



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIOS DE AGREGACIÓN Y FORMACIÓN DE  
COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA  
INTERMOLECULARES ENTRE EL N-ETILCARBAZOL Y EL  
COLORANTE AZOICO RED-PEGM-7 POR ESPECTROSCOPIA  
UV-VIS Y  $^1\text{H}$ -RMN 2D NOESY

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**JOEL MENDOZA TRUJILLO**



MÉXICO, D.F.

AÑO 2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Yolanda Caballero Arroyo

VOCAL: Profesor: Rosa Luz Cornejo Rojas

SECRETARIO: Profesor: Ernesto Rivera García

1er. SUPLENTE: Profesor: Héctor García Ortega

2° SUPLENTE: Profesor: Fernando Cortés Guzmán

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales  
UNAM**



---

Asesor del tema: Dr. Ernesto Rivera García



---

Supervisor técnico: IQ. Gerardo Cedillo Valverde



---

Sustentante: Joel Mendoza Trujillo

*Para mi mamá Anita, a  
quién debo el don y la  
disciplina. Seguro que  
intentará leerlo.*

*Con todo mi corazón*

# AGRADECIMIENTOS

Este apartado es un poco complicado de escribir, puesto que no sólo es una sección que todo el mundo lee, sino que quizá sea la única. La mayoría espera ver cómo los distribuyo, que le debo a cada persona en lo profesional o personal; así como la mención que hago de cada una de ellas. En ese sentido las extravagancias son arriesgadas, por lo que seguiré el orden estándar y habitual.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Ernesto Rivera García, al permitirme formar parte del “grupAZO”, y por su insistencia permanente para que culmine esta importante etapa; quién a pesar de sus muchas ocupaciones, me mostró una infinita paciencia. Con él he aprendido no sólo los conceptos básicos en lo científico y académico, sino también, en lo personal y humano.

A mi buen amigo el I. Q. Gerardo Cedillo Valverde, por brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica durante la realización de los experimentos. Así como por sus enseñanzas en el manejo del espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear “Bruker Avance 400”. Lo considero un verdadero “maestro en RMN”. Gracias por el clima de confianza, afecto y amistad; factores fundamentales para la concreción de este trabajo.

La gente del IIM, se merece sin duda, muchas y buenas palabras; pero en especial deseo agradecer al Q. Miguel Ángel Canseco, por su grato ambiente de entendimiento, calidez y espíritu de colaboración; así como su ayuda durante la

operación del espectrofotómetro UNICAM UV-300. Su contribución resultó en que mi estancia haya sido una experiencia inolvidable.

A las profesoras Yolanda Caballero Arroyo y Rosa Luz Cornejo Rojas; por aportar valiosas correcciones, que he procurado atender en la medida de lo posible.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Por abrigarme en sus instalaciones.

En el plano personal, han existido personas e instituciones que merecen las gracias por haber plasmado su huella en mi camino.

A Jehová, por llenar mi vida de dicha y bendiciones.

Con mucho cariño a mis padres, personas realmente excepcionales, al darme oportunidades que ellos no tuvieron. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia, mi empeño... todo ello, con una gran dosis de amor y sin pedir nunca, nada a cambio.

En testimonio de gratitud a cada uno de los profesores que con su trato humano y su visión crítica de muchos aspectos cotidianos de la vida, ayudaron en mi formación profesional; y por hacer que mi estancia en la facultad fuera divertida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, y en especial a la Facultad de Química, que me proporcionó la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura y de la cual siempre he recibido apoyo.

A mi sobrina Harumi, la pequeña que ha alegrado mi corazón.

A Marina Escobar, por ser un sol que despeja las nubes y deja a la vista el amplio espacio del cielo; por la chispa que enciende el fuego y la leña que ayuda a mantenerlo. Gracias por ser parte de mi vida; eres lo mejor que me ha pasado.

A mi compañera de facultad, Guadalupe Cabrera; con quien construí conocimiento, compartí mañanas y tardes de estudio; momentos de nerviosismo en parciales y finales.

A los verdaderos amigos que sólo se cuentan con los dedos de las manos.

A todos mi mayor reconocimiento y gratitud.

*“Para las personas creyentes,  
Dios está al principio; para  
los científicos, está al final de  
todas sus reflexiones”*

*Max Planck*

---

---

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
2.1	EL AZOBENCENO	3
2.2	EL N-ETILCARBAZOL	7
2.3	EL FENÓMENO DE AGREGACIÓN	8
2.4	NUEVOS CRISTALES LÍQUIDOS DERIVADOS DEL AZOBENCENO CON SEGMENTOS DE POLIETILÉNGLICOL	10
2.5	COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS CON SEGMENTOS DE POLIETILÉNGLICOL	12
2.6	PERTURBACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS CON SEGMENTOS DE POLIETILÉNGLICOL POR ADICIÓN DE N-ETILCARBAZOL	16
2.7	FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA Y AGREGACIÓN EN RED-PEGM POR <sup>1</sup> H-RMN, 2D NOESY	21

<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
3.1	CONDICIONES GENERALES	27
3.2	ESPECTROSCOPIA UV-vis	27
3.3	ESPECTROSCOPIA $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY	28
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>29</b>
4.1	MODELADO MOLECULAR	29
4.2	AGREGACIÓN DEL COLORANTE RED-PEGM-7 EN SOLUCIÓN	32
4.3	AGREGACIÓN DEL NEK EN SOLUCIÓN	35
4.4	FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES NEK:RED-PEGM-7	37
4.5	FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES Y AGREGACIÓN EN NEK/RED-PEG-7 POR $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY	41
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>GLOSARIO</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>49</b>

---

---

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El comportamiento y la estructura de los agregados moleculares son de gran interés, ya que estos arreglos facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares reduciendo los grados de libertad; además de que juegan un papel importante en la naturaleza, ya que intervienen en numerosos procesos químicos y bioquímicos importantes, tales como los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas. El fenómeno de agregación tiene un amplio potencial en aplicaciones tecnológicas; por ejemplo: los agregados formados por moléculas de colorantes derivados del azobenceno ( $\text{Ph-N=N-Ph}'$ ) se usan como fotoconductores, sondas ópticas en membranas, iniciadores en fotopolimerizaciones y recientemente en almacenamiento óptico reversible tanto digital como holográfico; así como en la elaboración de guías de onda, acopladores de luz y en la preparación de dispositivos con propiedades ópticas no lineales (NLO).

En el presente trabajo de tesis se estudia la formación de agregados intermoleculares en solución, entre un compuesto con carácter donador de electrones, el N-etilcarbazol (**NEK**) y un colorante azoico con carácter donador-aceptor, en este caso la *N*-metil-*N*-{4-[(*E*)-(4-nitrofenil)diazenil] fenil}-*N*-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21-heptaóxadeutaeicos-1-il)amina (**RED-PEGM-7**). Por otro lado, se estudió la formación de agregados en estas dos especies tanto de manera aislada, así como para detectar las interacciones mixtas entre el **RED-PEGM-7** y **NEK**.

Estos agregados constituyen en sí complejos de transferencia de carga (CT) intermoleculares.

Dichos estudios se realizaron mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-vis y por Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  RMN, 2D NOESY en solución usando diferentes disolventes tales como  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  y mezclas  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  en proporción volumétrica 80:20, 60:40, 40:60 y 20:80; con el fin de explicar el efecto de la polaridad del medio en la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares.

#### **OBJETIVOS:**

- Estudiar la agregación en solución del colorante azoico **RED-PEGM-7** y el compuesto **NEK** en función de la polaridad del disolvente.
- Esclarecer la influencia de la polaridad del medio en la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares debido a la formación de agregados mixtos entre el **NEK** y el **RED-PEGM-7**.

---

---

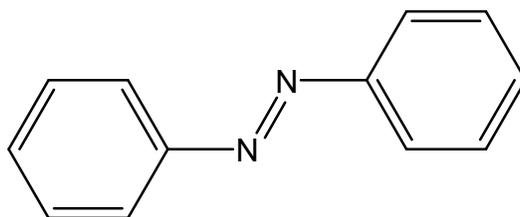
## ANTECEDENTES

### 2.1 EL AZOBENCENO

Los azobencenos son compuestos de uso comercial y han sido estudiados por diversos grupos de investigación. Al inicio se usaron únicamente como colorantes, debido a que suelen adoptar diversas tonalidades que van desde el naranja hasta el rojo púrpura, esto es función de los sustituyentes presentes en los anillos aromáticos.<sup>1</sup>

El doble enlace nitrógeno-nitrógeno se conoce con el nombre de grupo azo, el cual es un cromóforo fuerte, responsable del color intenso de estos compuestos.

El azobenceno no sustituido ( $C_{12}H_{10}N_2$ ), también es conocido como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno, azobisbenceno, etc. [Figura 1]



**Figura 1.** Estructura del azobenceno

Es un compuesto que presenta una apariencia física cristalina, en forma de pajuelas de color amarillo. Presenta las siguientes propiedades físicas: masa molecular de 182.22 gr/mol; composición C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%;

temperatura de fusión 68.0°C, temperatura de ebullición 293.0°C, densidad 1.1 - 1.2 g/cm<sup>3</sup>, presión de vapor 1 mmHg a 104°C y exhibe un punto flash de 476.0°C.<sup>2</sup>

Puede sintetizarse por reducción del nitrobenzeno con Fe en NaOH en solución o por reducción electrolítica del nitrobenzeno en álcalis diluido. Es insoluble en agua, soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible e incompatible con agentes oxidantes fuertes, además de ser muy sensible a la luz. El azobenceno también se obtiene como subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual se usa como intermediario en la síntesis de colorantes azoicos.<sup>2</sup>

#### Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno

La fotoisomerización del azobenceno se conoce desde los años cincuenta y ha sido ampliamente revisada en la literatura.

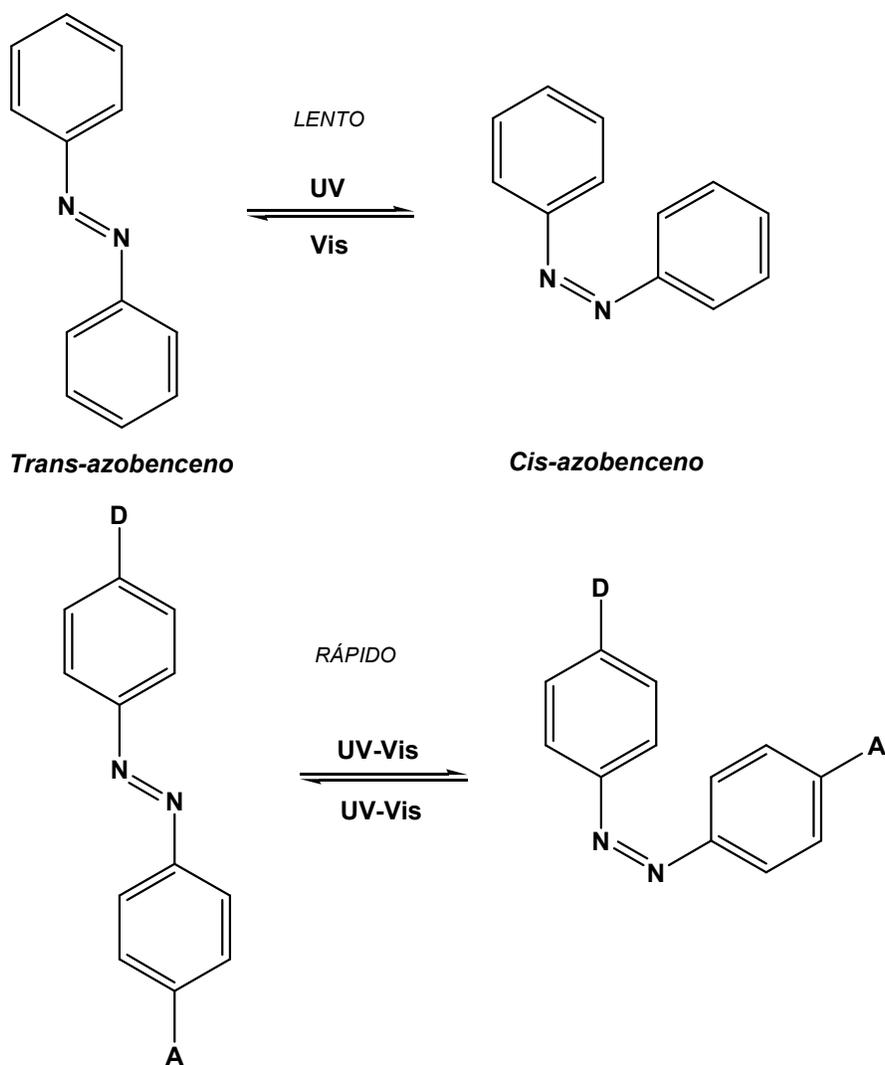
El azobenceno es considerado como un material fotocromico, (cambia de color al ser irradiado con luz lineal polarizada) ya que tiene dos isómeros: *trans* y *cis*; [Figura 2] ambos absorben a diferentes longitudes de onda.

El valor máximo de absorción depende de los sustituyentes presentes en él. Así, el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) a 313 nm debida a la transición  $\pi\text{-}\pi^*$  del grupo azo **-N=N-** y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición  $n\text{-}\pi^*$  del mismo.

La primera banda es más intensa y particular para el isómero *trans*, mientras que la segunda es menos prominente y característica para el isómero *cis*. Cualquier azobenceno sustituido de bajo momento dipolar presenta básicamente estas dos bandas en su espectro de absorción [Figura 3].<sup>3</sup>

El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse térmicamente a la forma *trans*. En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis*; que se lleva a cabo a una velocidad relativamente lenta y es posible guardar información hasta la desactivación o isomerización en sentido opuesto *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero, porque el cambio en el color no es

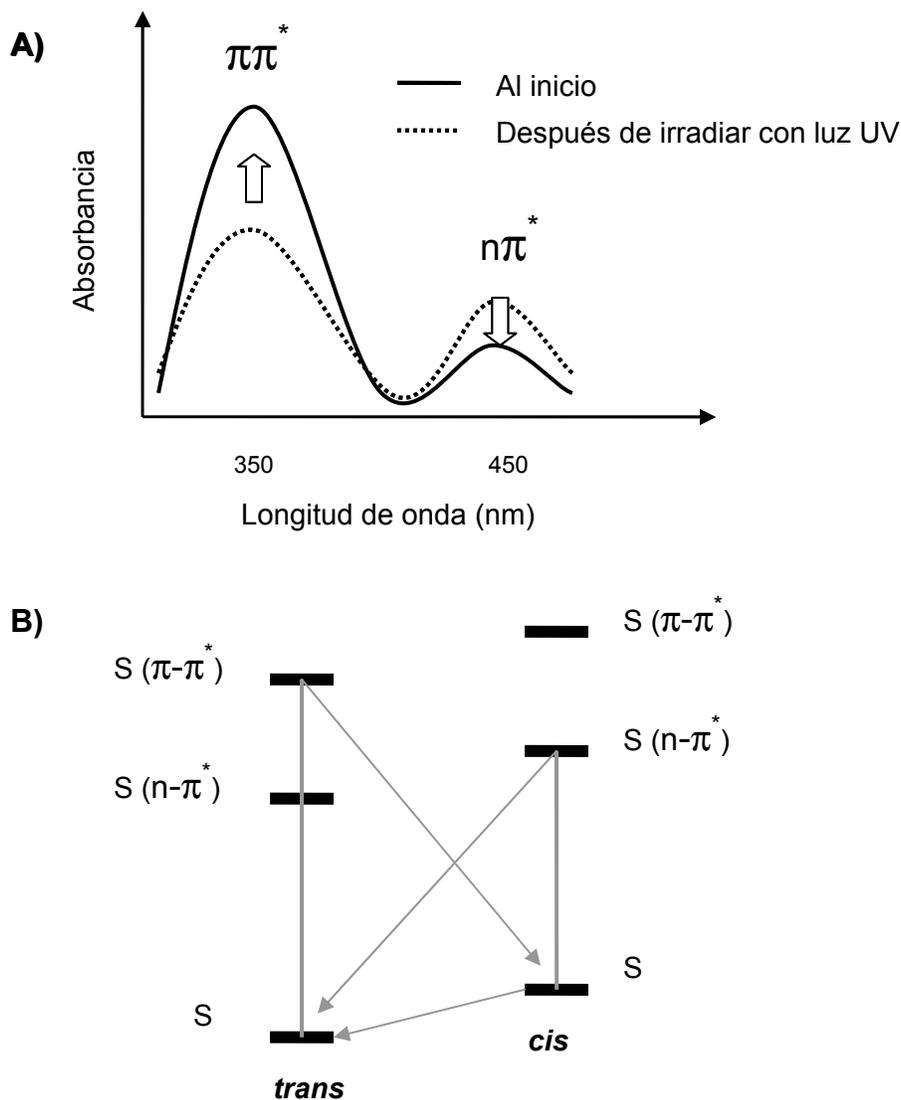
notable dada la absorptividad ( $\epsilon$ ) más baja del isómero *cis*; segundo, debido a la inestabilidad del isómero *cis* puede conservarse o almacenarse hasta por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable [Figura 3]. La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas).



**Figura 2.** Fotoisomerización del azobenceno

En azobencenos con sustituyentes donador-aceptor, se superponen las bandas de absorción características de ambos isómeros: *trans* y *cis*, por lo que dichos compuestos ya no son fotocromáticos. Además, el tiempo de vida media del isómero

*cis* es mucho más corto; por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* durante el tiempo en que son iluminados con luz UV-vis. La velocidad de fotoisomerización es muy rápida, del orden de los picosegundos.<sup>4-5</sup>

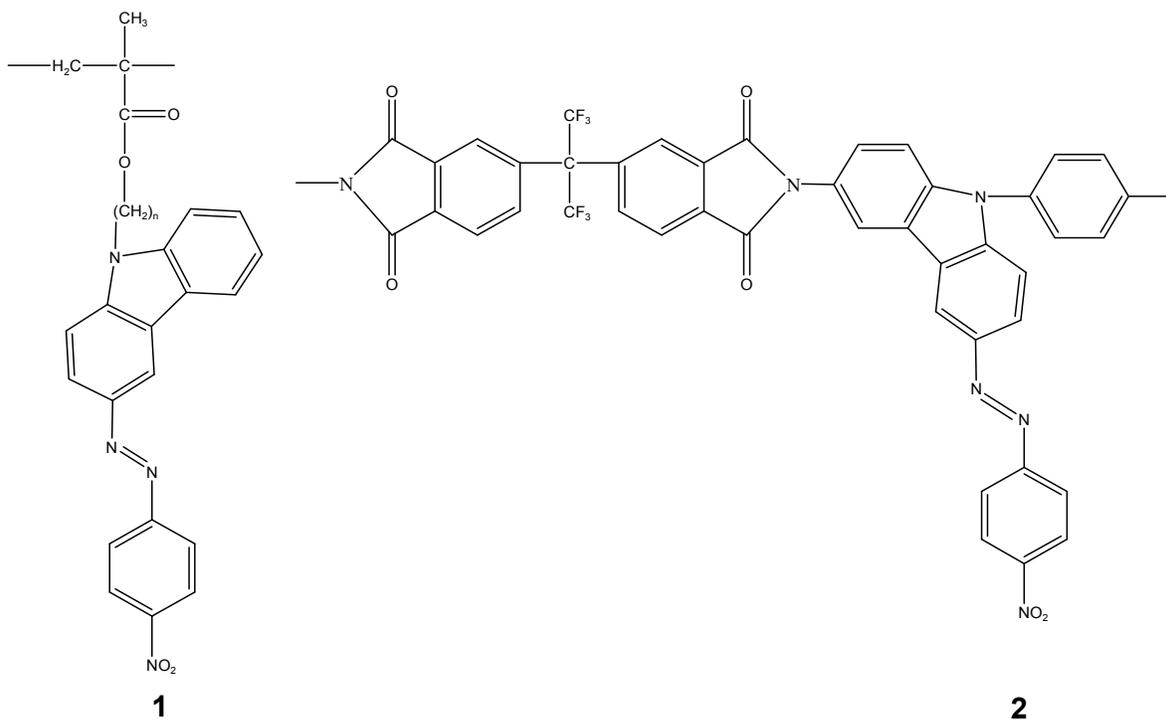


**Figura 3.** Espectro de absorción de un azobenceno de bajo momento dipolar y su respectivo diagrama de energía

## 2.2 EL N-ETILCARBAZOL

El N-etilcarbazol (**NEK**) es conocido por su carácter  $\pi$ -electrodonador y por consiguiente tiene el potencial de formar complejos de transferencia de carga (CT) con compuestos  $\pi$ -electroaceptores. Es empleado como plastificante en polímeros de arquitectura “anfitrión-huésped”, con el fin de incrementar la eficiencia fotorrefractiva de compositos poliméricos. Una línea de investigación intenta aprovechar las ventajas de las propiedades ópticas no lineales (NLO) del cromóforo azo en combinación con una parte fotoconducciona. Tal combinación existe en los compuestos **1** y **2**, donde el grupo carbazol es parte del grupo azo, de ahí que estos materiales presenten fenómenos fotorrefractivos.<sup>6</sup>

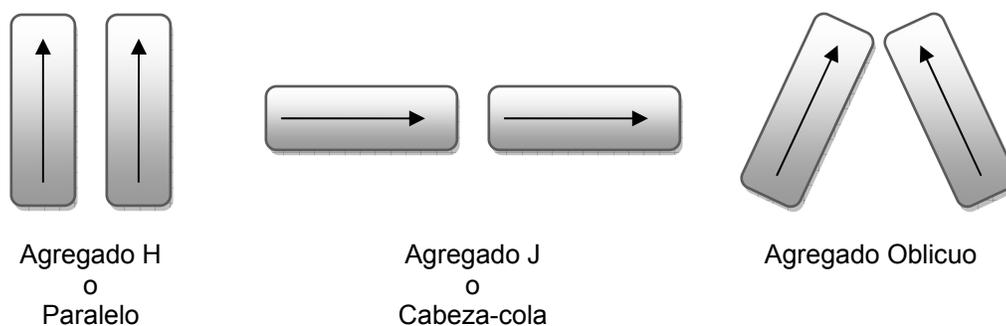
El N-etilcarbazol ( $C_{14}H_{13}N$ ), también conocido con el nombre de Carbazol o 9-Etilcarbazol; es un compuesto aromático sólido, de naturaleza cristalina en forma de saetas de color blanco ligeramente rosadas y es prácticamente insoluble en agua (hidrofóbico). Muestra las siguientes propiedades físicas: masa molecular de 195.26 gr/mol, composición C: 86.12%, H: 6.71% y N: 7.17%; temperatura de fusión  $69^{\circ}C$ .<sup>2</sup>



### 2.3 EL FENÓMENO DE AGREGACIÓN

El comportamiento y la estructura de los agregados moleculares facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares ya que reducen los grados de libertad, especialmente en sistemas- $\pi$ . Dichas interacciones controlan una gran diversidad de fenómenos biológicos como los siguientes: los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas, las interacciones base-base que estabilizan la doble estructura helicoidal del ADN, el empaquetamiento de moléculas aromáticas en cristales, la determinación de las estructuras cristalinas terciarias de proteínas y péptidos, la formación de CT de algunos sistemas “anfitrión-huésped”, así como el comportamiento de sistemas supramoleculares. Además, la agregación tiene un amplio potencial en aplicaciones tecnológicas; por ejemplo: los agregados formados por moléculas de colorantes se usan como fotoconductores, sondas ópticas en membranas, iniciadores en fotopolimerizaciones, materiales ópticos no lineales y más recientemente para almacenaje óptico.<sup>7</sup>

Un agregado puede definirse como la reunión de dos o más moléculas en un cuerpo formando una segunda especie, pero a falta de una definición adecuada del concepto, éstos pueden considerarse como un “complejo” que presenta espectros de absorción diferentes a los del cromóforo en estado no asociado debido a los nuevos niveles de energía involucrados, la variabilidad de sus geometrías y a las manifestaciones que presentan en sus interacciones con los alrededores. Los colorantes azoicos son moléculas que forman agregados y frecuentemente son utilizados como sondas ópticas.<sup>7-8</sup> Dichos agregados moleculares se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de las transiciones dipolares de las moléculas que los constituyen, y éstos son: tipo H, tipo J y oblicuos<sup>9</sup> [Figura 4].

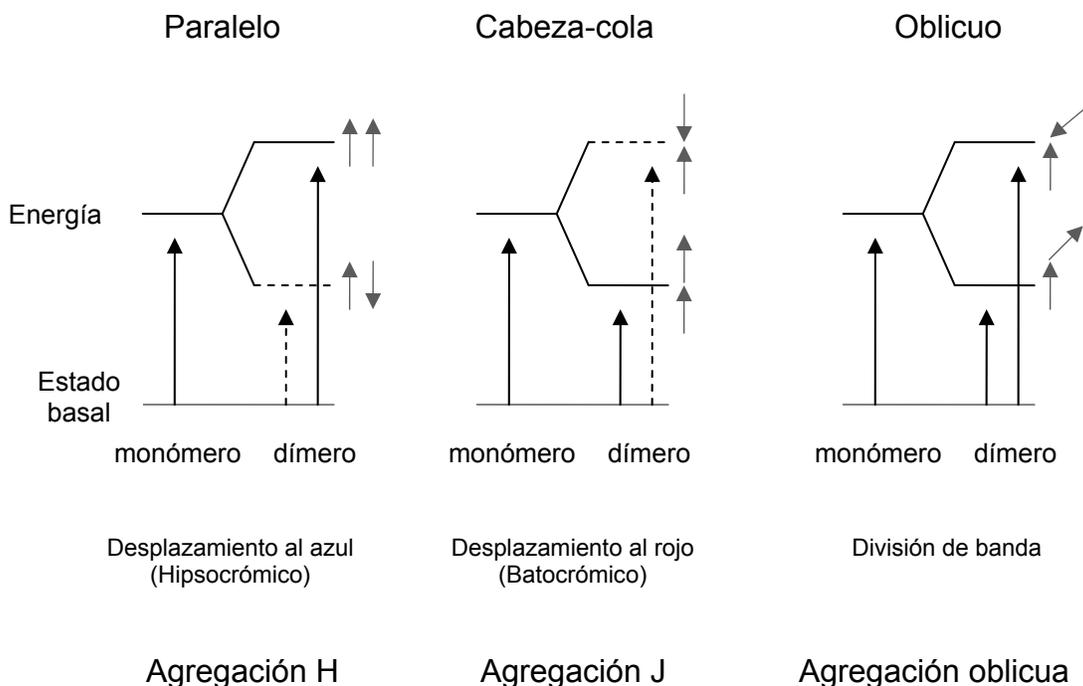


**Figura 4.** Estructuras geométricas para los arreglos de transiciones dipolares en agregados

**Agregación tipo H.** Se presenta cuando los cromóforos están alineados en un arreglo paralelo, que al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que el arreglo antiparalelo presenta una transición prohibida, por lo que sólo el primer arreglo es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan mayor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de  $\lambda_{\text{máx}}$  hacia el azul o efecto hipsocrómico [Figura 5].<sup>9</sup>

**Agregación tipo J.** Es en la cual los cromóforos están alineados en un arreglo cabeza-cola, que al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que la opción cabeza-cabeza para llegar al estado excitado presenta una transición prohibida, por lo que no es viable. Estos dímeros intermoleculares exhiben menor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo que produce un desplazamiento de  $\lambda_{\text{máx}}$  hacia el rojo o efecto batocrómico [Figura 5].<sup>8,9</sup>

**Agregación oblicua.** Se presenta cuando los cromóforos se asocian de forma oblicua o sesgada, ya sea de manera cabeza-cabeza o cabeza-cola. Dado que al excitar dicho arreglo ambas transiciones están permitidas, se origina una división de banda o “band splitting” [Figura 5].<sup>9</sup>



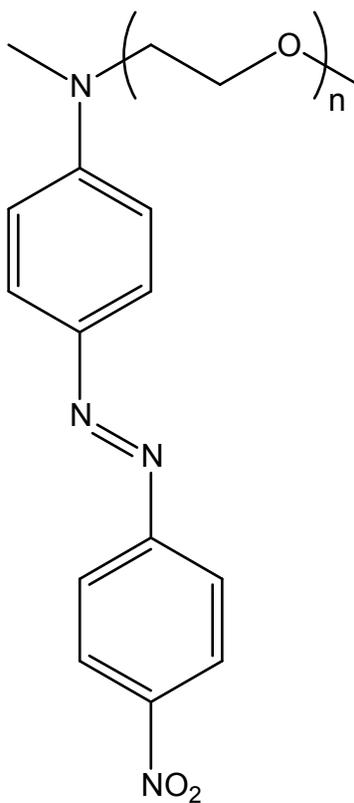
**Figura 5.** Diagramas de niveles de energía para los diferentes arreglos de bandas de excitón

## 2.4 NUEVOS CRISTALES LÍQUIDOS DERIVADOS DEL AZOBENCENO CON SEGMENTOS DE POLIETILÉNGLICOL

Los azopolímeros son polímeros que contienen el grupo azo “N=N” o bien al mismo grupo azobenceno, ya sea en la cadena principal o como grupo sustituyente. Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura.<sup>10</sup> Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal flexible, vía un espaciador flexible. Estos últimos han demostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que dicha flexibilidad facilita su movimiento al ser irradiados.<sup>10-11</sup> Por otro lado, el polietilenglicol es un material que posee propiedades interesantes y útiles, tales como solubilidad en agua en combinación con otros solventes, esto lo hace atractivo para la síntesis de nuevos productos y estructuras multicomponentes. El polietilenglicol ha sido utilizado en la síntesis de materiales iónicos conductores

debido a su habilidad para formar complejos catiónicos; así como complejos de transferencia de carga, agentes dispersantes, emulsificantes, entre otros.<sup>12</sup>

En un estudio reciente,<sup>13</sup> el grupo de Natansohn reportó la síntesis y caracterización de una serie de nuevos colorantes azoicos que contenía una cadena lateral de polietilenglicol metil éter (**RED-PEGM**) que presentan la siguiente estructura [Figura 6]:

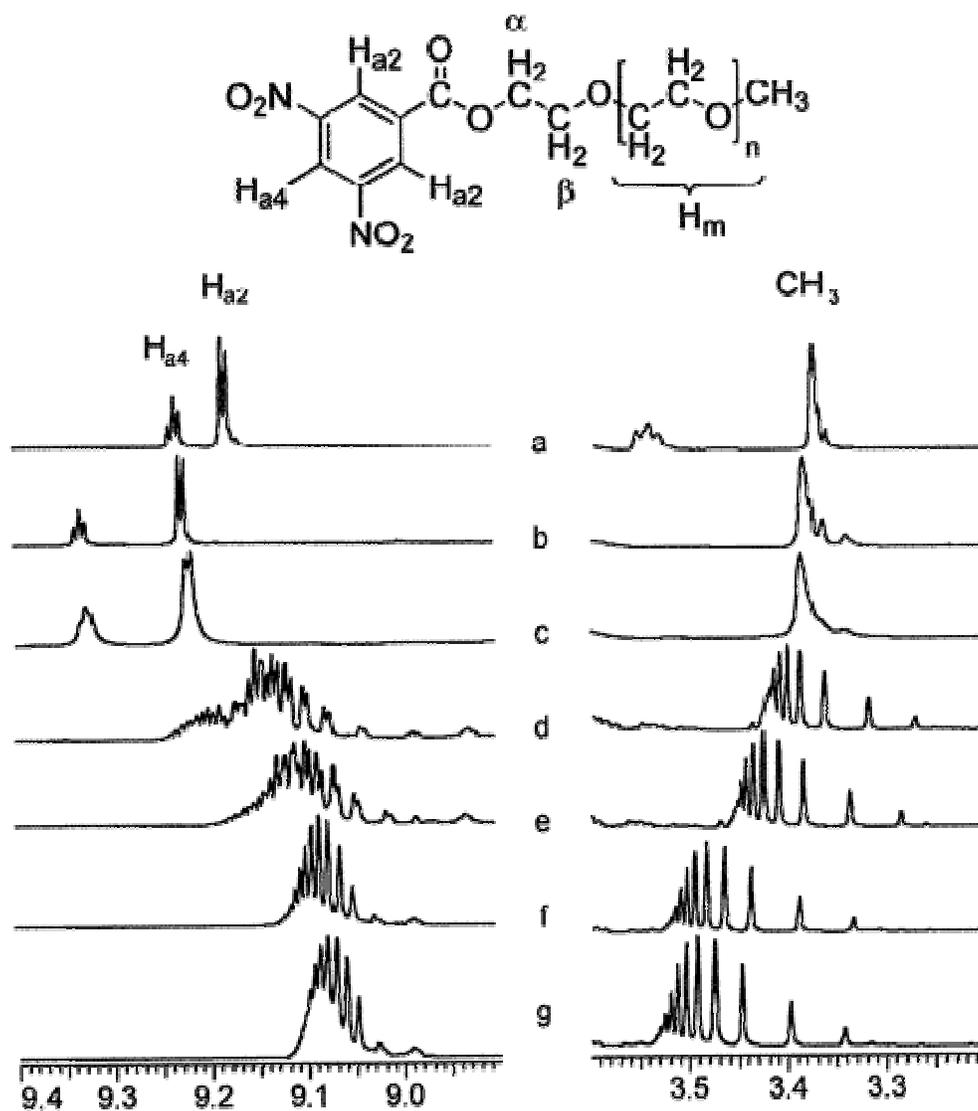


**Figura 6.** Estructura de la serie **RED-PEGM**

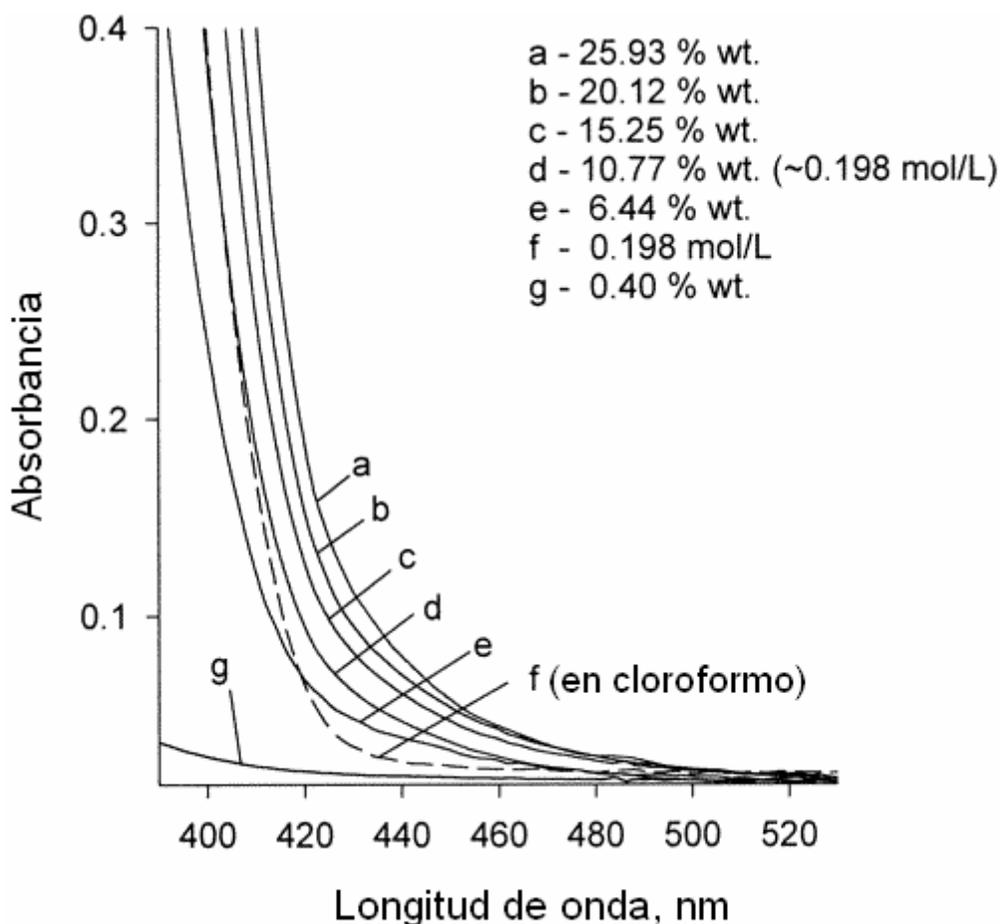
## 2.5 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS CON SEGMENTOS DE POLIETILÉNGLICOL

La síntesis y análisis de algunas moléculas anfifílicas que contienen un segmento de polietilenglicol en su estructura fue previamente reportada en la literatura. El grupo de Natansohn reportó la síntesis de un 3,5-dinitrobenzoato de oligoetilenglicol metil éter (DNB-PEGM) [Figura 7] al emplear como materia prima una mezcla de polietilenglicol metil éter con un peso molecular promedio  $M_w = 350$ . DNB-PEGM se analizó por espectroscopia  $^1\text{H-RMN}$  en diferentes soluciones, al usar  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{D}_2\text{O}$  como disolventes. En  $\text{CDCl}_3$  se observaron dos señales en la zona aromática, entre 9.3 y 9.1 ppm debidas a los protones  $\text{H}_{a2}$  y  $\text{H}_{a4}$  [Figura 7]. En la zona alifática se exhibe una señal a 3.4 ppm como consecuencia de todos los metilos terminales ( $\text{OCH}_3$ ). Sin embargo en soluciones acuosas de DNB-PEGM al aumentar el porcentaje en masa del cromóforo en la solución, se observó una resolución, es decir, la aparición de distintas señales para cada uno de los componentes de la disolución. Dado que se usó una mezcla con una masa molecular promedio  $M_w = 350$ , se obtuvo una diversidad de productos con valores de  $n$  entre 2 y 11. Como se aprecia en la Figura 7, en la zona alifática entre 3.3 y 4 ppm se observan 10 diferentes singuletes debidos a los metilos terminales ( $\text{OCH}_3$ ) presentes en la disolución de DNB-PEGM. Otro fenómeno interesante observado en este experimento fue la formación de un complejo de transferencia de carga (CT) intramolecular  $n-\pi$ , como consecuencia del pliegue de la cadena PEGM alrededor del cromóforo DNB. Los átomos de oxígeno de los éteres pueden actuar como donadores de electrones, mientras que los grupos DNB son buenos aceptores de electrones- $\pi$ . La existencia de un complejo CT  $n-\pi$  se confirmó por el color rojo y por una cola de absorción en el espectro UV-vis entre 400 y 500 nm [Figura 8]. Además, se dio un desplazamiento de los protones aromáticos hacia campos más altos al incrementar la concentración de DNB-PEGM [Figura 7], lo que sugiere un incremento en la densidad electrónica en este sitio aceptor como consecuencia de las interacciones de transferencia de carga. El grupo DNB es

hidrofóbico, mientras que la cadena PEGM es hidrofílica y tiende a enrollarse alrededor del grupo DNB para evitar su contacto con el agua, lo que resulta en conformaciones favorables para las interacciones CT.

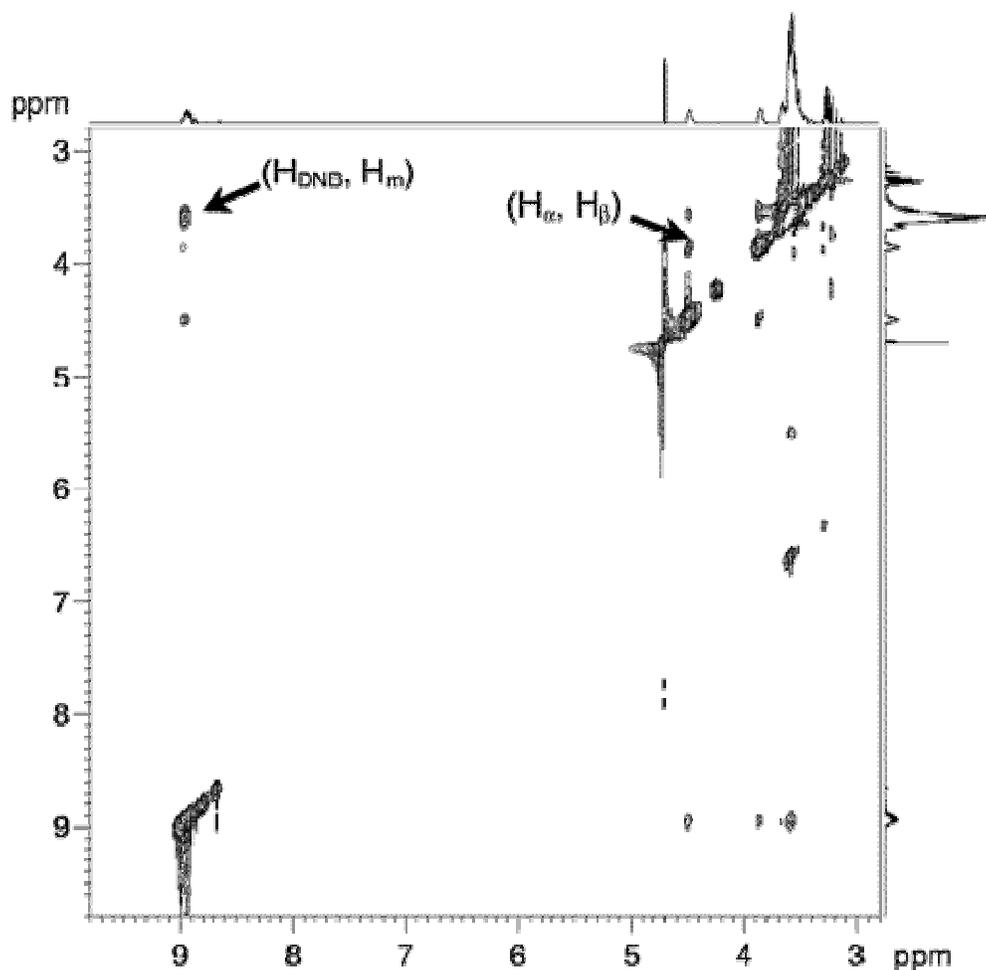


**Figura 7.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de DNB-PEGM soluciones: (a) 15% en  $\text{CDCl}_3$ , (b) 0.3, (c) 2.2, (d) 4.3, (e) 6.4, (f) 15.0 y (g) 17.6% en  $\text{D}_2\text{O}$



**Figura 8.** Espectro UV-vis de DNB-PEGM en agua (a-e, g) y en cloroformo (f)

El repliegue de la cadena de PEGM alrededor de DNB se comprobó mediante espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY en  $\text{D}_2\text{O}$  [Figura 9], que mostró picos cruzados entre los protones  $\text{H}_m$  (que aparecen aproximadamente a 3.7 ppm) y el multiplete aromático. Estos picos cruzados no se observaron en los espectros NOESY registrados en cloroformo o a bajas concentraciones en  $\text{D}_2\text{O}$ .<sup>14-15</sup>



**Figura 9.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY para una solución al 6.3% de DNB-PEGM en  $\text{D}_2\text{O}$ . Tiempo de mezclado 0.5 s. Las flechas señalan a los picos cruzados entre  $(\text{H}_{\text{DNB}}, \text{H}_m)$  y  $(\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta)$ .

Como ya se mencionó, en el presente trabajo de tesis se pretende estudiar la formación de complejos CT en un colorante anfifílico a base de azobenceno que contienen una cadena lateral de PEGM, al cual nombramos **RED-PEGM-7**. Además de la formación de complejos CT  $n-\pi$ , se pretende estudiar el fenómeno de agregación en función de la adición de un segundo componente  $\pi$ -electrodonador, en este caso **NEK**.

## 2.6 PERTURBACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS CON SEGMENTOS DE POLIETILÉNGLICOL POR ADICIÓN DE N-ETILCARBAZOL

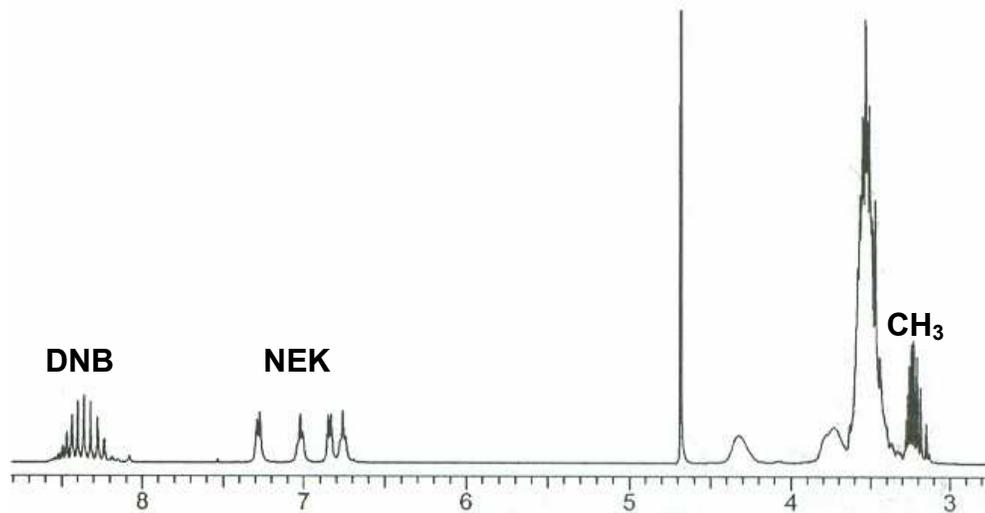
El equipo de Natansohn, reportó como el **NEK** es soluble en soluciones acuosas del complejo surfactante 3,5-dinitrobenzoato de oligoetilenglicol metil éter (DNB-PEGM). Las interacciones del CT entre el soluto **NEK** y la parte hidrofóbica del surfactante del grupo DNB, favorece la solubilidad del proceso. La geometría coplanar tipo “sándwich” del complejo intermolecular  $\pi$ - $\pi$  **NEK**/DNB no interfiere con la formación del complejo intramolecular PEGM/DNB. Así, el DNB forma complejos de CT simultáneamente con el **NEK** y con el PEGM. Una interesante consecuencia de este hecho, es el incremento de la resolución (aparición de distintas señales para cada uno de los componentes de la mezcla) del espectro  $^1\text{H}$ -RMN.

La adición de **NEK** en soluciones acuosas de DNB-PEGM tiene un doble propósito. El primero es determinar como el  $\pi$ -electrodonador (**NEK**) afectará el complejo intramolecular PEGM/DNB, y así tener una visión más clara de la geometría de las estructuras formadas. El segundo es probar la capacidad del complejo surfactante DNB-PEGM en solubilizar compuestos aromáticos hidrofóbicos.

En el espectro  $^1\text{H}$ -RMN para una solución de DNB-PEGM al 15% en  $\text{D}_2\text{O}$  con un contenido de **NEK** al 0.5%, los picos correspondientes al **NEK** (6.3 a 7.3 ppm) son claramente visibles [Figura 10].

La absorbancia en la región visible del espectro aumenta drásticamente en soluciones que contienen **NEK** [Figura 11]. Esta absorbancia extra se debe a los complejos de CT formados entre el **NEK** y el grupo DNB.

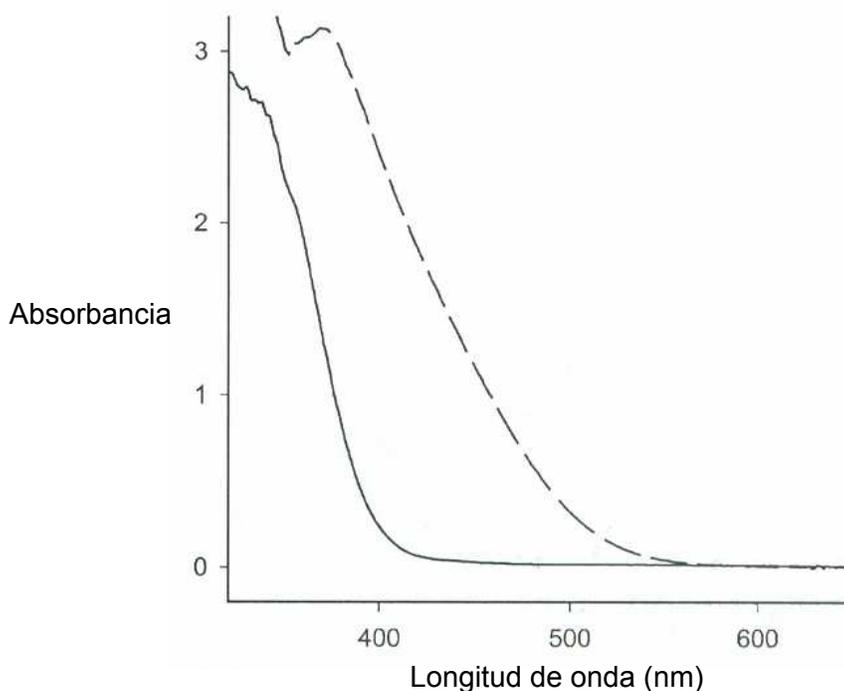
Dadas las diferentes posiciones en el espacio de los dos donadores: el repliegue de la cadena PEGM alrededor del cromóforo DNB y el arreglo coplanar o paralelo del **NEK** con respecto al grupo DNB, es posible la formación simultánea de ambos complejos de CT. Esto se comprobó mediante espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN en disoluciones acuosas de DNB-PEGM. Se observó que a concentraciones superiores a 4% en masa del soluto **NEK**, se presentan multipletes inusuales. Por ejemplo, la señal debida a los metilos terminales, normalmente un singulete, se divide en 12 picos; tales señales designan moléculas de DNB-PEGM con cadenas PEGM de diversos grados de polimerización o longitud. Asimismo, después de adicionar el  $\pi$  donador se preserva la estructura de las señales de DNB, así como de los metilos terminales; lo que significa que el complejo CT intramolecular PEGM/DNB también se conserva [Figura 10].



**Figura 10.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de DNB-PEGM para una solución al 15% en  $\text{D}_2\text{O}$  con un contenido de **NEK** al 0.5%

La figura 12 muestra una comparación de los multipletes antes y después de la adición de **NEK** en dos soluciones acuosas con diferentes concentraciones de DNB-PEGM. No sólo no desaparecen tales señales al adicionar el segundo donador, sino que, también su propagación o resolución aumentó notablemente.

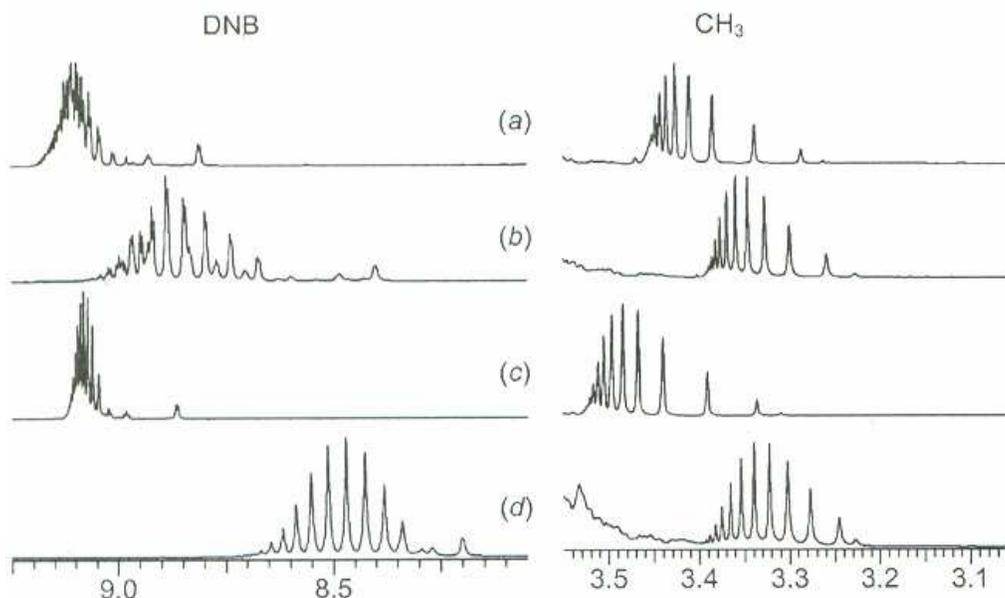
Además, ocurrió un desplazamiento de los protones DNB, así como de los protones de los metilos terminales hacia campos más altos, lo que sugiere una mayor densidad electrónica como consecuencia de las interacciones de CT. Esto indica que el **NEK** se aproxima al grupo DNB y a PEGM, lo que causa un fuerte efecto de protección en los protones de ambos grupos. Esta observación apoya también la coexistencia del complejo intramolecular PEGM/DNB y el complejo intermolecular  $\pi$ - $\pi$  **NEK**/DNB. Una prueba más de esta premisa proviene del espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY que muestra la correlación de picos cruzados entre los protones del grupo DNB con **NEK** y PEGM [Figura 13].



**Figura 11.** Espectro UV-vis de DNB-PEGM para una solución acuosa al 6.3 % antes (-) y después (---) de adicionar 0.5% de **NEK**

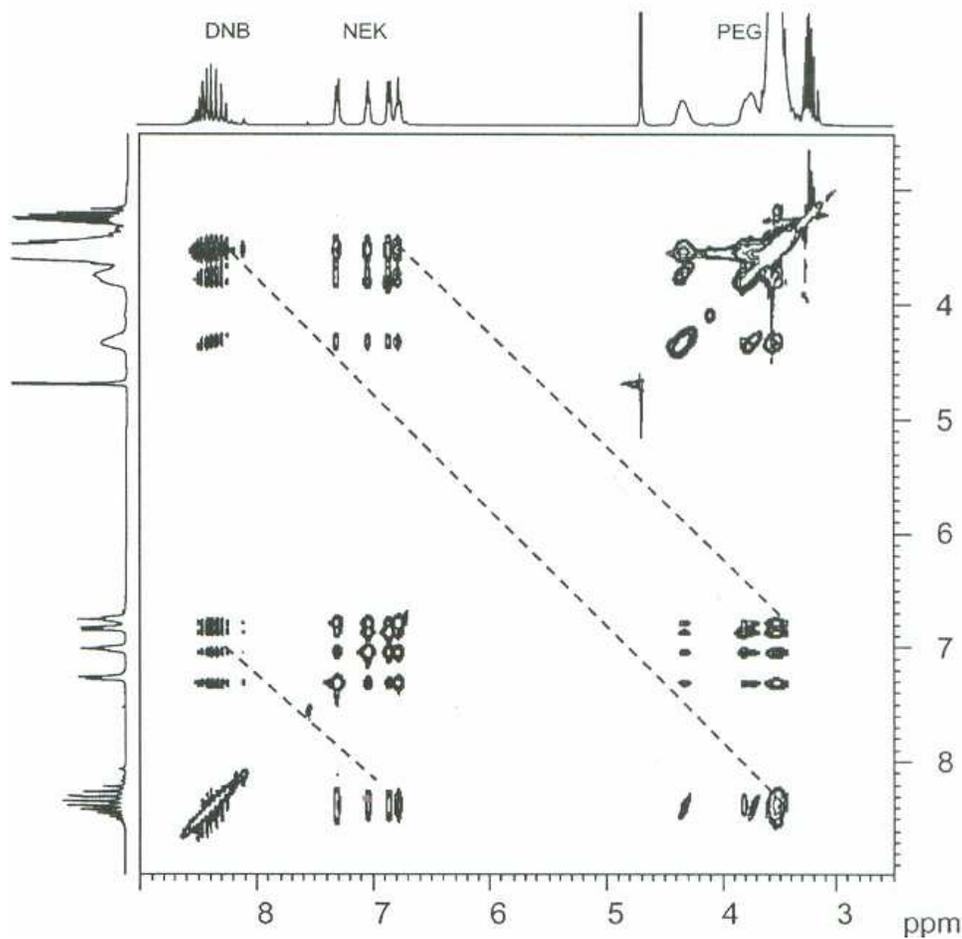
El hecho de que el grupo DNB forme complejos de CT simultáneamente con el **NEK** y con el PEGM, está de acuerdo con la geometría del complejo PEGM/DNB; donde la cadena PEGM rodea el grupo DNB. Una representación esquemática de ambos complejos de CT se muestra en la Figura 14. Un factor determinante en la

coexistencia de los dos complejos, es la hidrofobicidad de los dos sistemas  $\pi$ -aromáticos: **NEK** y DNB. En el proceso de solubilización, el **NEK** se dirige hacia el fragmento hidrofóbico DNB del complejo surfactante, y favorece la formación de complejos de CT  $\pi$ - $\pi$  (**NEK/DNB**).

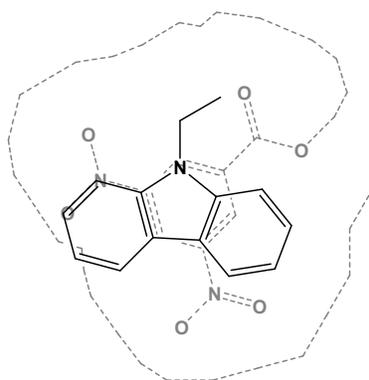


**Figura 12.** Efecto del  $\pi$  donador **NEK** en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN para dos soluciones acuosas: (a) al 6.3% de DNB-PEGM sin **NEK**, (b) con 0.5% de **NEK** y (c) al 6.3% de DNB-PEGM sin **NEK** y (d) con 2.7% de **NEK**

La presencia de las cadenas PEGM alrededor de los anillos DNB no impide la formación de los complejos de CT **NEK/DNB**, aunque puede afectar la distancia entre los sistemas aromáticos involucrados. Bajo estas condiciones, a pesar de que todas las fracciones moleculares experimentan un aumento en la protección, este incremento será diferente para las moléculas de diferente longitud de PEGM. Esto se traduce en una mejor resolución y en una mayor propagación de los multipletes.<sup>16</sup>



**Figura 13.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY para una solución al 15.6% de DNB-PEGM en  $\text{D}_2\text{O}$ . Con un contenido de **NEK** al 2.7%. Las líneas punteadas señalan los picos cruzados entre DNB y **NEK**, DNB y PEGM, y los protones del **NEK** y DNB

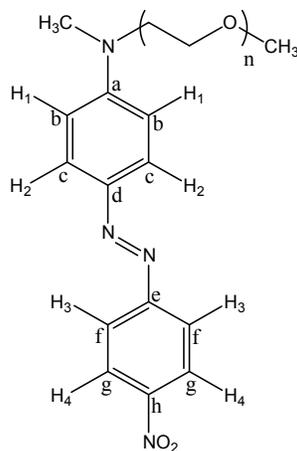


**Figura 14.** Diagrama esquemático de la geometría del complejo dual de CT **NEK/DNB/PEGM**. PEGM-DNB se dibuja con líneas punteadas

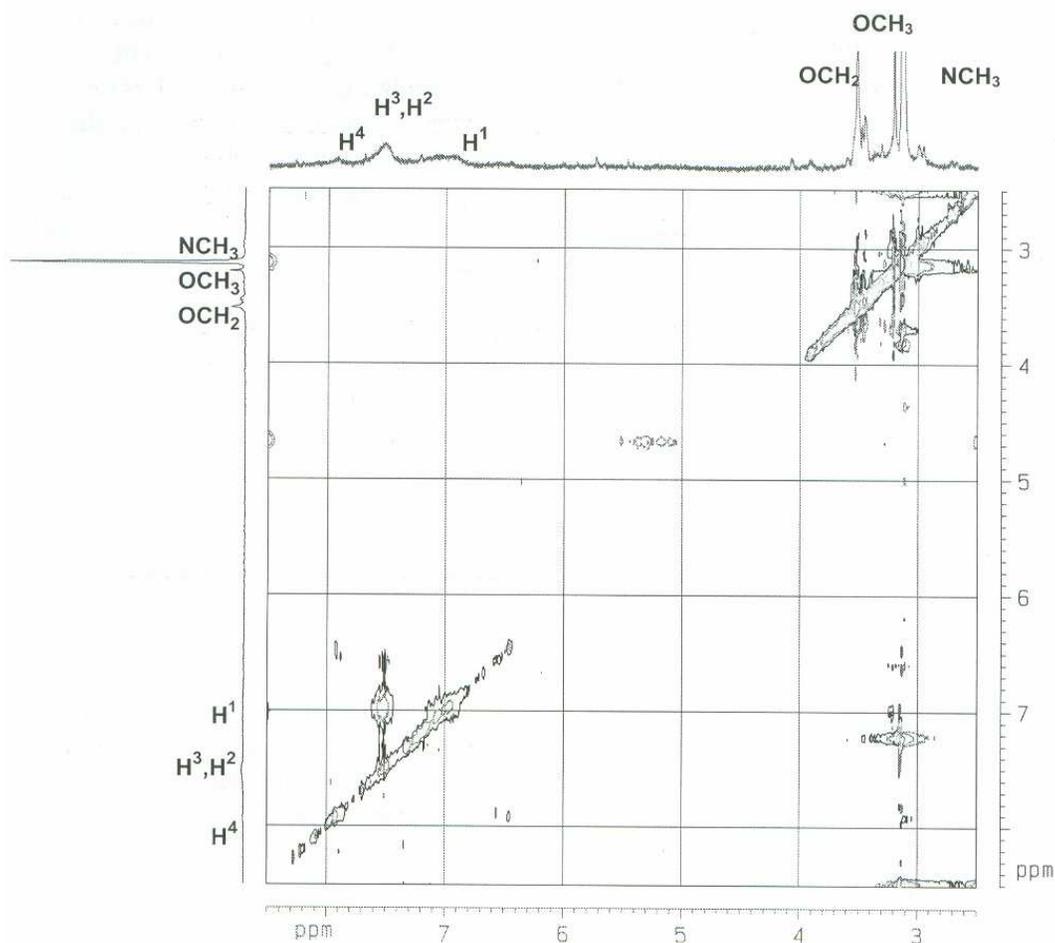
## 2.7 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA Y AGREGACIÓN EN RED-PEGM POR $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY

Anteriormente se estudió el fenómeno de agregación por la técnica  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY para los colorantes RED-PEGM-4, RED-PEGM-8 Y RED-PEGM-10 en solventes con alta proporción volumétrica de agua. En algunos casos aparte del fenómeno de agregación, se detectó la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular debido al repliegue de la cadena PEGM alrededor de la unidad de azobenceno amino-nitro sustituida. El grado de agregación y de formación de complejo para cada colorante varía significativamente en función de la longitud de la cadena PEGM.

Si se analiza el espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY de RED-PEGM-4 [Figura 15] se observan interacciones intermoleculares entre los hidrógenos  $\text{H}^1$  de una molécula y los hidrógenos  $\text{H}^3$  de una molécula vecina, lo que indica claramente la formación de agregados-H paralelos. Es conocido que en este tipo de agregados puede existir un ligero desplazamiento en la asociación. Por otro lado, se observa una ligera interacción de la cadena PEGM con los protones  $\text{H}^2$  y  $\text{H}^3$  de la molécula, lo cual revela que la cadena PEGM rodea al grupo azobenceno llegando hasta la altura de estos hidrógenos pero sin alcanzar a  $\text{H}^4$  (ver esquema 1). Estudios de modelado molecular al utilizar cálculos DFT en RED-PEGM-4 [Figura 16] demostraron que en la geometría óptima, efectivamente así es.<sup>17-18</sup>

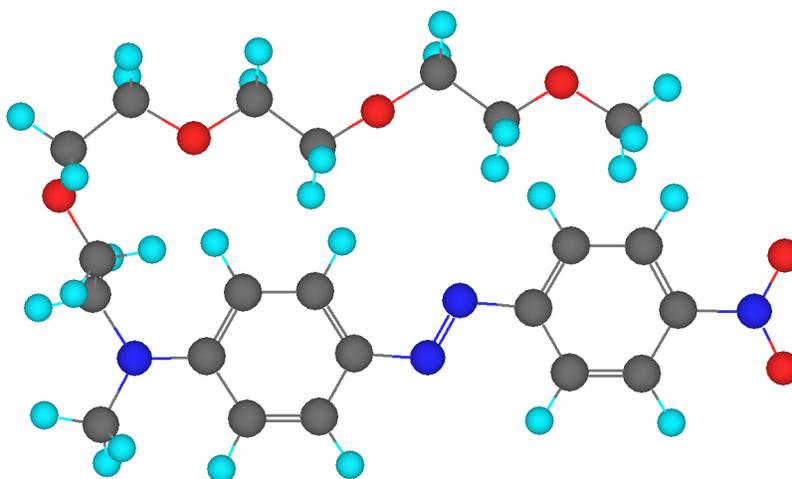


Esquema 1



**Figura 15.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY de RED-PEGM-4 en  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  20:80

Si se considera la formación de un agregado debido a la interacción de 2 moléculas de RED-PEGM-8: molécula 1 y molécula 2; el espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY de RED-PEGM-8 [Figura 17], muestra interacciones del protón  $\text{H}^4$  de la molécula 1 con los protones  $\text{H}^2$  y  $\text{H}^3$  de la molécula 2. Además prueba que los protones  $\text{H}^2$  y  $\text{H}^3$  de la molécula 1, interaccionan también con los hidrógenos  $\text{H}^1$  y con los protones del  $\text{N-CH}_3$  de la molécula 2. Esto indica la existencia de agregados tipo H de forma antiparalela ligeramente desplazados, es decir, en estos agregados el grupo nitro de la molécula 1 le da la cara al grupo amino de la molécula 2 y viceversa con un ligero desfaseamiento.<sup>18</sup>



**Figura 16.** Geometría optimizada para el complejo de transferencia de carga intramolecular de RED-PEGM-4 en  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  20:80

En el mismo espectro [Figura 17], se puede apreciar que en RED-PEGM-8 la cadena de PEGM interacciona con los protones aromáticos  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^4$  y los hidrógenos del  $\text{N-CH}_3$ ; esto sugiere la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular debido al enrollamiento de la cadena PEGM alrededor del grupo azobenceno, ya que interacciona con los protones aromáticos  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^4$  de la unidad aromática. Asimismo, se observan interacciones de los protones de los metilenos ( $\text{OCH}_2$ ) con los hidrógenos del  $\text{N-CH}_3$  presentes en una unidad de azobenceno. La geometría optimizada por DFT para RED-PEGM-8 [Figura 19] muestra que efectivamente el segmento PEGM es bastante largo para interaccionar con los protones aromáticos, pero no lo suficiente como para rodear a la unidad de azobenceno en su totalidad e interaccionar con los hidrógenos  $\text{N-CH}_3$ . Por esta razón, se deduce que estas interacciones tienen lugar de manera intermolecular, es decir, entre el segmento PEGM de una molécula 1 y el grupo  $\text{N-CH}_3$  de una molécula 2 [Figura 18].<sup>17-18</sup>

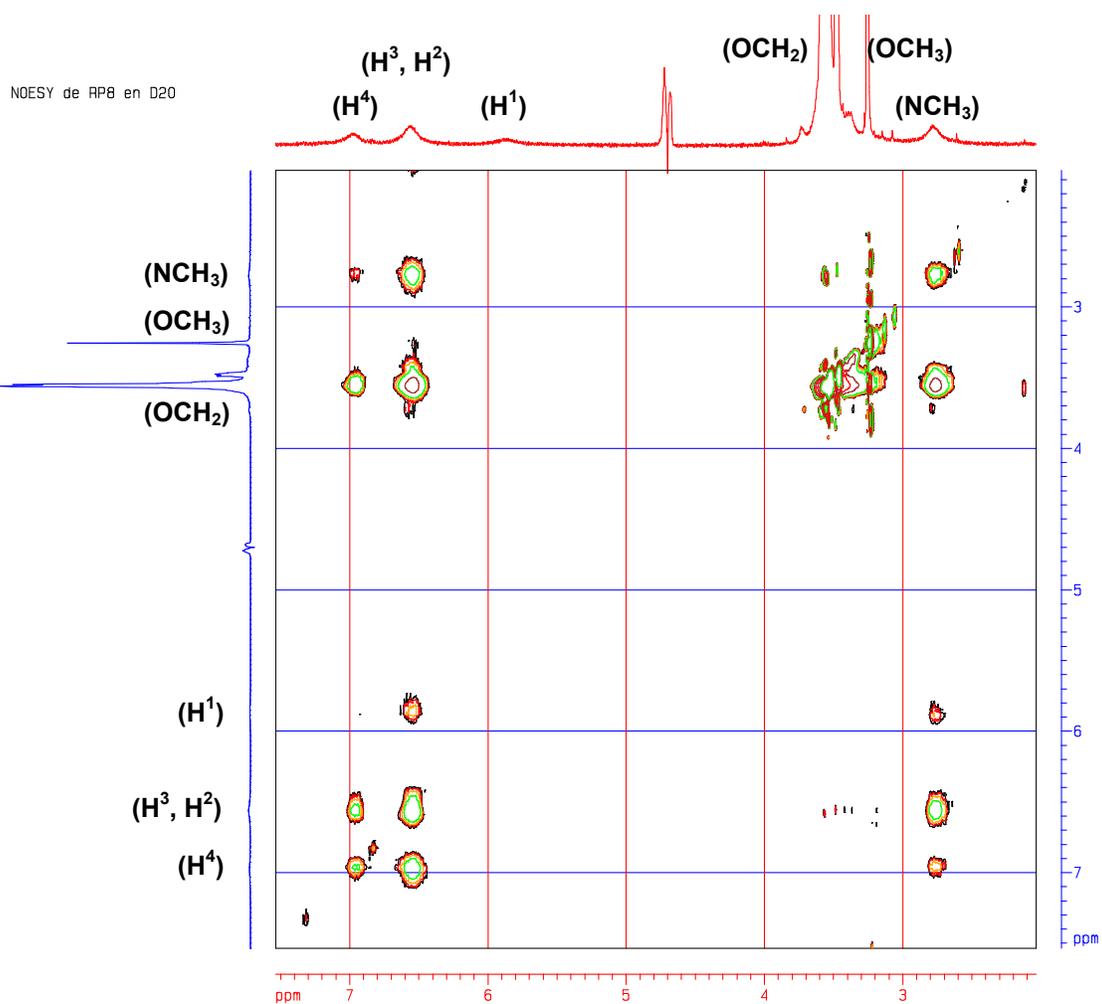


Figura 17. Espectro <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY de RED-PEGM-8 en D<sub>2</sub>O

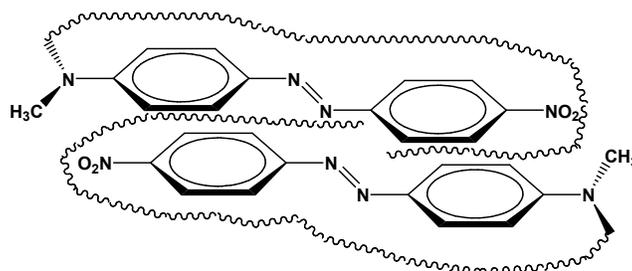
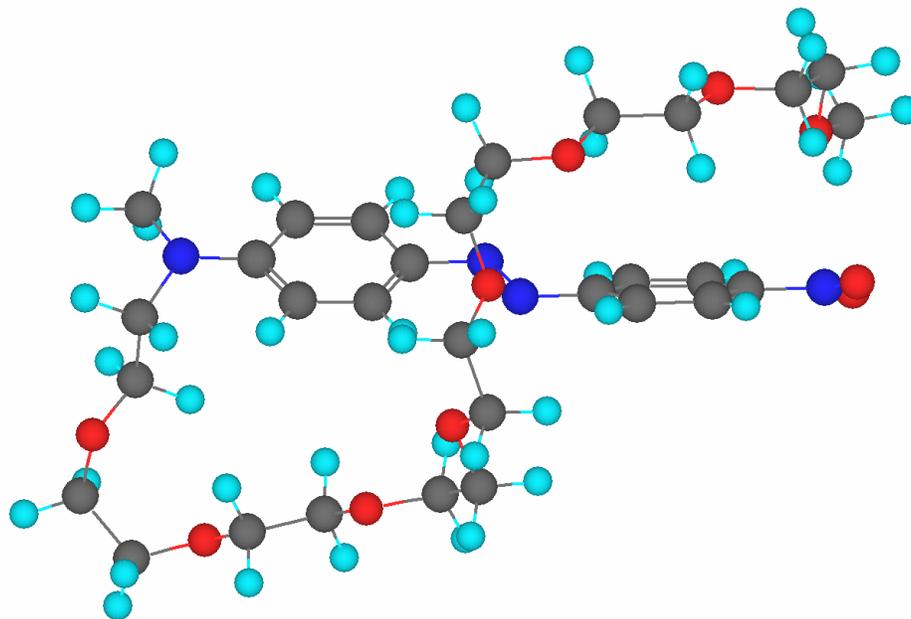


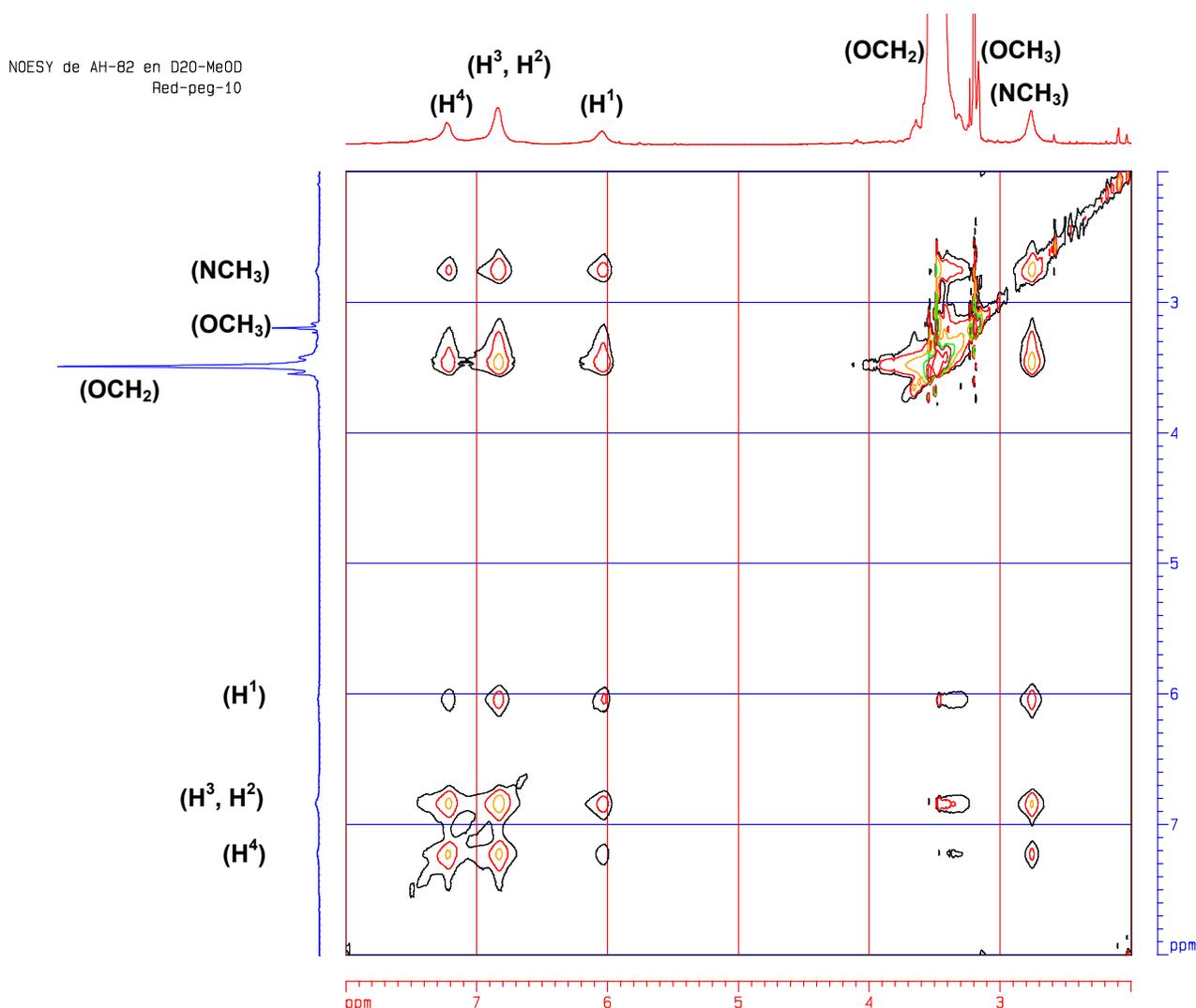
Figura 18. Estructura de los agregados-H de RED-PEGM-8 en solución acuosa



**Figura 19.** Geometría optimizada para el complejo de CT intramolecular de RED-PEGM-8 en D<sub>2</sub>O

El espectro <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY de RED-PEGM-10 [Figura 20], indica la presencia de interacciones del protón H<sup>4</sup> de una molécula 1 con los protones H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup> y H<sup>1</sup> de una molécula 2. Además se observan interacciones de los protones H<sup>2</sup> y H<sup>3</sup> de la molécula 1 con los hidrógenos H<sup>1</sup> y H<sup>4</sup>, y los protones del N-CH<sub>3</sub> de la molécula 2. Esto demuestra la formación de agregados tipo H antiparalelos para RED-PEGM-10. Asimismo, en el mismo espectro se puede observar que en RED-PEGM-10 la cadena de PEGM interacciona con los protones aromáticos H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup> y H<sup>4</sup> y los hidrógenos del N-CH<sub>3</sub>, lo que sugiere la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular para RED-PEGM-10 debido al enrollamiento de la cadena PEGM alrededor del grupo azobenceno, ya que interacciona con los protones aromáticos H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup> y H<sup>4</sup> de la unidad aromática. Del mismo modo, se observan interacciones de los protones de los metilenos (OCH<sub>2</sub>) con los hidrógenos del N-CH<sub>3</sub> presentes en una unidad de azobenceno. Como en el caso de RED-PEGM-8, en RED-PEGM-10 el segmento PEGM es bastante largo para interaccionar con los protones aromáticos, pero no lo suficiente como para rodear

la unidad de azobenceno en su totalidad e interaccionar con los hidrógenos N-CH<sub>3</sub>. Por lo tanto, estas últimas interacciones tienen lugar de manera intermolecular.<sup>17</sup>



**Figura 20.** Espectro 1H-RMN, 2D NOESY de RED-PEGM-10 en D<sub>2</sub>O: CD<sub>3</sub>OD

En general, para RED-PEGM-4 sólo se observa la formación de los clásicos agregados-H paralelos, mientras que para RED-PEGM-8 y RED-PEGM-10 se detectó la formación de agregados-H antiparalelos poco comunes, conjuntamente con la formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares.

---

---

## PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 CONDICIONES GENERALES

El compuesto **NEK** se compró a Aldrich (97%) y fue utilizado como se recibió. El colorante azoico **RED-PEGM-7** se sintetizó de acuerdo al método reportado por Natansohn en la literatura<sup>13</sup>. Tanto el **NEK** como el **RED-PEGM-7** se disolvieron en solventes calidad espectro marca Aldrich. Para registrar los espectros de absorción UV-vis de los compuestos se manejó un espectrofotómetro UNICAM UV-300 con celdas de cuarzo de 1 cm, a temperatura ambiente. Los espectros <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN, 2D NOESY de los compuestos se llevaron a cabo en un instrumento Bruker Avance 400 operado a 400 MHz.

El modelado molecular se desarrollo mediante el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, que utiliza los métodos semiempíricos AM1 y PM3. Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

### 3.2 ESPECTROSCOPIA UV-vis

Para la determinación del sistema a utilizar en cada especie, se efectuaron pruebas de solubilidad de los compuestos en agua, metanol y mezclas de ambos. En el caso del **NEK** se encontró que es soluble en metanol e insoluble en agua, mientras que el **RED-PEGM-7** es soluble en los dos disolventes.

Para la obtención de soluciones “madre” de cada uno de los compuestos a estudiar, se utilizó CH<sub>3</sub>OH y H<sub>2</sub>O al 100%; además de sistemas CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O en proporciones volumétricas 80:20, 60:40, 40:60 y 20:80.

Para el **RED-PEGM-7** la concentración de cada solución “madre” fue de  $5.0 \times 10^{-4}$  M, a partir de las cuales se obtuvieron por dilución soluciones con las siguientes concentraciones:  $2.5 \times 10^{-4}$  M,  $1.25 \times 10^{-4}$  M,  $6.25 \times 10^{-5}$  M,  $3.125 \times 10^{-5}$  M,  $1.56 \times 10^{-5}$  M,  $7.81 \times 10^{-6}$  M,  $3.91 \times 10^{-6}$  M y  $1.95 \times 10^{-6}$  M.

En el caso del **NEK** la concentración de cada solución “madre” fue de  $5.0 \times 10^{-4}$  M y con base en estas se prepararon soluciones más diluidas con concentraciones:  $2.5 \times 10^{-4}$  M,  $1.25 \times 10^{-4}$  M,  $6.25 \times 10^{-5}$  M,  $3.125 \times 10^{-5}$  M,  $1.56 \times 10^{-5}$  M,  $7.81 \times 10^{-6}$  M,  $3.91 \times 10^{-6}$  M y  $1.95 \times 10^{-6}$  M.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY

Para el presente análisis, se realizaron soluciones de los compuestos **NEK** y **RED-PEGM-7** en sistemas CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O en proporción volumétrica 60:40. Para tal efecto se usaron como solventes agua y metanol deuterados.

Se elaboraron soluciones “madre” de **NEK:RED-PEGM-7** en proporciones molares 1:1, 2:1 y 4:1 respectivamente, como solvente se empleó un sistema CD<sub>3</sub>OH:D<sub>2</sub>O en proporción volumétrica 60:40. La concentración de la solución “madre” fue de  $5.0 \times 10^{-4}$  M, a partir de la cual se obtuvieron soluciones más diluidas con concentraciones de  $2.5 \times 10^{-4}$  M,  $1.25 \times 10^{-4}$  M,  $6.25 \times 10^{-5}$  M,  $3.125 \times 10^{-5}$  M,  $1.56 \times 10^{-5}$  M,  $7.81 \times 10^{-6}$  M,  $3.91 \times 10^{-6}$  M y  $1.95 \times 10^{-6}$  M.

---

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 MODELADO MOLECULAR

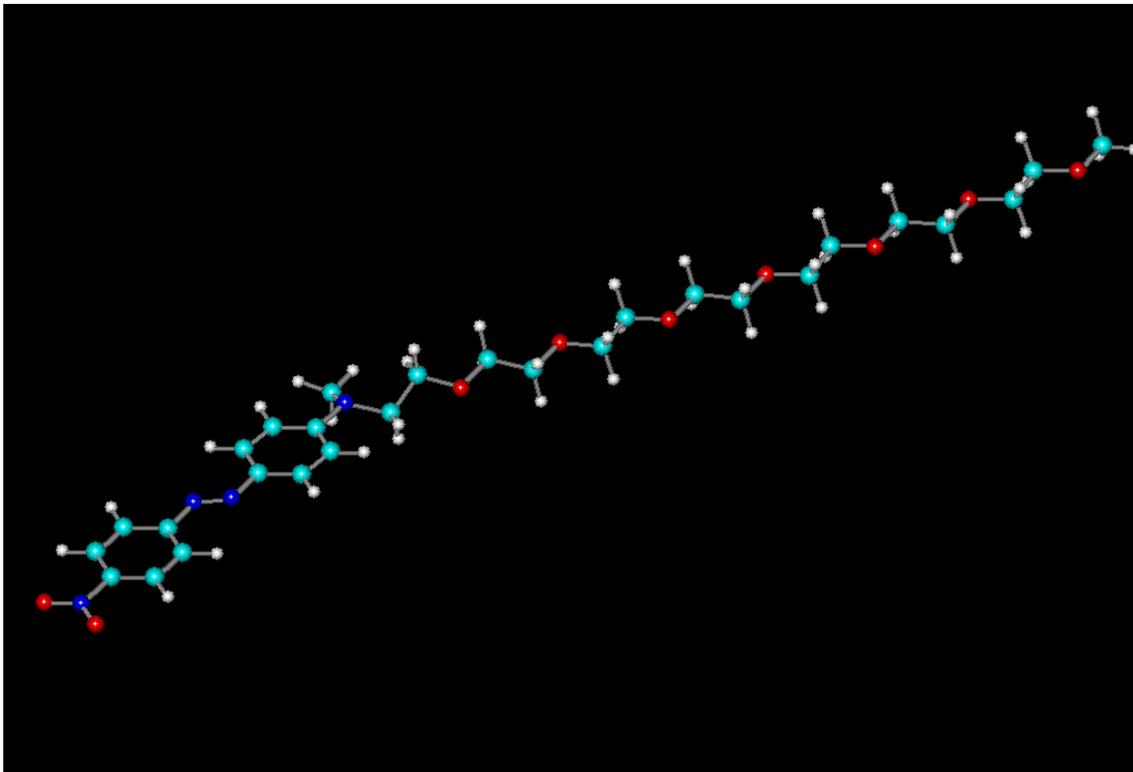
En el presente trabajo de tesis se llevaron a cabo estudios de agregación y formación de complejos de transferencia de carga (CT) mixtos entre el **NEK** y el colorante azoico **RED-PEGM-7**, cuya estructura se mostró previamente.

En primer lugar, se efectuaron estudios de modelado molecular para los compuestos integrantes de los complejos de transferencia de carga (CT) en cuestión. Las geometrías de los compuestos se optimizaron al utilizar el programa Hyperchem for Windows 6.0, que emplea los métodos semi-empíricos AM1 y PM3.

La geometría optimizada obtenida por el método PM3 para el colorante **RED-PEGM-7** se muestra en la Figura 21. Como se aprecia, los fenilos del grupo azobenceno se alinean a la planaridad junto con el grupo azo N=N. Por otro lado, la cadena de polietilenglicol metil éter se extiende hacia el lado contrario del grupo azobenceno y adopta una conformación lineal.

Además, se evaluaron las principales propiedades de este colorante azoico tales como las energías totales, los momentos dipolares ( $\mu$ ) y los valores de los orbitales HOMO y LUMO; los resultados se muestran en la tabla 1. Como se puede percibir, este compuesto presenta un alto momento dipolar con un valor de  $\mu = 8.536$  D, calculado por el método PM3. Esto se debe a la presencia de un grupo donador y un grupo aceptor en la unidad de azobenceno, en este

caso nos referimos a los grupos amino y nitro respectivamente. Asimismo, si se toman en cuenta los resultados estimados por el método PM3 para el **RED-PEGM-7** la diferencia energética  $\Delta E$  es igual a 7.19 eV, es decir, relativamente alta ( $\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ ).

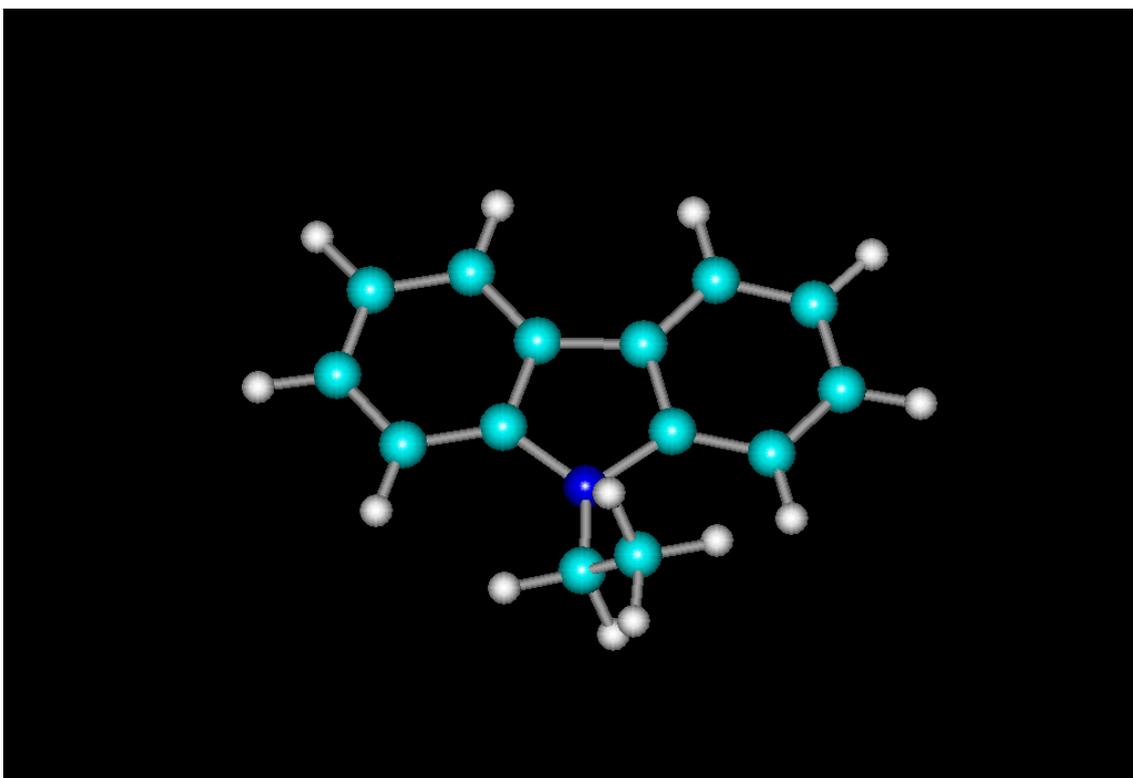


**Figura 21.** Geometría optimizada para el colorante **RED-PEGM-7**, al emplear el método semi-empírico PM3.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del colorante **RED-PEGM-7** calculadas con los métodos semi-empíricos PM3 y AM1.

Propiedades fisicoquímicas	RED-PEGM-7	
	Método semi-empírico	
	PM3	AM1
Energía Total (Kcal/mol)	-167228.8	-181497.6
Energía de Enlace (Kcal/mol)	-8153.134	-8170.874
Calor de Formación (Kcal/mol)	-191.8994	-209.6393
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-1324427	-1346328
Energía Nuclear (Kcal/mol)	1157198	1164829
Momento Dipolar (D)	8.536	9.956
HOMO (eV)	-8.758034	-8.577446
LUMO (eV)	-1.562023	-1.464295

De la misma manera, se optimizó la geometría del **NEK** por el mismo método y la conformación óptima se muestra en la Figura 22. Como se observa, la unidad etilcarbazol se alinea totalmente a la planaridad y el grupo etilo presente en el grupo amino forma un ángulo diedro cercano a  $90^{\circ}$  con respecto al plano del anillo de carbazol.



**Figure 22.** Geometría optimizada para el **NEK** calculada por el método semi-empírico PM3

De igual modo, se determinaron las propiedades del **NEK** (Tabla 2) y se encontró que este compuesto presenta un momento dipolar de  $\mu = 1.581$  D calculado por el método semi-empírico PM3. Como se puede notar, el grupo amino hace a esta molécula ligeramente polar, dotándola de un carácter ligeramente donador, lo que puede favorecer el hospedaje de un grupo aceptor presente en la molécula vecina del colorante **RED-PEGM-7**.

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas del **NEK** calculadas con los métodos semi-empíricos PM3 y AM1.

Propiedades fisicoquímicas	NEK	
	Método semi-empírico	
	PM3	AM1
Energía Total (Kcal/mol)	-46600.12	-50206.56
Energía de Enlace (Kcal/mol)	-3135.139	-3116.461
Calor de Formación (Kcal/mol)	47.64703	66.32461
Energía Electrónica (Kcal/mol)	-303547	-310282
Energía Nuclear (Kcal/mol)	256946.9	260075.4
Momento Dipolar (D)	1.581	1.569
HOMO (eV)	-8.225432	-8.28038
LUMO (eV)	-0.0209511	-0.098377

## 4.2 AGREGACIÓN DEL COLORANTE RED-PEGM-7 EN SOLUCIÓN

El espectro de absorción UV-vis del colorante **RED-PEGM-7** en CH<sub>3</sub>OH [Figura 23] mostró una longitud máxima de absorción a  $\lambda_{\text{máx.}} = 494$  nm. Dada su alta solubilidad en este disolvente, no se observó la formación de agregados para este compuesto. Sin embargo, en mezclas CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O, al aumentar la polaridad del disolvente o el contenido de H<sub>2</sub>O en el sistema [Figura 24-26], el máximo de absorción se desplaza ligeramente hacia mayores longitudes de onda, es decir, hacia el rojo. Además, la aparición de una banda adicional a  $\lambda = 408$  nm, desplazada hacia el azul en soluciones concentradas, revela la formación de agregados tipo **H** para el colorante **RED-PEGM-7** [Figura 26].

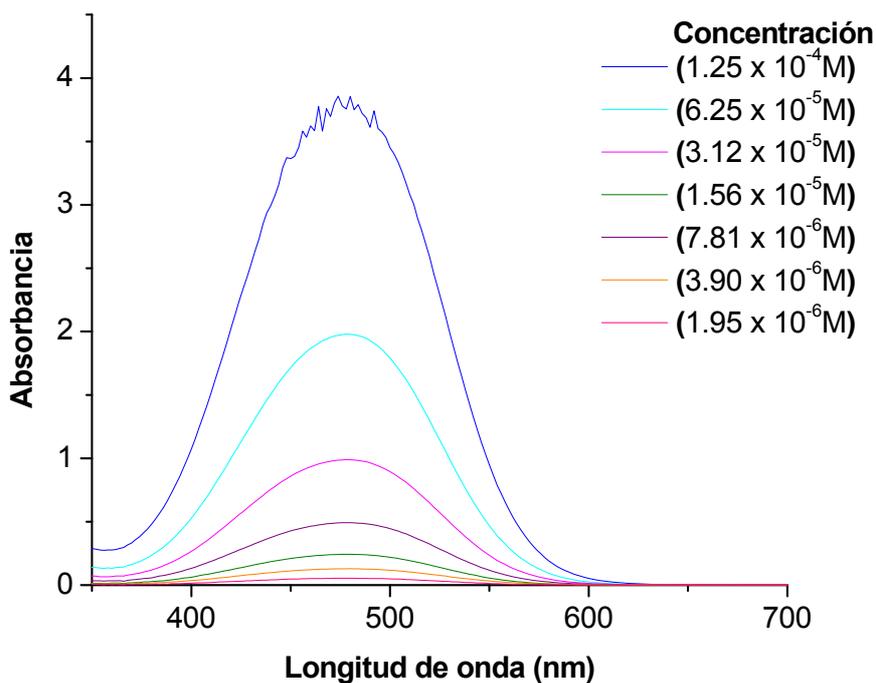


Figura 23. Espectro de absorción de RED-PEGM-7 en CH<sub>3</sub>OH

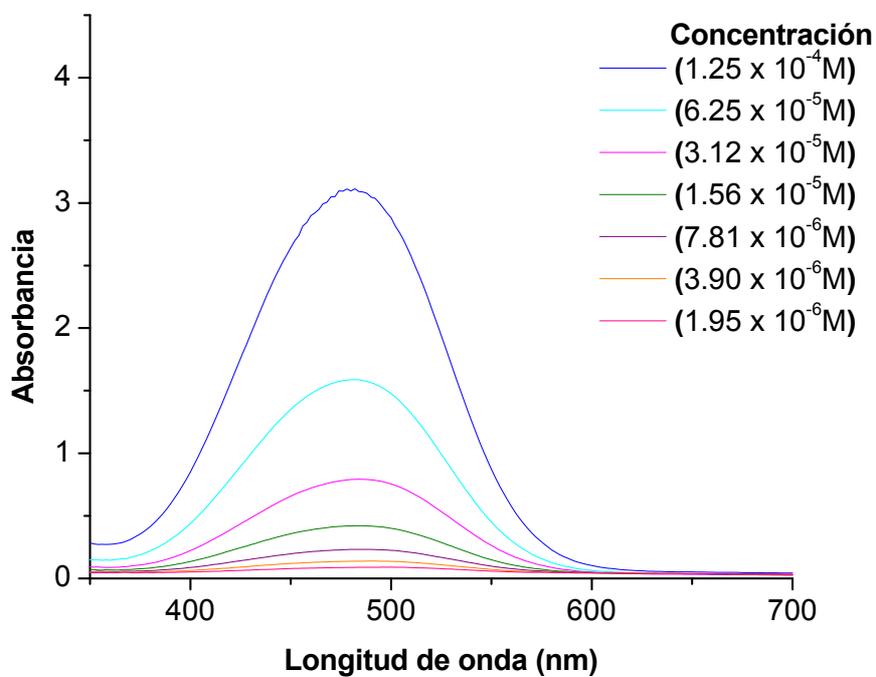


Figura 24. Espectro de absorción de RED-PEGM-7 en CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 60:40

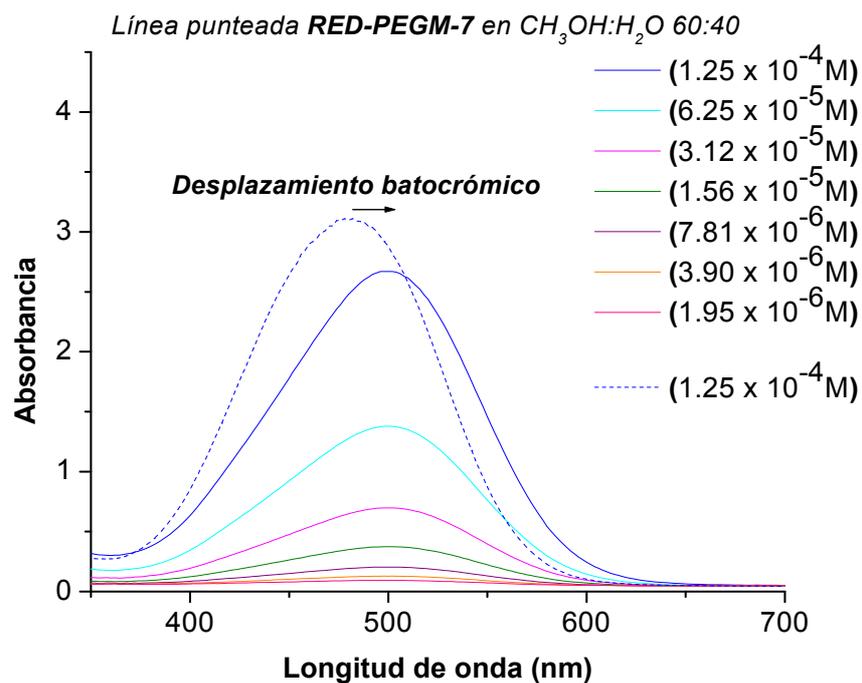


Figura 25. Espectro de absorción de **RED-PEGM-7** en  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  20:80

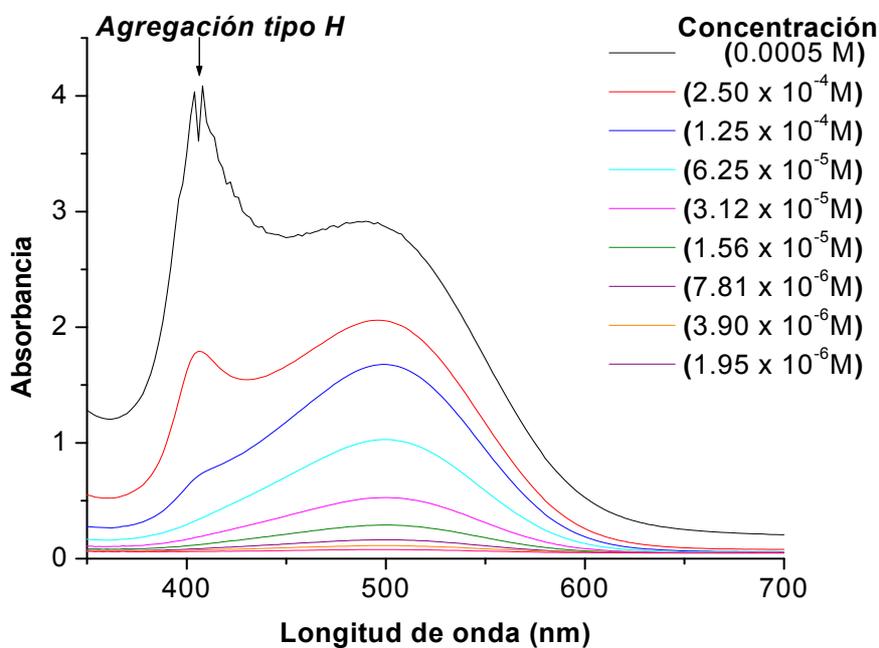
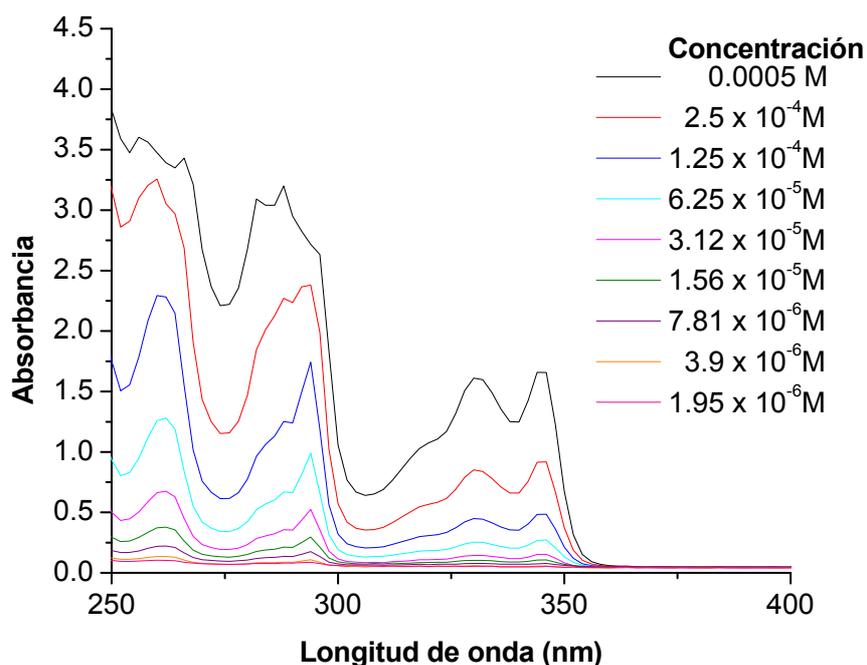


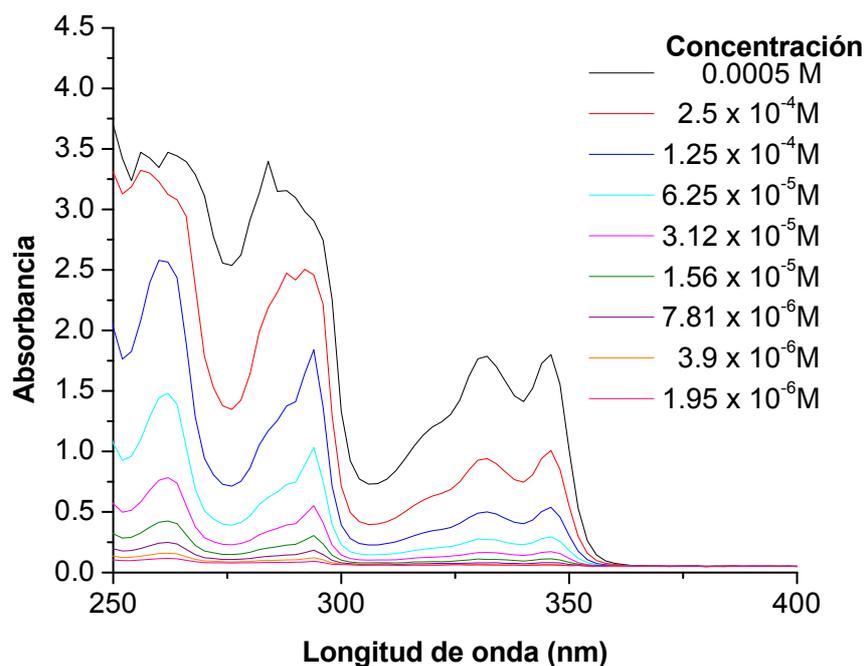
Figura 26. Espectro de absorción de **RED-PEGM-7** en  $\text{H}_2\text{O}$

### 4.3 AGREGACIÓN DEL NEK EN SOLUCIÓN

De forma similar, se registró el espectro de absorción del **NEK** en CH<sub>3</sub>OH a diferentes concentraciones [Figura 27]. El **NEK** mostró dos grupos de bandas de absorción a 282, 288 nm y a 330, 344 nm debidos a las transiciones S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub> y S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> respectivamente. Al aumentar la concentración de **NEK** en la solución, no se observaron cambios significativos en el espectro UV-vis [Figura 28], por lo que se puede concluir que este compuesto es totalmente soluble y no forma agregados en CH<sub>3</sub>OH. El **NEK** resultó ser muy insoluble en H<sub>2</sub>O; por esta razón, únicamente se estudió la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre el **NEK** y el **RED-PEGM-7** en el sistema CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O en proporción volumétrica 60:40.



**Figura 27.** Espectro de absorción de **NEK** en CH<sub>3</sub>OH



**Figura 28.** Espectro de absorción de **NEK** en CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 60:40

Los resultados obtenidos para los dos compuestos se resumen en la Tabla 3:

**Tabla 3.** Propiedades ópticas de los distintos compuestos en solución

Compuesto	Sistema		$\lambda$ absorción (nm)
<b>RED-PEGM-7</b>	CH <sub>3</sub> OH	100 %	494
	H <sub>2</sub> O	100 %	500
<b>NEK</b>	CH <sub>3</sub> OH	100 %	(282, 288) y (330, 344)
	CH <sub>3</sub> OH:H <sub>2</sub> O	60:40	(284, 290) y (334, 346)

Como se puede apreciar, el colorante **RED-PEGM-7** presenta un mayor carácter de transferencia de carga ya que es un compuesto muy sensible a la polaridad del disolvente, por lo que presenta un máximo de absorción a  $\lambda_{\text{máx.}} = 494$  nm en CH<sub>3</sub>OH y éste se desplaza cada vez más hacia el rojo en sistemas más polares, alcanzando una  $\lambda_{\text{máx.}} = 500$  nm en H<sub>2</sub>O (desplazamiento batocrómico de 6 nm). En cambio el **NEK**, que es un compuesto mucho menos polar, presentó dos grupos de bandas a (282, 288) nm y a (330, 344) nm en

CH<sub>3</sub>OH, las cuales se ven desplazadas hacia el rojo al aumentar la polaridad del disolvente, hasta alcanzar un valor de (284, 290) nm y (334, 346) nm respectivamente, en un sistema CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 40:60 (desplazamiento batocrómico entre 2 y 4 nm). Aparentemente, el desplazamiento batocrómico para el **NEK** es muy modesto, lo que indica un carácter de transferencia de carga intramolecular bajo.

#### 4.4 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES **NEK:RED-PEGM-7**

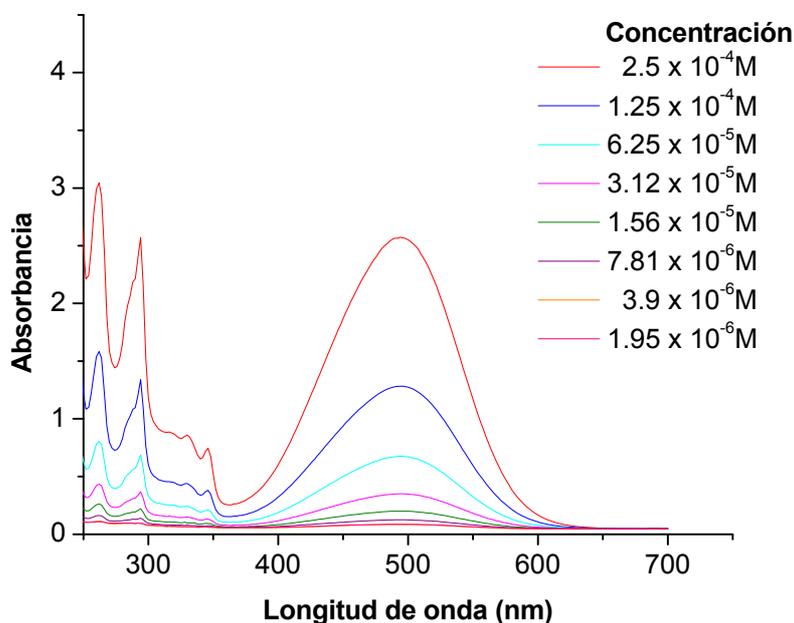
Se estudió la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre **NEK** y **RED-PEGM-7** al utilizar como medio una mezcla CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O en proporción volumétrica 60:40, ya que es el sistema más polar, capaz de solubilizar ambas especies. Para ello, se utilizaron diferentes proporciones **NEK:RED-PEGM-7** y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Propiedades ópticas de las distintas mezclas de compuestos en solución

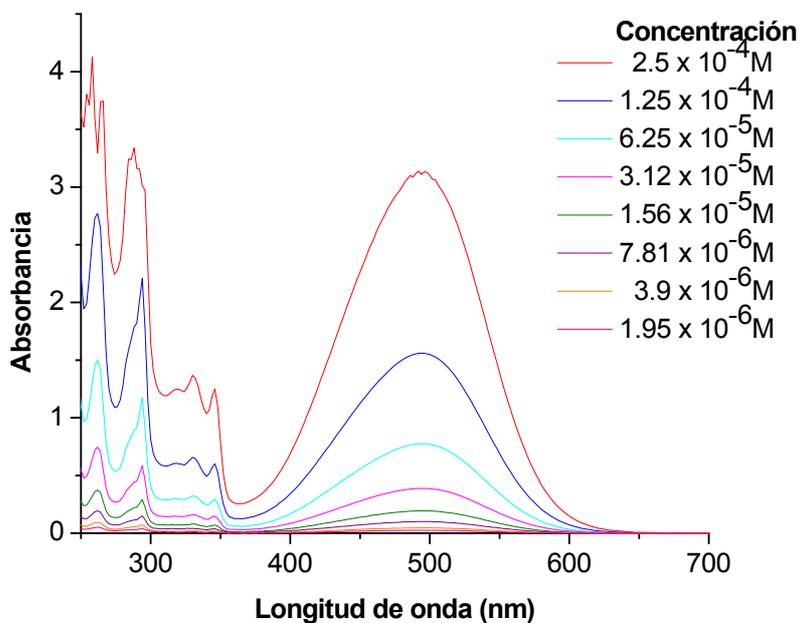
Sistema	Proporción en volumen	λ absorción (nm)
<b>NEK:RED-PEGM-7</b> en <b>CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O (60:40)</b>	1:1	(330, 346) y 494
	2:1	(330, 346) y 494
	4:1	(332, 346) y 494

Usualmente la estequiometría del complejo está determinada por números enteros y se define como la relación molar (D/A) entre el donador y el aceptor. El espectro de absorción del complejo **NEK:RED-PEGM-7** con proporción molar 1:1 en CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 60:40 a diferentes concentraciones, se muestra en la Figura 29. Como se puede apreciar, el conjunto de bandas ocasionado por el **NEK** aparece a 330 nm y a 346 nm, es decir, a la misma longitud de onda que para el **NEK** aislado. Además, se observa una banda debida al colorante **RED-PEGM-7** a 494 nm. Por lo que al formarse el complejo, no hay un cambio significativo en las bandas de absorción de las especies involucradas. Un

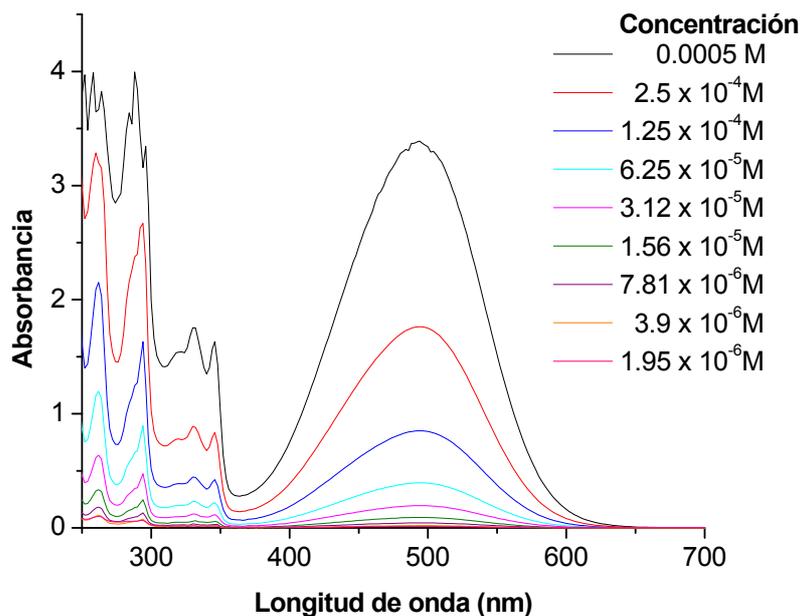
comportamiento similar se observó cuando se utilizaron proporciones molares: 2:1 y 4:1 de **NEK:RED-PEGM-7** en CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 60:40, como se muestra en las Figuras 30 y 31.



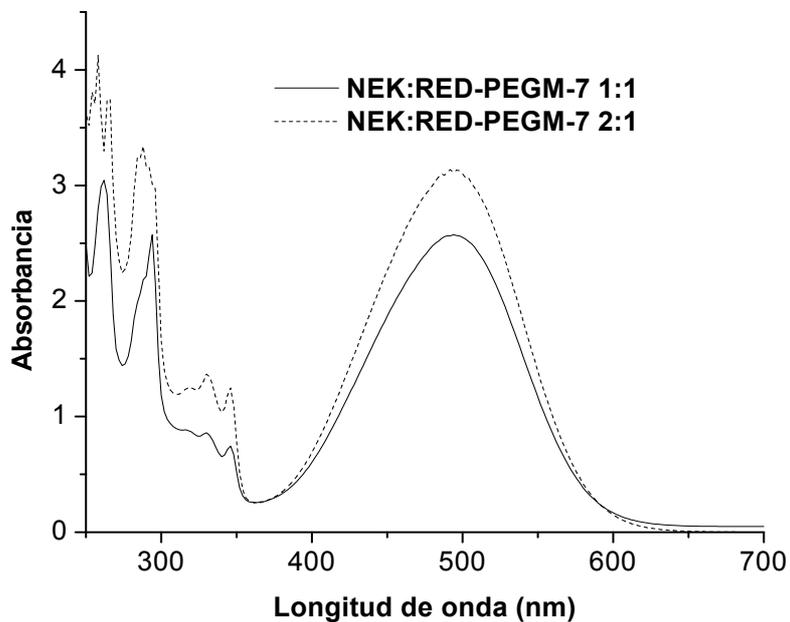
**Figura 29.** Espectro de absorción de **NEK:RED-PEGM-7** 1:1 en CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 60:40



**Figura 30.** Espectro de absorción de **NEK:RED-PEGM-7** 2:1 en CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O 60:40



**Figura 31.** Espectro de absorción de **NEK:RED-PEGM-7 4:1** en  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  60:40



**Figura 32.** Espectro UV-vis de **NEK:RED-PEGM-7**, con una concentración de  $2.5 \times 10^{-4}$  M en  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  60:40

Además de las bandas características del **NEK** y **RED-PEGM-7** en los espectros anteriores, se observó un aumento en la absorbancia en el rango comprendido entre estas dos señales (330-494 nm). Dicho aumento en absorbancia es aún más notable cuando se usó una proporción **NEK:RED-PEGM-7** 2:1 [Figura 32]. Este aumento de absorbancia en la región comprendida entre 330 y 494 nm es una prueba de que existe la formación del complejo de CT en el sistema. Para corroborar nuestros resultados se evaluaron los coeficientes de extinción ( $\epsilon$ ) para el **RED-PEGM-7** en el sistema  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  60:40 en ausencia de **NEK** y en presencia de este compuesto (Tabla 5), según la ley de Beer:

$$A = \epsilon l C \quad \epsilon = \frac{A}{lC}$$

Donde A es la absorbancia, l es la longitud transversal de la celda de cuarzo y C es la concentración de la disolución.

**Tabla 5.** Valores de  $\epsilon$  para **NEK** y **RED-PEGM-7**

Sistema	RED-PEGM-7	NEK:RED-PEGM-7		
<b>CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O (60:40)</b>		1:1	2:1	4:1
$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	24486	10066	12543	6849

Como se advierte en la Tabla 5, los valores de los coeficientes de extinción ( $\epsilon$ ) para complejos formados al usar diversas proporciones molares de **NEK:RED-PEGM-7** en  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  60:40, disminuyen al incrementar el contenido de **NEK**. Esto puede atribuirse a que en el sistema **NEK:RED-PEGM-7** 1:1 existen tanto moléculas de **RED-PEGM-7** que son parte del complejo, como moléculas de **RED-PEGM-7** libres. En cambio, en el sistema **NEK:RED-PEGM-7** 4:1 la proporción de **RED-PEGM-7** es tan baja que se puede suponer que todas las moléculas del colorante complejos de transferencia de carga con el **NEK**.

Si comparamos el coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) del sistema **NEK:RED-PEGM-7** 1:1 en  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  60:40 ( $\epsilon = 10066 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) a 494 nm con el obtenido para el complejo **NEK:RED-PEGM-7** 4:1 ( $\epsilon = 6849 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) a esa misma longitud de onda, se puede notar que el valor de  $\epsilon$  para este último es mucho más bajo, lo

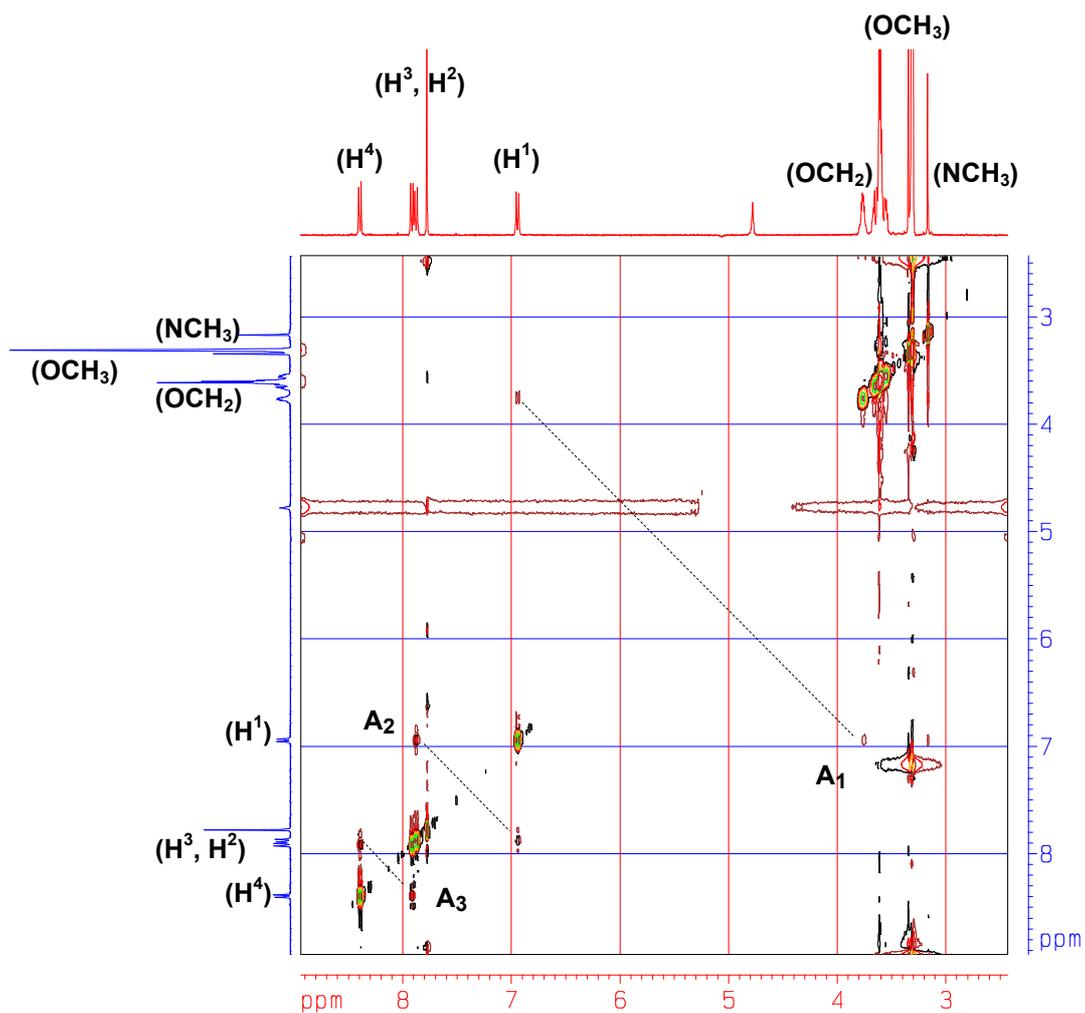
que revela o pone en evidencia la formación de una nueva especie química (agregado intermolecular).

#### 4.5 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES Y AGREGACIÓN EN NEK/RED-PEG-7 POR <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY

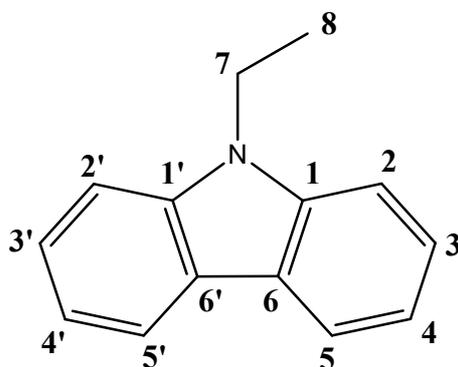
Se estudio la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares mediante espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY, ya que dicha técnica permite detectar interacciones entre protones a larga distancia. Antes de realizar experimentos <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY con los diversos sistemas **NEK:RED-PEGM-7**, se registraron los espectros para cada uno de los componentes del complejo (**NEK** y **RED-PEGM-7**) por separado para examinar la existencia de interacciones intramoleculares que puedan interferir con la complejación intermolecular. El espectro <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY del colorante **RED-PEGM-7**, con una concentración de 0.0005 M, en CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O 60:40 se muestra en la Figura 33.

Como se puede apreciar, el espectro <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY del colorante **RED-PEGM-7** en CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O 60:40 muestra la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular, ya que la cadena lateral de polietilenglicol del colorante **RED-PEGM-7** se enrolla alrededor de la molécula de azobenceno e interacciona con los protones H<sup>1</sup> y H<sup>4</sup> (Figura 33, A1; ver esquema 1 de la pág. 21). Lo que evidencia la formación de un complejo de CT intramolecular. Además se observan interacciones entre los protones H<sup>1</sup> de una molécula con H<sup>2</sup> y H<sup>3</sup> de una molécula vecina (A2), e interacciones entre los hidrógenos H<sup>4</sup> con H<sup>2</sup> y H<sup>3</sup>; lo cual, revela la presencia de agregados H anti-paralelos entre las unidades de azobenceno.

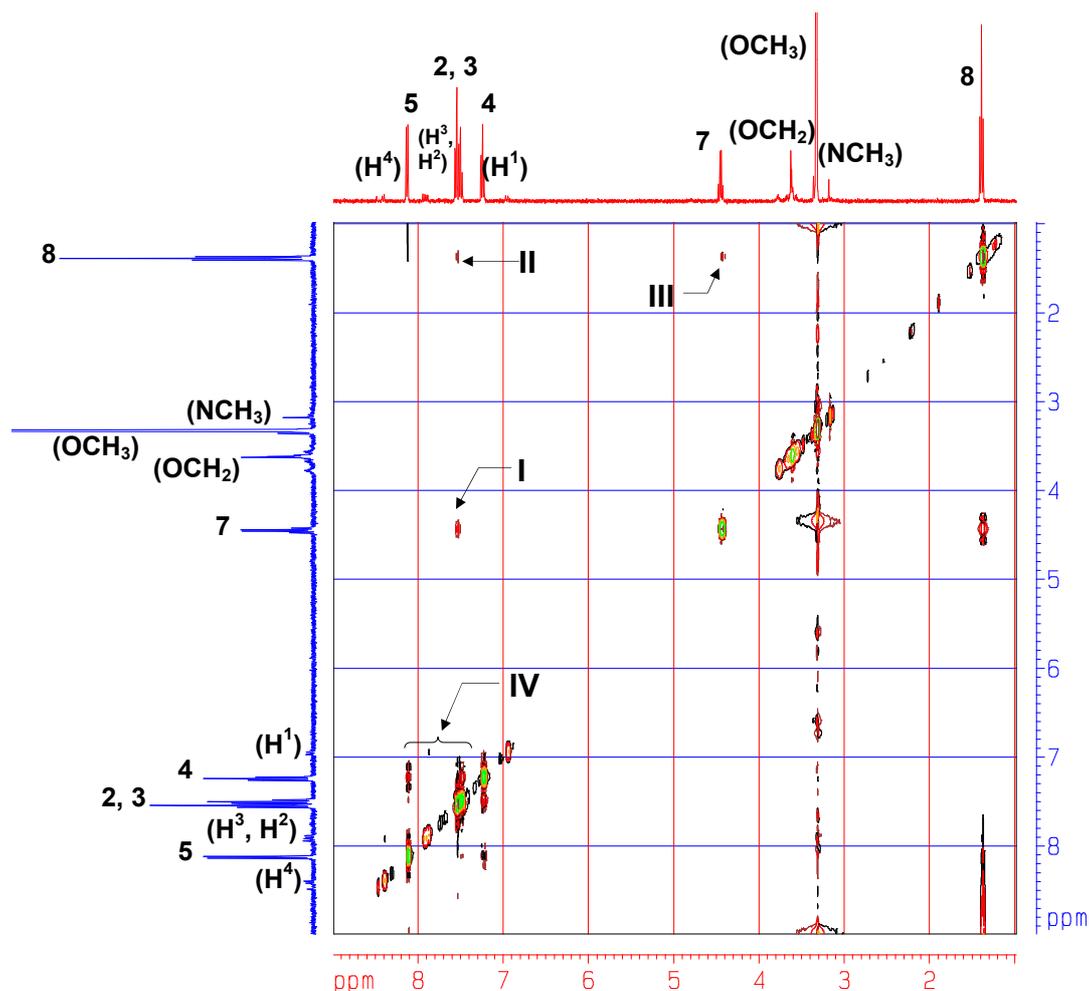
En contraste, el espectro <sup>1</sup>H-RMN, 2D, NOESY de **NEK** con una concentración de 0.0005 M, en CD<sub>3</sub>OD:H<sub>2</sub>O 60:40; no mostró señales de agregación, y solo se observaron interacciones de las señales de los distintos protones consigo mismas.



**Figura 33.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY de una solución del colorante **RED-PEGM-7** en  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  60:40.



Esquema 2



**Figura 34.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY para una solución **NEK:RED-PEGM-7** 2:1 en  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  60:40.

Lamentablemente, en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN, 2D NOESY para **NEK:RED-PEGM-7** en proporción molar 2:1, con una concentración de 0.0005 M, en  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  60:40 [Figura 34]; no son lo suficientemente claras las interacciones intermoleculares entre los protones aromáticos de **NEK** y **RED-PEGM-7**, y sólo se observan interacciones débiles entre los protones 3 y 7 (I, ver esquema 2 de la pág. 42), 3 y 8 (II), así como entre los hidrógenos 7 y 8 (III) del **NEK**; además del apilamiento entre las unidades aromáticas (IV). Esto se debe a que el nivel de sensibilidad de la espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN es menor que el de la espectroscopia de absorción. Sin embargo, el cambio en el valor de  $\epsilon$  en la banda a  $\lambda = 494 \text{ nm}$ , revela la formación de una nueva especie o complejo. La espectroscopia UV-vis es capaz de detectar la formación de este tipo de

complejos, no obstante de haber funcionado la técnica de  $^1\text{H}$ -RMN, 2D, NOESY habría sido posible conocer la geometría estructural de dichos complejos, ya que dicho método es capaz de detectar interacciones entre protones a larga distancia.

---

---

## CONCLUSIONES

- ✓ Se estudiaron las propiedades ópticas del colorante **RED-PEGM-7**, del compuesto N-etilcarbazol (**NEK**) y soluciones mixtas de ambos compuestos, mediante espectroscopia de absorción, mediante el empleo de diversas mezclas  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Los sistemas más polares favorecieron la formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares para el caso del **RED-PEGM-7**. Estos complejos son muy sensibles a la polaridad del medio y sus geometrías cambian en función de éste.
- ✓ El colorante **RED-PEGM-7** mostró tener un alto carácter de transferencia de carga, presentando una longitud de onda de absorción máxima a  $\lambda_{\text{máx.}} = 494$  nm. En sistemas  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ , al aumentar el contenido de agua en el sistema o la polaridad del disolvente el máximo de absorción se desplaza ligeramente hacia mayores longitudes de onda, es decir, hacia el rojo. Además, la aparición de una banda adicional a  $\lambda = 408$  nm, desplazada hacia el azul en soluciones concentradas, revela la formación de agregados tipo H para el colorante **RED-PEGM-7**, lo cual fue monitoreado por espectroscopia UV-vis.
- ✓ No se observó agregación para el monómero **NEK** en ninguno de los sistemas estudiados.

- ✓ Para el caso de las mezclas **NEK:RED-PEGM-7** en proporciones 1:1 y 2:1, existe un aumento en la absorbancia en la región comprendida entre 330 y 346 nm, lo que indica la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre ambos compuestos.
- ✓ Se comprobó la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares, al observar un cambio en el valor del coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) medido a 494 nm para el colorante puro y para el **RED-PEGM-7** en presencia de **NEK**. En este caso, el complejo formado presenta un valor de  $\epsilon$  menor que para el colorante azoico puro.
- ✓ Lamentablemente, las interacciones intermoleculares entre los protones aromáticos de **NEK** y **RED-PEGM-7**, no son lo suficientemente claras. Por lo que no se logró determinar la geometría estructural del complejo de transferencia de carga mixto mediante espectroscopia  $^1\text{H-RMN}$ , 2D NOESY.

---

---

## GLOSARIO

AM1

### **AUSTIN MODEL 1**

La química computacional estudia caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, al estudiar diferencias de energía entre diferentes estados, para explicar propiedades espectroscópicas y mecanismos de reacción a nivel atómico. Los principales métodos usados en los cálculos son: mecánica molecular y mecánica cuántica, el cual incluye métodos semi-empíricos y métodos ab initio.

Cada uno de estos métodos además de optimizar la geometría de los sistemas químicos, también proporciona sus niveles energéticos buscando los mínimos.

El método **AM1** fue desarrollado por el grupo del Dr. Dejar en la Universidad de Texas en Austin. Es uno de los métodos semi-empíricos más exactos gracias a su parametrización.

Birrefringencia

Desdoblamiento de un rayo luminoso en dos direcciones cuando se propaga en un medio cuyas propiedades dependen de la dirección del agente propagante.

HOMO	Último nivel energético ocupado con electrones. HOMO por sus siglas en inglés (Highest Occupied Molecular Orbital).
LUMO	Primer nivel desocupado de menor energía. LUMO significa en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PM3	<b>PARAMETRIC METHOD NUMBER 3</b> Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart. Es una reparametrización del <b>AM1</b> , la única diferencia con éste es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados al tomar un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. <b>PM3</b> se usa principalmente para moléculas orgánicas.
NOESY	"Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy"
Splitting	División de una banda de absorción en dos picos.

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, R. G. Engel. *“Introduction to Organic Laboratory Techniques a Small Scale approach”* 1st Edition, Saunders Collage Publishing, USA 1998.
2. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
3. H. Rau, “Photochemistry of Azobenzenes”, *Photochemistry and Photophysics*, por J. K. Rabek, Ed; CRC Press: Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, p. 119.
4. E. Rivera. *Materiales Avanzados*. 2004, 2, 23.
5. A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
6. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* 2002, 102, 4147, 4154.
7. J. Schmelzer, G. Röpke, R. Mahnke, *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, 1/e, Wiley-VCH, Weinheim FRG 1999. p. 1-8.
8. T. Kobayashi, *J-Aggregates*, 1/e, World Scientific, Singapore. p. 1-3, 67-95, 95-110.
9. M. Kasha, *Radiation Research*, **1963**, 20, 55.

10. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
11. G. S. Kumar, D. C. Neckers. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915.
12. B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley and Sons: Chichester; 1998; p. 91.
13. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* 2003, 81, 1076.
14. G. Cojocariu, A. Natansohn. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11737.
15. G. Cojocariu, A. Natansohn. *Macromolecules* **2001**, 34, 3827.
16. G. Cojocariu, A. Natansohn. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5658.
17. L. Rodríguez Sandoval. “*Estudio de la agregación y formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares en cristales líquidos de azobenceno que contienen una cadena lateral de polietilenglicol en solución por <sup>1</sup>H-RMN, 2D NOESY*”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2004.
18. E. Rivera, M. P. Carreón-Castro, I. Buendía, G. Cedillo. *Dyes and Pigments* **2006**, 68, 217.