

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO DE LA AGREGACION Y FORMACION DE COMPLEJOS DE
TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES EN CRISTALES
LIQUIDOS DE AZOBENCENO QUE CONTIENEN UNA CADENA LATERAL
DE POLIETILENGLICOL EN SOLUCION POR $^1\text{H-RMN}$ 2D-NOESY.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R A Q U I M I C A

P R E S E N T A :

LORENA SUSANA RODRIGUEZ SANDOVAL



MEXICO, D. F.

2004

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



UNIVERSITY OF CALIFORNIA
ADMINISTRATIVE SERVICES

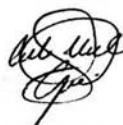
JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. Ernesto Rivera García.
1er Suplente	Prof. José Alfredo Vázquez Martínez
2° Suplente	Prof. Margarita Romero Avila

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM


Asesor
Dr. Ernesto Rivera García.



Supervisor técnico
IQ. Gerardo Cedillo Valverde.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Lorena Rgz Sandoval

FECHA: 27-8-04

FIRMA: 


Sustentante
Lorena Susana Rodríguez Sandoval

AGRADECIMIENTOS

Lloré de gratitud por mi maestro, por haberme enseñado, en silencio, que alcanzaría mis sueños si descubriría antes que deseaba hacer con ellos.

Al Dr. Ernesto Rivera García por su empeño y dedicación para la realización de esta tesis. Gracias.

A mi asesor técnico I.Q Gerardo Cedillo Valverde por sus enseñanzas y apoyo incondicional para la realización de la parte experimental de este trabajo.

A la M. en C. Margarita Romero Ávila por su gran ayuda en la purificación de compuestos.

A todos los integrantes del "grupAZO" y en especial a M. Tinoco por traerme al lugar adecuado.

A DGAPA-UNAM por el apoyo económico brindado para la realización de esta tesis por medio del proyecto PAPIIT IN-112203-3

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

*Dios colocó generosamente su sabiduría y su amor a nuestro alcance y es muy fácil encontrarlos.
Yo los he encontrado a ustedes.*

Te doy gracias primeramente Dios por tu fidelidad porque en todo momento tus promesas se han cumplido en mí.

A mis padres Manuel y Leticia porque ustedes han sido mi máxima inspiración, mi mayor ejemplo y mi mejor enseñanza porque aún no sabiendo como ser padres lo han hecho de la mejor forma: con amor y dedicación.

A ti Lety porque todo el tiempo me has enseñado que las cosas son tan sencillas como ir a buscar y tú me das la mano en esa búsqueda por eso son más sencillas. Gracias por creer en mí y brindarme tu amor y confianza.

A Benjamín y en especial a ti Jessica por todo lo que compartimos juntas, por las muchas o pocas cosas en común por toda tu tolerancia y por todo tu cariño.

A Layla y Janis por la mejor infancia que jamás se ha escrito; a Charly, Priscila, Dina, Leslie, Wendy, Josué, Heidi, Elias, Carlos, Poncho y Eder porque cada uno de ustedes me ha enseñado algo valioso e importante en este camino que apenas empieza.

A mi tía Kika por ese espacio de tu vida que me has dedicado.

A mi tío Josué porque has sido un ejemplo y apoyo en mi vida espiritual.

A mi abuelita Eva por ser el mejor ejemplo de estudio e inteligencia, a mi abuelito Elias, a mi tío David y tías, Susana, Lupe, Liz y Meche por las herramientas que cada uno de ustedes me proporcionaron para alcanzar esta meta.

A mi querido pastor Eduardo Ortiz de la Cruz por enseñarme a descubrir y combinar mis capacidades intelectuales con mi vida espiritual; por todo el fósforo quemado, gracias.

A todos y cada uno de mis amigos y amigas que en diferentes tiempos y lugares contribuyeron a crear mi leyenda personal: Paola, Charly, Jonas, Pachon, Sonia, Fernando, Abigail, Noe, Olmo, Alaide, Tonatiuh, Alma y Felipe a todos ustedes gracias.

*Será como árbol plantado
junto a corrientes de aguas
que da su fruto en su tiempo,
y su hoja no cae;
y todo lo que hace prosperará.*

Salmos 1:3

INDICE

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 El azobenceno.	3
2.2 Cristales líquidos.	7
2.3 El fenómeno de agregación.	8
2.4 Nuevos cristales líquidos derivados del azobenceno con segmentos de polietilenglicol.	10
2.5 Complejos de transferencia de carga intramoleculares en moléculas orgánicas con segmentos de polietilenglicol.	17
3 PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1 Condiciones generales.	21
3.2 Síntesis de RED-PEGM.	21
3.3 Espectroscopia ^1H -RMN, 2D, NOESY.	23
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	24
4.1 Modelado molecular.	24
4.2 Síntesis y caracterización de RED-PEGM	28
4.3 Estudio de la agregación en RED-PEGM por ^1H -RMN	32
4.4 Formación de complejos de transferencia de carga y agregación en RED-PEGM por ^1H -RMN, 2D, NOESY	36
5 CONCLUSIONES.	42
6 GLOSARIO.	44
7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	47



INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Los derivados de azobenceno Ph-N=N-Ph' fueron utilizados como colorantes y su fotoquímica ha sido estudiada extensamente desde los años 50's. Estos compuestos al ser incorporados en polímeros presentan múltiples aplicaciones en óptica y fotónica entre las que destacan el switching, almacenaje óptico y holográfico elaboración de guías de onda y acopladores de luz.

En un trabajo anterior realizado en nuestro grupo de investigación, se sintetizaron dos nuevos colorantes azoicos cristales líquidos, que contienen cadenas laterales de polietilenglicol metil éter, pertenecientes a la serie RED-PEGM. En el presente trabajo de tesis se resintetizó la serie RED-PEGM, pero esta vez se aislaron los diferentes componentes con diferentes valores de n para la cadena lateral de polietilenglicol metil éter, es decir desde n = 2 hasta n = 10. Todos estos colorantes se caracterizaron por espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear ($^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$).

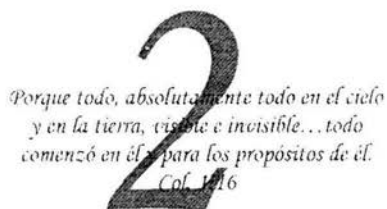
De los colorantes anteriormente sintetizados se seleccionaron tres de ellos: N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12-tetraoxapentadecas-1-il)amina RED-PEGM-4, N-metil-N-{4-[(E)-(4-nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-octaoxapentaeicos-1-il)amina (RED-PEGM-8) y N-metil-N-{4-[(E)-(4-

nitrofenil)diazenil]fenil}-N-(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30-decaoxauntricentas-1-il)amina (RED-PEGM-10) y se estudiaron los fenómenos de agregación y formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares por repliegue e interacciones de la cadena lateral de polietilenglicol sobre el grupo mesogénico de azobenceno en función de la polaridad del disolvente. Dichas interacciones se detectaron mediante espectroscopia ^1H -RMN, 2D-NOESY en diferentes solventes tales como CDCl_3 , d_8 -THF, CD_3OD , D_2O y mezclas $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ 80:20, 60:40, 40:60 y 20:80.

OBJETIVOS:

En el presente trabajo, se estudiará la agregación y la formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares en nuevos cristales líquidos a base de azobenceno.

- Sintetizar RED-PEGM-4, RED-PEGM-8 y RED-PEGM-10
- Estudiar el fenómeno de agregación mediante espectroscopia ^1H -RMN y la formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares de estos compuestos en solución por espectroscopia ^1H -RMN, 2D, NOESY.
- Identificar el tipo de agregados formados y la geometría de los complejos en función de la polaridad del medio.



ANTECEDENTES

2.1 EL AZOBENCENO.

Los azobencenos han sido estudiados durante años; al principio se emplearon solo como colorantes pero se ha observado que dependiendo de los sustituyentes presentes en ellos, pueden adoptar tonalidades que van del naranja al rojo púrpura.¹

El azobenceno [Figura 1] es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. También se le conoce como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno y presenta una apariencia física cristalina en forma de pajuelas color amarillo. Dicho compuesto presenta un peso molecular de 182.22; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%. Punto de fusión: 68.0°C, Temperatura de ebullición: 293.0°C, Densidad: 1.1-1.2g/cm³, Presión de vapor 1 mm Hg a 104°C y presenta un punto flash de 476.0°C.²

El azobenceno se puede sintetizar por reducción del nitrobenzono con Fe en NaOH en solución o por reducción electrolítica de éste en álcalis diluido. Es insoluble en agua, completamente soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible, incompatible con oxidantes fuertes y sensible a la luz. El azobenceno puede obtenerse también como un subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual es intermediario en la síntesis de colorantes azoicos.²

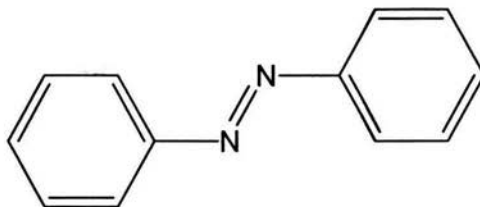


Figura 1. Estructura del azobenceno

Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno.

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromático ya que tiene dos isómeros, *trans* y *cis* [Figura 2], que absorben a diferentes longitudes de onda.

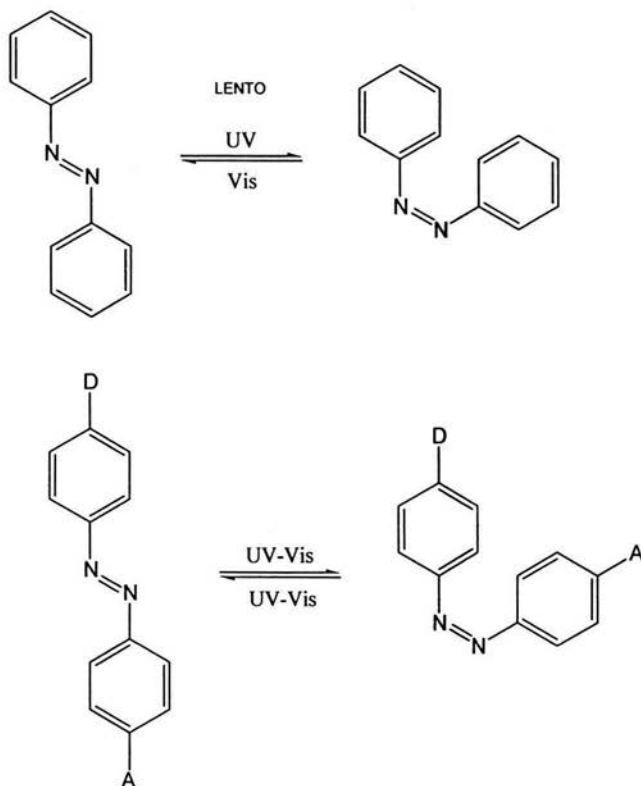


Figura 2. Fotoisomerización del azobenceno

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

La primera banda es más intensa y característica 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 estas dos bandas en su espectro de absorción [Figura 3].³

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 absorción más baja del isómero *cis*; segundo, debido a la inestabilidad del isómero *cis* puede conservarse o almacenarse hasta por un máximo de dos horas. En azobencenos con sustituyentes donador-aceptor, las bandas de absorción características de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, por lo que dichos compuestos ya no son fotocromicos. 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 rapidísima, del orden de los picosegundos.⁴⁻⁵

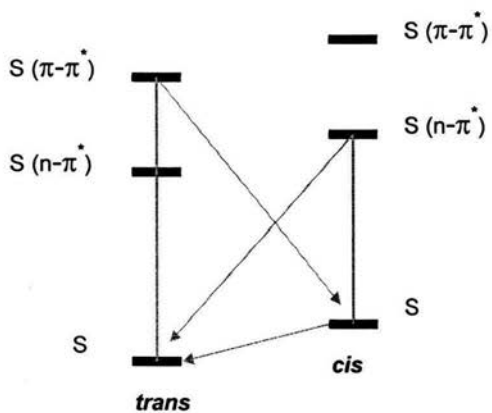
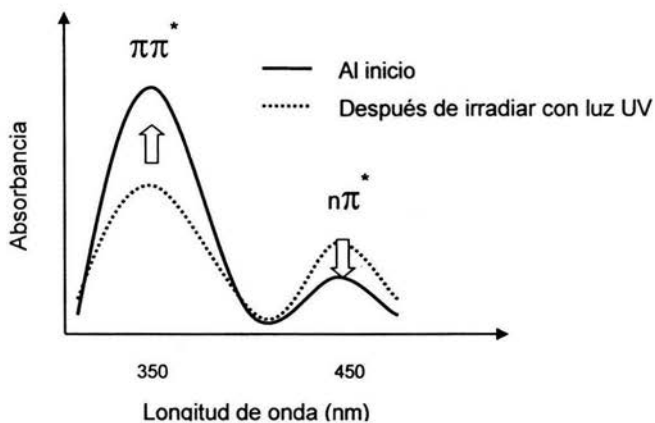


Figura 3. Espectro de absorción de un azobenceno de bajo momento dipolar y su respectivo diagrama de energía.

2.2 CRISTALES LÍQUIDOS.

La diferencia entre los cristales y los líquidos, los dos estados condensados de la materia más comunes, es que en un cristal las moléculas están ordenadas y ocupan un sitio específico en el espacio. Además, en los cristales los centros de masa de las moléculas están localizados en un espacio definido de tres dimensiones mientras que en un líquido las moléculas se encuentran en movimiento constante y aleatorio dentro del contenedor en el que están confinadas. Existe en la naturaleza un cuarto estado de la materia que presenta un grado de orden mayor al de los líquidos pero menor al de los cristales. Dicho estado se conoce como el estado líquido-cristalino y los compuestos que pertenecen a él se denominan cristales líquidos.⁶⁻⁷

Dado que la fase líquido-cristalina es un estado de la materia que se encuentra entre los sólidos cristalinos y los líquidos isotrópicos, un cristal líquido puede fluir como un líquido ordinario. No obstante, todas las moléculas de un cristal-líquido tienden a estar orientadas del mismo modo, algo similar a la estructura molecular de un cristal sólido. Dichos compuestos exhiben propiedades tales como la birrefringencia que es características de la fase líquido-cristalina.⁶⁻⁷

Los cristales líquidos (CL) sólo mantienen su doble naturaleza sólida y líquida en un determinado rango de temperatura y presión [Figura 4]. A temperaturas suficientemente altas o presiones bastante bajas el orden de la orientación da paso a las rotaciones moleculares aleatorias, con lo que el cristal líquido se convierte en un líquido normal. Cuando la temperatura es suficientemente baja o la presión es bastante alta, las moléculas de un cristal líquido ya no pueden desplazarse entre sí con facilidad y el cristal líquido pasa a ser un sólido normal.⁶⁻⁷

Muchas veces es posible manipular las propiedades ópticas de un cristal líquido sometiéndolo a un campo magnético o eléctrico, el cual cambia la orientación de sus moléculas. Así pues, cuando se les aplica un campo eléctrico pequeño, algunos

cristales líquidos pasan de claros a opacos, o adquieren la capacidad de desviar la luz polarizada. Este tipo de cristales líquidos se emplean en las pantallas de relojes digitales, calculadoras, televisiones en miniatura, computadoras portátiles y otros dispositivos. Las pantallas a base de un cristal-líquido son más nítidas, y frecuentemente consumen menos energía que otros sistemas tales como los diodos electroluminiscentes.⁶⁻⁷

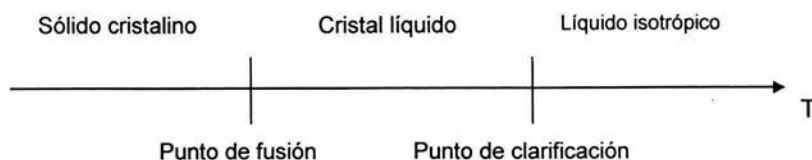


Figura 4. Diagrama de fases de los CL en función de la temperatura

2.3 EL FENOMENO DE AGREGACION

El comportamiento y la estructura de los agregados moleculares son de gran interés, ya que estas estructuras facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares reduciendo los grados de libertad. Los agregados juegan un papel importante en la naturaleza ya que se les relaciona con los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas. 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.⁸

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 las manifestaciones que exhiben en sus interacciones con los alrededores. Los

colorantes azoicos son moléculas que forman agregados y frecuentemente son utilizados como sondas ópticas.⁸⁻⁹ Los 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 [Figura 5].¹⁰

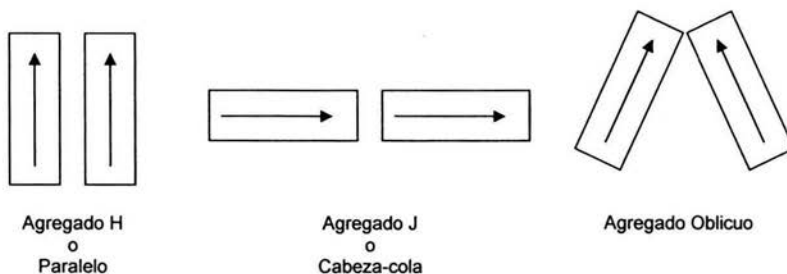


Figura 5. Estructuras geométricas para los arreglos de transiciones dipolares en agregados

Agregación tipo H. Se presenta cuando los cromóforos están alineados en un arreglo paralelo, el cual 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 λ_{\max} hacia el azul o efecto hipsocrómico [Figura 6].¹⁰

Agregación tipo J. Es en la cual los cromóforos están alineados en un arreglo cabeza-cola, el cual al pasar al estado excitado da una transición permitida, mientras que la opción cabeza-cabeza para pasar al estado excitado presenta una transición prohibida, por lo que no es factible. Estos dímeros intermoleculares presentan menor energía en el estado excitado que el cromóforo no asociado, lo cual produce un desplazamiento de λ_{\max} hacia el rojo o efecto batocrómico [Figura 6].⁹⁻¹⁰

Agregación oblicua. Se presenta cuando los cromóforos se asocian de forma oblicua ya sea de manera cabeza-cabeza o cabeza-cola. Dado que al excitar, ambas transiciones están permitidas, esto da origen a una división de banda o "band splitting" [Figura 6].¹⁰

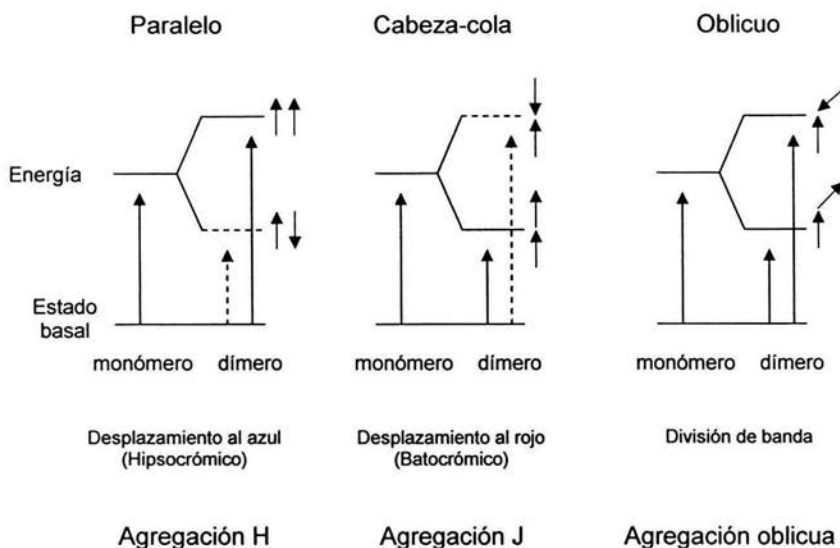


Figura 6. Diagramas de niveles de energía para los diferentes arreglos de bandas de excitón

2.4 NUEVOS CRISTALES LÍQUIDOS DERIVADOS DEL AZOBENCENO CON SEGMENTOS DE POLIETILENGLICOL.

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.¹¹ Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal flexible vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad facilita su

movimiento al ser irradiados.¹¹⁻¹² 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.¹³

En un estudio reciente,¹⁴ 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 7]:

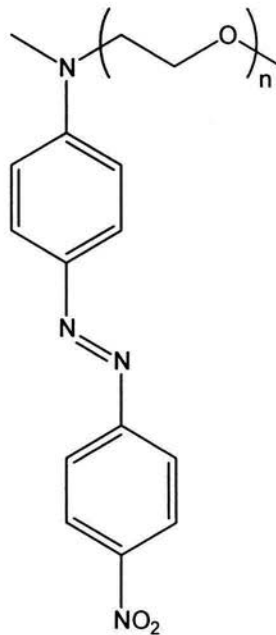


Figura 7. Estructura de la serie RED-PEGM

Propiedades térmicas de RED-PEGM-8

De acuerdo al análisis termogravimétrico (TGA) llevado a cabo de 20 a 800°C [Figura 8]. **RED-PEGM-8** mostró una buena estabilidad térmica con una T_{10} (temperatura a la cual el compuesto pierde 10% de su peso) a 268°C. Esta estabilidad térmica mostró ser mas baja que la medida para un compuesto análogo Rojo Disperso-1 (T_{10} = 273°C), y mucho más alta que la medida para el oligoetilenglicol metil éter utilizado en la síntesis (T_{10} = 179°C). **RED-PEGM-8** mostró una degradación rápida alrededor de 300°C, alcanzando una pérdida del 90% de su peso a 500°C. El Rojo Disperso-1 se comportó de manera similar y mostró también degradación rápida alrededor de esta temperatura, pero para éste colorante la degradación tuvo lugar en dos pasos, alcanzando una pérdida del 90% de su peso a 749°C. Por otro lado, **PEGM** se degrada rápidamente entre 200-300°C, alcanzando una pérdida del 90% de su peso a 300°C y conservando 1.5 % de residuos a 400°C. Se pudo ver que la presencia del segmento **PEGM** disminuye la estabilidad térmica del colorante hacia la descomposición.¹⁴

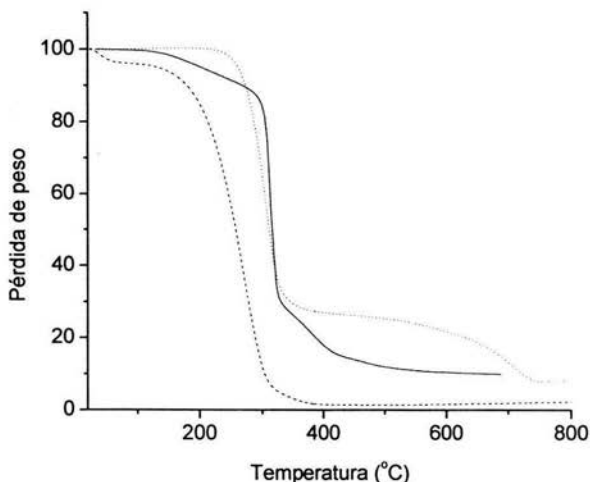


Figura 8. TGA de RED-PEG-8 (—), Rojo Disperso-1 (.....) y PEGM (-----)

Experimentos de calorimetría de barrido diferencial (DSC) llevados a cabo de -150 a 300°C [Figura 9], mostraron que **RED-PEGM-8** poseía una T_g (temperatura de transición vítrea) a -18°C, mucho más baja que la del Rojo Disperso-1 (142°C) y más alta que la del **PEGM** usado como materia prima (-87° C). **RED-PEGM-8** mostró también una temperatura de cristalización (T_c) a 10°C. Este compuesto también mostró un punto de fusión (T_m) a 45°C que es más bajo que el del Rojo Disperso-1 (T_m = 168°C) pero notablemente más alto que el del **PEGM** (-3.4°C seguido por dos endotermas adicionales más débiles (a T_m = -28 y -47°C) [Figura 9]. Como era de esperarse, **RED-PEGM-8** presentó un comportamiento típico de una estructura líquido-cristalina. La presencia de cristalización se puede atribuir al empaque del segmento **PEGM** alrededor de la unidad de azobenceno y la baja temperatura de transición vítrea y el bajo punto de fusión muestran la influencia del oligómero **PEGM** en las propiedades térmicas y que la presencia de esta cadena disminuye significativamente los valores de T_g y T_m si se le compara con el Rojo Disperso-1. ¹⁴

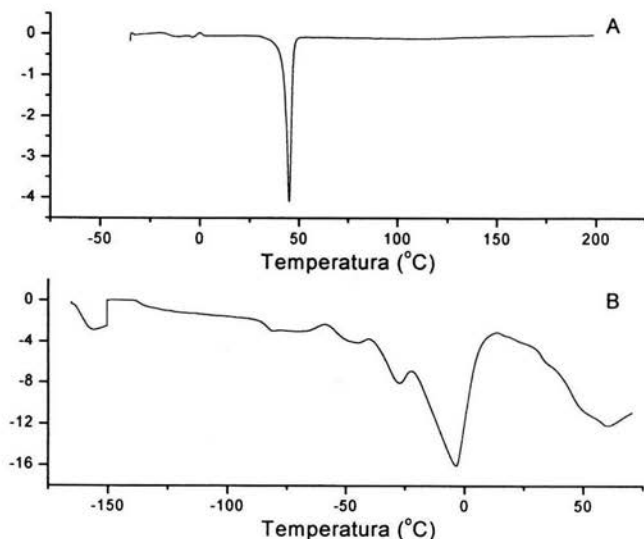


Figura 9. DSC de RED-PEGM-8.

Propiedades ópticas de RED-PEGM-8

Espectroscópicamente, la molécula de azobenceno se caracteriza por la presencia de una banda de baja intensidad $n \rightarrow \pi^*$ en la región visible del espectro y una banda de alta intensidad $\pi \rightarrow \pi^*$ en la región UV.^{3,15} Al ser sustituidos con grupos donador y aceptor, los azobencenos tales como el 4-dimetilamino-4'-nitrozobenceno aumentan su carácter de transferencia de carga (CT) de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ a lo largo del eje molecular más largo y esto desplaza la banda de absorción correspondiente hacia el rojo, sobreponiéndola con la banda débil $n \rightarrow \pi^*$.¹⁶ El CT causa una fuerte dependencia de la posición de la banda en función de la polaridad del disolvente.

El espectro de absorción de **RED-PEGM-8** en cloroformo a varias concentraciones mostró un máximo de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}$ [Figura 10] al igual que en tetrahidrofurano (THF). En un trabajo anterior Whitten y col. reportaron el espectro de absorción del 4-dietilamino-4'-nitrozobenceno en THF.¹⁶ Esto comprobó que la presencia de la cadena de oligoetilenglicol metil éter en **RED-PEGM-8** reduce el efecto donador del grupo amino, causando un desplazamiento hacia el azul en la banda de absorción.¹⁴

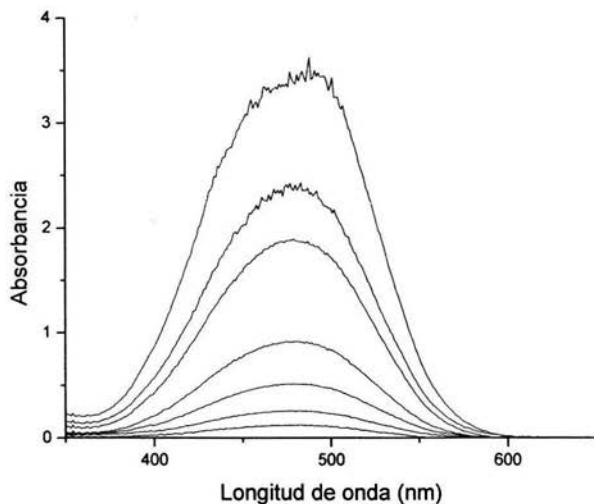


Figura 10. Espectro de absorción de RED-PEGM-8 en cloroformo.

El espectro de **RED-PEGM-8** en agua a varias concentraciones [Figura 11] mostró un máximo de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$, el cual está desplazado hacia el rojo alrededor de 23 nm comparado con el espectro medido en cloroformo. Esta sensibilidad a la polaridad del medio se debe al carácter de transferencia de carga de la molécula. Al aumentar la concentración de este cromóforo en agua se observó la aparición de una nueva banda a 415 nm la cual reveló la presencia de agregados H para este compuesto a altas concentraciones.¹⁴ El espectro de **RED-PEGM-8** en estado sólido (película delgada) obtenido a partir de una solución de cloroformo a temperatura ambiente [Figura 12] es muy similar al espectro obtenido en agua a alta concentraciones ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$). En este espectro, también se puede apreciar una banda $\lambda = 405 \text{ nm}$ que revela la presencia de agregados H y una cola en la región del rojo que puede deberse a la formación de agregados J en película delgada.¹⁴

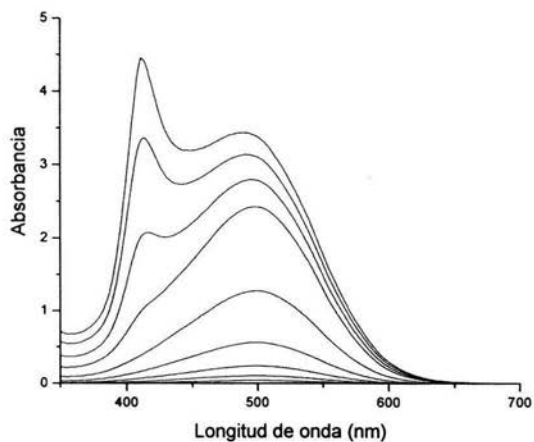


Figura 11. Espectro de absorción de RED-PEGM-8 en agua

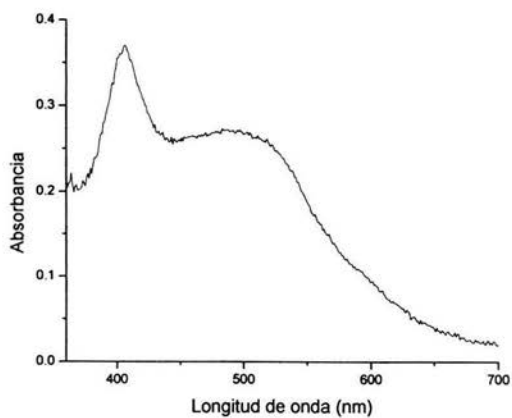


Figura 12. Espectro de absorción de RED-PEGM-8 en estado sólido

En un estudio anterior realizado en nuestro grupo de investigación, se estudió en detalle el fenómeno de agregación en **RED-PEGM-3**, **RED-PEGM-8** y algunos

compuestos precursores tales como **DO3**, **RED-H** y **RED-Me** en diferentes solventes y película delgada. No obstante, el fenómeno de agregación no se estudiará en función de la concentración para los compuestos sintetizados en el presente trabajo de tesis.¹⁷⁻¹⁸

2.5 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES EN MOLECULAS ORGANICAS CON SEGMENTOS DE POLIETILENGLICOL.

La síntesis y análisis de algunas moléculas anfífilas que contienen un segmento de polietilenglicol en su estructura fue previamente reportada en la literatura. Recientemente el grupo de Natansohn reportó la síntesis de un 3,5-dinitrobenzoato de oligoetilenglicol metil éter (DNB-PEGM) [Figura 13] usando 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, usando CDCl_3 y D_2O como disolventes. En CDCl_3 se observaron dos señales en la zona aromática debidas a los protones H_{a2} y H_{a4} [Figura 13] de todos los componentes de la mezcla entre 9.3 y 9.1 ppm. En la zona alifática se observó una señal a 3.4 ppm debida a todos los metilos terminales (OCH_3) de los componentes de la mezcla. No obstante en soluciones acuosas, al ir aumentando el porcentaje en peso del cromóforo en la solución, se observó una resolución, es decir la aparición de distintas señales para cada uno de los componentes de la mezcla. Dado que se uso una mezcla con un peso molecular promedio $M_w = 350$ se obtuvo una mezcla de productos con valores de n entre 2 y 11. Como se puede apreciar en la Figura 13 en la zona alifática entre 3.3 y 4 ppm se pueden observar 10 diferentes singuletes debidos a los metilos terminales (OCH_3) presentes en la mezcla de DNB-PEGM. Otro fenómeno interesante observado en este experimento fue la formación de un complejo de transferencia de carga (CT) intramolecular $n-\pi$, debido al pliegue de la cadena PEGM alrededor del cromóforo DNB. Los átomos de oxígeno de los éteres pueden actuar como buenos donadores de electrones, mientras que los grupos DNB son buenos aceptores de electrones π .

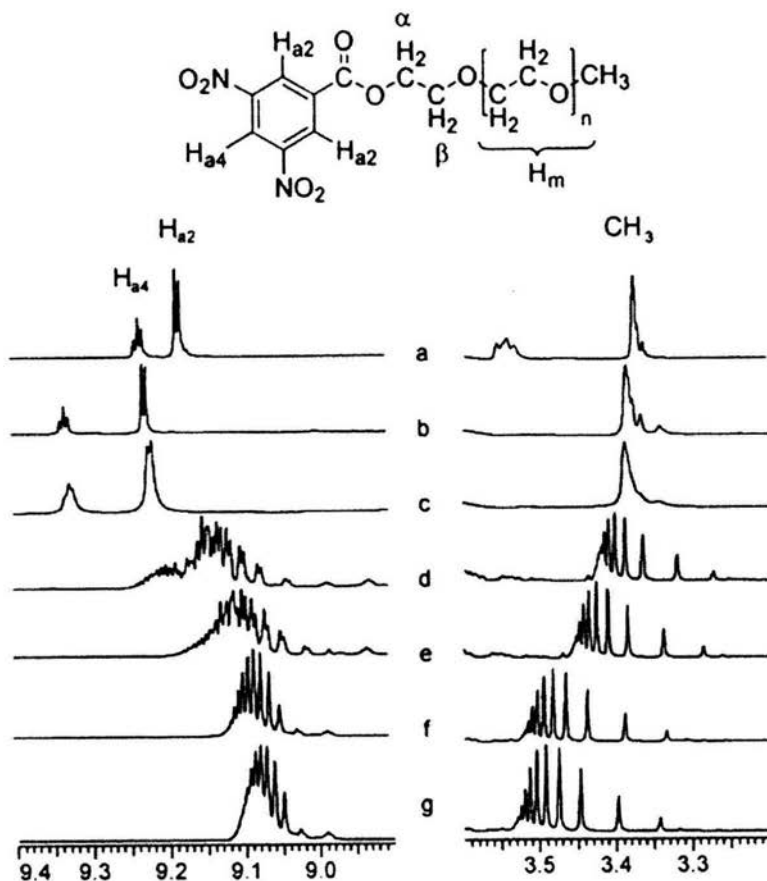


Figura 13. Espectro ^1H -RMN de DNB-PEGM soluciones: (a) 15% en CDCl_3 (b) 0.3, (c) 2.2, (d) 4.3, (e) 6.4, (f) 15.0, y (g) 17.6% en D_2O

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 14]. Además, se dio un desplazamiento de los protones aromáticos hacia campos más altos al incrementar la concentración de DNB-PEGM [Figura 13], 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, dando conformaciones que son favorables para las interacciones CT.

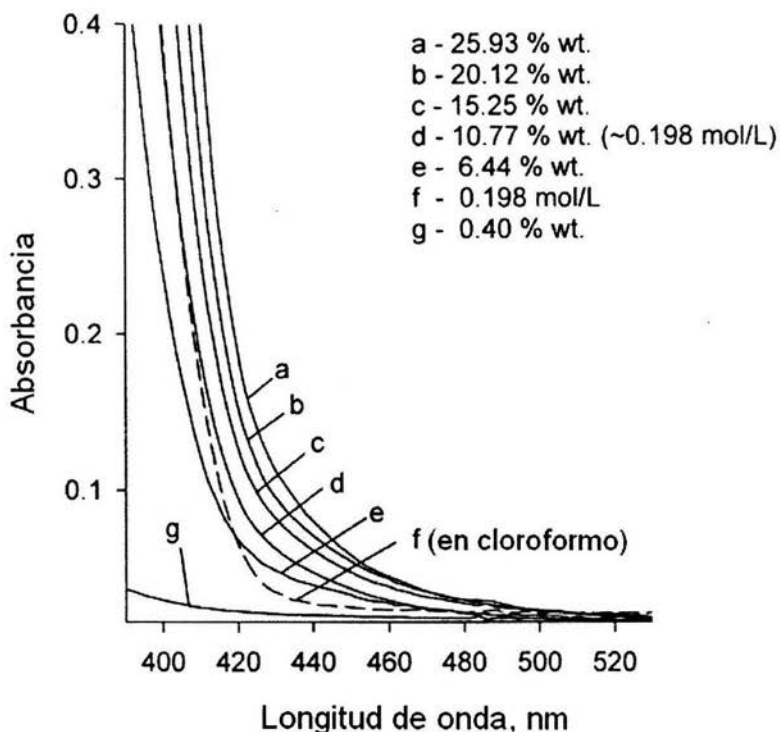


Figura 14. Espectro UV-vis de DNB-PEGM en agua (a-e, g) y en cloroformo (f).

El repliegue de la cadena de PEGM alrededor de DNB se comprobó mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$, 2D, NOESY en D_2O [Figura 15], la cual mostró picos cruzados entre los protones 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 D_2O .²⁰

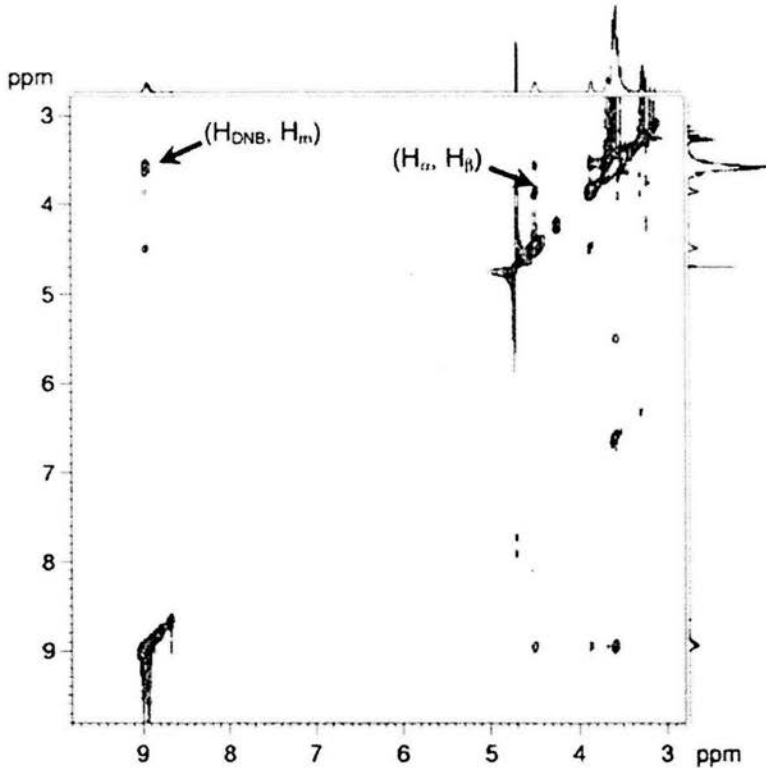


Figura 15. Espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY para una solución al 6.3% de DNB-PEGM en D_2O . Tiempo de mezclado 0.5 s. Las flechas señalan a los picos cruzados entre $(\text{H}_{\text{DNB}}, \text{H}_m)$ y $(\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta)$.

Como ya se había mencionado en el presente trabajo de tesis se pretende estudiar la formación de complejos CT en una serie de nuevos colorantes anfífilos a base de azobenceno que contienen una cadena lateral de PEGM, a los cuales nombramos RED-PEGM. Además de la formación de complejos CT $n-\pi$ en éstos, se pretende estudiar el fenómeno de agregación en función de la longitud de la cadena PEGM.

3

Sabiduría es conocer y transformar.
P. Coelho

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONDICIONES GENERALES

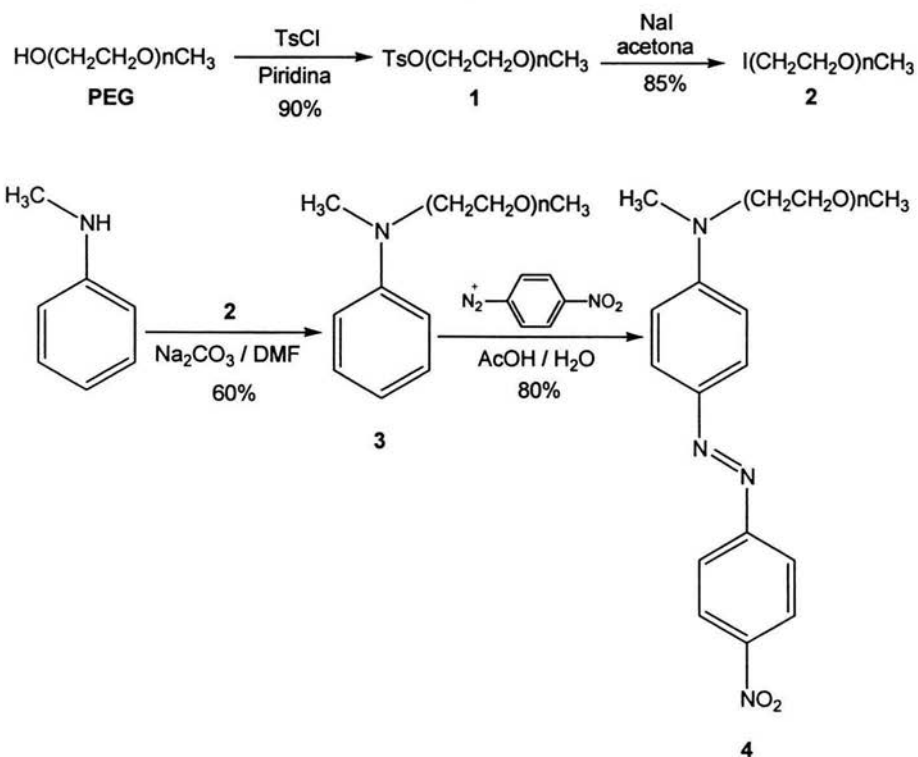
Los solventes y reactivos empleados en la síntesis se compraron a Aldrich. La N-metilnilina se purificó por destilación a presión reducida antes de ser usada. Los espectros de ^1H -RMN de los compuestos en solución se corrieron en espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 MHz para ^1H y a 100 MHz para ^{13}C . El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, empleando el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones. Asimismo, se realizaron cálculos de optimización de geometrías de los complejos CT utilizando el método DFT B Hand H G-31G (d).

3.2 SINTESIS DE RED-PEGM

La síntesis de RED-PEGM se llevó a cabo de acuerdo a la metodología previamente reportada en la literatura por el grupo Natansohn.¹⁴ No obstante, esta vez, todos los diferentes productos con distintos valores de n se separaron en placa preparativa utilizando hexano: acetona 1:1 como eluente. Así, se aislaron los productos:

- n = 2 (RED-PEGM-2)
- n = 3 (RED-PEGM-3)
- n = 4 (RED-PEGM-4)
- n = 5 (RED-PEGM-5)
- n = 6 (RED-PEGM-6)
- n = 7 (RED-PEGM-7)
- n = 8 (RED-PEGM-8)
- n = 9 (RED-PEGM-9)
- n = 10 (RED-PEGM-10)

La síntesis de **RED-PEGM** se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética:



3.3 ESPECTROSCOPIA ^1H -RMN, 2D, NOESY.

Los espectros ^1H -RMN, 2D, NOESY se llevaron a cabo en un instrumento Bruker Avance 400 operado a 400 MHz. Se prepararon soluciones de los colorantes RED-PEGM-4, RED-PEGM-8 y RED-PEGM-10 en diferentes mezclas de solventes tales como: CD_3OD 100%, CD_3OD : D_2O 80: 20, CD_3OD : D_2O 60: 40, CD_3OD : D_2O 40: 60, CD_3OD : D_2O 20: 80 y en D_2O 100% sólo cuando la solubilidad del compuesto lo permitía. Para el presente estudio se emplearon las siguientes concentraciones: RED-PEGM-4 [4.52×10^{-4} M], RED-PEGM-8 [7.5×10^{-5} M] y RED-PEGM-10 [1.11×10^{-4} M].

4
*Lo que es imposible para los
 hombres es posible para Dios.*
 Lc. 18:27

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 MODELADO MOLECULAR.

Se realizaron estudios de modelado molecular para los distintos colorantes de la serie RED-PEGM usando como referencias el azobenceno no sustituido, la N-Metil-N-PEGM anilina precursora (serie MAPEGM), y análogos de la serie RED-PEGM sin el grupo nitro (serie APEGM). Mediante cálculos semiempíricos utilizando los métodos AM1 y PM3 se determinaron las energías totales, los momentos dipolares (μ) y los valores de los orbitales HOMO y LUMO. Las estructuras de estos compuestos se muestran en la Figura 16.

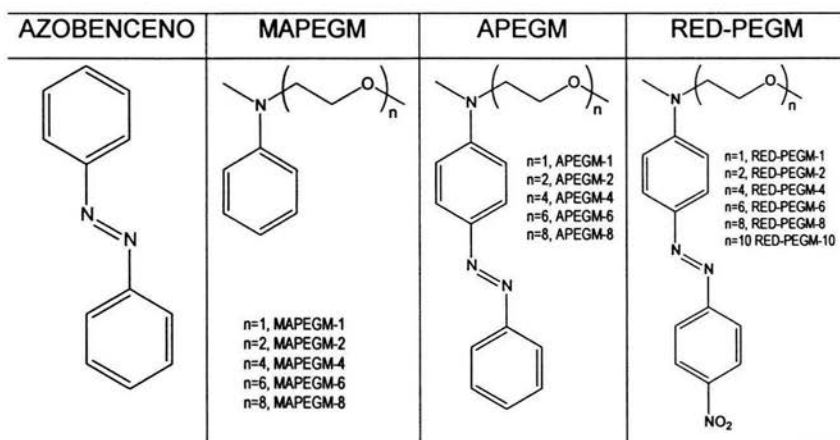


Figura 16. Estructuras del azobenceno y las series MAPEGM, APEGM y RED-PEGM

Las energías totales y los momentos dipolares de las moléculas estudiadas se muestran en la Tabla 1. Como se puede apreciar el momento dipolar del azobenceno sustituido es prácticamente cero por ser una molécula simétrica y no polarizable. Las anilinas precursoras de la serie MAPEGM mostraron momentos dipolares entre $\mu=1.09$ y 0.64 calculados por el método PM3, es decir, son ligeramente polares. Los compuestos de la serie APEGM que son azobencenos amino sustituidos presentan momentos dipolares bajos entre $\mu=1.09$ y $\mu=1.49$ (método PM3), pero no son los suficientemente polares para ser polarizados y formar complejos de transferencia de carga. En contraste, los compuestos de la serie RED-PEGM presentan momentos dipolares altos entre $\mu=7.44$ y $\mu=8.07$ calculados por el método PM3, debido a la presencia de grupos donador y aceptor en la unidad de azobenceno; en este caso nos referimos al grupo amino y al grupo nitro respectivamente. Tomando en cuenta los resultados estimados por el método PM3, que es más preciso para el cálculo de momentos dipolares, podemos observar que a medida que el segmento de polietilenglicol metil éter (PEGM) aumenta en longitud, el momento dipolar de la molécula disminuye. Esto se debe al efecto inductivo electroatractor de los oxígenos a través de los enlaces σ , los cuales disminuyen el poder donador del grupo dialquilamino.

Tabla 1. Energías totales y momentos dipolares del azobenceno y las series MAPEGM, APEGM y RED-PEGM

MÉTODO	PM3		AM1	
Molécula	Energía Total	μ (D)	Energía Total	μ (D)
Azobenceno	-43772.45	0	-48095.1	0
MAPEGM-1	-43162.88	1.09	-46436.6	2.727
MAPEGM-2	-56819.63	0.741	-61006.56	1.306
MAPEGM-4	-84133.75	0.6441	-90144.55	1.222
MAPEGM-6	-111447.6	0.6951	-119282.6	1.392
MAPEGM-8	-138761.1	0.9309	-148420.7	1.377
APEGM-1	-68414.37	1.49	-74922.43	2.295
APEGM-2	-82078.5	1.09	-89494.28	1.44
APEGM-4	-109392.4	1.253	-118629.8	2.972
APEGM-6	-136707.3	1.355	-147768.5	3.046
APEGM-8	-164021.6	1.246	-176906.8	2.312
RED-PEGM-1	-85288.61	8.077	-94086.16	8.743
RED-PEGM-2	-98945.25	7.442	-108652.8	9.508
RED-PEGM-4	-133040.6	7.862	-137791	9.016
RED-PEGM-6	-157007.3	6.233	-147767.9	7.3261
RED-PEGM-8	-164020.5	7.59	-176905.8	8.83
RED-PEGM-10	-208202.6	7.622	-22520	9.732

Las energías de los orbitales HOMO y LUMO para las distintas moléculas se muestran en la Tabla 2. Como se puede apreciar, para el azobenceno la diferencia energética ΔE es igual a 8.44 eV, es decir, demasiado alta. ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$). En la serie APEGM se puede apreciar que la presencia del grupo amino eleva los valores del HOMO y del LUMO debido a su efecto electro-donador; así APEGM-1 presenta un $\Delta E = 7.71$ eV. Este valor es inferior al estimado para el azobenceno no sustituido, lo que sugiere que esta molécula es más polar y más estable ya que esta serie presenta una energía total menor que la del azobenceno (ver Tabla 1). Finalmente en la serie RED-PEGM, la presencia del grupo amino eleva los valores del HOMO y la presencia del grupo nitro disminuye los valores del LUMO reduciendo el valor de ΔE . Así, para RED-PEGM-1 $\Delta E = 7.21$ eV, es decir, posee una diferencia energética 0.5 eV menor a la de APEGM-1 y 1.23 eV menor a la del azobenceno no sustituido. Además, la energía total de esta molécula es menor que la de su homólogo APEGM-1 y la del azobenceno (ver Tabla 2). En resumen, la presencia de

grupos donador-aceptor en la unidad de azobenceno confiere mayor polaridad y estabilidad a la molécula.

Tabla 2. Energías de los orbitales HOMO y LUMO del azobenceno y las series MAPEGM, APEGM y RED-PEGM

<i>Método</i>	<i>PM3</i>	<i>AM1</i>	<i>PM3</i>	<i>AM1</i>
<i>MOLECULA</i>	<i>HOMO(eV)</i>	<i>HOMO(eV)</i>	<i>LUMO(eV)</i>	<i>LUMO(eV)</i>
Azobenceno	-9.27267	-9.108929	-0.8301326	-0.7724403
MAPEG1	-8.474315	-8.046272	0.4346693	0.7832204
MAPEG2	-8.507454	-8.360085	0.4134968	0.6500602
MAPEG4	-8.507003	-8.3754	0.41146	0.6394355
MAPEG6	-8.528371	-8.371584	0.4023705	0.6411133
MAPEG8	-8.539261	-8.382033	0.3927973	0.633314
APEG1	-8.417858	-8.272712	-0.706054	-0.5933111
APEG2	-8.506277	-8.357072	-0.7472672	-0.6320806
APEG4	-8.523545	-8.107361	-0.7547031	-0.5298382
APEG6	-8.514284	-8.111637	-0.7526017	-0.5319223
APEG8	-8.537493	-8.302109	-0.7564352	-0.6204855
RED-PEG-1	-8.776413	-8.620712	-1.561365	-1.452066
RED-PEG-2	-8.7964	-8.433301	-1.574312	-1.43611
RED-PEG-4	-8.823693	-8.584426	-1.596296	-1.486674
RED-PEG-6	-8.506689	-8.275793	-0.8742206	-0.8845814
RED-PEG-8	-8.520505	-8.11419	-0.951104	-0.5315184
RED-PEG-10	-8.82316	-8.456083	-1.581343	-1.4293

4.2 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RED-PEGM.¹⁴

RED-PEGM se preparó a partir de N-metilanilina de acuerdo a la secuencia sintética que se muestra en la Figura 17. Polietilenglicol metil éter con $M_w = 350$ g/mol se hizo reaccionar en presencia de cloruro de tosilo y piridina para dar el tosilo correspondiente PEGM-Ts (**1**). Este compuesto se trató con NaI para dar el agente alquilante PEGM-I (**2**) con un rendimiento global del 76%. Posteriormente, **2** se hizo reaccionar con N-metilanilina en presencia de Na_2CO_3 para dar N-PEGM-N-metilanilina (**3**) con un rendimiento del 60%. Finalmente, **3** se acopló de con tetrafluoroborato de *p*-nitrobencendiazonio a 0°C, utilizando ácido acético al 50% como disolvente para dar **RED-PEGM** (**4**) con un rendimiento del 90%. El compuesto **4** contenía una distribución de productos con diferente número de metilenos (desde $n = 2$ a 11). El producto bruto de **RED-PEGM** se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla $CH_3OH:CHCl_3$ 9:1 como eluente. El espectro de 1H -RMN mostró que **4** consistía de una mezcla de los isómeros *para* y *orto* para cada valor de n de la distribución, esto se confirmó por cromatografía en capa fina (TLC). Se observó una distribución alternada y bien definida de los isómeros *orto* y *para* (con valores de $n = 2-10$) cuando se usó como eluente una mezcla hexano: acetona 1:1.

Los distintos productos de la distribución se separaron en silica gel en placa preparativa usando una mezcla hexano: acetona 1:1 como eluente. Los diferentes compuestos se nombraron: $n = 2$ (RED-PEGM-2), $n = 3$ (RED-PEGM-3), $n = 4$ (RED-PEGM-4), $n = 5$ (RED-PEGM-5), $n = 6$ (RED-PEGM-6), $n = 7$ (RED-PEGM-7), $n = 8$ (RED-PEGM-8), $n = 9$ (RED-PEGM-9), $n = 10$ (RED-PEGM-10).

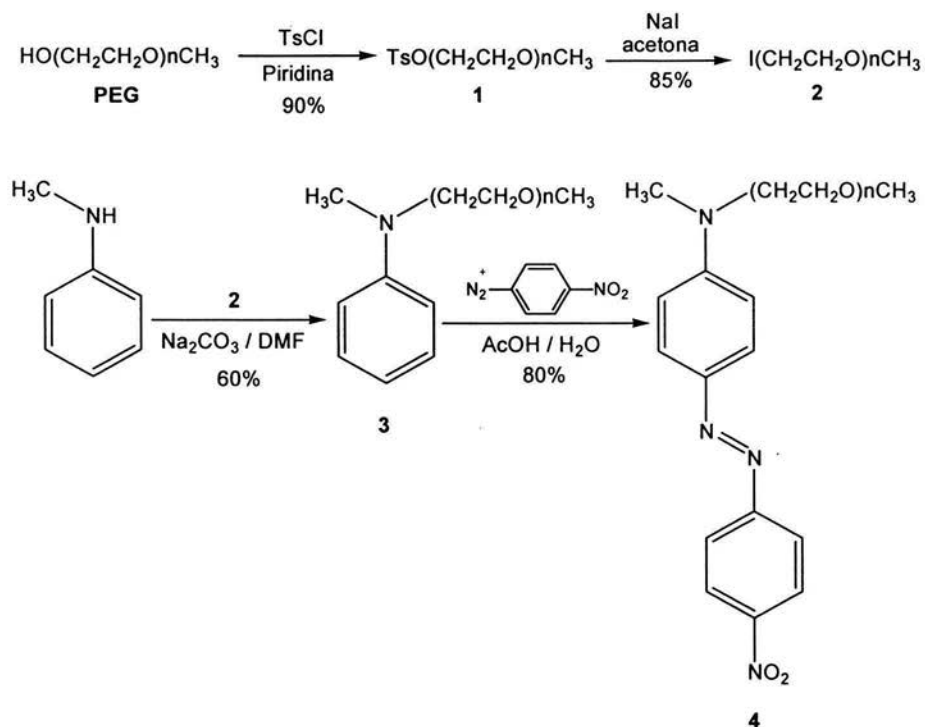


Figura 17. Síntesis de RED-PEGM.

Los Rf's de dichos compuestos en acetato de etilo 100% se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: Rf's de los compuestos de la serie RED-PEGM

COMPUESTO	Rf
RED-PEGM-2	0.804
RED-PEGM-3	0.707
RED-PEGM-4	0.585
RED-PEGM-5	0.463
RED-PEGM-6	0.341
RED-PEGM-7	0.243
RED-PEGM-8	0.195
RED-PEGM-9	0.097

El espectro $^1\text{H-RMN}$ de **RED-PEGM-8** en cloroformo [Figura 18], muestra dos dobletes a 8.43 y 7.95 ppm que pertenecen a los protones H^4 y H^3 presentes en el anillo aromático que contiene el grupo nitro (ver esquema 1, pag 31), así como dos dobletes adicionales a 7.94 y 6.81 ppm perteneciendo a los protones H^2 y H^1 presentes en el anillo que contiene el grupo N-PEGM-N-metilamino.

Se observaron también, un multiplete a 3.73-3.55 ppm que integra para 32 protones y 2 singuletes a 3.39 y 3.17 ppm que pertenecen a los diferentes grupos metileno, al grupo metoxi terminal y al grupo N-metilo respectivamente

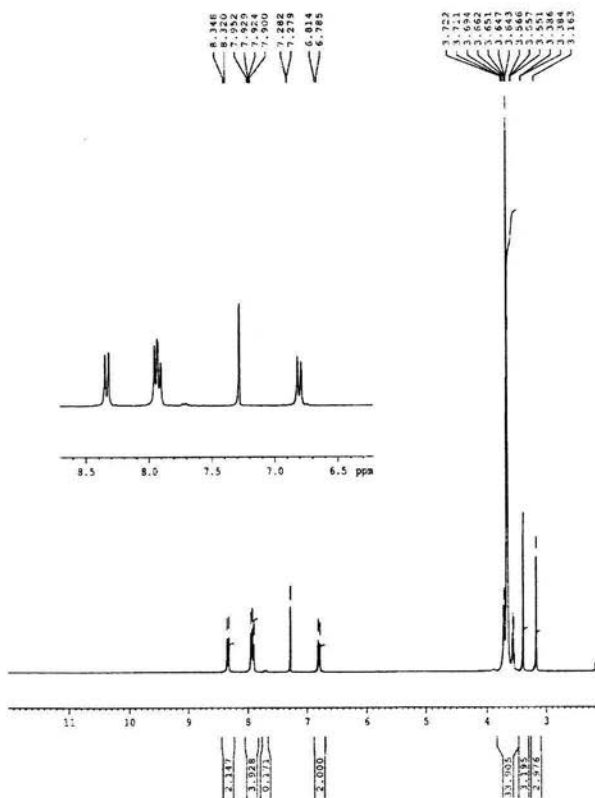
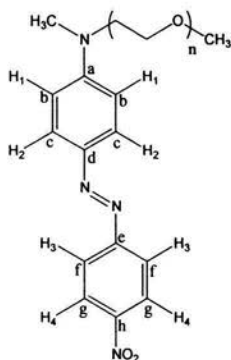


Figura 18. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de RED-PEGM-8 en CDCl_3



Esquema 1

RED-PEGM-4 y RED-PEGM-10 presentaron espectros de resonancia ^1H -RMN similares a los de RED-PEGM-8. En los tres casos la señal que aparece a 3.73-3.55 ppm integra para 17, 32 y 42H respectivamente [Figura 19].

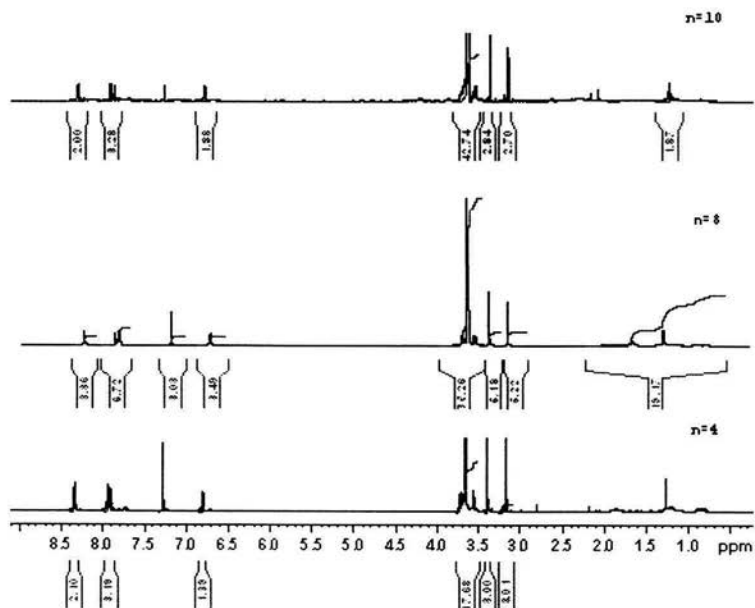


Figura 19. Espectros ^1H -RMN de RED-PEGM-4, RED-PEGM-8 y RED-PEGM-10

Todos los colorantes **RED-PEGM** son totalmente solubles en cloroformo, acetona, acetato de etilo y metanol. Los colorantes a partir de RED-PEGM-6 o con cadenas de polietilenglicol metil éter más largas resultaron ser bastante solubles en agua. Es bien sabido que el grupo azobenceno es hidrofóbico mientras que la cadena PEGM es altamente hidrofílica. Así, **RED-PEGM-4** mostró ser soluble en los compuestos orgánicos anteriormente mencionados, pero totalmente insoluble en agua.

4.3 ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN EN RED-PEGM POR ^1H -RMN

El fenómeno de agregación en los azocompuestos de la serie RED-PEGM puede detectarse por espectroscopia UV-vis, como se hizo anteriormente para RED-PEGM-8 (ver figura 11 pag 16). No obstante también puede detectarse por espectroscopia ^1H -RMN en solución, si comparamos la región aromática de los espectros de RED-PEGM-8 en CDCl_3 y en D_2O [Figura 20]. En CDCl_3 podemos apreciar dos dobletes a 8.43 y 7.95 ppm que pertenecen a los protones H^4 y H^3 presentes en el anillo aromático que contiene el grupo nitro (ver esquema 1, pag. 31), así como dos dobletes adicionales a 7.94 y 6.81 ppm perteneciendo a los protones H^2 y H^1 presentes en el anillo que contiene el grupo N-PEGM-N-metilamino.

En D_2O podemos ver que estas señales sufren un desplazamiento hacia campos más altos, así como un ensanchamiento debido a un incremento en la densidad electrónica como consecuencia de la formación de agregados y de las interacciones intermoleculares π - π de los grupos azobenceno. Además, observamos que estas señales aparecen a 7.11 (H^4), 6.69 (H^2 y H^3), y 6.0 (H^1) ppm es decir, desplazadas 1.21 ppm hacia campos más altos. Estos resultados revelan la existencia de fuertes interacciones intermoleculares de forma paralela (agregación H).

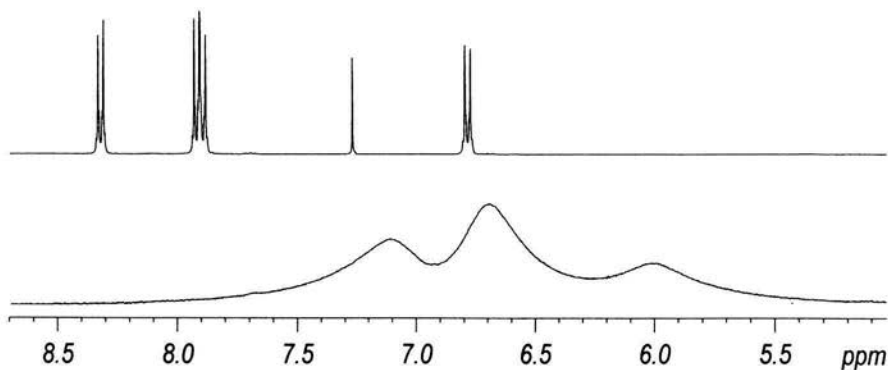


Figura 20. Espectro ^1H -RMN de RED-PEGM-8 en CDCl_3 y D_2O (amplificación de la zona aromática)

Con el objeto de monitorear el fenómeno de agregación en función de la polaridad del disolvente, se estudió la agregación de RED-PEGM-8 por ^1H -RMN en diferentes mezclas $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ [Figura 21]. Como se puede apreciar, el espectro ^1H -RMN de este colorante en CD_3OD muestra 4 señales bien definidas a 8.35 (H^4), 7.94 (H^2), 7.87 (H^3) y 6.89 (H^1) ppm pertenecientes a los protones aromáticos (ver esquema 1, pag 31). A partir del sistema $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ 40:60 se comenzó a observar un ensanchamiento de estas señales y un desplazamiento hacia campos más altos, lo cual es una prueba de un incremento en la densidad electrónica en las unidades de azobenceno debidas a las interacciones intermoleculares π - π (agregación H). Finalmente en D_2O , estas señales aparecieron a 7.11 (H^4), 6.69 (H^2 y H^3) y 6.0 (H^1) ppm, es decir, 1.24 ppm desplazadas a campos más altos comparadas con las señales observadas en CD_3OD . Estos resultados confirman la presencia de agregación H en D_2O y concuerdan con los datos previamente obtenidos por espectroscopia UV-vis. ¹⁴

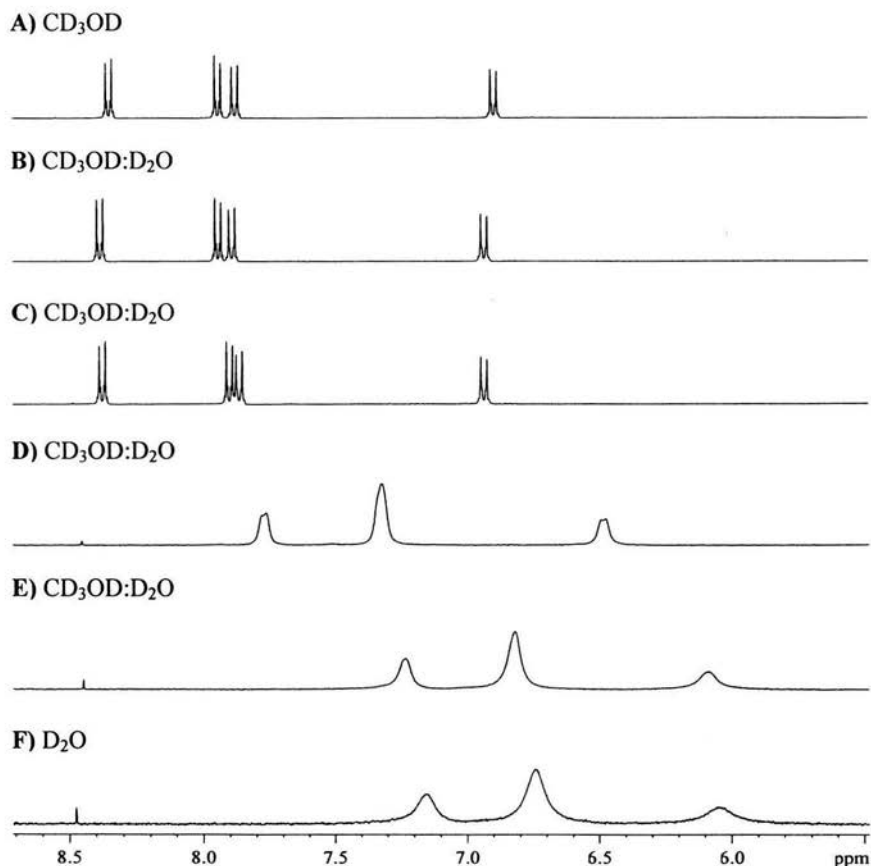


Figura 21. Monitoreo de la agregación de RED-PEGM-8 en diferentes disolventes por ¹H-RMN.

Otro fenómeno interesante que se observó fue que mientras más corto era el segmento de polietilenglicol metil éter en los colorantes RED-PEGM, mayor era el grado de agregación, lo cual podía apreciarse ya que el desplazamiento de las señales aromáticas hacia campos más altos era mayor [Figura 22]. Por ejemplo, si comparamos los espectros de ¹H-RMN de RED-PEGM-4 en CDCl₃ y CD₃OD: D₂O 80: 20 podemos notar un desplazamiento hacia campos más altos de 1.15 ppm tomando como referencia la señal debida a H⁴ (ver esquema 1, pag 31). En

contraste, para RED-PEGM-10 este desplazamiento a campos más altos se reduce a 0.4 ppm, lo cual indica un menor grado de agregación en este colorante. Esto se puede atribuir al hecho de que un segmento más largo de polietilenglicol metil éter (PEGM) confiere a la molécula mayor solubilidad en agua, lo cual previene la agregación. Por el contrario, un segmento corto de PEGM hace a la molécula menos hidrofílica y los cromóforos azobenceno tienden a asociarse para protegerse del medio acuoso.

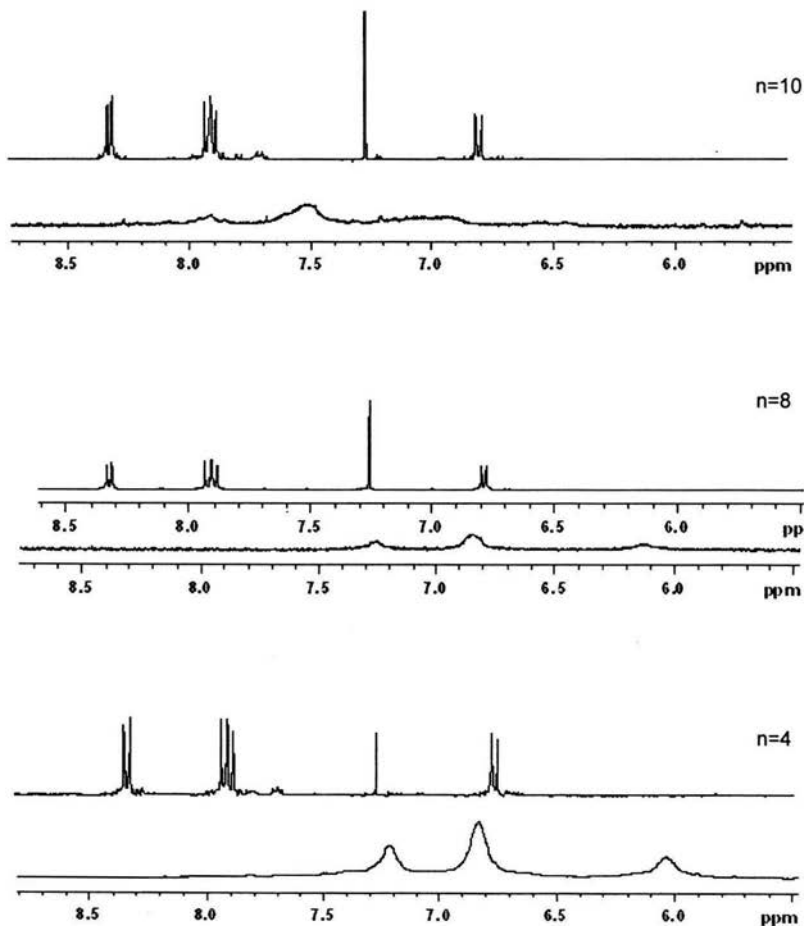


Figura 22. Espectros ¹H-RMN de RED-PEGM-4, RED-PEGM-8 y RED-PEGM-10 en CDCl₃ y CD₃OD: D₂O 20:80

Mediante espectroscopia UV-vis es posible discernir entre agregación tipo H y agregación tipo J, tomando en cuenta los criterios anteriormente discutidos en la sección de antecedentes.¹⁰ Con el uso de la espectroscopia ^1H -RMN también es posible detectar el fenómeno de agregación, pero es más difícil elucidar si se trata de agregación-H o agregación-J. No obstante para la formación de agregados tipo H existen 2 posibilidades: agregación H paralela y agregación-H antiparalela. Dado que la espectroscopia UV-vis y ^1H -RMN se ven limitadas para distinguir entre estos dos tipos de agregados tipo H, se recurrió a la técnica ^1H -RMN, 2D, NOESY, la cual condujo a resultados interesantes.

4.4 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA Y AGREGACIÓN EN RED-PEGM POR ^1H -RMN, 2D, NOESY.

Se estudio el fenómeno de agregación por la técnica ^1H -RMN, 2D, NOESY para los colorantes RED-PEGM-4, RED-PEGM-8 Y RED-PEGM-10 en solventes con alto contenido 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 PEGM.

Si analizamos el espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-4 [Figura 23] podemos observar interacciones intermoleculares entre los hidrógenos H^1 de una molécula y los hidrógenos H^3 de una molécula vecina, lo cual nos indica claramente la formación de agregados-H paralelos. Es bien sabido que en este tipo de agregados puede haber un ligero desplazamiento en la asociación. Por otro lado, se puede ver una ligera interacción de la cadena PEGM con los protones H^2 y H^3 de la molécula, lo cual revela que la cadena PEGM rodea al grupo azobenceno llegando hasta a altura de estos hidrógenos pero sin alcanzar a H^4 . Estudios de modelado molecular en RED-PEGM-4 [Figura 24] utilizando cálculos DFT demostraron que en la geometría optima, efectivamente así es.

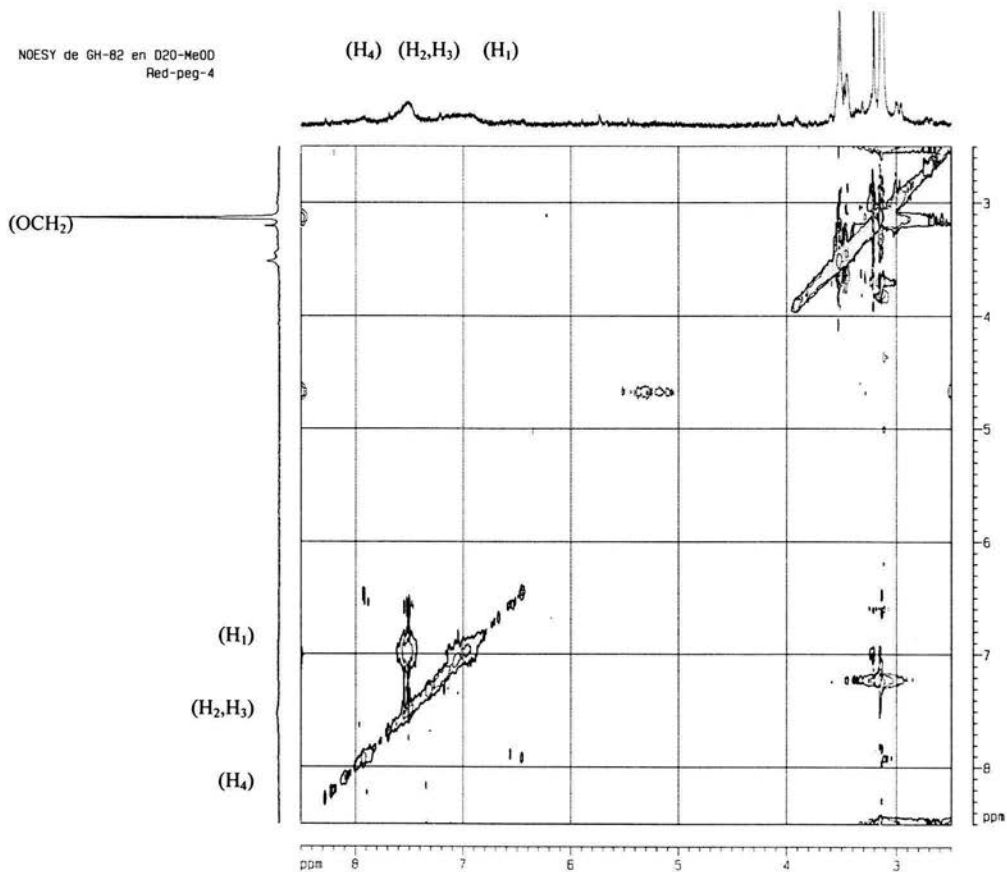


Figura 23. Espectro ¹H-RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-4 en CD₃OD: D₂O 20: 80

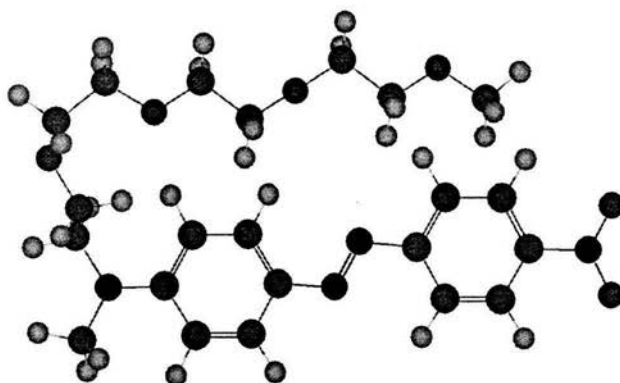


Figura 24. Geometría optimizada para el complejo de transferencia de carga intramolecular de RED-PEGM-4 en $\text{CD}_3\text{OD} : \text{D}_2\text{O} 20: 80$

Consideremos 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 25], mostró interacciones del protón H^4 de la molécula 1 con los protones H^2 y H^3 de la molécula 2; además se observó que los protones H^2 y H^3 de la molécula 1 interaccionan también con los hidrógenos H^1 y con los protones del N-CH_3 de la molécula 2. Esto revela claramente 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 desfazamiento.

En el mismo espectro, se puede apreciar que en RED-PEGM-8 la cadena de PEGM interacciona con los protones aromáticos H^2 , H^3 y H^4 y los hidrógenos del 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, interaccionando con los protones aromáticos H^2 , H^3 y H^4 de la unidad de azobenceno. No obstante, también se observan interacciones de los protones de los

metilenos (OCH_2) con los hidrógenos del N-CH_3 presentes en una unidad de azobenceno. La geometría optimizada por DFT para RED-PEGM-8 [Figura 26] muestra que efectivamente el segmento PEGM es bastante largo para interactuar con los protones aromáticos, pero no lo suficiente como para rodear a la unidad de azobenceno en su totalidad e interactuar con los hidrógenos N-CH_3 . Por esta razón, deducimos que estas interacciones tienen lugar de manera intermolecular, es decir, entre el segmento PEGM de una molécula 1 y el grupo N-CH_3 de una molécula 2.

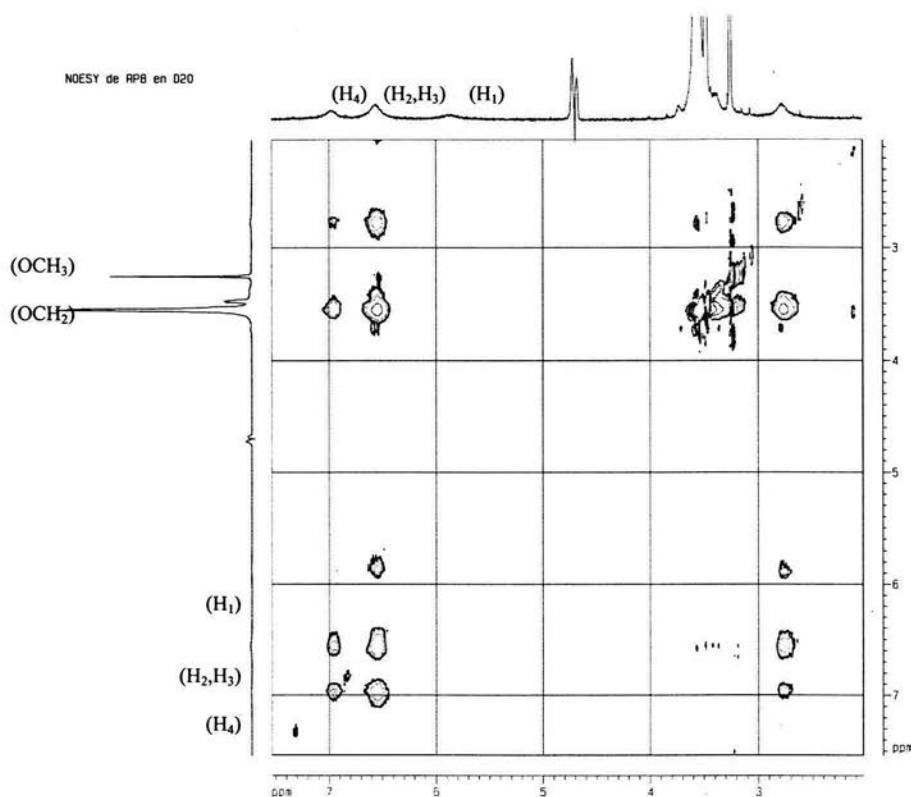


Figura 25. Espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-8 en D_2O

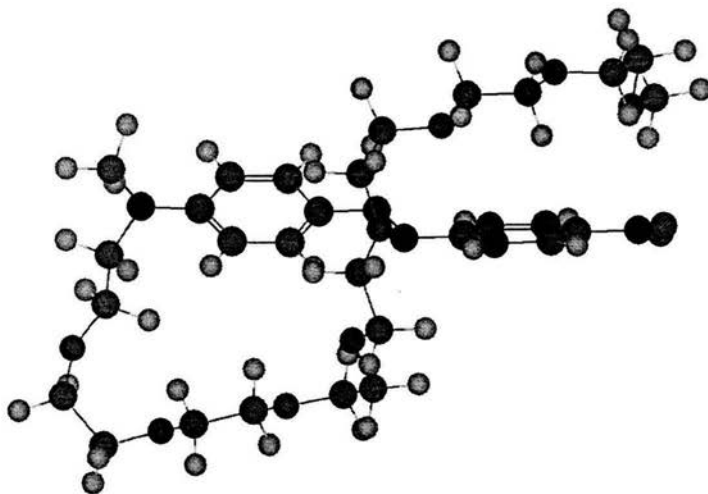


Figura 26. Geometría optimizada para el complejo de transferencia de carga intramolecular de RED-PEGM-8 en D_2O

El espectro 1H -RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-10 [Figura 27], reveló la presencia de interacciones del protón H^4 de una molécula 1 con los protones H^2 , H^3 y H^1 de una molécula 2. Además se observaron interacciones de los protones H^2 y H^3 de la molécula 1 con los hidrógenos H^1 y H^4 , y los protones del $N-CH_3$ de la molécula 2. Esto demuestra también 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^1 , H^2 , H^3 y H^4 y los hidrógenos del $N-CH_3$. Esto sugiere además 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, interaccionando con los protones aromáticos H^1 , H^2 , H^3 y H^4 de la unidad de azobenceno. No obstante, también se observan interacciones de los protones de los metilenos (OCH_2) con los hidrógenos del $N-CH_3$ 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 a la unidad de azobenceno en su totalidad e interactuar con los hidrógenos N-CH₃. Por lo tanto, estas últimas interacciones tienen lugar de manera intermolecular.

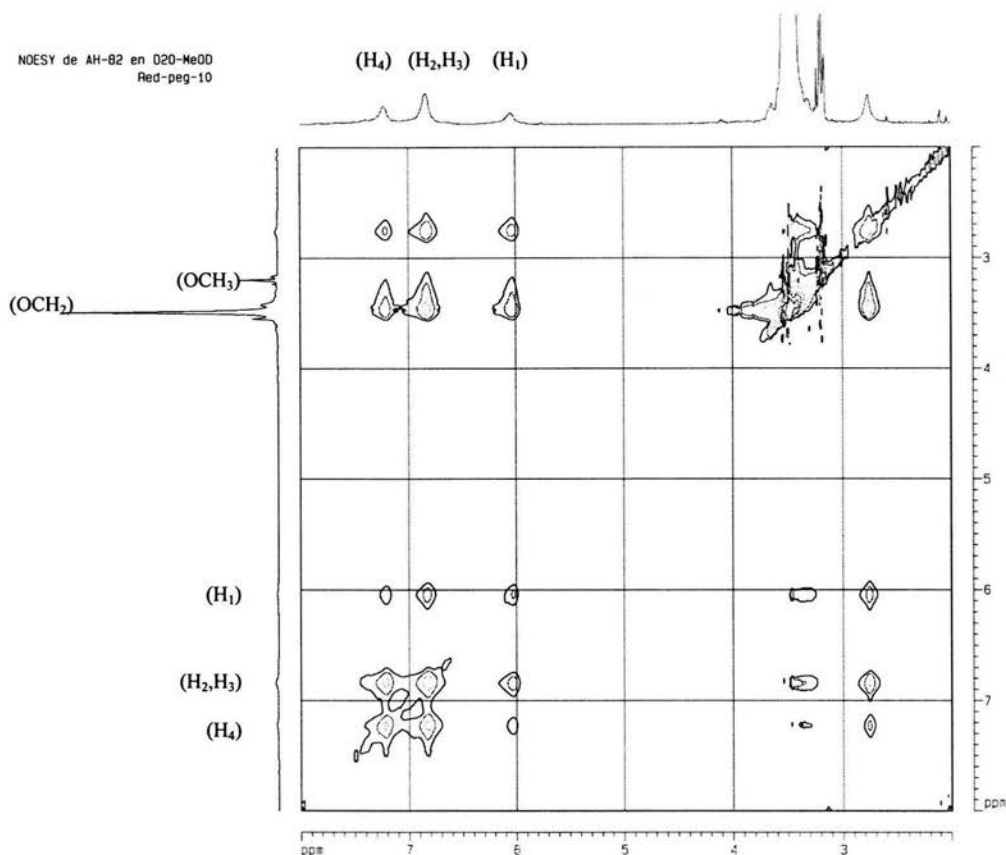


Figura 27. Espectro 1H-RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-10 en D₂O: CD₃OD

Generalizando, podemos decir que para RED-PEGM-4 sólo se observó 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.



CONCLUSIONES

- Se sintetizó una serie de colorantes azoicos líquido cristalinos conteniendo una cadena lateral de polietilenglicol metil éter con valores desde $n = 2$ (**RED-PEGM-2**) hasta $n = 10$ (**RED-PEGM-10**).
- Se estudió el fenómeno de agregación en los colorantes azoicos: **RED-PEGM-4**, **RED-PEGM-8** y **RED-PEGM-10** en diferentes solventes incluyendo mezclas metanol: agua en diferentes proporciones. Todos estos colorantes mostraron la formación de agregados tipo H en soluciones con alto contenido de agua, lo cual pudo ser monitoreado por espectroscopia UV-vis y $^1\text{H-RMN}$
- Experimentos de $^1\text{H-RMN}$, 2D, NOESY revelaron que cuando la cadena de polietilenglicol metil éter en colorantes azoicos de la serie RED-PEGM era demasiado larga, la orientación de los grupos azobenceno en los agregados H era antiparalela.
- Asimismo, los experimentos $^1\text{H-RMN}$, 2D, NOESY mostraron la formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares para estos colorantes en soluciones con alto contenido de agua. En dichos complejos, la cadena de polietilenglicol metil éter (PEGM) se enrolla alrededor del grupo azobenceno, por lo que es posible ver interacciones entre los hidrógenos aromáticos de este grupo

y los hidrógenos presentes en los metilenos de la cadena de polietilenglicol (OCH_2). En colorantes azoicos de la serie RED-PEGM con un valor de n bajo este fenómeno no se observó.

- Las geometrías optimizadas calculadas por modelado molecular empleando cálculos DFT revelaron que efectivamente la cadena de polietilenglicol se enrolla alrededor del cromóforo azobenceno en estos complejos, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por ^1H -RMN, 2D, NOESY.

6

GLOSARIO

- Agregación** Fenómeno por el cual dos o más moléculas se agrupan dando origen a una nueva especie.
- AM1** *AUSTIN MODEL 1*
La química computacional estudia caracterizar y predecir la estructura de los sistemas químicos, estudiando 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 no sólo optimiza la geometría de los sistemas químicos, proporcionan también 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.

“Casting”	Técnica de preparación de películas que consiste en depositar una solución de un polímero sobre un sustrato plano dejando evaporar el disolvente.
HOMO	“Highest Occupied Molecular Orbital”. Orbital desocupado más bajo.
Isotropía	Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección de los grupos mesogénicos, ya que estos se encuentran desordenados totalmente.
LUMO	“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”. Orbital desocupado más bajo.
NOESY	“Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy”
PM3	<i>PARAMETRIC METHOD NUMBER 3</i> Desarrollado por el Dr. James J. P. Stewart, es una reparametrización del AM1 , la única diferencia con éste está en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas. PM3 se usa principalmente para moléculas orgánicas.
pnMAN	Serie de nuevos polímeros sintetizados por el grupo de investigación de Almeria Natansohn en Queen's University, donde: “p” significa polímero, “n” se refiere al número de metilos en el espaciador flexible, “M” significa metacrilato y “AN” se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro

GLOSARIO

sustituido.

Splitting

División de una banda de absorción en dos picos.

7

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 College Publishing, USA 1998.
2. Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
3. H. Rau en *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. P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, 1/e, Taylor & Francis Ltd, UK 1997. p. 1-16, 93-100.
7. W.H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach Science Publishers Ltd, London 1980. p. 1-15.
8. J. Schmelzer, G. Röpke, R. Mahnke, *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, 1/e, Wiley-VCH, Weinheim FRG 1999. p. 1-8.

9. T. Kobayashi, *J-Aggregates*, 1/e, World Scientific, Singapore 1996. p. 1-3, 67-95, 95-110.
10. M. Kasha, *Radiation Research*, **1963**, *20*, 55.
11. A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
12. G.S. Kumar, D.C. Neckers. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915.
13. B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley and Sons: Chichester; 1998; pag 91.
14. E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1076.
15. L. Yu, W. Chan, Z. Bao. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5609.
16. D.M. Shin, K.S. Schanze, D.G. Whitten. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8494.
17. I. Buendía. "Síntesis y estudio de la agregación de nuevos cristales líquidos derivados del azobenceno y compuestos precursores por espectroscopia UV-vis". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2003.
18. E. Rivera, M. P Carreón-Castro, I. Buendía, G. Cedillo. *Dyes and Pigments* (submitted).
19. G. Cojocariu, A. Natansohn. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3827.
20. G. Cojocariu, A. Natansohn. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11737.