



UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“Estudio del comportamiento fotocromico de sondas catiónicas derivadas de azobenceno.”

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de

Magíster en Ciencias Químicas

ÍTALO ANDRE ORELLANA MALDONADO

Director de Tesis:

Dr. Renato Contreras

Codirector de Tesis:

Dr. Cristian Tirapegui Calquín

Octubre, 2018
Santiago-Chile



INFORME DE APROBACION TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato.

Ítalo Andre Orellana Maldonado

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día

Dr. Renato Contreras _____
Director de Tesis:

Dr. Cristian Tirapegui Calquín _____
Codirector de Tesis

Comisión de Evaluación de la Tesis

MSc. Victor Vargas _____

Dr. Paul Jara _____

Dr. Mauricio Isaac _____

“The scientists of today think deeply instead of clearly. One must be sane to think clearly, but one can think deeply and be quite insane.”

Nicola Tesla

RESÚMEN BIOGRÁFICO



Ítalo Andre Orellana Maldonado: Nació en Arica, Chile. Se mudó a Santiago el año 2011 para realizar sus estudios universitarios de pregrado y postgrado. Obtuvo su grado de Licenciado en Ciencias con mención en Química el año 2016 otorgado por la Universidad de Chile (Santiago-Chile). Trabajó en el proyecto de investigación “Síntesis y estudio espectroscópico de azo compuestos derivados de tetrahidrobenzo[*b*]tiofeno” (Postdoctorado Fondecyt 3130557) y desde el año 2014 ha estado vinculado parcialmente en el desarrollo de ayudantías para la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi padre, mi madre y mi hermana por todo el apoyo incondicional que siempre me han dado para continuar con mis estudios y vida en Santiago.

También quisiera agradecer a mis tutores, Dr. Cristian Tirapegui por enseñarme el valor del esfuerzo en la investigación y todas esas charlas respecto al camino del científico y al Dr. Renato Contreras por permitirme trabajar bajo su tutela en este proyecto.

A los miembros de mi comisión, Dr. Mauricio Isaacs, M.Sc. Victor Vargas y Dr. Paul Jara por darme una crítica constructiva sobre el desarrollo de mi tesis.

Quiero agradecer también al Dr. Bruce Cassels, Dr. Marcelo Vilches y el equipo del laboratorio de Química Biodinámica Molecular de la Universidad de Chile por los consejos y charlas cuando necesité orientación en la síntesis de mis compuestos.

He de destacar también la ayuda que recibí por parte del equipo del Laboratorio de Cinética y Fotoquímica del Departamento de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile.

Finalmente, agradecer a los amigos, amigas y lindas personas que aparecieron en el transcurso de mi carrera, ellos siempre estuvieron ahí con una palabra de apoyo en momentos complicados.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	2
2.1 Sondas fotocromicas.....	2
2.2 Azo compuestos	3
2.3 Líquidos iónicos	5
3 HIPÓTESIS	7
4 OBJETIVOS GENERALES	8
4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	10
5.1 Fotoisomerización de azo compuestos monitoreada por espectroscopía Uv-visible..	10
5.1.1 Fotoisomerización de azo compuestos <i>trans a cis</i> (ultravioleta) y <i>cis a trans</i> (visible)	11
5.1.2 Isomerización térmica de azo compuestos 2b y 3b₁ a distintas temperaturas ...	11
5.1.3 Fotoisomerización de 3b₁ y 3b₂ con variación de concentración a temperatura constante.....	12
5.1.4 Fotoisomerización de 3b₁ en líquido iónico formiato de 2-hidroxietanolamonio	12
5.2 Fotoisomerización de azo compuestos monitoreado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear	12
5.3 Síntesis de compuestos	13
5.3.1 Síntesis general de azo compuestos 1a y 1b:	13

5.3.2	Síntesis general de azo compuestos alquilados 2a y 2b	14
5.3.3	Síntesis general de sondas 3a ₁ , 3a ₂ , 3b ₁ y 3b ₂	15
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
6.1	Resultados y rendimientos.....	17
6.3	Caracterización de AZO-LI por cromatografía líquida de ultra alta presión acoplada espectrometría de masas (3b ₁ y 3b ₂).....	22
6.4	Estudio de fotoisomerización <i>trans a cis</i> y <i>cis a trans</i> monitoreado por espectroscopía Uv-visible.....	28
6.4.1	Fotoisomerización <i>trans a cis</i> y <i>cis a trans</i> de 1a, 2a, 3a ₁ y 3a ₂	28
6.4.2	Fotoisomerización <i>trans a cis</i> y <i>cis a trans</i> de 2b, 3b ₁ y 3b ₂	33
6.5	Análisis de fatiga de material en solventes orgánicos para sondas sintetizadas	39
6.6	Efecto de la temperatura en la isomerización térmica <i>cis a trans</i> de 2b y 3b ₁	43
6.6.1	Isomerización térmica <i>cis a trans</i> de 2b en DMSO.....	44
6.6.2	Isomerización térmica <i>cis a trans</i> de 2b en formiato de propilamonio.....	46
6.6.3	Isomerización térmica <i>cis a trans</i> de 3b ₁ en DMSO.....	48
6.6.4	Isomerización térmica <i>cis a trans</i> de 3b ₁ en formiato de propilamonio.....	50
6.7	Efecto de la concentración en la fotoisomerización <i>cis-trans</i> de 3b ₁ y 3b ₂ a temperatura constante	53
6.7.1	Fotoisomerización <i>cis a trans</i> y <i>trans a cis</i> de 3b ₁ con concentración variable... 53	
6.7.2	Fotoisomerización <i>cis a trans</i> y <i>trans a cis</i> de 3b ₂ con concentración variable... 56	
6.8	Estudio de fotoisomerización de 3b ₁ en Formiato de 2-hidroxietanaminio	59

6.9	Estudio de fotoisomerización <i>cis-trans</i> monitoreado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones.....	61
6.9.1	Fotoisomerización <i>trans a cis</i> de 3b ₁ en DMSO-d ₆ irradiada con luz LED 365 nm	61
6.9.2	Fotoisomerización <i>trans a cis</i> de 3b ₂ en DMSO-d ₆ irradiada con luz LED 365 nm	64
6.9.3	Estudio de fotoisomerización <i>trans a cis</i> a temperatura variable de 3b ₁	67
7.	CONCLUSIONES.....	72
8.	REFERENCIAS	74
9.	ANEXO	76
9.1	Espectros de ¹H-RMN para las moléculas sintetizadas.....	76
9.1.1	(E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (1a).....	76
9.1.2	Ácido (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoico (1b)	77
9.1.3	(E)-1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno (2a).....	78
9.1.4	Ácido (E)-4-((4-(4-bromobutoxi) fenil)diazenil) bezóico (2b).....	79
9.1.5	Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenoi)butil)-1H-imidazolio (3a ₁)	80
9.1.6	Bromuro de (E)-3-(4-(4-((4-carboxifenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-metil-1H-3-imidazolio (3b ₁).....	81
9.1.7	Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-carboxifenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-piridinio (3b ₂)	82
9.1.9	Bromuro de 1-butilpiridinio	84
9.2	Espectro Uv-visible del led utilizado.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fotocromismo de algunas moléculas bien conocidas.....	2
Figura 2. Espectro de absorción de trans-BMAB y cis-BMAB en hexano.....	4
Figura 3. Mecanismo de reacción propuesto de la fotoisomerización de trans-azobenceno.	5
Figura 4.	7
Figura 5. Montaje del nuevo fotorreactor LED-fibra óptica.	10
Figura 6. Espectros de absorción de 1a en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	28
Figura 7. Espectros de absorción de 2a en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	29
Figura 8. Espectros de absorción de 3a ₁ en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	30
Figura 9. Espectros de absorción de 3a ₂ en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	32
Figura 10. Espectros de absorción de 2b en MeOH (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	33
Figura 11. Espectros de absorción de 2b en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	33
Figura 12. Espectros de absorción de 3b ₁ en MeOH (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	35
Figura 13. Espectros de absorción de 3b ₁ en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	36
Figura 14. Espectros de absorción de 3b ₂ en MeOH (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	37

Figura 15. Espectros de absorción de 3b ₂ en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.	38
Figura 16. Fatiga de material de 1a y 2a en THF a 6,53x10 ⁻⁵ y 1,23x10 ⁻⁴ M respectivamente.	39
Figura 17. Fatiga de material de 2b a 3,03x10 ⁻⁵ M en MeOH y THF y a 3,50x10 ⁻⁵ M en DMSO y formiato de propilamonio.	40
Figura 18. Fatiga de material de 3b ₁ a 6,88x10 ⁻⁵ en MeOH, THF y a 3,50x10 ⁻⁵ en DMSO y formiato de propilamonio.	41
Figura 19. Fatiga de material de 3b ₂ a 6,94x10 ⁻⁵ en MeOH (izquierda) y THF (derecha).	42
Figura 20. Cinética de isomerización térmica de 2b en DMSO.	44
Figura 21. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 2b.	45
Figura 22. Cinética de isomerización térmica de 2b en formiato de propilamonio.	46
Figura 23. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 2b en formiato de propilamonio.	47
Figura 24. Cinética de isomerización térmica de 3b ₁ en DMSO.	48
Figura 25. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 3b ₁ en DMSO.	49
Figura 26. Cinética de isomerización térmica de 3b ₁ en formiato de propilamonio.	50
Figura 27. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 3b ₁ en formiato de propilamonio.	51
Figura 28. Fotoisomerización mediada por luz con variación de concentración de 3b ₁	53
Figura 29. Razón de regeneración del isómero trans 3b ₁ con concentración variable.	55
Figura 30. Fotoisomerización mediada por luz con variación de concentración de 3b ₂	56
Figura 31. Razón de regeneración del isómero trans 3b ₂ con concentración variable.	57
Figura 32. Espectro de absorbancia en el tiempo para 3b ₁ en líquido iónico.	59
Figura 33. Espectros de absorción para distintos tiempos de en la irradiación de la sonda 3b ₁	60

Figura 34. Espectros de 1H-RMN apilados para 3b₁ (negro) t = 0 min; (rojo) t =35 min.	61
Figura 35. Cambio espectral ¹H-RMN en tiempo real de 3b₁.	62
Figura 36. Cambio en la concentración de las especies trans y cis para 3b₁ a 40°C.	63
Figura 37. Espectros de 1H-RMN apilados para 3b₂ (negro) t = 0 min; (rojo) t =42 min.	64
Figura 38. Cambio espectral ¹H-RMN en tiempo real de 3b₂.	65
Figura 39. Cambio de la concentración de las especies trans y cis para 3b₂ a 27°C.	66
Figura 40. Gráfico de primer orden de la isomerización trans a cis de la sonda 3b₁ a distintas temperaturas.....	67
Figura 41. Gráfico de Arrhenius para el proceso de fotoisomerización a distintas temperaturas de la sonda 3b₁.	68
Figura 42. Cambios en la concentración de las especies trans y cis para 3b₁ a distintas temperaturas.....	69
Figura 43. Constantes de equilibrio de fotoisomerización a distintas temperaturas.	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Datos espectroscópicos de los compuestos 1a y 2a para sus respectivos isómeros en THF.	29
Tabla 2. Desplazamiento del máximo de absorción del isómero 3a1 trans en función del tiempo debido a fotodegradación (solvente THF).	31
Tabla 3. Desplazamiento del máximo de absorción del isómero 3a1 trans en función del tiempo debido a fotodegradación (solvente THF).	32
Tabla 4. Datos espectroscópicos del compuesto 2b para sus respectivos isómeros en MeOH y THF.	34
Tabla 5. Datos espectroscópicos del compuesto 3b ₁ para sus respectivos isómeros en MeOH.	35
Tabla 6. Desplazamiento del máximo de absorción del isómero 3b ₁ trans en función del tiempo (Solvente THF).	36
Tabla 7. Datos espectroscópicos del compuesto 3b ₂ para sus respectivos isómeros en MeOH.	37
Tabla 8. Constantes de velocidad para 2b en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición.	45
Tabla 9. Constantes de velocidad para 2b en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición en formiato de propilamonio.	47
Tabla 10. Constantes de velocidad para 3b ₁ en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición en DMSO.	49
Tabla 11. Constantes de velocidad para 3b ₁ en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición en formiato de propilamonio.	51
Tabla 12. Energía de activación del proceso de isomerización térmica para 2b y 3b ₁ en DMSO y formiato de propilamonio.	52
Tabla 13. Absorbancia y razones del isómero trans antes y después de realizar un ciclo de irradiación.	54

Tabla 14. Absorbancia y razones del isómero trans antes y después de realizar un ciclo lumínico de irradiación.	57
Tabla 15. Efecto de la temperatura sobre la fotoisomerización de la sonda 3b₁.	68
Tabla 16. Energía libre de Gibbs para el proceso de fotoisomerización trans a cis de 3b₁ a diferentes temperaturas.	71

1. RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron azo compuestos unidos covalentemente a fragmentos catiónicos derivados de líquidos iónicos y se estudiaron como interruptores moleculares.

Se estudió en detalle el proceso de fotoisomerización *trans* a *cis*, vía fotoquímica y *cis* a *trans* vía fotoquímica y térmica de estas moléculas. Este proceso se llevó a cabo capturando la luz de un diodo emisor de luz a través de una fibra óptica, lo que resultó ser una versátil herramienta para el estudio de fotoisomerización.

De este experimento se pudieron obtener las constantes de velocidad, las constantes de equilibrio, la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía para la reacción de isomerización de *trans* a *cis*. Todos estos datos fueron obtenidos a partir principalmente del análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear de protones por irradiación in situ, lo que constituye una nueva metodología en el estudio de fotoisomerización de azo compuestos.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Sondas fotocromicas

En los años recientes varias moléculas fotosensibles han sido sintetizadas con el fin de obtener sondas que imiten el comportamiento de un interruptor eléctrico, de tal manera que esta sonda genere dos especies bien diferenciadas con un pulso de luz. Estos dispositivos moleculares fueron diseñados en principio para la generación de sistemas almacenadores de información¹, pero hasta hoy el alcance se ha ampliado a aplicaciones en optoelectrónica², neurociencia⁴, nanofotónica⁴ y nanoquímica⁵.

Varias moléculas fotocromicas utilizadas como interruptores moleculares han sido desarrolladas hasta la fecha, cada una con ciertas ventajas y desventajas. Entre ellas se pueden mencionar: los espiropiranos y espirooxazinas^{6,7}, hidrazonas⁸, azobencenos⁵ y diariletenos¹⁰, entre otros.

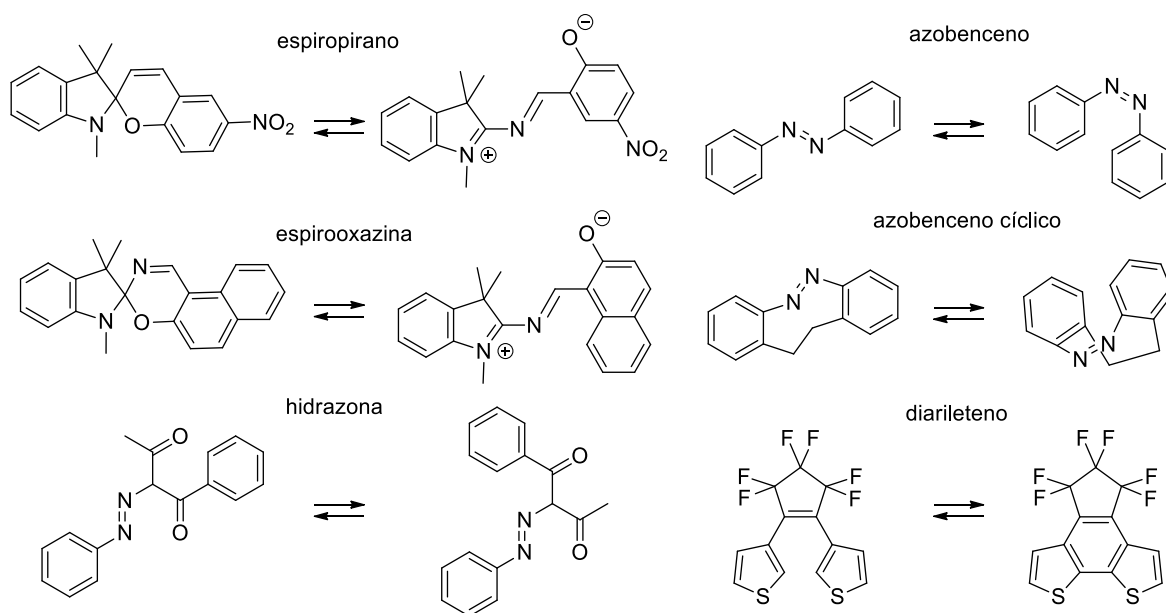


Figura 1. Fotocromismo de algunas moléculas bien conocidas.

De acuerdo con Irie Masahiro^{11a}, un destacado investigador en este campo, las propiedades que deben cumplir las moléculas fotocromicas tipo interruptor son: estabilidad térmica de los dos isómeros, resistencia a la fatiga, alta sensibilidad, respuesta rápida y reactividad en estado sólido.

Lo expuesto por Irie Mashahiro, representaron los criterios para la selección de los sistemas fotosensibles elegidos en esta propuesta.

2.2 Azo compuestos

Los derivados de azobencenos han sido ampliamente investigados como sistemas moleculares dadas sus diversas aplicaciones como almacenamiento de datos de alta densidad, microelectrónica, y óptica no lineal. Los sistemas usados para estas aplicaciones son cristales líquidos, films de polímeros, films Langmuir-Blodgett, etc. En estos sistemas, las propiedades físicas y ópticas tales como los espectros de absorción, momento dipolar, índice de refracción y conformación molecular pueden ser modificados reversiblemente a través de isomerización *trans-cis* de azobencenos.

A diferencia de los estilbenos, los azobencenos tienen pares libres de electrones en los átomos de nitrógeno, y por lo tanto la transición $n-\pi^*$, es observada junto a la transición $\pi-\pi^*$, generalmente solapada.

El espectro de absorción representativo de las formas *trans* y *cis* de un derivado de azobenceno (4-butil-4'-metoxibenceno, BMAB) están ilustradas en la Imagen 2.

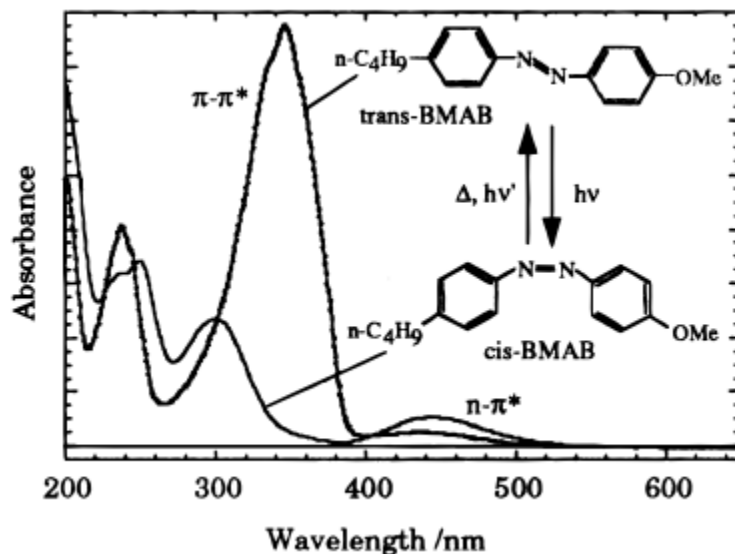


Figura 2. Espectro de absorción de *trans*-BMAB y *cis*-BMAB en hexano.

La transición $n-\pi^*$ de los azobencenos es generalmente de baja energía, la cual se manifiesta a longitudes de onda largas. Esta transición es más intensa en el isómero *cis* que en el isómero *trans* y esta última baja de intensidad al disminuir la temperatura.^{11b}

La transición $n-\pi^*$ del *trans*-azobenceno está centrada en 440 nm y formalmente prohibida por simetría con un coeficiente de extinción molar (ϵ) aproximado de $\sim 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La transición $\pi-\pi^*$ del *trans*-azobenceno está centrada en 320-350 nm con un $\epsilon \sim 2-3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y la transición $\pi-\pi^*$ del isómero *cis* tiene un máximo más pequeño que el isómero *trans* ($\epsilon \sim 7-10 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en 260-300 nm).^{11c}

Se ha propuesto que la isomerización de azobenceno depende de la longitud de onda de excitación como se muestra en la imagen 3. La isomerización *trans-cis* ocurre a través de un mecanismo de inversión bajo la excitación $n-\pi^*$ mientras que el mecanismo de rotación ocurre bajo la excitación $\pi-\pi^*$ similar a la isomerización del estilbena.^{11c}

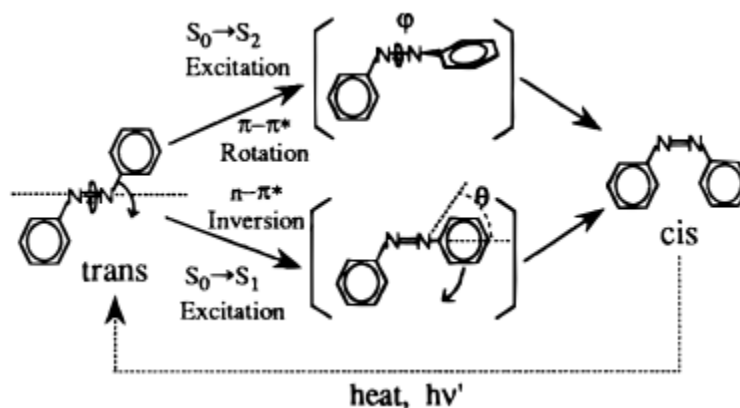


Figura 3. Mecanismo de reacción propuesto de la fotoisomerización de trans-azobenceno.

En el mecanismo de inversión, una geometría lineal en el estado de transición no está involucrada debido a que es más energética que una geometría semilineal como se muestra en la imagen 3.¹² Además, no se ha observado influencia de oxígeno o átomos pesados en la reacción de fotoisomerización,¹³ sugiriendo un solo camino de fotoisomerización.

El rendimiento cuántico de la isomerización de un azobenceno tal como azobencenofanos fueron examinados bajo condiciones de excitación $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$.¹⁴ El rendimiento cuántico que se determinó en la isomerización *cis-trans* fue 0,24 y 0,21 para $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$, respectivamente, el cual es similar al del azobenceno 0,23 para la excitación $n-\pi^*$. Esto sugiere que la isomerización del *trans*-azobenceno bajo la excitación $n-\pi^*$ procede por una vía de mecanismo de inversión debido principalmente a su impedimento estérico.

2.3 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos han atraído una atención considerable en las últimas dos décadas debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas.¹⁵ En la presente tesis, la incorporación de líquidos iónicos con funcionalidad de fotocromismo/fotoisomerización condujo a los llamados líquidos iónicos fotosensibles o líquidos iónicos sensibles fotocromicamente. Recientemente unos pocos de esos

líquidos iónicos¹⁶ o sistemas compuestos han sido desarrollados y exhiben cualidades atractivas tales como el momento magnético fotosensible, conductividad iónica fotosensible y fotocromismo con dependencia estructural.

En base a los antecedentes expuestos, se busca obtener sondas fotocromicas derivadas de azo compuesto y líquido iónico. Y en conjunto con una nueva tecnología de irradiación descrita más adelante se espera estudiar en detalle el proceso de fotoisomerización involucrado en las nuevas sondas catiónicas sintetizadas.

3 HIPÓTESIS

El proceso de fotoisomerización de una sonda fotocromica que presenta comportamiento reversible, particularmente isomerización *cis-trans* de azo compuestos y/o interconversión de diariltenos entre su forma "abierta" y "cerrada", se vería afectada y/o, eventualmente se podría modular, uniendo la sonda fotoactiva covalentemente a moléculas de un líquido iónico o introduciéndola como soluto en una solución de un líquido iónico. De esta forma el efecto neto de ambas modificaciones podría ser cuantificado evaluando el cambio en el rendimiento cuántico de fotoisomerización cuando son comparados los sistemas de la imagen 4.

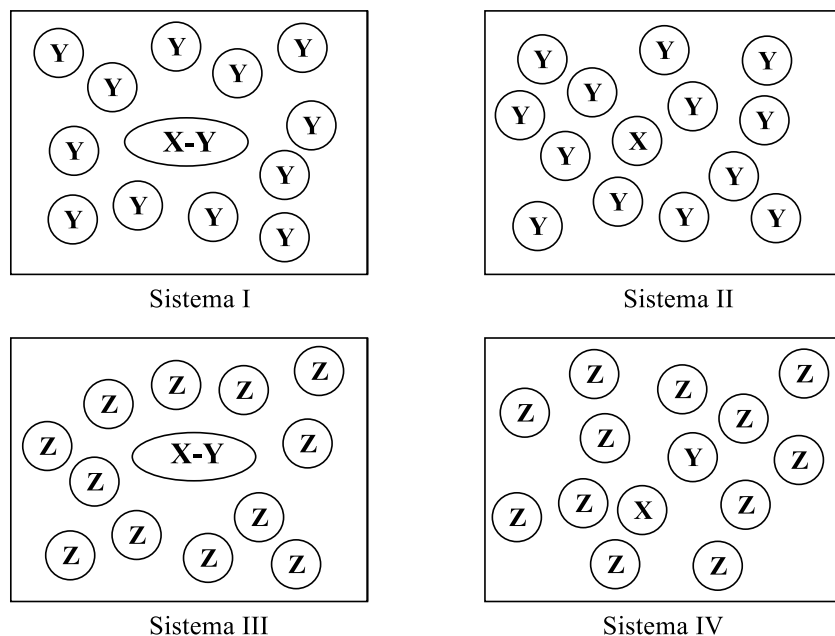


Figura 4.

donde: Y = Líquido iónico/ Fracción iónica

X = Sonda fotocromica

Z = Solvente orgánico no iónico.

X-Y = Sonda fotocromica unida covalentemente a una fracción iónica

4 OBJETIVOS GENERALES

1. Estudiar el proceso de isomerización inducida por luz de sondas fotocromicas en líquidos iónicos y en solventes orgánicos comunes no iónicos.
2. Estudiar el efecto de unión covalente sonda-líquido iónico sobre el proceso de fotoisomerización.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar cuatro sondas fotocromicas derivadas de azobenceno (**AZO**) y dos derivadas de diarileno (**DAE**) y caracterizarlas por espectrometría de masas, de resonancia magnética nuclear, ultravioleta-visible y de fluorescencia, aquellas que fueran fluorescentes.
2. Sintetizar tres líquidos iónicos (**LI**), uno aromático derivado de imidazolio, uno aromático derivado piridinio y uno alifático derivado de alquilamonio, y caracterizarlos por espectrometría de resonancia magnética nuclear, ultravioleta-visible e infrarroja.
3. Determinar los rendimientos cuánticos de fotoisomerización de las sondas fotocromicas (**AZO** y/o **DAE**) en solventes orgánicos comunes y en líquidos iónicos heterocíclicos y alifáticos (**LI**).
4. Sintetizar cuatro nuevas sondas híbridas (**AZO-LI** y/o **DAE-LI**) que unan covalentemente una sonda fotocromica derivada de azobenceno (**AZO**) y/o derivada de

diarileno (**DAE**) a un líquido iónico (**LI**) y caracterizarlos por espectrometría de resonancia magnética nuclear, ultravioleta-visible e infrarroja.

5. Estudiar la densidad, viscosidad, índice de refracción y solubilidad en solventes orgánicos de las nuevas sondas híbridas (**AZO-LI** y/o **DAE-LI**).
6. Determinar los rendimientos cuánticos de fotoisomerización de las nuevas sondas híbridas (**AZO-LI** y/o **DAE-LI**) en solventes orgánicos comunes y en líquidos iónicos heterocíclicos y alifáticos (**LI**).

5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 Fotoisomerización de azo compuestos monitoreada por espectroscopía Uv-visible

Los experimentos de isomerización *cis-trans* de los azo compuestos sintetizados se realizaron *in situ* irradiando cada una de las muestras contenida en una cubeta de cuarzo de 3 mL, la luz se dirigió a través de una fibra óptica hasta el seno de la solución de cada compuesto (Imagen 5).

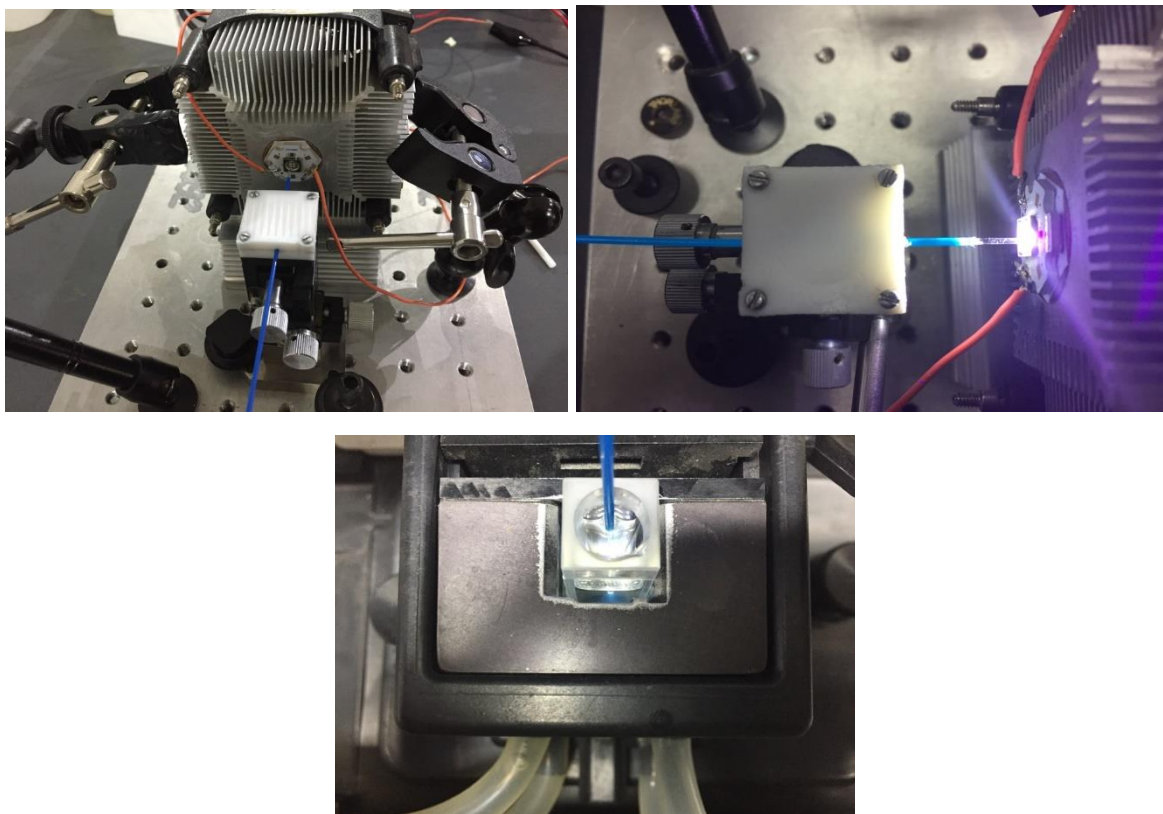


Figura 5. Montaje del nuevo fotorreactor LED-fibra óptica.

5.1.1 Fotoisomerización de azo compuestos *trans a cis* (ultravioleta) y *cis a trans* (visible)

Para seguir la cinética de reacción de fotoisomerización *trans a cis* se registraron espectros de absorción cada tres segundos y con irradiación continua de luz LED de longitud de onda $\lambda=365$ nm (16,1 V y 1,09 A).

La cinética de fotoisomerización *cis a trans* se realizó registrando espectros de absorción cada tres segundos con irradiación continua de luz LED en el rango visible (banda intensa en 250 nm y banda ancha en 348 nm) y 22 mW de potencia (anexo página 85).

5.1.2 Isomerización térmica de azo compuestos 2b y 3b₁ a distintas temperaturas

La primera parte de este experimento consistió en la conversión de cada sonda a su estado fotoestacionario *cis* bajo el efecto de irradiación de luz LED $\lambda=365$ nm (24 W/m^2) por 60 segundos. Una vez alcanzado el estado fotoestacionario, la luz se apaga y el sistema se deja bajo completa oscuridad y se registran espectros de absorción cada 2 segundos. El rango de temperatura para este experimento varió desde 50 a 90°C. El solvente convencional utilizado fue dimetilsulfóxido y el líquido iónico fue formiato de propilamonio. Se intentaron utilizar más líquidos iónicos tales como bromuro y tetrafluoroborato de 3-butil-1-metilimidazolio, Efka IO 6783 (metilsulfato de tri(2-hidroxietil)amonio) pero estos fueron descartados dado que las sondas analizadas no se disolvieron incluso a temperaturas altas.

5.1.3 Fotoisomerización de 3b₁ y 3b₂ con variación de concentración a temperatura constante

Cada sonda se midió por espectroscopía Uv-visible desde una solución diluida hasta una más concentrada. Para esto se tomó el registro de los espectros de absorción cada 0,5 s y se fue intercambiando la luz de irradiación una vez alcanzado cada estado fotoestacionario. Luego de cada medición con luz Uv y visible se aumentó la concentración para la siguiente medición. La luz LED $\lambda=365$ nm (16,1 V y 0,93 A) se utilizó para generar el estado fotoestacionario produciendo en general alta concentración del isómero *cis*, mientras que la luz en rango visible se utilizó para recuperar el estado inicial, es decir alta concentración o presencia exclusiva del isómero *trans*. La temperatura se mantuvo constante a 40°C gracias a un baño termostático.

5.1.4 Fotoisomerización de 3b₁ en líquido iónico formiato de 2-hidroxietanolamonio

La sonda 3b₁ se diluyó a una concentración de 0,053 mM y se comenzó a irradiar con una luz LED $\lambda=365$ nm (17,5 V y 1,61 A), luego de alcanzar el estado fotoestacionario se cambió la luz a una del rango visible y se irradió la muestra hasta recuperar la sonda en su estado inicial. Una vez más se irradió con la misma luz LED de 365 nm hasta completar una hora del experimento.

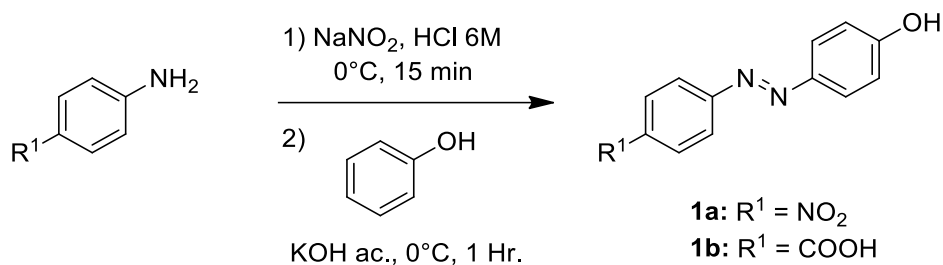
5.2 Fotoisomerización de azo compuestos monitoreado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear

El experimento de isomerización *cis-trans* de los azo compuestos sintetizados se realizó de la misma forma que en espectroscopía Uv-visible, con la única diferencia que la fibra óptica se introdujo en la solución de la muestra dentro del equipo de Resonancia Magnética Nuclear.

La cinética de fotoisomerización *trans a cis* se realizó registrando espectros conforme avanzaba el tiempo de irradiación con luz LED de longitud de onda $\lambda=365$ nm. Asimismo, la cinética de fotoisomerización *cis a trans* se realizó irradiando continuamente la muestra con una luz LED visible y registrando los espectros de resonancia de la muestra.

5.3 Síntesis de compuestos

5.3.1 Síntesis general de azo compuestos 1a y 1b:



5.3.1.1 (E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (1a)

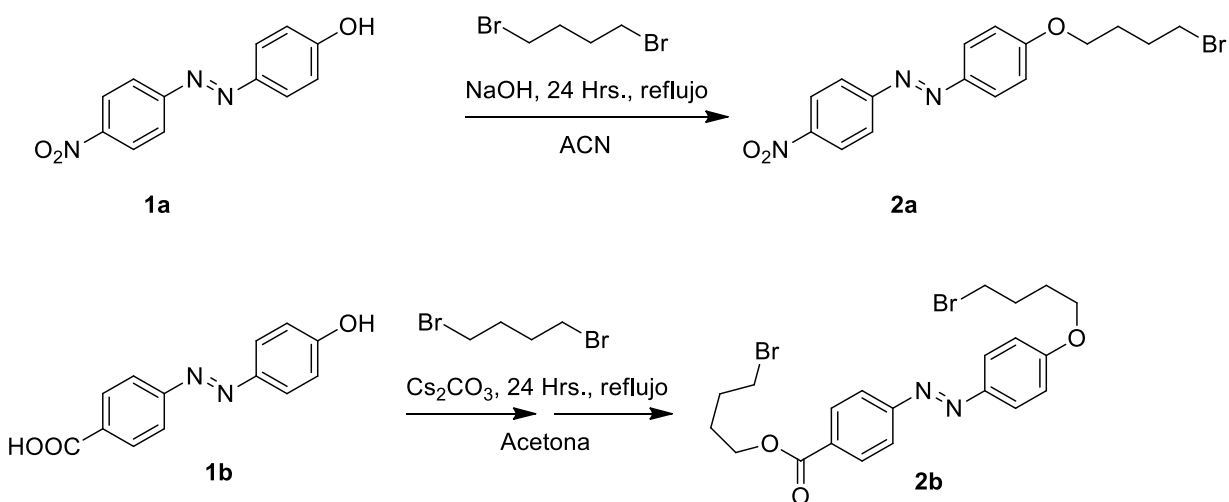
En un balón de 100 mL se agregaron 0,204 g (2,16 mmol) de fenol y 40 mL de KOH concentrado, se agitó en frío a 0°C (solución 1). Paralelamente en un vaso de precipitado de 100 mL se agregaron 0,300 (2,17 mmol) g de *p*-nitroanilina que se disolvieron en 30 mL de HCl 6M en frío a 0°C , luego se agregaron 0,260 g (3,77 mmol) de NaNO_2 y se dejó reaccionar por 5 min con agitación constante (solución 2). La solución 2 se agregó lentamente sobre la solución 1 y se dejó reaccionar por 60 min para obtener una solución color anaranjado. La mezcla de reacción se vertió sobre una solución concentrada de K_2CO_3 para dar un precipitado color anaranjado brillante, se filtró y se dejó secando en la estufa obteniéndose 0,305 g.

5.3.1.2 Ácido (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoico (1b)

En un vaso de precipitado se disolvieron 1,70 g (12,4 mmol) de ácido 4-aminobenzoico en una solución 6M de MeOH- H_2O /HCl (mezcla 1:1) y luego se enfrió a 0°C . Sobre esta solución se agregó una solución de 1,28 g (18,6 mmol) NaNO_2 en 10 mL de H_2O para generar la sal de diazonio (solución 1). En un balón se agregaron 1,17 g (12,4 mmol) de fenol y 1,37 g (34,2 mmol) de NaOH y se disolvieron en agua, esta solución se llevó a 0°C (Solución 2). Sobre la solución 2 se agregó la solución 1 para dar una mezcla de reacción rojiza. Esta mezcla se dejó reaccionar 1 hora.

Posteriormente, el producto se extrajo con acetato de etilo (3 x 40 mL), se secó con sulfato de sodio anhidro, y se redujo el volumen de solvente para obtener un polvo de color rojizo oscuro. Finalmente, se purificó por columna cromatográfica (Hexano: AcOEt 1:1) y se obtuvieron 2,09 g.

5.3.2 Síntesis general de azo compuestos alquilados 2a y 2b



5.3.2.1 (E)-1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno (2a)

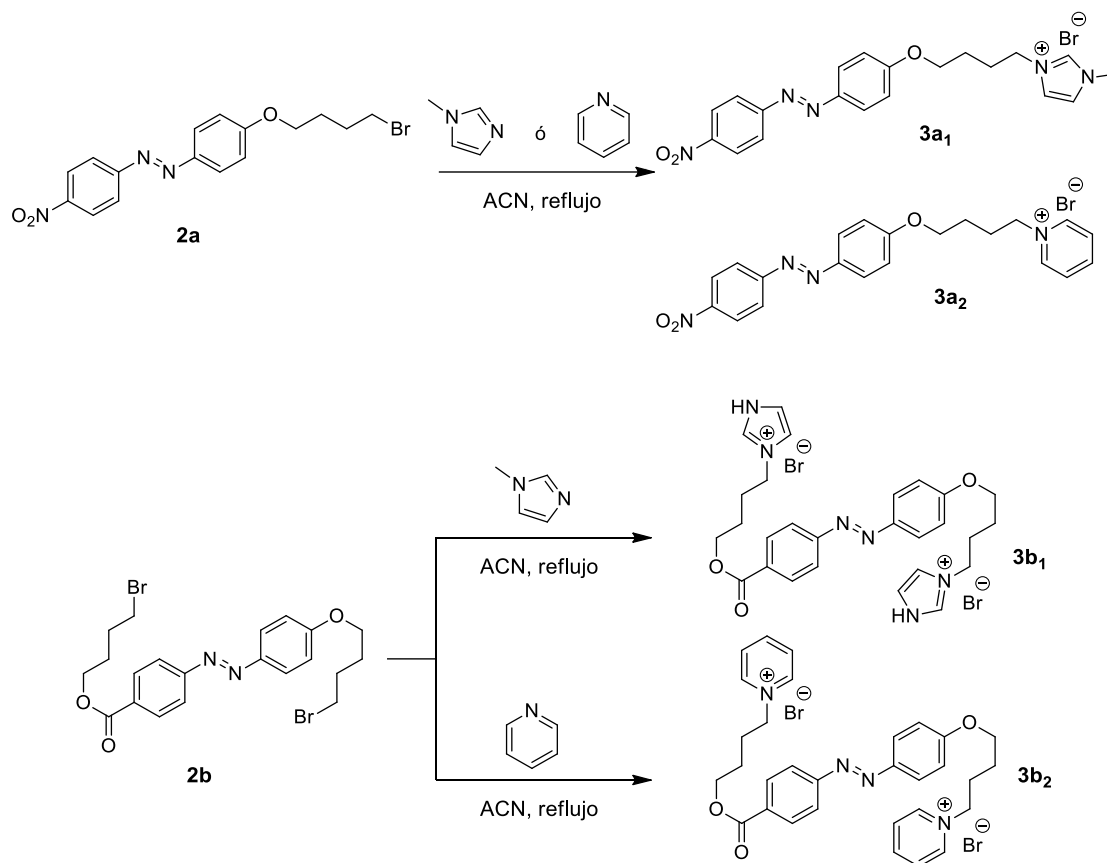
En un balón de 100 mL se disolvieron 0,293 g (1,21 mmol) de **1a**, 0,258 g (0,141 mL, 1,21 mmol) de 1,4-dibromobutano y 0,10 g (2,50 mmol) de NaOH, se dejó en reflujo por 6 horas, luego se evaporó el solvente y el producto crudo se lavó con acetato de etilo por filtración. El producto fue un sólido color anaranjado oscuro, se purificó en columna cromatográfica (AcOEt/Hexano 1:1) y se obtuvo como un sólido color anaranjado claro.

5.3.2.2 (E)-4-((4-(4-bromobutoxi)fenil)diazenil)benzoato de 4-bromobutilo (2b)

En un balón de 100 mL se disolvieron 0,375 g (1,55 mmol) de **1b**, 1,5 g (4,60 mmol) de Cs₂CO₃ y 1,32 g (0,722 mL, 6,11 mmol) de 1,4-dibromobutano en 25 mL de acetona, se reflujo por 24 horas. Una vez finalizada la reacción, se filtró en caliente y el filtrado se concentró a presión reducida. El producto sólido de la reacción se acidificó en agua con HCl concentrado y se extrajo con acetato de

etilo, las fracciones orgánicas colectadas se concentraron a presión reducida y se juntaron con el concentrado de la filtración. Finalmente, el producto concentrado se cristalizó en hexano y se obtuvo como un sólido de color amarillo-anaranjado.

5.3.3 Síntesis general de sondas 3a₁, 3a₂, 3b₁ y 3b₂



5.3.3.1 Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenoxi)butil)-1H-imidazolio (3a₁)

En un balón de 100 mL se disolvieron en 40 mL de acetonitrilo, 0,150 g (0,400 mmol) de **2a**, 0,068 g (66 μ L, 0,828 mmol) de 1-metilimidazol y la mezcla se reflujoó por 4 horas hasta la aparición de material precipitado. Luego se redujo el volumen de solvente a sequedad y se lavó con acetato de

etilo para extraer el 1-metilimidazol en exceso. Finalmente, el sólido precipitado se dejó secar para obtener 0,116 g de un polvo de color amarillo claro.

5.3.3.2 Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-piridinio (3a₂)

En un balón de 100 mL se disolvieron en 40 mL de acetonitrilo, 0,142 g (0,377 mmol) de **2a**, 0,060 g (60 µL, 0,760 mmol) de piridina, y la mezcla se reflujo por 4 horas hasta la aparición de material precipitado. Luego se redujo el volumen de solvente a sequedad y se lavó el sólido con acetato de etilo para extraer la piridina que quedó en exceso. Finalmente, el sólido precipitado se dejó secar para obtener 0,116 g de un polvo de color amarillo.

5.3.3.3 Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-((4-(1-metil-1*H*-3-imidazolio)butoxi)carbonil)fenil)diazenil)fenoxi)butil)-1*H*-3-imidazolio (3b₁)

En un balón de 100 mL se disolvieron en 40 mL de acetonitrilo, 0,200 g (0,392 mmol) de **2b**, 0,088 g (85 µL, 1,06 mmol) de 1-metilimidazol, y la mezcla se reflujo por 24 horas hasta la aparición de material precipitado. Luego se redujo el volumen de solvente a sequedad y se lavó el sólido con acetato de etilo para extraer el 1-metilimidazol que quedó en exceso. Finalmente, el sólido precipitado se dejó secar para obtener un sólido de aspecto seroso y rojizo. No requirió de purificación.

5.3.3.4 Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-(1-piridinil)butoxi)carbonil)fenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-pyridinio (3b₂)

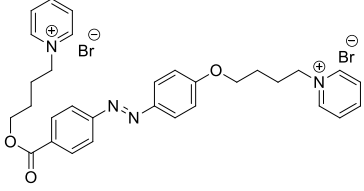
En un balón de 100 mL se disolvieron en 40 mL de acetonitrilo, 0,200 g (0,392 mmol) de **2b**, 0,085 g (87 µL, 1,20 mmol) de piridina, y la mezcla se reflujo 24 horas hasta la aparición de material precipitado. Luego se redujo el volumen de solvente a sequedad y se lavó el sólido con acetato de etilo para extraer el 1-metilimidazol que quedó en exceso. Finalmente, el sólido precipitado se dejó secar para obtener un polvo de color anaranjado claro.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

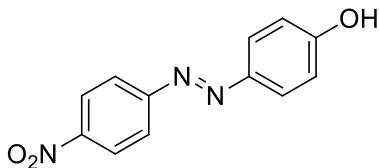
6.1 Resultados y rendimientos.

A continuación, se presenta una tabla que resume las moléculas sintetizadas y sus rendimientos de reacción respectivos.

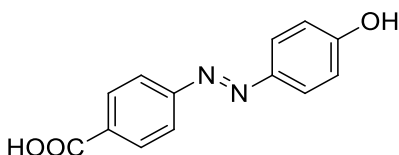
Nombre	Código	Estructura	Rendimiento
(E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol	1a		58%
Ácido (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoico	1b		69%
(E)-1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno	2a		76%
(E)-4-((4-(4-bromobutoxi)fenil)diazenil)benzoato de 4-bromobutilo	2b		15%
Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-nitrofenil)diazenil)fenoxi)butil)-1H-imidazolio	3a ₁		63%
Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenoxi)butyl)-1-piridinio	3a ₂		53%
Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-((4-((4-(1-metil-1H-3-imidazolio)butoxi)carbonil)fenil)diazenil)fenoxi)butil)-1H-3-imidazolio	3b ₁		45%

<p>Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-(1-pyridinio)butoxi)carbonil)fenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-pyridinio</p>	<p>3b₂</p>		<p>17%</p>
--	-----------------------	--	------------

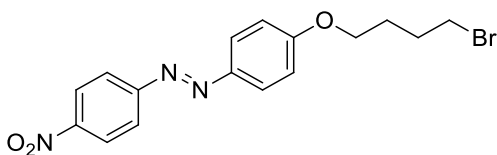
6.2 Caracterización por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (¹H-RMN) de moléculas sintetizadas.



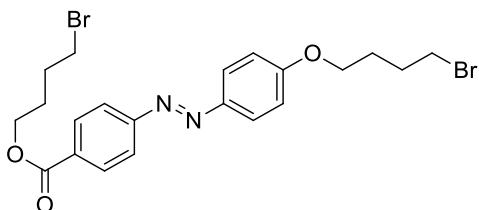
(E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (1a): ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ = 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.97 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 9.0 Hz, 1H)



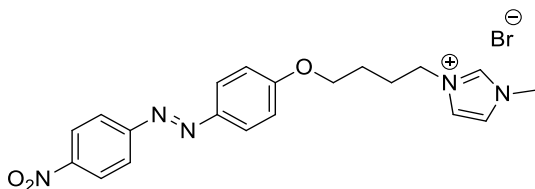
Ácido (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoico (1b): ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ = 6.95 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 2H)



(E)-1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno (2a): ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ = 2,00-2,05 (m, 4H), 3.51 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.11 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 8.36 (d, J = 9.0 Hz, 2H).

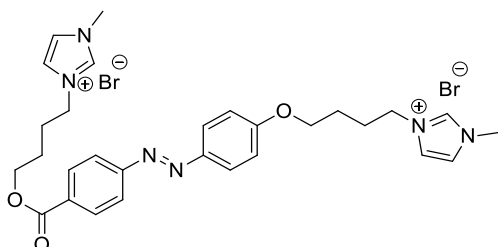


(E)-4-((4-(4-bromobutoxi)fenil)diazenil)benzoato de 4-bromobutilo (2b): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.04 (m, 8H), 3.51 (m, 4H), 4.10 (t, 2H), 4.39 (t, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 8,17 (d, 2H).



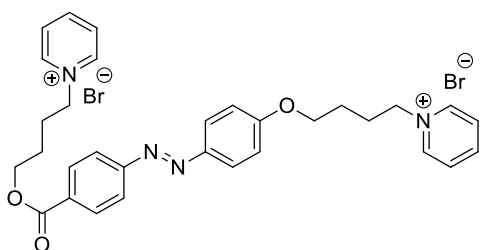
Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenoi)butil)-1H-imidazolío (3a₁):

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.26 (s, 1H), 1.89 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 4.07 (s, 3H), 4.47 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.54 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.31 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 8.33 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H).



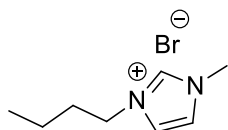
Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-((4-(1-metil-1H-3-imidazolío)butoxi)carbonil)fenil)diazenil)fenoxi)butil)-1H-3-imidazolío (3b₁)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.74 (m, 4H), 1.95 (m, 4H), 3.84 (s, 6H), 4.13 (t, 2H), 4.25 (m, 4H), 4.33 (t, 2H), 7.14 (d, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.93 (d, 4H), 8.14 (d, 2H), 9.13 (s, 2H).



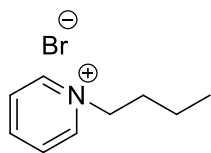
Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-(1-pyridinio)butoxi)carbonil)fenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-pyridinio (3b₂):

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.78 (m, 4H), 2.11 (m, 4H), 4.14 (t, 2H), 4.34 (t, 2H), 4.69 (m, 4H), 7.14 (d, 2H), 7.92 (d, 4H), 8.14 (d, 2H), 8.18 (d, 4H), 8.61 (t, 2H), 9.13 (d, 4H).



Bromuro de 3-butil-1-metilimidazolío:

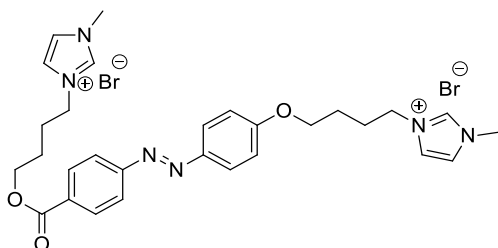
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.94 (t, 3H), 1.36 (h, 2H), 1.88 (p, 2H), 2.20 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.31 (t, 2H), 7.41 (t, 1H), 7.52 (t, 1H), 10.20 (s, 1H).



Bromuro de 1-butilpiridinio:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.92 (t, 3H), 1.31 (h, 2H), 2.01 (p, 2H), 4.98 (t, 2H), 8.15 (t, 2H), 8.53 (t, 1H), 9.57 (d, 2H).

6.3 Caracterización de AZO-LI por cromatografía líquida de ultra alta presión acoplada espectrometría de masas (3b₁ y 3b₂)



Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-((4-((4-(1-metil-1H-3-imidazolio)butoxi)carbonil)fenil)diazénil)fenil)eno)butil)-1H-3-imidazolio (3b₁):

Tiempo de retención (RT) 1,82 minutos

m/z calculada (516,28)

m/z encontrada 515,45; 258,35

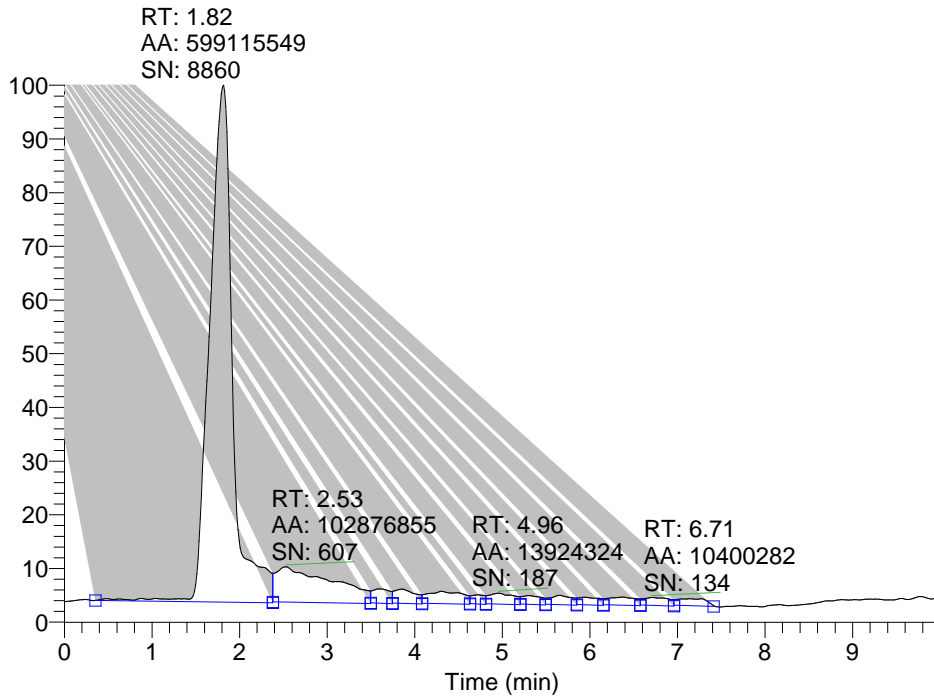
Fragmentación (*m/z* 258,35) 217,18; 196,12;

137,01

De acuerdo con los datos obtenidos por los espectros de masa, se pudo determinar la masa molar de la sonda **3b₁** y corroborar la identidad de la molécula confirmando por RMN.

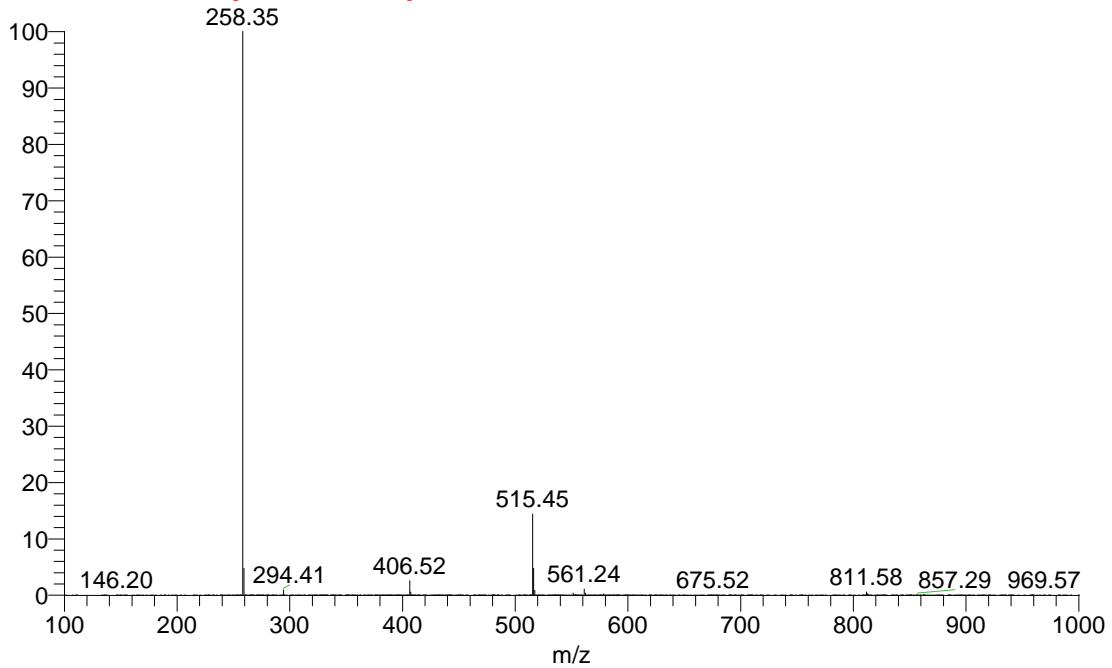
A continuación, se presentan los espectros de masa y los fraccionamientos analizados para la determinación de la masa e identificación del compuesto.

RT: 0.00 - 10.00 SM: 15G

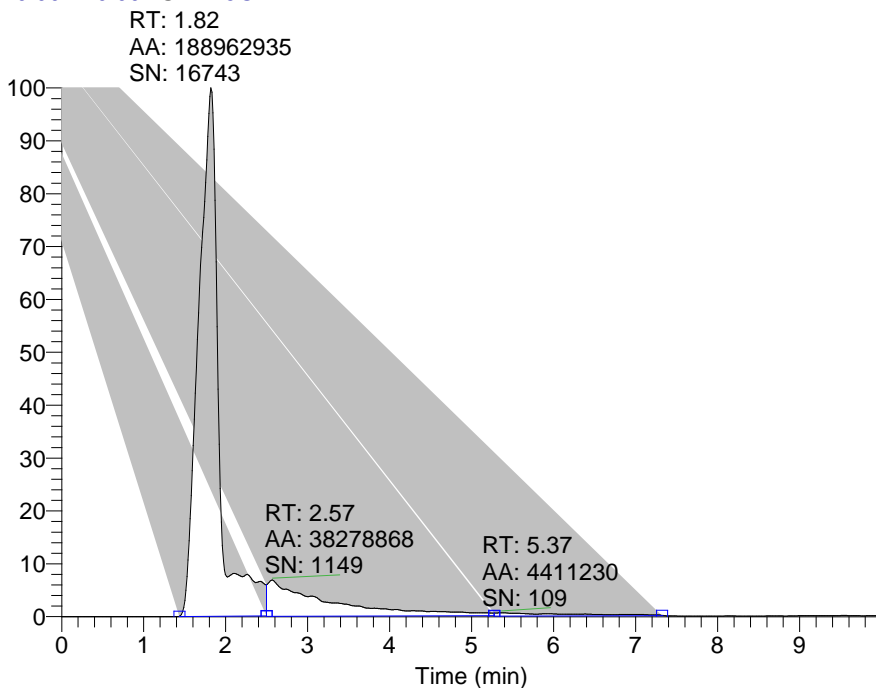


NL:
3.41E7
TIC F: ITMS +
c ESI Full ms
[100.00-
1000.00] MS
ICIS 3B1-01

3B1-01 #519-558 RT: 1.74-1.86 AV: 10 NL: 2.46E7
F: ITMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]

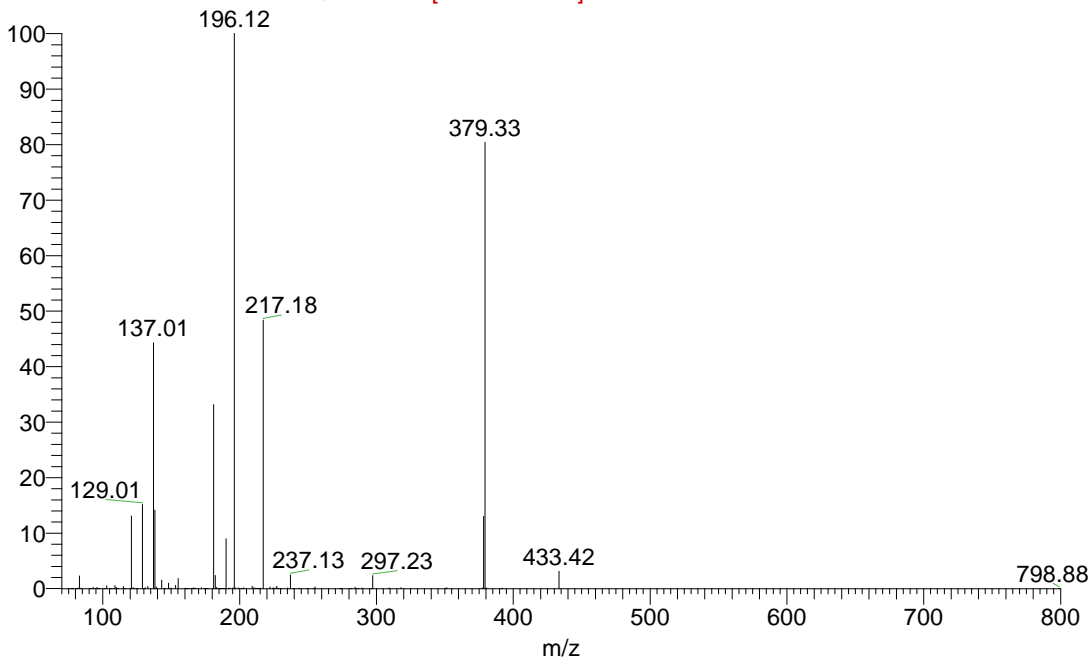


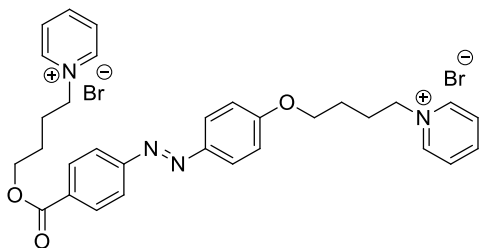
RT: 0.00 - 10.00 SM: 15G



NL: 1.09E7
TIC F: ITMS + c
ESI Full ms2
258.00@cid35.00
[70.00-800.00] MS
ICIS 3B1-01

3B1-01 #510-563 RT: 1.71-1.87 AV: 14 NL: 2.54E6
F: ITMS + c ESI Full ms2 258.00@cid35.00 [70.00-800.00]





Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-(4-(1-pyridinio)butoxi)carbonil)fenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-pyridinio (3b₂):

Tiempo de retención (RT) 1,75 minutos

m/z calculada (510,26)

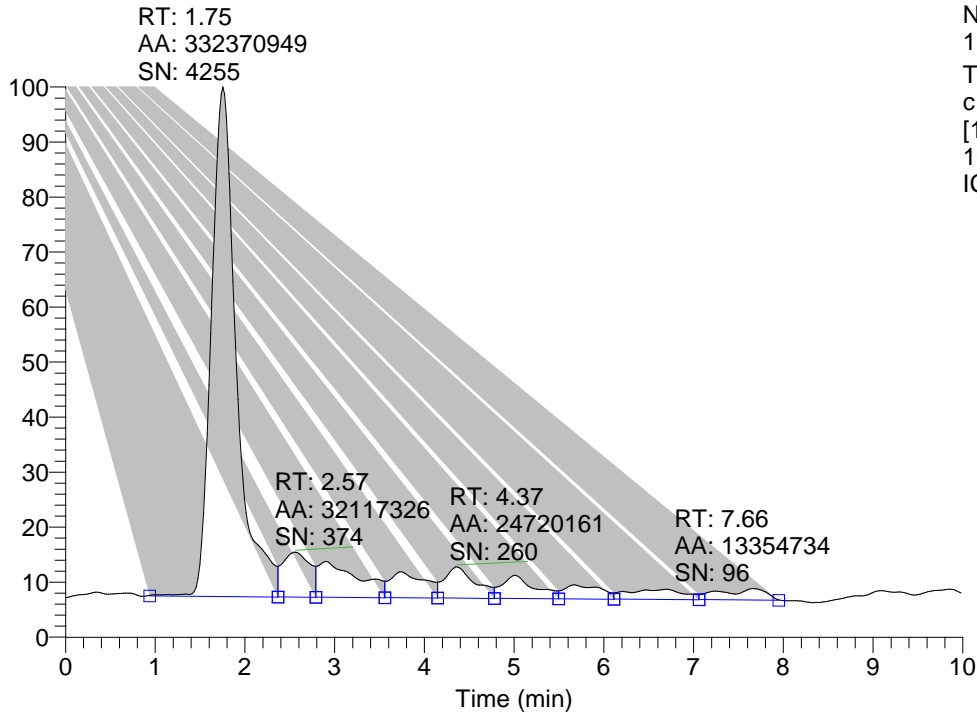
m/z encontrada 511,44; 255,31

Fragmentación (*m/z* 255,31) 215,65; 194,62;
179,60

De acuerdo con los datos obtenidos por los espectros de masa, se pudo determinar la masa molar de la sonda **3b₂** y corroborar la identidad de la molécula confirmando por RMN.

A continuación, se presentan los espectros de masa y los fraccionamientos analizados para la determinación de la masa e identificación del compuesto.

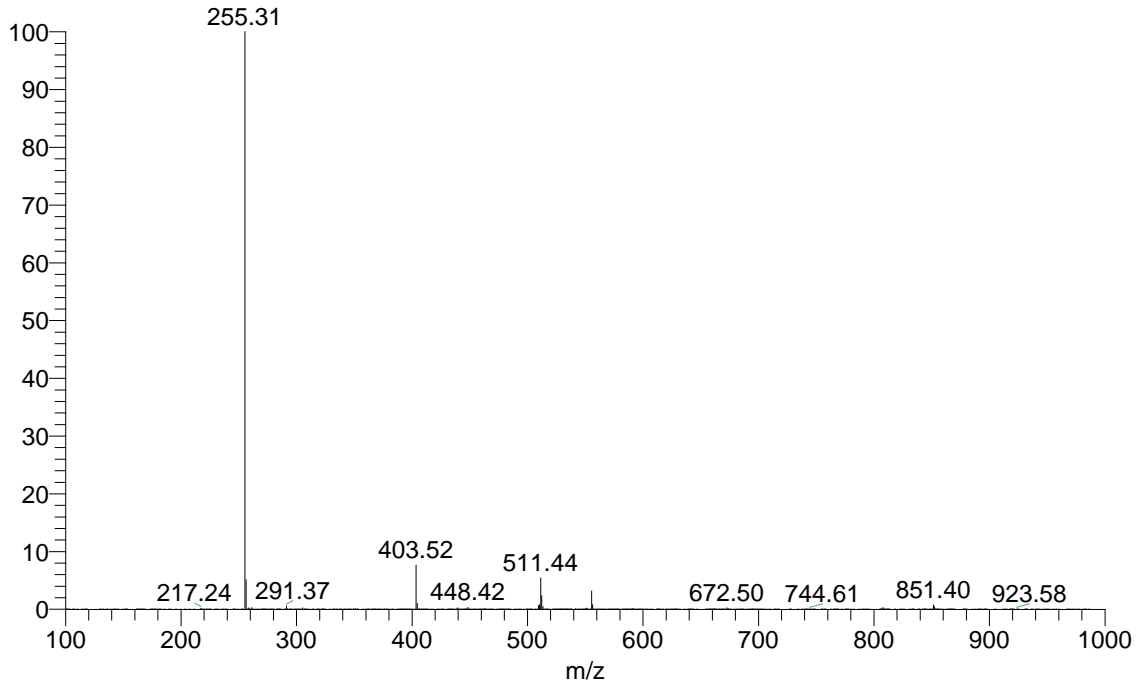
RT: 0.00 - 10.00 SM: 15G



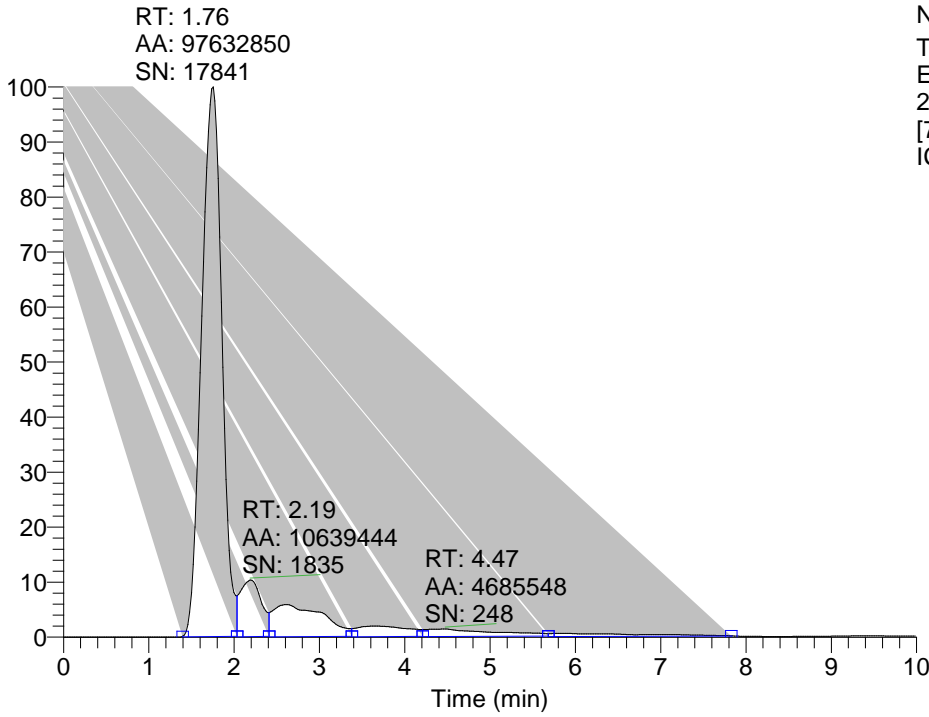
NL:
1.84E7
TIC F: ITMS +
c ESI Full ms
[100.00-
1000.00] MS
ICIS 3b2-01

3b2-01 #493-521 RT: 1.70-1.77 AV: 5 NL: 1.42E7

F: ITMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]

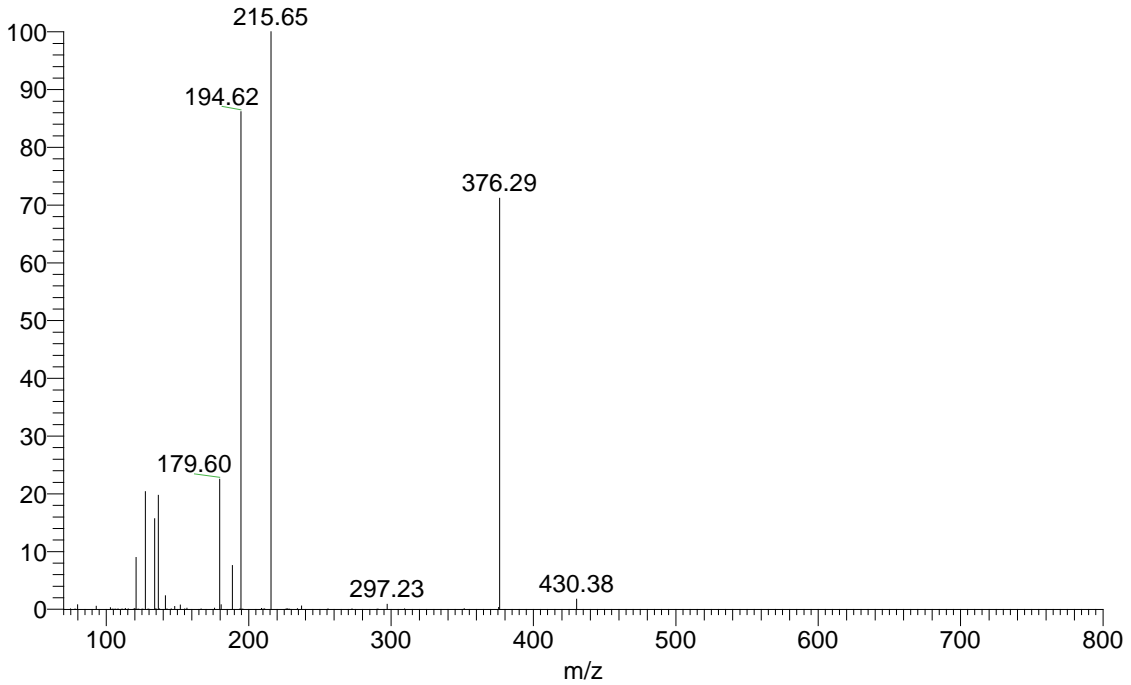


RT: 0.00 - 10.00 SM: 15G



NL: 5.91E6
TIC F: ITMS + c
ESI Full ms2
255.00@cid35.00
[70.00-800.00] MS
ICIS 3b2-01

3b2-01 #469-533 RT: 1.62-1.81 AV: 11 NL: 1.57E6
F: ITMS + c ESI Full ms2 255.00@cid35.00 [70.00-800.00]



6.4 Estudio de fotoisomerización *trans a cis* y *cis a trans* monitoreado por espectroscopía Uv-visible

6.4.1 Fotoisomerización *trans a cis* y *cis a trans* de 1a, 2a, 3a₁ y 3a₂

Las concentraciones de los compuestos **1a**, **2a**, **3a₁** y **3a₂** para este experimento fueron $6,53 \times 10^{-5}$, $1,23 \times 10^{-4}$, $1,74 \times 10^{-4}$ y $2,08 \times 10^{-4}$ M respectivamente. Todas estas sondas se midieron en tetrahidrofurano (THF), la longitud de onda de la emisión del LED para la fotoisomerización *trans a cis* fue de 365 nm, con un voltaje de 15,5 V y un amperaje de 0,73 A. El LED de luz visible utilizado contaba con una potencia de 22,5 mW.

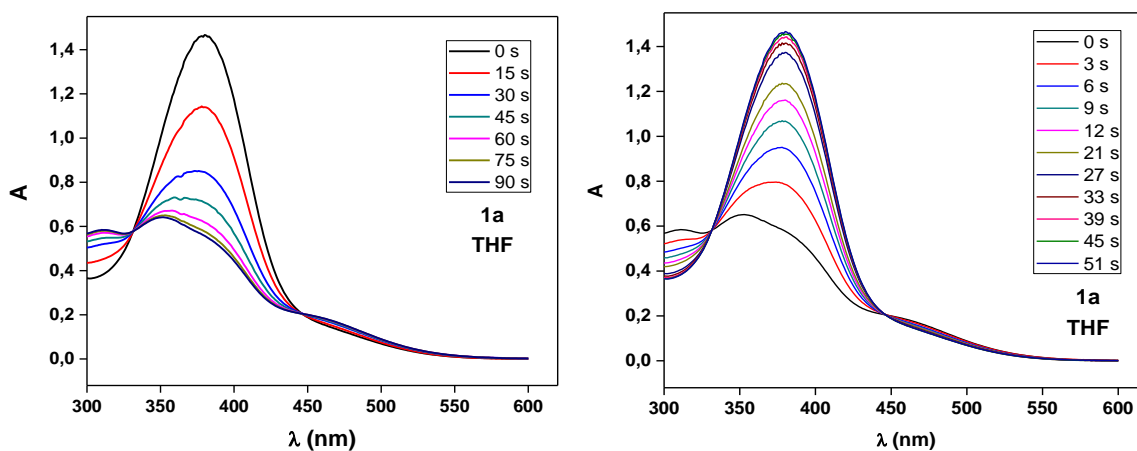


Figura 6. Espectros de absorción de 1a en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

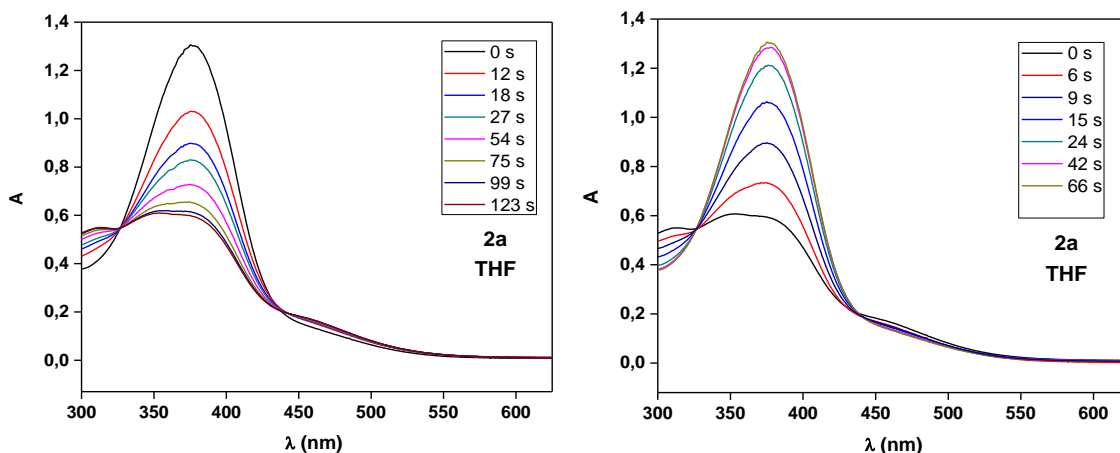


Figura 7. Espectros de absorción de 2a en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

En la parte izquierda de la figura 7 se puede ver el cambio en la absorción de la banda del isómero *trans* conforme avanza el tiempo de irradiación con luz ultravioleta, como era de esperar, la banda ubicada a 380 nm decae mientras que la banda ubicada a 457 nm (*cis*) aumenta. En la parte derecha de la figura 7 se observa el proceso inverso, esto quiere decir que corresponde a la regeneración del isómero *trans* producto de la irradiación con luz en el rango visible.

Sonda	λ_{\max} (nm)	ϵ [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
1a trans	380	$2,25 \times 10^4$
	457	$2,54 \times 10^3$
1a cis	457	$2,92 \times 10^3$
	352	$9,82 \times 10^3$
2a trans	377	$1,06 \times 10^4$
	456	$1,16 \times 10^3$
2a cis	456	$1,41 \times 10^3$
	354	$4,95 \times 10^3$

Tabla 1. Datos espectroscópicos de los compuestos 1a y 2a para sus respectivos isómeros en THF.

Respecto a los espectros de absorción de ambas especies **1a** y **2a** no existe un cambio sustancial en la longitud de onda de absorción máxima λ_{max} (tabla 1). Los datos obtenidos de absorptividad molar para estas especies concuerdan con lo descrito en literatura, esto es, para las bandas de absorción del isómero *trans*, las absorptividades molares son valores 10 veces mayor que las del isómero *cis*, dado que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ que describe la banda del isómero *trans* está permitida mientras que la transición $n \rightarrow \pi^*$ que describe la banda del isómero *cis* está prohibida.

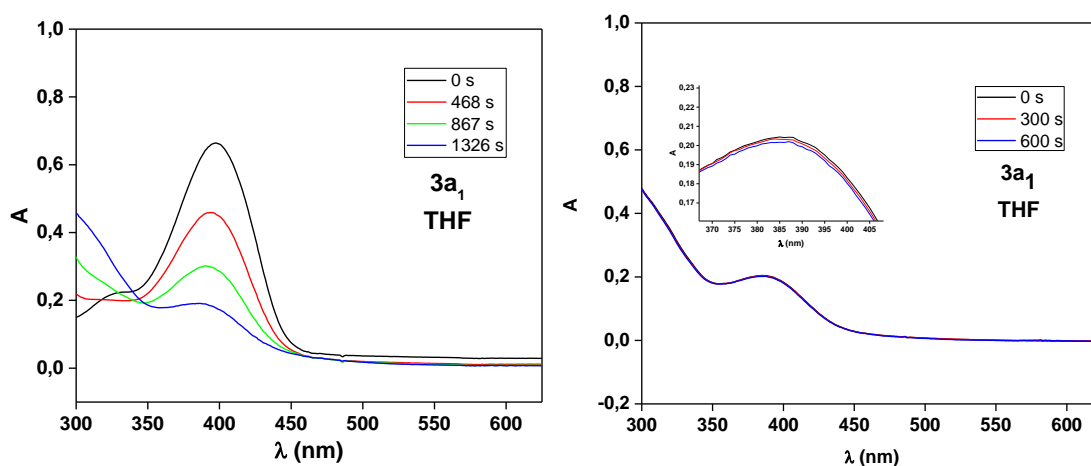


Figura 8. Espectros de absorción de **3a₁** en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

En la figura 8 se puede apreciar que a medida que aumenta el tiempo de irradiación, la banda del isómero *trans* decae, pero a la vez se desplaza hipsocrómicamente, este efecto se debe a la fotodegradación de la sonda y se comprueba con la pérdida del punto isobéptico. Luego al irradiar la muestra con luz en el rango visible, el espectro inicial no se regenera dentro de un tiempo mayor a 600 segundos, esto confirma que toda la sonda se degrada en THF o hace interacciones específicas con el solvente.

Tiempo [s]	λ_{max} [nm]
0	397
468	394
867	390
1326	386

Tabla 2. Desplazamiento del máximo de absorción del isómero 3a1 trans en función del tiempo debido a fotodegradación (solvente THF).

Finalmente comparando λ_{max} de los espectros de absorción de **3a1** con el de los precursores, se obtiene un desplazamiento batocrómico en THF. Esto puede deberse a la inclusión del núcleo catiónico que le confiere una característica más polar por lo que se solvata mejor en este solvente.

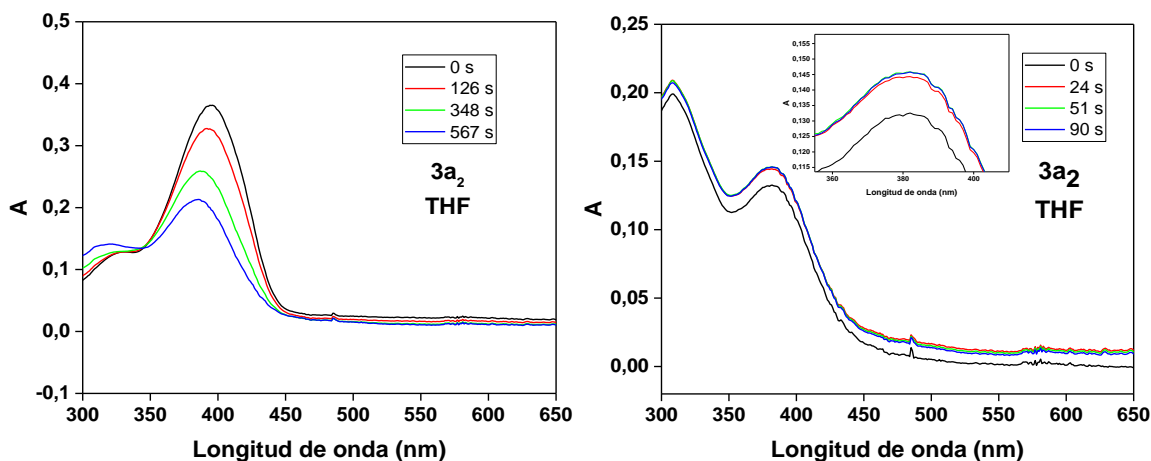


Figura 9. Espectros de absorción de 3a₂ en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

Una vez más se puede observar un desplazamiento del λ_{\max} en la sonda **3b₂**. Esto, al igual que su homólogo con núcleo de imidazolio, presenta fotodegradación que se comprueba en los espectros de absorción de la figura 9 (derecha), aquí no existe regeneración de la banda de absorción con el aumento del tiempo de irradiación con luz en rango visible.

Tiempo [s]	λ_{\max} [nm]
0	395
126	392
348	387
567	385

Tabla 3. Desplazamiento del máximo de absorción del isómero 3a1 *trans* en función del tiempo debido a fotodegradación (solvente THF).

6.4.2 Fotoisomerización *trans* a *cis* y *cis* a *trans* de **2b**, **3b₁** y **3b₂**

Las concentraciones de los compuestos **2b**, **3b₁** y **3b₂** para este experimento fueron $3,03 \times 10^{-5}$, $6,88 \times 10^{-5}$ y $6,94 \times 10^{-5}$ M. Todas estas sondas se midieron en THF y MeOH para obtener los espectros de absorción que se muestran a continuación.

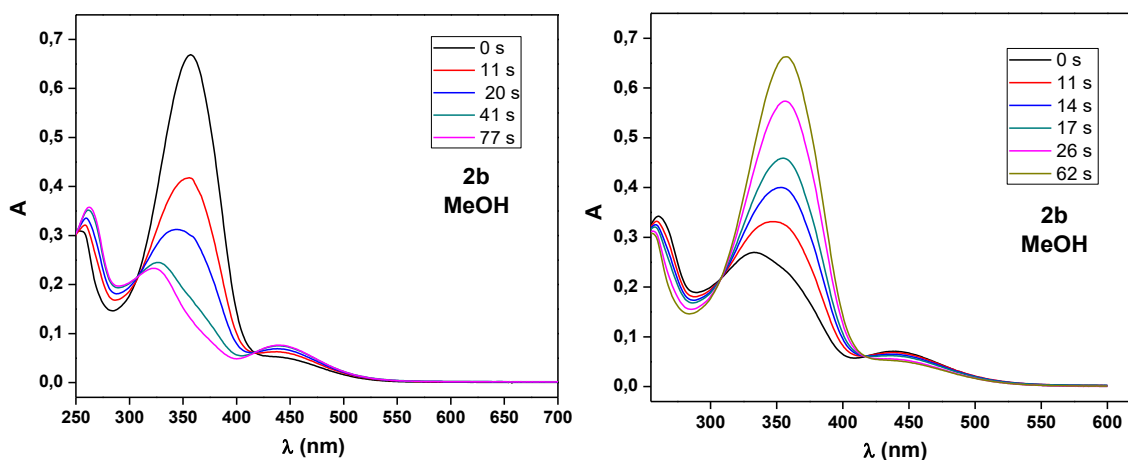


Figura 10. Espectros de absorción de **2b** en MeOH (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

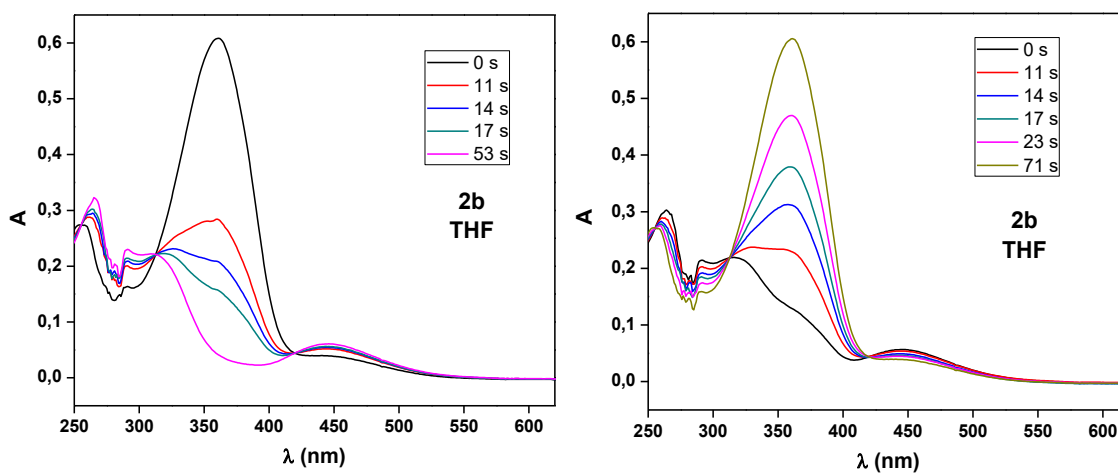


Figura 11. Espectros de absorción de **2b** en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

En la parte izquierda de las figuras 10 y 11 se puede observar la disminución de la banda de absorción máxima del isómero *trans* con el simultáneo aumento de la banda de absorción del

isómero *cis* tanto en MeOH como THF. Aquí se puede destacar que en THF, la banda de absorción del isómero *trans* decae a un valor cercano a cero de absorbancia, no ocurriendo así en MeOH. También este máximo de absorbancia se ve desplazado a mayores longitudes de onda en THF que en MeOH. Estos datos se muestran en la tabla 4. En la parte derecha de la figura 10 y 11, se muestran los espectros de absorción del proceso de fotoisomerización *cis a trans*.

Sonda	Solvente	λ_{max} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
2b trans	MeOH	357	2,21x10 ⁴
		439	1,73x10 ³
2b cis		439	2,52x10 ³
		323	7,69x10 ³
2b trans	THF	360	2,01x10 ⁴
		446	1,30x10 ³
2b cis		309	7,33x10 ³
		446	2,01x10 ³

Tabla 4. Datos espectroscópicos del compuesto 2b para sus respectivos isómeros en MeOH y THF.

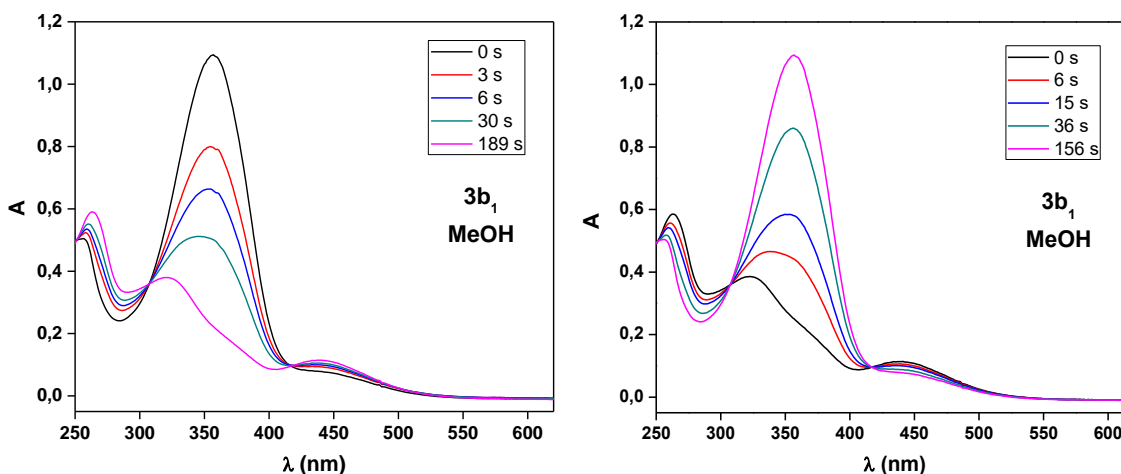


Figura 12. Espectros de absorción de **3b₁** en MeOH (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

De la misma forma mencionada anteriormente, en la parte izquierda de la figura 12 se puede observar un decaimiento de la banda de absorción del isómero *trans*, junto con el crecimiento de la banda de absorción del isómero *cis* mientras aumenta el tiempo de irradiación con luz Uv. En la parte derecha de la figura 12 se presenta el proceso inverso, esto señala la regeneración del isómero *trans* conforme aumenta el tiempo de irradiación con luz en rango visible.

Cabe señalar que tanto los tiempos para alcanzar el estado fotoestacionario (*trans a cis*) como los tiempos para la regeneración de la especie inicial (*cis a trans*) para la especie **3b₁**, son considerablemente mayores contrastados con **2b**. Es posible que esto se atribuya a incluir de manera covalente un núcleo iónico, retardando el proceso de isomerización.

Sonda	Solvente	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
3b₁ trans	MeOH	357	$1,59 \times 10^4$
		438	$1,15 \times 10^3$
3b₁ cis		438	$1,67 \times 10^3$
		320	$5,52 \times 10^3$

Tabla 5. Datos espectroscópicos del compuesto **3b₁** para sus respectivos isómeros en MeOH.

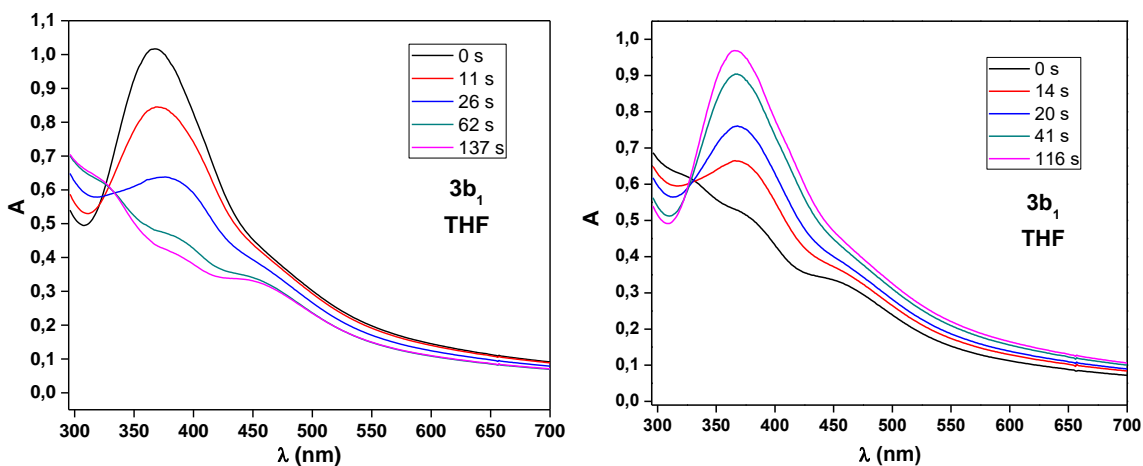


Figura 13. Espectros de absorción de 3b₁ en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

En la parte izquierda de la figura 13 se puede observar una disminución del máximo de absorbancia del isómero *trans* conforme aumenta el tiempo de irradiación con luz Uv. Junto a este proceso, existe un desplazamiento del λ_{\max} (tabla 6) y una pérdida del punto isobéptico, lo que indica una degradación fotoquímica de la sonda. Luego, en la parte derecha de la figura 13 se puede observar el aumento de la banda de absorción del isómero *trans*. Sin embargo, en ningún punto se pudo observar claramente el λ_{\max} del isómero *cis*, esto se debió a la degradación de la sonda que se analizará más adelante.

Tiempo [s]	λ_{\max} [nm]
0	367
11	370
26	376
62	382

Tabla 6. Desplazamiento del máximo de absorción del isómero 3b₁ *trans* en función del tiempo (Solvente THF).

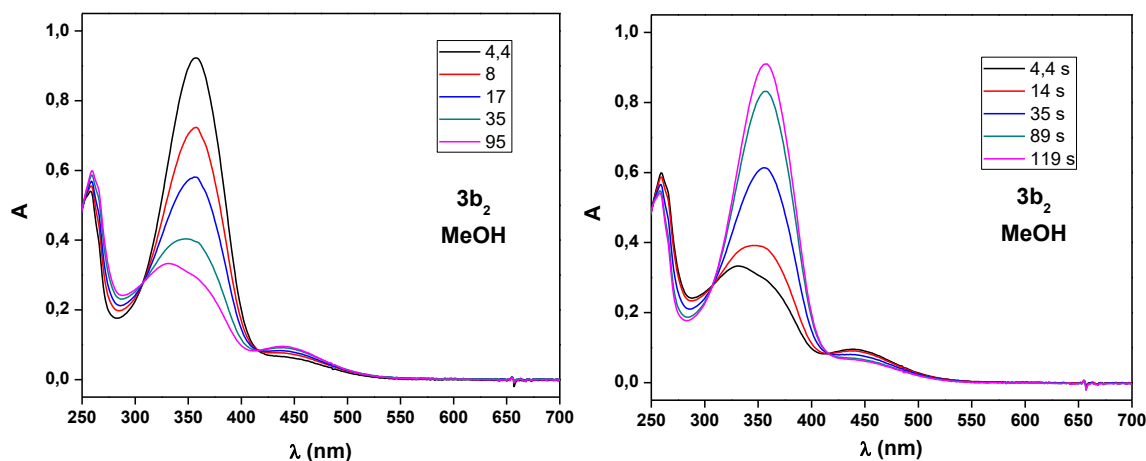


Figura 14. Espectros de absorción de **3b2** en MeOH (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

De la misma forma mencionada anteriormente, en la parte izquierda de la figura 14 se puede observar un decaimiento de la banda de absorción del isómero *trans*, junto con el crecimiento de la banda de absorción del isómero *cis* mientras aumenta el tiempo de irradiación con luz UV. En la parte derecha de la figura 14 se presenta el proceso inverso, esto señala la regeneración del isómero *trans* conforme aumenta el tiempo de irradiación con luz en rango visible.

Cabe señalar que los tiempos para alcanzar el estado fotoestacionario para **3b₂** en MeOH son menores que los tiempos para **3b₁**, este efecto se produce variando solo el núcleo iónico unido covalentemente de la especie en cuestión.

Sonda	Solvente	λ_{\max} [nm]	ϵ [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
3b₂ trans	MeOH	357	$1,33 \times 10^4$
		440	$9,55 \times 10^2$
3b₂ cis		440	$1,38 \times 10^3$
		331	$4,80 \times 10^3$

Tabla 7. Datos espectroscópicos del compuesto **3b2** para sus respectivos isómeros en MeOH.

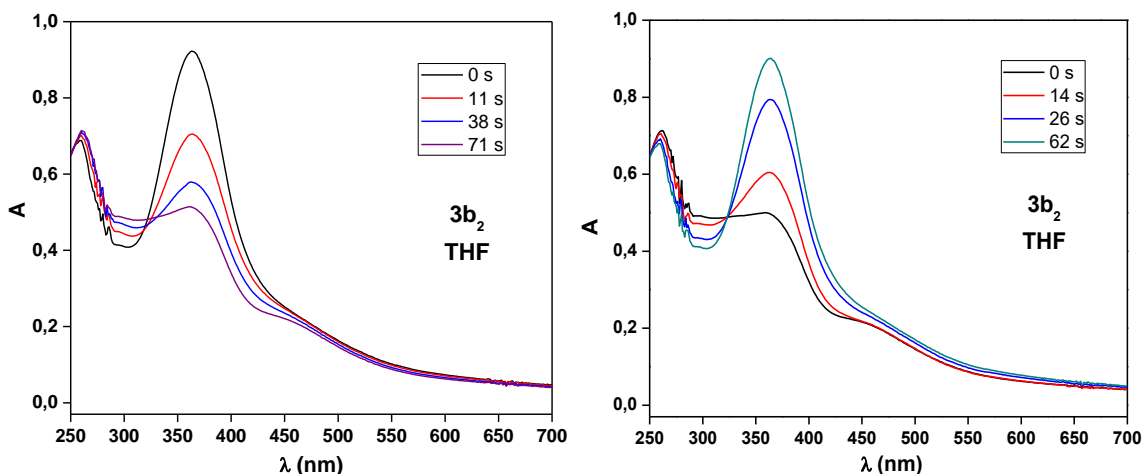


Figura 15. Espectros de absorción de 3b₂ en THF (izquierda) irradiado con luz LED de 365 nm; (derecha) irradiado con luz LED visible.

Una vez más, en la parte izquierda de la figura 15 se puede observar un decaimiento de la banda de absorción del isómero *trans*, junto con el crecimiento de la banda de absorción del isómero *cis* mientras aumenta el tiempo de irradiación con luz Uv. En la parte derecha de la figura 15 se presenta el proceso inverso, esto señala la regeneración del isómero *trans* conforme aumenta el tiempo de irradiación con luz en rango visible.

De la misma forma que en los espectros de absorción para la sonda **3b₁** (figura 13), no se puede apreciar claramente el λ_{max} del isómero *cis* en THF. También si no más bien una degradación fotoquímica o precipitación de la sonda. Este efecto se explicará a continuación con el análisis de fatiga de material.

6.5 Análisis de fatiga de material en solventes orgánicos para sondas sintetizadas

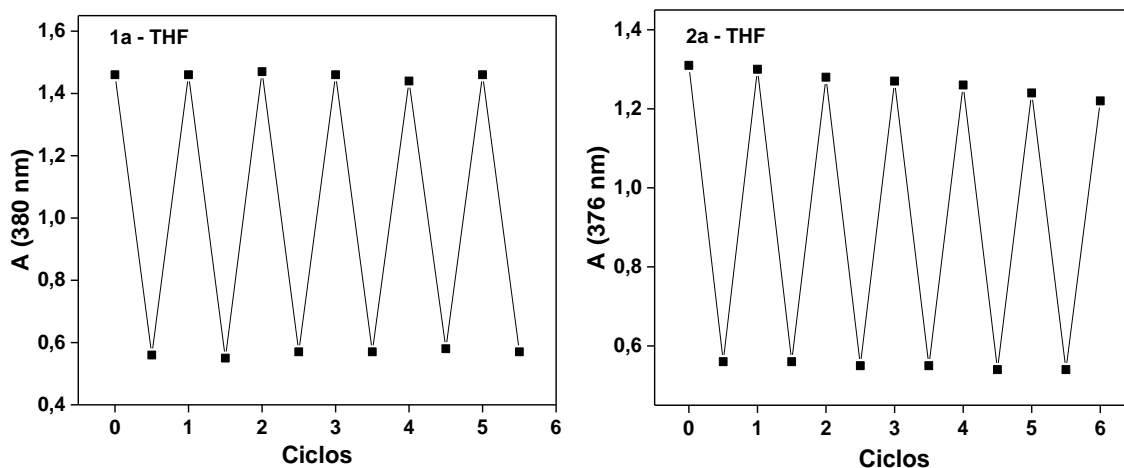


Figura 16. Fatiga de material de **1a** y **2a** en THF a $6,53 \times 10^{-5}$ y $1,23 \times 10^{-4}$ M respectivamente.

En la figura 16 se observa un perfil de fatiga donde se registra la absorbancia de las especies a una longitud de onda específica (λ_{\max} isómero *trans*). Por tanto, de la figura 16 se puede determinar que para la sonda **1a** no existe una degradación fotoquímica aparente, manteniéndose constante conforme aumentan los ciclos de isomerización y confiriéndole la cualidad de buen interruptor molecular. No así ocurrió con la sonda **2a**, en donde se aprecia una ligera disminución de la absorbancia correspondiendo a una fatiga de material.

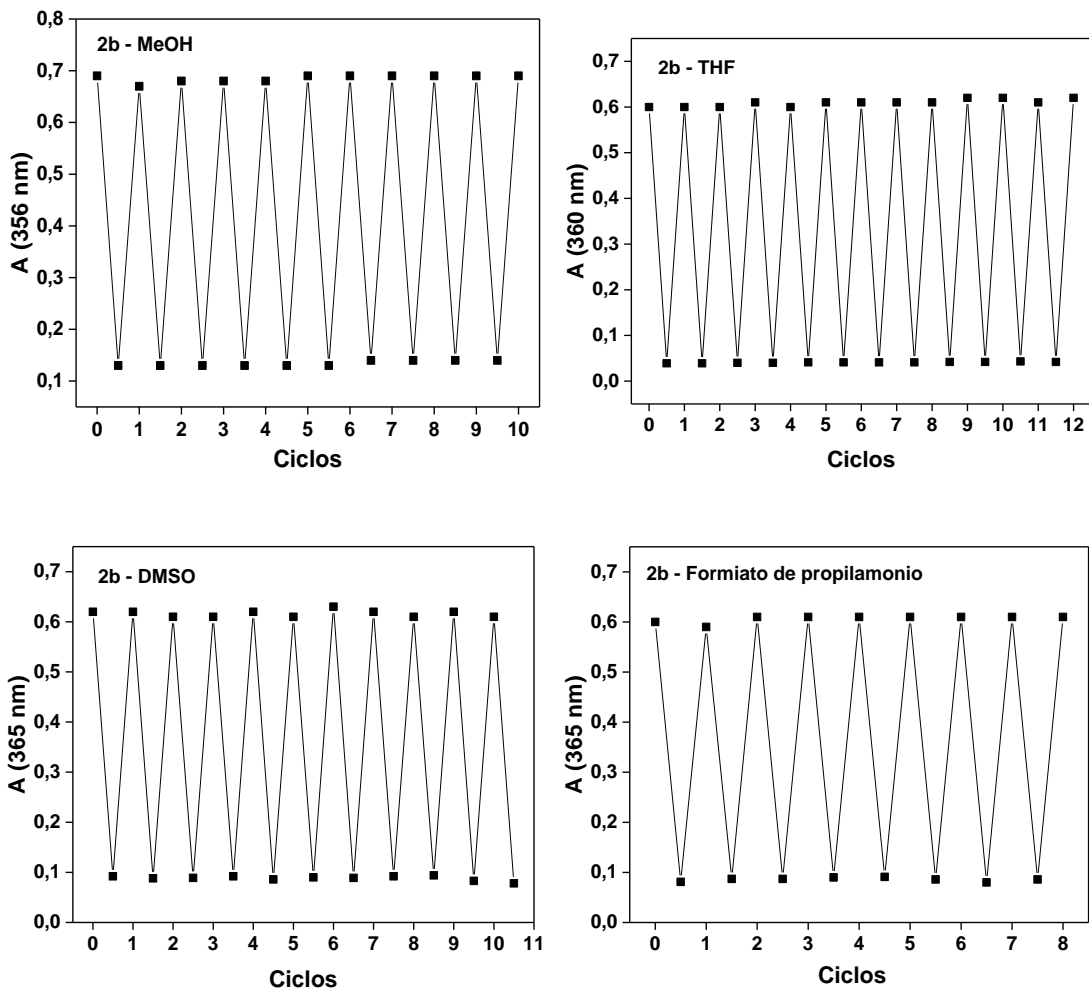


Figura 17. Fatiga de material de 2b a $3,03 \times 10^{-5}$ M en MeOH y THF y a $3,50 \times 10^{-5}$ M en DMSO y formiato de propilamonio.

En la figura 17, se presentan las absorbancias de una longitud de onda fija para la sonda **2b** en MeOH, THF, DMSO y formiato de propilamonio. Se puede observar que no existe fatiga de material en conforme aumentan los ciclos de fotoisomerización, confiriéndole la cualidad de buen interruptor molecular.

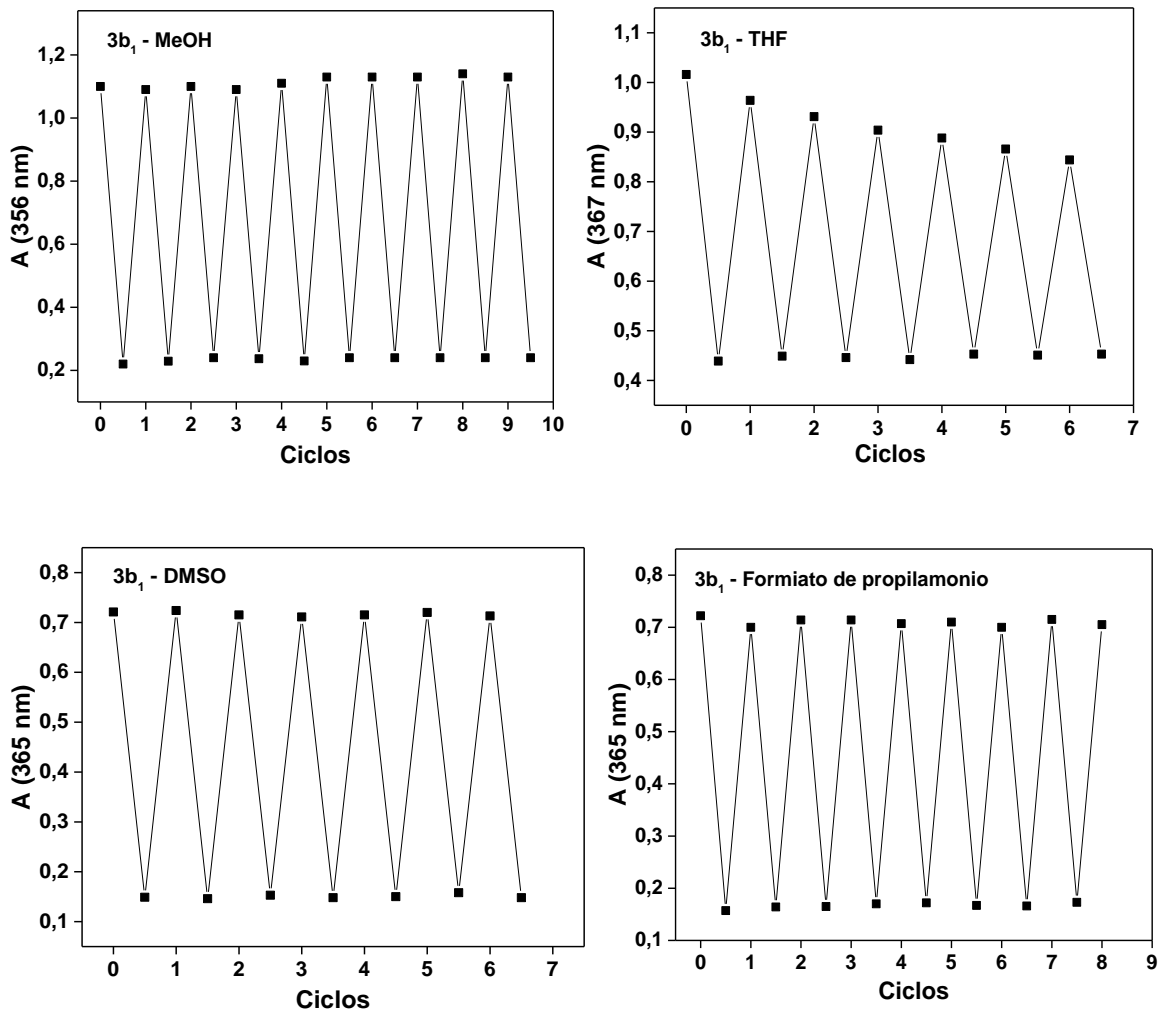


Figura 18. Fatiga de material de 3b₁ a $6,88 \times 10^{-5}$ en MeOH, THF y a $3,50 \times 10^{-5}$ en DMSO y formiato de propilamonio.

En la figura 18 se observa claramente que la sonda 3b₁ no presenta fatiga molecular en MeOH, DMSO y formiato de propilamonio, no así en el caso cuando está disuelta en THF ya que presenta una marcada disminución de la absorbancia, concluyendo que esta sonda se comporta mejor como interruptor molecular en MeOH, DMSO y formiato de propilamonio.

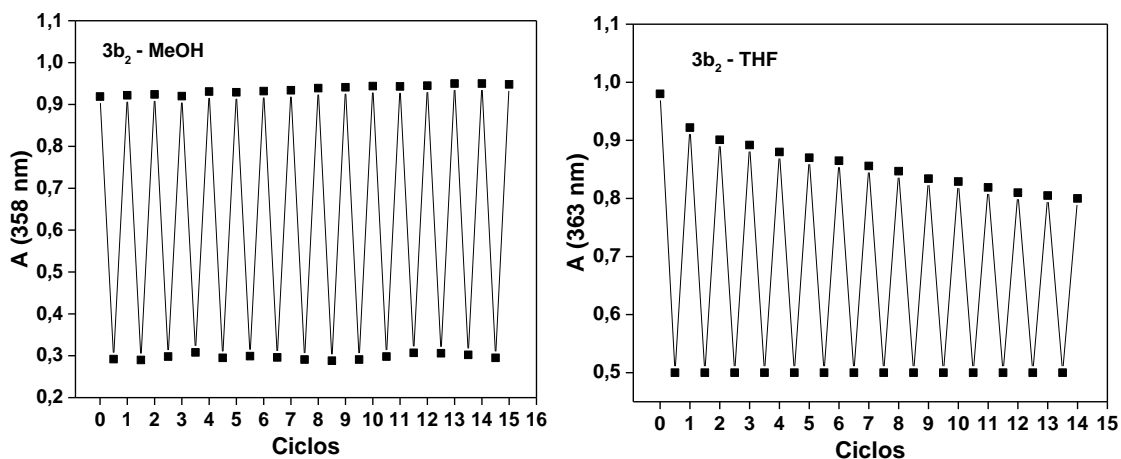
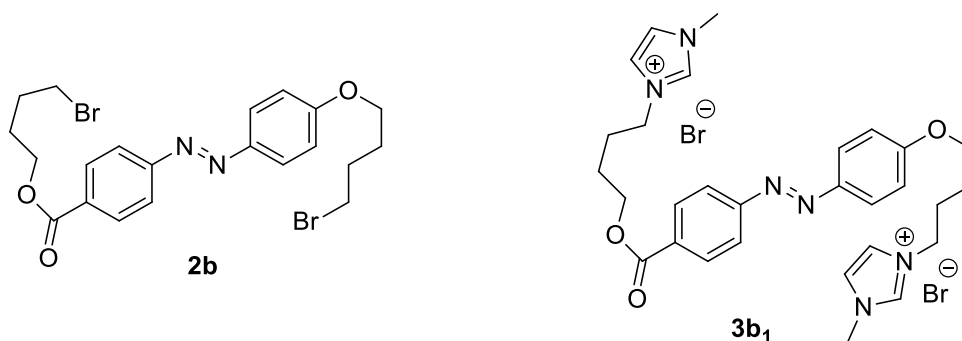


Figura 19. Fatiga de material de **3b₂** a $6,94 \times 10^{-5}$ en MeOH (izquierda) y THF (derecha).

De la misma forma que en la sonda **3b₁**, **3b₂** presenta buen comportamiento como interruptor molecular en MeOH ya que después de 15 ciclos de fotoisomerización no presenta disminución de absorbancia. En THF no ocurre lo mismo, se aprecia una clara disminución en la absorbancia a 363 nm a medida que aumentan los ciclos de fotoisomerización debido probablemente a alguna reacción fotoquímica de degradación del azo compuesto catiónico.

6.6 Efecto de la temperatura en la isomerización térmica *cis* a *trans* de **2b** y **3b₁**

Dado que la isomerización *cis* a *trans* de azo compuestos puede realizarse tanto por una irradiación de luz en el rango visible como térmicamente, se realizó un estudio cinético a distintas temperaturas (50, 60, 70, 80 y 90°C) en donde se registraron los espectros de absorción en tiempo real a una concentración constante de $3,50 \times 10^{-5}$ M para las sondas **2b** y **3b₁** en DMSO y formiato de propilamonio. La absorbancia registrada se tomó del máximo de absorbancia del isómero *trans* a 365 nm.



6.6.1 Isomerización térmica *cis a trans* de 2b en DMSO.

A continuación, se presentan los perfiles cinéticos de las mediciones de absorbancia a 365 nm para la molécula **2b**. Donde A_t y A_0 corresponden a la absorbancia en cualquier tiempo distinto de cero y la absorbancia a tiempo 0 s.

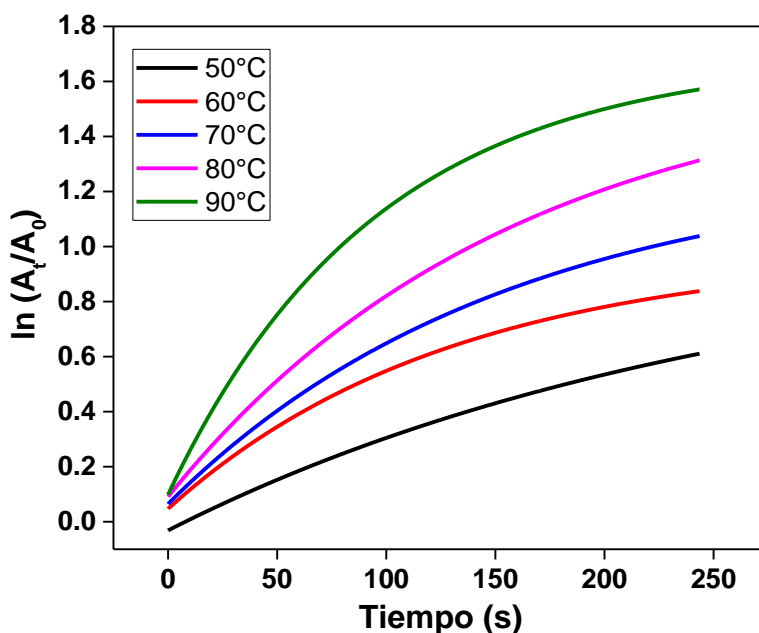


Figura 20. Cinética de isomerización térmica de 2b en DMSO.

En la figura 20 se puede observar una clara dependencia en la temperatura para el proceso de isomerización en la oscuridad. Conforme aumenta la temperatura de medición, la razón de absorbancia aumenta en todo el tiempo estudiado, esto significa que el proceso de regeneración del isómero *trans* se vuelve más rápido con la temperatura.

Del gráfico se pueden obtener las constantes de velocidad del proceso que corresponden a la pendiente de cada curva en su etapa inicial, estas se muestran en la siguiente tabla.

T [K]	1/T [K ⁻¹]	k [s ⁻¹]	ln k
323	0,0031	0,00314 ± 2,05x10 ⁻⁴	-5,7635
333	0,0030	0,00602 ± 2,03 x10 ⁻⁴	-5,1127
343	0,0029	0,00698 ± 2,77 x10 ⁻⁴	-4,9647
353	0,0028	0,00890 ± 2,88 x10 ⁻⁴	-4,7217
363	0,0027	0,01271 ± 3,71 x10 ⁻⁴	-4,3654

Tabla 8. Constantes de velocidad para 2b en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición.

Con las constantes de velocidad se confeccionó el gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación del proceso. La energía de activación para el proceso de isomerización térmica en DMSO para **2b** fue de $7,5 \pm 0,97$ kcal/mol.

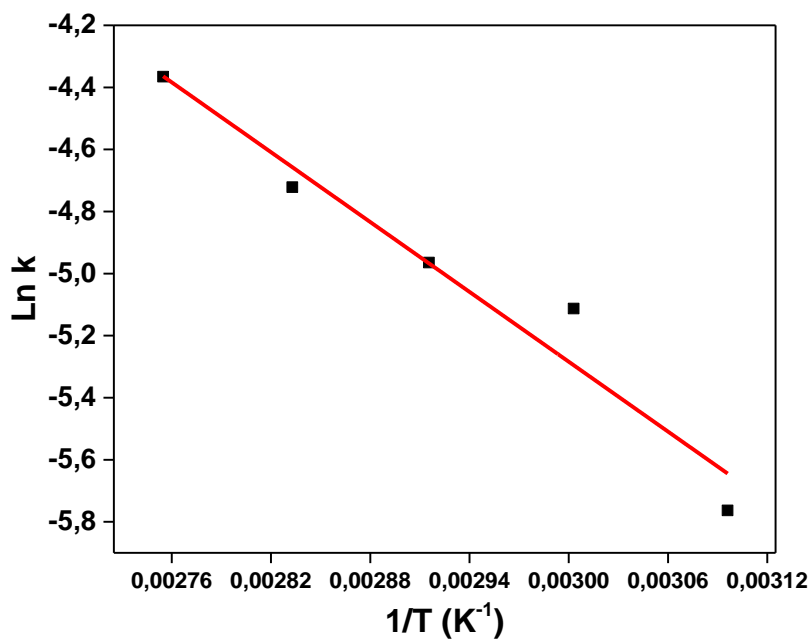


Figura 21. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 2b.

6.6.2 Isomerización térmica *cis a trans* de 2b en formiato de propilamonio.

De la misma forma mostrada anteriormente, se presentan las cinéticas de la molécula **2b** en formiato de propilamonio, siguiendo la variación a 365 nm.

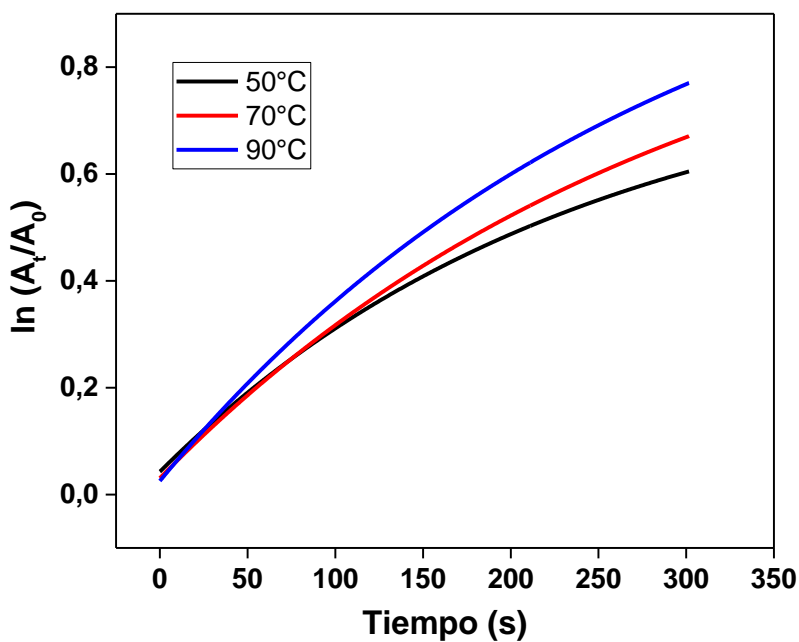


Figura 22. Cinética de isomerización térmica de 2b en formiato de propilamonio.

En la figura 22 se puede observar, al igual que en el caso anterior, una dependencia de la temperatura para el proceso de isomerización en la oscuridad.

Del gráfico se pueden obtener las constantes de velocidad del proceso que corresponden a la pendiente de cada curva en su etapa inicial, estas se muestran en la siguiente tabla.

T [K]	1/T [K ⁻¹]	k [s ⁻¹]	ln k
323	0,0031	0,00316 ± 1,46x10 ⁻⁴	-5,757
343	0,0029	0,00360 ± 1,05x10 ⁻⁴	-5,627
363	0,0028	0,00406 ± 6,70x10 ⁻⁵	-4,507

Tabla 9. Constantes de velocidad para 2b en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición en formiato de propilamonio.

Con las constantes de velocidad se confeccionó el gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación del proceso. La energía de activación para el proceso de isomerización térmica en formiato de propilamonio para **2b** fue de $1,5 \pm 0,015$ kcal/mol.

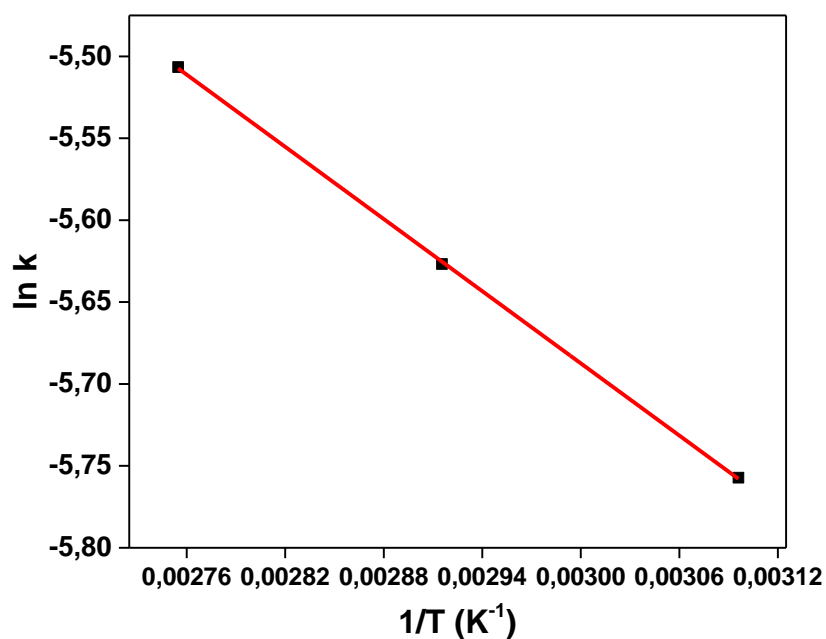


Figura 23. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 2b en formiato de propilamonio.

6.6.3 Isomerización térmica *cis a trans* de **3b₁** en DMSO.

A continuación, se presentan los perfiles cinéticos de las mediciones de absorbancia a 365 nm para la molécula **3b₁**. Donde A_t y A_0 corresponden a la absorbancia en cualquier tiempo distinto de cero y la absorbancia a tiempo 0 s.

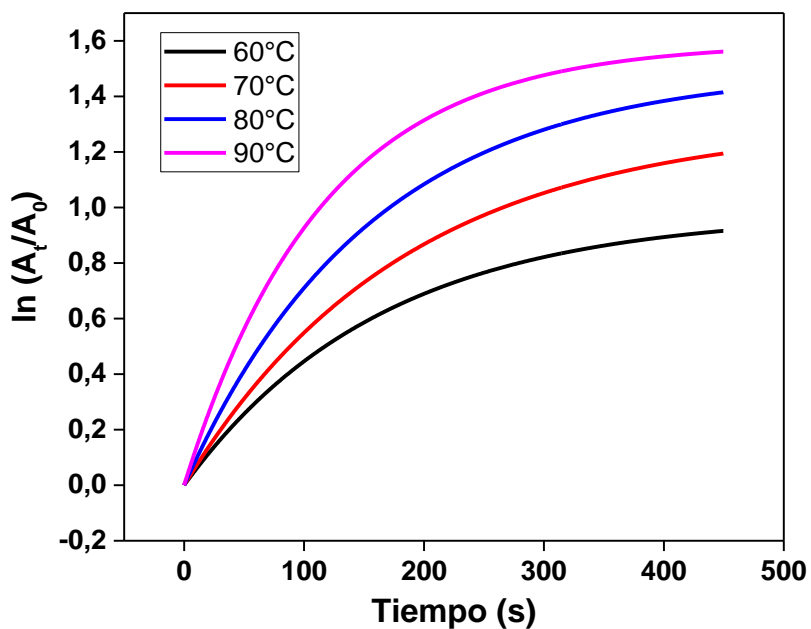


Figura 24. Cinética de isomerización térmica de **3b₁ en DMSO.**

Una vez más, igual que en su precursor, la cinética de isomerización térmica de la molécula **3b₁** presenta una dependencia de la temperatura. Esto es una regeneración más rápida del isómero *trans* conforme aumenta la temperatura de medición.

Del presente gráfico se extrajeron los valores de constantes de velocidad k que se presentan en la siguiente tabla.

T [K]	1/T [K ⁻¹]	k [s ⁻¹]	ln k
333	0,0030	0,00649 ± 5,20x10 ⁻⁴	-5,037
343	0,0029	0,00859 ± 3,07x10 ⁻⁴	-4,757
353	0,0028	0,01087 ± 2,58x10 ⁻⁴	-4,522
363	0,0027	0,01466 ± 3,82x10 ⁻⁴	-4,222

Tabla 10. Constantes de velocidad para 3b₁ en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición en DMSO.

Con las constantes de velocidad se confeccionó el gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación del proceso. La energía de activación para el proceso de isomerización térmica en DMSO para 3b₁ fue de 6,4 ± 0,26 kcal/mol.

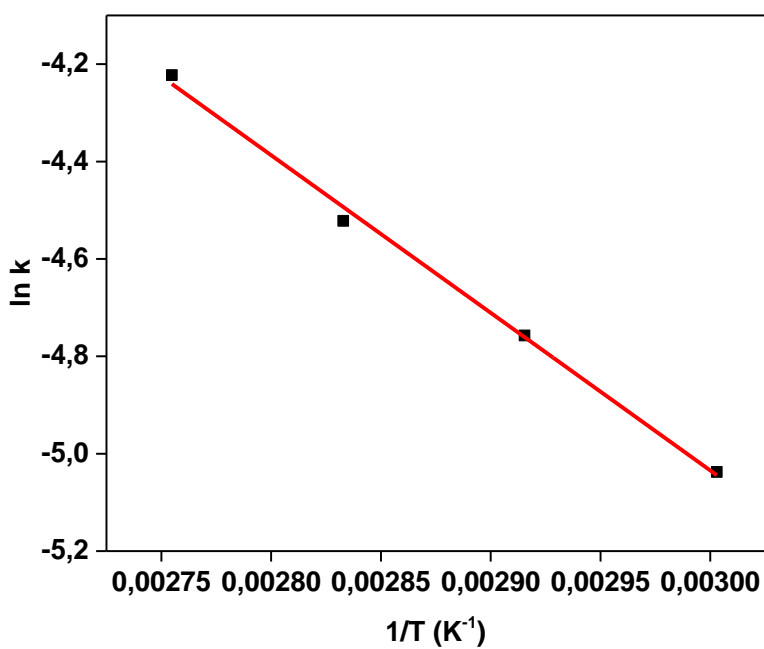


Figura 25. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 3b₁ en DMSO.

6.6.4 Isomerización térmica *cis a trans* de 3b₁ en formiato de propilamonio.

De la misma forma mostrada anteriormente, se presentan los perfiles cinéticos de las mediciones de absorbancia a 365 nm de la molécula 3b₁ en formiato de propilamonio.

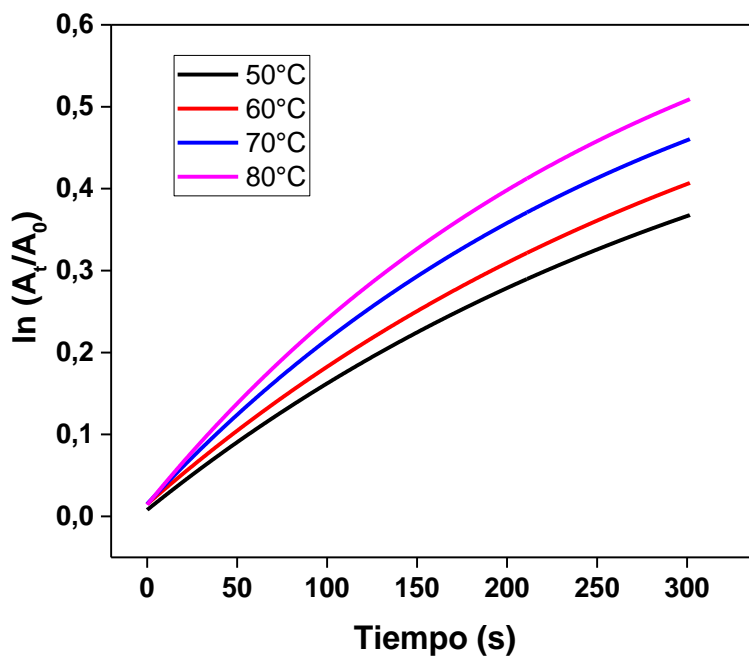


Figura 26. Cinética de isomerización térmica de 3b₁ en formiato de propilamonio.

En el gráfico de la figura 26 se puede apreciar el claro efecto de la temperatura sobre la cinética de recuperación del isómero *trans*, obteniendo velocidades de reacción cada vez mayores conforme aumenta la temperatura del sistema. Los valores de constantes de velocidad se muestran en la siguiente tabla.

T [K]	1/T [K ⁻¹]	k [s ⁻¹]	ln k
323	0,0031	0,00177 ± 6,36x10 ⁻⁵	-6,337
333	0,0030	0,00220 ± 5,41x10 ⁻⁵	-6,119
343	0,0029	0,00258 ± 1,53x10 ⁻⁴	-6,960
353	0,0028	0,00314 ± 5,10x10 ⁻⁵	-5,764

Tabla 11. Constantes de velocidad para 3b₁ en el proceso de isomerización térmica a distintas temperaturas de medición en formiato de propilamonio.

Con las constantes de velocidad se confeccionó el gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación del proceso. La energía de activación para el proceso de isomerización térmica en formiato de propilamonio para **3b₁** fue de 4,3 ± 0,15 kcal/mol.

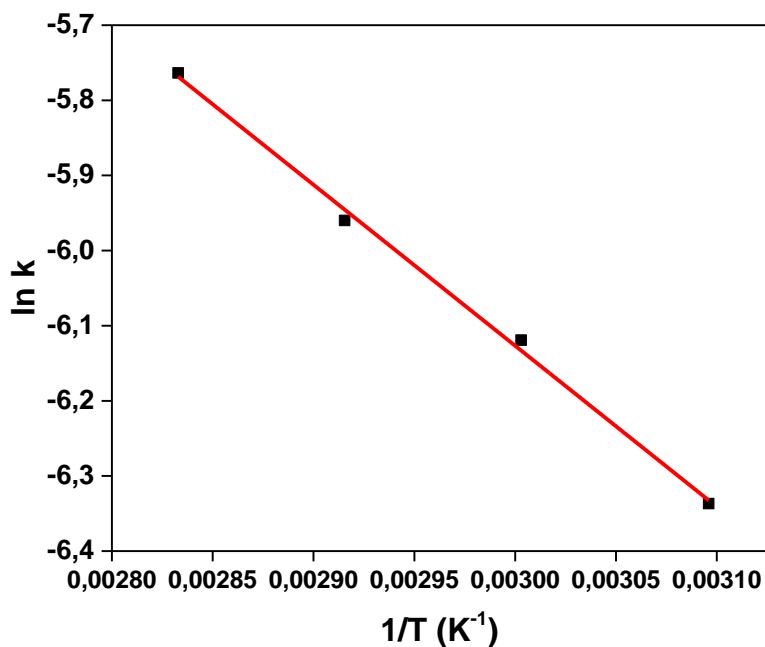


Figura 27. Gráfico de Arrhenius del proceso de isomerización térmica de 3b₁ en formiato de propilamonio.

Los datos de energía de activación del proceso de isomerización térmica del isómero *cis* tanto de **2b** como de **3b₁** en DMSO tienen valores más altos que en formiato de propilamonio. Esto sugiere que el proceso de isomerización se efectúa de una manera más rápida en formiato de propilamonio que en DMSO lo que hace sospechar que el estado de transición entre la especie *cis* y *trans* poseería un carácter polar.

Compuesto	E _a (kcal/mol) en DMSO	E _a (kcal/mol) en Formiato de propilamonio
2b	7,5 ± 0,97	1,5 ± 0,015
3b₁	6,4 ± 0,26	4,3 ± 0,15

Tabla 12. Energía de activación del proceso de isomerización térmica para 2b y 3b₁ en DMSO y formiato de propilamonio.

6.7 Efecto de la concentración en la fotoisomerización *cis-trans* de $3b_1$ y $3b_2$ a temperatura constante

En el presente experimento se realizaron mediciones de absorbancia en tiempo real, aumentando la concentración gradualmente después de realizar un ciclo de irradiación (figura 28). Con esto se determinaron las razones entre el estado inicial (antes de irradiar con cualquier tipo de luz) y el estado fotoregenerado (estado obtenido después de irradiar con luz LED visible para volver a obtener el isómero *trans*).

6.7.1 Fotoisomerización *cis a trans* y *trans a cis* de $3b_1$ con concentración variable.

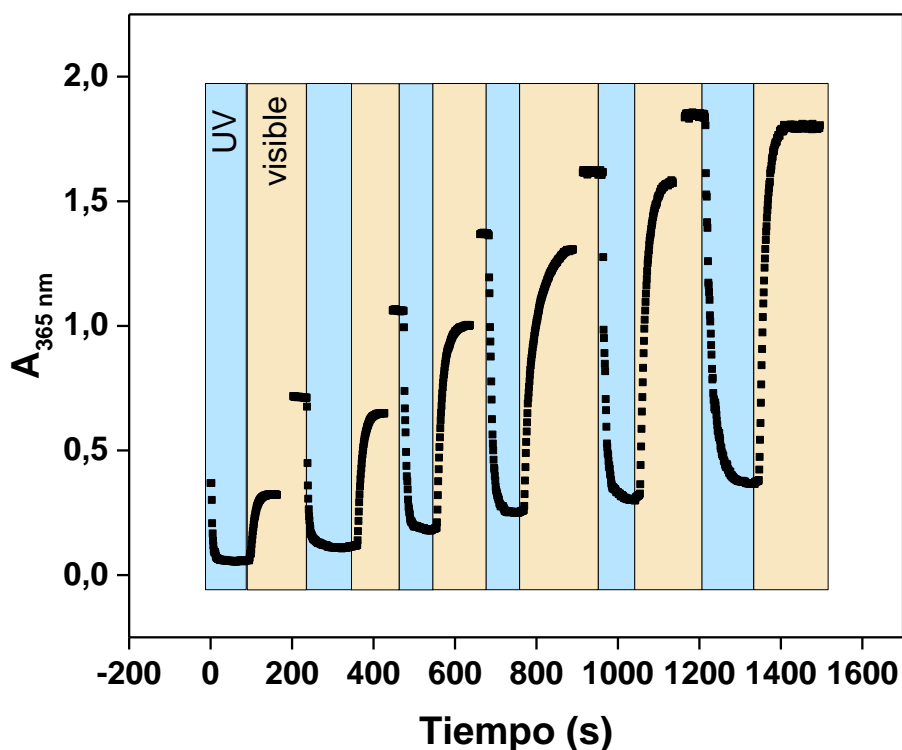


Figura 28. Fotoisomerización mediada por luz con variación de concentración de $3b_1$.

En el gráfico de la figura 28, se representan las curvas de absorbancia a 365 nm para distintas concentraciones de la sonda $3b_1$. Como era de esperar y según la ley de Lambert Beer, al aumentar

la concentración de la sonda aumenta el máximo de absorbancia del isómero *trans* (estado inicial), luego de irradiar con luz Uv esta absorbancia disminuye para generar el estado fotoestacionario enriquecido con el isómero *cis*. Posteriormente se irradia con luz visible y la sonda se regenera a un nuevo estado foto estacionario enriquecido con el isómero *trans* (estado fotoregenerado).

De esta figura se desprenden las razones de absorbancia, entre los estados iniciales y foto regenerados enlistados en la tabla 13.

Absorbancia 365 nm			
Concentración [mM]	E. Inicial	E. Fotoreg.	Razón (E. Fotoreg. / E. Inicial)
0,0133	0,37	0,32	0,87
0,0265	0,71	0,65	0,91
0,0396	1,06	1,00	0,94
0,0526	1,36	1,30	0,96
0,0656	1,62	1,57	0,97
0,0784	1,84	1,80	0,98

Tabla 13. Absorbancia y razones del isómero *trans* antes y después de realizar un ciclo de irradiación.

Graficando la razón de la absorbancia del isómero *trans* en ambos estados versus la concentración se obtiene el gráfico de la figura 29.

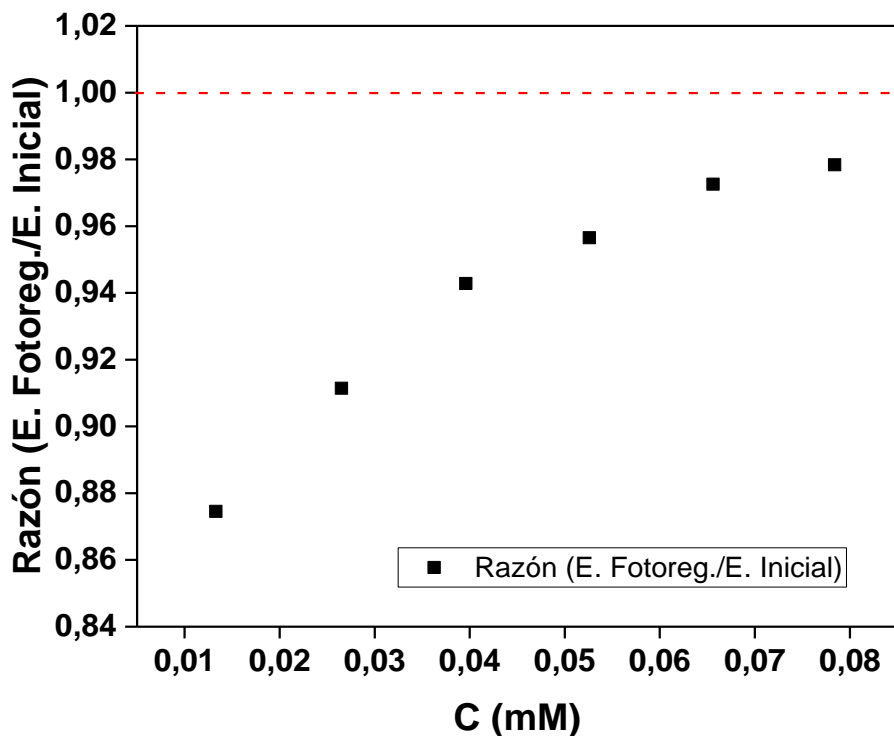


Figura 29. Razón de regeneración del isómero *trans* 3b₁ con concentración variable.

Del gráfico de la figura 29 se pudo determinar que a medida que la concentración de la sonda aumenta, la regeneración del isómero *trans*, después de un ciclo de fotoisomerización se aproxima al 100%.

Del mismo gráfico de la figura 29, se puede apreciar que no todo el isómero *trans* se regenera. Esto puede deberse a que el isómero *cis* fotogenerado presenta mayor estabilidad por el solvente, en este caso dimetilsulfóxido (DMSO), o dicho de otra forma, el isómero *cis* se solvata mejor que el isómero *trans*, es por esto que existe una pequeña cantidad de isómero *trans* que no puede ser regenerado, por lo que al aumentar la concentración de este para las mismas condiciones del experimento, disminuye gradualmente el grado de solvatación del isómero *cis* fotogenerado y así el isómero *trans* se regenera de una forma más eficiente que a menores concentraciones de la sonda.

6.7.2 Fotoisomerización *cis a trans* y *trans a cis* de **3b₂** con concentración variable.

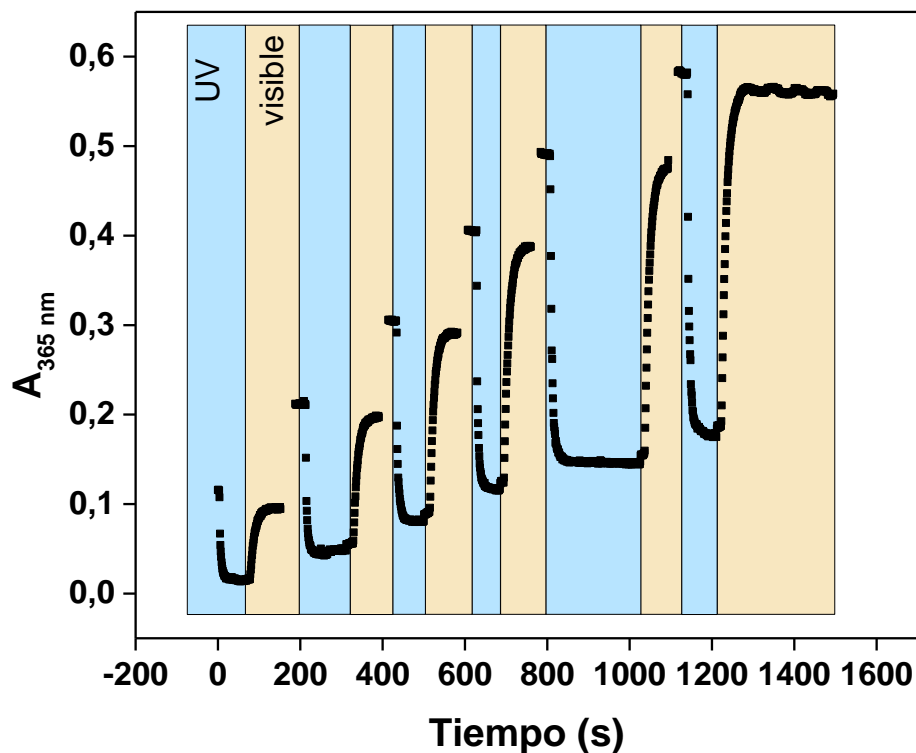


Figura 30. Fotoisomerización mediada por luz con variación de concentración de **3b₂**.

De igual manera que en **3b₁**, en el gráfico de la figura 30 se representan las curvas de absorbancia a 365 nm para distintas concentraciones de la sonda **3b₂**. Como era de esperar según la ley de Lambert Beer, al aumentar la concentración de la sonda aumenta el máximo de absorbancia del isómero *trans* (estado inicial), luego de irradiar con luz Uv esta absorbancia disminuye para generar el estado fotoestacionario enriquecido con el isómero *cis*. Posteriormente se irradia con luz visible y la sonda se regenera a un nuevo estado foto estacionario enriquecido con el isómero *trans* (estado fotoregenerado).

De esta figura se desprenden las razones de entre los estados iniciales y fotoregenerados enlistados en la tabla 14.

Absorbancia 365 nm

Concentración [mM]	E. Inicial	E. Fotoreg.	Razón (E. Fotoreg./E. Inicial)
0,0317	0,12	0,09	0,82
0,063	0,21	0,20	0,94
0,0938	0,30	0,29	0,96
0,124	0,41	0,39	0,95
0,154	0,49	0,48	0,97
0,183	0,58	0,57	0,97

Tabla 14. Absorbancia y razones del isómero *trans* antes y después de realizar un ciclo lumínico de irradiación.

Graficando la razón de la absorbancia del isómero *trans* en ambos estados versus la concentración se obtiene el gráfico de la figura 31.

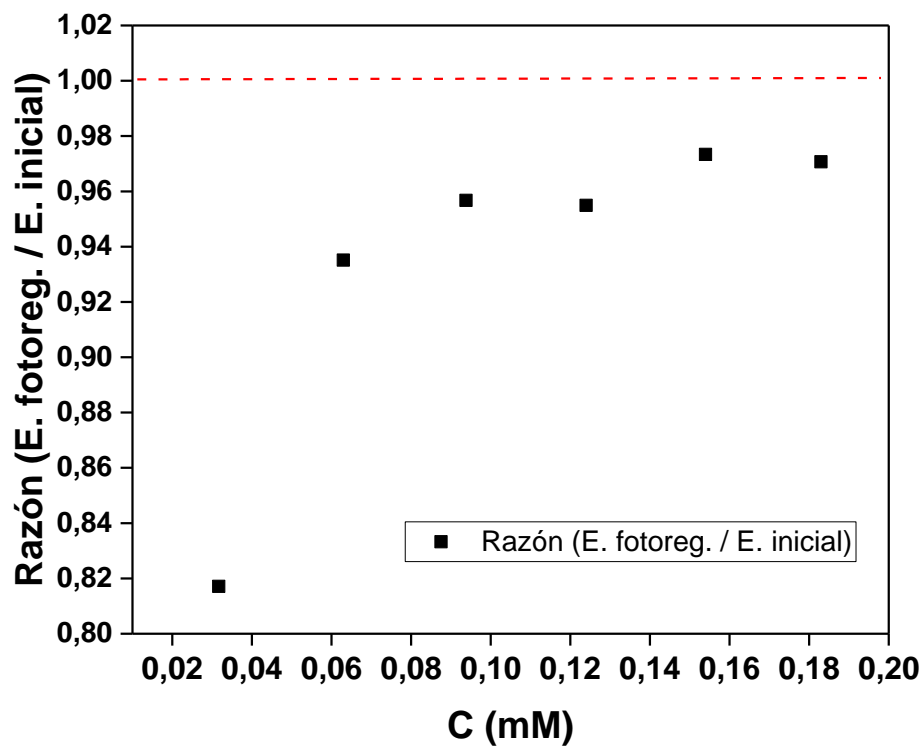


Figura 31. Razón de regeneración del isómero *trans* 3b₂ con concentración variable.

De la misma forma que en **3b₁**, del gráfico de la figura 31 se pudo determinar que a medida que la concentración de la sonda aumenta, la regeneración del isómero *trans*, después de un ciclo de fotoisomerización se aproxima al 100%.

En adición con la explicación realizada para la figura 29, también se puede determinar que, a una mayor concentración de la sonda, dentro del rango descrito en este experimento, se puede obtener una mayor eficiencia como interruptor molecular de la sonda en cuestión, dado que el estado inicial se regenera casi completamente.

6.8 Estudio de fotoisomerización de 3b₁ en Formiato de 2-hidroxietanaminio

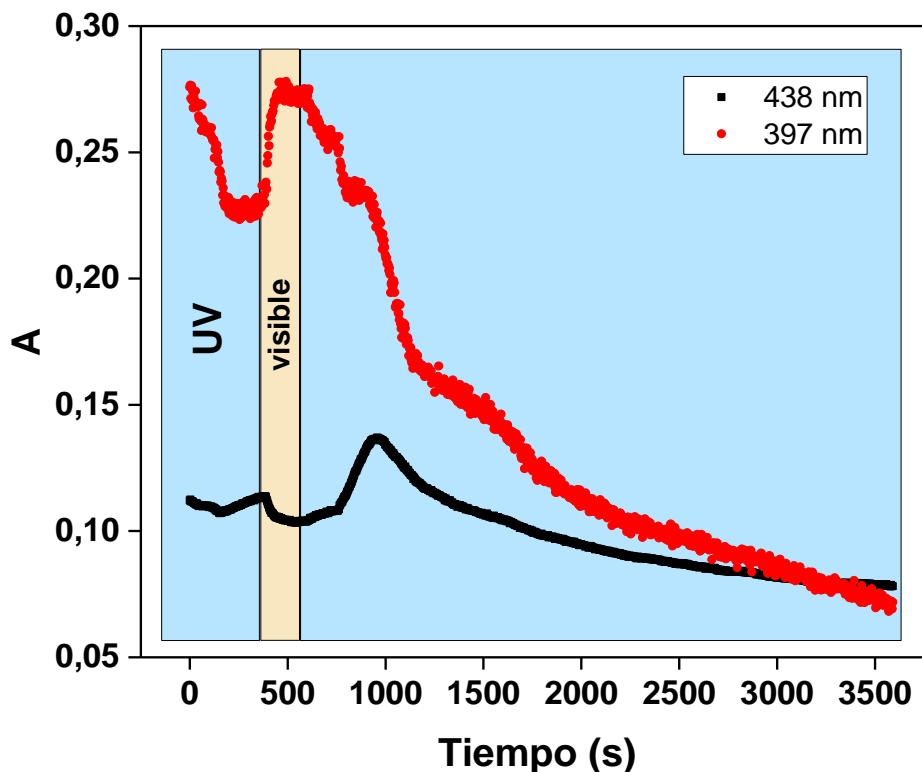


Figura 32. Espectro de absorción en el tiempo para 3b₁ en líquido iónico.

En el gráfico de la figura 32, se representa el cambio espectral en la absorción a 397 y 438 nm mientras se irradia con diferentes luces LED (ultravioleta y visible). En el principio del experimento se puede observar un comportamiento normal hasta aproximadamente 1000 segundos. Esto es, que la banda de absorción ubicada a 397 nm (isómero *trans*) disminuye su absorción mientras que la banda ubicada a 438 nm aumenta hasta el punto en que se cambia la luz y ocurre el proceso contrario.

Después de 900 segundos, la irradiación continua con luz ultravioleta provoca un decaimiento no esperado de ambas bandas de absorción, a lo que se puede atribuir a una degradación fotoquímica o fatiga de material.

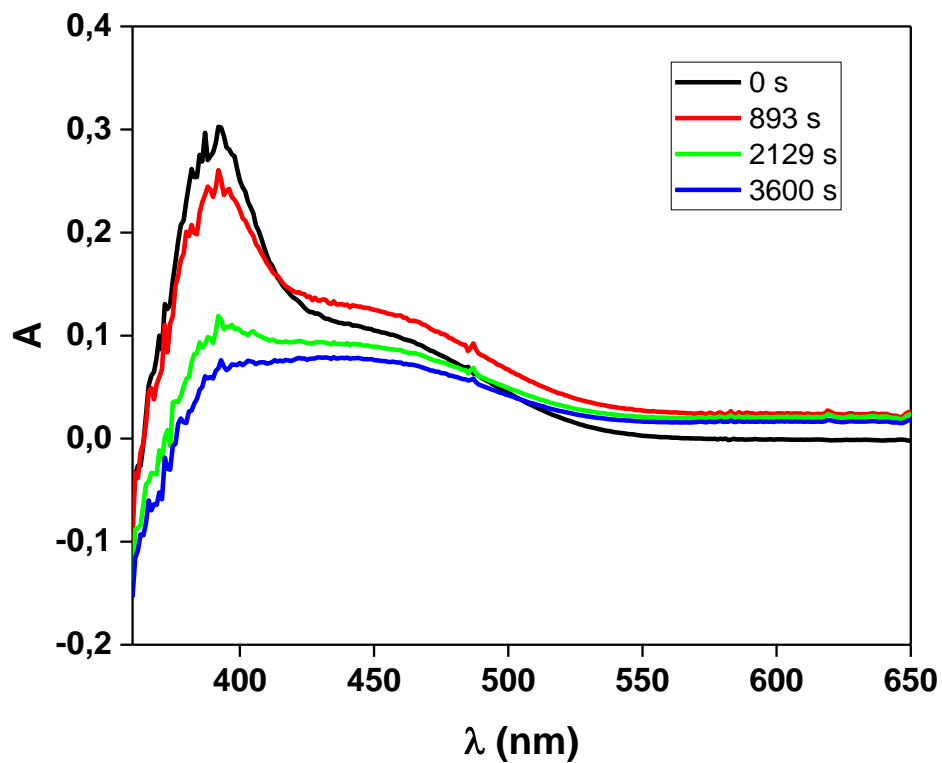


Figura 33. Espectros de absorción para distintos tiempos de en la irradiación de la sonda 3b₁.

La figura 33 demuestra la anterior explicación. El cambio entre el primer espectro de absorción (0 segundos) y el segundo (893 segundos) muestran un decaimiento en la banda de absorción del isómero *trans* mientras que aumenta la banda de absorción del isómero *cis*. Cabe notar que en este proceso el perfil de absorbancia no llega a un continuo en 0 de absorbancia, indicando la generación de precipitado (partículas en suspensión) o formación de nuevos compuestos producto de la degradación fotoquímica.

6.9 Estudio de fotoisomerización *cis-trans* monitoreado por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones

Con el propósito de estudiar el proceso de fotoisomerización de las sondas AZO-LI sintetizadas con una mayor precisión y de manera cuantitativa, se monitoreó el proceso de fotoisomerización *trans a cis* por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

También para determinar los parámetros termodinámicos de este proceso se realizaron mediciones en tiempo real a distintas temperaturas.

6.9.1 Fotoisomerización *trans a cis* de 3b₁ en DMSO-d₆ irradiada con luz LED 365 nm

A continuación, se presenta una comparación del cambio espectral de la sonda en DMSO-d₆ desde un tiempo inicial $t_i = 0$ min hasta un tiempo final $t_f = 35$ min. Este experimento se realizó a 40°C.

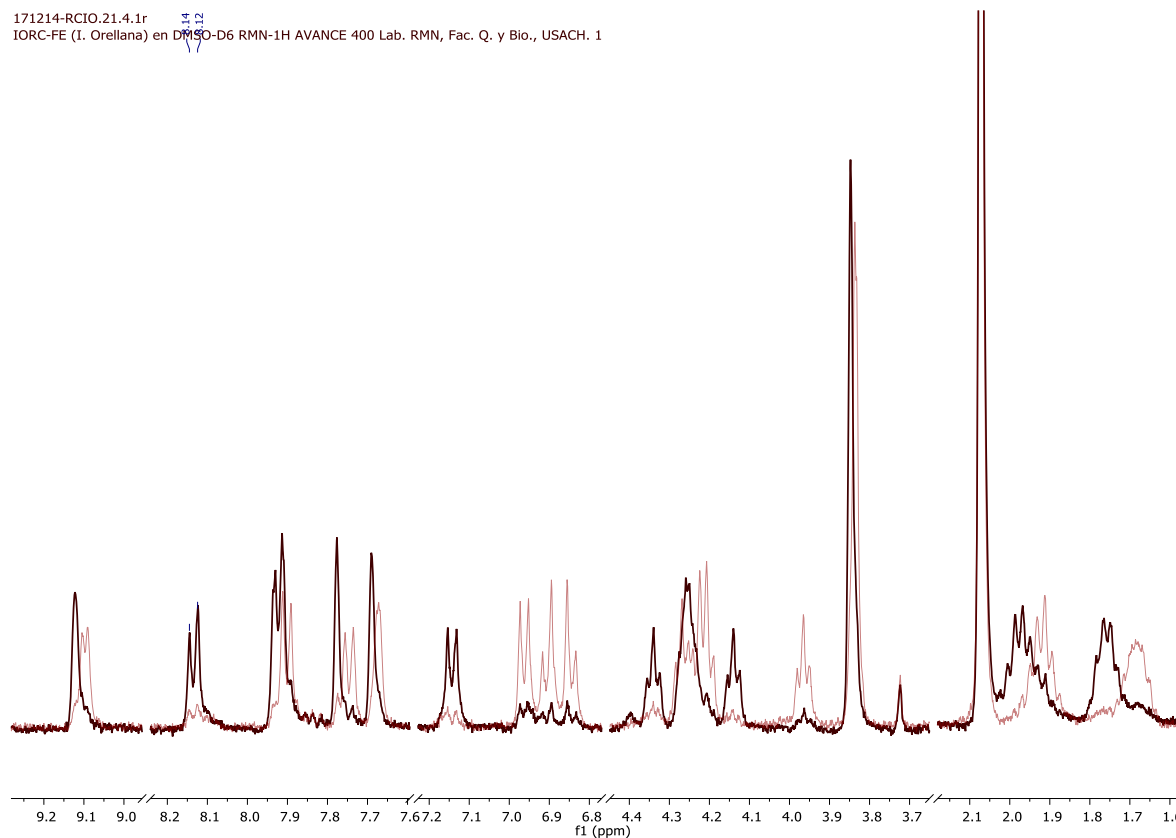


Figura 34. Espectros de 1H-RMN apilados para 3b₁ (negro) $t = 0$ min; (rojo) $t = 35$ min.

En la figura 34, se puede apreciar un marcado cambio espectral, esto es, la desaparición de señales (espectro de color negro) y la aparición de otras (espectro de color rojo).

Es bien conocido que el isómero más estable para un azo compuesto no cíclico es el *trans*, por lo que en el tiempo $t = 0$ min (rojo) corresponde a este isómero y en el tiempo $t = 35$ min corresponde al isómero *cis* generado fotoquímicamente.

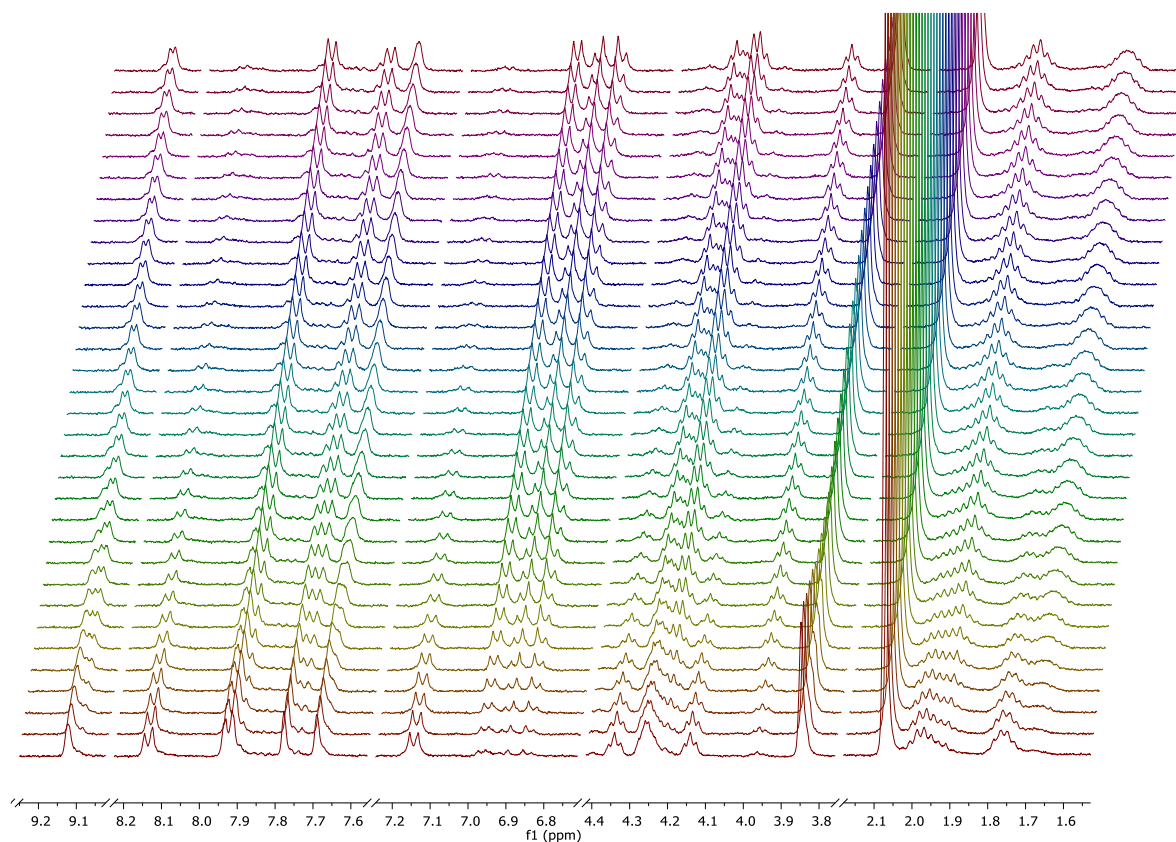


Figura 35. Cambio espectral ¹H-RMN en tiempo real de 3b₁.

La figura 35 muestra los espectros adquiridos en tiempo real de la sonda. Como se mencionó más arriba, se pudo notar que a medida que transcurre el tiempo (espectros desde abajo hacia arriba) varias señales desaparecieron mientras que otras nuevas aumentan en intensidad en una región

distinta a las anteriores. En la región aromática todas las señales decayeron, esto se debió al cambio del entorno químico que se vio modificado gracias al cambio configuracional que sufrió la molécula producto del proceso de fotoisomerización. Más aún, en la región alifática se presentaron cambios. Recordando que las señales en esta región corresponden a las cadenas alquílicas de la molécula, el cambio configuracional provoca que estas cadenas permanezcan en una proximidad más reducida en el isómero *cis* que en el *trans*. Cabe destacar que, si bien no se conoce la disposición espacial exacta de estas cadenas, debido a la rotación permitida en los enlaces simples, se puede inferir que están más próximas entre ellas y/o con una disposición totalmente distinta a como estaban en el isómero *trans*.

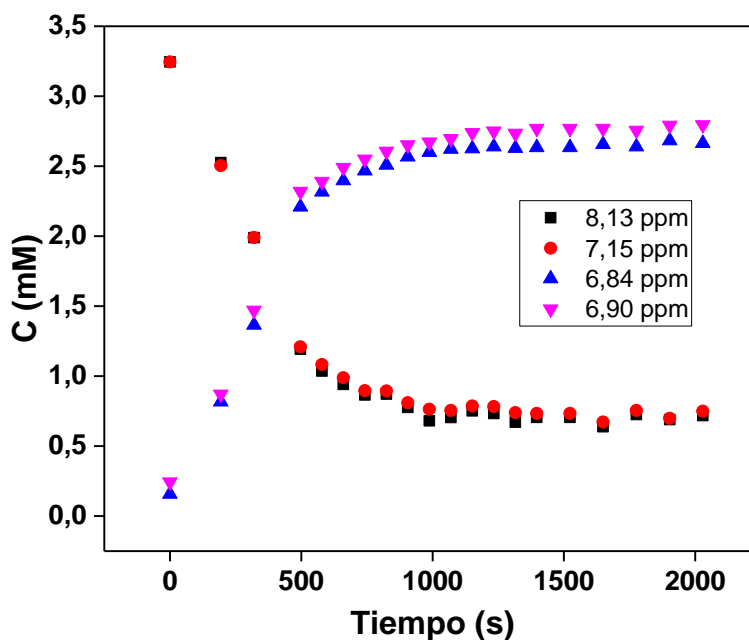


Figura 36. Cambio en la concentración de las especies *trans* y *cis* para $3b_1$ a 40°C .

En la figura 36 se muestra un gráfico que presenta el cambio de la concentración en el transcurso del experimento y se pueden observar las curvas de crecimiento/decaimiento exponencial bien descritas para este experimento, dando cuenta de que el método de irradiación *in situ* ofrece una

buena alternativa para el estudio de fotoisomerización en un equipo de RMN, esto es, para extraer datos como las constantes de velocidad de reacción y parámetros termodinámicos, entre otros.

6.9.2 Fotoisomerización *trans a cis* de **3b₂** en DMSO-d₆ irradiada con luz LED 365 nm

A continuación, se presenta una comparación del cambio espectral de la sonda en DMSO-d₆ desde un tiempo inicial $t_i = 0$ min hasta un tiempo final $t_f = 42$ min. Este experimento se realizó a 27°C.

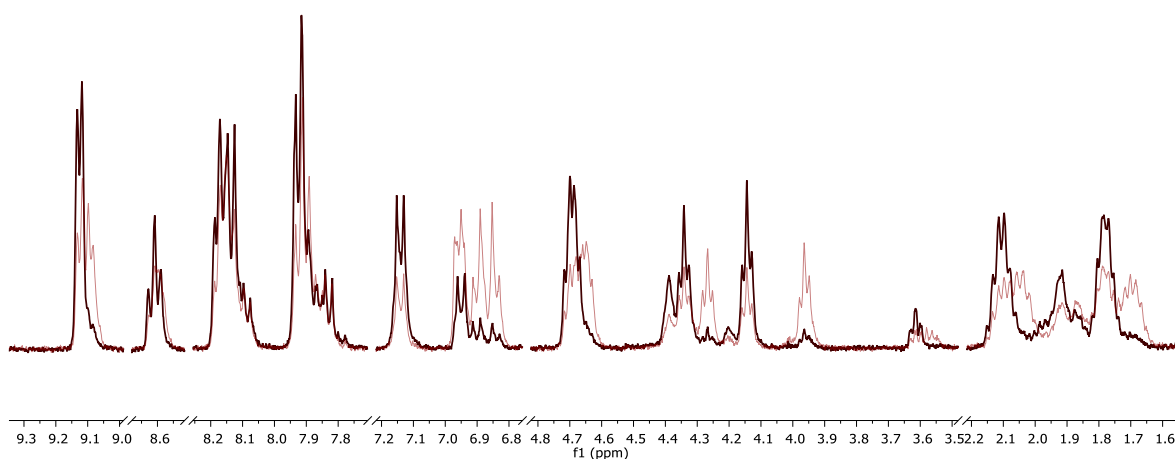


Figura 37. Espectros de ¹H-RMN apilados para **3b₂ (negro) $t = 0$ min; (rojo) $t = 42$ min.**

Una vez más y comparado con los espectros de RMN de **3b₁**, la figura 37 muestra un marcado cambio espectral, esto es, la desaparición de señales (espectro de color negro) y la aparición de otras (espectro de color rojo).

Existen en el espectro de color rojo (isómero *trans*) señales que no cambian con el tiempo, como el caso del triplete (8,20 ppm) correspondiente al protón en posición *para* del anillo de piridinio. Este efecto se puede apreciar mejor apilando todos los espectros de ¹H-RMN.

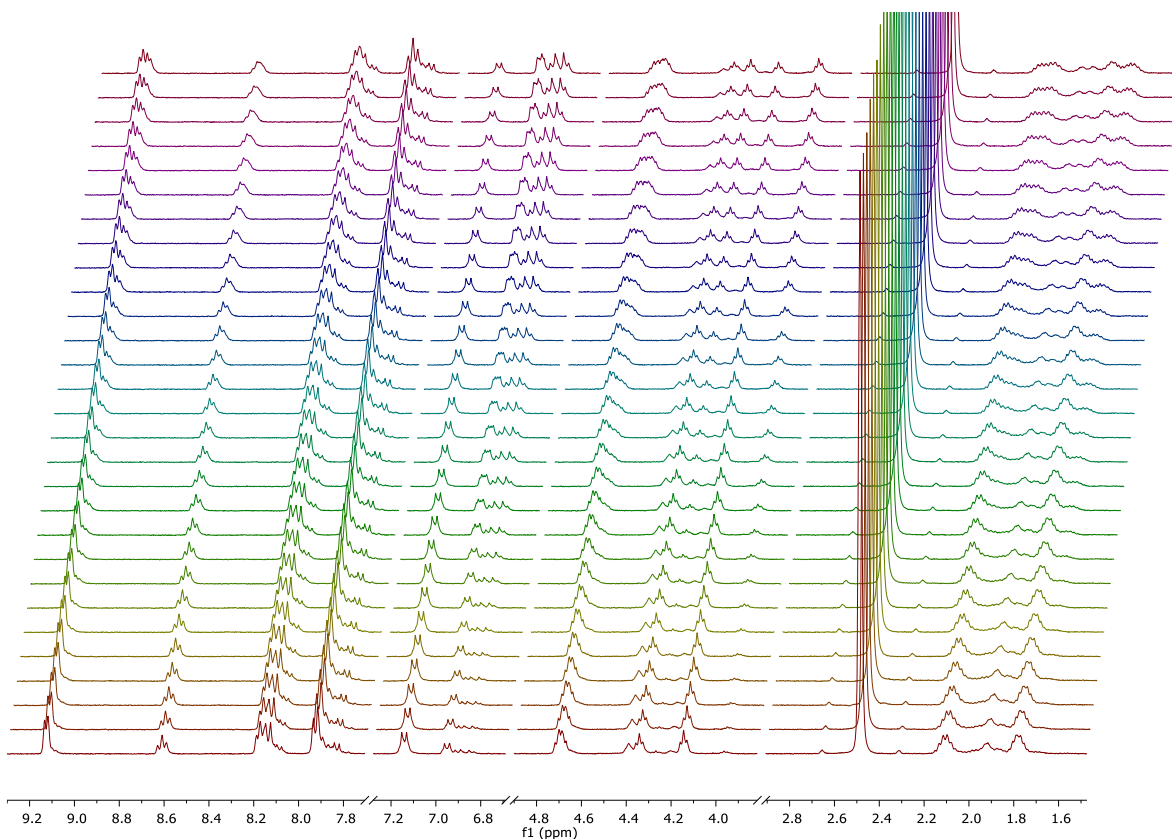


Figura 38. Cambio espectral ^1H -RMN en tiempo real de $3b_2$.

En la figura 38 se muestran los espectros de RMN de protones apilados de tal forma que se al aumentar el tiempo de irradiación (espectros desde abajo hacia arriba) algunas señales correspondientes al isómero *trans* van disminuyendo mientras que otras nuevas señales correspondientes al isómero *cis* van apareciendo. Este resultado confirma el proceso de fotoisomerización *trans a cis* inducido por luz ultravioleta proveniente de un diodo a través de una fibra óptica, permitiendo así modular y estudiar con más detalle dicho proceso fotoquímico.

Al igual que en la sonda $3b_1$, en la zona de los protones alifáticos también se presentan cambios, esto es debido a que, junto con el cambio en la configuración de la sonda, también se generan cambios conformacionales que modifican el entorno químico de estos protones, provocando un cambio en su desplazamiento químico.

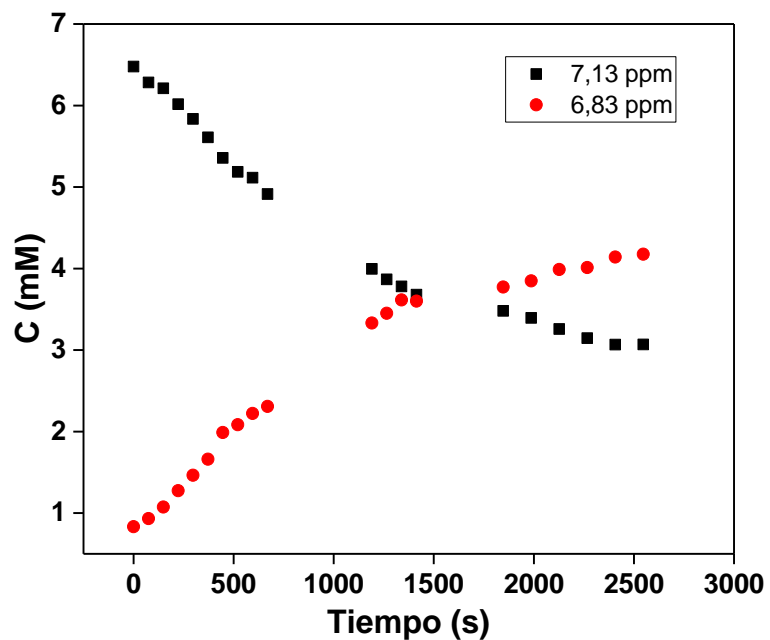


Figura 39. Cambio de la concentración de las especies *trans* y *cis* para $3b_2$ a 27°C .

Con los datos espectrales como la integración y conociendo la estructura de la molécula se pudo confeccionar el gráfico de la figura 39 que representa el cambio de la concentración en el tiempo. Tal como muestra la figura 36, se puede observar la disminución de la concentración de la sonda representada por una de las señales del isómero *trans* con el aumento simultaneo de la concentración del isómero *cis* representada por una de las señales de este.

6.9.3 Estudio de fotoisomerización *trans a cis* a temperatura variable de 3b₁

Con el objetivo de estudiar el proceso de isomerización con más profundidad se realizaron mediciones en el tiempo a temperatura variable, 40, 50 y 60°C. Con este experimento se determinaron los parámetros termodinámicos a las temperaturas mencionadas.

a. Determinación de velocidades de fotoisomerización *trans a cis* a 40, 50 y 60°C

A continuación, se presentan los gráficos de logaritmo natural de la concentración de la sonda versus el tiempo de irradiación, de los gráficos se puede obtener la pendiente que corresponde a la velocidad de reacción.

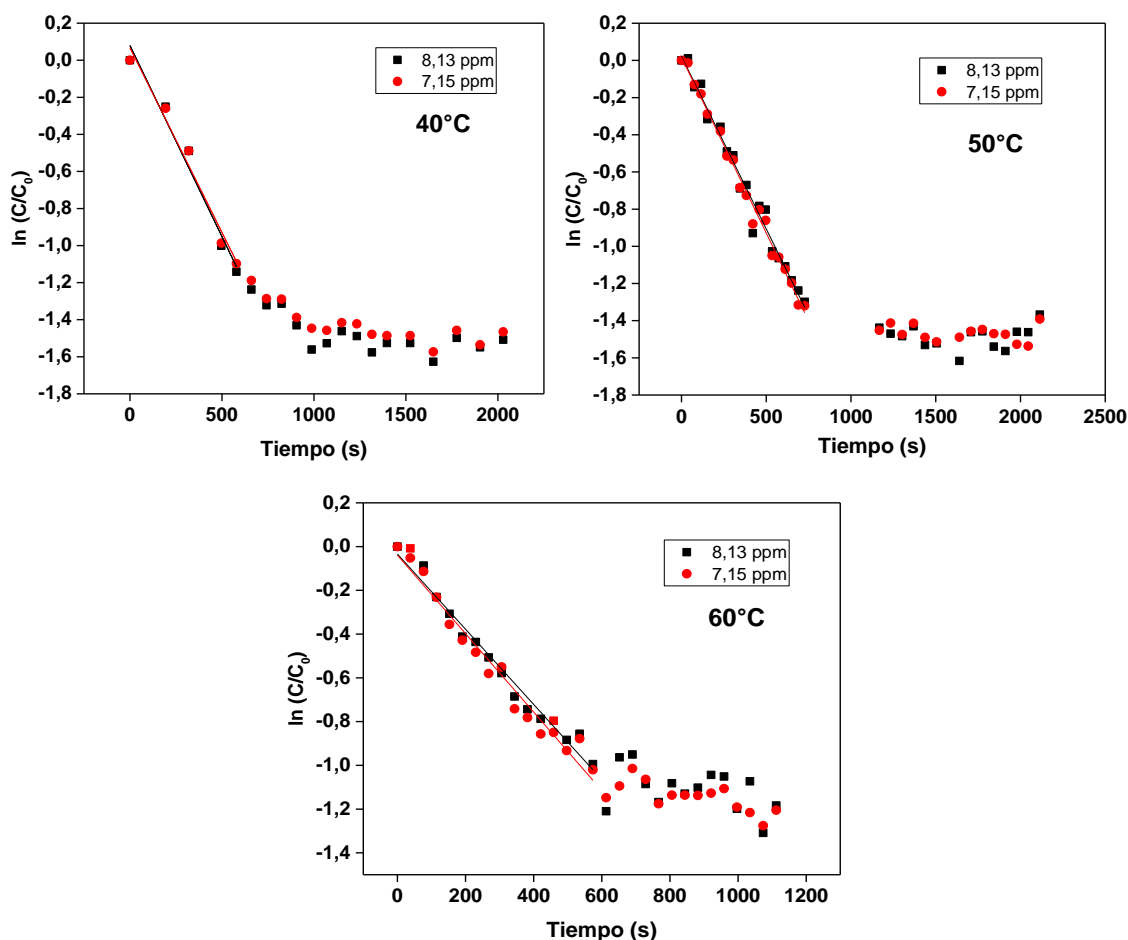


Figura 40. Gráfico de primer orden de la isomerización *trans a cis* de la sonda 3b₁ a distintas temperaturas.

Temperatura [K]	k [s ⁻¹]	1/T [K ⁻¹]	-ln k
313	0,00202 ± 1,70x10 ⁻⁴	0,00319	6,20219
323	0,00187 ± 6,44x10 ⁻⁵	0,0031	6,27915
333	0,00175 ± 7,62x10 ⁻⁵	0,003	6,34529

Tabla 15. Efecto de la temperatura sobre la fotoisomerización de la sonda 3b₁.

Con la información de la tabla 15 se pudo confeccionar el gráfico de Arrhenius (Figura 41) para determinar la energía de activación del proceso de fotoisomerización, la cual corresponde a la pendiente del gráfico corresponde a $-E_a/R$ donde E_a es Energía de Activación y R es la constante de los gases.

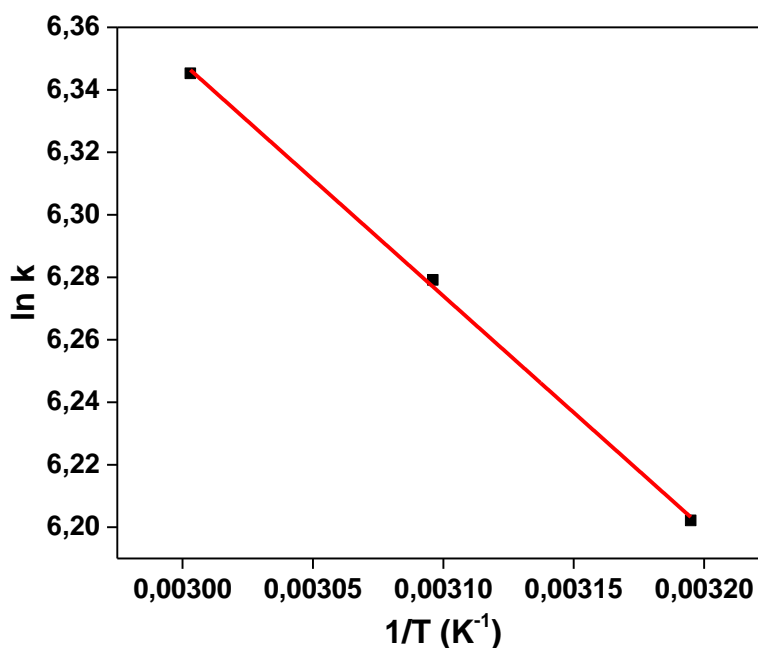


Figura 41. Gráfico de Arrhenius para el proceso de fotoisomerización a distintas temperaturas de la sonda 3b₁.

La energía de activación que se determinó para el proceso de fotoisomerización *trans a cis* fue de $1,5 \pm 0,037$ kcal/mol.

b. Determinación de parámetros termodinámicos de fotoisomerización *trans a cis* a 27, 40, 50 y 60°C

Luego para determinar los parámetros termodinámicos de Energía libre de Gibbs (ΔG^*), Entalpía (ΔH^*) y entropía (ΔS^*), fue necesario calcular las constantes de equilibrio para el proceso a distintas temperaturas.

Para calcular las constantes de equilibrio para el proceso se calcula el cociente entre la concentración del isómero *cis* y el *trans* en el equilibrio fotoestacionario.

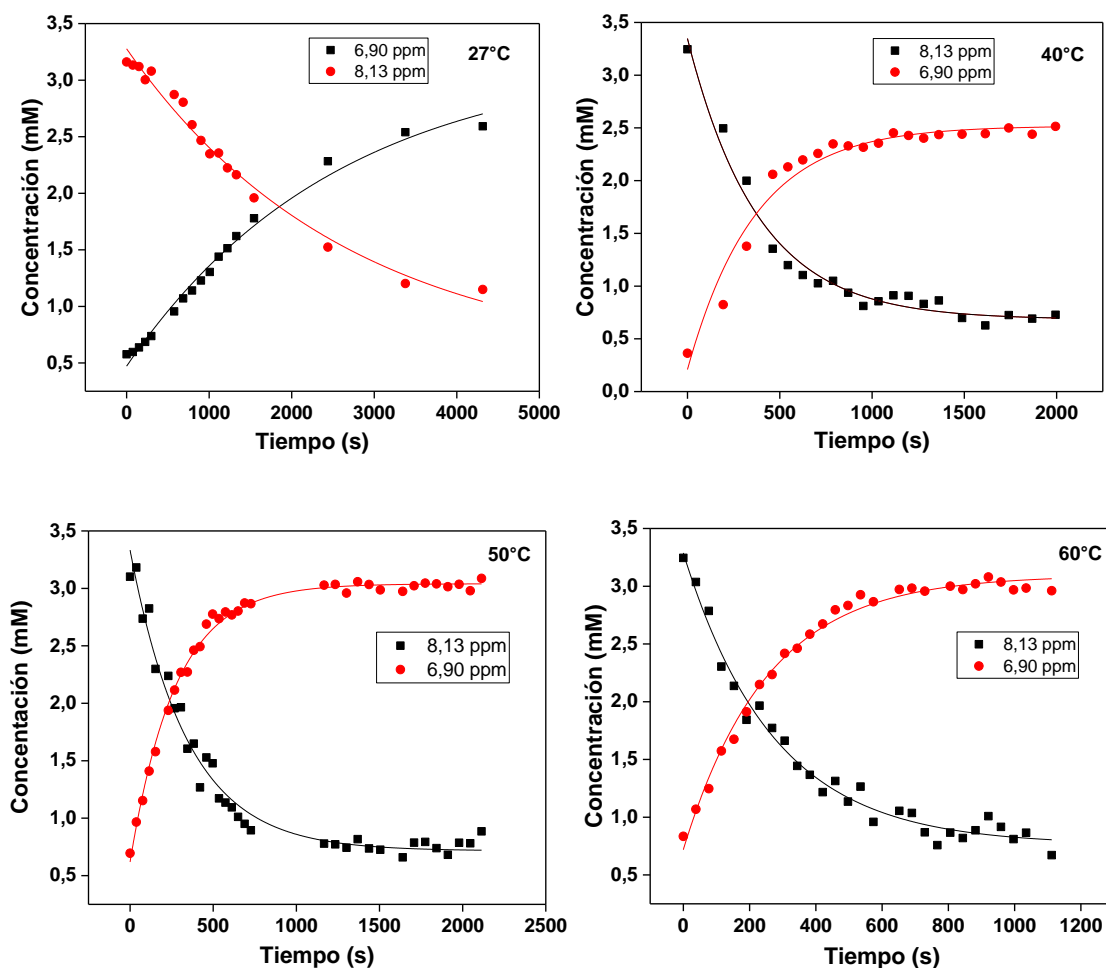
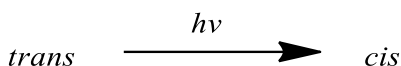


Figura 42. Cambios en la concentración de las especies *trans* y *cis* para 3b₁ a distintas temperaturas.

Luego con los valores de concentración de ambos isómeros en el equilibrio fotoestacionario, se determinaron las constantes de equilibrio considerando al sistema que pasa de una configuración *trans* a una *cis*.



Con la siguiente expresión para la energía libre de Gibbs, se graficó el logaritmo natural de la constante de equilibrio K_{eq} versus el inverso de la temperatura. De la cual podemos obtener los valores de entalpía ΔH° y entropía ΔS° para el proceso de fotoisomerización.

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

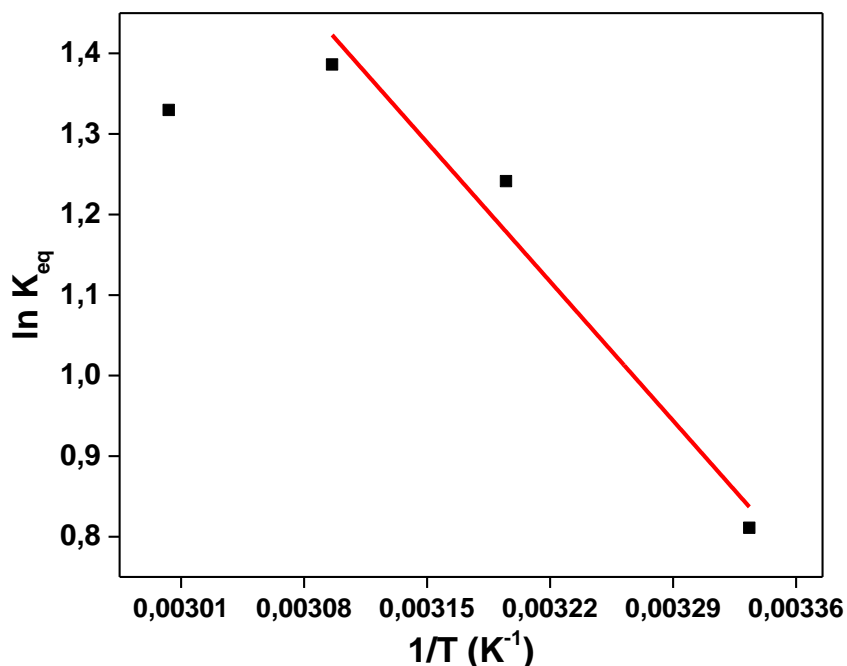


Figura 43. Constantes de equilibrio de fotoisomerización a distintas temperaturas.

Los valores obtenidos de entalpía y entropía fueron 4,90 kcal/mol y 18,01 cal/mol K, respectivamente. El valor de entalpía indica que el proceso es endotérmico y por su parte la entropía

del sistema sugiere que existe un mayor orden al transformar el isómero *trans* al isómero *cis*. Esto tiene relación con la mayor estabilidad del isómero *trans* por sobre la del *cis*¹⁷.

Cabe destacar que el primer punto del gráfico 38 se desvía de la recta y no fue considerado para la determinación de los parámetros termodinámicos. La razón de que este punto se haya presentado fuera de la tendencia puede ser porque el efecto de la temperatura, debido al proceso de isomerización térmica, juega un rol que desfavorece el proceso de isomerización directa, disminuyendo la concentración del isómero fotogenerado.

Temperatura [K]	K_{eq}	ΔG° [kcal/mol]
300	2,25	-0,48
313	3,46	-0,77
323	4,00	-0,89
333	3,78	-0,88

Tabla 16. Energía libre de Gibbs para el proceso de fotoisomerización *trans a cis* de 3b₁ a diferentes temperaturas.

En la tabla 16 se muestran los valores de ΔG° de reacción para las distintas temperaturas utilizadas en el experimento. Se puede apreciar que a medida que la temperatura aumenta, los valores de ΔG° de reacción disminuyen y son todos negativos, esto sugiere que el proceso es espontáneo en el rango de temperatura trabajado.

7. CONCLUSIONES

Se sintetizaron cuatro derivados de azobenceno (AZO); **1a**, **2a**, **1b** y **2b**, los que fueron caracterizados por espectroscopia de RMN-¹H, y Uv-vis. Esto último permitió determinar los máximos de absorbancia y los coeficientes de absortividad molar en MeOH y THF y algunos en DMSO y formiato de propilamonio.

Se prepararon tres líquidos iónicos (LI), uno derivado de imidazolio, uno de piridinio y uno de amonio, los que fueron caracterizados por espectroscopia de RMN-¹H, lo que permitió determinar los desplazamientos químicos de los protones provenientes de los núcleos catiónicos, información importante en los experimentos de irradiación continua *in situ* por RMN-¹H.

Se sintetizaron cuatro nuevas sondas (**3a₁**, **3a₂**, **3b₁**, y **3b₂**) derivados de azobenceno y líquidos iónicos (AZOL-LI) los que fueron caracterizados por espectroscopia de RMN-¹H, y alguno de ellos por espectrometría de masas (UHPLC-MS/MS).

Se determinaron las energías de activación del proceso de isomerización térmica para las sondas **2b** y **3b₁** en DMSO y formiato de propilamonio. Con estos datos se pudo concluir que la isomerización térmica se ve favorecida por un aumento en la polaridad del sistema. Esto puede indicar que el estado de transición de ambas sondas es más bien polar y es por esto que la cinética de isomerización se completa con una velocidad mayor en formiato de propilamonio que en DMSO.

Se comprobó experimentalmente que al aumentar la temperatura del sistema el proceso de isomerización térmica (inversa) se vuelve relevante en la determinación de las velocidades de reacción y parámetros termodinámicos.

Ni la viscosidad, ni la densidad, ni el índice de refracción de las sondas finales AZOL-LI, fueron determinadas ya que todos ellos fueron sólidos a temperatura ambiente.

Los cálculos para determinación de los rendimientos cuánticos de fotoisomerización para los derivados tipo AZO y AZO-LI se encuentra aún en desarrollo a la fecha de la entrega del presente escrito.

Las sondas finales AZO-LI **3a₁** y **3a₂**, no presentan equilibrio de fotoisomerización *cis-trans* en los solventes estudiados sino presumiblemente foto degradación.

Finalmente, una de las conclusiones más importante que merece la pena destacar es que el montaje experimental, esto es captura de luz por fibra óptica desde el diodo emisor de luz, utilizado en el estudio de fotoisomerización *cis-trans* de los derivados AZO y AZO-LI, permitió estudiar exhaustivamente a tiempo real este proceso, lo que indica que para las condiciones de trabajo (concentración, solvente, temperatura) la cantidad de fotones es suficiente para hacer fotoquímica *in situ*, dentro de la cavidad del equipo de RMN-¹H y dentro de la cubeta del equipo de espectroscopía Uv-vis.

8. REFERENCIAS

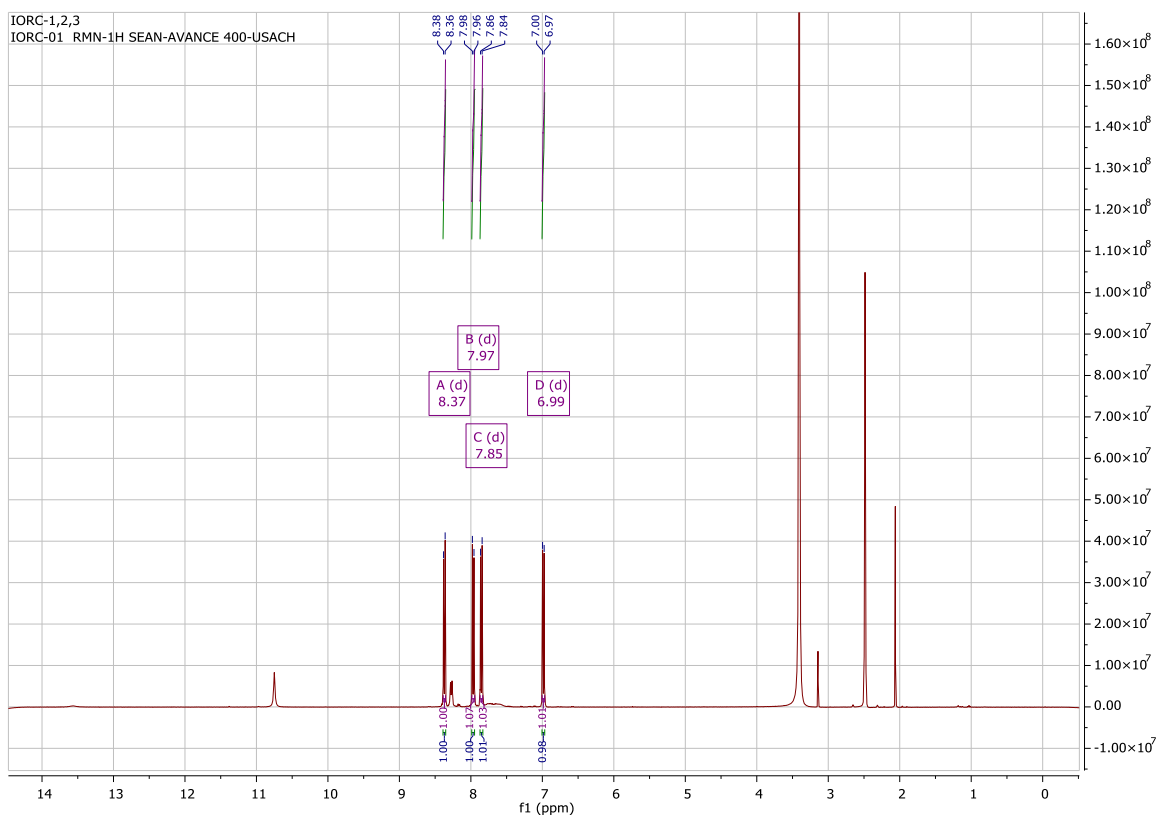
1. G. Jones II, in *Photochromism*, ed. H. D. Bouas-Laurent, Elsevier Science, Amsterdam, 2003.
2. K. Uchida, Y. Yamanoi, T. Yonezawa and H. Nishihara, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 9239-9241.
3. R. Marc, R. Pfeiffer and B. Jones, *ACS Chemical Neuroscience*, 2014, **5**, 895-901.
4. R. Barillé, E. Ortyl, S. Zielinska and J. M. Nunzi, in *Organic Nanophotonics*, ed. Y. S. Zhao, Springer Berlin Heidelberg, 2015, DOI: 10.1007/978-3-662-45082-6_7, ch. 7, pp. 159-179.
5. E. Merino and M. Ribagorda, *Beilstein J Org Chem*, 2012, **8**, 1071-1090.
6. R. Klajn, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 148-184.
7. V. I. Minkin, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 2751-2776.
8. X. Su and I. Aprahamian, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 1963-1981.
9. R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth and F. Temps, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 15594-15595.
10. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 12174-12277.
11. (a) M. Irie, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010, **9**, 1535-1542. (b) Rau, Hermann, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1973, **12**, 224-235. (c) N. Tamai, H. Miyasaka, *Chemical Reviews*, 2000, **100**, 1875-1890.
12. Rau, H. In *Photochromism Molecules and Systems*; Dürr, H., Bouas-Lauran, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990; p 165.
13. Bortolus, P.; Monti, S. *J. Phys. Chem.* 1979, **83**, 648.
14. Rau, H.; Lüddecke, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 1616

15. (a) P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007, vol. 2; (b) R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science*, 2003, 302, 792; (c) K. R. Seddon, *Nat. Mater.*, 2003, 2, 363; (d) J. H. Davis and P. A. Fox, *Chem. Commun.*, 2003, 1209; (e) D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth and G. B. Deacon, *Chem. Commun.*, 2001, 1430; (f) H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 19593; (g) S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, X. Zhang and S. Li, *Ionic Liquids: Physicochemical Properties*, Elsevier Science, 2009.
16. (a) V. W. W. Yam, J. K. W. Lee, C. C. Ko and N. Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 912; (b) L. C. Branco and F. Pina, *Chem. Commun.*, 2009, 6204; (c) H. Tamura, Y. Shinohara and T. Arai, *Chem. Lett.*, 2010, 240.
17. Stranius, K. & Börjesson, K., *Nature Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1–9.

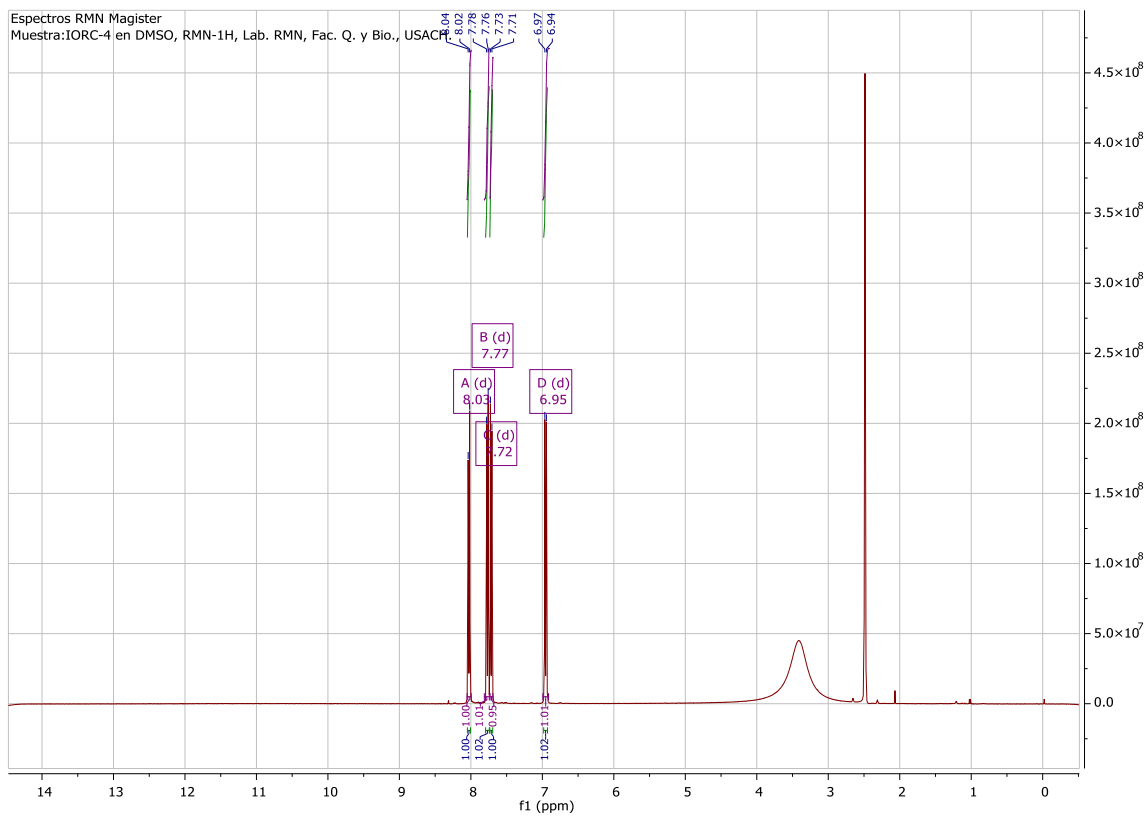
9. ANEXO

9.1 Espectros de ^1H -RMN para las moléculas sintetizadas

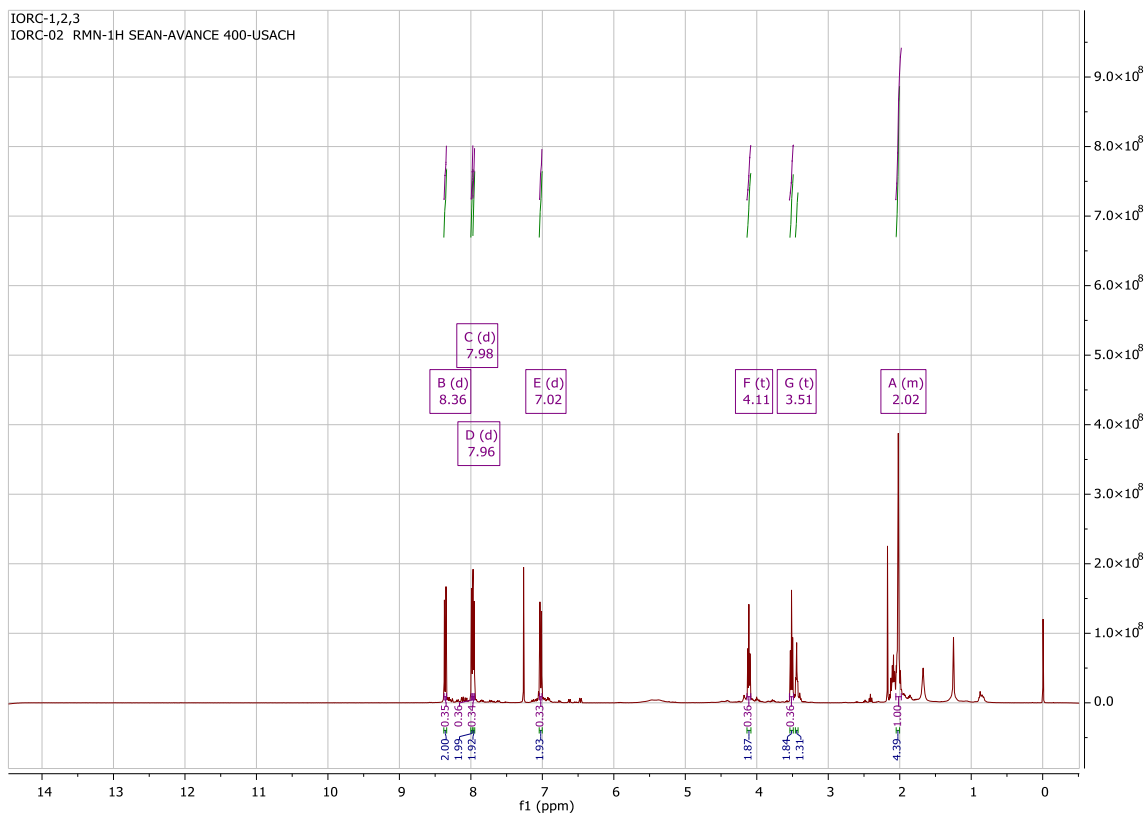
9.1.1 (E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (1a)



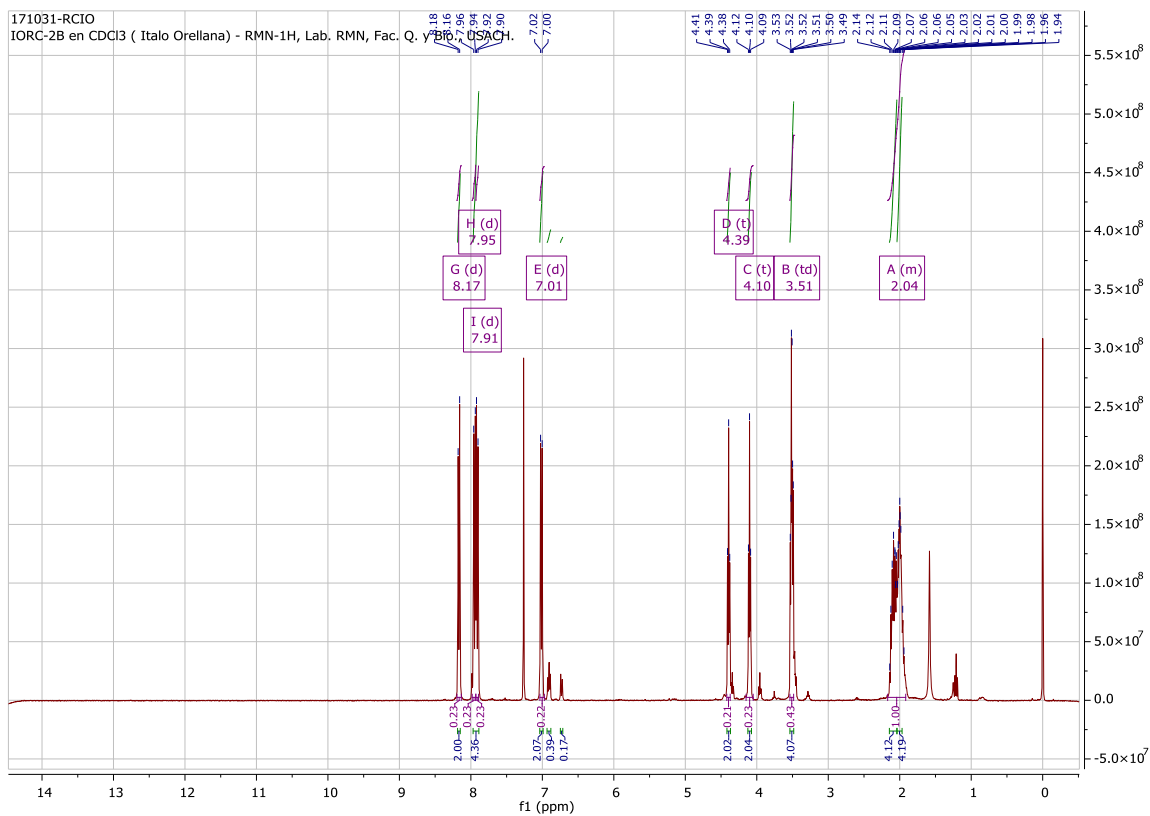
9.1.2 Ácido (E)-4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoico (1b)



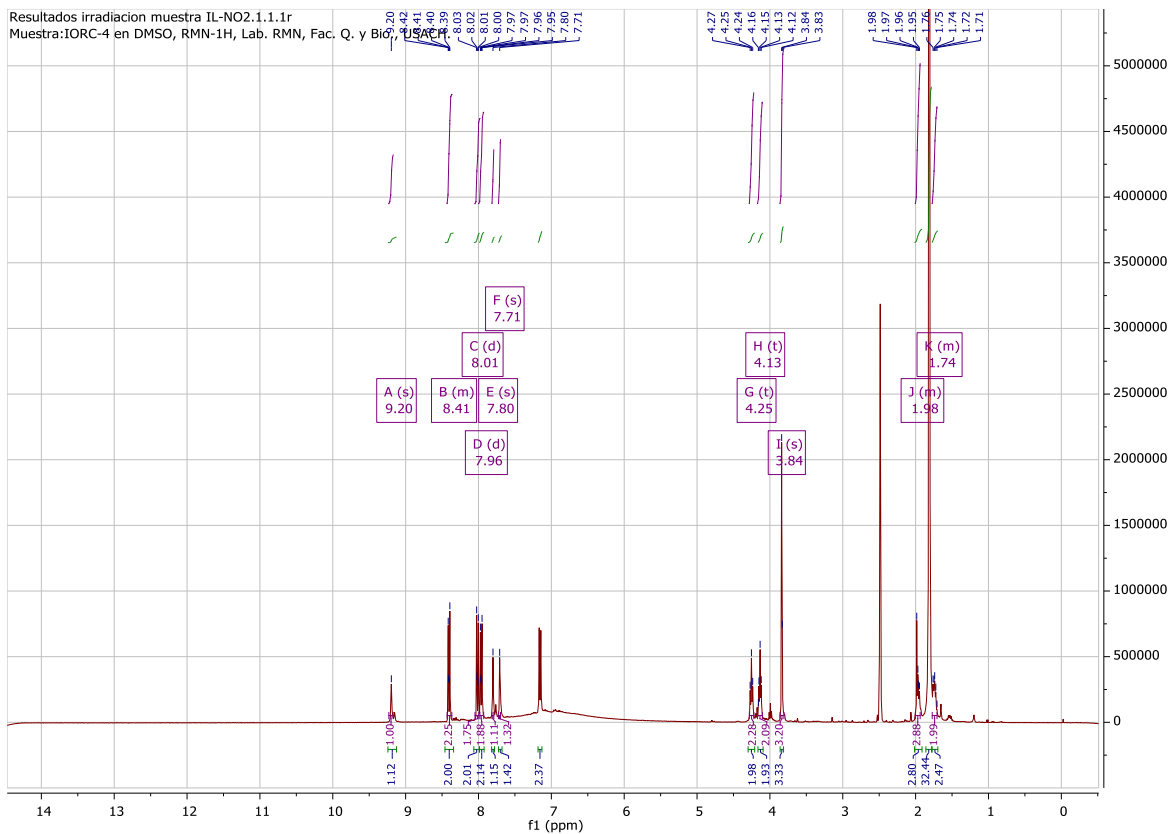
9.1.3 (E)-1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno (2a)



9.1.4 Ácido (E)-4-((4-(4-bromobutoxi) fenil)diazenil) bezóico (2b)

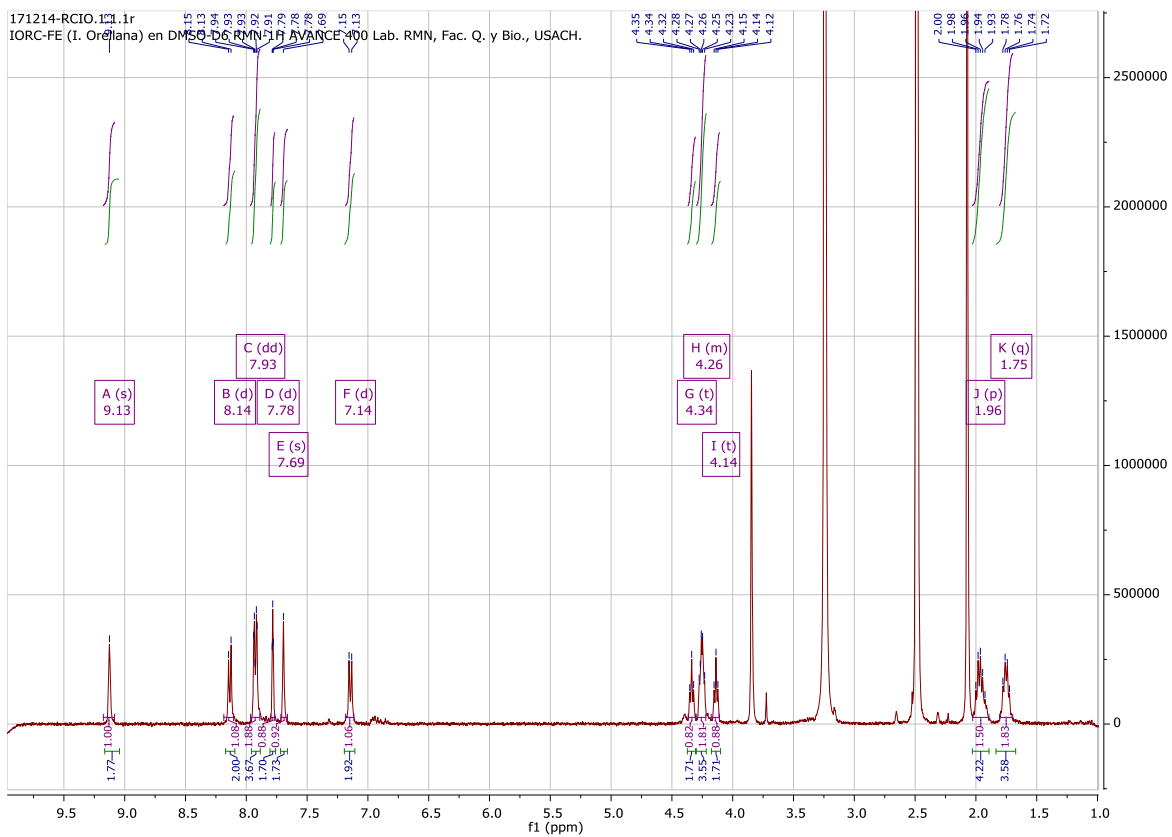


9.1.5 Bromuro de (E)-1-metil-3-(4-(4-(4-nitrofenil)diazenil)fenol)butil)-1H-imidazolio (3a₁)

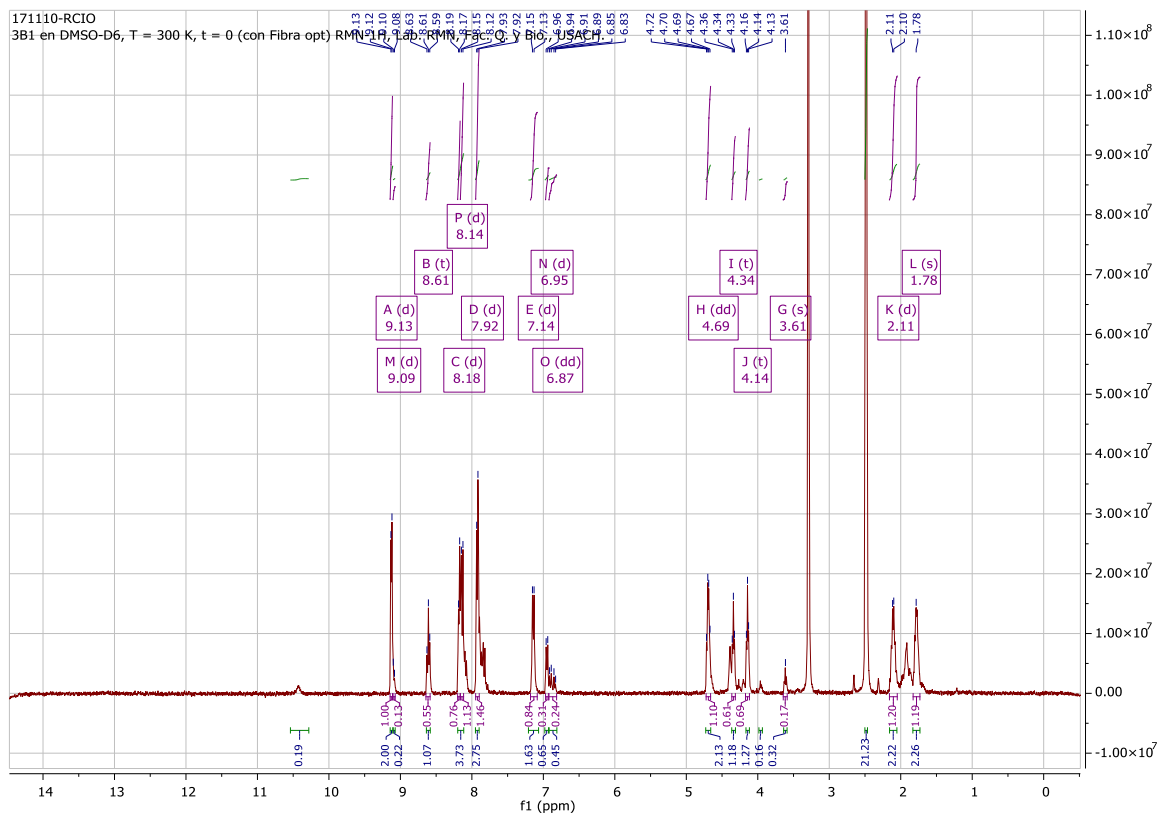


9.1.6 Bromuro de (E)-3-(4-(4-((4-carboxifenil)diazetil)fenoxi)butil)-1-metil-1H-imidazolio

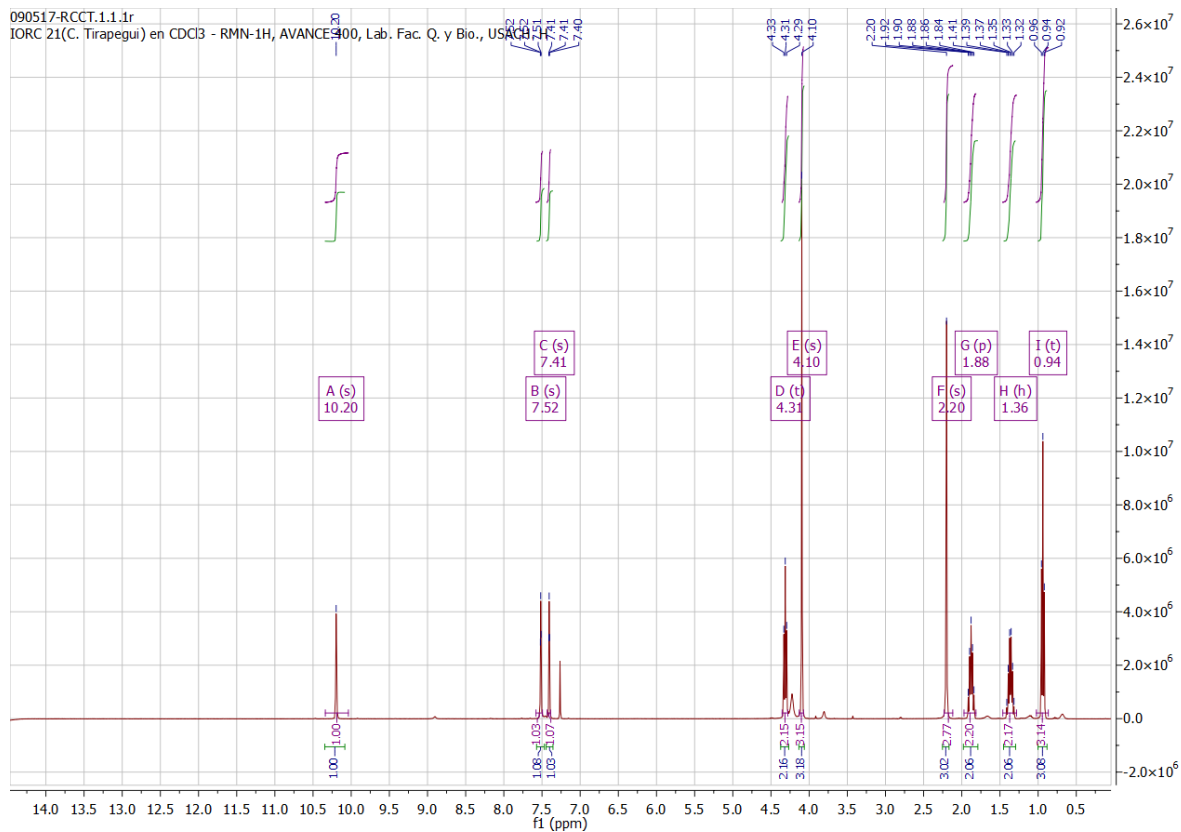
(3b₁)



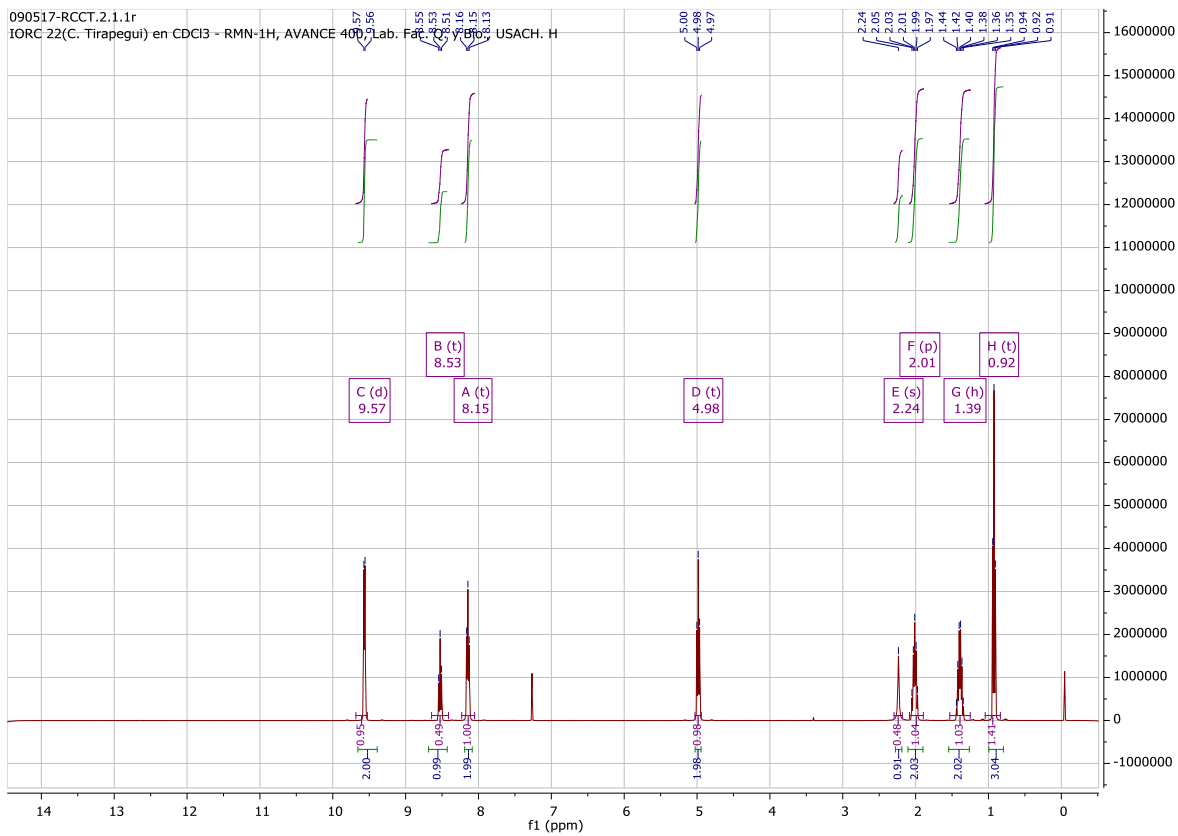
9.1.7 Bromuro de (E)-1-(4-(4-((4-carboxifenil)diazenil)fenoxi)butil)-1-piridinio (3b₂)



9.1.8 Bromuro de 3-butil-1-metilimidazolio



9.1.9 Bromuro de 1-butilpiridinio



9.2 Espectro Uv-visible del led utilizado

