UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA





ESTUDIO DE AGREGACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES EN AMINOFENIL-

NAFTOQUINONAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO ARTURO TREJO DE HITA

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.

Agradecimientos

- Agradezco al Dr. Ernesto Rivera García del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales por la asesoría, apoyo, atenciones y tiempo dedicado durante la realización de este trabajo.
- Agradezco al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales por la supervisión técnica, tiempo, apoyo y atenciones prestadas durante la etapa experimental de este trabajo.
- Agradezco a la Dra. Martha Aguilar Martínez por la síntesis de las naftoquinonas estudiadas en el presente trabajo.
- Agradezco al proyecto PAPIIT IN-101207, responsable Dr. Ernesto Rivera García, por el soporte económico en la realización de este proyecto.
- Agradezco al programa de becas PROBETEL del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo económico durante la realización de este trabajo.

Dedicatorias

A ustedes mis padres, Ma. Clareth y Francisco Javier, porque en ustedes he encontrado siempre la alegría, cariño y soporte que he necesitado a lo largo de mi vida. Me enseñaron a poner empeño en lo que hago y a ser perseverante, les agradezco todo lo que me han dado y sepan que los quiero mucho.

A ustedes mis hermanos, Karla Clareth y Alexis Omar, por apoyarme, escucharme, aconsejarme y acompañarme durante todo el transcurso de mi vida, los quiero mucho y deseo lo mejor para ambos tanto en su vida personal como profesional.

A ustedes mis abuelos, tíos, primos y sobrinos por hacer de los momentos a su lado, tiempos gratos y dichosos, por su apoyo y valiosos consejos. Los llevare siempre en mi memoria.

A ustedes mis amigos, que por temor a olvidar algún nombre resistiré la tentación de mencionar a cada uno, pero recordaré todas las experiencias que vivimos dentro y fuera de la escuela. Llegar a ser profesionistas, algo que parecía muy lejano, pero que cada uno de nosotros lo esta logrando. Les deseo una vida muy feliz y prospera.

A ustedes mis profesores y compañeros de carrera, a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química, a la Ingeniería Química, por mi formación y preparación profesional.

3

Índice

Capitulo I.	Introducción y Objetivos	1
Capitulo II.	Antecedentes	3
2.1	Las Quinonas	3
2.2	Propiedades Óxido – Reductivas	3
2.3	Aplicaciones	5
2.4	Naftoquinonas	5
	2.4.1 La Naftoquinona	6
	2.4.2 Síntesis de Naftoquinonas Aminofenil Sustituidas	7
2.5	Espectroscopía de Absorción	8
	2.5.1 Tipos De Transiciones	9
	2.5.2 Ley De Beer-Lambert	13
2.6	Complejos De Transferencia De Carga	14
2.7	Agregación	16
	2.7.1 Tipos De Agregados	16
Capitulo III.	. Resultados y discusión	19
3.1	Modelado Molecular de las naftoquinonas fenilamina	
Sustit	tuidas	19
	3.1.1 Modelado molecular de	
	2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	20
	3.1.2 Propiedades ópticas de	
	2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	21
	3.1.3 Modelado molecular de	
	2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	22

3.1.4	Propiedades ópticas de	
	2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	22
3.1.5	Modelado molecular de	
	2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	23
3.1.6	Propiedades ópticas de	
	2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	24
3.1.7	Modelado molecular de	
	2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	25
3.1.8	Propiedades ópticas de	
	2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	26
3.1.9	Modelado molecular de	
	2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	27
3.1.10	Propiedades ópticas de	
	2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	27
3.1.11	Modelado molecular de	
	2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	28
3.1.12	Propiedades ópticas de	
	2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	29
3.1.13	Modelado molecular de	
	2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	30
3.1.14	Propiedades ópticas de	
	2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	31
3.1.15	Modelado molecular de	
	2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	32

	3.1.16 Propiedades ópticas de	
	2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	33
	3.1.17 Modelado molecular de	
	2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	34
	3.1.18 Propiedades ópticas de	
	2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona.	35
3.2	Discusión Comparativa	36
Capitulo IV.	Parte Experimental	41
4.1	Condiciones Generales	41
4.2	Estudios de propiedades ópticas por espectroscopia	
	UV – Visible	42
Capitulo V.	Conclusiones	43
Capitulo VI.	Referencias Bibliográficas	44

Introducción y Objetivos

Las quinonas son moléculas orgánicas que están presentes en distintas variedades biológicas, muchas de ellas son utilizadas en la industria farmacéutica para el combate de ciertas enfermedades como la tuberculosis, malaria e infecciones ocasionadas por bacterias. También, se utilizan como herbicidas, fungicidas, en tratamiento de aguas, agricultura y para combatir las larvas de insectos. Por otro lado, las quinonas son compuestos fácilmente reducibles capaces de aceptar cuatro electrones para reducirse a las hidroquinonas correspondientes, por lo que se les emplea en distintos procesos redox.

En el presente trabajo de tesis se aborda el estudio de las propiedades ópticas realizado a una serie de nueve naftoquinonas aminofenil sustituidas, ya que algunas de estas, 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.

El estudio se realizó mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV –Visible, empleando soluciones preparadas con cada uno de los compuestos de la serie de quinonas anteriormente mencionada. Se realizó un estudio en función de la polaridad del disolvente. En presencia de disolventes polares se favorece el fenómeno de transferencia de carga en la molécula.

7

Los resultados se complementaron con la realización de cálculos teóricos, empleando los métodos semi-empíricos (AM1 y PM3) para el modelado molecular y optimización de la molécula. De estos cálculos se obtuvo el momento dipolar de la molécula, el cual refleja la facilidad con la que ésta podría presentar el fenómeno de transferencia de carga y formación de 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-Visible.
- Se utilizarán disolventes con diferentes polaridades para observar su influencia en la formación de agregados moleculares y de complejos de transferencia de carga.

Antecedentes

2.1 Las Quinonas

Una quinona se obtiene mediante la reacción de un fenol con algún agente oxidante enérgico, lo cual produce una 2,5 – ciclohexadieno – 1,4 – diona o quinona. Antiguamente se empleaba como agente oxidante Na₂Cr₂O₇, pero en la actualidad se utiliza la sal de Fremy (nitrosodisulfonato de potasio, (KSO₃)₂NO). La reacción se efectúa mediante un mecanismo vía radicales libres obteniendo buenos rendimientos (Figura 1).¹



Figura 1. Obtención de la quinona a partir de fenol

2.2 Propiedades Óxido – Reductivas

Las quinonas presentan propiedades de oxidación-reducción que las hacen compuestos muy interesantes desde el punto de vista biológico. Se reducen con facilidad a hidroquinonas en presencia de reactivos tales como NaBH₄ y SnCl₂ / HCl (Figura 2).¹ Dicha reducción es reversible, por lo que las quinonas también se pueden obtener mediante una oxidación de las hidroquinonas.



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

Las quinonas pueden formar sus radicales-anión correspondientes (Qn⁻) y el dianión (Qn⁻²) de la hidroquinona, aceptando uno o dos electrones, respectivamente. Estas especies controlan la actividad biológica de moléculas celulares tales como el oxígeno, ADN, proteínas, etc. El comportamiento de las quinonas esta dado de acuerdo al número de electrones que hayan ganado, pero también depende en gran medida de que éstos se ubiquen en el lugar correcto.²

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.³

2.3 Aplicaciones

Debido a que las quinonas se presentan en distintas variedades biológicas y son moléculas orgánicas, muchas de ellas son utilizadas para el combate de ciertas enfermedades como la tuberculosis, malaria e infecciones ocasionadas por bacterias en la industria farmacéutica. Son utilizadas también como herbicidas, fungicidas y para combatir las larvas de insectos en tratamiento de aguas y agricultura.⁴

2.4 Naftoquinonas

Las naftoquinonas son frecuentemente utilizadas en el campo farmacéutico, ya que poseen propiedades anticancerígenos y antibacterianas, en contra de la malaria y fungicidas. Un gran número de quinonas, del grupo 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 los nuevos herbicidas.⁴

En cuanto al tratamiento del cáncer, las quinonas forman la segunda clase de citotoxinas utilizadas como fármacos anticáncer, siendo aceptadas en Estados Unidos para su uso clínico. 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 citoxicidad, cardiotoxicidad y la ruptura bioreductiva de antraciclinas antitumorales.^{3,4}

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

2.4.1 La Naftoquinona

La naftoquinona es un compuesto orgánico con formula 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 α - naftoquinona. La estructura de este compuesto se muestra en la Figura 3.⁵



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 formando parte estructural de distintos pigmentos y de algunas vitaminas del tipo K.⁵

Su apariencia es de agujas triclínicas amarillas cuando se cristaliza a partir de alcohol o de éter; su olor es parecido a la benzoquinona. Comienza a sublimar por debajo de los 100 °C. Es volátil en presencia de vapor de agua. Es poco soluble en agua fría, en éter y muy soluble en alcohol a alta temperatura; en benceno, cloroformo, acido acético y bisulfuro de carbono; es soluble en soluciones alcalinas produciendo una solución de color café rojizo.⁵

2.4.2 Síntesis De Naftoquinonas Aminofenil Sustituidas

Las naftoquinonas aminofenil sustituidas utilizadas en el presente estudio fueron sintetizadas en el grupo de investigación de la Dra. Martha Aguilar, de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 4):^{2,3}



Figura 4. Síntesis de las naftoquinonas aminofenil sustituidas

La reacción consiste de dos etapas, una adición nucleofílica de la anilina a la naftoquinona vía una reacción de Michael, seguida de una eliminación oxidativa con eliminación de H⁺.

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 = hv, donde v es la frecuencia de la luz (c/ λ) 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.⁶

La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región visible del espectro electromagnético, y en el ultravioleta lejano. Los puntos 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 presenta un color amarillo.⁶

Un pico 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 área. Un grupo que absorbe se conoce como cromóforo.⁶

2.5.1 Tipos de Transiciones ⁶

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. Si uno de éstos 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 de triplete. En la mayoría de los casos, un estado de triplete posee menor energía que su correspondiente estado de 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 singuletesingulete y triplete-triplete están permitidas, de acuerdo al diagrama de Jablonski (Figura 5). Todas estas transiciones están acompañadas de excitaciones rotacionales y vibracionales.



Figura 5. Diagrama de Jablonski: IC = Conversión interna (no-radiativa); ISC = Conversión intersistema (no-radiativa); vc = Cascada vibracional; hv_f = Fluorescencia; hv_p = Fosforescencia.

2.5.2 Tipos de excitación ⁶

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 π .
- 2. $n \rightarrow \sigma^*$ Alcoholes, aminas, etc.
- 3. $\pi \rightarrow \pi^*$ Alquenos, aldehídos, esteres, etc.
- 4. $n \rightarrow \pi^*$ Aldehídos, cetonas, esteres, 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 (π , π^*), o bien nombrando al estado basal S₀ y a los estados excitados S₁, S₂, S₃, T₁, T₂, T₃, etc., donde S significa singulete y T triplete, cuyas energías están dadas por el diagrama de Jablonski.

Cuando una molécula se promueve fotoquímicamente a un estado excitado, no permanece así por mucho tiempo. La mayoría de las promociones son del estado S_0 a S_1 . Las promociones de S_0 al estado triplete están prohibidas y las promociones a S_2 y singuletes más altos decaen rápidamente a S_1 .

La energía que se pierde cuando una molécula S_2 o S_3 regresa a S_1 , se manifiesta en un incremento de colisiones entre las moléculas.

Cuando una molécula excitada con luz en el estado S_1 regresa al nivel vibracional más bajo del estado S_0 tiene lugar un desprendimiento de energía en forma de luz. Este proceso ocurre en 10^{-9} s y recibe el nombre de fluorescencia o fotoluminiscencia, lo cual se explica mediante la siguiente secuencia.

$$\begin{split} S_0 + h\nu &\rightarrow S_1{}^* \qquad (\text{excitación}) \\ S_1{}^* &\rightarrow S_1 + \text{calor} \\ S_1 &\rightarrow S_0 + h\nu \qquad (\text{fluorescencia}) \end{split}$$

*Vibracionalmente excitado

De manera análoga, cuando una molécula en el estado T_1 regresa al estado S_0 desprendiendo calor o luz, el fenómeno recibe el nombre de fosforescencia y se lleva a cabo como sigue:

 $T_1^* \rightarrow T_1 + calor$ $T_1 \rightarrow S_0 + hv$

2.5.2 Ley de Beer-Lambert ⁷

En óptica, la ley de Beer-Lambert, también conocida como ley de Beer o ley de Beer-Lambert-Bouguer, relaciona empíricamente la absorción de luz con las propiedades del material a través del cual pasa. Esto se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

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
- ε es el coeficiente de extinción o la absortividad molar de la sustancia



En resumen, la ley explica que hay una relación lineal entre la absorción de luz a través de una sustancia y la concentración de la misma, así como también entre la absorción y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos la longitud *I* y la concentración *c*, la ε de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz absorbida.

Las unidades de *c* y ε dependen de las unidades en que se exprese la concentración de la sustancia absorbente. Las unidades de ε comúnmente son M^{-1} cm⁻¹. El valor del coeficiente de extinción ε varía según los materiales absorbentes. 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.

2.6 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-Visible). 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.

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 tetracianoquinodimetano (TCNQ) fue reportado. Del mismo modo, sintetizaron al 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 conductancia 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 *agujeros* pueden transferir en las columnas de TCNQ y de TTF, respectivamente.



Complejo de Transferencia de Carga

Figura 6. Formación del primer complejo de transferencia de carga reportado por K. Inokuchi

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 (TMTSF)₂PF₆ 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 corrientes críticas en estos complejos son muy pequeñas (Figura 7).



Figura 7. Sales conductoras orgánicas capaces de formar complejos de transferencia de carga

2.7 Agregación⁸

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.

2.7.1 Tipos de agregados ⁸

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 8):





Agregado H o Paralelo

Agregado J o Cabeza-cola Agregado Oblicuo

Figura 8. 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 9).



Figura 9. 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, 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. 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".

Resultados y Discusión

3.1 Modelado molecular de las naftoquinonas aminofenil sustituidas

En el presente trabajo de tesis se estudian las propiedades ópticas de una serie de aminofenil naftoquinonas con diferentes sustituyentes donadores (C_2H_5, C_4H_9, Br) y atractores $(NO_2, CF_3, CN, COOH, CI)$ en las posiciones *meta* y *para* del grupo fenilo. Las estructuras de los compuestos estudiados se muestran en la Figura 10: ⁹



Orientación para

Orientación meta

Acotación	Acotación Nombre sistemático	
p-QN-Br	2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona	para
p-QN-C₄H ₉	2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	para
m-QN-COOH	2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	meta
p-QN-C₂H₅	2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	para
p-QN-CN	2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona	para
p-QN-Cl	2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	para
p-QN-NO ₂	2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	para
m-QN-F	2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	meta
p-QN-CF₃	2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	para

Figura 10. Estructuras de las naftoquinonas estudiadas

Se optimizó la geometría de las distintas moléculas mediante modelado molecular utilizando los métodos semi-empíricos AM1 y PM3, empleando el programa Hyperchem 6.0 for Windows. ⁹ Los resultados obtenidos se describen para cada uno de estos compuestos.

3.1.1 Modelado molecular de 2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona (p-QN-Br, Figura 11) presenta una estructura prácticamente plana debido a la formación de un puente de hidrogeno 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 0.81^o entre el carbono 2 (C2) de la naftoquinona y el carbono 2' (C2') del grupo fenilo (ver esquema 1)



Figura 11. Geometría optimizada y estructura de 2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona



Esquema 1

3.1.2 Propiedades ópticas de 2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona

Como se puede apreciar en el espectro de absorción de 2-(4-bromoaminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃, presenta una banda π - π^* con un hombro a λ = 332 nm, seguida de una segunda banda n- π^* a λ_{max} = 468 nm (Figura 12). Esta última banda aparece a la misma longitud de onda en metanol. Al parecer, se detecta la presencia de agregados en este compuesto, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda π - π^* . Dado que esta molécula presenta prácticamente el mismo valor de λ_{max} en metanol y cloroformo, se puede deducir que su carácter de transferencia de carga no es muy elevado. Se puede considerar que el carácter de transferencia de carga es considerable si el cambio en λ_{max} es mayor de 5 nm. ¹¹



Figura 12. Espectro de absorción de 2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃.

3.1.3 Modelado molecular de 2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (p-QN-C₄H₉, Figura 13) al igual que p-QN-Br presenta una estructura cuasi-plana también debida a la formación de un puente de hidrogeno intramolecular. En este caso, el ángulo diedro entre C2 del anillo de naftoquinona y C2' del fenilo es mayor y adopta un valor de 6.0^o Como se puede apreciar, la cadena de n-butilo se encuentra extendida hacia el lado opuesto del anillo de naftoquinona de manera lineal para evitar interacciones estéricas.



Figura 13. Geometría optimizada y estructura para 2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.4 Propiedades ópticas de 2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro UV-vis de 2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃, muestra una banda π - π * con un hombro a λ = 334 nm, seguida de otra banda n- π * a λ max = 478 nm (Figura 14). Esta banda aparece a la misma longitud de onda en THF y metanol. Como se puede ver, se detecta la presencia de agregados en este compuesto, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda π - π *. Dado que esta molécula presenta prácticamente el mismo valor de λ_{max} en ambos disolventes, se deduce que su carácter de transferencia de carga es muy bajo.



Figura 14. Espectro de absorción de 2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃

3.1.5 Modelado molecular de 2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (m-QN-COOH, Figura 15) también presenta una estructura que se alinea a la planaridad con un ángulo diedro entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo de 0,81°. Esta molécula mostró ser más plana que la anterior. Al parecer, en todos estos compuestos la presencia de un puente de hidrogeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino restringen notablemente la movilidad

del anillo fenilo, haciendo que estos compuestos adopten una estructura prácticamente plana en el estado fundamental.



Figura 15. Geometría optimizada y estructura para 2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.6 Propiedades ópticas de 2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de 2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en THF por su parte, presenta una banda π - π *, seguida de una segunda banda n- π * a λ_{max} = 454 nm. Esta banda aparece a λ_{max} = 462 nm en metanol (Figura 16). En este caso no se detecta la presencia de agregados para este compuesto, ya que no se observa la aparición de ningún hombro desplazado hacia el rojo o el azul. Dado que esta molécula presenta un valor ligeramente distinto de λ_{max} en ambos disolventes ($\Delta \lambda$ = 8 nm), se puede deducir que su carácter de transferencia de carga es moderado.



Figura 16. Espectro de absorción de 2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en metanol

3.1.7 Modelado molecular de 2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (p-QN-C₂H₅, Figura 17) 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 6.7^o. Esta molécula mostró ser casi plana. En este caso también se observa la presencia de un puente de hidrogeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino.



Figura 17. Geometría optimizada y estructura para 2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.8 Propiedades ópticas de 2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de 2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃, muestra una banda π - π^* , con un hombro a λ = 332 nm, seguida de una banda n- π^* a λ_{max} = 478 nm (Figura 18). Esta banda aparece a la misma longitud de onda en metanol. Dado lo anterior, se observa la formación de agregados para este compuesto, ya que hay la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda π - π^* . Como esta molécula presenta un valor de λ_{max} igual en ambos disolventes, su carácter de transferencia de carga es muy bajo.



Figura 18. Espectro de absorción de 2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃

3.1.9 Modelado molecular de 2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona (p-QN-CN, Figura 19) presenta una estructura que se alinea bastante a la planaridad con un ángulo diedro de 4,3° entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo. De manera similar a la m-QN-COOH esta quinona es un poco más plana que p-QN-C₄H₉ y p-QN-C₂H₅ debido al reducido efecto estérico del grupo ciano como sustituyente. La presencia de un puente de hidrogeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino hace que este compuesto adopte una estructura casi plana, restringiendo notablemente la movilidad del grupo fenilo.



Figura 19. Geometría optimizada para 2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.10 Propiedades ópticas de 2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de 2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃, muestra una banda π - π^* , con un hombro a $\lambda = 340$ nm, seguida de una banda n- π^* a $\lambda_{max} = 450$ nm; esta banda aparece a $\lambda_{max} = 456$ nm en metanol (Figura 20). Se detectan agregados bajo estas condiciones para este compuesto, ya que se aprecia un hombro desplazado hacia el rojo en la banda π - π^* . Dado que esta molécula presenta un valor de $\Delta\lambda_{max} = 6$ nm, se puede deducir que su carácter de transferencia de carga es moderado.



Figura 20. Espectro de absorción de 2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona en metanol

3.1.11 Modelado molecular de 2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 21) presenta una estructura prácticamente plana con un ángulo diedro de 0.75º entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo. Esta quinona presenta una planaridad aceptable, debido a que el grupo cloro no confiere efectos estéricos considerables. La presencia de un puente de hidrogeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino nuevamente interviene y restringe la movilidad del grupo fenilo.



Figura 21. Geometría optimizada y estructura para 2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.12 Propiedades ópticas de 2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de 2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃, presenta una banda π - π^* , con un hombre a $\lambda = 332$ nm, seguida de una banda n- π^* a $\lambda_{max} = 466$ nm (Figura 22). Esta banda aparece a la misma longitud de onda en metanol. Al parecer, se detectan agregados para este compuesto, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda π - π^* . Como esta molécula presenta un mismo valor de λ_{max} en ambos disolventes, su carácter de transferencia de carga es muy bajo.



Figura 22. Espectro de absorción de 2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃

3.1.13 Modelado molecular de 2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (Figura 23) presenta una estructura desviada de la planaridad con un ángulo diedro entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo de 15,58°. Esta molécula esta bastante torcida debido a que el grupo nitro ejerce un efecto atractor sobre el par de electrones del grupo amino, evitando que éste entre en resonancia con el anillo de la naftoquinona. En este caso, el puente de hidrogeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino, no pudo garantizar una conformación plana.



Figura 23. Geometría optimizada y estructura para 2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.14 Propiedades ópticas de 2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de 2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona mostró un comportamiento muy diferente al de las otras naftoquinonas. En solución de CHCl₃ se observa una banda π - π^* a $\lambda = 334$ nm seguida de una segunda banda n- π^* a $\lambda_{max} = 446$ nm (Figura 24). Esta banda aparece a $\lambda_{max} =$ 444 nm en THF y en metanol este compuesto resulto ser insoluble. Al parecer se detecta la presencia de agregados en este compuesto, ya que se observa la aparición de un hombro o banda adicional. Aunque no podemos comparar el valor de λ_{max} en CHCl₃ y metanol, debido a problemas de solubilidad en este último disolvente, se puede apreciar que las bandas de absorción π - π^* y n- π^* aparecen la primera desplazada hacia el rojo y la segunda desplazada hacia el azul comparadas con las bandas observadas en el espectro de p-QN-C₂H₅ ($\mu =$ 1.75 D). Esto revela que el grupo nitro confiere a la molécula un alto carácter de transferencia de carga, el cual puede ser corroborado por su alto momento dipolar ($\mu = 6.25$ D).



Figura 24. Espectro de absorción de 2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃

3.1.15 Modelado molecular de 2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

La 2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona (m-QN-F, Figura 25) presenta una estructura que se alinea a la planaridad con un ángulo diedro de 0.78º entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo. La estructura de esta molécula es prácticamente plana. La formación de un puente de hidrogeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino restringe considerablemente la movilidad del grupo fenil y como consecuencia asegura la adopción de una conformación prácticamente plana.



Figura 25. Geometría optimizada y estructura para 2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.16 Propiedades ópticas de 2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de 2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃, presenta una banda π - π^* con un hombro a λ = 337 nm, seguida de una segunda banda n- π^* a λ_{max} = 458 nm. Esta banda aparece casi a la misma longitud de onda en metanol λ_{max} = 460 nm (Figura 26). Se detecta la presencia de agregados en este compuesto, ya que se observa la aparición de un hombro desplazado hacia el rojo en la banda π - π^* . Dado que esta molécula presenta un valor de $\Delta\lambda_{max}$ = 2 nm entre ambos disolventes, se puede deducir que su carácter de transferencia de carga no es significativo, ya que los sustituyentes en posición meta no alteran notablemente el momento dipolar de la molécula.



Figura 26. Espectro de absorción de 2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona en metanol

3.1.17 Modelado molecular de 2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4naftoquinona

La 2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona (p-QN-CF₃, Figura 27) presenta una estructura que se desvía demasiado de la planaridad con un ángulo diedro entre C2 de la naftoquinona y C2' del grupo fenilo de 180°. Al igual que en p-QN-NO₂ el grupo CF₃ ejerce un efecto atractor evitando que el par libre de electrones del grupo amino entre en resonancia con el anillo de naftoquinona. En este caso no hay la presencia de un puente de hidrogeno intramolecular entre el carbonilo de la quinona y el grupo amino no puede asegurar una conformación plana.



Figura 27

Geometría optimizada y estructura para 2-(4-triclorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona

3.1.18 Propiedades ópticas de 2-(4-trifluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona

El espectro de absorción de 2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4naftoquinona (p-QN-CF₃) en CHCl₃, presenta una banda π - π^* , con un hombro a λ = 337 nm, seguida de una banda n- π^* a λ_{max} = 452 nm (Figura 28). Esta banda aparece a la longitud de onda de λ_{max} = 456 nm en metanol. También 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 π - π^* . Por otro lado, dado que esta molécula presenta un valor de $\Delta\lambda_{max}$ = 4 nm entre ambos disolventes, se puede ver que su carácter de transferencia de carga es considerable. Esto se puede corroborar con el momento dipolar de la molécula, el cual posee un valor de μ = 4.76 D.



Figura 28. Espectro de absorción de 2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona en CHCl₃

3.2 Discusión Comparativa

Resumiendo, las propiedades ópticas de las aminofenil naftoquinonas se estudiaron mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-Visible, en solución, utilizando diferentes disolventes. Los grupos fenilo presentan una banda de absorción entre 200 y 270 nm dependiendo de los sustituyentes presentes en él, debida a la transición π - π *. Por ejemplo, para el benceno esta banda aparece a λ = 203.5 nm mientras que para el nitrobenceno aparece a λ = 268.5 nm.

Las quinonas del presente estudio mostraron una banda π - π * en el rango comprendido entre 250 y 350 nm, seguida de una banda n- π * en el intervalo

entre 350 y 550 nm. En este trabajo, se puso más énfasis a esta última banda que aparece a la longitud de onda máxima de absorción (λ_{max}), ya que nos indica si existen agregados o complejos de transferencia de carga en estas moléculas.

Las propiedades fisicoquímicas de las distintas naftoquinonas aminofenil sustituidas (Tabla 1), así como sus momentos dipolares (Tabla 2), se calcularon usando el método semi-empírico AM1. Además se muestran los ángulos diedros presentados por las distintas moléculas en la Tabla 3. Como se puede apreciar, los compuestos que presentan un mayor momento dipolar son aquellos que presentan un grupo atractor de electrones en el grupo fenilo. En orden decreciente de polaridad los compuestos con mayor carácter de transferencia de carga son: p-QN-NO₂ > p-QN-CF₃ > p-QN-CN.

Molécula	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)
p-QN -Br	-72664.23	-3498.573	15.54482	-459115.3	386451.1	2.97531
p-QN –C₄H ₉	-78665.89	-4656.573	-16.71696	-572615.2	493949.3	1.62464
m-QN -COOH	-81153.8	-3906.481	-76.99294	-530601.8	449448	3.36259
$p-QN - C_2H_5$	-71763.6	-4090.333	-0.6644685	-494239	422475.4	1.75435
p-QN – CN	-70963.82	-3728.272	42.99591	-471186.4	400222.6	3.71504
p-QN – Cl	-71815.16	-3510.71	5.658307	-456594.9	384779.7	1.13384
p-QN – NO ₂	-81732.53	-3717.031	2.465376	-532008.6	450276	6.25479
m-QN – F	-74662.74	-6537.427	-31.15916	-461920.4	387257.7	2.53826
p-QN – CF₃	-97737.06	-3867.519	-152.5813	-596146.8	498409.8	4.76247

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos

Tabla 2.	Momentos	dipolares d	de las	naftoquino	nas
----------	----------	-------------	--------	------------	-----

Molécula	Dipolo Total (D)
2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.13384
2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.62464
2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	1.75435
2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	2.53826
2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona	2.97531
2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	3.36259
2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona	3.71504
2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	4.76247
2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	6.25479

Tabla 3. Ángulos Diedros

Molécula	Angulo diedro
2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	0.756
2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	0.782
2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona	0.811
2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	0.812
2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona	4.341
2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	6.002
2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	6.699
2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	15.57
2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	180

Las longitudes de onda máximas de absorción de los distintos compuestos en CHCl₃, THF y metanol se resumen en la Tabla 4. Como se puede apreciar, las quinonas p-QN-CF₃, p-QN-CN, m-QN-COOH y p-QN-Br son las que presentan máximos de absorción más desplazados hacia el azul 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 espectroscopia UV-Visible. Por otro lado, aunque no se pudo reportar un $\Delta\lambda$ para p-QN-NO₂ debido a problemas de solubilidad, el valor de

su momento dipolar μ = 6.25 D demuestra que esta molécula es altamente polar y presenta carácter de transferencia de carga.

Ochurata	Cloroformo	THF	Metanol		
Solvente:	(CHCl ₃)		(CH ₃ OH)		
	λ (nm)		$\Delta\lambda(nm)^*$		
2-(4-bromo-aminofenil)-1,4-naftoquinona	468		464	4	
2-(4-butil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	478	470	478	0	
2-(3-carboxil-aminofenil)-1,4-naftoquinona		454	462	8	
2-(4-etil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	478	468	478	0	
2-(4-ciano-aminofenil)-1,4-naftoquinona	450	448	456	6	
2-(4-cloro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	466	456	466	0	
2-(4-nitro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	446	444			
2-(3-fluoro-aminofenil)-1,4-naftoquinona	458	452	460	2	
2-(4-trifluorometil-aminofenil)-1,4-naftoquinona	452	446	456	4	
* Diferencia de λ entre los espectros de absorción del disolvente con menor polaridad y metanol.					

Tabla 4. Longitudes de onda máximas de absorción de los compuestos y $\Delta\lambda$.

La transferencia de carga en este tipo de moléculas depende de la naturaleza del sustituyente. Por ejemplo, con un grupo donador medio (p.e. etilo) o fuerte (Figura 29), 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 29. Transferencia de carga en presencia de un grupo donador

Como se puede apreciar se forma un complejo de transferencia de carga intramolecular el cual esta altamente estabilizado en disolventes polares.

No obstante con la presencia de grupos atractores como el grupo nitro, 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 precedente.



Figura 30. Transferencia de carga en presencia de un grupo aceptor

Parte Experimental

4.1 Condiciones generales

Todos los disolventes usados en este trabajo se compraron a la compañía Aldrich y fueron utilizados tal como se recibieron. Las nueve naftoquinonas aminofenil sustituidas empleadas en este estudio se sintetizaron en el grupo de investigación de la Dra. Martha Aguilar de la Facultad de Química UNAM. Estos compuestos, en solución, se estudiaron mediante espectroscopia UV-Visible. Para registrar los espectros de absorción a temperatura ambiente se utilizó un espectrofotómetro UNICAM UV-300 con celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

El modelado molecular y la optimizacion de la geometría molecular se llevaron a cabo usando el programa HyperChem[™] 6.03 for Windows, utilizando 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.

4.2 Estudios de propiedades ópticas por espectroscopia UV - Visible

Se realizaron pruebas de solubilidad de los compuestos en metanol, cloroformo y THF, para encontrar el sistema a utilizar para cada especie. Para el caso de las naftoquinonas se encontró que son solubles en metanol, THF y cloroformo e insolubles en agua. Se prepararon disoluciones con una concentración 5×10^{-4} M de cada una de las naftoquinonas estudiadas.

Conclusiones

1) Se estudiaron las propiedades ópticas tales como absorción, agregación y formación de complejos de transferencia de carga, de una serie de naftoquinonas fenilamino sustituidas en cloroformo, THF y metanol. En la mayoría de los casos se detectó la formación agregados, por la presencia de hombros en las bandas de absorción.

2) 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. En orden decreciente de polaridad de la molécula, los compuestos con mayor carácter de transferencia de carga son: p-QN-NO₂ > p-QN-CF₃ > p-QN-CN.

4) Las naftoquinonas m-QN-COOH, p-QN-Br, p-QN-CF₃ y p-QN-CN presentan valores de $\Delta\lambda$ más altos que el resto de los componentes de la serie debido a su alta polarización y carácter de transferencia de carga.

Capítulo VI

Referencias Bibliográficas

1) J. McMurry, Química Orgánica, Quinta edición, Ed. Internacional Thomson Editores, México 2001.

M. Aguilar--Martínez, G. Cuevas, M. Jiménez – Estrada, I. González, B. Lotina – Hennsen and N. Macías – Ruvalcaba. *J. Org. Chem.* 1999, *64*, 3684-3694.

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, 55

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

10) J.P. Lakowickz. *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.