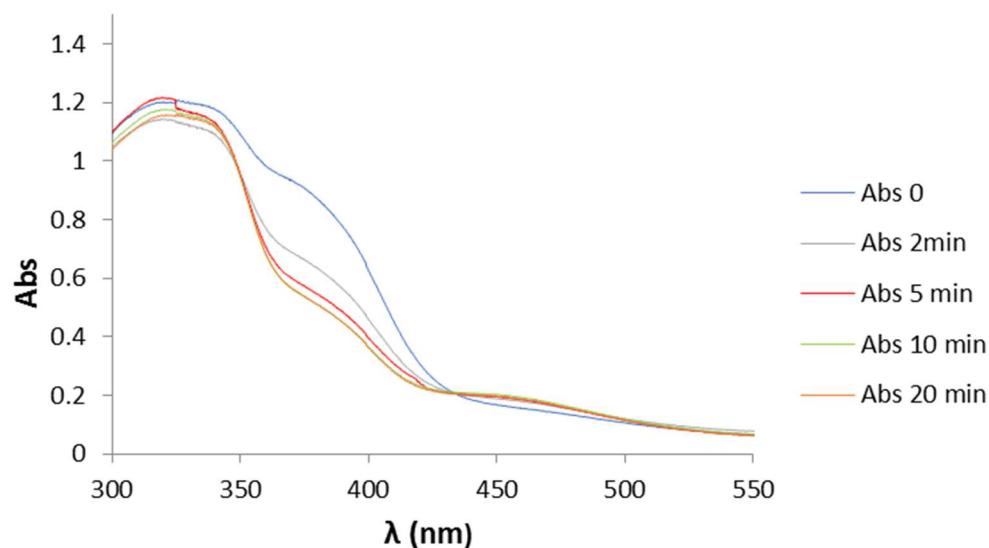


Figura 3.15: Espectro de absorción en película de **P-AZO/TOL**

Con la finalidad de comprobar si, tal y como cabe esperar, los polímeros responden a la radiación electromagnética, las películas preparadas de **P-AZO/AZO** y **P-AZO/TOL** fueron irradiadas con luz de 365 nm de longitud de onda, correspondiente aproximadamente a su máximo de absorción. Tras 10 min, se alcanza un estado fotoestacionario en el proceso de isomerización, apreciándose una clara bajada en la intensidad de la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  y la aparición de la banda  $n \rightarrow \pi^*$ , prohibida en el caso del isómero (*E*) por las reglas de simetría pero permitida en el caso del (*Z*).

Tras 24 horas se estudió de nuevo las películas para comprobar si la isomerización *E-Z* del azobenceno era reversible, dejando las muestras en oscuridad total (reversibilidad térmica). Tras ello, se registraron de nuevo los espectros UV-Vis de los dos azopolímeros, superponiéndose a los espectros previos a la irradiación (véase figuras 3.16 y 3.17), por lo que se concluye que la isomerización es reversible como se preveía. En el caso del **P-AZO/AZO** hay una modificación de la anchura, previsiblemente debido a una disminución de la difusión de luz de la película y mejora, por tanto, de su calidad óptica.

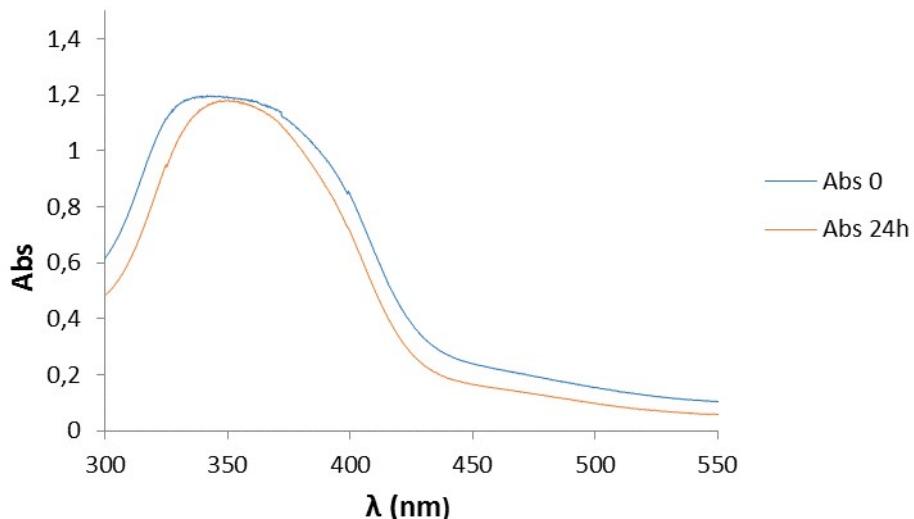


Figura 3.16: Espectro de absorción en película de **AZO/AZO** antes y 24h después de irradiar

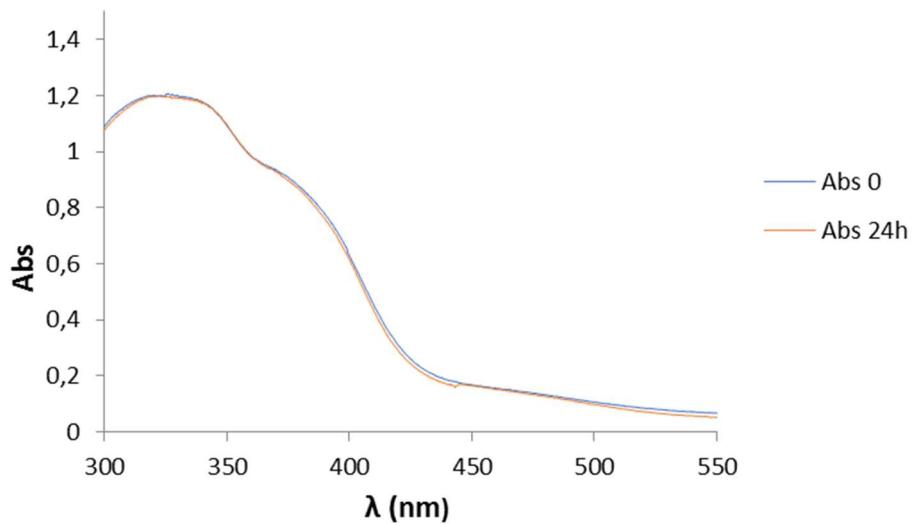


Figura 3.17: Espectro de absorción en película de **AZO/TOL**, antes y 24h después de irradiar

#### 4- Conclusiones

En este trabajo se han obtenido homopolímeros de cadena lateral que contienen en sus estructuras la unidad cromófora 4-ciano-4'-oxiazobenceno y la unidad promesógena 4-ciano-4'-oxitolano, capaces de responder a la radiación electromagnética de forma reversible.

El uso del derivado de bis-MPA nos permitió sintetizar azidas y polímeros fotoactivos que contenían dos unidades funcionales por unidad repetitiva. La introducción de las unidades cromóforas a la cadena polimérica se realizó mediante la reacción de CuAAC, que ha demostrado ser un método simple y útil para funcionalizar poli(metacrilato de propargilo), ya que se alcanza funcionalización completa(hasta donde nos permite determinar los límites de detección de las técnicas disponibles), tal y como se comprueba por espectroscopía FTIR y <sup>1</sup>H-RMN, además de aumentar la estabilidad térmica respecto al polímero precursor. El uso de un espaciador de tres unidades metilénicas nos permitió lograr  $T_g$  por encima de temperatura ambiente.

Los polímeros fotoactivos sintetizados responden a la radiación electromagnética, tal y como cabía esperar al contener el grupo cromóforo azobenceno en su estructura. En la isomerización *E-Z* lograda por irradiación con luz de una longitud de onda de 365 nm (aproximadamente el máximo de absorción del azobenceno) de las películas poliméricas se alcanza un estado fotoestacionario en tiempos inferiores a diez minutos.

El proceso de isomerización es totalmente reversible térmicamente, ya que tras 24 horas en las que se mantuvieron las películas en total oscuridad, la isomerización *Z-E* devuelve la película a su estado original, tal y como se ha comprobado por espectroscopía UV-Vis.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> N. A. Mohamed, M. H. Sammour, A. M. Elshafai, *Novel Self-Dyed Wholly Aromatic Polyamide-Hydrazides Covalently Bonded with Azo Groups in Their Main Chains*, J. Therm. Anal. Calorim., **2013**, 114, 859.
- <sup>2</sup> M. Millaruelo, *Azopolímeros y Materiales Luminiscentes Cristal Líquido Para Aplicaciones Ópticas*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2003**.
- <sup>3</sup> H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*, Angew. Chem. Int. Ed., **2001**, 40, 2004
- <sup>4</sup> L. Liang, D. Astruc, *The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications. An overview*, Coord. Chem. Rev., **2015**, 255, 2933.
- <sup>5</sup> R. Klajn, *Spiropyran-based dynamic materials*, Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 148.
- <sup>6</sup> M. Irie, *Photochromism: Memories and Switches-Introduction*, Chem. Rev., **2000**, 100, 1683.
- <sup>7</sup> H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems: Molecules and Systems*, Elsevier Science, **1991**, pp.XLV
- <sup>8</sup> A. R. Dias, M. E. Minas Da Piedade, J. A. Martinho Simoes, J. A. Simoni, C. Teixeira, H. P. Diogo, Y. Meng-Yan, G. Pilcher, *Enthalpies of formation of cis-azobenzene and trans-azobenzene*. J. Chem. Thermodyn. **1992**, 24, 439.
- <sup>9</sup> E. Merino, M. RIBagorda, *Control over molecular motion using the cis-trans photoisomerization of the azo group*, J. Org. Chem. **2012**, 8, 1071.
- <sup>10</sup> H. M. Bandara, S.C. Burdette, *Photoisomerization in different classes of azobenzene*, Chem. Soc. Rev. **2012**, 41, 1809.
- <sup>11</sup> V. P. Pham, T. Galstyan, A. Granger, R. A. Lessard, *Novel azo dye-doped poly(methyl methacrylate) films as optical data storage media*, Jpn. J. Appl. Phys. **1997**, 36, 429
- <sup>12</sup> A. Emoto, E. Uchida, T. Fukuda, *Optical and Physical Applications of Photocontrollable Materials: Azobenzene-Containing and Liquid Crystalline Polymers*, Polymers, **2012**, 4, 150-186.
- <sup>13</sup> K. Okano, A. Shishido, T. Ikeda, *Synthesis and Photoresponsive Behavior of Liquid-Crystalline Polymer with a 4-Ring Azotolane Moiety with Huge Birefringence*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **2007**, 478, 259.
- <sup>14</sup> K. Okano, O. Tsutsumi, A. Shishido, T. Ikeda, *Azotolane Liquid-Crystalline Polymers: Huge Change in Birefringence by Photoinduced Alignment Change*, J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 15368.

- 
- <sup>15</sup> C. Cojocariu, P. Rochon, *Thermotropic Side-Chain Liquid Crystalline Copolymers Containing Both Mono- and Bisazobenzene Mesogens: Synthesis and Properties*, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9526.
- <sup>16</sup> J. Royes, J. Rebolé, L. Custardoy N. Gimeno, L. Oriol, R. M. Tejedor, M. Piñol, *Preparation of Side-Chain Liquid Crystalline Azopolymers by CuAAC postfunctionalization Using Bifunctional Azides: Induction of Chirality Using Circularly Polarized Light*. *J. Polym. Sci: Polym. Chem.* **2012**, *51*, 1263.
- <sup>17</sup> J. Royes, *Polímeros y geles supramoleculares fotosensibles quirales precursores de materiales quirales*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2014**
- <sup>18</sup> J. Royes, C. Provenzano, P. Pagliusi, R. M. Tejedor, M. Piñol, L. Oriol, *A Bifunctional Amorphous Polymer Exhibiting Equal Linear and Circular Photoinduced Birefringences*, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1800.
- <sup>19</sup> R. Dabrowski, P. Kula, J. Herman, *High Birefringence Liquid Crystals*, *Crystals*, **2013**, *3*, 443.
- <sup>20</sup> W. K. Storms-Miller, C. Pugh, *Prop-2-yn-1-yl 2-Bromo-2-methylpropanoate: Identification and Suppression of Side Reactions of a Commonly Used Terminal Alkyne-Functional ATRP initiator*, *Macromol.* **2015**, *48*, 3803.
- <sup>21</sup> C. Pietsch, U. Mansfeld, C. Guerrero-Sánchez, S. Hoeppener, A. Vollrath, M. Wagner, R. Hoogenboom, S. Saubern, H. Thang, C. R. Becer, J. Chieffari, U. S. Schubert, *Thermo-Induced Self-Assembly of Responsive Poly(DMAEMA-*b*-DEGMA) Block Copolymers into Multi-and Unilamellar Vesicles*, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9292
- <sup>22</sup> W. G. Rand, A. K. Mukherji, *Size-Exclusion Chromatography of Poly(2-vinylpiridine) and Polystyrene in Pyridine and *n*-Methylpyrrolidone*, *J. Chromatogr. Sci.* **1982**, *20*, 182.
- <sup>23</sup> L. Mederos, E. Velasco, Y. Martínez-Ratón, *Hard body models of bulk liquid crystals*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2014**, *26*, 463101.
- <sup>24</sup> J. del Barrio Lasheras, *Azopolímeros Quirales y Nuevas Arquitecturas en Copolímeros Bloque Azoicos: Síntesis, Caracterización y Propiedades Ópticas*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2010**.