

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIOS DE AGREGACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE
TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES ENTRE EL POLI(N-
VINILCARBAZOL), LA POLI(4-VINILPIRIDINA) Y ROJO DISPERSO-1
POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

JAZMÍN CHÁVEZ MARTÍNEZ



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: Profa. Sofía Guillermina Burillo Amescua

Vocal: Profa. Yolanda Caballero Arroyo

Secretario: Prof. Ernesto Rivera García

1er. Suplente: Profa. Rosa Luz Cornejo Rojas

2^o. Suplente: Profa. Margarita Romero Ávila

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

Dr. Ernesto Rivera García.

Asesor.

Q. Miguel Ángel Canseco Martínez.

Supervisor Técnico.

Jazmín Chávez Martínez.

Sustentante.

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Ernesto Rivera García por sus enseñanzas, su comprensión y su dedicación en la elaboración de la presente tesis. Por todo su apoyo brindado, por sus palabras de aliento, por sus consejos de la vida, por ser mi amigo.

Al Q. Miguel Ángel Canseco, mi asesor técnico, por sus enseñanzas y consejos para el manejo del espectrofotómetro UNICAM UV-300 gracias.

Al I.Q Gerardo Cedillo Valverde por su apoyo para la realización de la parte experimental de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, por las facilidades y el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo mediante los programas de becas IIM y PROBETEL.

A PAPIIT-DGAPA (Proyecto IN-112203) por el apoyo económico brindado para la realización del presente proyecto.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Dedico esta tesis a mis padres Miguel Chávez Fuentes porque se que en algún lugar esta cuidándonos y a Modesta Martínez Nicolás, a ti mamita, por todos tus desvelos, esfuerzos, enseñanzas, dedicación y sobre todo tu ejemplo, gracias por ser siempre amable, buena, respetuosa, la mejor del mundo.

Para ustedes Miguel Ángel, Jorge Ulises y Efraín todos de apellidos Chávez Martínez mis inseparables camaradas, cómplices, compañeros de la infancia, porque sé que estarán conmigo toda la vida a ustedes mis hermanitos.

Con cariño y siempre pensando en ustedes a los Enriques. A Javier el compañero de mi vida, por los años de amor y comprensión que me ha dedicado, por todos los obstáculos librados y a Fernando por sus sonrisas, sus llantos, sus besos y lo que de él, pequeña personita de escaso un año, he podido aprender.

A los pequeñines: Javier Ulises Chávez Sandoval porque con él me sentí de nuevo niña y Ángel Uriel Chávez Alvarado sin olvidar al pequeñito porque siempre los llevo en mi corazón.

De una forma muy especial también quiero dedicar esta tesis a todos mis tíos, primos y sobrinos, a toda la familia Martínez ya que en las buenas y en las malas siempre he contado con ellos. Con mucho afecto a Juanita y Matilde gracias por todo su apoyo, cariño y compañía que en toda mi vida me han brindado.

Sin olvidar a mis amigos del alma que nunca voy a olvidar a los inseparables separados Jorge Alberto Dirsio gracias por tus consejos y a Carmen Becerril por tus sonrisas alentadoras.

A todos los maestros de la facultad de química que día con día cumplen con esta gran misión de transmitirnos su saber, contribuyendo, de esta forma, con el engrandecimiento de la nación.

A todos aquellos amigos y familiares que en el recorrer de mi vida han estado conmigo dándome la mano, brindándome una sonrisa, regalándome un consejo.

Gracias.

INDICE

1.- Introducción.....	1
2.- Antecedentes.....	3
2.1 El azobenceno.....	3
2.2 Tipos de azobencenos.....	4
2.3 Azopolímeros.....	8
2.3.1 Síntesis de azopolímeros.....	8
2.3.2 Movimientos fotoinducidos.....	10
2.3.2.1 Primer movimiento fotoinducido: La fotoisomerización <i>trans-cis</i> del azobenceno.....	11
2.3.2.2 Segundo movimiento fotoinducido: El fotoalineamiento.....	11
2.3.2.3 Tercer movimiento fotoinducido: Movimiento de cantidades masivas de material polimérico.....	12
2.3.2.4 Aplicaciones de los movimientos fotoinducidos.....	14
2.4 El fenómeno de agregación.....	15
2.5 Complejos de transferencia de carga intramoleculares.....	21
3.- Parte Experimental.....	30
3.1 Condiciones Generales.....	30
3.2 Estudios de agregación por espectroscopía UV-vis.....	30
3.3 Estudios de formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares en solución por espectroscopia UV-vis y ¹ H-RMN, 2D, NOESY.....	31
4.- Resultados y discusión.....	33
4.1 Modelado Molecular.....	33
4.2 Agregación de Rojo disperso-1 en solución.....	37
4.3 Agregación de la Poli(N-vinilpiridina) en solución.....	40
4.4 Agregación del poli(N-vinilcarbazol) en solución.....	42
4.5 Formación de complejos de transferencia de carga RD1-PVP.....	44
5.- Conclusiones.....	48
6.- Referencias bibliográficas.....	50
7.- Glosario.....	52

CAPITULO 1

INTRODUCCION

El fenómeno de agregación es de gran interés ya que interviene en numerosos procesos químicos y bioquímicos importantes. Además, la formación de agregados bien definidos en azopolímeros ha sido ampliamente explotada para aplicaciones opto-electrónicas, entre las cuales se encuentran principalmente el almacenaje óptico reversible y la elaboración de dispositivos con propiedades ópticas no lineales.

En el presente trabajo de tesis se estudia formación de agregados intermoleculares cruzados en solución, entre polímeros con grupos de carácter donador de electrones tales como el poli(N-vinilcarbazol) y la poli(4-vinilpiridina) y un colorante azoico comercial con carácter aceptor, en este caso el rojo disperso-1. Asimismo, se estudió la formación de agregados en estas tres especies de manera aislada para poder detectar las interacciones mixtas poli(N-vinilcarbazol)-rojo disperso-1 y poli(4-vinilpiridina)-rojo disperso-1. Dichos agregados constituyen en sí complejos de transferencia de carga intermoleculares.

Dichos estudios se realizaron mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-vis y por resonancia magnética nuclear ¹H-RMN, 2D, NOESY en solución usando diferentes disolventes mezclas de ellos para poder elucidar el efecto de la polaridad del medio en la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares.

Objetivos:

- a) Estudiar la agregación en solución del Poli(N-vinilcarbazol), la Poli(4-vinilpiridina) y el rojo-disperso-1 en función de la polaridad del disolvente.
- b) Elucidar la influencia de la polaridad del medio en la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares debida a la formación de agregados mixtos poli(N-vinilcarbazol)-rojo disperso-1 y poli(4-vinilpiridina)-rojo disperso-1.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 EL AZOBENCENO.

Los azobencenos son compuestos muy conocidos que al principio se usaron exclusivamente como colorantes. 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.¹

El azobenceno [Figura 1] también conocido como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno, azobisbenceno, etc. es un compuesto que presenta una apariencia física de cristales en forma de hojas color amarillo. Sus derivados pueden adoptar tonalidades, desde naranja hasta rojo púrpura, dependiendo de los sustituyentes presentes en los anillos aromáticos. Posee un peso molecular de 182.22, su composición química es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%, temperatura de fusión 68.0°C, temperatura de ebullición 293.0°C, densidad 1.1-1.2g/cm³, presión de vapor 1 mmHg a 104°C y presenta un punto flash de 476.0°C.

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenceno con Fe en NaOH en solución o por reducción electrolítica del nitrobenceno en álcalis diluidos. 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 se obtiene también como subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual se usa como intermediario en la síntesis de colorantes azoicos.²

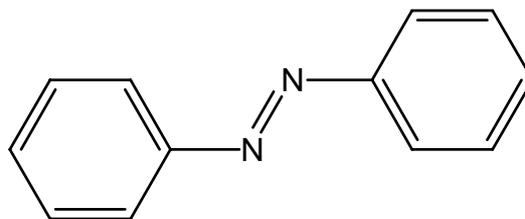


Figura 1. Estructura del azobenceno.

2.2 TIPOS DE AZOBENCENOS.

El azobenceno puede considerarse como un material fotocromico (que cambia de color al ser irradiado con luz), ya que tiene dos isómeros: *trans* y *cis* [Figura 2], el isómero *trans* del azobenceno presenta dos bandas de absorción una $\lambda_{\text{máx}}$ a 313 nm debida a la transición $\pi\text{-}\pi^*$ del grupo azo -N=N- y otra a 436 nm debido a la transición $n\text{-}\pi^*$ del mismo. La primera banda es más intensa y característica para el isómero *trans*, mientras que la segunda es más prominente y característica para el isómero *cis*. Cualquier azobenceno sustituido de bajo momento dipolar presenta estas dos bandas en su espectro de absorción cuyo valor de absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en él [Figura 3A].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 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 (ϵ) más baja del isómero *cis*; segundo, por que el isómero *cis* es muy inestable y puede conservarse o almacenarse hasta por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente [Figura 3B]. La velocidad de fotoisomerización para azobencenos de bajo momento dipolar es muy lenta (de minutos a horas).³

ANTECEDENTES

H. Rau clasificó a los azobencenos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico:⁴

Primer grupo “azobencenos”: presenta una sobreposición relativamente pobre de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ y el tiempo de vida media del isómero *cis* es relativamente largo (horas) [Figura 3A].

Segundo grupo “aminoazobencenos”: En este grupo hay una sobreposición apreciable de las dos bandas de absorción y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es más corto (minutos a segundos).

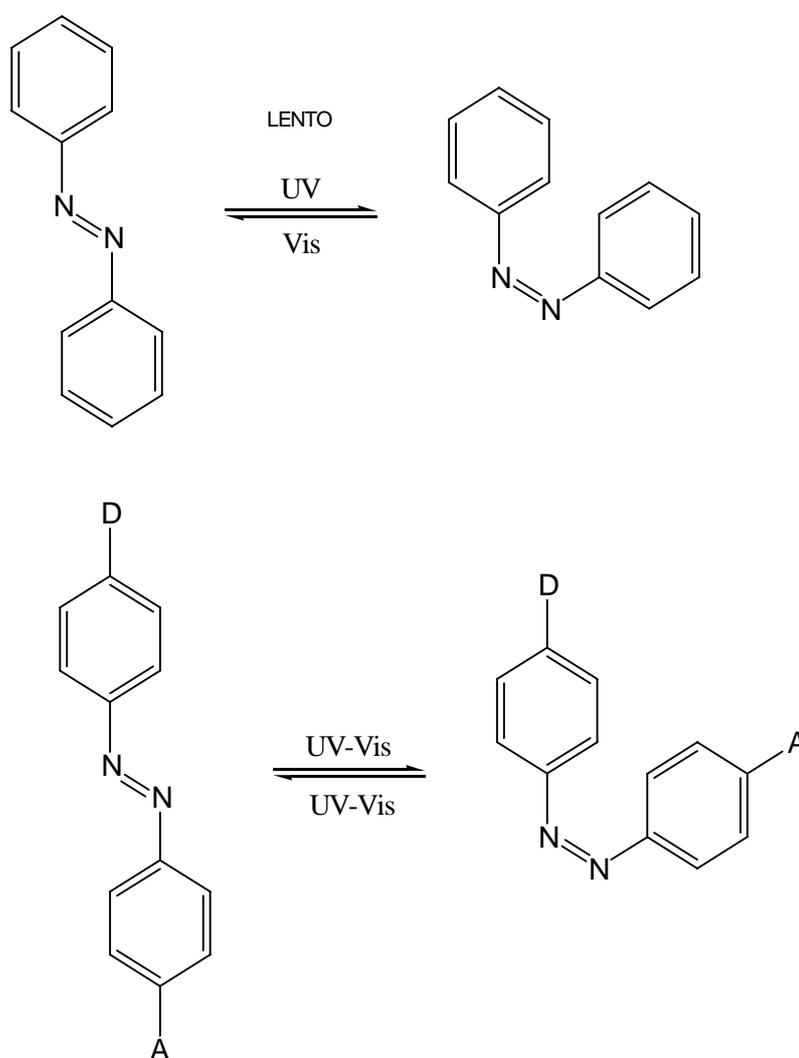
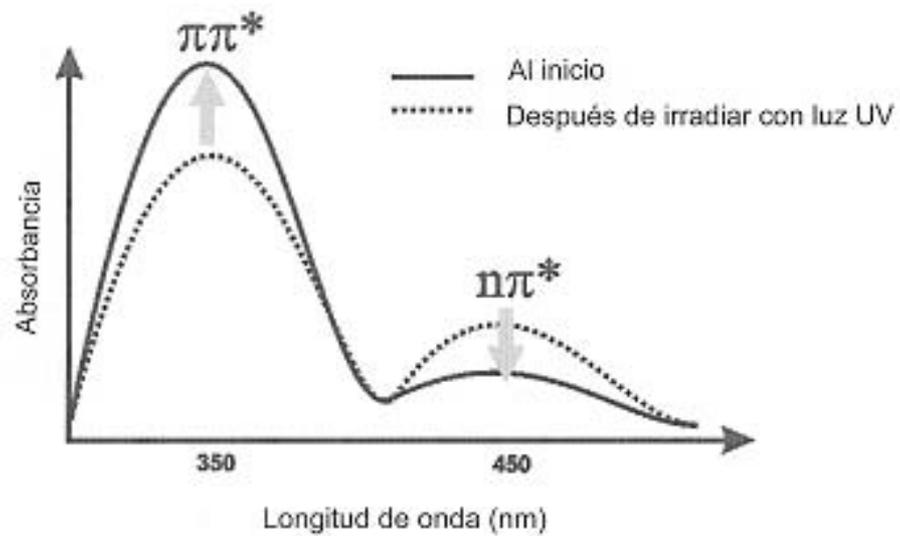


Figura 2. Fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno.

ANTECEDENTES

A)



B)

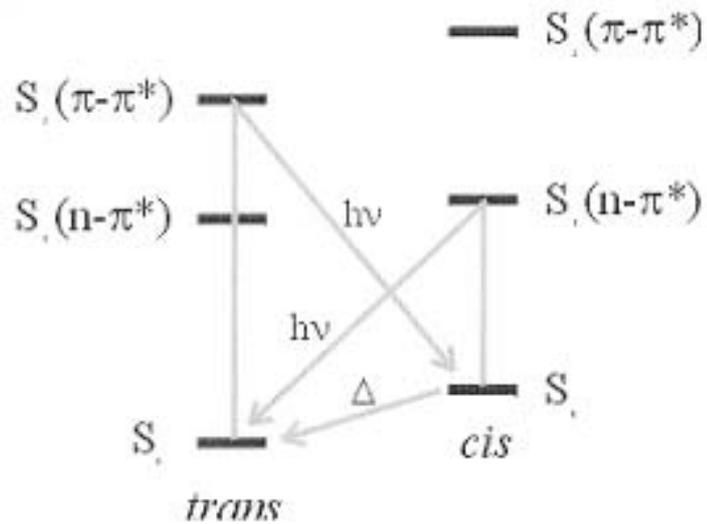


Figura 3. Espectro de absorción de un azobenceno de bajo momento dipolar y su diagrama de energía.

ANTECEDENTES

Tercer grupo “pseudoestilbenos”: incluye azobencenos sustituidos con grupos donadores y aceptores. En estos azobencenos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se sobreponen [Figura 4] de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción, por lo que éstos azobencenos ya no son fotocromáticos y el tiempo de vida media del isómero *cis* es cortísimo (de segundos a picosegundos). Por lo tanto los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* durante tanto tiempo como sean iluminados con luz polarizada en el rango del UV-vis.⁴

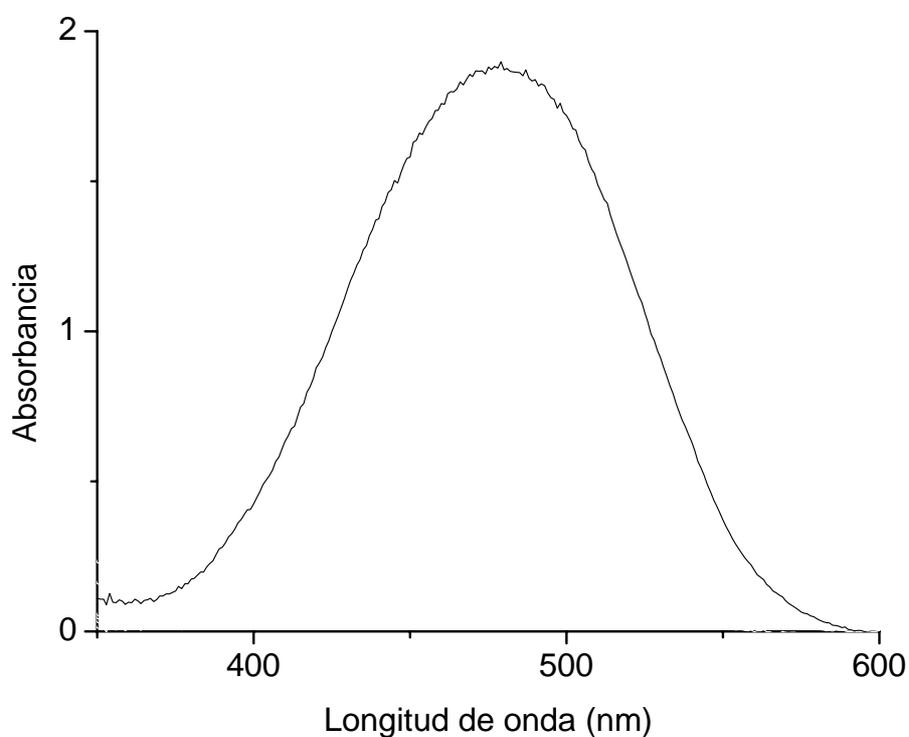


Figura 4. Espectro de absorción de un azobenceno del tipo pseudoestilbeno.

2.3 AZOPOLÍMEROS.

A mediados de los años 80, Todorov y colaboradores descubrieron que cuando ciertos grupos azobenceno se encontraban disueltos en una matriz de polímero, las unidades de azobenceno se fotoisomerizan *trans-cis* en presencia de luz lineal polarizada y eventualmente se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero. Años más tarde, Ringdorff y Wendorff's en Alemania reportaron el mismo fenómeno en polímeros líquido-cristalinos (polímeros que contienen unidades rígidas llamadas mesógenos o grupos mesogénicos y unidades flexibles) con unidades de azobenceno. Estos grupos jugaban un papel doble, ya que actuaban como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas, es decir, excitables al ser irradiadas.³ Contemporáneamente, Ichimura y colaboradores en Japón para explicar este comportamiento propusieron el concepto de "comandante de superficies", donde el azobenceno fungía como el comandante móvil y las películas líquido-cristalinas como los soldados que se alineaban con el *trans* o con el *cis*-azobenceno; el intercambio entre ambos isómeros era promovido por iluminación.³

En 1991 Natansohn y colaboradores en Canadá entre algunos otros grupos de investigación se involucraron en este campo de investigación. Hubo descubrimientos inesperados e interesantes que trajeron consigo adelantos prometedores en memoria óptica reversible y aplicaciones fotónicas. En los últimos 15 años, la actividad de investigación ha crecido exponencialmente.⁴

2.3.1 Síntesis de azopolímeros.

Diversos azopolímeros han sido sintetizados, caracterizados y reportados en la literatura, algunos de ellos con el grupo azobenceno formando parte de la cadena principal y otros teniéndolo como grupo pendiente. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno unidas a una cadena principal no rígida, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas debido a que su flexibilidad les confiere mayor libertad de movimiento. La cadena principal flexible más

ANTECEDENTES

utilizada es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno de alto momento dipolar (μ) que poseen grupos donador-aceptor, de las cuales la más utilizada es la amino-nitro sustituida, cuyo momento dipolar es aproximadamente $\mu = 9.02$ D calculado por el método semi-empírico PM3. El primer polímero sintetizado de este tipo incluía unidades de Rojo Disperso-1 [Figura 5] por ser éste un compuesto comercial.¹

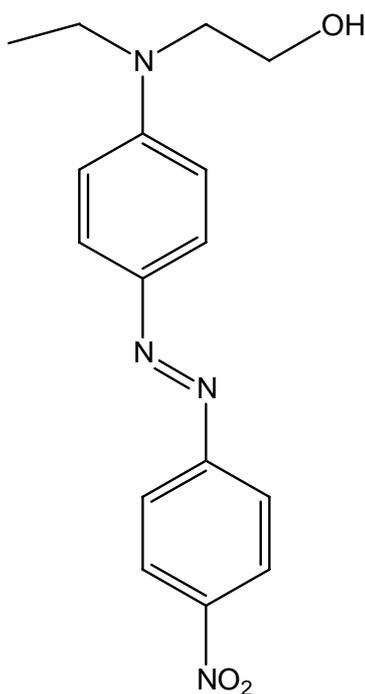


Figura 5. Estructura del Rojo Disperso-1.

Posteriormente se encontró que reemplazar el grupo etilo unido al átomo de nitrógeno por un grupo metilo permitía un mejor empaque entre los grupos azobenceno. Así, se desarrolló la serie de polímeros pnMAN, cuya estructura general se muestra en la Figura 6. Donde p significa polímero, n indica el número de metilenos presentes en el espaciador flexible, M significa metacrilato y AN se refiere a una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida.¹

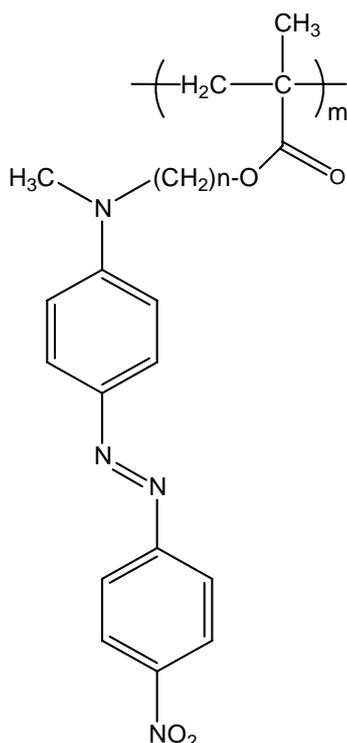


Figura 6. Estructura de un polímero de la serie pnMAN

2.3.2 Movimientos fotoinducidos.

Los azopolímeros con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, al ser irradiados con luz lineal polarizada dan origen a tres movimientos fotoinducidos: El primero es la fotoisomerización *trans-cis-trans* continua de los grupos azobenceno que se da a nivel molecular. El segundo movimiento fotoinducido es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz láser con que son irradiados, el cual se da a nivel de microdominios. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades. Estos movimientos fotoinducidos se explican a continuación.⁴

2.3.2.1 Primer movimiento fotoinducido: La fotoisomerización *trans-cis* del azobenceno.

El primer movimiento fotoinducido, es decir, la fotoisomerización *trans-cis* ya fue previamente descrito y explicado ampliamente en la sección 2.2 del presente trabajo .

2.3.2.2 Segundo movimiento fotoinducido: El fotoalineamiento.

En una película amorfa de azopolímero con unidades de azobenceno sustituidas con grupos donador-aceptor y temperatura de transición vítrea (T_g) alta, los grupos azobenceno tienden a estar distribuidos al azar. Al iluminar dicha película con luz lineal polarizada se activa la fotoisomerización *trans-cis* de los grupos azobenceno que tienen un componente de su dipolo paralelo a la dirección de polarización de la luz. En otras palabras, si los grupos azobenceno están orientados perpendicularmente a la polarización de la luz no se fotoisomerizarán. Por el contrario, los grupos azobenceno que no estén orientados perpendicularmente sí se fotoisomerizarán *trans-cis* de manera continua y por consiguiente se moverán ligeramente en el proceso cambiando su posición paulatinamente, y si al final del ciclo de fotoisomerización caen perpendiculares al eje de polarización de la luz se volverán inertes a ésta dejando de moverse. La concentración de grupos azobenceno que caen perpendiculares a la polarización de la luz crecerá continuamente y eventualmente alcanzará un valor estacionario [Figura 7]. Por lo tanto al final, el número de cromóforos azobenceno alineados perpendiculares al eje de polarización de la luz habrá aumentado.⁴

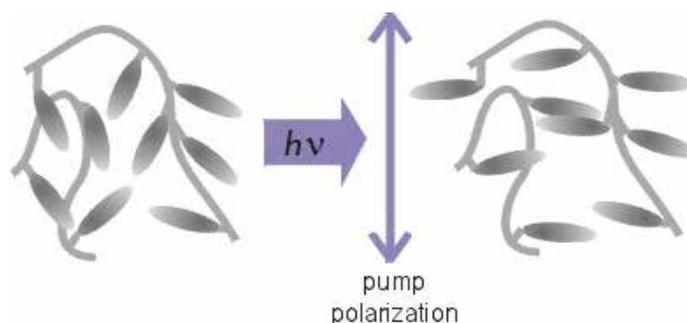


Figura 7. Fotoalineamiento de los grupos de azobenceno de manera perpendicular al eje de la luz lineal polarizada.

Este alineamiento de los grupos azobenceno produce dicroísmo y birrefringencia, fenómenos que son medibles. Así pues, cuando una muestra con una orientación no preferida de grupos azobenceno se ilumina con luz lineal polarizada se obtiene una muestra fotoalineada birrefringente, la cual se puede apreciar por microscopia de luz polarizada, ya que los dominios esmécticos (estructura líquido-cristalina donde los mesógenos están orientados en dos dimensiones) formados presentan una apariencia similar a una estrella. El aspecto más interesante de este fenómeno es que al iluminar la muestra fotoalineada con luz circular polarizada los cromóforos azobenceno se vuelven a fotoisomerizar continuamente *trans-cis-trans* y el cambio continuo de eje de polarización de la luz circular polarizada desordena o restaura la orientación inicial al azar de los grupos azobenceno, borrando la birrefringencia.⁵

2.3.2.3 Tercer movimiento fotoinducido: movimiento de cantidades masivas de material polimérico.

Otro tipo de movimiento mucho más sorprendente a nivel masivo, ocurre al mismo tiempo que la fotoisomerización tiene lugar. Si la intensidad del láser de luz es modulada, y golpea la superficie de una película de polímero a diferentes intensidades, es decir, en ciertas zonas con mayor intensidad y en otras con menor, un movimiento masivo de material polimérico puede acompañar a la fotoisomerización. Así pues, estos movimientos no están limitados al grupo azobenceno rígido, sino que involucran varias cadenas poliméricas. En este caso, las unidades de azobenceno, que son los únicos

ANTECEDENTES

grupos móviles fotoquímicamente, mientras que el resto del polímero se mueve en concierto arrastrado por los mesógenos móviles. Los volúmenes afectados por este tipo de movimiento son hasta del orden de micrones cúbicos, lo que da origen a relieves grabados de superficie fotoinducidos [Figura 8].⁶

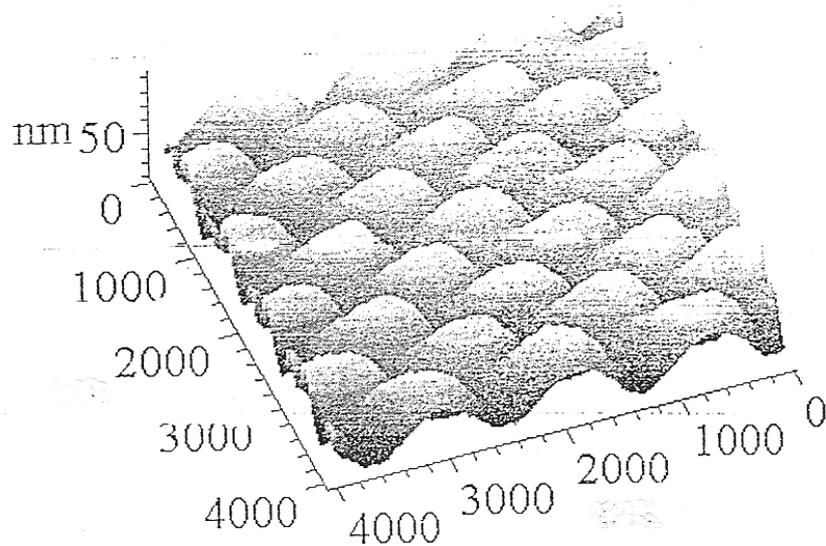


Figura 8. Relieve grabado de superficie fotoinducida.

Dichos grabados no son borrables ópticamente al ser irradiados con luz, pero es posible escribir sobre ellos conservando los grabados iniciales aún presentes. La microscopía de fuerza atómica (AFM) mostró que la corrugación obtenida con luz láser en películas de polímero de T_g alta era profunda, del orden de cientos de nanómetros, incluso al nivel de micrones.³

2.3.2.4 Aplicaciones de los movimientos fotoinducidos.

Existen varias aplicaciones fotónicas posibles de los fenómenos antes reportados, de los cuales el almacenaje óptico reversible, tanto digital como holográfico, es el más obvio. Con ayuda de una máscara es posible inducir el fotoalineamiento en ciertas zonas de una película de azopolímero dejando inertes otras. Esta aplicación es muy atractiva ya que el procedimiento de escritura es relativamente rápido y fácil, la estabilidad a largo plazo y el borrado son procedimientos muy sencillos y eficientes. El almacenaje digital puede ser perfeccionado punto por punto, lo que permite flexibilidad para el proceso, mientras que el almacenaje holográfico puede ser pretendido en escala tridimensional, dada la posibilidad de almacenar más de una imagen en la misma película de polímero, rotando la película bajo exposición.

Aún más atractiva es la posibilidad de construir un dispositivo fotónico completo en una simple película de polímero. El segundo movimiento fotoinducido permite líneas de escritura, así como puntos, y estas líneas pueden actuar como guías de onda, confinando una señal óptica dentro de ellas. Los grabados de superficie, resultado del tercer movimiento fotoinducido, pueden actuar como acopladores de luz dentro y fuera de estas guías de onda, y la fotorefractividad permite el intercambio de las señales de luz entre dos diferentes caminos ópticamente trazados en la película de polímero. Aparte de estas aplicaciones principales, los filtros fotónicos, separadores de polarización, reconocimiento de forma, orientación de cristales líquidos e intercambio, existen muchas otras posibles aplicaciones fotónicas, algunas de las cuales ya han sido estudiadas.³

2.3 EL FENÓMENO DE AGREGACIÓN.

La estructura y comportamiento de los agregados moleculares ha sido y es objeto de importantes investigaciones. Desde un punto de vista básico, este interés deriva del hecho que estas estructuras facilitan el estudio de las interacciones intermoleculares reduciendo los grados de libertad. A un nivel más desarrollado, el interés por los agregados se debe a que éstos juegan un papel muy importante en la naturaleza, en relación a los procesos que intervienen con la vida misma tales como la captación de luz y los procesos primarios de la fotosíntesis en las plantas, que son facilitados por especies agregadas. Además la agregación tiene un gran 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. El conocimiento que se tiene en estas áreas es de gran ayuda en el desarrollo, diseño y explotación de sistemas artificiales de agregados para el impulso de futuras aplicaciones tanto en la superconductividad como en la conversión de frecuencias ópticas además del procesamiento, transmisión y almacenamiento de información.⁷

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.⁷

ANTECEDENTES

Los agregados moleculares se clasifican de acuerdo a la orientación relativa de las transiciones dipolares de las moléculas que los constituyen, y pueden ser de tres tipos: tipo H, tipo J u oblicuos [Figura 9]. Es necesaria una introducción detallada de los diferentes tipos de interacciones electrónicas intermoleculares para poder explicar la formación de este tipo de estructuras.⁷

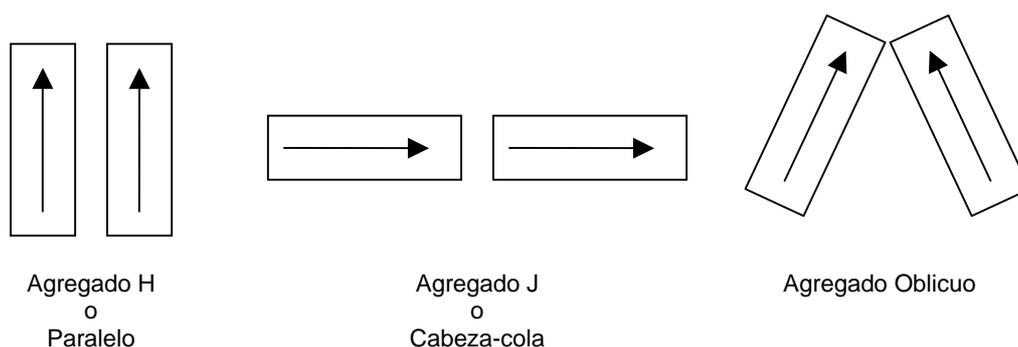


Figura 9. Estructuras geométricas para arreglos de transiciones dipolares.

El fenómeno de la transferencia de energía ha sido estudiado desde hace tiempo por diversas disciplinas, por lo que existen numerosos experimentos encaminados a demostrar la presencia de transferencia de energía de excitación. En el estado actual del desarrollo de la teoría de tales procesos, el objetivo no es solamente la demostración de dicha transferencia sino el establecimiento de los mecanismos que operan en ésta. La literatura está plagada de términos relativos a la transferencia de energía de excitación, entre éstos, los autores citan mecanismos de transferencia de energía, transferencia de excitón, transferencia de resonancia, transferencia dipolo-dipolo, resonancia inductiva, fotones virtuales, excitación difusa, entre otros.⁷

ANTECEDENTES

El modelo del excitón para acoplamientos fuertes es el que se emplea a continuación y éste puede definirse como el manejo de la interacción resonante entre dos estados excitados resultado del acoplamiento en sistemas agregados. Este modelo depende de si el sistema consiste de iones o moléculas así como de la naturaleza de la interacción y la estructura del agregado. Se abordará únicamente la descripción de sistemas excitados ópticamente.⁷

Un excitón puede describirse como la excitación en paquetes sobre una onda viajera, esto es, una cuasipartícula de activación en forma de una estructura ligada electrón-hueco, algo similar a la dualidad de la luz; así los excitones transversales son aquellos cuyo vector eléctrico perturba al sistema de manera perpendicular a la propagación del fotón. En general, el tratamiento puede ser usado tanto en sólidos cristalinos, agregados tales como láminas mono o multicapas y polímeros, así como en sistemas más simples como dímeros y trímeros. Cabe mencionar que existen dentro de éste modelo excitones longitudinales, atómicos y moleculares.

La aplicación de este modelo a problemas de geometría establecida como por ejemplo en cristales moleculares fue realizada por Davydov obteniendo como resultado característico una banda de excitón cuyo ancho depende directamente de la intensidad de oscilación de la transición electrónica correspondiente e inversamente proporcional al cubo de la distancia a los centros intermoleculares y a una función geométrica de los dipolos de transición. Davydov propone para este modelo dos tipos de acoplamiento, uno fuerte y uno débil; el primero se caracteriza por generar desplazamientos y divisiones de banda, y sobre este modelo trataremos en las siguientes páginas [Figura 10].⁷

ANTECEDENTES

La interacción intermolecular en agregados puede ser expresada en términos de potenciales coulombicos entre los electrones y los núcleos de las moléculas de un agregado, pero resulta de una matemática muy compleja, por lo que se transforma en una expansión multipolar. Aunque los estados electrónicamente excitados del tipo dipolo-eléctrico están permitidos, solamente el potencial intermolecular del tipo dipolo-dipolo se emplea como una aproximación en el modelo molecular del excitón; así entonces, se puede entender éste en términos de un modelo de tipo vectorial clásico.⁷

Ciertos dímeros de moléculas de colorantes han sido estudiados empleando el modelo del excitón. La Figura 11 muestra los niveles de energía de las bandas de excitón para cada arreglo de las transiciones, las líneas continuas indican los estados permitidos mientras que las líneas discontinuas los no permitidos. Aunque podría pensarse que un arreglo antiparalelo esta permitido no es así, y como se explica más adelante es debido a un desfaseamiento de las longitudes de onda de las transiciones intermoleculares.⁷

ANTECEDENTES

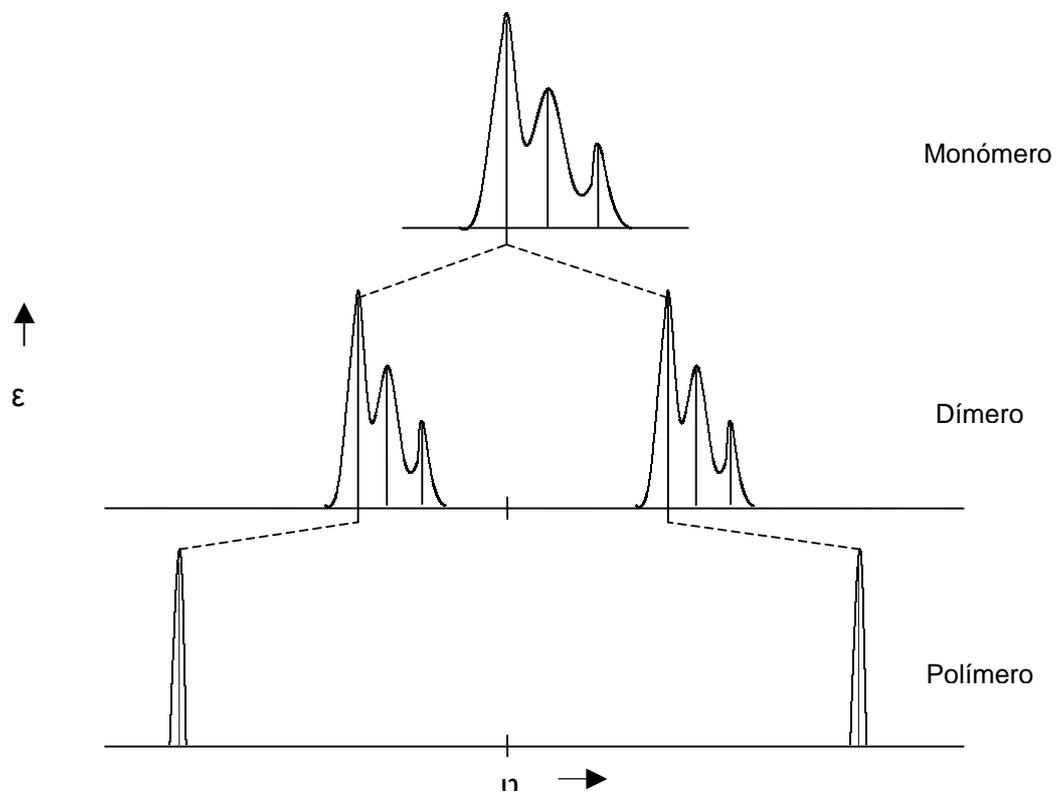


Figura 10. Efectos espectrales ocasionados por acoplamientos fuertes.

ANTECEDENTES

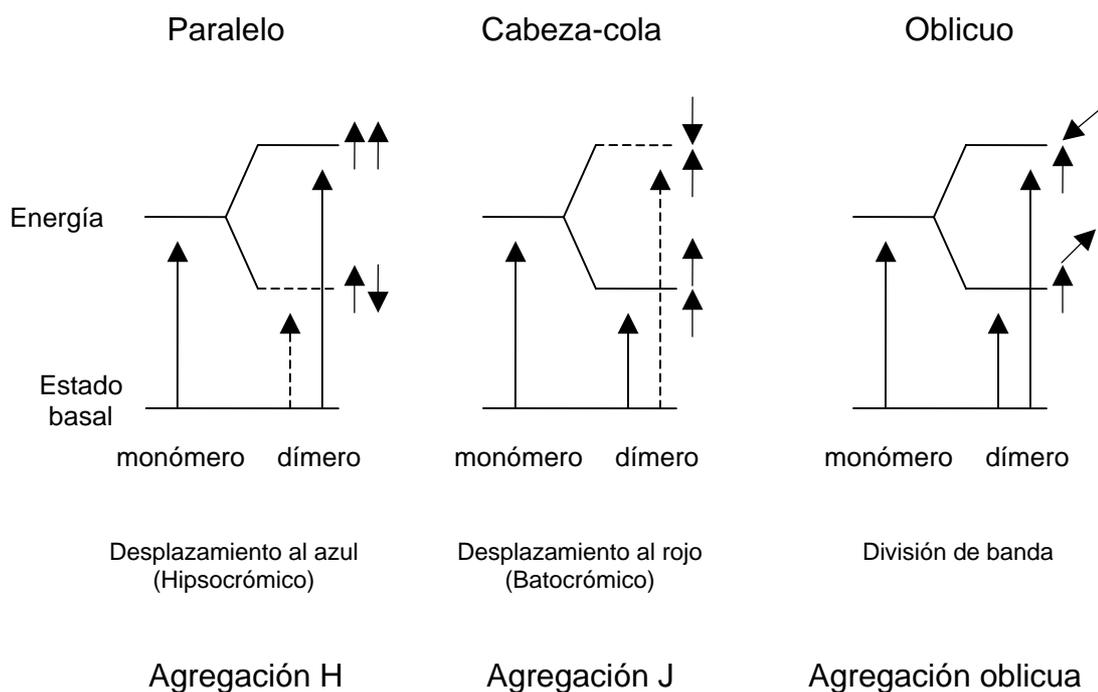


Figura 11. Diagramas de niveles de energía para arreglos de bandas de excitón.

Observando las figuras 9 y 11 se asume que el vector de polarización por la luz absorbida puede ser paralelo al eje largo o al eje corto de una molécula plana cuya representación es una placa rectangular extendida o bien oblicua. Para deducir la energía de los estados de excitación permitidos del dímero relativos al monómero debemos preguntarnos si las interacciones dipolo-dipolo son de repulsión o atracción. Así entonces, se toma la suma de los vectores de los dipolos de transición para los estados de excitones dados, ésto resulta ser que sólo los arreglos en fase de dipolos dados da excitones permitidos, lo cual es obvio ya que la longitud de onda de la luz utilizada para la excitación de las moléculas es mucho más grande que las dimensiones de las moléculas ordinarias, y así las moléculas de un dímero intermolecular pueden estar simultáneamente en fase con la perturbación.

ANTECEDENTES

De acuerdo al esquema representado en la Figura 11, pueden ocurrir fundamentalmente tres tipos de agregación posibles:⁷

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.

Agregación tipo J. Se presenta cuando 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.

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 un desdoblamiento de banda o “band splitting”.

2.5 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES.

Se han hecho y reportado en la literatura diversos estudios sobre complejos de transferencia de carga intramolecular. Los complejos de Transferencia de Carga en polímeros son extensamente estudiados por razones tanto académicas como prácticas. Interacciones de transferencia de carga (CT) son la base del fenómeno electroactivo que envuelven polímeros conductores y electroluminiscentes.⁸ Composiciones de polímeros conjugados pueden ser usadas para celdas fotovoltaicas, debido a que en estos materiales se puede llevar a cabo una rápida transferencia de carga fotoinducida. Las interacciones

ANTECEDENTES

de CT se encuentran siempre presentes en polímeros de alto desempeño. La presencia de interacciones de transferencia de carga en azopolímeros, hacen a estos materiales convenientes para almacenamiento óptico de información y propiedades ópticas no lineales.

El grupo de Natansohn ha reportado recientemente en la literatura diversos estudios sobre la síntesis y análisis de algunas moléculas anfifílicas que contienen un segmento de polietilenglicol en su estructura debido a sus interesantes propiedades entre las que se encuentran la solubilidad en agua.⁹⁻¹⁰ Recientemente el grupo de Natansohn reportó la síntesis del 3,5-dinitrobenzoato de oligoetilenglicol metil éter (DNB-PEGM) [Figura 12] usando como materia prima una mezcla de polietilenglicol metil éter con un peso molecular promedio $M_w = 350$.¹⁰ El 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 12] 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 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 12 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.¹⁰ 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 .¹⁰

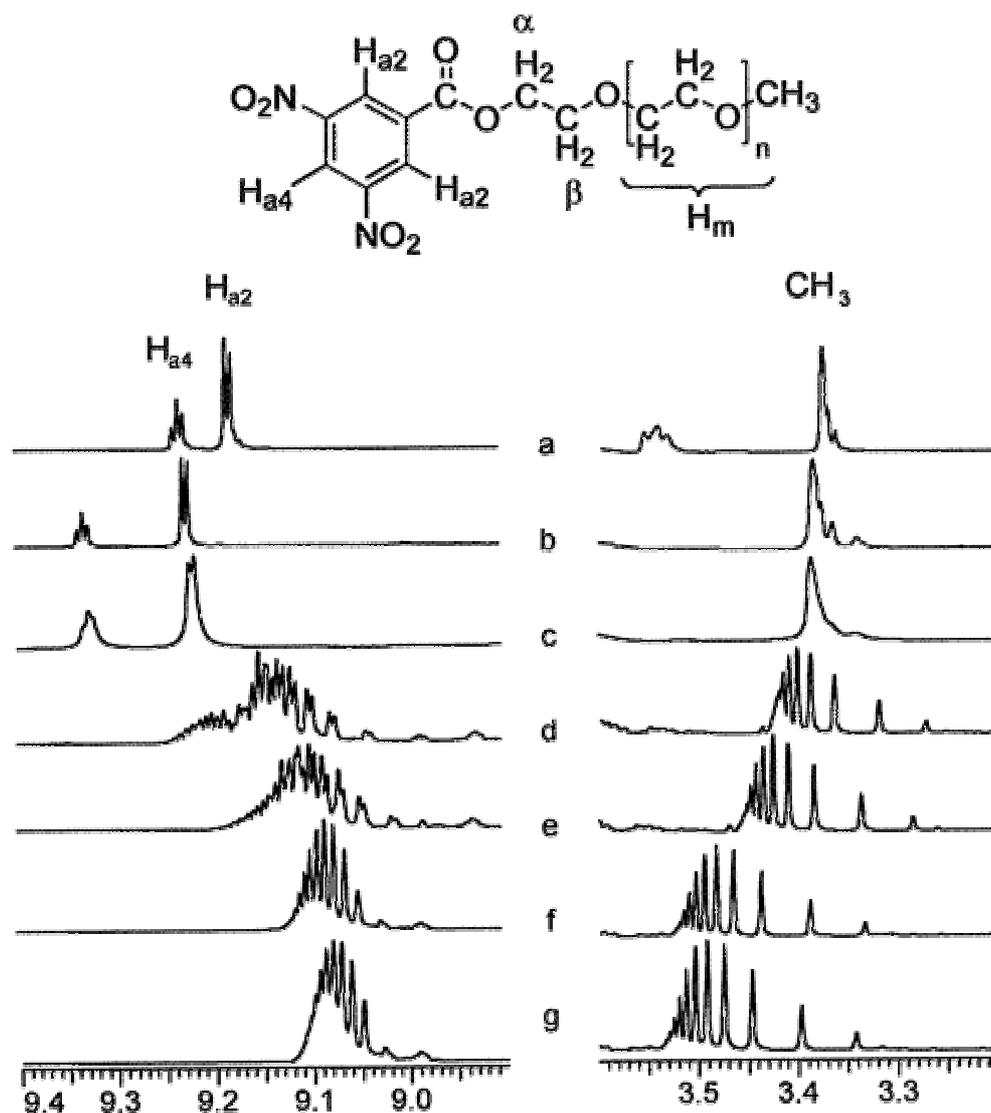


Figura 12. Espectro ^1H -RMN de DNB-PEGM soluciones: (a) 15% en CDCl_3 (b) 0.3, (c) 2.2, (d) 4.3, (e) 6.4, (f) 15.0, y (g) 17.6% en D_2O .

La existencia de un complejo CT n - π se confirmó por el color rojo y por una cola de absorción en el espectro UV-vis entre 400 y 500 nm [Figura 13]. Además, se observó un desplazamiento de los protones aromáticos hacia campos más altos al incrementar la concentración de DNB-PEGM [Figura 12], 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.¹⁰

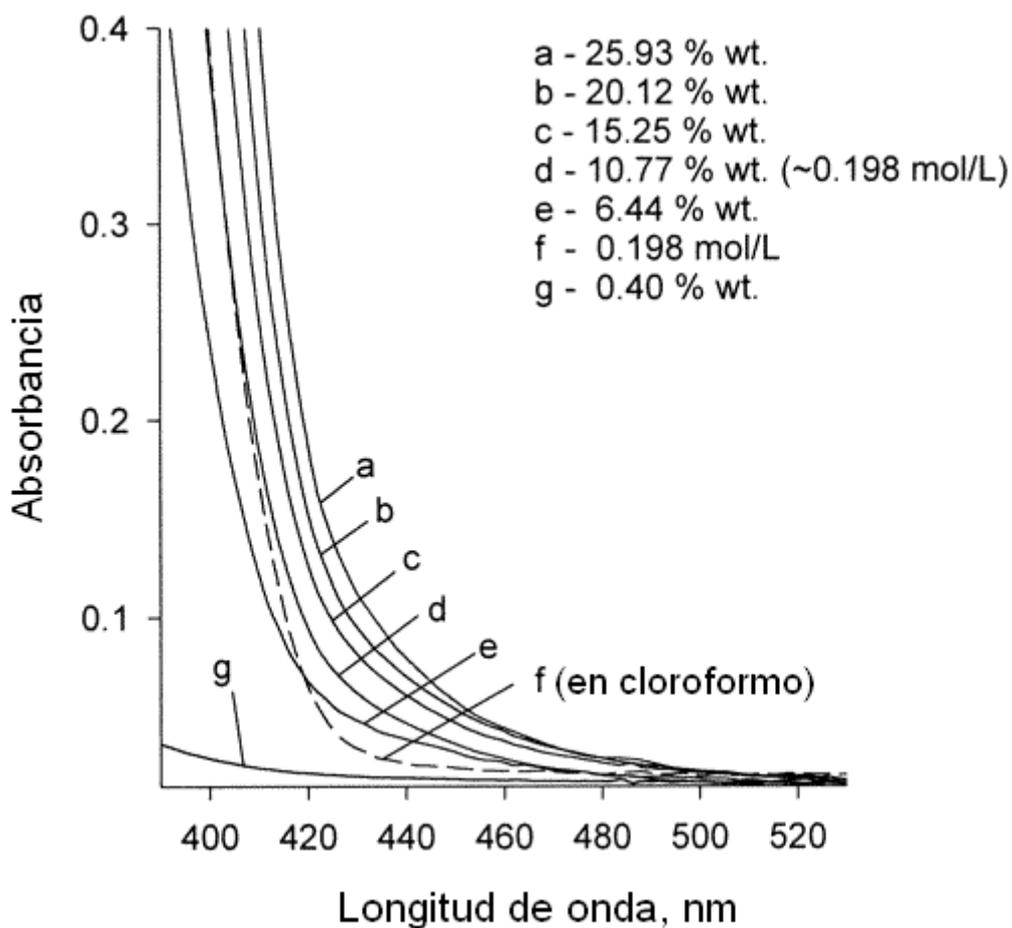


Figura 13. Espectro UV-vis de DNB-PEGM en agua (a-e, g) y en cloroformo (f).

El repliegue de la cadena de PEGM alrededor de DNB se comprobó mediante espectroscopia ^1H -RMN, 2D, NOESY en D_2O [Figura 14], 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 .¹⁰

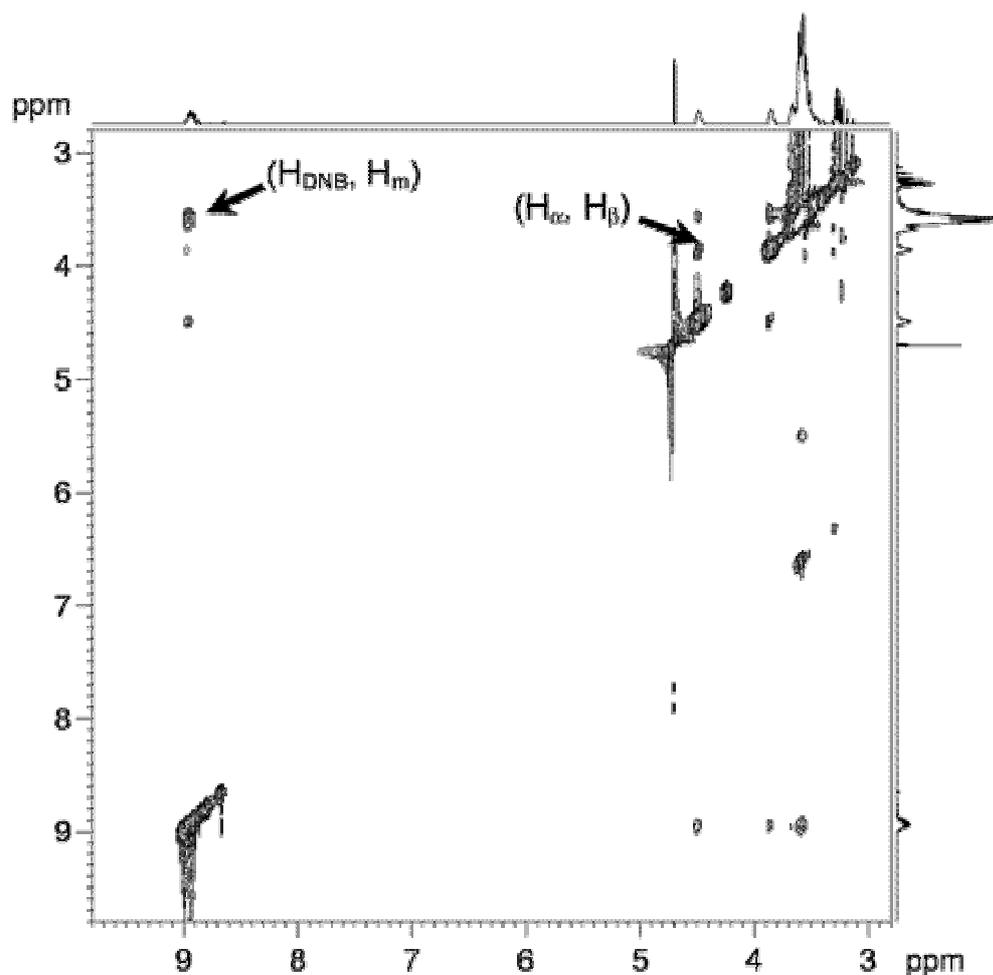


Figura 14. Espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY para una solución al 6.3% de DNB-PEGM en D_2O . Tiempo de mezclado 0.5 s. Las flechas señalan a los picos cruzados entre $(\text{H}_{\text{DNB}}, \text{H}_m)$ y $(\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta)$.

En otro estudio Natansohn y sus colaboradores reportaron la perturbación de Complejos de Transferencia de Carga en solución acuosa de PEG-DNB por adición de N-Etilcarbazol (NEK) y cationes Li^+ ,¹¹⁻¹³ en donde la complejación de transferencia de carga es perturbada por la adición de un tercer componente que puede reemplazar o bien al donador PEG o al aceptor DNB en el complejo intramolecular. Para esto se sabe que el N-Etilcarbazol es usado por su carácter π -electro-donador además de su potencial para formar complejos de transferencia de carga con DNB. Por otra parte los cationes alcalinos son buenos electro-aceptores y forman complejos ion-dipolo con los pares solitarios de electrones de oxígeno en los etilenglicoles.

ANTECEDENTES

Las interacciones de CT pueden ser identificadas por la nueva banda de absorbancia que aparece al registrar un espectro en la mezcla de componentes. Cuando se compara con los espectros individuales del donador y el aceptor, aparece una nueva banda correspondiente a la transición de banda asociada con la formación del complejo de transferencia de carga entre ambos. NEK es un sólido cristalino aromático que es prácticamente insoluble en agua, en este estudio se logro obtener una solución acuosa homogénea de este compuesto gracias a la presencia del surfactante formado por PEG-DNB. En dicho sistema, la presencia de un segundo electo-donador no remueve al primero, el PEG, de su complejo intramolecular formado con DNB, mientras el NEK se sitúa en planos paralelos arriba o abajo del anillo aceptor. Las cadenas de PEG se localizan a los lados del anillo aceptor. De esta manera, DNB puede formar simultáneamente complejos con ambos PEG y NEK.

Lo anterior no ocurre al adicionar cationes Li^+ a una solución de PEG-DNB, en este caso los cationes alcalinos destruyen los complejos de transferencia de carga formados entre los eslabones de PEG y DNB, porque se tiene el potencial de remplazar al aceptor DNB debido a que forman complejos ion-dipolo con los átomos de oxígeno del PEG, que provee sus pares solitarios de electrones. Esto se demostró mediante un espectro $^1\text{H-NMR}$ en la región aromática para una solución acuosa al 10% de PEG-DNB conteniendo además LiClO_4 . En este espectro se ve que adicionando cationes Li^+ se provoca que los múltiples picos desaparezcan gradualmente, lo cual sugiere descomplejación.

Previamente se han reportado por nuestro grupo de trabajo estudios del fenómeno de agregación por la técnica $^1\text{H-RMN}$, 2D, NOESY en solventes con alto contenido de agua para los colorantes RED-PEGM-4 donde sólo se observó la formación de los clásicos agregados-H paralelos, y , RED-PEGM-8, RED-PEGM-10 en donde aparte del fenómeno de agregación se reportó la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular para el caso de los 2 últimos colorantes, por lo que se citarán a continuación.¹⁴⁻¹⁵

ANTECEDENTES

Para el caso del RED-PEGM-8 se consideró la formación de un agregado debido a la interacción de 2 moléculas. El espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY [figura 15] reveló la existencia de agregados tipo H de forma antiparalela ligeramente desplazados.

En el mismo espectro, se encontró la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular debido al enrollamiento de la cadena PEGM alrededor del grupo azobenceno.¹⁵

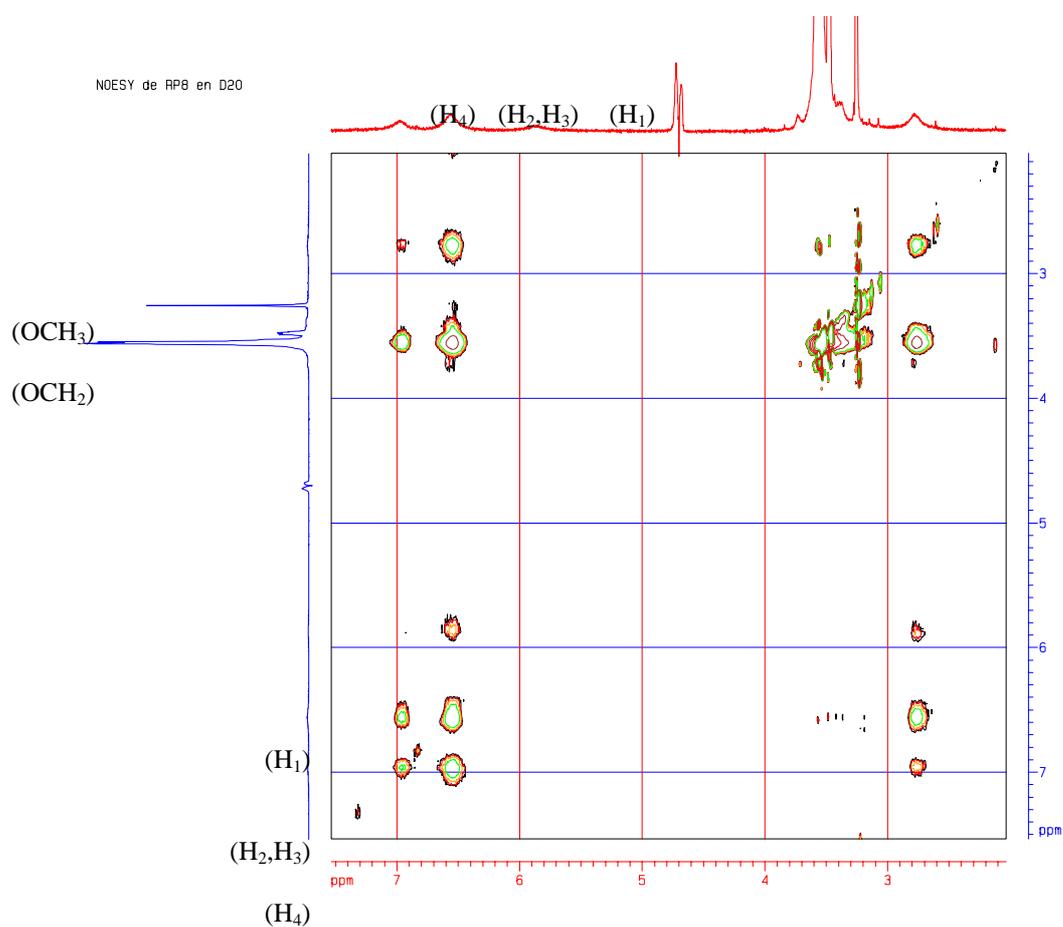


Figura 15. Espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-8 en D_2O .

ANTECEDENTES

En ese estudio se analizó el espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-10 [Figura 16], donde se revela la presencia de interacciones entre 2 moléculas. Con la ayuda de este espectro se demostraron la formación de agregados tipo H antiparalelos para RED-PEGM-10 y se dedujo 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.¹⁵⁻¹⁶

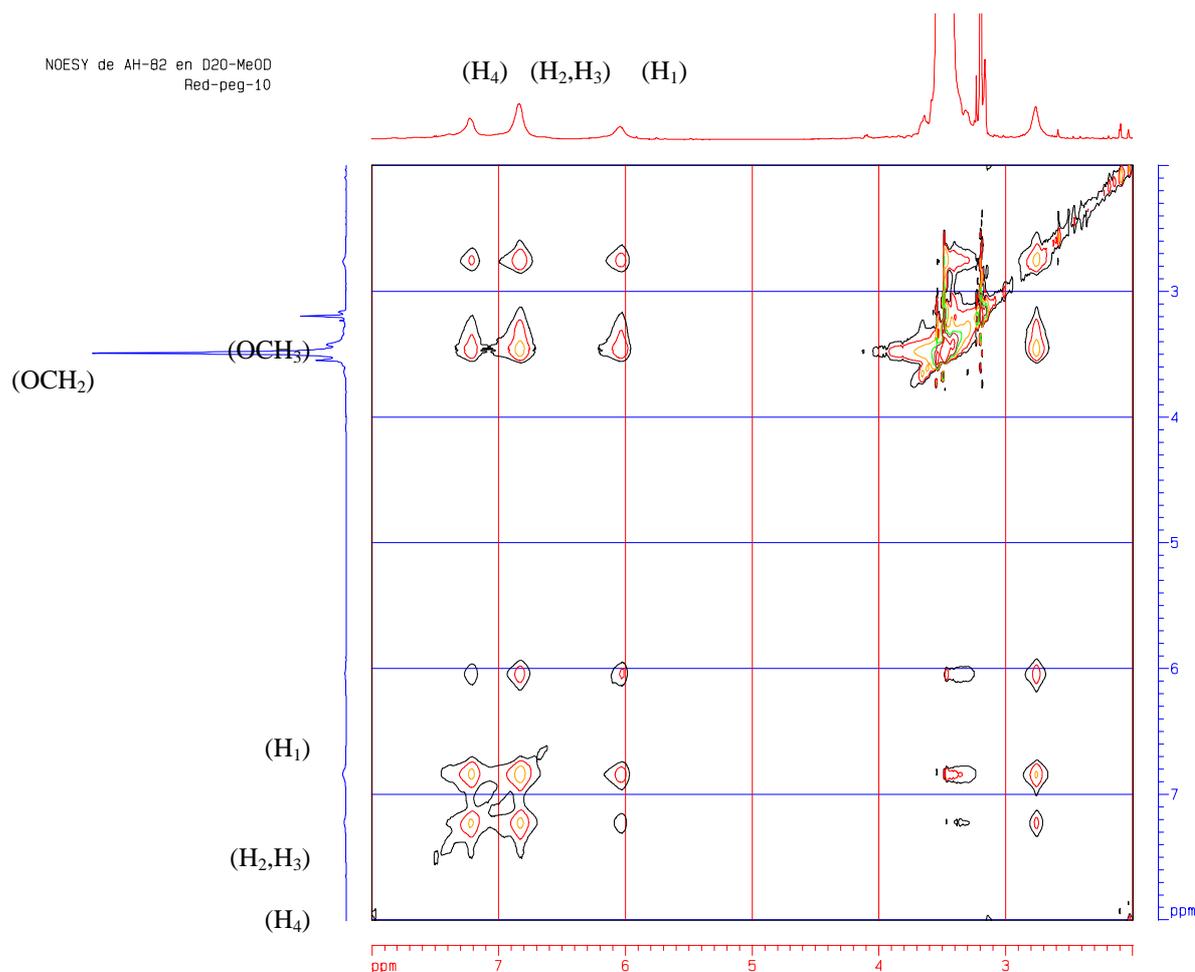


Figura 16. Espectro ^1H -RMN, 2D, NOESY de RED-PEGM-10 en D₂O:
CD₃OD.

ANTECEDENTES

En ambos casos se detectó la formación de agregados-H antiparalelos poco comunes y el segmento PEGM resultó ser 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-CH₃. Por lo tanto, estas últimas interacciones tienen lugar de manera intermolecular. Con este estudio se apreció que el grado de agregación y de formación de complejo varía en función de la longitud de PEGM.¹⁵⁻¹⁶

Se han reportado en la literatura estudios sobre la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre el Poli(N-vinilcarbazol) (PVK) y el DNB. No obstante, no se han publicado estudios de formación de complejos de transferencia de carga entre unidades de azobenceno y este polímero. Por esta razón, en el presente trabajo de tesis se estudia la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre el PVK, la Poli(4-vinilpiridina) (PVP) y el rojo disperso-1 que es un colorante comercial.¹²⁻¹³

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONDICIONES GENERALES.

Todos los compuestos se compraron a Aldrich y fueron utilizados como se recibieron. El Rojo Disperso-1 (DR1), el Poli(9-vinilcarbazol) (PVK) y la Poli(4-vinilpiridina) (PVP) se disolvieron en disolventes calidad espectro marca Aldrich para los estudios por espectroscopia UV-vis. Para registrar los espectros de absorción de los compuestos se utilizó un espectrofotómetro UNICAM UV-300 con celdas de cuarzo de 1 cm de espesor. Los espectros $^1\text{H-RMN}$ y $^1\text{H-RMN}$, 2D NOESY de los compuestos se realizaron en un instrumento Bruker Avance 400 operado a 400 MHz.

El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, usando los métodos semi-empíricos 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 ESTUDIOS DE AGREGACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

Se realizaron pruebas de solubilidad de los compuestos en agua, metanol y cloroformo para determinar el sistema a utilizar para cada especie; para el caso del Rojo Disperso 1 (DR1) y la Poli (4-vinilpiridina) (PVP), se encontró que son solubles en metanol y cloroformo e insolubles en agua. Por ello, se utilizaron metanol al 100% y sistemas $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ en proporciones 80:20, 60:40, 40:60

PARTE EXPERIMENTAL

y 20:80 para preparar soluciones “madre” de cada uno de estos compuestos, en caso de que fueran solubles en estos medios.

Para el Rojo Disperso la concentración de cada solución “madre” fue de 0.001 M, a partir de las cuales se obtuvieron soluciones más diluidas con concentraciones 5.0×10^{-4} , 2.5×10^{-4} , 1.25×10^{-4} , 6.25×10^{-5} , 3.125×10^{-5} , 1.56×10^{-5} , 7.81×10^{-6} , 3.91×10^{-6} M.

En el caso de la Poli(4-vinilpiridina) se utilizaron soluciones “madre” cuya concentración fue de 0.32 g/l, y partiendo de éstas se prepararon soluciones más diluidas con concentraciones de 0.16, 0.08, 0.04, 0.02, 0.01, 5×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 1.125×10^{-3} g/l.

Para el caso del Poli(9-vinilcarbazol) (PVK), se encontró que es soluble en cloroformo e insoluble en agua y metanol. Para este compuesto, se utilizó como solvente cloroformo al 100% y se preparó una solución madre de 0.32 g/l a partir de la cual se obtuvieron soluciones adicionales de concentraciones 0.16, 0.08, 0.04, 0.02, 0.01, 5×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 1.125×10^{-3} g/l. Con las soluciones anteriores, se registraron espectros UV-vis.

3.3 ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES EN SOLUCIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y H-RMN, 2D, NOESY.

Se prepararon soluciones de los compuestos Rojo Disperso-1 (DR1), Poli(9-vinil carbazol) (PVK) y Poli(4-vinilpiridina) (PVP) en las siguientes mezclas de solventes: CDCl_3 al 100%, $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$ en proporciones 80:20 y 40:60. Los espectros $^1\text{H-RMN}$ y $^1\text{H-RMN}$, 2D NOESY se llevaron a cabo en un instrumento Bruker Avance 400 operado a 400 MHz. No obstante estos últimos por presentar poca evidencia de la formación de complejos no se incluyeron en el presente trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Para realizar el estudio por espectroscopia UV-Vis, se prepararon soluciones “madre” de Rojo Disperso-1 combinado con Poli(4-vinilpiridina) en proporciones 1:8, 1:16 y 1:64 utilizando al sistema MeOH:H₂O en proporción 40:60 como solvente. Dichas soluciones “madre” tenían una concentración de 0.36 g/l de compuestos (RD1 y PVP) a partir de las cuales se obtuvieron soluciones más diluidas con concentraciones de 0.18, 0.09, 0.045, 0.025, 0.015, 5.6×10^{-3} , 2.8×10^{-3} , 1.4×10^{-3} g/l. Con las soluciones anteriores, se registraron espectros de absorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 MODELADO MOLECULAR.

Con el fin de estimar las propiedades fisicoquímicas más relevantes de las especies involucradas en la formación de complejos de transferencia de carga, en el presente estudio se efectuaron cálculos semi-empíricos utilizando los métodos PM3 y AM1. Los resultados obtenidos para los el Rojo Disperso-1, poli(4-vinilpiridina), poli(9-vinilcarbazol) se muestran en las Tablas 1, 2 y 3 respectivamente.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del Rojo Disperso – 1 calculadas con los métodos semi-empíricos PM3 y AM1.

Compuesto	Rojo Disperso - 1	
	PM3	AM1
Energía Total (Kcal/mol)	-81849.43	-90500.86
Energía de Enlace (Kcal/mol)	-3993.187	-3964.272
Calor de Formación (Kcal/mol)	34.4723	63.3867
Energía Electrónica(Kcal/mol)	-540130.5	-553876.9
Energía Nuclear(Kcal/mol)	458281.1	463376.1
Momento Dipolar (D)	8.00	10.18
HOMO (eV)	-8.7846	-8.4322
LUMO (eV)	-1.5658	-1.4324

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la Poli(4-vinilpiridina) calculadas con los métodos semi-empíricos PM3 y AM1.

Compuesto	Poli(4-vinilpiridina) (PVP)	
	PM3	AM1
Energía Total (Kcal/mol)	-83653.67	-83606.22
Energía de Enlace (Kcal/mol)	-5612.875	-5049.663
Calor de Formación (Kcal/mol)	63.34873	76.37852
Energía Electrónica(Kcal/mol)	-775908.9	-661535.4
Energía Nuclear(Kcal/mol)	692255.3	577928.3
Momento Dipolar (D)	4.137	3.563
HOMO (eV)	-10.15397	-9.884851
LUMO (eV)	-0.1747755	-0.04469902

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del Poli(9-vinilcarbazol) calculadas con los métodos semi-empíricos PM3 y AM1.

Compuesto	Poli(9-vinilcarbazol) (PVK)	
	PM3	AM1
Energía Total (Kcal/mol)	-145262.9	-156519
Energía de Enlace (Kcal/mol)	-9737.77	-9676.428
Calor de Formación (Kcal/mol)	152.3683	213.7105
Energía Electrónica(Kcal/mol)	-18222389	-1849129
Energía Nuclear(Kcal/mol)	1677026	1692610
Momento Dipolar (D)	1.057	0.7132
HOMO (eV)	-8.393295	-8.299476
LUMO (eV)	-0.3779941	-0.2057737

Como puede apreciarse la especie más polar es el Rojo Disperso-1 debido a la presencia de un grupo donador y un aceptor en la unidad de azobenceno, lo cual le confiere un alto momento dipolar ($\mu = 8D$). La poli(4-vinilpiridina) por su parte, presenta un momento dipolar intermedio ($\mu = 4.13D$) debido a la polarización que el doblete libre de electrones del grupo amino, ortogonal al sistema π -conjugado del fenilo, confiere al grupo aromático. Finalmente el poli(9-vinilcarbazol) resultó ser el compuesto menos polar con un momento dipolar aproximado de $\mu = 1.057 D$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Además, se llevo a cabo el modelado molecular de los tres compuestos en cuestion en el vacio utilizando los mismos métodos. La geometría optimizada para el Rojo-Disperso-1 (DR1) empleando el metodo PM3 y utilizando el algoritmo de Polak Ribière se muestra en la Figura 17.

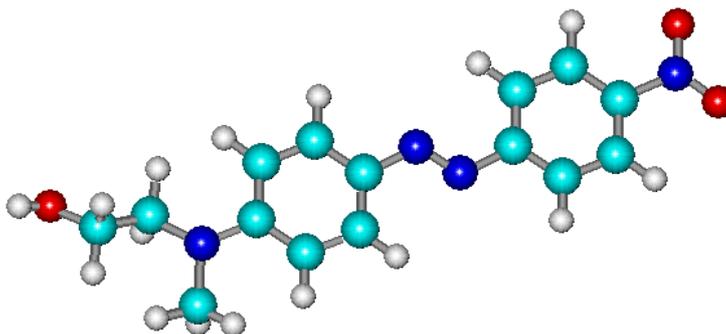


Figura 17. Geometría optimizada para el Rojo Disperso 1, utilizando el método PM3.

Como se puede apreciar la unidad de azobenceno se alinea en un mismo plano, lo que aumenta el grado de deslocalización en la molécula. Además, los sustituyentes etilo e hidroxietilo presentes en el grupo amino se extienden hacia fuera del plano del cromóforo azobenceno para evitar, en la medida de lo posible, interacciones estéricas. El momento dipolar estimado para esta molécula es de 8D, es decir, es altamente polar.

De manera similar, se optimizó la geometría para un trimero de poli(4-vinilpiridina) (PVP) empleando el mismo método, la cual se muestra en la Figura 18.

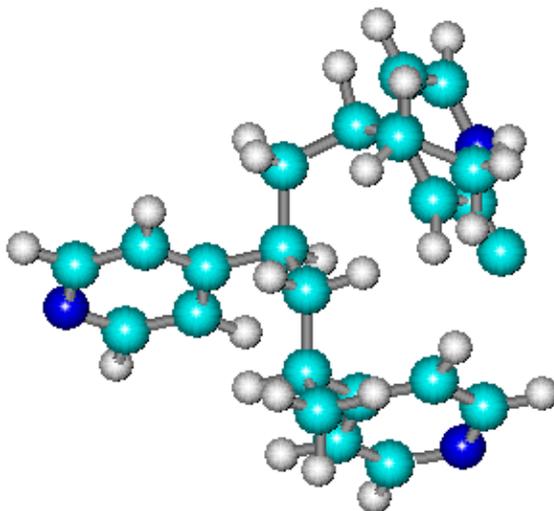


Figure 18. Geometría optimizada para la poli(4-vinilpiridina) por el método PM3.

Como se puede ver en esta molécula la cadena principal del polímero se encuentra plegada y los grupos piridina están dispuestos hacia fuera de ésta formando una hélice. De acuerdo a estos resultados dicha estructura debería favorecer la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares con otras especies ya que los grupos piridina se encuentran bien separados y existe un apilamiento entre ellos, lo que permite la penetración de otros cromóforos para acomplejarse con éstos.

Finalmente para el poli(N-vinilcarbazol) también se realizaron estudios de optimización de geometría [Figura 19] en un segmento modelo con tres unidades repetitivas. En este polímero se observó que las unidades de carbazol están más alejadas entre sí y orientadas aleatoriamente.

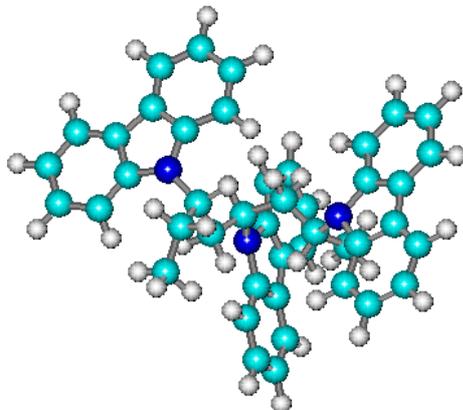


Figure 19. Geometría optimizada para el Poli(9-vinilcarbazol) mediante el método PM3.

4.2 AGREGACIÓN DE ROJO DISPERSO-1 EN SOLUCIÓN.

El espectro de absorción del colorante comercial Rojo Disperso-1 (RD1) en metanol [Figura 20] mostró una longitud máxima de absorción $\lambda_{\max} = 481\text{nm}$.¹⁷ Este colorante azoico dada su alta solubilidad en este disolvente no mostró formación de agregados. En mezclas metanol: agua 80:20 [Figura 21] y 60:40, el espectro de absorción de RD1 mostró una λ_{\max} a 493 y 499 nm respectivamente y no se observó agregación en estos sistemas. Sin embargo, en el sistema metanol: agua 40:60 [Figura 22], RD1 mostró una λ_{\max} a 502 nm precedida de una banda a 403 nm. Como se puede apreciar, al aumentar el contenido de agua en el sistema o la polaridad del disolvente, el máximo de absorción se desplaza más hacia el rojo. Por otro lado, la aparición de una banda adicional desplazada hacia el azul en soluciones concentradas, revela la formación de agregados tipo H para este colorante. El espectro de absorción de RD1 en el sistema metanol: agua 20:80 a alta concentración presentó estas mismas bandas, sólo que esta vez aparecen a 504 nm y 420 nm respectivamente [Figura 23].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

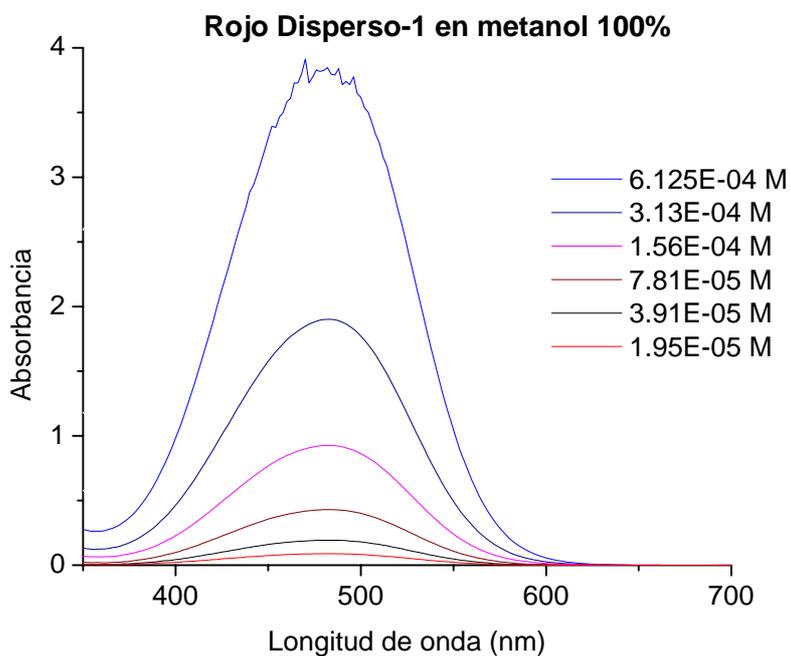


Figura 20. Espectro de absorción del Rojo Disperso-1 en metanol.

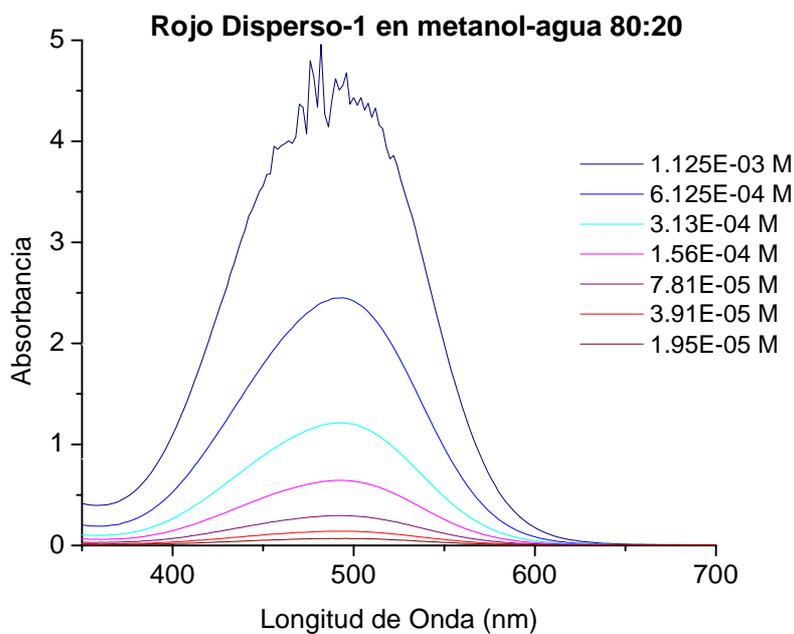


Figura 21. Espectros de absorción del Rojo Disperso-1 en metanol: agua 80:20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

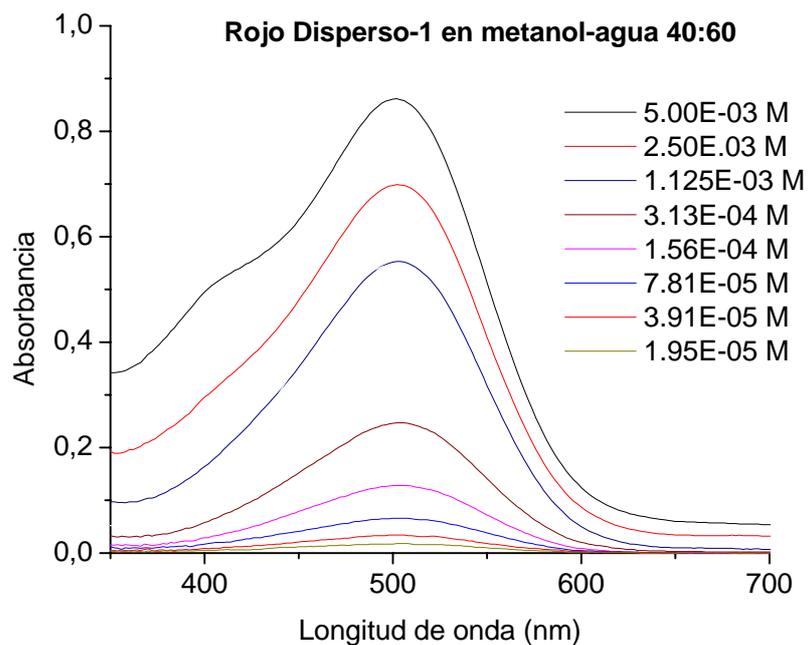


Figura 22. Espectros de absorción del Rojo Disperso-1 en metanol: agua 40:60.

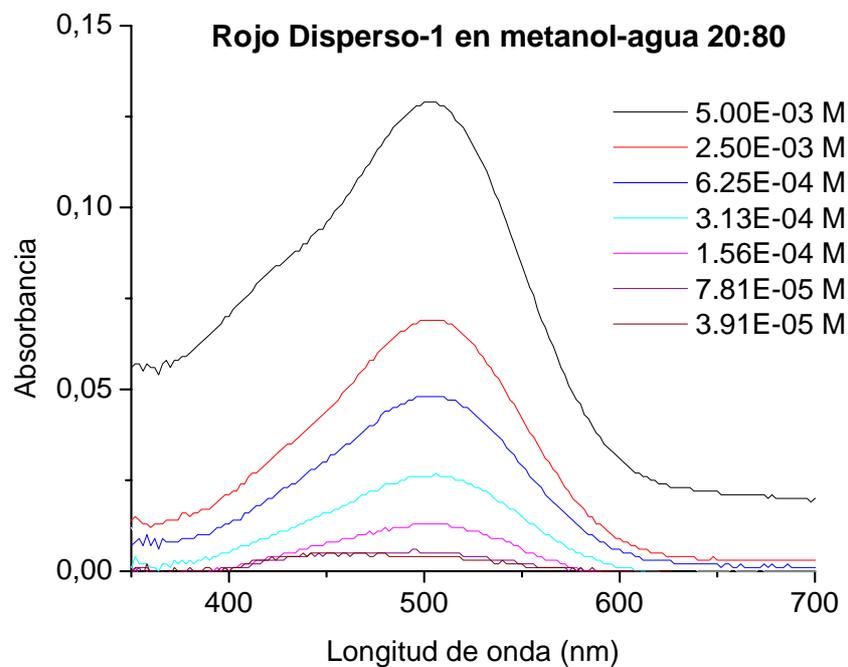


Figura 23. Espectros de absorción del Rojo Disperso-1 en metanol: agua 20:80.

4.3 AGREGACIÓN DE LA POLI(N-VINILPIRIDINA) EN SOLUCIÓN.

El espectro de absorción de la poli(4-vinilpiridina) comercial (PVP) en metanol [Figura 24] mostró dos bandas de absorción 205 y 255 nm. La primera banda se debe a la transición $S_0 \rightarrow S_2$ y la segunda a la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Este polímero dada su alta solubilidad, en este disolvente, no mostró formación de agregados. En mezclas metanol: agua 80:20 [Figura 25] y 60:40 [Figura 26], el espectro de absorción de PVP mostró un par de bandas a 206 y 256 nm, y a 211 y 256 nm respectivamente. Al parecer, PVP no mostró evidencias de agregación en estos sistemas. No obstante, en el sistema metanol: agua 40:60 [Figura 27], estas mismas bandas que aparecen a 203 y 255 nm seguidas de un hombro a 264 nm. Como se puede apreciar, al aumentar el contenido de agua en el sistema o la polaridad del disolvente, la banda de menor energía presenta un ensanchamiento apreciable desplazado hacia el azul en soluciones concentradas, lo cual revela la formación de agregados tipo H intermoleculares para este polímero. El espectro de absorción de PVP no se pudo registrar en la mezcla metanol: agua 20:80, ya que el polímero resulto ser insoluble en este sistema.

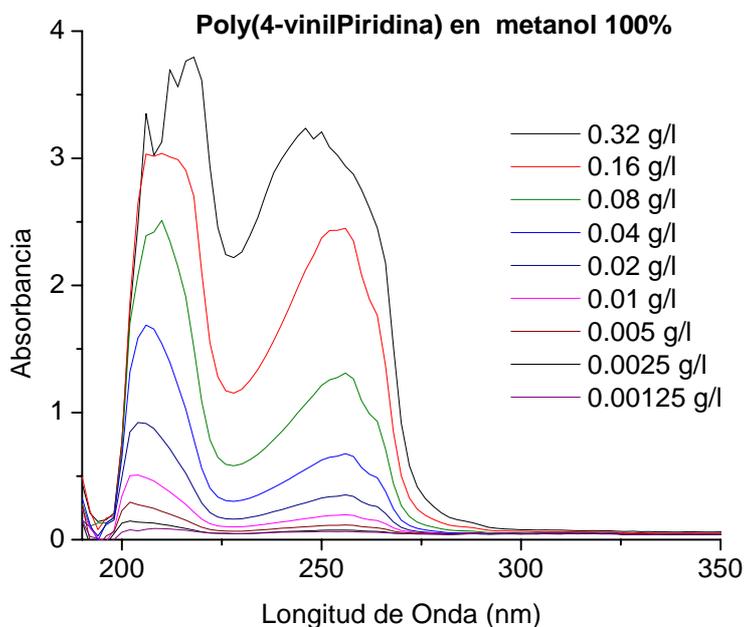


Figura 24. Espectros de absorción de la poli(4-vinilpiridina) en metanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

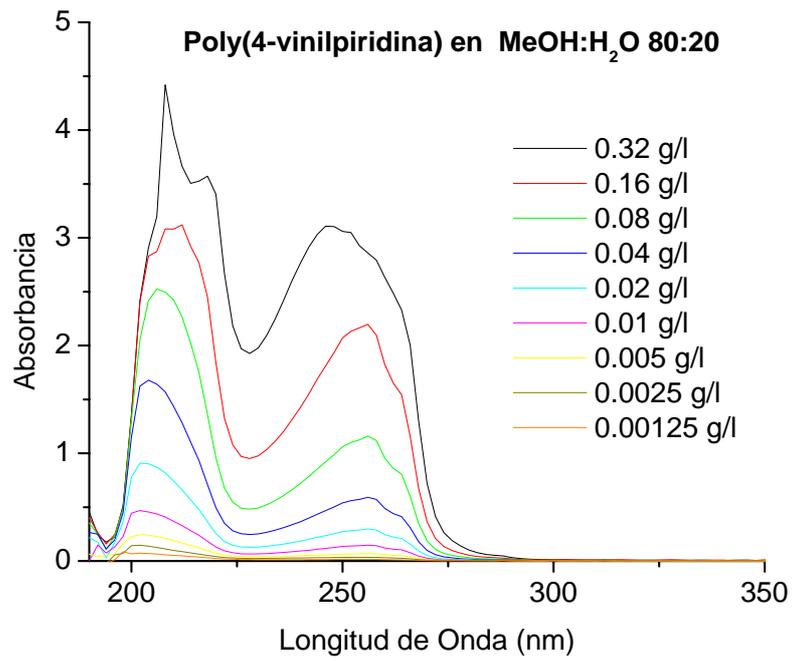


Figura 25. Espectros de absorción de la poli(4-vinilpiridina) en metanol: agua 80:20.

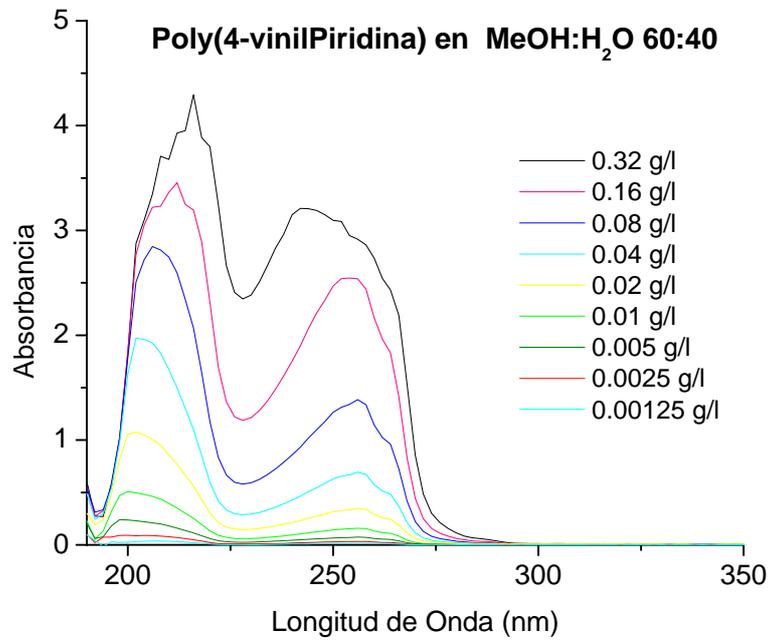


Figura 26. Espectros de absorción de la poli(4-vinilpiridina) en metanol: agua 60:40.

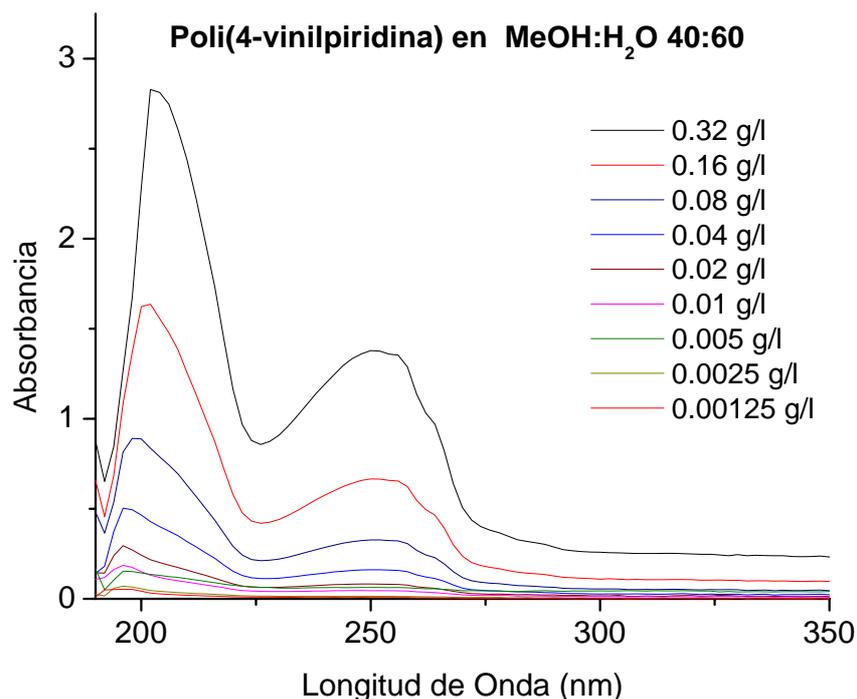


Figura 27. Espectros de absorción de la poli(4-vinilpiridina) en metanol: agua 40:60.

4.4 AGREGACIÓN DEL POLI(N-VINILCARBAZOL) EN SOLUCIÓN.

Se registró el espectro de absorción del poli(N-vinilcarbazol) (PVK) en cloroformo a diferentes concentraciones [Figura 28]. PVK mostró dos grupos de bandas a (245, 262, 295 nm) y a (331, 343 nm) debidos a las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_0 \rightarrow S_1$ respectivamente. Al aumentar la concentración, no se observaron cambios significativos en el espectro UV, por lo que se puede concluir que este polímero es totalmente soluble y no muestra agregación en cloroformo. El PVK resultó ser muy insoluble en metanol y otros disolventes orgánicos, por lo que se descartó la realización del presente estudio. Por esta razón, únicamente se estudió la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre el PVP y el RD1 en distintos sistemas metanol: agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

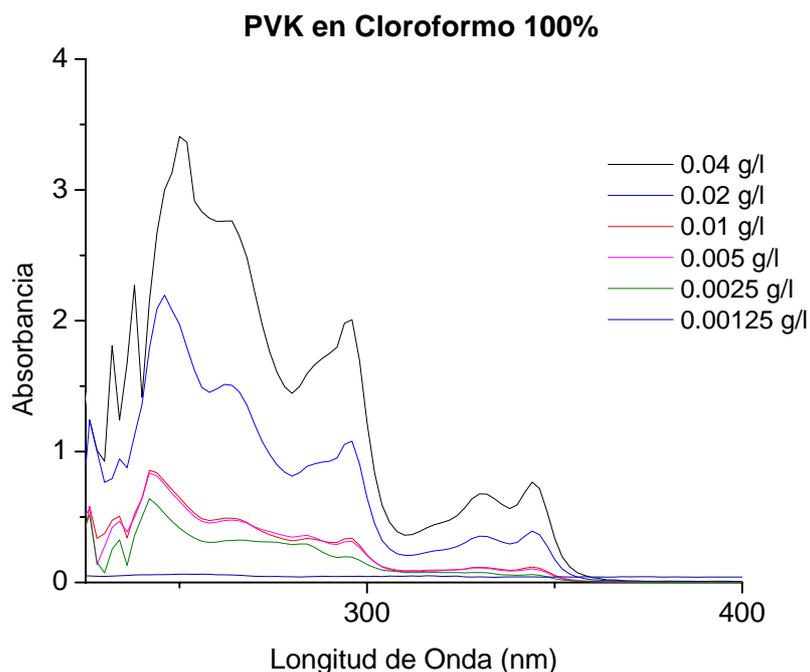


Figura 28. Espectros de absorción del poli(9-vinilcarbazol) en cloroformo.

Los resultados anteriormente obtenidos para los tres compuestos se resumen en la Tabla 4:

Tabla 4. Propiedades ópticas de los distintos compuestos en solución.

Compuesto	Sistema		λ_{\max} de absorción (nm)
Rojo Disperso-1 (RD-1)	MeOH	100 %	481
	MeOH : H ₂ O	80 : 20	493
	MeOH : H ₂ O	60 : 40	499
	MeOH : H ₂ O	40 : 60	504,403
	MeOH : H ₂ O	20 : 80	504, 403
Poli(4-vinilpiridina) (PVP)	MeOH	100 %	205, 255 y hombro a 254
	MeOH : H ₂ O	80 : 20	206, 256 y hombro a 263
	MeOH : H ₂ O	60 : 40	211, 257 y hombro a 264
	MeOH : H ₂ O	40 : 60	213, 257 y hombro a 264
Poli(9-vinilcarbazol) (PVK)	Cloroformo	100 %	245,262,295 y 331,343

Como se puede apreciar, el rojo disperso-1 presenta un mayor carácter de transferencia de carga ya que es un compuesto altamente polar, por lo que presenta un máximo de absorción a $\lambda_{\max} = 481$ nm en metanol y éste se

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

desplaza cada vez más hacia el rojo en sistemas más polares, alcanzando una $\lambda_{\max} = 504$ nm en metanol: agua 20:80 (desplazamiento hacia el rojo de 23 nm). En cambio la poli(4-vinilpiridina) que es un compuesto mucho menos polar, presentó una $\lambda_{\max} = 255$ nm en metanol, la cual se ve desplazada hacia el rojo al aumentar la polaridad del disolvente, alcanzando un valor de $\lambda_{\max} = 257$ nm en metanol: agua 40:60 (desplazamiento hacia el rojo de 2 nm). Aparentemente el desplazamiento hacia el rojo para este polímero es muy bajo, lo que indicaría un bajo carácter de transferencia de carga intramolecular. No obstante, en el espectro de absorción de la PVP en metanol se aprecia un hombro a $\lambda = 254$ nm, el cual aparece a $\lambda = 264$ nm en metanol: agua 40:60 (desplazamiento hacia el rojo de 10 nm) indica que este polímero es lo suficientemente polarizable para formar complejos de transferencia de carga intramoleculares.¹⁸

4.5 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA RD1-PVP.

Se estudió la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre RD-1 y PVP utilizando como medio una mezcla metanol: agua 40:60, ya que era el sistema más polar capaz de solubilizar ambas especies. Para ello, se utilizaron diferentes proporciones RD1: PVP y los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades ópticas del sistema RD-1: PVP en solución

Sistema	Proporción	λ_{\max} de absorción (nm)
RD-1 : PVP En MeOH : H ₂ O (40 : 60)	1 : 8	256, 504
	1: 16	254, 504
	1 : 64	256, 504

El espectro de absorción de una mezcla RD-1: PVP (1:8) en metanol: agua 40:60 a diferentes concentraciones se muestra en la Figura 29. Como puede apreciarse, la banda debida al RD1 aparece a 504 nm, es decir, a la misma longitud de onda que para el RD1 aislado. Además, se observa la banda debida al PVP a 256 nm. Como puede verse, no hay cambio alguno en la

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

longitud de onda de absorción de las especies involucradas en la formación del complejo. Un comportamiento similar se observó cuando se utilizó una proporción RD1: PVP 1:16.

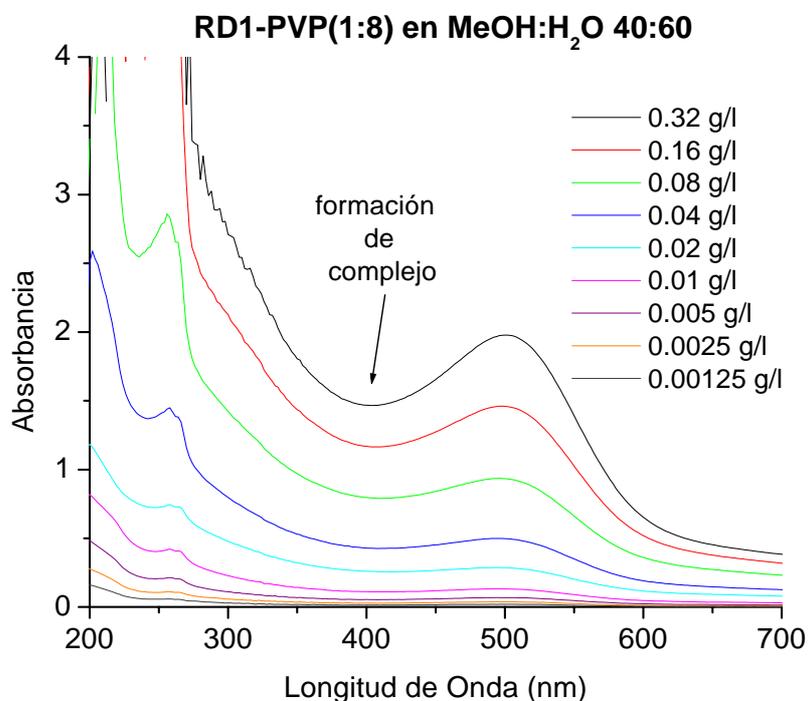


Figura 29. Espectros de absorción de RD1: PVP (1:8) en metanol: agua 40:60 a diferentes concentraciones.

Además de las bandas características del RD1 y el PVP en los espectros anteriores, se muestra un aumento en la absorbancia en el rango comprendido entre estas dos bandas (256-504 nm). Este aumento en absorbancia es aún más notable cuando se usaron proporciones RD1-PVP 1:16 y 1:64.

Este aumento en la absorbancia en la región comprendida entre 256 y 504 nm es una prueba de que existe complejación en el sistema. Para corroborar nuestros resultados se evaluaron los coeficientes de extinción (ϵ) para el DR1 en el sistema metanol:agua 40:60 en ausencia de PVP [Tabla 6] y en presencia de este polímero [Tabla 7].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6. Coeficientes de extinción para el Rojo Disperso-1 en diferentes sistemas.

Compuesto	Sistema		ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
Rojo Disperso-1 (RD-1)	MeOH	100 %	6176.7
	MeOH : H ₂ O	80 : 20	3911.2
	MeOH : H ₂ O	60 : 40	3653.5
	MeOH : H ₂ O	40 : 60	856.6
	MeOH : H ₂ O	20 : 80	50.82

Tabla 7. Coeficientes de extinción para mezclas RD1: PVP en metanol: agua 40:60.

Sistema conjugado	Proporción	ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
RD-1 : PVP en MeOH : H ₂ O (40 : 60)	1 : 8	733.5
	1 : 16	313.8
	1 : 64	236.7

Como puede apreciarse en la Tabla 6, al aumentar el contenido de agua en el sistema, el coeficiente de extinción (ϵ) del Rojo-Disperso-1 (DR1) disminuye, debido al carácter de transferencia de carga en este compuesto. Dicho comportamiento no se observa en el PVP bajo las mismas condiciones. Los coeficientes de extinción para complejos formados usando diversas proporciones DR1: PVP en metanol: agua 40:60 se muestran en la Tabla 7. Como puede notarse, al disminuir el contenido de DR1 disminuye el valor de ϵ . Esto puede atribuirse a que en el sistema DR-1: PVP 1:8 existen tanto moléculas de DR1 acomplejadas, como moléculas de DR1 libres. En cambio en el sistema DR1: PVP 1: 64 la proporción de DR1 es tan baja que se puede suponer que todas las moléculas del colorante han sido acomplejadas por el PVP.

Si comparamos el coeficiente de extinción (ϵ) del DR1 en metanol : agua 40:60 ($\epsilon = 856 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) a 504 nm con el obtenido para el complejo DR1: PVP 1:64 ($\epsilon = 236 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) a esta misma longitud de onda, se puede observar que este último es mucho más bajo, lo que indica la formación de una nueva especie.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Lo anterior se atribuye a la formación de un complejo de transferencia de carga intermolecular entre el grupo nitro del azobenceno del DR1 con los grupos piridina presentes en el PVP. Se especula que la geometría del complejo presenta la siguiente estructura:

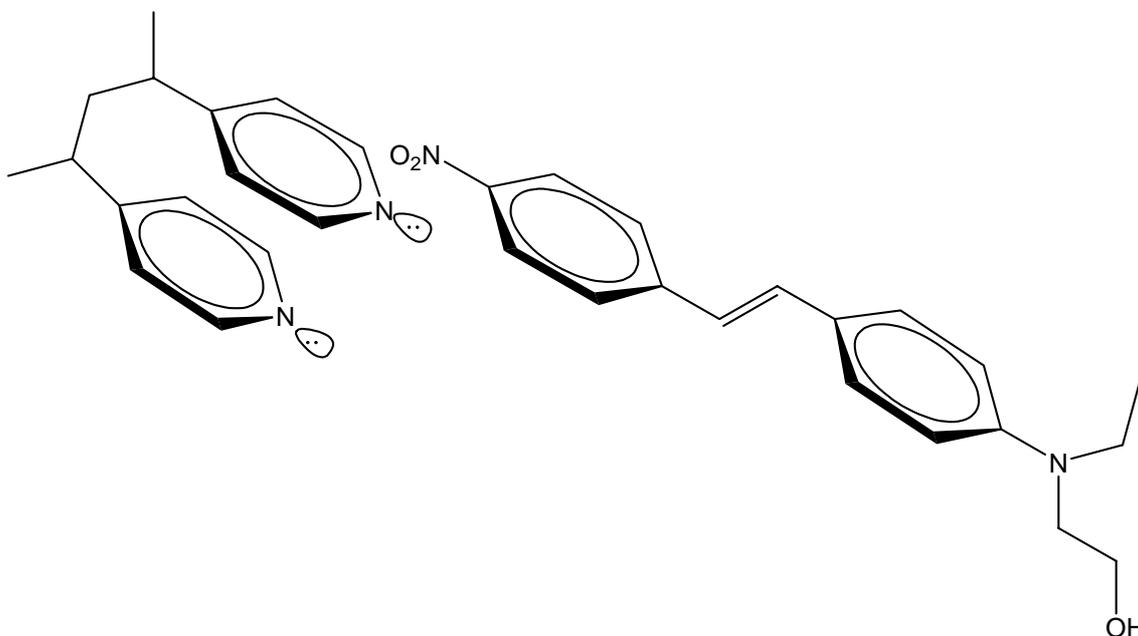


Figura 30. Posible estructura del complejo formado.

En este caso el cromóforo azobenceno y el grupo piridina interaccionarían formando agregados tipo J mixtos del tipo cabeza cola, donde el grupo aceptor del DR1 interacciona con el grupo donador del PVP o grupo piridina.¹⁵

CONCLUSIONES

- Se estudiaron las propiedades ópticas del Rojo Disperso-1 (DR1), la poli(4-vinilpiridina) y el poli(9-vinilcarbazol) en solución, utilizando diversas mezclas metanol-agua.
- El Rojo Disperso-1 mostró tener un alto carácter de transferencia de carga, presentando una longitud de onda de absorción máxima λ_{\max} a 504 nm. En sistemas metanol: agua 40:60 y 20:80 se observó la aparición de una banda adicional a 403 nm, la cual revela la formación de agregados tipo H para este compuesto.
- La poli(4-vinilpiridina) no presentó indicios de agregación en ninguno de los sistemas estudiados.
- Se observó la formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares entre el Rojo Disperso- 1 y la poli(4-vinilpiridina) en el sistema metanol: agua 40:60. Esto se confirmó por la presencia de un aumento en la absorción en el rango del espectro comprendido entre 257 y 504 nm.
- Los mejores resultados de complejación se observaron cuando se utilizó una solución con una proporción DR1:PVP (1:64), ya que en ésta todas las moléculas de DR1 se encuentran acomplejadas, mientras que en soluciones con mayor contenido de DR1 se tienen mezclas de DR1 libre con DR1 acomplejado.

CONCLUSIONES

- La formación de complejos de transferencia de carga intermoleculares se comprobó al observar un cambio en el valor del coeficiente de extinción (ϵ) medido a 504 nm para el DR1 puro y para el DR1 en presencia de PVP. En este caso, el complejo formado presenta un valor de ϵ mucho menor que el del colorante azoico puro.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) E. Rivera. *Materiales Avanzados* **2004**, 2, 23-30
- 2) Merck Index, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey 1996.
- 3) A. Natansohn, P. Rochon. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1093.
- 4) A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
- 5) S. Freiberg, F. Lagugné-Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon. *Macromolecules* **2003**, 36, 2680.
- 6) S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403.
- 7) M. Kasha. *Rad. Res.* **1963**, 20, 55.
- 8) R. Foster. *Organic Charge Transfer Complexes. Edited by Academic Press, London.* 1969.
- 9) E. Rivera, M. Belletête, A. Natansohn, G. Durocher. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076
- 10) G. Cojocariu, A. Natansohn. *Macromolecules* **2001**, 34, 3827.
- 11) G. Cojocariu, A. Natansohn. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5658.
- 12) G. Cojocariu, A. Natansohn. *Macromolecules* **2003**, 36, 2404.
- 13) G. Cojocariu, A. Natansohn. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 11737.
- 14) E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, I. Buendía, G. Cedillo. *Dyes and Pigments* **2006**, 68, 217 (disponible en línea).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 15) E. Rivera, M.P. Carreón-Castro, G. Cedillo, L. Rodríguez, S. Fomine , O. Morales-Saavedra. *J. Mater. Chem.* (submitted).
- 16) L. Rodríguez Sandoval. Tesis para obtener el titulo de Ingeniero Químico. Facultad de Química UNAM, 2004.
- 17) D.M. Shin, K.S. Schanze, D.G. Whitten. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8494.
- 18) I. Buendía Villar Tesis para obtener el titulo de Ingeniero Químico. Facultad de Química UNAM, 2004.

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 caracteriza y predice 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, proporciona 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.

GLOSARIO

NOESY

“Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy”

PM3 PARAMETRIC METHOD NUMBER 3

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 sustituido.