

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

PROPIEDADES ÓPTICAS DE NAFTOQUINONAS N-FENIL SUSTITUIDA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

PEDRO TONATIUH GARCÍA FERNÁNDEZ

México, D. F.

2007



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	Prof. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal	Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario	Prof. Ernesto Rivera García
Suplente 1	Prof. José Alfredo Vázquez Martínez
Suplente 2	Prof. Héctor García Ortega

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

---

Asesor

Dr. Ernesto Rivera García

---

Supervisor Técnico

Q. Miguel Ángel Canseco Martínez

---

Sustentante

Pedro Tonatiuh García Fernández

# Agradecimientos

- Al Dr. Ernesto Rivera García del Instituto de Investigaciones en Materiales por toda la enseñanza, el tiempo y el apoyo brindado para la elaboración de este proyecto. Así como por su ayuda en la utilización del software HyperChem y su valioso asesoramiento en la realización y culminación de este proyecto.
- Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales por todo el apoyo brindado, así como por su tiempo, enseñanza y comprensión para la preparación de este proyecto, en especial por su apoyo en las caracterizaciones por espectroscopía absorción UV – visible realizadas.
- A la Dra. Martha Aguilar Martínez por la síntesis de las naftoquinonas estudiadas en el presente trabajo de tesis.
- Al proyecto PAPIIT IN-101207, responsable Dr. Ernesto Rivera García por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto.
- Al programa de becas PROBETEL del Instituto de Investigaciones en Materiales por el estímulo económico brindado durante la realización de este proyecto.

# Dedicatorias

- Quisiera dedicar este trabajo primeramente a Araceli y Toño, ya que sin ellos nada, ni siquiera yo, sería.
- De igual forma a Oswaldo y Araixchel a quienes espero que también les sirva para motivarlos en todos los aspectos, estoy orgulloso de ustedes, sé que ustedes también de mí.
- En especial a los que me hicieron lo que soy ahora: Alfonso y Esthela, los extraño todos los días.
- A todos los que me faltan de mi familia, cada uno sabe la importancia que tiene.
- A todas las personitas que me han acompañado en este largo viaje, algunos desde hace mucho tiempo, otros desde hace poco, gracias por hacer que todos los días fuera un día especial.
- A la Universidad de Nacional Autónoma de México, mi Alma Máter.
- A mis profesores, aunque suene muy ñoño, pero en verdad, gracias.
- A Gaby por ser mi fuerza para ser mejor cada día y por hacerme inmensamente feliz a su lado.
- Y finalmente a Dios por dos cosas, porque como dice la Biblia los últimos serán los primeros y porque es el único que no se va a sentir por ponerlo al final.

# INDICE

<b>I.</b>	<b>Introducción y objetivos</b>	<b>1</b>
<b>II.</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Las quinonas</b>	<b>3</b>
2.1.1	Estructura y propiedades	3
<b>2.2</b>	<b>Propiedades oxido – reductivas</b>	<b>3</b>
<b>2.3</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>5</b>
<b>2.4</b>	<b>Características de las Naftoquinonas</b>	<b>5</b>
2.4.1	La Naftoquinona	6
2.4.2	Síntesis de naftoquinonas fenilamino sustituidas	7
<b>2.5</b>	<b>Espectroscopia de absorción</b>	<b>8</b>
2.5.1	Tipos de transiciones	9
2.5.2	Tipos de excitación	11
2.5.3	Ley de Beer-Lambert	12
2.5.4	Complejos de transferencia de carga	13
<b>2.6</b>	<b>Agregación</b>	<b>15</b>
2.6.1	Tipos de agregados	16
<b>III.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>18</b>
<b>3.1</b>	<b>Modelado Molecular y propiedades ópticas de Naftoquinonas fenilamino sustituidas</b>	<b>18</b>
3.1.1	Modelado molecular de 2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (1)	21
3.1.2	Propiedades ópticas de	

2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (1)	<b>21</b>
3.1.3 Modelado molecular de	
2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona (2)	<b>23</b>
3.1.4 Propiedades ópticas de	
2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona (2)	<b>23</b>
3.1.5 Modelado molecular de	
2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (3)	<b>25</b>
3.1.6 Propiedades ópticas de	
2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (3)	<b>25</b>
3.1.7 Modelado molecular de	
2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (4)	<b>27</b>
3.1.8 Propiedades ópticas de	
2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (4)	<b>27</b>
3.1.9 Modelado Molecular de	
2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (5)	<b>29</b>
3.1.10 Propiedades ópticas de	
2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (5)	<b>29</b>
3.1.11 Modelado molecular de	
2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (6)	<b>31</b>
3.1.12 Propiedades ópticas de	
2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (6)	<b>31</b>
3.1.13 Modelado Molecular de	
2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (7)	<b>32</b>
3.1.14 Propiedades ópticas de	
2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (7)	<b>32</b>

3.1.15 Modelado molecular de		
2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona (8)	<b>35</b>	
3.1.16 Propiedades ópticas de		
2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona (8)	<b>35</b>	
3.1.17 Modelado molecular de		
2-aminofenil-1,4-naftoquinona (9)	<b>37</b>	
3.1.18 Propiedades ópticas de		
2-aminofenil-1,4-naftoquinona (9)	<b>37</b>	
<b>3.2</b>	<b>Discusión Comparativa</b>	<b>39</b>
<b>IV.</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Condiciones Generales</b>	<b>43</b>
<b>4.2</b>	<b>Estudios de propiedades ópticas por espectroscopia</b>	
	<b>UV – VIS</b>	<b>43</b>
<b>V.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>44</b>
<b>VI.</b>	<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>45</b>



# Introducción y objetivos 1

## Introducción

Un tipo muy especial de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas recibe el nombre de quinonas. Éstas son moléculas orgánicas que intervienen en distintos procesos biológicos. Se emplean en el tratamiento de aguas y agricultura para combatir las larvas de insectos, como herbicidas y fungicidas. Por otro lado, las quinonas son compuestos fáciles de reducir, capaces de aceptar cuatro electrones para dar las hidroquinonas correspondientes, por lo que participan en distintos procesos redox.

En el presente trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas de una serie de nueve naftoquinonas aminofenil sustituidas, ya que algunas de éstas, según los grupos presentes en su estructura, pueden formar complejos de transferencia de carga o bien formar agregados moleculares, así como dar lugar a otros fenómenos ópticos interesantes.

Este estudio se realizó mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-visible, empleando soluciones preparadas con cada una de las quinonas anteriormente mencionadas. Se realizó un estudio en función de la polaridad del disolvente. Se observó que en presencia de disolventes polares se favorece el fenómeno de transferencia de carga en la molécula.

Los resultados se corroboraron con la realización de cálculos teóricos, empleando el método semi-empírico AM1 para el modelado molecular y optimización de la geometría molecular. De estos cálculos, se obtuvo el momento dipolar de cada molécula, el cual refleja la facilidad con la que ésta podría presentar el fenómeno de transferencia de carga y formar agregados moleculares.

### **Objetivos**

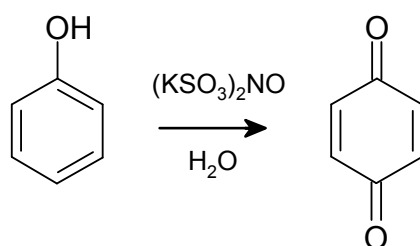
- Estudiar las propiedades ópticas, tales como absorción, formación de agregados moleculares y formación de complejos de transferencia de carga intramoleculares de una serie de naftoquinonas aminofenil sustituidas mediante espectroscopia UV-vis.
- Se utilizarán disolventes con diferentes polaridades para observar su influencia en la formación de agregados moleculares y complejos de transferencia de carga.

# Antecedentes<sup>2</sup>

## 2.1 Quinonas

### 2.1.1 Estructura y propiedades

Una quinona se puede sintetizar mediante la reacción de un fenol con algún agente oxidante energético, lo cual produce una 2,5 – ciclohexadieno – 1,4 –diona o quinona. Antiguamente se empleaba como agente oxidante  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pero en la actualidad se utiliza la sal de Fremy (nitrosodisulfonato de potasio,  $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ ). La reacción se efectúa mediante un mecanismo vía radicales libres obteniendo buenos rendimientos (Figura 1).<sup>1</sup>



Fenol

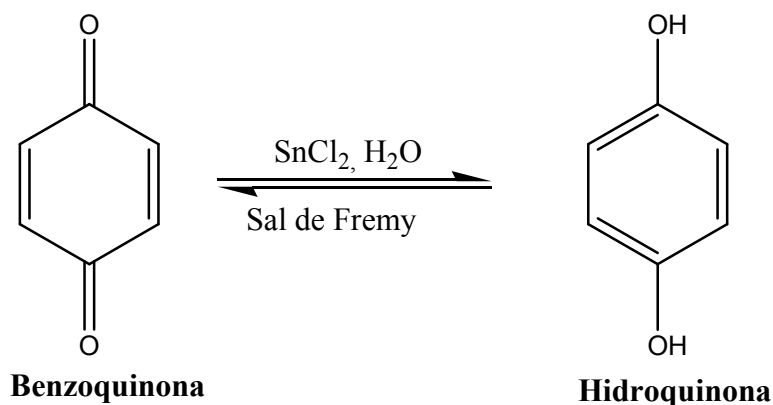
Benzoquinona(79%)

**Figura 1.** Obtención de la quinona a partir de fenol

## 2.2 Propiedades oxido – reductivas

Las quinonas presentan propiedades de oxidación-reducción que las hacen compuestos muy útiles para diversos procesos biológicos. Se reducen con facilidad a hidroquinonas en presencia de reactivos tales como  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{SnCl}_2 / \text{HCl}$  (Figura 2). Dicha reducción es reversible, por lo que las quinonas

también se pueden obtener mediante una oxidación de las hidroquinonas. De ahí su utilidad en los procesos biológicos.



**Figura 2.** Reacción redox reversible para la conversión de la quinona a hidroquinona

Estos compuestos pueden formar sus radicales-anión correspondientes ( $\text{Qn}^-$ ) y su dianión ( $\text{Qn}^{2-}$ ) de la hidroquinona, si aceptan uno o dos electrones, respectivamente. Estos compuestos controlan la actividad biológica de moléculas celulares tales como el oxígeno, ADN, proteínas, etc. Su comportamiento está dado de acuerdo al número de electrones que hayan ganado o donado, pero también depende en gran medida de que éstos se ubiquen en el lugar correcto.<sup>2</sup>

La capacidad de las quinonas para aceptar electrones puede ser modificada incorporando directamente un sustituyente a la molécula o agregando un fenol como sustituyente al anillo de la quinona. Para las quinonas, los efectos donadores o atractores que ejercen los sustituyentes, son importantes para el comportamiento y propiedades redox de la molécula.<sup>3</sup>

### 2.3 Aplicaciones

Las quinonas son moléculas orgánicas que se presentan en distintas variedades biológicas, muchas de estas son utilizadas en la industria farmacéutica para el combate de ciertas enfermedades como la tuberculosis, malaria, y en general en infecciones ocasionadas por bacterias. También se utilizan en tratamiento de aguas y agricultura para combatir las larvas de insectos, como herbicidas y fungicidas.<sup>4</sup>

#### **2.4 Características de las Naftoquinonas**

Las naftoquinonas son muy empleadas en el ámbito farmacéutico, ya que poseen caracteres anticancerígenos, antibacterianos y fungicidas. Un gran número de quinonas, nafto, benzo o antraquinonas se encuentran con facilidad en los organismos vivos, con funciones bioquímicas y fisiológicas específicas, entre ellas, el transporte de electrones en la cadena respiratoria de las bacterias y mitocondrias. Otra función que tienen se relaciona con la cadena redox de organismos fotosintéticos, porque funcionan adecuadamente como donadores, aceptores o inhibidores de electrones y esto las hace factibles para el desarrollo de nuevos herbicidas.

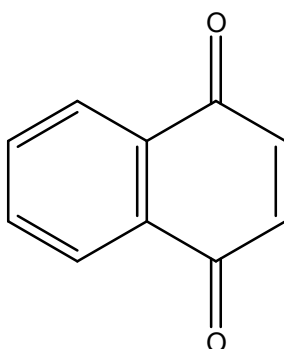
En cuanto al tratamiento del cáncer, las quinonas forman la segunda clase de citotoxinas utilizadas como fármacos en contra del cáncer, siendo aceptadas por Estados Unidos para su uso clínico.<sup>6</sup> Esta propiedad para combatir el cáncer se relaciona con su capacidad para experimentar una conversión redox reversible. Las propiedades redox, por dar un ejemplo, de las

benzo, nafto y antraquinonas sustituidas con cadenas laterales de alquilaminas han sido estudiadas y correlacionadas, sirviendo como compuestos modelo para estudiar sus propiedades redox y correlacionarlas con la citotoxicidad y la ruptura bioreductiva de antraciclinas antitumorales.<sup>2,3</sup>

Las aminofenil-naftoquinonas presentan propiedades ópticas interesantes, ya que pueden polarizarse de acuerdo a los sustituyentes presentes en ellas y formar agregados, así como complejos de transferencia de carga intermoleculares.

#### 2.4.1 La Naftoquinona

La naftoquinona es un compuesto orgánico con fórmula molecular  $C_{10}H_6O_2$  y peso molecular de 158.2 g/mol. También se le conoce con los nombres de 1,4 – naftoquinona y  $\alpha$  - naftoquinona. La estructura de este compuesto se muestra en la Figura 3:



**Figura 3.** Estructura de la naftoquinona

La composición porcentual de este compuesto es C 75.94%, H 3.82%, O 20.23%. La 1,4–naftoquinona se encuentra en la naturaleza en varios

pigmentos naturales y está relacionada estructuralmente con la vitamina K. Su apariencia es de sales amarillas cuando se cristalizan a partir de alcohol o de éter; su olor es parecido al de la benzoquinona. Este compuesto comienza a sublimar por debajo de los 100° y es fácilmente volátil en presencia de vapor de agua. Es poco soluble en agua fría, muy soluble en alcohol a alta temperatura, éter, benceno, cloroformo, ácido acético, bisulfuro de carbono; soluble en soluciones alcalinas produciendo una solución café rojiza.<sup>5</sup>

#### **2.4.2 Síntesis de naftoquinonas fenilamino sustituidas**

Las naftoquinonas fenilamino sustituidas utilizadas en el presente estudio fueron sintetizadas en el grupo de investigación de la Dra. Martha Aguilar. La síntesis de las aminofenil-naftoquinonas se llevó a cabo siguiendo el método previamente descrito por Mohammed. La reacción en general se lleva a cabo en disolventes próticos, tales como el metanol, involucra el ataque nucleofílico (1,4) de la anilina sustituida correspondiente a la 1,4 naftoquinona, para generar la hidroquinona sustituida (3). Posteriormente, en presencia de otra molécula de naftoquinona, se reoxida, a través de la formación de un complejo intermediario (4), generando la correspondiente anilino naftoquinona (5) y la naftohidroquinona (6) como un subproducto (Figura 4)<sup>2,3</sup>.

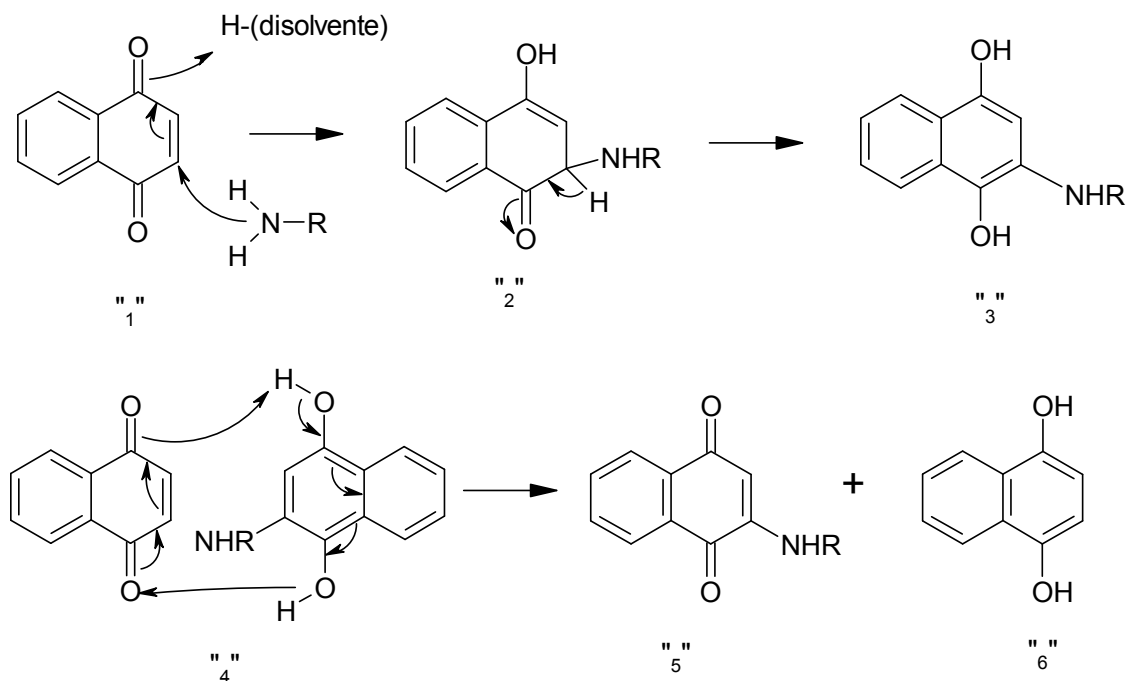


Figura 4. Síntesis de las naftoquinonas aminofenil sustituidas

## 2.5 Espectroscopía de Absorción

En una molécula, los electrones pueden migrar desde un nivel de energía en su estado basal, a un nivel más alto (un orbital desocupado) si se suministra energía del exterior. En un proceso fotoquímico, esta energía se suministra en forma de luz. La luz de cualquier longitud de onda tiene un valor de energía dado por  $E=h\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de la luz ( $c/\lambda$ ) y  $h$  es la constante de Planck. Dado que los niveles de energía están cuantizados, la energía requerida para llevar un electrón de un nivel a otro posee un valor determinado.

La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región visible del espectro electromagnético y en el ultravioleta lejano. Los bandas de



absorción se expresan comúnmente en unidades de longitud de onda (nm). Si un compuesto absorbe en el visible, es colorido, y posee el color complementario al que absorbe. Así, un compuesto que absorbe en el violeta es amarillo.

Una banda de absorción en el UV o en el visible se debe a estas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Así, un grupo funcional simple como C=C absorbe siempre en la misma región; un grupo que absorbe se conoce como cromóforo.<sup>6</sup>

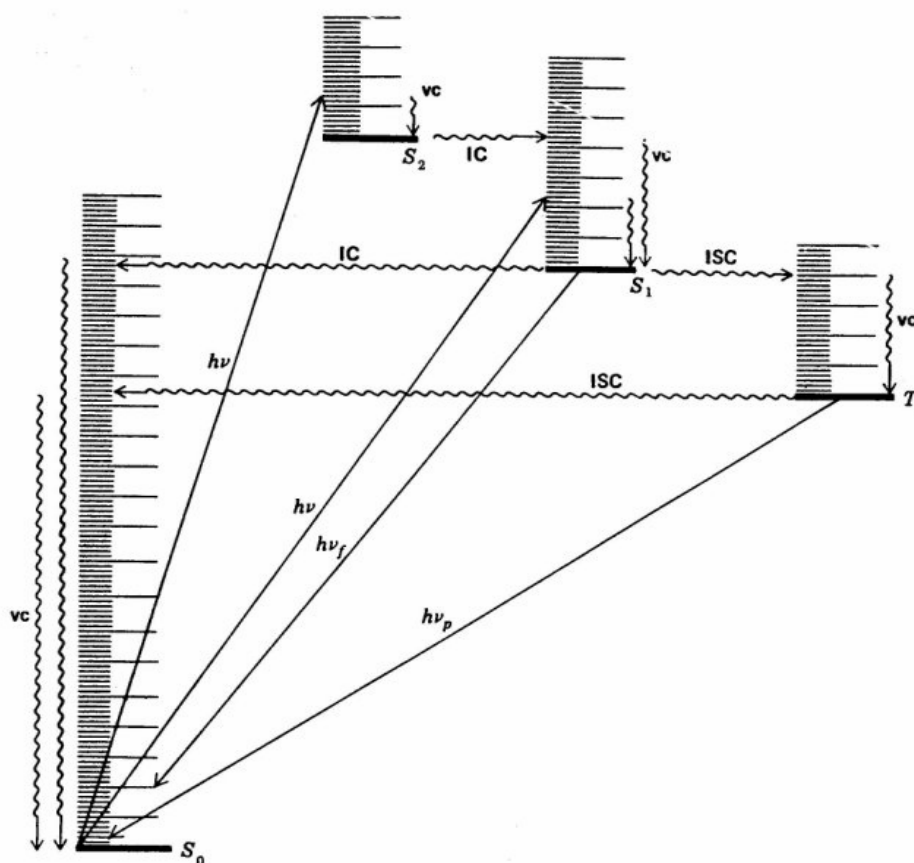
### **2.5.1 Tipos de transiciones**

En la mayoría de las moléculas, todos los electrones están apareados en el estado basal, donde cada miembro del par posee un spin opuesto al del otro electrón. Cuando en uno de estos se promueve a un orbital de mayor energía, ambos electrones ya no comparten el mismo orbital, y el electrón promovido puede tener el mismo spin que antes o bien el opuesto.

Cuando en una molécula dos electrones desapareados tienen el mismo spin se conoce como estado de triplete, y cuando poseen spines contrarios se conoce como estado de singulete, de acuerdo a la regla de multiplicidad dada por  $2n + 1$ , donde  $n$  es el spin del electrón y puede adoptar valores de  $+1/2$  y  $-1/2$ . En un principio para cada estado excitado singulete existe un correspondiente estado triplete. En la mayoría de los casos, un estado triplete

posee menor energía que su correspondiente estado singulete según la regla de Hund.

De los tipos de transiciones existentes, las transiciones singulete-triplete y triplete-singulete están prohibidas, mientras que las transiciones singulete-singulete y triplete-triplete están permitidas, de acuerdo al diagrama de Jablonski (Figura 5). Todas estas transiciones están acompañadas de excitaciones rotacionales y vibracionales.<sup>6</sup>



**Figura 5.** Diagrama de Jablonski: IC = Conversión interna (no-radiativa); ISC = Conversión intersistema (no-radiativa); vc = Cascada vibracional;  $h\nu_f$  = Fluorescencia;  $h\nu_p$  = Fosforescencia.

### 2.5.2 Tipos de excitación

Cuando un electrón en una molécula se promueve, generalmente va al orbital vacante disponible de menor energía, aunque puede promoverse a orbitales más altos. Para las moléculas orgánicas existen cuatro tipos de excitaciones, que en orden decreciente de energía son:

1.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Alcanos que no tienen electrones  $n$  o  $\pi$
2.  $n \rightarrow \sigma^*$  Alcoholes, aminas, etc.
3.  $\pi \rightarrow \pi^*$  Alquenos, aldehidos, esterés, etc.
4.  $n \rightarrow \pi^*$  Aldehidos, cetonas, esterés, etc.

De los cuatro tipos de excitación, las dos últimas son las más importantes en fotoquímica orgánica. Así, se necesita luz de mayor energía (UV lejano) para una excitación  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  mientras que basta con luz UV ordinaria para una excitación  $n \rightarrow \pi^*$ . Existe un fenómeno interesante en compuestos conjugados: a mayor conjugación, más se desplaza la absorción a mayores longitudes de onda.

Existen dos formas de nombrar los estados excitados: indicando el orbital de partida y el nuevo orbital ocupado, por ejemplo ( $\pi, \pi^*$ ), o bien nombrando al estado basal  $S_0$  y a los estados excitados  $S_1, S_2, S_3, T_1, T_2, T_3$ , etc., donde S significa singulete y T triplete, cuyas energías están dadas por el diagrama de Jablonski<sup>6</sup>

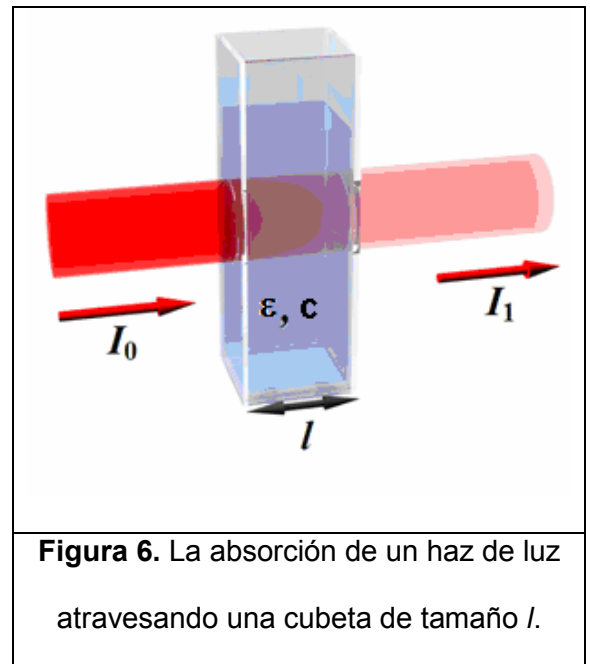
### 2.5.3 Ley de Beer-Lambert

En óptica, la ley de Beer-Lambert, también conocida como ley de Beer o ley de Beer-Lambert-Bouguer es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material a través del cual pasa (Figura 6). Esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon lc$$

Dónde:

- $A$  es la absorbancia
- $l$  es la distancia que la luz atraviesa por el cuerpo
- $c$  es la concentración de sustancia absorbente en el medio
- $\epsilon$  es el *coeficiente de extinción* o la absortividad molar de la sustancia



En resumen, la ley explica que hay una relación lineal entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la misma, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos  $l$  y la concentración, la  $\epsilon$  de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida.

Las unidades de  $c$  y  $\varepsilon$  dependen del modo en que se exprese la concentración de la sustancia absorbente. Las unidades de  $\varepsilon$  son por lo regular  $M^{-1}cm^{-1}$ . El valor del coeficiente de extinción  $\varepsilon$  varía según los materiales absorbentes y con la longitud de onda para cada material en particular. Se suele determinar experimentalmente.

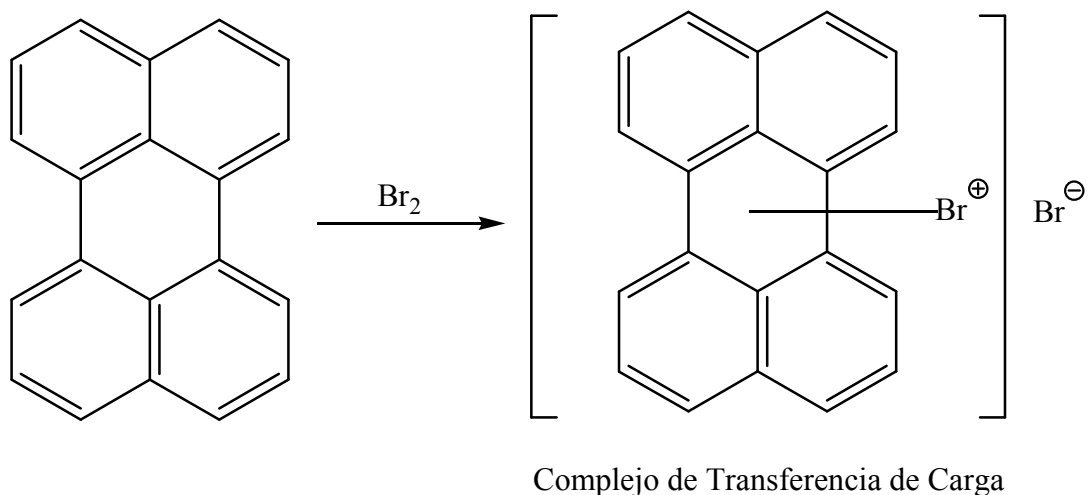
La ley tiende a no ser válida para concentraciones muy elevadas, especialmente si el material dispersa mucho la luz, por esto mismo se emplearon concentraciones muy bajas para la elaboración de este trabajo.<sup>7</sup>

### **2.5.3 Complejos de transferencia de carga**

Un complejo de transferencia de carga se define como un complejo donador-aceptor de electrones, caracterizado por transiciones electrónicas a un estado excitado. En este estado excitado, hay una transferencia parcial de la carga electrónica del donador al aceptor. Casi todos los complejos de transferencia de carga presentan bandas de absorción únicas e intensas en la región ultravioleta-visible (UV-Vis). Además de las interacciones de transferencia de carga entre el donador y el aceptor, también existen las fuerzas electrostáticas. Las fuerzas presentes son generalmente mucho más débiles que los enlaces del hidrógeno o los enlaces covalentes, pero son útiles para construir las estructuras cristalinas.<sup>1</sup>

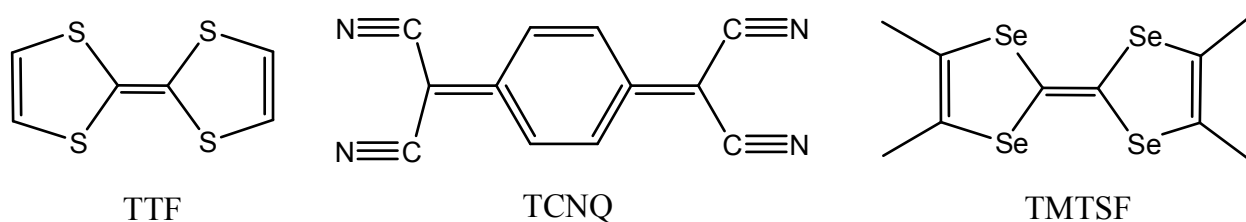
### **Historia de los compuestos de transferencia de carga**

En 1954 K. Inokuchi reportó el primero de los complejos de transferencia de carga al dopar perileno con bromo (Figura 6). En 1962, el compuesto aceptor tetracianoquinondimetano (TCNQ) fue reportado. Del mismo modo, se sintetizó el donador, tetratiofulvaleno (TTF) en 1970. Un complejo de transferencia de carga integrado por el TTF y el TCNQ fue descubierto en 1973. Éste fue el primer conductor orgánico que demostró conductividad casi metálica. En un cristal de TTF-TCNQ, los TTF y los TCNQ se apilan independientemente y una transferencia del electrón del donador (TTF) al aceptor (TCNQ) ocurre. Por lo tanto, los electrones y los huecos pueden moverse a lo largo de las columnas de TCNQ y de TTF, respectivamente (Figura 8).<sup>1</sup>



**Figura 7.** Primer complejo de transferencia de carga

En la década de los años 80, fue descubierta la primera molécula orgánica que también se comporta como un superconductor. El hexafluorofosfato de tetrametil-tetraselenilfulvaleno  $(\text{TMTSF})_2^+ \text{PF}_6^-$  presenta superconductividad a baja temperatura (temperatura crítica) y a alta presión: 0.9 K y 12 Kbar. Desde 1980, se han sintetizado muchos superconductores orgánicos, y la temperatura crítica ha alcanzado valores superiores a 100 °K a la fecha. Desafortunadamente, las densidades de corriente críticas en estos complejos son muy pequeñas.



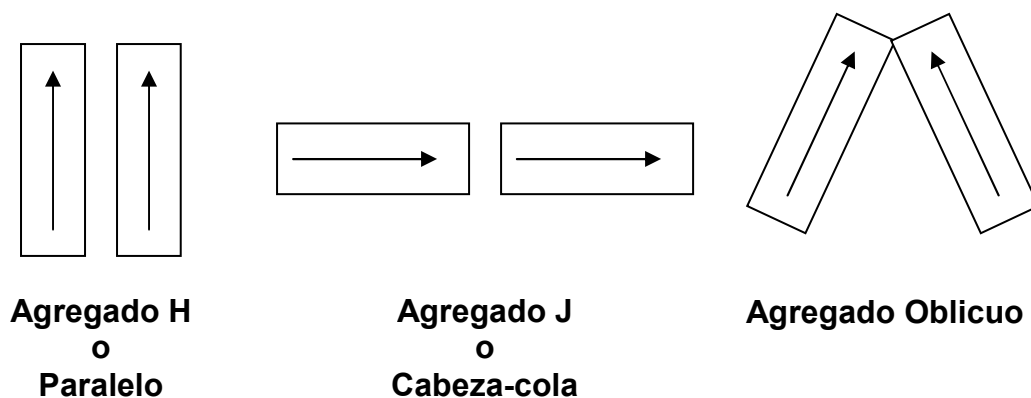
**Figura 8.** Ejemplos de complejos de transferencia de carga

## 2.6 Agregación

Un agregado puede definirse como la reunión de dos o más moléculas para dar origen a una segunda especie. 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. Estos agregados pueden ser caracterizados por la variabilidad de sus geometrías.<sup>7,8</sup>

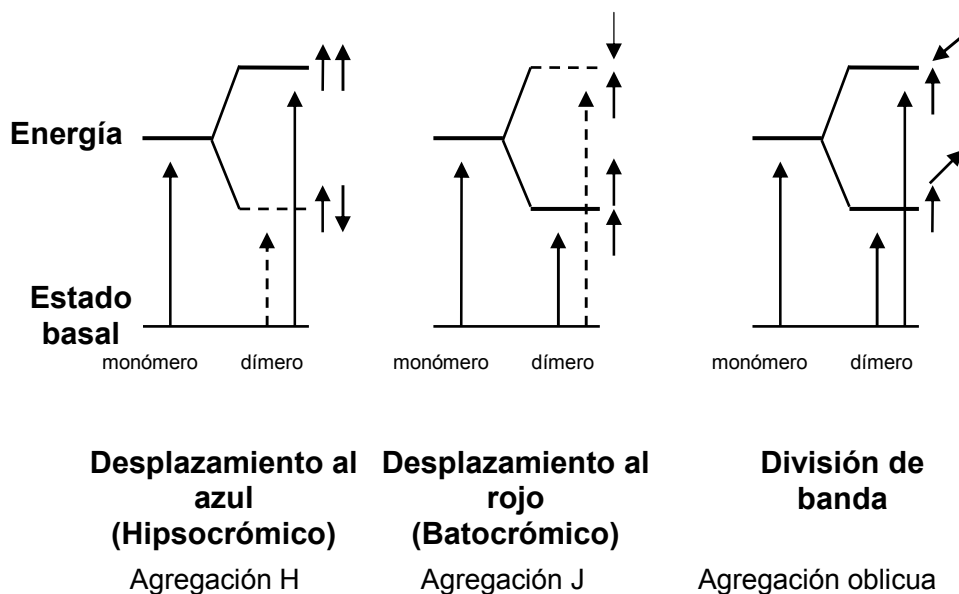
### 2.6.1 Tipos de agregados

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 9):



**Figura 9.** Tipos de agregados.

Existen 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 prohibidos (Figura 10).



**Figura 10.** Diagramas de energía para la formación de agregados

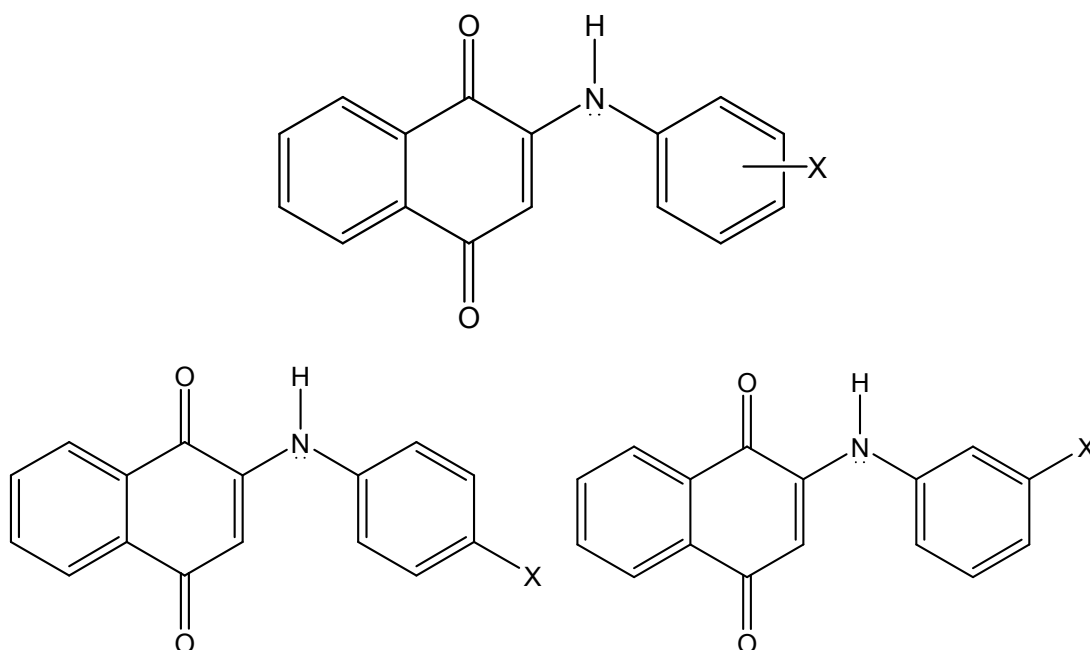


Cuando se forman agregados tipo H se observa la formación de una nueva banda o un desplazamiento de la banda de absorción hacia el azul (desplazamiento hipsocrómico), mientras que cuando se forman agregados J se observa la aparición de una nueva banda o un desplazamiento de la ya existente hacia el rojo (desplazamiento batocrómico).<sup>7</sup> En el caso de los agregados oblicuos estos se pueden detectar por una división de la banda de absorción en dos, conocida como “band splitting”.<sup>8</sup>

# Resultados y discusión <sup>3</sup>

## 3.1 Modelado Molecular y Propiedades Ópticas y agregación

En el presente trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas de una serie de fenilamino naftoquinonas con diferentes sustituyentes donadores y atractores en las posiciones *meta* y *para* del grupo fenilo (Figura 11):



Ejemplos de orientación para y meta respectivamente

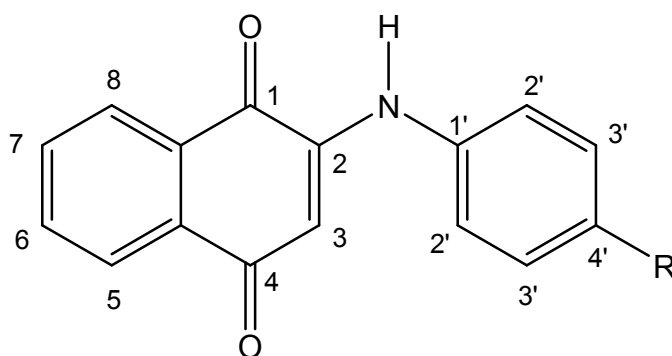
**Figura 11.** Estructuras básica de las naftoquinonas estudiadas

Donde:

Quinona	Acotación	Nombre técnico	Tipo de sustituyente	Orientación
1	m-QN-Cl	2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Atractor	meta
2	p-QN-OCH <sub>3</sub>	2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Donador	para
3	p-QN-COCH <sub>3</sub>	2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Atractor	para
4	p-QN-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Donador	para
5	m-QN-NO <sub>2</sub>	2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Atractor	meta
6	p-QN-CH <sub>3</sub>	2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Donador	para
7	m-QN-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Donador	meta
8	p-QN-COOH	2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona	Atractor	para
9	QN-H	2-aminofenil-1,4-naftoquinona	Compuesto base	

Se optimizó la geometría de las distintas moléculas mediante modelado molecular utilizando los métodos semi-empíricos AM1, empleando el programa Hyperchem 6.0 para Windows. Los resultados obtenidos se describen para cada uno de estos compuestos. En todos los casos, las imágenes de las geometrías optimizadas de los compuestos mostradas en este trabajo son las que se obtuvieron del modelado molecular.

A continuación se muestra el esquema numerado de los distintos átomos que componen la estructura básica estudiada, esto con el objetivo de analizar de una forma más clara los compuestos (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema de la estructura básica de los compuestos estudiados

En contraste, las propiedades ópticas de las fenilamino naftoquinonas se estudiaron mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-visible, en solución, utilizando diferentes disolventes. Como medios de estudio se utilizaron cloroformo, THF y metanol.

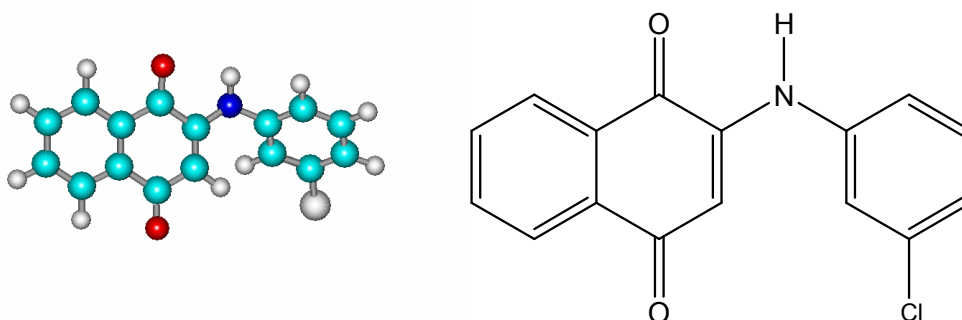
Se sabe que los grupos fenilo presentan una banda de absorción entre 200 y 270 nm dependiendo de los sustituyentes presentes en él, debida a la transición  $\pi-\pi^*$ . Por ejemplo, para el benceno esta banda aparece a  $\lambda = 203.5$  nm, mientras que para el nitrobenceno aparece a  $\lambda = 268.5$  nm.

Las quinonas del presente estudio mostraron una banda  $\pi-\pi^*$  en el rango comprendido entre 250 y 350 nm, seguida de una banda  $n-\pi^*$  en el intervalo entre 350 y 550 nm. En este estudio, se puso más énfasis en esta última banda que aparece a la longitud de onda máxima de absorción ( $\lambda_{max}$ ), ya que nos indica si existen agregados o complejos de transferencia de carga en estas moléculas.

Las mediciones del ángulo diedro se realizaron tomando en cuenta los átomos comprendidos del carbono 2 al carbono 2' (Figura 12).

### 3.1.1 Modelado molecular de la 2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 9) presenta una estructura relativamente plana debido al puente de hidrógeno intramolecular entre el carbonilo del carbono 1 de la naftoquinona y el hidrógeno del grupo amino que la sustituye en la posición 2. Este comportamiento se observó en casi todas las quinonas estudiadas en el presente trabajo. Esta molécula presentó un ángulo diedro de  $7.4^\circ$  entre el carbono 2 de la naftoquinona y el carbono 2' del grupo fenilo (ver esquema 1), por lo que adopta una conformación casi plana.

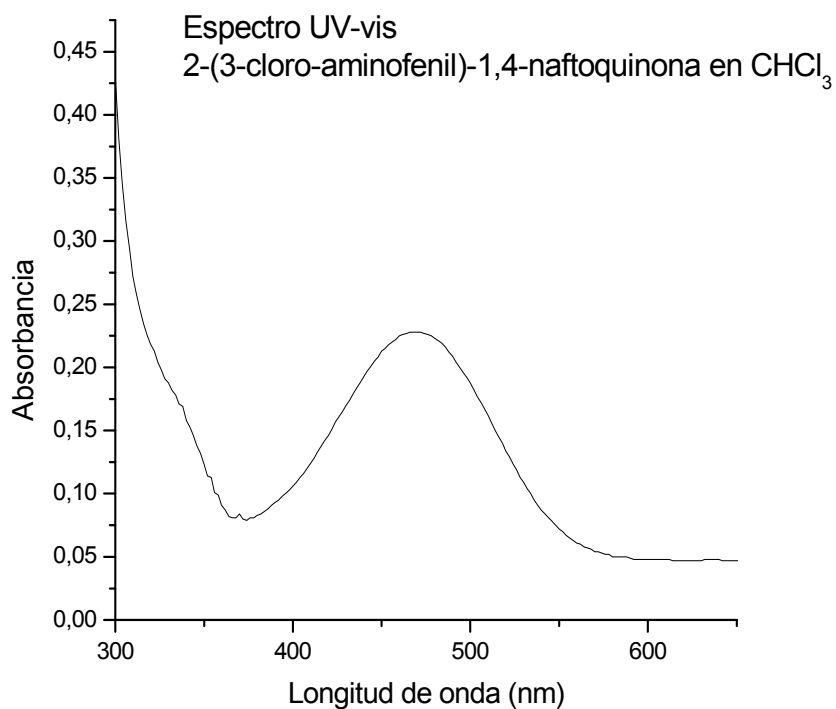


**Figura 13.** Estructura y geometría optimizada para la 2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.2 Propiedades ópticas de la 2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

Como se puede apreciar en el espectro de absorción de la 2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona en  $\text{CHCl}_3$ , presenta una banda  $\pi-\pi^*$ , seguida de una segunda banda  $n-\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$  (Figura 18). Dicha banda aparece a  $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$  en THF y este compuesto resulto ser insoluble en metanol. Al parecer, no se detecta la presencia de agregados en este compuesto, ya que no se observa la aparición de ningún hombro o banda adicional desplazada

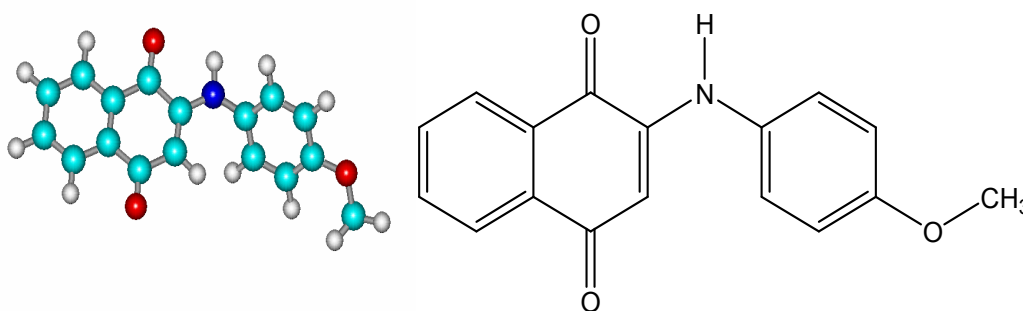
hacia el rojo o el azul. Dado que esta molécula presenta valor de  $\Delta\lambda_{\max} = 4$  nm en cloroformo y THF, se puede decir que su carácter de transferencia de carga no es muy elevado. Se puede considerar que una molécula tiene un carácter de transferencia de carga considerable cuando el valor de  $\Delta\lambda = 5$  nm o más.<sup>11</sup>



**Figura 14.** Espectro de absorción de m-QN-Cl en cloroformo.

### 3.1.3 Modelado molecular de la 2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona

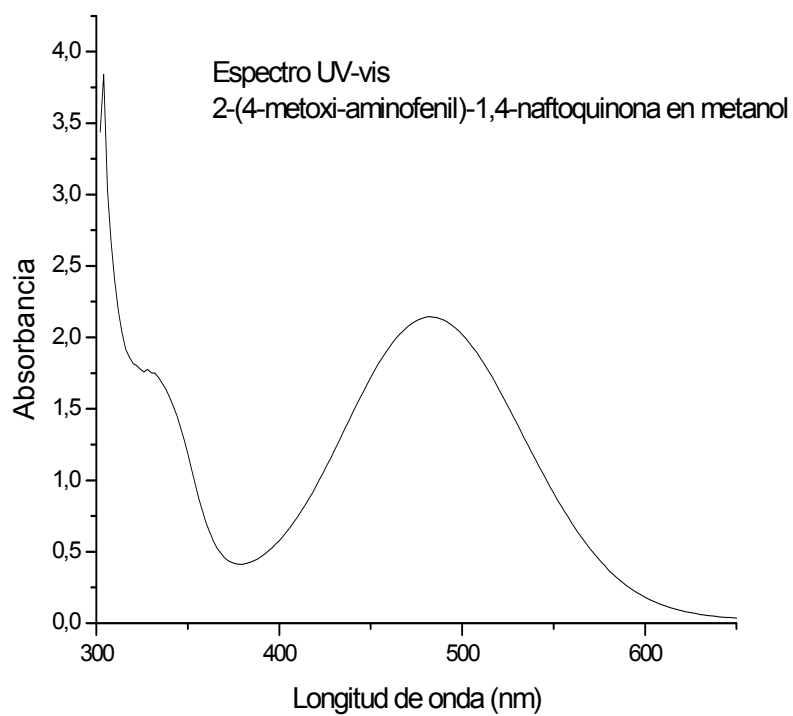
La 2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 10), al igual que la molécula anterior, presenta una estructura relativamente plana debido al puente de hidrógeno intramolecular entre el carbonilo del carbono 1 de la naftoquinona y el hidrógeno del grupo amino que la sustituye en la posición 2. Esta molécula posee un ángulo diedro de  $9.7^\circ$  entre el carbono 2 de la naftoquinona y el carbono 2' del grupo fenilo, este ángulo es ligeramente mayor al de QN-Cl.



**Figura 15.** Estructura y geometría optimizada para la 2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.4 Propiedades ópticas de la 2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de la 2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona en THF, presenta una banda  $\pi-\pi^*$ , seguida de una banda  $n-\pi^*$  a  $\lambda_{\max} = 476$  nm. Dicha banda aparece a  $\lambda_{\max} = 482$  nm en metanol y se observa un hombro a 343 nm (Figura 19), el cual revela la presencia de agregados H para este compuesto en solución. Dado que esta molécula presenta un  $\Delta\lambda_{\max} = 6$  nm entre THF y en metanol, se puede deducir que su carácter de transferencia de carga es considerable.

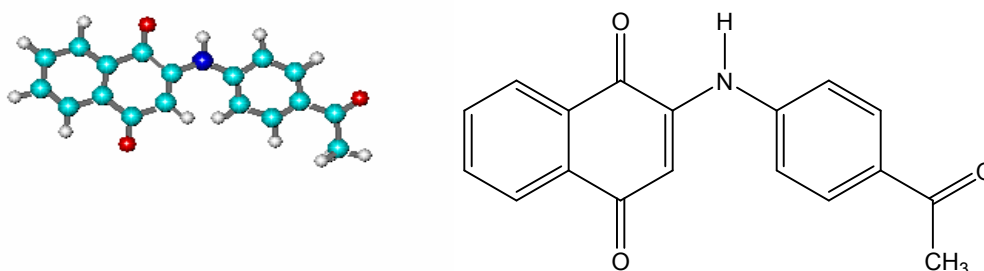


**Figura 16.** Espectro de absorción de p-QN-OCH<sub>3</sub> en metanol.



### 3.1.5 Modelado molecular de la 2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

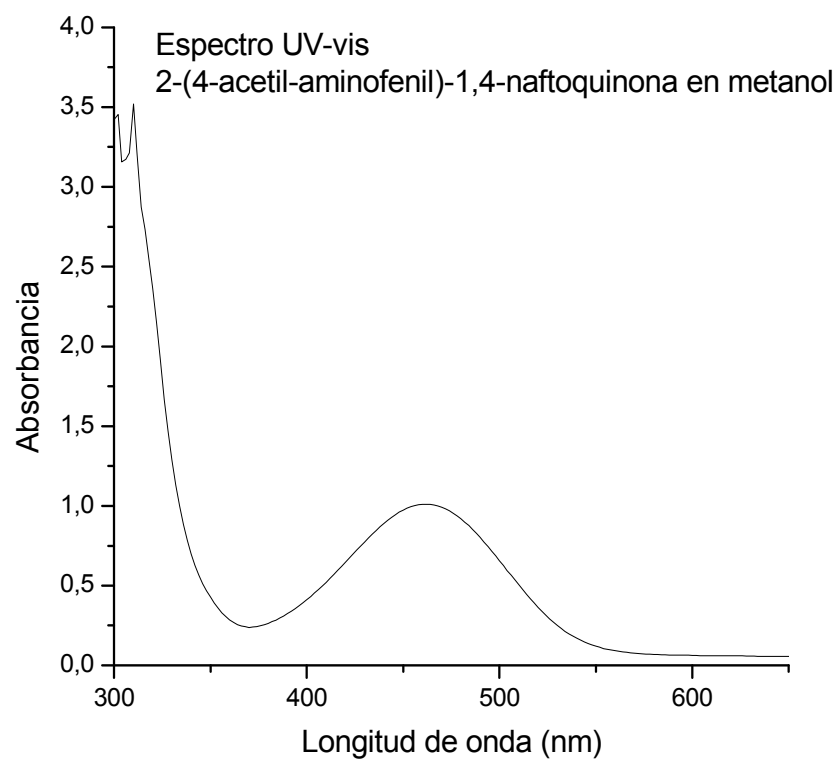
La siguiente quinona estudiada fue la 2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 11). Por las mismas razones ya mencionadas, esta molécula presenta una planaridad muy marcada por el puente de hidrógeno. El ángulo diedro para esta quinona es de  $5.7^\circ$ .



**Figura 17.** Estructura y geometría optimizada para la 2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.6 Propiedades ópticas de la 2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

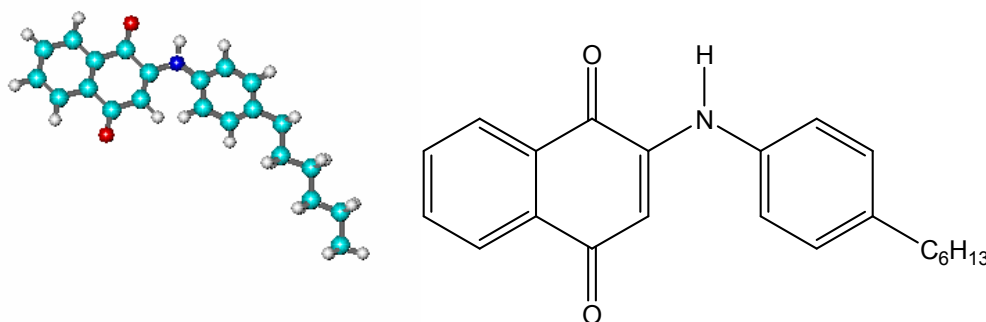
El espectro de absorción de la 2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en  $\text{CHCl}_3$ , presenta una banda  $\pi-\pi^*$ , seguida de una segunda banda  $n-\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$  (Figura 20). Dicha banda aparece a  $\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$  en metanol. En este caso, no se detecta la formación de agregados para este compuesto. Dado que esta molécula presenta prácticamente un valor de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = 2 \text{ nm}$  entre cloroformo y metanol, se puede deducir que su carácter de transferencia de carga es bajo.



**Figura 18.** Espectro de absorción de p-QN-COCH<sub>3</sub> en metanol.

### 3.1.7 Modelado molecular de la 2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

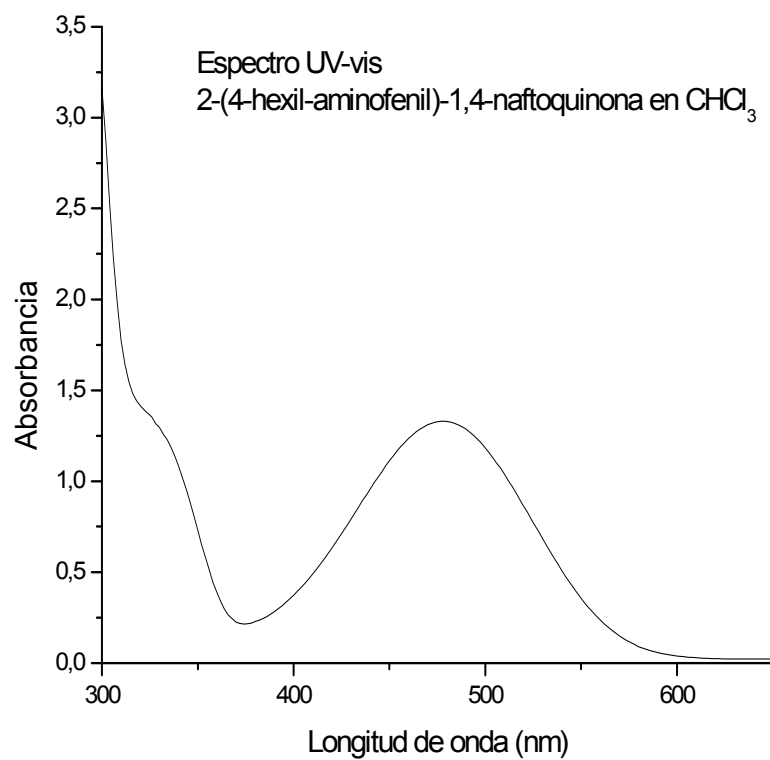
La 2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 12) presenta una estructura prácticamente plana con un ángulo diedro de  $3.4^\circ$  entre el carbono 2 de la naftoquinona y el carbono 2' del grupo fenilo. La presencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino nuevamente interviene y restringe la movilidad del grupo fenilo alineando la molécula al mismo plano.



**Figura 19.** Estructura y geometría optimizada para la 2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.8 Propiedades ópticas de la 2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

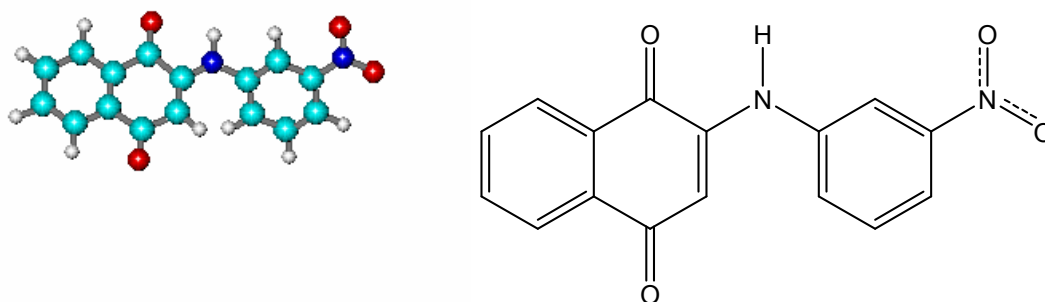
El espectro de absorción de la 2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en  $\text{CHCl}_3$  presenta una banda  $\pi-\pi^*$  con un hombro a  $\lambda = 329$  nm, seguida de una banda  $n-\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 478$  nm (Figura 21). Esta banda aparece a  $\lambda_{\text{max}} = 488$  nm en THF y en metanol resulto ser insoluble. En este caso, sí se detecta la presencia de agregados para este compuesto, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda  $\pi-\pi^*$ . Esta molécula presenta un valor de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = 10$  nm entre cloroformo y THF, por lo que se puede apreciar que su carácter de transferencia de carga es elevado.



**Figura 20.** Espectro de absorción de p-QN-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> en cloroformo.

### 3.1.9 Modelado Molecular de la 2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

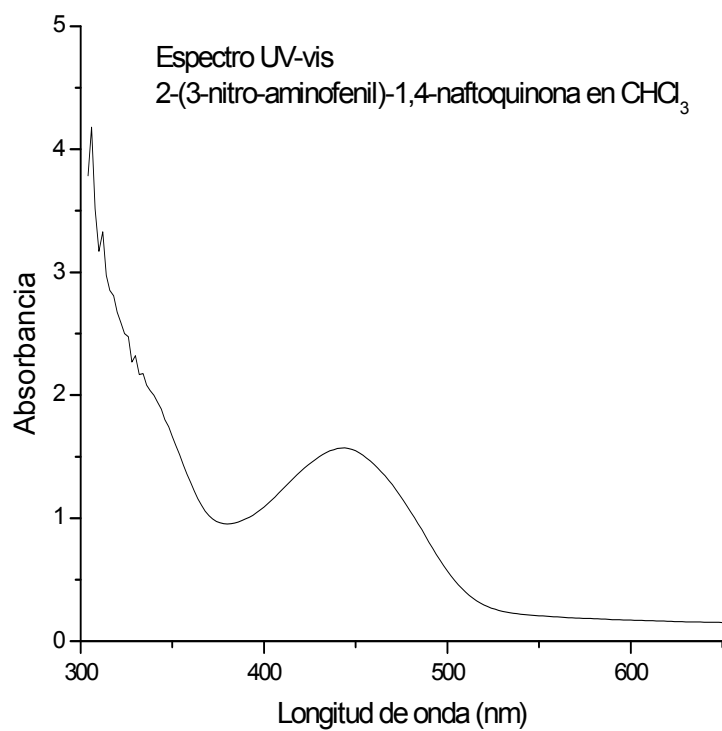
La 2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 13) presenta una estructura que se alinea a la planaridad con un ángulo diedro de  $5.9^\circ$  entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo. La estructura de esta molécula es prácticamente plana. Nuevamente se forma un puente de hidrógeno entre el carbonilo y el amino, como en los casos anteriores restringe considerablemente la movilidad del grupo fenil y como consecuencia asegura una conformación prácticamente plana.



**Figura 21.** Estructura y geometría optimizada para la 2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.10 Propiedades ópticas de la 2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

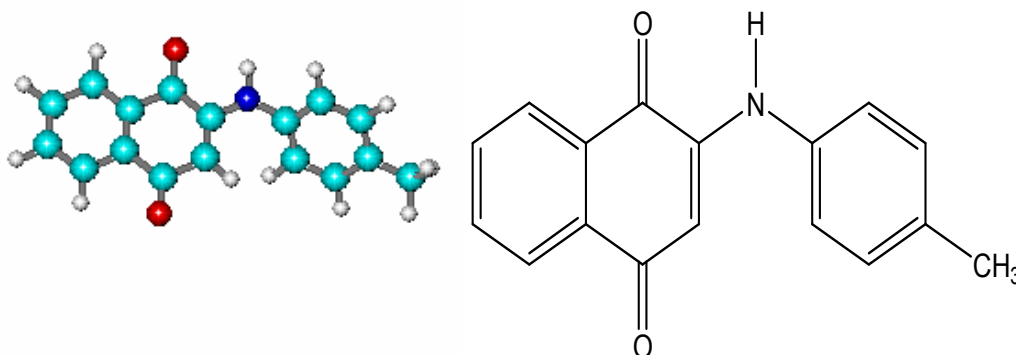
El espectro de absorción de la 2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona en  $\text{CHCl}_3$ , presenta una banda  $\pi-\pi^*$ , con un hombro a  $\lambda = 340$  nm seguida de una banda  $n-\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 448$  nm (Figura 22). Dicha banda aparece a  $\lambda_{\text{max}} = 478$  nm en THF y en metanol este compuesto resultó ser insoluble. En este caso, también se detectó la presencia de agregados, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda  $\pi-\pi^*$ . Como molécula presenta un valor enorme de  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  entre cloroformo y THF, se puede apreciar que su carácter de transferencia de carga es muy elevado.



**Figura 22.** Espectro de absorción de m-QN-NO<sub>2</sub> en cloroformo.

### 3.1.11 Modelado molecular de la 2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

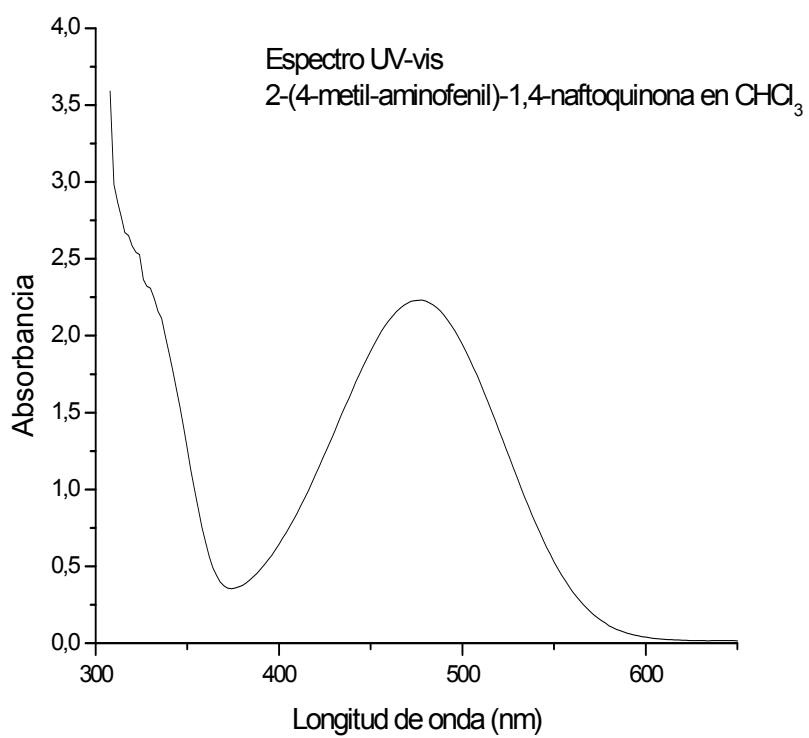
La 2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 14) presenta una estructura prácticamente plana debido a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre un carbonilo de la naftoquinona y el hidrógeno del grupo amino que la sustituye en la posición 2. Dicha molécula presenta una torsión despreciable, presentando un ángulo diedro de  $7.4^\circ$  entre el carbono 2 de la naftoquinona y el carbono 2' del grupo fenilo.



**Figura 23.** Estructura y geometría optimizada para la 2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.12 Propiedades ópticas de la 2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro UV-vis de la 2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en  $\text{CHCl}_3$  muestra una banda  $\pi-\pi^*$  con un hombro a  $\lambda = 336 \text{ nm}$ , seguida de una banda  $n-\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$  (Figura 23). Lamentablemente no se pudo registrar el espectro de absorción de este compuesto en THF y metanol debido a problemas de solubilidad. En solución de cloroformo, se aprecia la presencia de agregados, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda  $\pi-\pi^*$ .

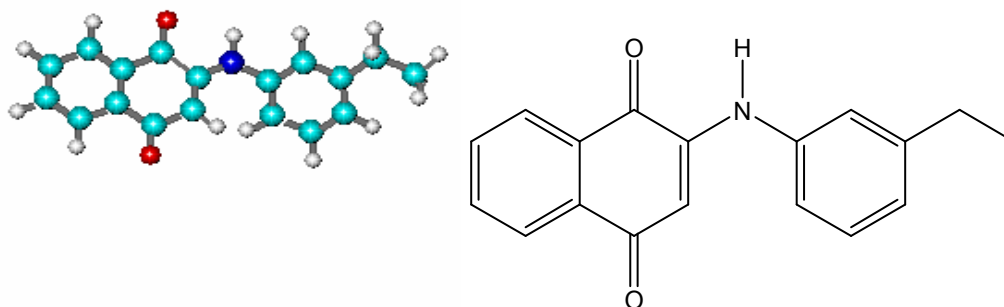


**Figura 24.** Espectro de absorción de m-QN- $\text{CH}_3$  en cloroformo.



### 3.1.13 Modelado Molecular de la 2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

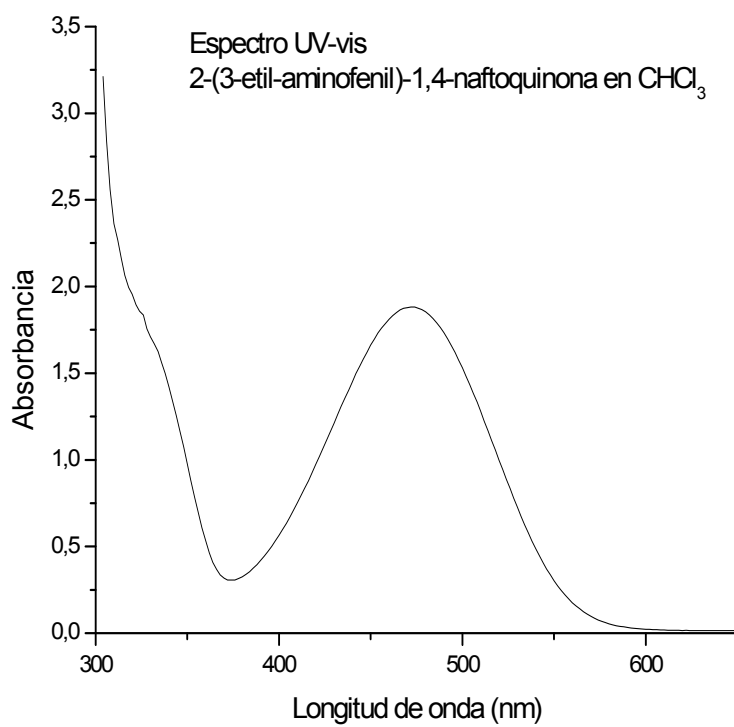
A continuación está la 2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 15). Esta molécula es una de las que presenta uno de los ángulos diedros más pequeños, el cual es de  $3.6^\circ$ . La presencia de un puente de hidrógeno entre el carbonilo del carbono 1 de la quinona y el grupo amino nuevamente interviene y restringe la movilidad del grupo fenilo. También se puede apreciar como lo estructura presenta una conformación prácticamente plana.



**Figura 25.** Estructura y geometría optimizada para la 2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.14 Propiedades ópticas de la 2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

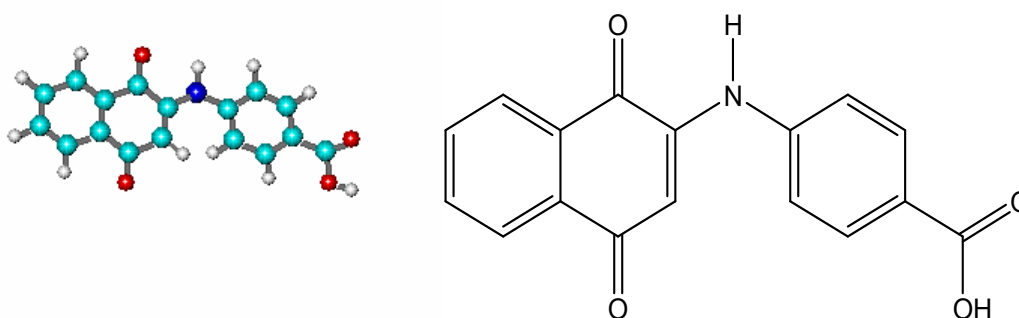
Como se puede apreciar el espectro de absorción de la 2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en  $\text{CHCl}_3$ , muestra una banda  $\pi-\pi^*$  con un hombro a 334 nm, seguida de una banda  $n-\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 472$  nm (Figura 24); esta banda aparece a  $\lambda = 462$  nm en THF. En este caso, se detecta la presencia de agregados para este compuesto, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda  $\pi-\pi^*$ . Dado que esta molécula presenta un valor de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = 10$  nm entre cloroformo y THF, se puede decir que su carácter de transferencia de carga es elevado.



**Figura 26.** Espectro de absorción de m-QN- $\text{CH}_2\text{CH}_3$  en cloroformo.

### 3.1.15 Modelado molecular de la 2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona

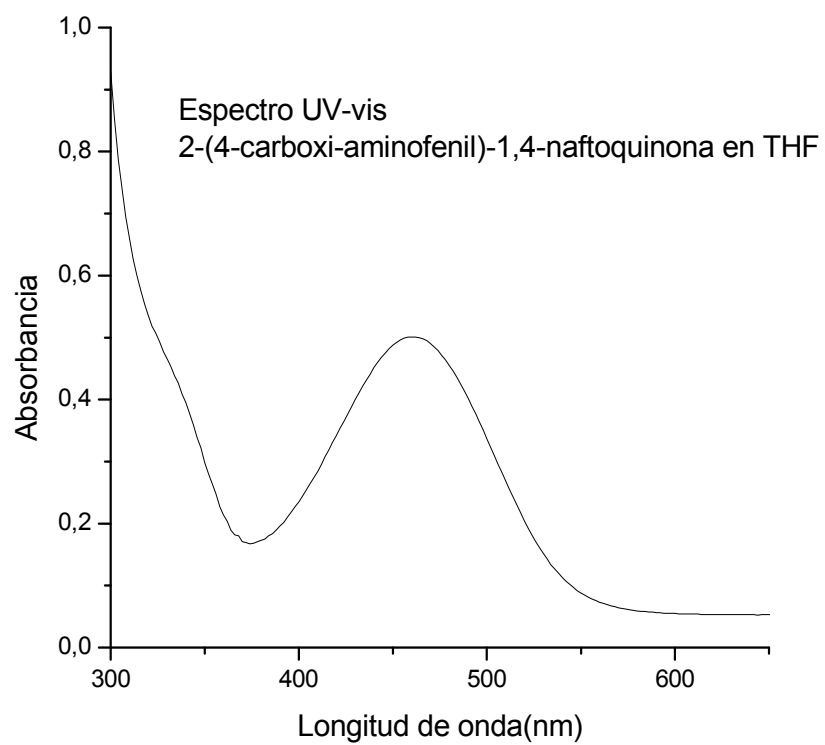
Para el caso de la 2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 16) presenta una de las estructuras más desviadas de la planaridad de este trabajo con un ángulo diedro entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo de 9.4°. En este caso el puente de hidrógeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino, no pudo garantizar una conformación plana, debido a que el grupo carboxilo hace que el par libre de electrones del grupo amino prefiera entrar en resonancia con el grupo fenilo y no con el anillo de naftoquinona.



**Figura 27.** Estructura y geometría optimizada de la 2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona

### 3.1.16 Propiedades ópticas de la 2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona

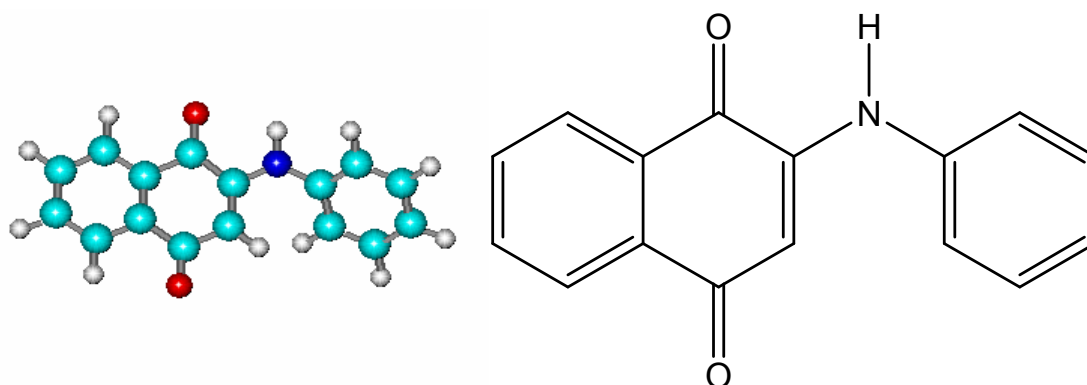
El espectro de absorción de la 2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona en THF, presenta una banda  $\pi$ - $\pi^*$  con un hombro a  $\lambda = 335$  nm, seguida de una segunda banda  $n$ - $\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 460$  nm (Figura 25); este compuesto resultó ser insoluble en cloroformo y metanol. En este caso, se observa la formación de agregados, ya que se ve la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda  $\pi$ - $\pi^*$ .



**Figura 28.** Espectro de absorción de p-QN-COOH en THF.

### 3.1.17 Modelado molecular de la 2-aminofenil-1,4-naftoquinona

La 2-aminofenil-1,4-naftoquinona (Figura 17), la cual es la estructura mas sencilla de todas presenta una estructura ligeramente torcida que se alinea a la planaridad con un ángulo diedro entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo de  $4.3^\circ$ ; y era de esperarse que esta molécula tuviera un ángulo cercano a 0 ya que no existe influencia de grupos aceptores que inhiban el par libre de electrones de la amina para entrar en resonancia con el anillo de naftoquinona. En este caso y como en todos los demás se observa la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino.

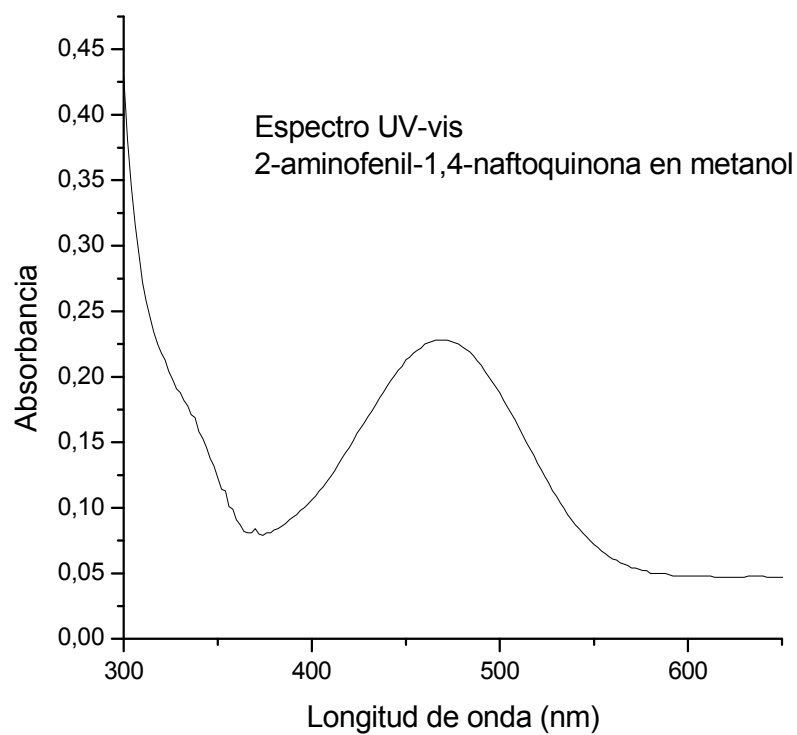


**Figura 29.** Estructura y geometría optimizada para la 2-aminofenil-1,4-naftoquinona

### 3.1.18 Propiedades ópticas de la 2-aminofenil-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de la 2-aminofenil-1,4-naftoquinona en  $\text{CHCl}_3$ , presenta una banda  $\pi$ - $\pi^*$  con un hombro a  $\lambda = 334$  nm, seguida de una banda  $n$ - $\pi^*$  a  $\lambda_{\text{max}} = 468$  nm (Figura 26); esta banda aparece a  $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm en THF y metanol. Aquí, también se detecta la presencia de agregados, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda  $\pi$ - $\pi^*$ . Dado que esta molécula presenta prácticamente el mismo valor de  $\lambda_{\text{max}}$  en

metanol y cloroformo ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 2 \text{ nm}$ ), se puede deducir que su carácter de transferencia de carga es muy bajo.



**Figura 30.** Espectro de absorción de QN-H en metanol.

### 3.2 Discusión Comparativa

Las propiedades fisicoquímicas de las diferentes naftoquinonas fenilamino sustituidas, así como sus momentos dipolares se evaluaron usando el método semi-empírico AM1. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Como se puede apreciar, los compuestos que presentan una menor energía total son aquellos que presentan un grupo atractor de electrones en el grupo fenilo. Tales compuestos, debido a la presencia de un grupo donador (amino) y un grupo aceptor en el grupo fenilo, poseen un momento dipolar más alto que el resto de los compuestos de la familia. En orden decreciente de polaridad los compuestos con mayor carácter de transferencia de carga son: m-QN-NO<sub>2</sub> (5) > p-QN-OCH<sub>3</sub> (2). Los momentos dipolares y ángulos diedros para las diferentes moléculas se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

**Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos**

Número, orientación y sustituyente	Energía Total (kcal/mol)	Energía de Enlace (kcal/mol)	Calor de Formación (kcal/mol)	Energía Electrónica (kcal/mol)	Energía Nuclear (kcal/mol)	Dipolo Total (D)
1 m-Cl	-71815.13	-3.510.684	5.684.132	-457205.9	385390.8	1.92207
2 p-OCH <sub>3</sub>	-75077.36	-3.899.604	-2.547.081	-499709.1	424631.8	2.46813
3 p-COCH <sub>3</sub>	-77816.94	-4.074.109	-2.908.564	-524500.6	446683.6	1.76785
4 p-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-85562.56	-5.217.184	-2.714.027	-647001.9	561439.4	1.5367
5 m-NO <sub>2</sub>	-81730.19	-3.714.685	4.811.035	-541682.2	459952	4.0078
6 p-CH <sub>3</sub>	-68316.87	-3.811.632	2.942.507	-455640.2	387323.3	1.65538
7 m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-71763.45	-4090.19	-0.5223441	-494275.3	422511.8	1.4444
8 p-COOH	-81154.47	-3.907.154	-7.766.608	-528934	447779.5	1.85665
9 -H	-64864.33	-3.527.124	1.235.607	-418468.7	353604.4	1.42286

**Tablas 2. Momento Dipolo en orden ascendente**

Quinona	Nombre sistemático	Dipolo Total (D)
9	2-aminofenil-1,4-naftoquinona	1.42286
7	2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.4444
4	2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.5367
6	2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.65538
3	2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.76785
8	2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.85665
1	2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.92207
2	2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona	2.46813
5	2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	4.0078

**Tabla 3. Ángulo diedro**

Quinona	Nombre sistemático	Ángulo
1	2-(3-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	7.35803
2	2-(4-metoxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona	9.66255
3	2-(4-acetil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	5.69728
4	2-(4-hexil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	3.38969
5	2-(3-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	5.94643
6	2-(4-metil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	7.43986
7	2-(3-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	3.58744
8	2-(4-carboxi-aminofenil)-1,4-naftoquinona	9.39124
9	2-aminofenil-1,4-naftoquinona	4.30924

Las longitudes de onda máximas de absorción de los distintos compuestos en CHCl<sub>3</sub>, THF y metanol se muestran en la Tabla 4. Como se puede apreciar la quinona m-QN-NO<sub>2</sub> (5), presenta un máximo de absorción más desplazado hacia el azul en CHCl<sub>3</sub> que el resto de los componentes de la serie debido a su alta polarización y carácter de transferencia de carga, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por modelado molecular. Un dato importante es que no todos los compuestos se pudieron disolver en todos los disolventes, incluso después de intentar disolverlos por diversas técnicas



Tabla 4. Propiedades ópticas de los compuestos

Compuesto	Sustituyente y orientación	CHCl <sub>3</sub>	THF	Metanol	$\Delta\lambda$ (nm)
		$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	$\lambda$ (nm)	
1	meta Cl	468	472	-	4
2	para OCH <sub>3</sub>	-	476	482	6
3	para COCH <sub>3</sub>	460	-	462	2
4	para C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	478	488	-	10
5	meta NO <sub>2</sub>	448	478	-	30
6	para CH <sub>3</sub>	478	-	-	-
7	meta C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	472	462	-	10
8	para COOH	-	460	-	-
9	comp. Base	468	470	470	2

La transferencia de carga en este tipo de moléculas depende de la naturaleza del sustituyente. Por ejemplo con un grupo donador medio o fuerte (por ejemplo el grupo metoxi) (Figura 28), el par libre de electrones del grupo amino entra en resonancia con el anillo de la naftoquinona polarizando esta molécula de la siguiente forma:

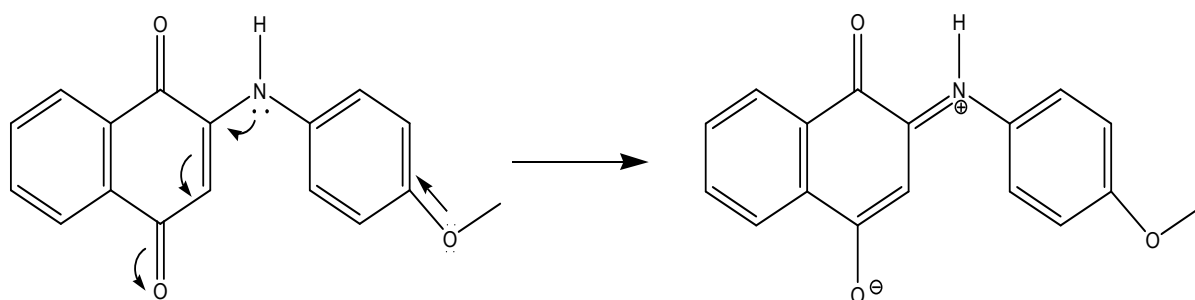
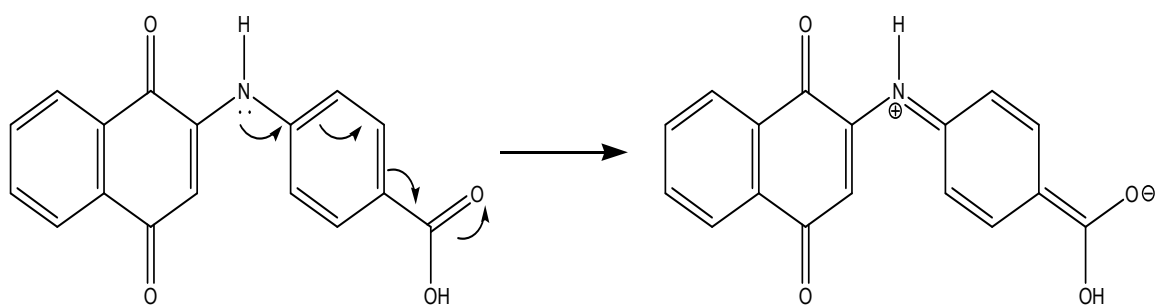


Figura 31. Transferencia de carga en presencia de un grupo donador

Como se puede apreciar se forma un complejo de transferencia de carga intramolecular que permanece altamente estabilizado en disolventes polares.

No obstante, con la presencia de grupos atractores como el grupo carboxi, el patrón de polarización cambia. En este caso el par libre de electrones del grupo amino prefiere entrar en resonancia con el grupo fenilo que con el anillo de naftoquinona. Así, se forma un complejo de transferencia de carga altamente polar, el cual también puede ser estabilizado por disolventes polares y presenta un mayor momento dipolar que el ejemplo anterior.



**Figura 32.** Transferencia de carga en presencia de un grupo aceptor

# Parte Experimental 4

## 4.1 Condiciones Generales.

Todos disolventes se compraron a compañía Aldrich y fueron utilizados como se recibieron. Las nueve naftoquinonas aminofenil sustituidas empleadas en este estudio, fueron sintetizadas por el grupo de investigación de la Dra. Martha Aguilar de la Facultad de Química de la UNAM. A estos compuestos, se les hicieron estudios mediante espectroscopia UV-vis. Para registrar los espectros de absorción a temperatura ambiente de los compuestos se utilizó un espectrofotómetro UNICAM UV-300 con celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

## 4.2 Modelado Molecular

El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 para Windows, usando el método semi-empírico AM1. Se empleó el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.01 y un máximo de 5000 iteraciones.

## 4.3 Estudios de Propiedades Ópticas por Espectroscopia Uv-vis.

Se realizaron pruebas de solubilidad de los compuestos en metanol, cloroformo y THF para determinar el sistema a utilizar para cada especie. Para el caso de las naftoquinonas se encontró que algunas son solubles en metanol, THF y cloroformo e insolubles en agua.

Con las soluciones anteriores, se registraron espectros UV-vis en cloroformo, THF y metanol. Se prepararon soluciones con una concentración  $5 \times 10^{-4}$  M para cada una de las naftoquinonas estudiadas.

# Conclusiones 5

- 1) Se estudiaron las propiedades ópticas de una serie de naftoquinonas fenilamino sustituidas en cloroformo, THF y metanol. Las propiedades observadas son absorción, agregación y formación de complejos de transferencia de carga. En la mayoría de los casos se detectó la formación agregados.
- 2) Mientras mayor es el momento dipolar de la molécula, mayor es su carácter de transferencia de carga y más susceptible se vuelve a los cambios de polaridad del disolvente.
- 3) Los compuestos que presentan un mayor momento dipolar son aquellos que tienen un grupo atractor de electrones en el grupo fenilo y éstos presentan un alto carácter de transferencia de carga.
- 4) El compuesto que presentó mayor carácter de transferencia de carga de la serie fue el m-QN-NO<sub>2</sub>.
- 5) Las quinona m-QN-NO<sub>2</sub> presenta un máximo de absorción más desplazado hacia el azul en CHCl<sub>3</sub> que el resto de los componentes de la serie debido a su alta polarización y carácter de transferencia de carga.

## Referencias bibliográficas 6

- 1) J. McMurry, *Química Orgánica*, Quinta edición, Ed. Internacional Thomson Editores, México 2001.
  
- 2) M. Aguilar–Martínez, G. Cuevas, M. Jiménez – Estrada, I. González, B. Lotina – Henssen and N. Macías – Ruvalcaba. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3684-3694.
  
- 3) N. Macías-Ruvalcaba, G. Cuevas, I. González and M. Aguilar-Martínez\*. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3673-3681
  
- 4) R.A. Morton, *Biochemistry of Quinones*. Academic Press, New York, 1965.
  
- 5) *Merck Index*, Twelfth Edition Merck Research Lab. A Division of Merck & Co. New Jersey, 1996.
  
- 6) J. March, M.B. Smith, March's *Advanced Organic Chemistry*, Fifth edition, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York 2001.
  
- 7) D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Ed. Reverté, 5ta. Edición, España 2001, 499-509.
  
- 8) M. Kasha, *Radiation Research*, **1963**, *20-22*, 55

9) Manual Hyperchem, Hypercube, Inc., USA, 1999.

10) J.P. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999.

11) R. Foster. *Organic charge transfer complexes*. Edited by Academic Press, London. 1969.