



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

LICENCIATURA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

TESIS

**Síntesis de ácidos arsoazobencenos y su aplicación en la obtención y
estabilización de nanoestructuras de Au**

**Que para obtener el título de
Ingeniero en Materiales**

PRESENTA

Jesus Gael Garcia Mera

DIRECTORA

Dra. Nayely Trejo Carbajal

CODIRECTOR

Dr. Jesús García Serrano

Comité tutorial

Dra. Ana María Herrera González

Dra. Mari Carmen Reyes Angeles

Mineral de la Reforma, Hgo., 28 de enero 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 16 de enero de 2026

Número de control: ICBI-D/078/2026
Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado al egresado de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Jesús Gael García Mera**, quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis de ácidos arsoazobencenos y su aplicación en la obtención y estabilización de nanoestructuras de Au”**, ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dra. Ana María Herrera González

Secretario: Dr. Jesús García Serrano

Vocal: Dra. Nayely Tejo Carbajal

Suplente: Dra. Mari Carmen Reyes Angeles

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/MMM

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uaeh.edu.mx

Dedicado a mis padres que son la fortaleza de mi vida y me dieron soporte durante mis estudios en la universidad. Gracias a ellos he llegado a donde estoy así también, deseo que sirva como ejemplo para mis hermanos y lo tomen como motivación para que logren sus metas de vida y puedan lograr cumplir sus sueños.

El presente trabajo se realizó en el **Laboratorio de Polímeros** del Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección de la Dra. Nayely Trejo Carbajal y la codirección del Dr. Jesús García Serrano.

AGRADECIMIENTOS

Disciplina, resiliencia y paciencia son las palabras con las que defino este trabajo. La paciencia porque cuando inicié mi licenciatura y tuve mis primeras clases de química general quedé fascinado. La química es fundamental para mi formación en la Ingeniería en Ciencia de los Materiales, ciencia que se encarga del estudio de las relaciones que existen entre la estructura y las propiedades de un material para poder crear nuevos productos o materiales capaces de satisfacer necesidades específicas.

A mis padres: Martín García e Isabel Mera por haberme apoyado en cada paso de mi vida, orientándome y aconsejando en mis decisiones de vida y nunca dejarme solo a pesar de las adversidades, gracias.

A mis hermanos: Salvador García y María Isamar por ser un apoyo emocional en mi vida, son una pieza fundamental que hicieron posible esto, gracias.

A la Dra. Nayely Trejo por haberme apoyado en mi recorrido de la carrera, gracias por la paciencia durante la carrera además por el apoyo en mi desarrollo profesional es una pieza fundamental que hizo todo esto posibles, gracias.

A la Dra. Ana Herrera por haberme apoyado en cada proceso de la tesis en brindarme las herramientas necesarias para poder realizar mis sueños de ser ingeniero.

A mis compañeros Miguel Olvera, Fernando, Marí Carmen, Esmeralda y Ricardo que me brindaron todo el apoyo necesario en el laboratorio durante mi estancia en el mismo, fueron pieza fundamental para el desarrollo de este proyecto.

A mi perrito cuacho que es una gran compañía en momentos difíciles de mi vida por levantarme el ánimo y por enseñarme el amor más noble.

GRACIAS A TODOS LO QUE ESTUVIERON EN ESTE PROCESO.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
RESUMEN	XI
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	7
1.1 Definición de azobencenos	7
1.2 Aplicaciones de los azobencenos	9
1.2.1 Azobencenos como interruptores moleculares y sus aplicaciones biológicas ..	10
1.2.2 Azobencenos con propiedades de cristales líquidos	12
1.2.3 Azobencenos y nanociencia	14
JUSTIFICACIÓN	17
OBJETIVOS	18
Objetivo general	18
Objetivos específicos	18
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
2.1 Reactivos	19
2.2 Análisis instrumental	20
2.3 Síntesis de azobencenos	21
2.3.1 Síntesis del ácido (<i>E</i>)-(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (<i>p</i> -arsoazobenceno)	21
2.3.2 Síntesis del ácido (<i>E</i>)-(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (<i>o</i> -arsoazobenceno)	22
2.4 Síntesis de nanopartículas	23
2.4.1 Síntesis de nanopartículas de oro con el ácido (<i>E</i>)-(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico	23
2.4.2 Síntesis de nanopartículas de oro con el ácido (<i>E</i>)-(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 Caracterización del ácido (<i>E</i>)-(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (<i>p</i> -arsoazobenceno)	24
3.2 Caracterización del ácido (<i>E</i>)-(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (<i>o</i> -arsoazobenceno)	28
3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) del <i>p</i> -arsoazobenceno	32
3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) del <i>o</i> -arsoazobenceno	33
3.5 Obtención y caracterización de nanopartículas metálicas de oro con el <i>p</i> -arsoazobenceno	34

3.6 Obtención y caracterización de nanoestructuras de oro con el <i>o</i> -arsoazobenceno.	35
3.7 Propuesta de posible mecanismo de reacción para la obtención del <i>o</i> - y <i>p</i> -arsoazobenceno.....	37
CONCLUSIONES	40
REFERENCIAS.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de nanomateriales según su tamaño en sus dimensiones.	3
Figura 2. Métodos de síntesis de nanopartículas.	5
Figura 3. a) Estructura básica del azobenceno; b) Fotoisomerización del azobenceno.....	6
Figura 4. Isómeros geométricos <i>trans</i> (<i>E</i>) y <i>cis</i> (<i>Z</i>) de los compuestos tipo azobenceno.....	7
Figura 5. Estructura química y color de algunos colorantes azoicos.....	9
Figura 6. Representación del orden posicional y orientacional de un cristal líquido termotrópico.	13
Figura 7. Representación esquemática de la estructura química de un cristal líquido tipo rodillo.....	14
Figura 8. Espectros de FTIR: a) ácido <i>p</i> -arsanílico (materia prima) y b) <i>p</i> -arsoazobenceno (producto).....	25
Figura 9. Espectros de RMN de ^1H : a) ácido <i>p</i> -arsanílico (materia prima) y b) <i>p</i> -arsoazobenceno (producto).....	27
Figura 10. Espectros de FTIR: a) ácido <i>o</i> -arsanílico (materia prima) y b) <i>o</i> -arsoazobenceno (producto).....	30
Figura 11. Espectros de RMN de ^1H de: a) ácido <i>o</i> -arsanílico (materia prima) y b) <i>o</i> -arsoazobenceno (producto)	31
Figura 12. Análisis termogravimétrico del <i>p</i> -arsoazobenceno.	32
Figura 13. Análisis termogravimétrico del <i>o</i> -arsoazobenceno.	33
Figura 14. Ilustración de la síntesis de nanopartículas de Au con <i>p</i> -arsoazobenceno.....	34
Figura 15. a) Distribución de tamaño de nanopartículas de Au con <i>p</i> -arsoazobenceno; b) Imagen de TEM de las nanopartículas de Au con <i>p</i> -arsoazobenceno.....	35
Figura 16. Ilustración de la síntesis de nanopartículas de Au con <i>o</i> -arsoazobenceno.....	36

Figura 17. Formación de anillo de siete miembros por puente de hidrógeno en el o-arsaoazobenceno.....	36
Figura 18. Imagen de TEM de las nanoestructuras de Au con o-arsaoazobenceno comparadas con los corales marinos.....	37
Figura 19. Propuesta del mecanismo de reacción para la obtención del o- y p- arsoazobenceno.....	39

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

μm	Micrometros
0 D	Cero dimensiones
1 D	Una dimensión
2 D	Dos dimensiones
3 D	Tres dimensiones
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ATR	Reflectancia totalmente atenuada
Au-NPs	Nanopartículas de oro
BN	Nitruro de boro
CNT	Nanotubos de carbono
<i>d</i>	Señal doble
equiv	Equivalentes
FD&C	Food (comida), drug (medicamentos) y cosmetics (cosméticos)
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
g	Gramos
h	Horas
hn	Fotón
Hz	Hertz
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LCDs	Liquid crystal display (pantallas de cristal líquidos)
m	Metro
<i>m</i>	Señal múltiple

M	Molaridad
mg	Miligramos
MHz	Megahertz
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimoles
v	Movimiento de elongación
nm	Nanometros
NPSAN	Redes autoensambladas de nanopartículas
p/v	Proporción peso/volumen
ppm	Partes por millón
RMN de ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
s	Señal simple
t	Señal triple
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
UV-Vis	Ultravioleta visible
v/v	Proporción volumen/volumen
δ	Desplazamiento químico
δ	Movimiento de torsión

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de dos azobencenos a partir de los ácidos *p*- y *o*-arsanilicos mediante una reacción de acoplamiento azoíco con fenol. Los productos obtenidos fueron el ácido (*E*)-(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico y el ácido (*E*)-(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico, los cuales se han abreviado como *p*-arsoazobenceno y *o*-arsoazobenceno, respectivamente. La caracterización química mediante FTIR y RMN muestra que los productos son espectroscópicamente puros, mientras que su análisis termogravimétrico demuestra que son térmicamente estables hasta 300 °C. Los arsoazobencenos fueron solubles en solución acuosa de NaOH (1x10⁻³M) lo que permitió su aplicación para la síntesis de nanopartículas de oro, los resultados mostraron que ambos arsoazobencenos son buenos agentes reductores de iones Au³⁺ porque al entrar en contacto con la solución de HAuCl₄·3H₂O el cambio de color en la solución resultante es inmediato. Al caracterizar las nanopartículas formadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observó que al utilizar el *p*-arsoazobenceno las nanopartículas de oro son cuasiesféricas con un tamaño promedio de 8 nm, mientras que, con el *o*-arsoazobenceno las nanopartículas de oro tienden a aglomerarse y formar estructuras ramificadas similares a los corales marinos. Finalmente, se reportó que ambos arsoazobencenos, además de ser buenos agentes reductores son excelentes estabilizadores de las nanopartículas en solución, por lo que se consideran excelentes candidatos para la síntesis verde de nanopartículas de oro, ya que el proceso se lleva a cabo en medio acuoso y sin el uso de agentes reductores tóxicos al medio ambiente.

“Mira el interior; que
ninguna cosa te escape
ni su peculiar cualidad ni su mérito”

Marco Aurelio

INTRODUCCIÓN

Los materiales se clasifican en función de sus propiedades y su estructura atómica como materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos. Otra clasificación es en función de la aplicación específica de los materiales, por ejemplo, biomateriales, materiales inteligentes y nanomateriales. En los últimos años se han impulsado los materiales en el estudio de la nanociencia y la nanotecnología, esto ha contribuido al desarrollo y avance en múltiples áreas del conocimiento como la medicina y salud humana, electrónica, cosmética, en el desarrollo de nuevas tecnologías, etc. [1,2].

Para este trabajo de investigación son de interés azocompuestos capaces de reducir y estabilizar nanomateriales. Los nanomateriales se caracterizan por tener al menos una de sus dimensiones de tamaño nanométrico (10^{-9} m), comúnmente se considera un rango entre 1 a 100 nm [3]. Una manera de clasificar a los nanomateriales es en función del número de dimensiones que se encuentre en el rango de 1 a 100 nm. En los nanomateriales 2D una dimensión tiene tamaño nanométrico (películas o nanohojas), 1D dos dimensiones tienen tamaño nanométrico (nanotubos, nanohilos o nanoalambres) y materiales 0D sus tres dimensiones tienen tamaño nanométrico (nanopartículas y puntos cuánticos) [4,5]. Es muy común que cualquier nanomaterial sea llamado nanopartícula, sin embargo, un nanomaterial solo puede ser llamado nanopartícula si sus tres dimensiones se encuentran dentro de la escala nanométrica, los demás son nanoestructuras (nanomateriales 2D y 1D). En la Tabla 1 y en la Figura 1 se muestran otra clasificación y ejemplos de nanoestructuras [6,7].

Tabla 1. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones en la escala nanométrica.

	Nanoestructura	Tamaño	Material
0D	Clúster, nanopartículas, puntos cuánticos	Radio 1- 10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos
0D	Otras nanopartículas	Radio 1-100 nm	Cerámicos, óxidos
0D	Nanobiomateriales	Radio 5-10 nm	Membranas de proteínas
1D	Nanocables	Diámetro 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
1D	Nanotubos	Diámetro 1-100 nm	Carbono, BN, GaN
1D	Nanobiorrodillos	Diámetro 5 nm	ADN
2D	Arreglos bidimensionales de nanopartículas	Área de varios $\text{nm}^2-\mu\text{m}^2$	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
2D	Superficies y películas delgadas	Espesor 1-100 nm	Aislantes, metales, semiconductores, ADN
2D	Superredes tridimensionales de nanopartículas	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

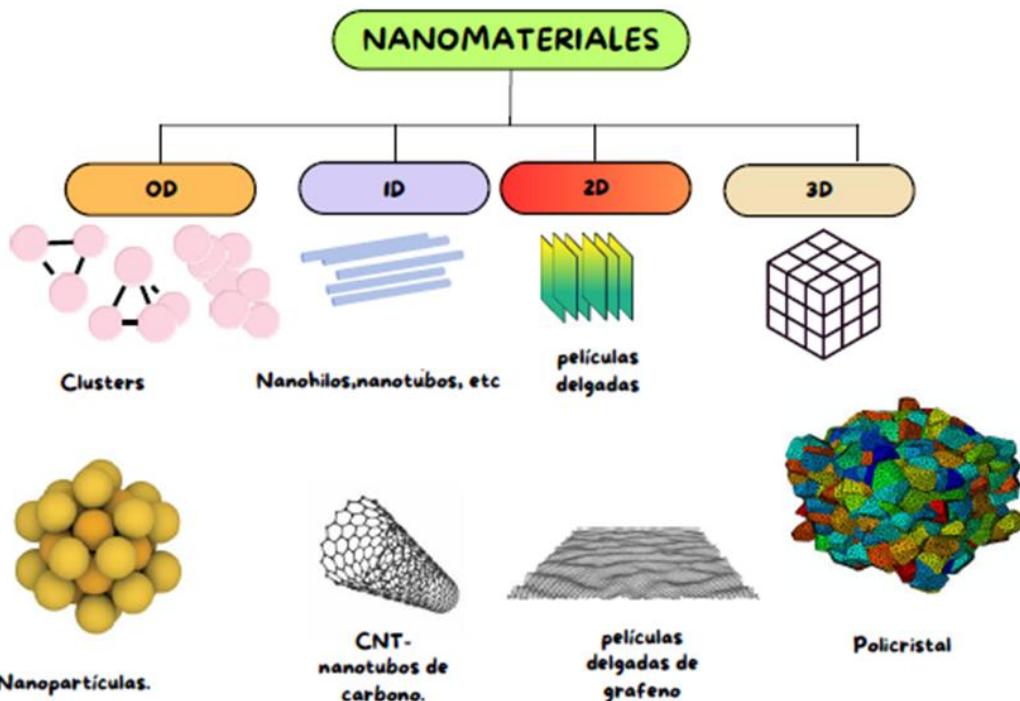


Figura 1. Ejemplos de nanomateriales según su tamaño en sus dimensiones.

En la literatura se han reportado nanoestructuras de diferentes materiales como SiO_2 , ZnO , TiO_2 , poliméricas, metálicas, entre muchas otras. Son de interés para este trabajo las nanopartículas metálicas de Au, por su rápida y fácil caracterización por UV-Vis, así como por sus excelentes propiedades y sorprendentes aplicaciones. Las propiedades de las nanopartículas metálicas pueden ser controladas si se controla el tamaño, morfología y composición [8,9]. Las nanopartículas o nanoestructuras metálicas tienen propiedades mejoradas o completamente diferentes de sus materiales originales, lo que amplía los campos del conocimiento y aplicaciones para dichos materiales; por ejemplo, mejora de imagen, biomarcadores, biobactericidas, celdas solares, cristales fotónicos, etc.

Para la síntesis de nanomateriales se han desarrollado un gran número de métodos que de manera general se clasifican en dos; el método de arriba hacia abajo y el método de abajo hacia arriba (Figura 2). El primero implica la división de sólidos en bulto a tamaños cada vez más pequeñas hasta lograr un tamaño

nanométrico mientras que, el segundo comienza con la agregación de átomos y/o moléculas hasta formar partículas de tamaño nanométrico [10,11]. Entre los métodos de abajo hacia arriba se encuentra el método coloidal, en este método se parte de un reactivo precursor que contiene los átomos metálicos de interés, generalmente en forma de iones y se mezcla con un agente reductor capaz de reducir los iones metálicos a su estado elemental. Otro reactivo necesario es aquel que funcione como agente estabilizador una vez que los iones se han reducido y formado las nanoestructuras. La eficiencia de este agente controla la formación de las nanoestructuras al adherirse o interactuar electrostáticamente con la superficie de éstas evitando que, en solución, las nanopartículas se formen aglomerados por fuerzas de atracción y se precipiten. El método coloidal es el de interés para este trabajo.

En la literatura se encuentran reportes donde se han utilizado diversos compuestos químicos como agentes reductores y/o como agentes estabilizadores entre los que destacan compuestos poliméricos y en algunos casos compuestos orgánicos de bajo peso molecular los cuales en ocasiones han desempeñado tanto la función de agente reductor y agente estabilizador, esto resulta interesante debido a que los agentes reductores comúnmente usados implican sales inorgánicas como el borohidruro de sodio, que es tóxicos y dañino para el ambiente limitando así las aplicaciones potenciales de las nanoestructuras [12-14].

Sin embargo, no hay reportes en la literatura en donde se utilicen derivados de azobencenos como agentes reductores o estabilizadores de nanopartículas, pero si se han utilizado azobencenos de bajo y alto peso molecular que sirven como nanovehículos de fármacos de liberación controlada, como medios de contraste de imagen biomédica o en el diseño de dispositivos de almacenamiento óptico e interruptores moleculares.

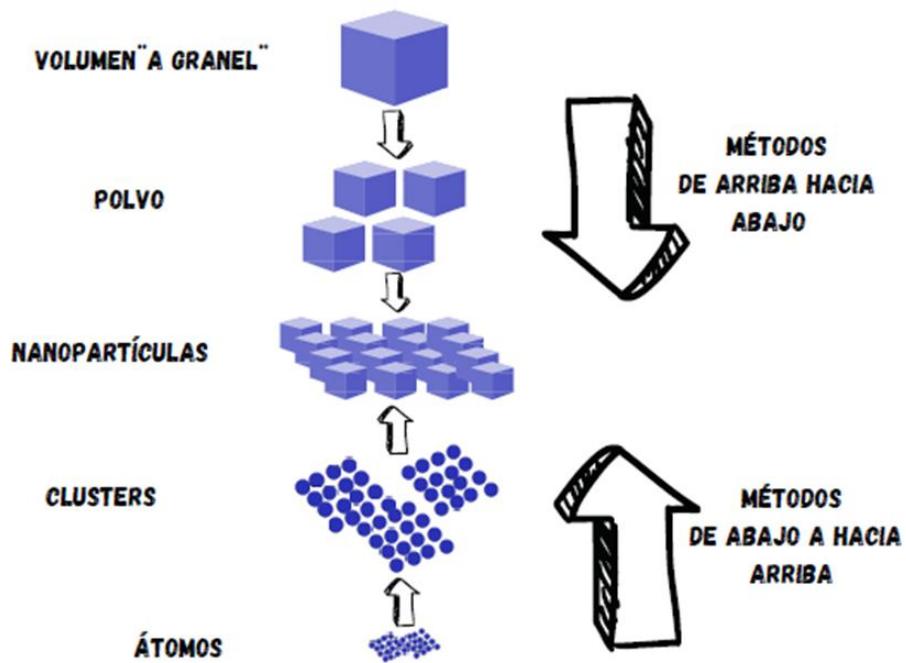


Figura 2. Métodos de síntesis de nanopartículas.

Los azobencenos son compuestos con grupos cromóforos que contienen dos anillos aromáticos unidos por un grupo azo (-N=N-) y son reconocidos por sus vivos colores. Esta característica los hace extremadamente valiosos para la industria de los colorantes, con aplicaciones que van desde la industria de los alimentos, farmacéutica hasta cosméticos y textiles. Debido a su enlace doble N=N, los azobencenos pueden existir en dos isómeros geométricos, *cis* y *trans*, en determinadas condiciones y longitudes de onda, tal como lo representa la Figura 3 [15].

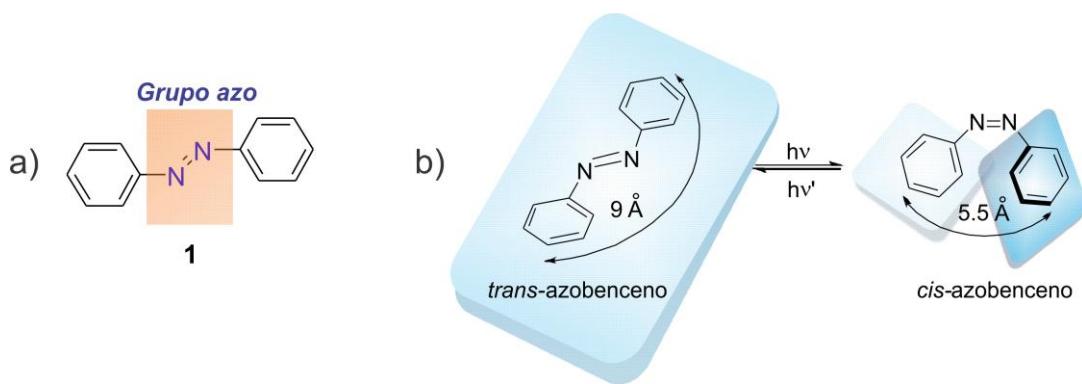


Figura 3. a) Estructura básica del azobenceno; b) Fotoisomerización del azobenceno.

En el presente trabajo se reporta la síntesis de dos azobencenos derivados del ácido *o*- y *p*-arsanílico y su potencial aplicación en la reducción de iones de Au^{3+} así como la efectividad como agente estabilizador de nanoestructuras de Au en una solución coloidal.

1. ANTECEDENTES

1.1 Definición de azobencenos

Como se mencionó anteriormente, los azobencenos son una familia de compuestos que poseen dos fragmentos aromáticos unidos a través de un grupo azo (-N=N-) [16,17], siendo el ejemplo más simple de un azoderivado. Este compuesto es conocido por su capacidad de fotoisomerización, es decir, puede cambiar entre las formas *trans* y *cis* cuando se expone a la luz [18, 19].

El *trans*-azobenceno se isomeriza fácilmente al isómero *cis* mediante la irradiación del isómero *trans* con una longitud de onda entre 320 y 350 nm. La reacción es reversible y el isómero *trans* se recupera cuando el isómero *cis* se irradia con luz de 400 a 450 nm, o al calentarse. En muchos azobencenos, las dos conversiones fotoquímicas ocurren en una escala de picosegundos, mientras que la relajación térmica del isómero *cis* al isómero *trans* es mucho más lenta (de milisegundos a días). La isomerización fotoinducida *trans* → *cis* de los azobencenos produce un cambio notable en sus propiedades físicas, como la geometría molecular, el momento dipolar o el espectro de absorción [20-22]. En este tipo de moléculas, la diferencia en sus energías entre los isómeros *trans* y *cis* es aproximadamente de 50 KJ/mol. La extensión de la conjugación en el sistema incrementa la fotoestabilidad de las moléculas, lo cual es importante para el posible aprovechamiento de sus propiedades fotoinducidas [23, 24].

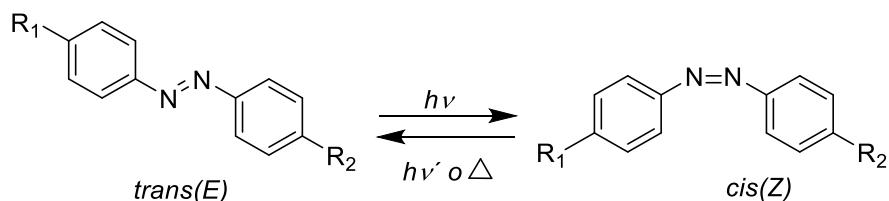


Figura 4. Isómeros geométricos *trans* (*E*) y *cis* (*Z*) de los compuestos tipo azobenceno.

Los azobencenos tienen una característica peculiar, el espectro de absorción UV de un azobenceno presenta dos bandas de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. La transición $\pi \rightarrow \pi^*$ se encuentra generalmente en la región de UV-cercano análogo a los sistemas C=C como el estilbeno (220 - 430 nm, para el isómero *trans* es una banda muy intensa con un coeficiente de extinción molar de $(\epsilon) \sim 2 - 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mientras que para el isómero *cis* la intensidad disminuye de manera significativa presentando un coeficiente de extinción molar de $(\epsilon) \sim 7 - 10 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La transición electrónica denominada $n \rightarrow \pi^*$ (380 - 520 nm, para el isómero *cis* esta transición está permitida lo que resulta en un aumento de la intensidad ($\epsilon \sim 1500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) con respecto al isómero *trans*, en el cual la banda es mucho más débil ($\epsilon \sim 400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ya que las reglas de simetría no permiten esta transición). La transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ se debe a la presencia del par de electrones libres en los átomos de nitrógeno. Esta segunda transición electrónica hace que los azobencenos tengan un proceso dinámico de fotoisomerización diferente a los sistemas carbonados. Los azocromóforos aromáticos se pueden clasificar en tres tipos en función del orden energético de sus estados electrónicos $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Los cuales dependerán de la naturaleza electrónica de los anillos aromáticos [25-26].

1. Tipo azobenceno: aquellos que presentan una banda $\pi \rightarrow \pi^*$ muy intensa en la región del UV, y una $n \rightarrow \pi^*$ más débil en el visible (color amarillo).
2. Tipo aminoazobenceno (*ortho*- o *para*-(X)-C₆H₄-N=N-Ar): las bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ aparecen muy juntas o incluso colapsan en la región del UV-visible cercano. Generalmente, son azocompuestos con sustituyentes electrodonadores en las posiciones *ortho* o *para*- (color naranja).
3. Tipo *pseudo-estilbeno* [(X)-C₆H₄-N=N-C₆H₄-(Y)]: la banda de absorción correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Este tipo de azocompuestos presentan sustituyentes electrodonadores (X) y electroatractores (Y) en las posiciones 4- y 4'-respectivamente constituyendo así un sistema push/pull.

1.2 Aplicaciones de los azobencenos

La fotoisomerización es la propiedad más interesante del azobenceno y sus derivados. Esta propiedad fotoquímica es la razón de su comportamiento fotosensible y los hace adecuados para una amplia variedad de aplicaciones tales como polímeros inteligentes, cristales líquidos, enzimas inteligentes, así como diferentes interruptores y máquinas moleculares.

Adicionalmente, los azobencenos presentan propiedades que les permitió incorporarse a la industria de los denominados colorantes FD&C [de las siglas en inglés food (comida), drug (medicamentos) y cosmetics (cosméticos)]. En la actualidad los colorantes azoicos representan aproximadamente el 60% de la producción industrial. En la Figura 5 se muestran las estructuras de algunos colorantes en cuya estructura se encuentra el grupo azo.

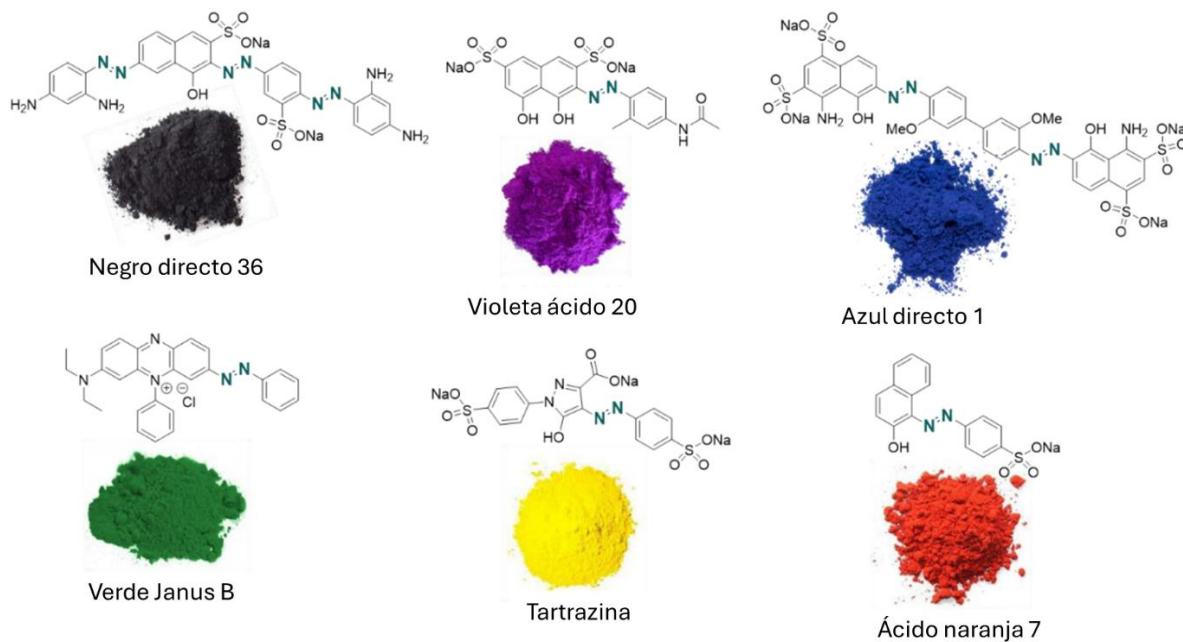


Figura 5. Estructura química y color de algunos colorantes azoicos.

A continuación, se describen algunas otras aplicaciones de los azobencenos.

1.2.1 Azobencenos como interruptores moleculares y sus aplicaciones biológicas

Para que una molécula pueda comportarse como un foto-interruptor molecular debe cumplir los siguientes requerimientos [27-31]: a) la existencia de dos especies que puedan convertirse entre sí fácil y selectivamente por irradiación con luz de una determinada longitud de onda; b) la interconversión térmica entre las dos especies no debe ocurrir en un rango amplio de temperatura para permitir así el almacenaje de información de forma casi infinita; c) las dos especies deben tener buena resistencia a la fatiga (número de ciclos que soportan sin descomponerse), con la posibilidad de llevar a cabo varias veces el ciclo de escritura/borrado y no debe producirse degradación térmica o fotoquímica; d) las dos formas estructurales deben ser fácilmente detectables; e) para que el proceso de interrupción sea eficiente deben alcanzarse altos rendimientos cuánticos utilizando períodos de irradiación cortos; f) tiempos de respuesta rápidos para que también sean rápidos los ciclos de interrupción; g) es necesario que todas las propiedades permanezcan inalteradas cuando el compuesto utilizado como foto-interruptor forma parte de una estructura macromolecular. En la literatura se encuentran diversos reportes donde se utilizan derivados de azobenceno que cumplen con las características antes mencionadas por lo que los hace buenos candidatos como foto-interruptores.

Desde los años 60's los azobencenos se han aplicado en el ámbito de la biología. El primer reporte describe la aplicación de un derivado de azobenceno para foto-regular la actividad de la quimotripsina, una enzima digestiva que ayuda a romper selectivamente enlaces peptídicos para mejorar la digestión y reducir la inflamación [32]. Posteriormente, se aplicó una estrategia similar en los estudios funcionales y estructurales del receptor de acetilcolina, de tipo nicotínico [33]. Se observó que la fotoisomerización *trans-cis* de un azobenceno 4,4-trimetilamoniometil sustituido, producía un aumento de la concentración de los agonistas de acetilcolina, debido a la interacción específica de cada isómero con el

receptor de acetilcolina que está presente en la membrana y de esta forma, controlar los cambios de permeabilidad que permiten el movimiento de iones durante la generación de un impulso bioeléctrico. En años más recientes las aplicaciones de los azobencenos han destacado principalmente por su facilidad de interconversión estructural lo que les ha permitido utilizarse para el transporte de iones, por ejemplo, el trabajo reportado por Trauner y colaboradores quienes usaron un derivado de azobenceno para controlar el canal de iones K^+ , estos canales son fundamentales para regular el potencial de la membrana celular, el tono muscular vascular y la función neuronal [34, 35].

Cabré y colaboradores diseñaron y evaluaron derivados de azobenceno capaces de sufrir excitación mediante absorción de dos fotones (en lugar de un fotón) generando estímulos neuronales controlados. Estos compuestos mostraron una elevada absorción de luz en la región del infrarrojo cercano (700-1400 nm) y por lo tanto una vida media prolongada del isómero *cis*. Estas características los convierten en candidatos prometedores para aplicaciones en optogenética y en el control óptico de procesos biológicos. Los autores describen el proceso foto-interruptor de la siguiente manera: el derivado azoíco se obtiene en su conformación *trans*, pero una vez que es excitado con luz infrarroja-cercana (dos fotones) inicia el reconocimiento del glutamato (aminoácido que actúa como el principal neurotransmisor en el cerebro) y la apertura del canal para el flujo de iones, mediante la isomerización *trans* → *cis*. Al lograr que el isómero *cis* tenga un tiempo de vida media más amplio permite que el canal de flujo de iones se mantenga iluminado y abierto durante más tiempo. El proceso se revierte mediante iluminación con luz visible de un fotón o mediante isomerización térmica, generando nuevamente el isómero *trans*. La importancia de este tipo de procedimientos en optogenética se debe a que permiten el estudio de la relación entre circuitos neuronales y diferentes comportamientos o acciones como el sueño y el apetito, pero también se investiga su aplicación en el tratamiento de enfermedades o trastornos neurológicos y psiquiátricos como el Parkinson, la epilepsia, la depresión, o la esquizofrenia [36].

Dentro de esta aplicación de los azobencenos se han diseñado un gran número de derivados con la finalidad de hacerlos biocompatibles y de fácil manipulación o para conferirles propiedades extraordinarias [37-41].

1.2.2 Azobencenos con propiedades de cristales líquidos

Cuando la luz es linealmente polarizada, las moléculas se orientan en dirección perpendicular al eje de polarización de la luz, lo que corresponde a un foto-alignamiento en una dirección específica que produce anisotropía óptica, reflejado en sus propiedades de birrefringencia y dicroísmo [42]. Los efectos producidos en los azocompuestos por la irradiación con luz linealmente polarizada ocurren a escala molecular, nanométrica y micrométrica. Estos efectos han sido aprovechados para inducir propiedades específicas en los cristales líquidos, los cuales han mostrado ser útiles para una variedad de aplicaciones como son el almacenamiento de información, procesamiento óptico, grabado holográfico, elastómeros, entre otras. Sin embargo, para que un azocompuesto muestre propiedades de cristal líquido debe poseer un fragmento molecular rígido y otro que le confiera movilidad.

La materia puede presentarse en cuatro estados de agregación: sólido, líquido, gaseoso y plasma. Las principales diferencias entre estos estados son la energía de cohesión y el orden entre los átomos. En los sólidos la alta cohesión no permite que los átomos se separen unos de otros de manera que no pueden fluir y por lo tanto mantienen un orden atómico. Por el contrario, en los estados líquido, gaseoso y plasma la energía de cohesión es baja, de manera que los átomos se mueven de su posición constantemente lo que hace que el material fluya y que no haya un orden fijo entre los átomos, es decir no presentan orden [43]. Al calentar un sólido cristalino (que tiene orden tridimensional de largo alcance), se llega al punto de fusión donde se transforma en un líquido isotrópico (sin orden molecular), y al enfriar el líquido isotrópico, este vuelve a su estado cristalino. Sin embargo, En 1888, el botánico austriaco Friedrich Reinitzer observó por microscopía óptica que al fundir el éster de colesterol se formaba un líquido opaco, el cual se aclaraba al

seguir calentándolo unos cuantos grados por encima de su temperatura de fusión. A diferencia de los líquidos convencionales, este líquido opaco presentaba orden de tipo cristalino, años más tarde le darían el nombre de cristal líquido a este tipo de compuestos al explicar que los cristales líquidos no pasan de manera directa de un sólido cristalino a un líquido isotrópico y viceversa, ya que éstos adoptan un orden molecular intermedio; es decir menor orden que un sólido cristalino, pero mayor que un líquido isotrópico [44]. Por esta razón a los cristales líquidos se le conoce como estado *mesomórfico* o *mesofase* (*meso* = *entre* y *mórfico* = *forma*) y a las moléculas de cristal líquido se les conoce como mesógenos. En los cristales líquidos el orden molecular puede ocurrir en una o dos dimensiones, al tiempo que las moléculas mantienen su capacidad de fluir como lo hace un líquido convencional [45].

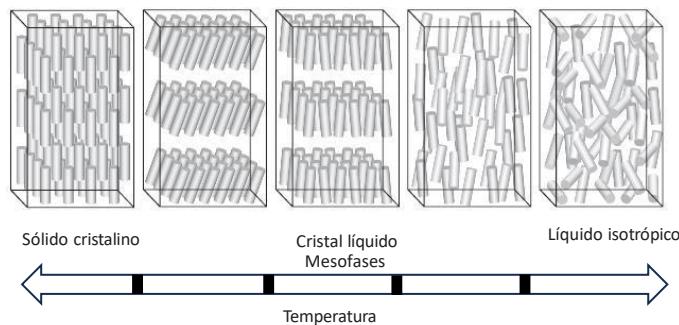


Figura 6. Representación del orden posicional y orientacional de un cristal líquido termotrópico.

Anteriormente, se dijo que para que un azocompuesto presente la propiedad de cristal líquido requiere de un diseño estructural específico porque debe contener un fragmento rígido para que le permita mantener cierto grado de orden, pero también debe contener un fragmento estructural que le confiera flexibilidad para que pueda fluir.

En los azocompuestos la parte rígida la conforma el fragmento de azobenceno y es acompañado de una cadena hidrocarbonada que es la que le conferirá movilidad (Figura 7). Sin embargo, la movilidad que le confiere una cadena hidrocarbonada en ocasiones no es suficiente para las aplicaciones que se desean

obtener, por lo tanto, se han diseñado azopolímeros en los que se combinan la capacidad de los polímeros de formar películas, la auto-organización espontánea de los cristales líquidos, y la foto-isomerización de los azobencenos, de manera que se amplían sus posibles aplicaciones.

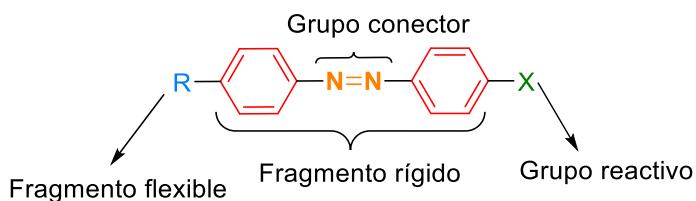


Figura 7. Representación esquemática de la estructura química de un cristal líquido tipo rodillo.

Dentro de las aplicaciones de los azobencenos con propiedades de cristales líquidos destacan pantallas de dispositivos optoelectrónicos [46], memorias ópticas para el grabado de información [47- 49], sensores [50-52], elastómeros que en algunos casos pueden funcionar como músculos artificiales [53-56].

1.2.3 Azobencenos y nanociencia

Los compuestos basados en azobenceno también han sido ampliamente aplicados en el campo de los nanomateriales aprovechando su capacidad de fotoisomerización reversible *trans-cis*. Este cambio estructural se mantiene aún a escalas nanométricas modificando propiedades físicas y químicas de los compuestos y ampliando su aplicación. Algunas aplicaciones de los azobencenos en el ámbito de los nanomateriales se describen a continuación.

Feng y colaboradores desarrollaron híbridos fotosensibles compuestos por nanomateriales de carbono y grupos azobenceno (Carbono-Azo) con propiedades de conmutación óptica, resultado de la capacidad de fotoisomerización del azobenceno, lo que los hace útiles para desarrollar dispositivos avanzados de

conversión y almacenamiento de energía, así como sensores y conmutadores ópticos [57].

Los azobencenos también han tenido un papel relevante en el campo de las nanociencias ya que se han diseñado materiales poliméricos a base de azobencenos capaces de autoensamblarse y reorganizarse en respuesta a la luz. Este tipo de materiales se utilizan para formar nanopartículas que sirven como nanovehículos de fármacos de liberación controlada y localizada o como medios de contraste en imagen biomédica [58-60].

Recientemente, se ha demostrado que algunos derivados de azobencenos también poseen actividad antibacteriana demostrando ser eficientes frente a *Escherichia coli* en condiciones *in vitro* [61].

Las aplicaciones biomédicas no es el único campo en el que los azobencenos han sido empleados, en el ámbito de las nanociencias también han sido útiles en el diseño de dispositivos moleculares.

La incorporación de moléculas de azobenceno en redes de nanopartículas o sobre superficies metálicas ha permitido desarrollar sistemas capaces de realizar operaciones lógicas, conmutar propiedades mecánicas o incluso modular fenómenos electrónicos y magnéticos. Viero y colaboradores desarrollaron redes autoensambladas de nanopartículas (NPSAN) formadas por interruptores moleculares (derivados de azobenceno) interconectados mediante nanopartículas de oro. Estas redes mostraron operaciones lógicas comutables de manera óptica asociadas a la conmutación controlada por luz de las moléculas. El rendimiento máximo de conmutación que reportaron es de 74%. También demostraron que estas NPSAN son adecuadas para computación de reservorio estimulada por luz [62]. También se han reportado algunos trabajos donde a derivados de azobencenos tiolados se les ha introducido nanopartículas de oro o plata, fortaleciendo el comportamiento foto-crómico de los azobencenos generando que la transición del isómero *trans* al *cis* sea casi inmediata (9 segundos) mientras que la relajación

inversa (*cis* a *trans*) es mucho mayor (10 h), por lo que hace viable la aplicación de estos compuestos en dispositivos de almacenamiento óptico e interruptores moleculares [63,64].

A pesar de las múltiples aplicaciones de los azobencenos, particularmente en el campo de la nanociencia, no se encontraron reportes en los que los azobencenos se hayan utilizado para la síntesis y estabilización de nanopartículas, sino que una vez sintetizados cada uno por su lado se ensamblan para potencializar sus propiedades. Es por esto que la presente tesis de investigación se enfoca en el diseño, síntesis y caracterización de dos azobencenos con un grupo ácido arsónico en su estructura para aplicarse en la síntesis y estabilización de nanopartículas de oro.

JUSTIFICACIÓN

Los azobencenos son compuestos orgánicos que presentan una isomerización reversible entre sus formas *cis* y *trans* inducida por estímulos externos, como la luz o la temperatura. Esta propiedad los hace particularmente atractivos para el diseño de materiales inteligentes, con aplicaciones destacadas en fotónica, óptica no lineal, y dispositivos optoelectrónicos como interruptores moleculares, moduladores de luz y pantallas de cristal líquido (LCDs). La posibilidad de incorporar diferentes grupos funcionales a la estructura del azobenceno permite modificar sus propiedades y por lo tanto mejorar o ampliar sus aplicaciones.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo la síntesis y caracterización de azobencenos derivados de los ácidos *o*- y *p*-arsanílico, para su aplicación en la síntesis coloidal y estabilización de nanoestructuras de oro. La incorporación de estos compuestos como agentes reductores de iones de Au^{3+} y estabilizantes de nanoestructuras puede propiciar propiedades químicas y físicas que contribuyan al control sobre el tamaño, morfología y estabilidad de dichas estructuras, características esenciales para aplicaciones en catálisis, biomedicina, sensores y electrónica. Además, contribuye al desarrollo de nuevas estrategias para la síntesis y estabilización de nanopartículas porque proporciona una alternativa de química verde debido a que no se requiere de agentes reductores o estabilizantes externos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar azobecenos a partir del ácido *o*- y *p*- arsanílico para aplicarlos en la síntesis coloidal y estabilización de nanoestructuras de oro.

Objetivos específicos

- Sintetizar el ácido (*E*)-(4((4-hidroxifenil) diazenil) fenil) arsónico a partir de fenol y el ácido *p*-arsanílico.
- Caracterizar el ácido (*E*)-(4((4-hidroxifenil) diazenil) fenil) arsónico mediante RMN de ^1H .
- Caracterizar ácido (*E*)-(4((4-hidroxifenil) diazenil) fenil) arsónico mediante FTIR.
- Evaluar el comportamiento térmico del *p*-arsoazobenceno mediante de TGA.
- Sintetizar el ácido (*E*)-(2((4- hidroxifenil) diazenil) fenil) arsónico a partir de fenol y el ácido *o*-arsanílico.
- Caracterizar ácido (*E*)-(2((4-hidroxifenil) diazenil) fenil) arsónico mediante RMN de ^1H .
- Caracterizar ácido (*E*)-(2((4-hidroxifenil) diazenil) fenil) arsónico mediante FTIR.
- Evaluar el comportamiento térmico del *o*-arsoazobenceno mediante de TGA
- Aplicar y evaluar los dos arsoazobencenos en la síntesis y estabilización de nanopartículas de oro.
- Evaluar la capacidad de los arsoazobencenos como agentes reductores para la formación de nanopartículas de oro.
- Caracterizar las nanopartículas mediante TEM.

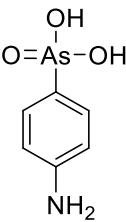
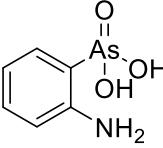
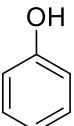
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental contempla dos etapas de síntesis. La primera consistió en la síntesis y caracterización de dos azobencenos derivados de los ácidos *o*- y *p*-arsanílico etiquetados como *o*-arsoazobenceno y *p*-arsoazobenceno, respectivamente. La segunda etapa contempló la síntesis, estabilización y caracterización de nanopartículas de oro utilizando los azobencenos.

2.1 Reactivos

En la Tabla 2 se muestran los reactivos utilizados para el desarrollo experimental. Todos ellos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron con el grado de pureza que indica la etiqueta. El disolvente usado en las dos etapas de síntesis fue agua desionizada y para la caracterización de los azobencenos mediante Resonancia Magnética de Protón (RMN de ^1H) se utilizó dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) y metanol deuterado (CD_3OD).

Tabla 2. Reactivos utilizados.

Nombre	Estructura	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)
Ácido <i>p</i> -arsanílico		217.06	≥300
Ácido <i>o</i> -arsanílico		217.06	≥300
Fenol		94.11	40.5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Hidróxido de sodio	NaOH	39.99	318
Ácido tetracloroáurico(III) trihidratado	$\text{AuCl}_4\text{H}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	394	30
Nitrito de sodio	NaNO_2	68.99	271
Ácido clorhídrico	HCl	36.45	---

2.2 Análisis instrumental

Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Infrarrojo Perkin-Elmer modelo Frontier. La técnica utilizada fue de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

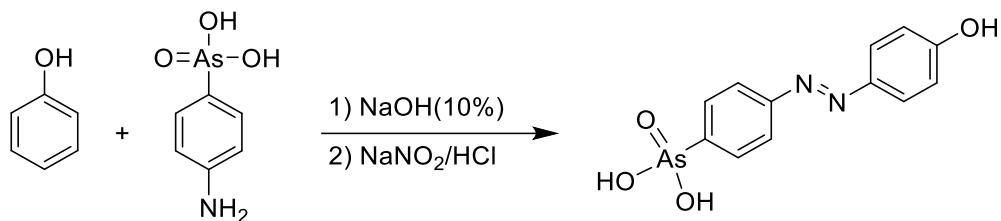
Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro marca BRUKER Advance III HD 400 a 400 MHz, utilizando dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO}-d_6$) o metanol deuterado (CD_3OD) como disolventes y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm. La multiplicidad de las señales en los espectros de RMN de ^1H , se abrevia como *s*: señal simple, *d*: señal doble, *t*: señal triple y *m*: señal múltiple.

El comportamiento térmico de los arsoazobencenos se evaluó utilizando un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851^e de Mettler-Toledo a una temperatura comprendida entre 30 y 800 °C. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

Para la caracterización de las nanopartículas se utilizó el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) de marca JEOL, modelo JEM2100, operando con un voltaje de aceleración de 200 kV. La preparación de las muestras fue de la siguiente manera: una pequeña cantidad de nanopartículas de oro (Au) fueron dispersadas en agua desionizada utilizando un baño ultrasónico. Posteriormente, se depositó una gota de la solución sobre la rejilla de cobre recubierta con grafito y finalmente, la rejilla fue colocada en un desecador a vacío para eliminar el agua.

2.3 Síntesis de azobencenos

2.3.1 Síntesis del ácido (*E*)-(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (*p*-arsoazobenceno)



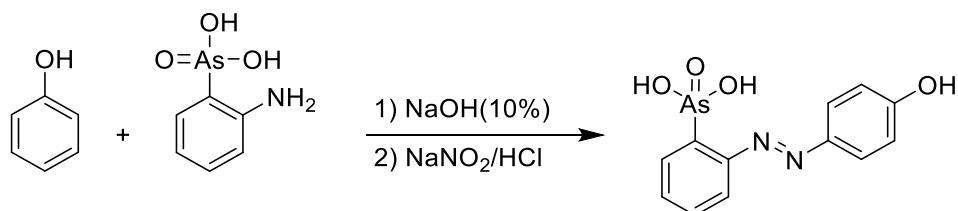
Esquema 1. Síntesis del *p*-arsoazobenceno a partir de fenol y ácido *p*-arsanílico.

El Esquema 1 muestra la síntesis en dos etapas del *p*-arsoazobenceno a partir de fenol y el ácido *p*-arsanílico. A continuación, se describe la metodología.

En un vaso de precipitados de 250 mL provisto de un agitador magnético se prepararon 15 mL de una solución de NaOH al 10% p/v (1.5 g de NaOH en 15 mL de H₂O). Una vez que el NaOH se solubilizó por completo se adicionaron 260 mg de fenol (2.76 mmol, 1.2 equiv), para formar el fenóxido de sodio. La solución se mantuvo en agitación hasta observar una solución homogénea. Simultáneamente, en otro vaso de precipitados de 250 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 500 mg (2.3 mmol) de ácido *p*-arsanílico y 25 mL de H₂O, una vez disuelto o mayormente disuelto, esta solución y la de fenóxido de sodio se colocó cada una en un baño de hielo/sal con agitación media y controlando la temperatura de 5 °C. Una vez que la solución de ácido *p*-arsanílico está fría se adicionaron, gota a gota, 3 mL de HCl, monitorear que el pH se conserve entre 3 y 5, y se mantuvo la agitación durante 3 minutos. Mientras tanto, en un vaso de precipitados de 25 mL se disolvieron 238 mg de NaNO₂ (3.45 mmol, 1.5 equiv) en 5 mL de H₂O la solución se mantuvo fría en un baño de hielo/sal (entre 5 °C y 0 °C).

Pasados los tres minutos de adicionar el HCl a la solución de ácido *p*-arsanílico, se adicionó a ésta la solución de NaNO₂ previamente preparada y fría. La adición se realizó gota a gota para obtener la sal de diazonio y se mantuvo la agitación durante 5 minutos. Posteriormente, esta mezcla se adicionó, gota a gota a la solución de fenóxido de sodio previamente preparada, al ir haciendo la adición la solución se tornó de color naranja y se formó un precipitado del mismo color. Al terminar la adición la mezcla se mantuvo en agitación durante 30 minutos más y al cabo de este lapso se filtró a vacío, posteriormente se lavó con agua destilada hasta subir el pH a 7. Una vez retirada la mayor cantidad de agua se secó en una estufa de vacío a 50 °C. Se obtuvo un sólido de color amarillo intenso. El rendimiento porcentual de la reacción fue de 97%. **RMN de ¹H:** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm); 8.07 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H2), 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H3), 7.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H1), 6.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H4) **FTIR:** (cm⁻¹); 3098 (vO-H), 1472 (vN=N), 894 (vasAs-O), 770 (vsAs-O).

2.3.2 Síntesis del ácido (*E*)-(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (*o*-arsoazobenceno)



Esquema 2. Síntesis del *o*-arsoazobenceno a partir de fenol y ácido *o*-arsanílico.

Para la síntesis del *o*-arsoazobenceno se siguió la metodología descrita anteriormente usando, para esta síntesis, el ácido *o*-arsanílico (Esquema 2). Se obtuvo un sólido de color naranja que no mostró punto de fusión. El rendimiento de la reacción fue de 93%. **RMN de ¹H:** (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm); 8.18 (m, 1H, H3),

8.0 (m, 1H, H2), 7.9 (m, 1H, H1), 7.5 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H5), 6.98 (m, 1H, H4), 6.8 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H6). **FTIR:** (cm^{-1}); 2583 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1414 ($\nu_{\text{N=N}}$), 838 ($\nu_{\text{asAs-O}}$), 742 ($\nu_{\text{sAs-O}}$).

2.4 Síntesis de nanopartículas

2.4.1 Síntesis de nanopartículas de oro con el ácido (E) -(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico

La síntesis de las nanopartículas de oro (Au-NPs) se realizó mediante el método coloidal, para ello se prepararon las siguientes soluciones acuosas: 1) solución de ácido (E) -(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico al 1×10^{-3} M disuelto en una solución acuosa de NaOH (1×10^{-3} M); 2) solución de ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 1×10^{-3} M; en una solución de NaOH (1×10^{-3} M).

Para llevar a cabo la síntesis y estabilización de las Au-NPs se mezcló la solución de ácido (E) -(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico con la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ usando la proporción 1:1 v:v.

2.4.2 Síntesis de nanopartículas de oro con el ácido (E) -(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico

La síntesis de las nanopartículas de oro (Au-NPs) utilizando el ácido (E) -(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico se realizó utilizando la misma metodología descrita anteriormente para el ácido (E) -(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del ácido (*E*)-(4-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (*p*-arsoazobenceno)

El *p*-arsoazobenceno se obtuvo como un sólido color amarillo intenso con un punto de fusión de 433 °C y fue soluble en metanol, dimetilsulfóxido y solución de NaOH al 1×10^{-3} M.

En la Figura 8 se muestra el espectro FTIR del ácido *p*-arsanílico (materia prima a) y del *p*-arsoazobenceno, producto b) a fin de poder comparar. La principal evidencia respecto a la obtención del *p*-arsoazobenceno (Figura 8b) son las bandas de absorción observada en 3098 cm^{-1} que corresponde a la vibración de elongación del grupo νOH proveniente del fenol, la banda de absorción en 1472 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de $\nu\text{N}=\text{N}$ y finalmente, la ausencia de la banda en 2520 cm^{-1} atribuida al movimiento de vibración del enlace $\nu\text{N-H}$ del grupo amino de la materia prima. Este número de onda 2520 cm^{-1} no es común para $\nu\text{N-H}$. Sin embargo, se explica este desplazamiento de la banda de absorción hacia el rojo por la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, es importante comentar que el espectro del ácido *p*-arsanílico coincide con el reportado en la base de datos de la Wiley⁶⁶. Las demás bandas se mantienen con ligeros cambios en el número de onda, por ejemplo, la banda en 1585 cm^{-1} que es atribuida a los modos de vibración del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático y las bandas en 894 cm^{-1} y 770 cm^{-1} atribuidas a los modos de vibración asimétrico y simétrico del enlace As-O, respectivamente.

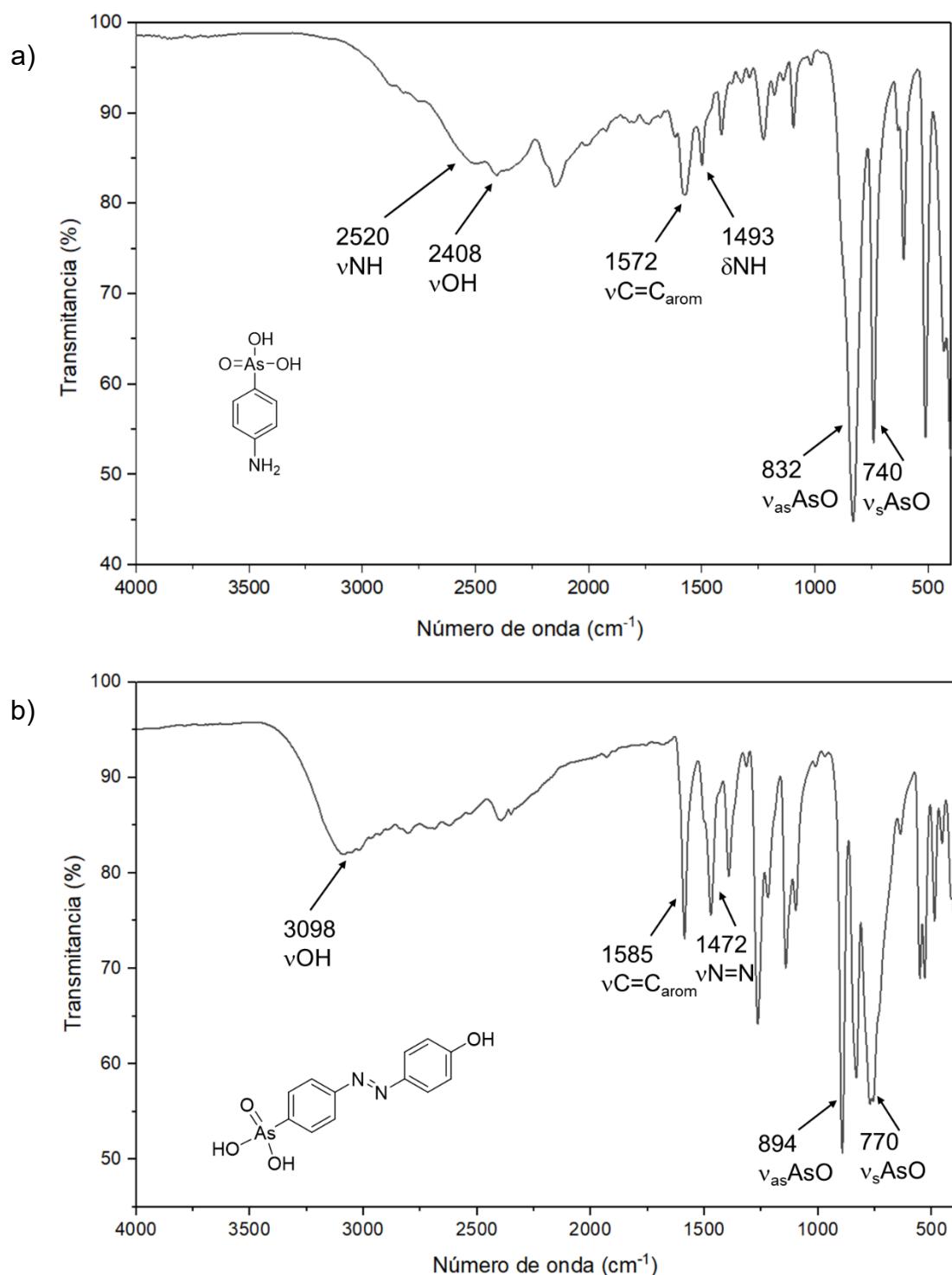


Figura 8. Espectros de FTIR: a) ácido *p*-arsanílico (materia prima)⁶⁶ y b) *p*-arsenoazobenceno (producto).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para corroborar la obtención del *p*-arsoazobenceno se llevó a cabo su caracterización por RMN de ^1H en DMSO- d_6 (Figura 9). Como se puede apreciar el producto se obtuvo espectroscópicamente puro. Al comparar los espectros se observa que en el espectro de la materia prima solo se aprecian dos tipos de protones aromáticos, mientras que en el correspondiente al producto de tipo azoíco se aprecian tres tipos de señales aromáticas. En el espectro de la materia prima, el ácido *p*-arsanílico, la señal en 7.4 ppm se atribuyó a los protones con la etiqueta H1, mientras que la señal doble en 6.67 ppm se asignó a los protones con la etiqueta H2, la razón por la que se encuentran a frecuencias ligeramente menores es debido al efecto protector por resonancia, que ejerce el N del grupo amino. Por otro lado, en el espectro correspondiente al *p*-arsoazobenceno se aprecia un patrón totalmente distinto al de la materia prima, se distinguen al menos tres señales propias del producto lo sugiere protones equivalentes debido a su entorno químico dada la simetría del compuesto. El solo hecho de que el patrón, los desplazamientos de señales de RMN sea diferente a la materia prima y que el valor de cada integral corresponde con el número de protones del producto ya es evidencia de su obtención. Sin embargo, la señal doble de H4 en 6.91 ppm da evidencia de la obtención del producto ya que estos protones provienen del fenol, lo mismo sucede con los protones H3 que se encuentran en 7.95 ppm sin embargo, esta señal se encuentra traslapada con la señal correspondiente a los protones H2 debido a su similitud en ambiente químico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

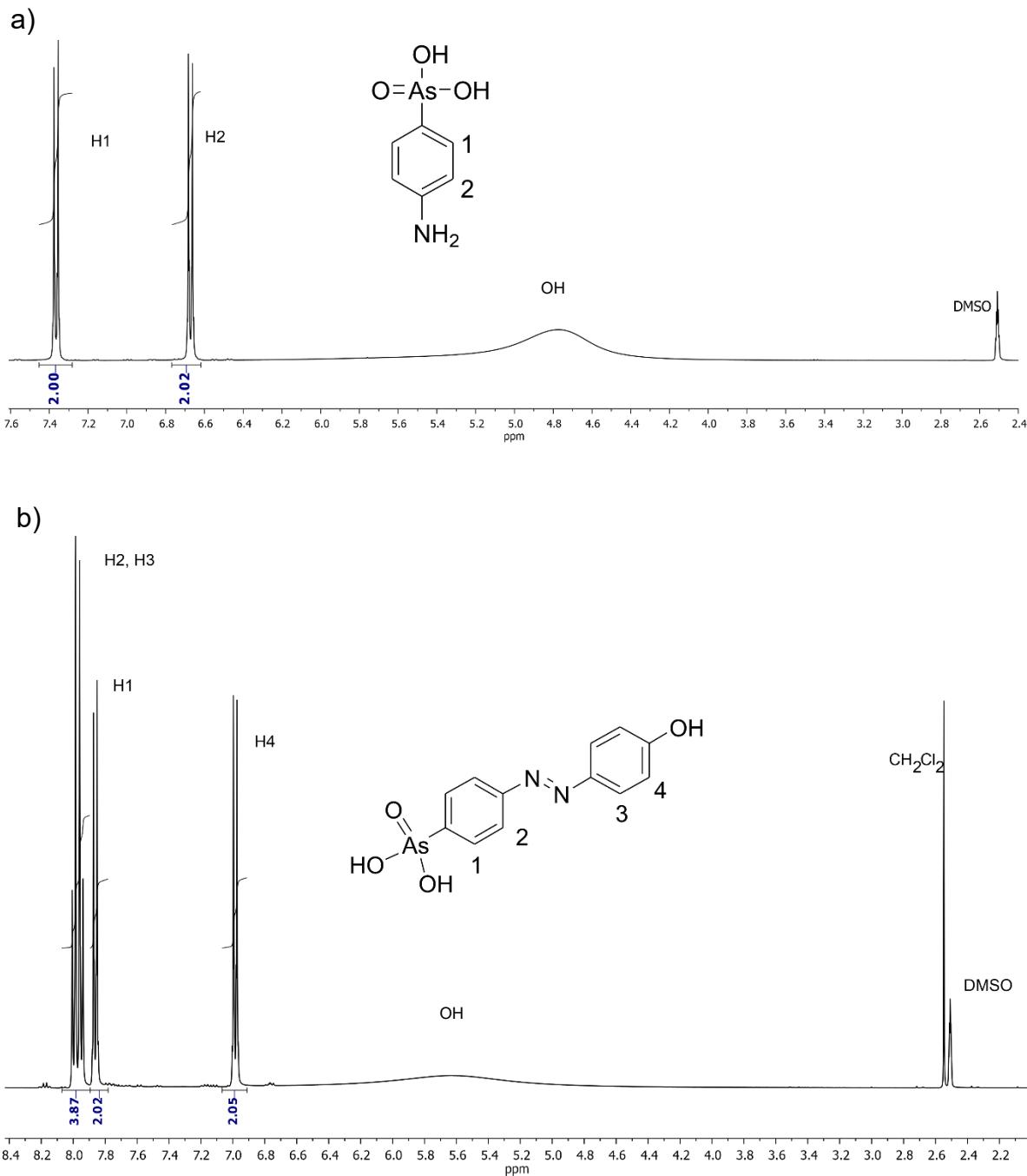


Figura 9. Espectros de RMN de ^1H : a) ácido *p*-arsanílico (materia prima) y b) *p*-arsoazobenceno (producto).

3.2 Caracterización del ácido (*E*)-(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (*o*-arsoazobenceno)

El *o*-arsoazobenceno se obtuvo como un sólido color naranja intenso, no presento punto de fusión, sino que en 322 °C se observó un cambio de coloración de naranja a color café y a 330 °C se observó la degradación completa. Fue soluble en MeOH, DMSO y solución de NaOH al 1x10⁻³ M.

En la Figura 10 se muestra el espectro FTIR del ácido *o*-arsanílico (materia prima) a) y del *o*-arsoazobenceno, producto b) a fin de poder comparar. La principal evidencia de la obtención del *o*-arsoazobenceno (espectro b) son las bandas de absorción observadas en 2583 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de elongación del νOH proveniente del fenol, la banda de absorción en 1414 cm⁻¹ que se atribuye a la vibración de νN=N y finalmente, la ausencia de la banda en 3352 cm⁻¹ atribuida al movimiento de vibración del enlace νN-H del grupo amino de la materia prima. Las demás bandas se mantienen con ligeros cambios en el número de onda.

Para corroborar la obtención del *o*-arsoazobenceno se llevó a cabo su caracterización por RMN de ¹H en CD₃OD (Figura 11). Como se puede apreciar el producto se obtuvo espectroscópicamente puro a pesar de que la materia prima presentaba pequeñas impurezas, lo que evidencia que estas no influyen en la obtención del producto, pero tal vez sí en el rendimiento de la reacción que fue del 93 %. Al comparar ambos espectros se observa que en el espectro de la materia prima solo se aprecian cuatro tipos de protones aromáticos, mientras que en el correspondiente al producto *o*-arsoazobenceno se aprecian seis tipos de señales aromáticas. En el espectro de la materia prima, el ácido *o*-arsanílico, la señal triple en 6.65 ppm se atribuyó a los protones con la etiqueta H3 ya que se acopla con H4 y H2, mientras que la señal doble en 6.75 ppm se asignó a los protones con la etiqueta H4. La señal triple en 7.25 ppm se atribuye a los protones con la etiqueta H2 y finalmente, la señal doble en 7.35 ppm se asignó a los protones de la posición H1. Por otro lado, en el espectro correspondiente al *o*-arsoazobenceno se aprecia un patrón totalmente distinto al de la materia prima, ya que son evidentes 6 señales

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en la región de aromáticos, dos más que en la materia prima y que provienen del fragmento de fenol. La señal en 6.8 ppm que integra aproximadamente para 2 protones se asignó a los protones con la etiqueta H6, la segunda señal correspondiente al fragmento del fenol es la que aparece en 7.5 ppm ya que integra también para dos protones y se etiqueto como H5. La señal múltiple en 6.98 ppm, que integra para un protón, se asignó para la posición H4. A frecuencias más altas, entre 7.9 y 8.18 ppm se encuentran las demás señales correspondientes al fragmento del ácido o-arsanílico y se encuentran etiquetadas como H1, H2 y H3.

Cabe mencionar que en la caracterización mediante RMN de ^1H , de ambos azobencenos, los valores de las integrales corresponden al número de protones aromáticos presentes en el producto. Sin embargo, en ninguno de los espectros es posible observar las señales correspondientes a los protones de -OH o de -NH esto se debe a que dichos protones tienen cierto carácter ácido debido a la diferencia significativa de electronegatividad que existe entre el heteroátomo y el protón. Este tipo de protones se les conoce como protones lábiles en RMN porque experimentan un rápido intercambio de protones con otras moléculas en solución, como el disolvente o el agua. El rápido intercambio hace que los protones lábiles no presenten acoplamiento con protones vecinos, lo que da como resultado una señal simple y ancha o incluso que se traslape con la señal del disolvente residual evitando que sea visible en el espectro; de igual manera la señal tenderá a desaparecer tras la adición de un disolvente deuterado, ya que el deuterio reemplaza al protón lábil. La velocidad del intercambio puede variar según la concentración, la temperatura, el pH y tipo de disolvente deuterado que se utilice. En los casos en que este tipo de protones se pueden apreciar en el espectro, el valor de desplazamiento químico no es fijo y puede verse afectado por diversos factores, como la formación de puentes de hidrógeno, el tipo de disolvente y la presencia de ácidos o bases.

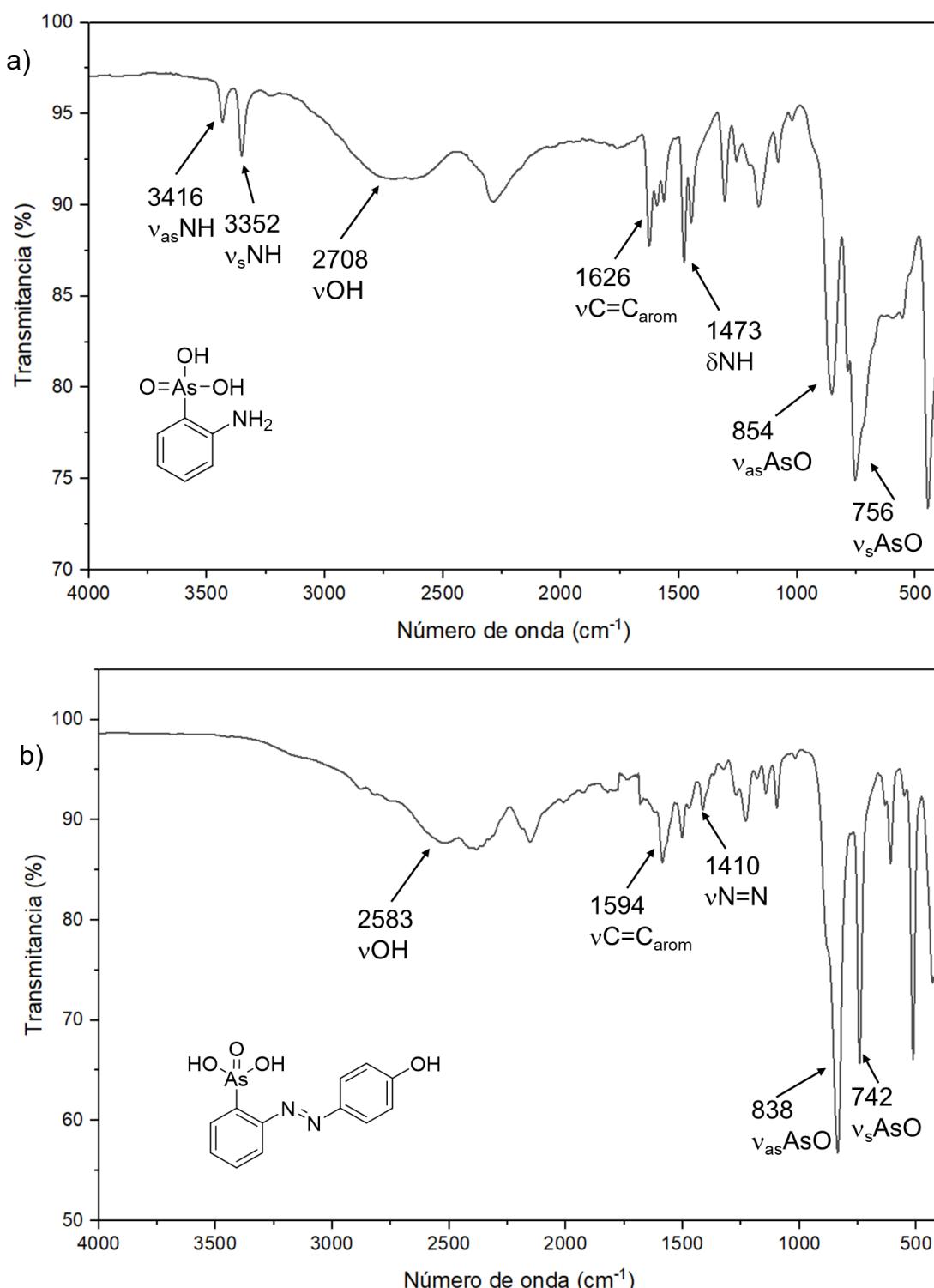


Figura 10. Espectros de FTIR: a) ácido o-arsanílico (materia prima)⁶⁷ y b) o-arsoazobenceno (producto).

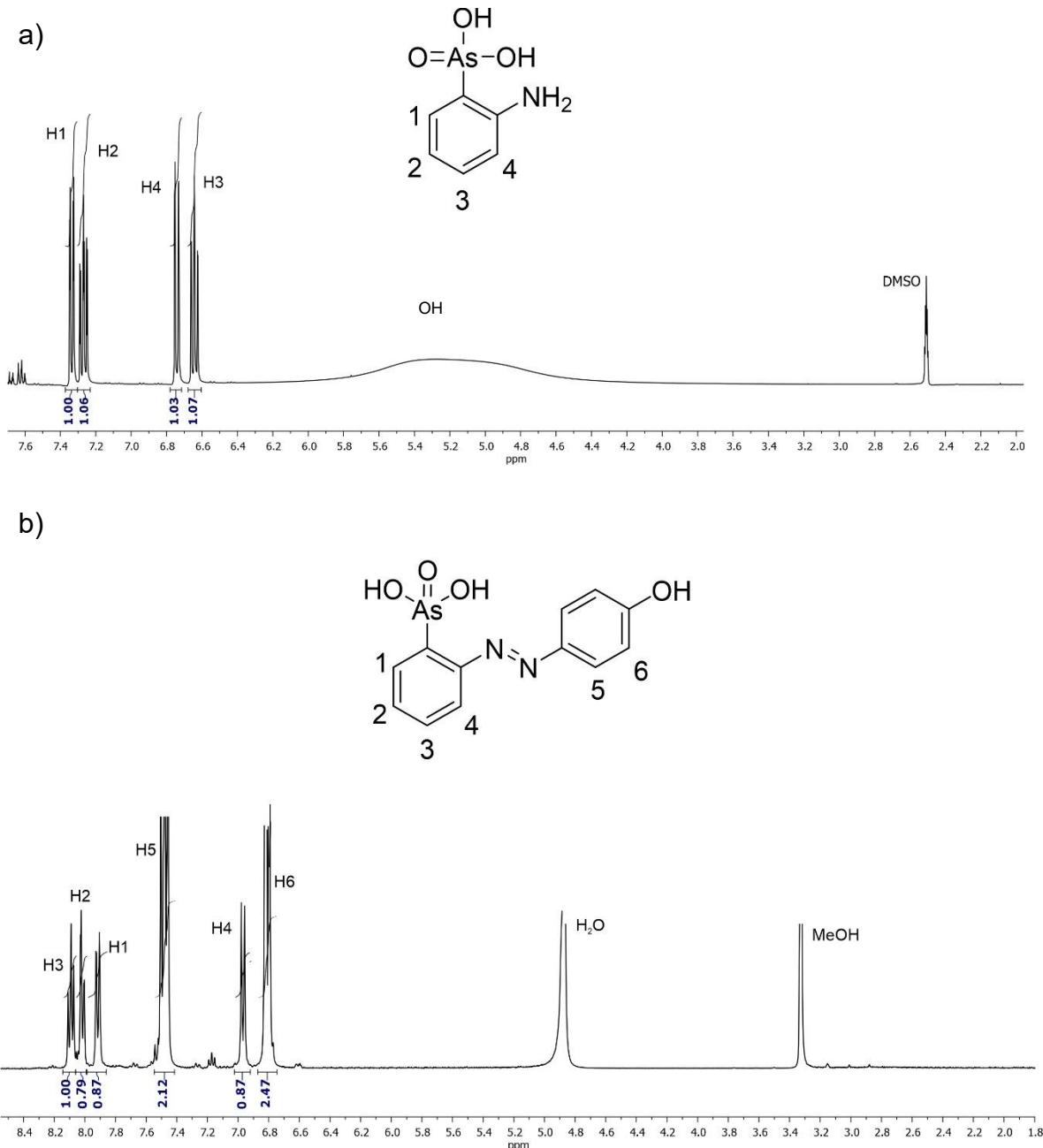


Figura 11. Espectros de RMN de ^1H de: a) ácido *o*-arsanílico (materia prima) y b) *o*-arsoazobenceno (producto).

3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) del *p*-arsoazobenceno

Como se aprecia en el TGA (Figura 12) el *p*-arsoazobenceno muestra estabilidad térmica hasta 350 °C. El primer evento térmico que inicia en 180 °C y termina en 230 °C con un máximo en 200 °C y una pérdida en peso del 12%, que se atribuye a pérdida de agua que permanece ocluida a través de por lo menos cuatro tipos de interacciones dipolo-dipolo tipo puente de hidrógeno presentes en el compuesto dada su naturaleza química. Posteriormente, la pérdida en peso es lenta y gradual desde los 350 °C y hasta los 800 °C debido a la descomposición aleatoria de la estructura química del *p*-arsoazobenceno. Finalmente, a 800 °C se observa alrededor del 26% de carbón residual.

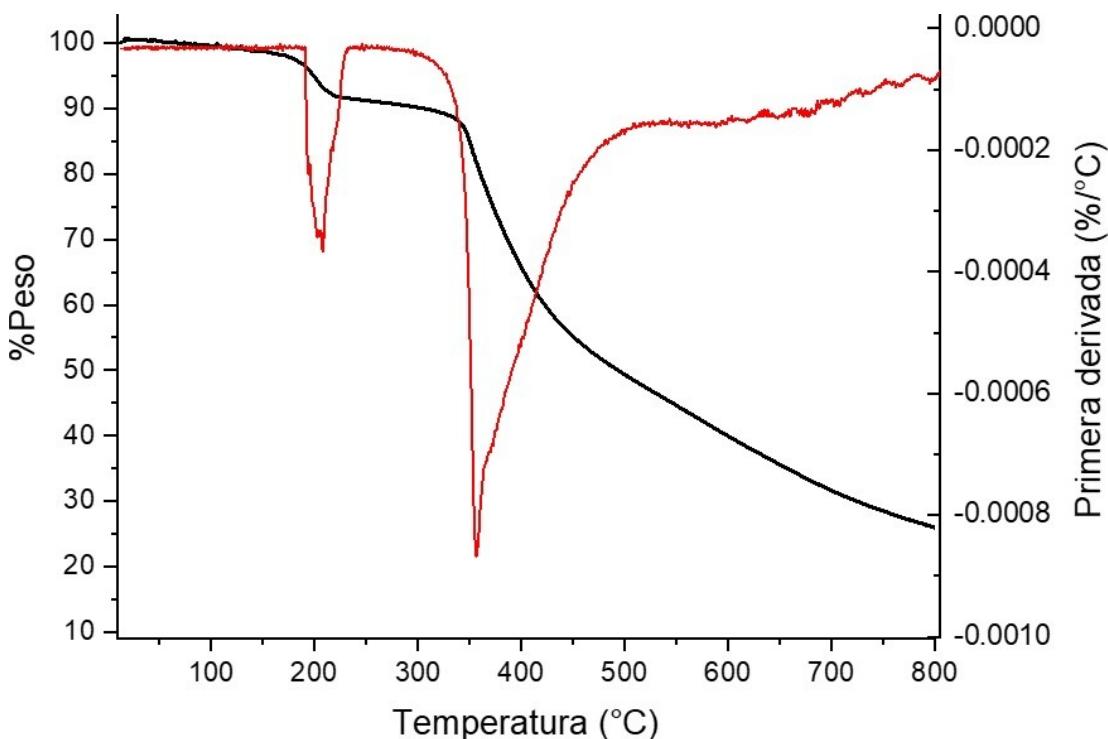


Figura 12. Análisis termogravimétrico del *p*-arsoazobenceno.

3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) del o-arsoazobenceno

El TGA del o-arsoazobenceno (Figura 13) muestra un comportamiento térmico similar al *p*-arsoazobenceno. El primer evento térmico que se observa alrededor de 150 °C con una pérdida en peso del 5%, se atribuye a pérdida de agua ocluida con al menos dos tipos de interacciones dipolo-dipolo tipo puente de hidrógeno. Que a diferencia del *p*-arsoazobenceno son de menor fuerza por la posición *ortho*. Sin embargo, puede apreciarse que el compuesto es térmicamente estable hasta 320 °C y en aproximadamente 350 °C se observa una pérdida en peso significativa posiblemente por la descomposición aleatoria de la estructura química del compuesto. Finalmente, después de la continua descomposición térmica, a 800 °C se observa alrededor del 20% de carbón residual.

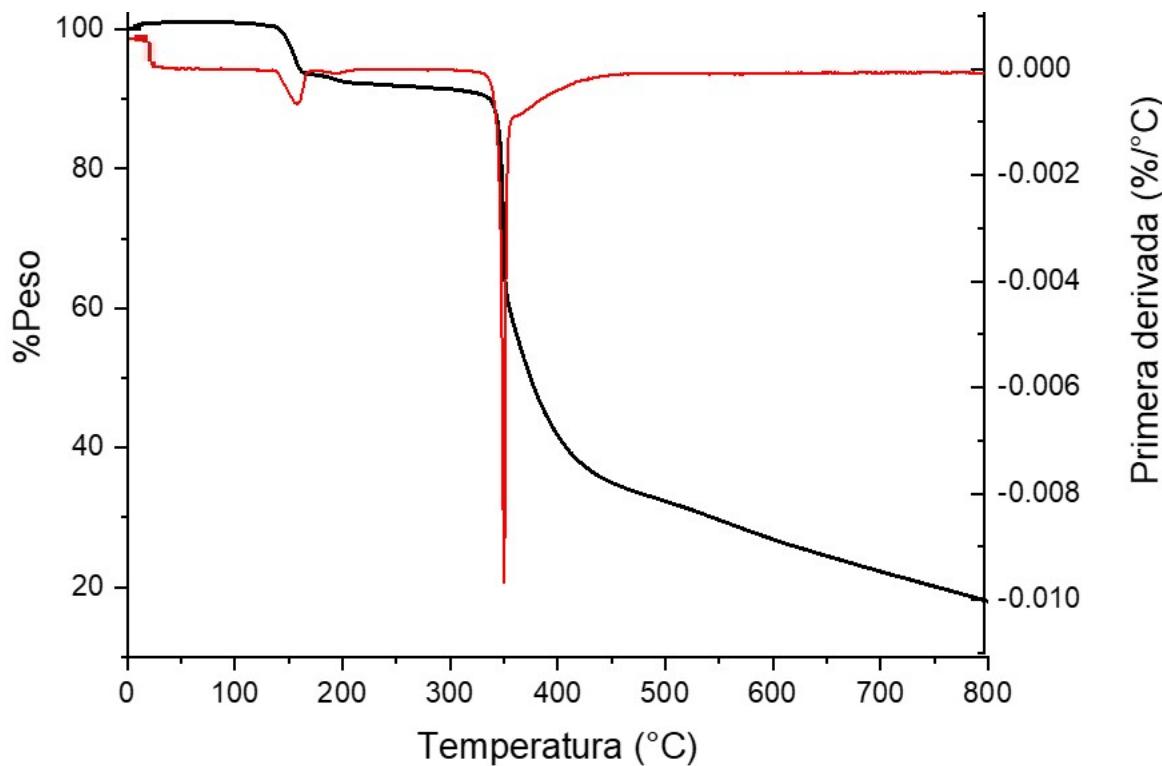


Figura 13. Análisis termogravimétrico del o-arsoazobenceno.

3.5 Obtención y caracterización de nanopartículas metálicas de oro con el *p*-arsoazobenceno

Como se ha mencionado antes, para la síntesis de nanoestructuras metálicas se reportan diferentes métodos. En el presente trabajo se utilizó el método coloidal para la síntesis de nanopartículas de oro (Au). El *p*-arsoazobenceno fue capaz de reducir iones Au^{3+} debido a los grupos ácido arsónico y grupo azo, *trans* presentes. Además, el *p*-arsoazobenceno, aunque es de bajo peso molecular, es capaz de estabilizar las nanopartículas formadas, además de conferirles una morfología cuasiesférica. Esta reportado que los agentes estabilizadores son generalmente de alto peso molecular como el PVA, PVP, etcétera.

La reducción de los iones de Au^{3+} con el *p*-arsoazobenceno ocurrió instantáneamente al entrar en contacto la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con la solución del *p*-arsoazobenceno. Esto se asume porque se observó un cambio de color al momento de mezclar las soluciones, la solución de *p*-arsoazobenceno es color naranja intenso, la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es de color amarillo claro, mientras que al momento de hacer la mezcla la solución resultante es de color gris azulado, la cual permaneció al menos por 6 meses sin observarse la formación de precipitado, de ahí que se presume la estabilidad de las nanopartículas formadas (Figura 14).

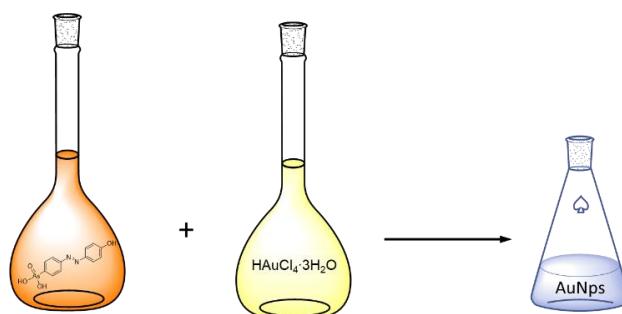


Figura 14. Ilustración de la síntesis de nanopartículas de Au con *p*-arsoazobenceno.

La Figura 15 b) muestra la imagen de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el *p*-arsoazobenceno. La imagen muestra nanopartículas cuasiesféricas, con una distribución de tamaños de 3 nm hasta 13 nm

aproximadamente. Sin embargo, el tamaño promedio fue de 8 nm, como se puede apreciar en el gráfico de distribución de tamaño de la Figura 15 a).

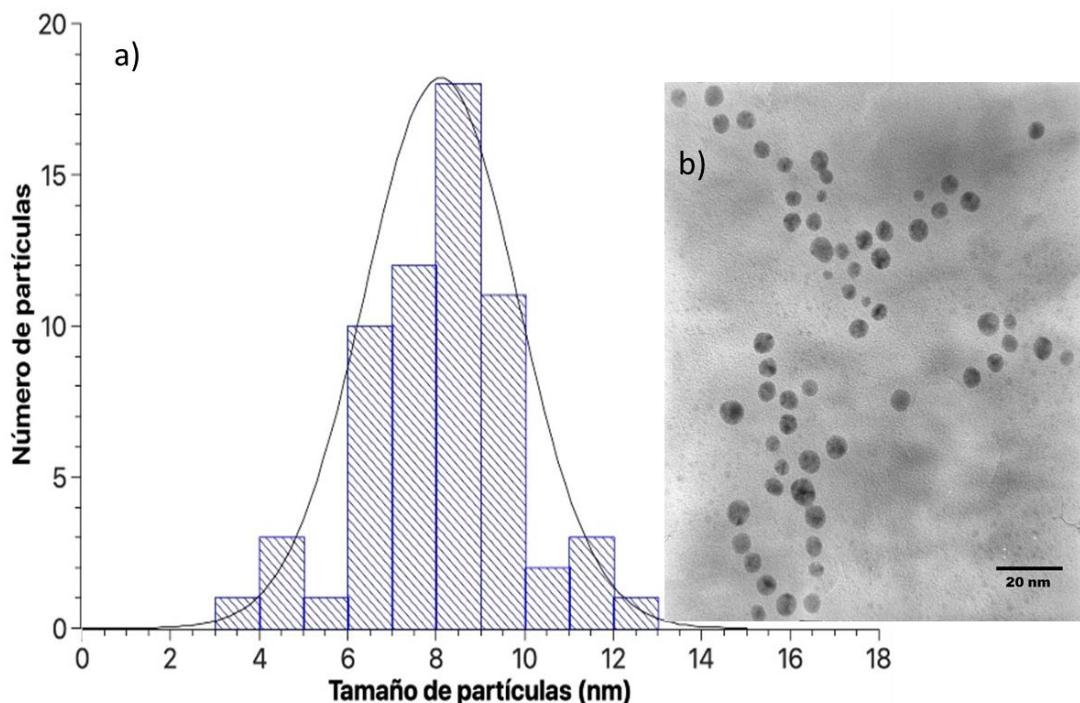


Figura 15. a) Distribución de tamaño de nanopartículas de Au con *p*-arsoazobenceno; b) Imagen de TEM de las nanopartículas de Au con *p*-arsoazobenceno.

3.6 Obtención y caracterización de nanoestructuras de oro con el *o*-arsoazobenceno

Para la síntesis de nanoestructuras de oro (Au) con el (*E*)-(2-((4-hidroxifenil)diazenil)fenil)arsónico (*o*-arsoazobenceno) se utilizó el mismo método coloidal y el *o*-arsoazobenceno también fue capaz de reducir los iones de Au³⁺ pero en un tiempo más largo, alrededor de 10 minutos después de que las soluciones de HAuCl₄·3H₂O y de *o*-arsoazobenceno entraron en contacto. De igual manera, el indicativo visual de la formación de las nanoestructuras fue el cambio de coloración a color gris-azulado Figura 16.

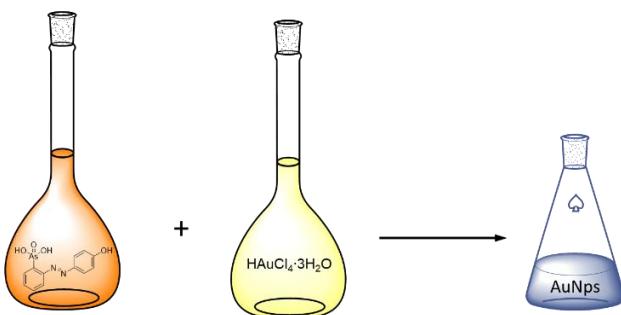


Figura 16. Ilustración de la síntesis de nanopartículas de Au con *o*-arsoazobenceno.

A pesar de tener los mismos grupos funcionales los isómeros *p*- y *o*-arsoazobenceno no reducen en el mismo tiempo a los iones de Au^{3+} y esto solo puede deberse a la posición y disponibilidad del grupo ácido arsónico, el cual podría estar formando un puente de hidrógeno con el par de electrones libres de uno de los nitrógenos del grupo -azo (Figura 17) dejando menos pares de electrones libres que puedan llevar a cabo la reducción de los iones de Au^{3+} , al formar este puente de hidrógeno intramolecular se forma un anillo de siete miembros [65].

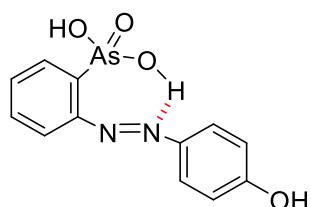


Figura 17. Formación de anillo de siete miembros por puente de hidrógeno en el *o*-arsoazobenceno.

La morfología de las nanoestructuras, formadas con el *o*-arsoazobenceno, observada mediante imágenes de TEM son agregados de nanopartículas. Las nanopartículas tienden a aglomerarse y formar nanoestructuras ramificadas similar a los corales marinos Figura 18.

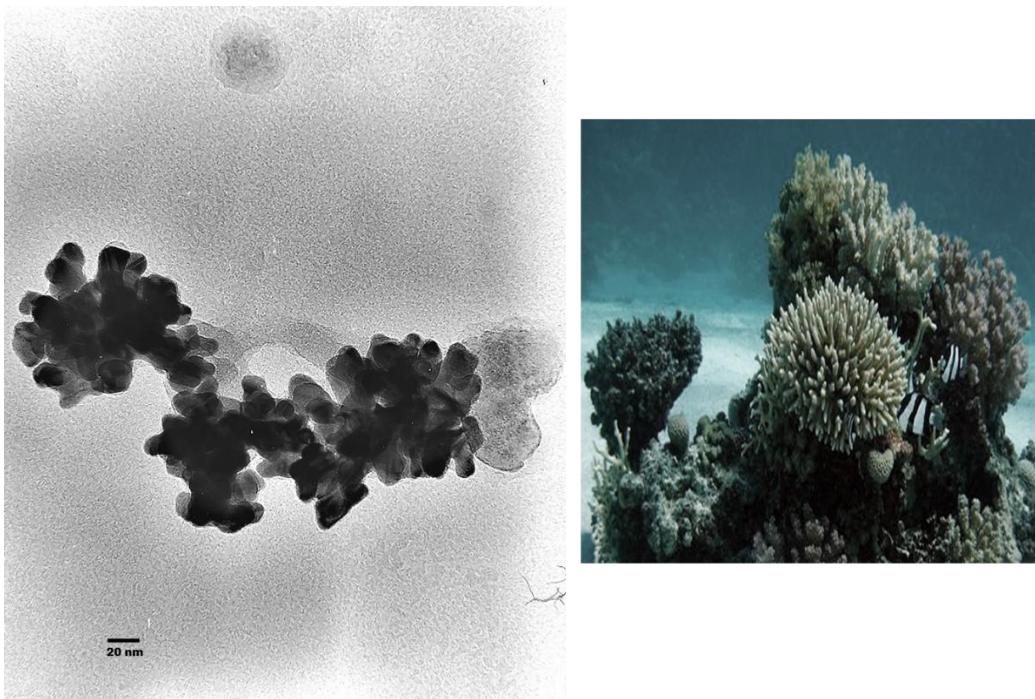


Figura 18. Imagen de TEM de las nanoestructuras de Au con *o*-arsoazobenceno comparadas con los corales marinos.

3.7 Propuesta de posible mecanismo de reacción para la obtención del *o*- y *p*-arsoazobenceno

Para la obtención del *o*- y *p*-arsoazobenceno se propone el mecanismo de reacción que se muestra en la Figura 19.

Al entrar en contacto el nitrito de sodio en el medio ácido se forma ácido nitroso que posteriormente se sigue oxidando en óxido nítrico que es el que inicia la diazotización de la amina primaria (ácidos *o*- y *p*-aminoarsanílico) a baja temperatura. Después de un tautomerismo entre 1 y 2 y la pérdida de agua se forma la sal de diazonio (3) estabilizada por resonancia para después reaccionar con el anillo aromático rico en electrones, el fenol (4) previamente activado con el NaOH. Es importante que los fenoles reaccionen en forma ionizada para acoplarse, ya que las especies neutras no son suficientemente nucleofílicas. En este caso, son esenciales soluciones moderadamente alcalinas, ya que la sal de diazonio

evoluciona a diazohidróxido en presencia de una base, inhibiendo así el acoplamiento. Finalmente, en el medio ácido que se genera, se lleva a cabo el reordenamiento electrónico de tal manera que el anillo proveniente del fenol recupera su aromaticidad para obtenerse el respectivo azobenceno. Este no es el único método por el cual se obtienen los azobencenos pero es el que permite obtener mejores rendimientos. Esta reacción depende en gran medida del pH y el control del mismo, para la síntesis del *o*- y *p*-arsoazobenceno el pH se controló en un rango de 3-5 y la temperatura se mantuvo entre 5 °C y 0 °C.

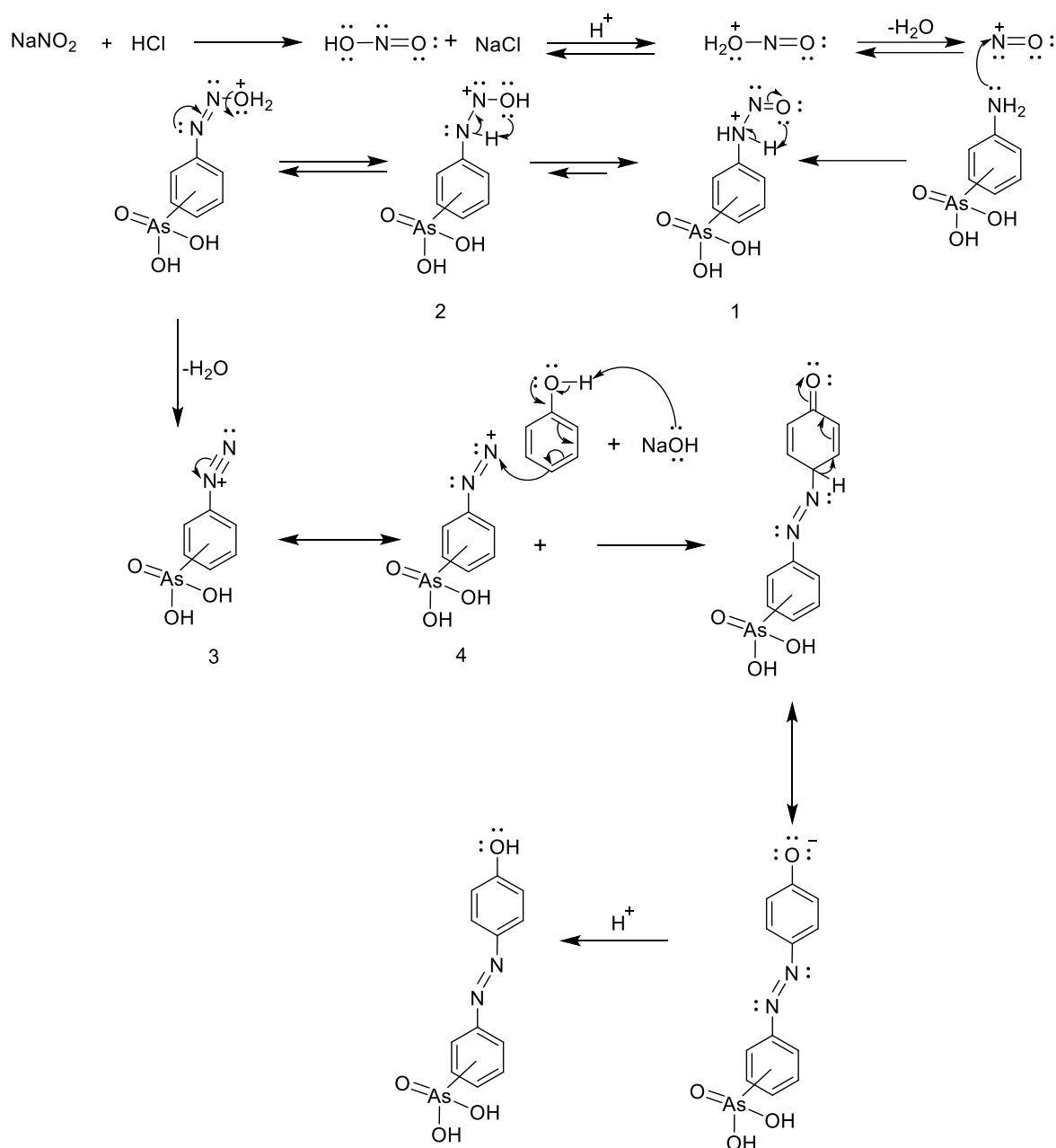


Figura 19. Propuesta del mecanismo de reacción para la obtención del *o*- y *p*-arsoazobenceno.

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron dos azobencenos utilizando los ácidos *o* y *p*-aminoarsanilicos mediante la metodología de acoplamiento azoíco. La metodología utilizada es sencilla y permitió obtener buenos rendimientos de reacción. Los dos arsoazobencenos se caracterizaron mediante técnicas de caracterización química y térmica. Mediante RMN de ^1H y FTIR se estableció la estructura química de ambos compuestos y se comprobó que se obtuvieron espectroscópicamente puros, mientras que mediante TGA se estableció su estabilidad térmica. Los dos arsoazobencenos fueron eficientes para reducir iones de Au^{3+} para formar nanoestructuras y estabilizarlas, el *p*-arsoazobenceno mostró mayor eficiencia debido a que redujo los iones de Au^{3+} en menor tiempo formando nanopartículas cuasiesféricas. Cabe resaltar que, para la síntesis coloidal, en algunos casos se requieren agentes reductores y agentes estabilizantes. Sin embargo, los dos arsoazobencenos utilizados en este trabajo, fueron capaces de reducir iones de Au^{3+} y estabilizar las nanoestructuras formadas por el método coloidal.

REFERENCIAS

1. Askeland, D.R., Wright, W.J., & Rosales, L. P. (1998). Ciencia e ingeniería de los materiales (Vol. 3). México: International Thomson Editores.
2. Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2019). Ciencia e ingeniería de materiales. Reverté.
3. Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical society reviews*, 35(7), 583-592.
4. Koch, C.C. (2006). Nanostructured materials: processing, properties and applications. William Andrew.
5. Schmid, G. (Ed.). (2011). Nanoparticles: from theory to application. John Wiley & Sons.
6. Téllez, G.L., Luckie, R.A.M., Mejía, O.F.O., Mendieta, V.S., Reyes, J.T., Guerrero, V.V., & Néstor, A.R.V. (2013). Nanoestructuras metálicas. Reverté.
7. Martínez-Zuñiga, E.C., Torres-Gómez, N., Camacho-López, M., López-Téllez, G., & Vilchis-Nestor, A.R. (2020). Desarrollo de un sustrato flexible y activo para SERS basado en nanoestructuras de metales nobles Au y Ag/poliestireno. *Superficies y vacío*, 33.
8. Schubert, U.S., & Hüsing, N. (2019). Synthesis of inorganic materials. John Wiley & Sons.
9. Xiong, G., Mai, Z., Xu, M., Cui, S., Ni, Y., Zhao, Z., Wang, X & Lu, L. (2001). Preparation and magnetic properties of CoCrFeO₄ nanocrystals. *Chemistry of materials*, 13(6), 1943-1945.
10. Almanza, J. L. F., García, C. E. R., Mendoza, E. C., Lobato, M. A. G., Sosa, J. S., y Sánchez, E. M. (2021). Nanoestructuras metálicas y su resonancia de plasmones superficial. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinaria*, 5(6), 15274-15287.
11. Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 5(1), 69-81.
12. Mercado-Pizaño, F.D., Herrera-Gonzalez, A.M., García-Serrano, J., Esparza-Gonzalez, S. C., & Guerrero, A. L. (2025). Eco-friendly synthesis of highly stable Au and Ag nanostructures, using a novel poly (p-arsobetaine), and the cytotoxic study in different cell lines. *European Polymer Journal*, 227, 113765
13. Ramírez-Ayala, M.F., Herrera-González, A.M., Trejo-Carbajal, N., Guerrero, A. L., Vargas-Ramírez, M., & García-Serrano, J. (2022). One-step synthesis and stabilization of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles with an ion-exchange polymer contained amide and carboxylic acid functional groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647, 129069.
14. Reyes-Angeles, M.C., Caldera-Villalobos, M., García-Serrano, J., Trejo-Carbajal, N., Esparza-González, S.C., Guerrero-Serrano, A.L., & Herrera-González, A. M. (2022). Green synthesis of 1D and 0D Ag nanostructures using

- oligomeric polyelectrolytes as reducing and stabilizing agents. *Colloid and Polymer Science*, 300(8), 961-971.
- 15. Carreño, M. C., García, I., Núñez, I., Merino, E., Ribagorda, M., Pieraccini, S., & Spada, G. P. (2007). Photoinduced conformational switch of enantiopure azobenzenes controlled by asulfoxide. *Journal of the American Chemical Society*, 129(22), 7089-7100.
 - 16. Gordon, P.F., & Gregory, P. (2012). *Organic chemistry in colour*. Springer Science & Business Media.
 - 17. Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.
 - 18. Rau, H. (2003). *Azo compounds. Photochromism: molecules and systems*, 1.
 - 19. Dürr, H., & Bouas-Laurent, H. (Eds.). (2003). *Photochromism: molecules and systems*. Elsevier.
 - 20. Morgenstern, K. (2009). Isomerization reactions on single adsorbed molecules. *Accounts of chemical research*, 42(2), 213-223.
 - 21. Crecca, C.R., & Roitberg, A.E. (2006). Theoretical study of the isomerization mechanism of azobenzene and disubstituted azobenzene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(26), 8188-8203.
 - 22. Bandara, H.D., & Burdette, S.C. (2012). Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews*, 41(5), 1809-1825.
 - 23. Goulet-Hanssens, A., Utecht, M., Mutruc, D., Titov, E., Schwarz, J., Grubert, L., Bléger, D., Saalfrank, P. y Hecht, S. (2017). Electrocatalytic Z→E isomerization of azobenzenes. *Journal of the American Chemical Society*, 139(1), 335-341.
 - 24. Natansohn, A., & Rochon, P. (2002). Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chemical reviews*, 102(11), 4139-4176.
 - 25. Wang, X. (2016). *Azo Polymers*. Springer Berlin Heidelberg.
 - 26. Griesbeck, A., Oelgemöller, M., & Ghetti, F. (2019). *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, -Two Volume Set. CRC press.
 - 27. Willner, I., & Rubin, S. (1996). Control of the structure and functions of biomaterials by light. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(4), 367-385.
 - 28. Raymo, F.M., & Tomasulo, M. (2006). Optical processing with photochromic switches. *Chemistry—A European Journal*, 12(12), 3186-3193.
 - 29. Heath, J.R. (2009). Molecular electronics. *Annual Review of Materials Research*, 39(1), 1-23.
 - 30. Ramamurthy, V., & Sivaguru, J. (2016). Supramolecular photochemistry as a potential synthetic tool: photocycloaddition. *Chemical reviews*, 116(17), 9914-9993.
 - 31. Flood, A. H., Stoddart, J. F., Steuerman, D. W., & Heath, J. R. (2004). Whence molecular electronics?. *Science*, 306(5704), 2055-2056.

32. Kaufman, H., Vratsanos, S. M., & Erlanger, B. F. (1968). Photoregulation of an enzymic process by means of a light-sensitive ligand. *Science*, 162(3861), 1487-1489.
33. Deal, W.J., Erlanger, B.F., & Nachmansohn, D. (1969). Photoregulation of biological activity by photochromic reagents, III. Photoregulation of bioelectricity by acetylcholine receptor inhibitors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 64(4), 1230-1234.
34. Sata, T., Shimokawa, Y., & Matsusaki, K. (2000). Preparation of ion-permeable membranes having an azobenzene moiety and their transport properties in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 171(1), 31-43.
35. Banghart, M., Borges, K., Isacoff, E., Trauner, D., & Kramer, R.H. (2004). Light-activated ion channels for remote control of neuronal firing. *Nature neuroscience*, 7(12), 1381-1386.
36. Cabré, G., Garrido-Charles, A., Moreno, M. et al (2019). Rationally designed azobenzene photoswitches for efficient two-photon neuronal excitation. *Nat Communications* 10, 907.
37. Dharmika Bandara, H.M. & Burdette, S.C. (2012) Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* 41, 1809–1825, 11.
38. Bléger, D. & Hecht, S. (2015) Visible-light-activated molecular switches. *Angewandte Chemie International Edition*. Ed. 54, 11338–11349.
39. Dong, M., Babalhavaeji, A., Samanta, S., Beharry, A.A. & Woolley, G.A. (2015) Red-shifting azobenzene photoswitches for in vivo use. *Accounts of chemical research*. 48, 2662–2670.
40. Velema, W. A., Szymanski, W. & Feringa, B. L. (2014) Photopharmacology: beyond proof of principle. *Journal of American Chemical Society*. 136, 2178–2191.
41. Wegener, M., Hansen, M. J., Driessens, A. J. M., Szymanski, W. & Feringa, B. L. (2017) Photocontrol of antibacterial activity: shifting from UV to red light activation. *Journal of American Chemical Society*. 139, 17979–17986.
42. Saphiannikova, M., Toshchevikov, V., & Tverdokhleb, N. (2024). Optical deformations of azobenzene polymers: orientation approach vs. other concepts. *Soft Matter*, 20(12), 2688-2710.
43. Torquato, S. (2018). Hyperuniform states of matter. *Physics Reports*, 745, 1-95.
44. Sage, I. (2011). Thermochromic liquid crystals. *Liquid crystals*, 38(11-12), 1551-1561.
45. Dowell, F. (1990). *Journal of American Chemical Society*, 435, 335-358.
46. Najjar, R., Bigdeli, E., Asadpour-Zeynali, K., & Zaker-Hamidi, M.S. (2018). Liquid crystalline nanomaterials extracted from egg yolk: Encapsulation and characterization of their electro-optical activity as potential materials for flexible LCD displays. *Journal of Electronic Materials*, 47(12), 7143-7150.

47. Prakash, J., Chandran, A., & Biradar, A.M. (2016). Scientific developments of liquid crystal-based optical memory: a review. *Reports on Progress in Physics*, 80(1), 016601.
48. Sobolewska, A., Bartkiewicz, S., Mysliwiec, J., & Singer, K.D. (2014). Holographic memory devices based on a single-component phototropic liquid crystal. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(8), 1409-1412.
49. Castro-Pérez, C.V., Trejo-Carbajal, N., Rodríguez-González, R.J., Larios-López, L., Felix-Serrano, I., & Navarro-Rodríguez, D. (2019). Liquid crystal and photo-induced properties of polymers carrying pyridylazobenzene groups and iodopentafluorobenzene rings self-assembled through halogen bond. *Journal of Fluorine Chemistry*, 222, 90-99.
50. Zheng, X., Jia, Y., & Chen, A. (2021). Azobenzene-containing liquid crystalline composites for robust ultraviolet detectors based on conversion of illuminance-mechanical stress-electric signals. *Nature Communications*, 12(1), 4875.
51. Pang, X., Lv, J. A., Zhu, C., Qin, L., & Yu, Y. (2019). Photodeformable azobenzene-containing liquid crystal polymers and soft actuators. *Advanced Materials*, 31(52), 1904224.
52. Carlton, R.J., Hunter, J.T., Miller, D.S., Abbasi, R., Mushenheim, P.C., Tan, L.N., & Abbott, N.L. (2013). Chemical and biological sensing using liquid crystals. *Liquid crystals reviews*, 1(1), 29-51.
53. Lancia, F., Ryabchun, A., Nguindjel, A.D., Kwangmettamat, S., & Katsonis, N. (2019). Mechanical adaptability of artificial muscles from nanoscale molecular action. *Nature communications*, 10(1), 4819.
54. Li, M.H., & Keller, P. (2006). Artificial muscles based on liquid crystal elastomers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1847), 2763-2777.
55. Yu, Y., & Ikeda, T. (2004). Alignment modulation of azobenzene-containing liquid crystal systems by photochemical reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5(3), 247-265.
56. Rossi, R. (2025). Smart materials based on azo dyes: from light-responsive adhesives to artificial muscles.
57. Feng, W., Luo, W., & Feng, Y. (2012). Photo-responsive carbon nanomaterials functionalized by azobenzene moieties: structures, properties and application. *Nanoscale*, 4(20), 6118-6134.
58. Zheng, M., & Yuan, J. (2022). Polymeric nanostructures based on azobenzene and their biomedical applications: Synthesis, self-assembly and stimuli-responsiveness. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 20(4), 749-767.
59. Boruah, J.S., & Chowdhury, D. (2022). Liposome-azobenzene nanocomposite as photo-responsive drug delivery vehicle. *Applied Nanoscience*, 12(12), 4005-4017.

60. Geng, S., Guo, P., Li, X., Shi, Y., Wang, J., Cao, M., & Yang, Y. (2024). Biomimetic nanovehicle-enabled targeted depletion of intratumoral *Fusobacterium nucleatum* synergizes with PD-L1 blockade against breast cancer. *ACS nano*, 18(12), 8971-8987.
61. Yang, R., Jin, W., Huang, C., & Liu, Y. (2022). Azobenzene based photo-responsive hydrogel: synthesis, self-assembly, and antimicrobial activity. *Gels*, 8(7), 414.
62. Viero, Y., Guérin, D., Vladka, A., Alibart, F., Lenfant, S., Calame, M., & Vuillaume, D. (2018). Light-stimulatable molecules/nanoparticles networks for switchable logical functions and reservoir computing. *Advanced Functional Materials*, 28(39), 1801506.)
63. Biswas, T. K., Sarkar, S. M., Yusoff, M. M., & Rahman, M. L. (2018). Synthesis and characterization of thiolated azobenzene mesogens onto gold nanoparticles and their photochromic properties. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 13(3), 378-386.
64. Hu, D., Lin, J., Jin, S., Hu, Y., Wang, W., Wang, R., & Yang, B. (2016). Synthesis, structure and optical data storage properties of silver nanoparticles modified with azobenzene thiols. *Materials Chemistry and Physics*, 170, 108-112.
65. Huiping Wu, Jingwen Zhang, Chengxi Zhao, Fei Tong, Ruirui Gu, Photomodulation of intramolecular hydrogen bonding in azobenzene-derived imines, *Tetrahedron Letters*, Volume 168, 2025, 155686.
66. Recuperado de <https://spectrabase.com/spectrum/F8uhSCzF5YY>.
67. Recuperado de <https://spectrabase.com/spectrum/FfqRKXzRi2P>.